

FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 5

Olaf Schröder

# Änderung der Emissionen limitierter und nicht limitierter Abgaskomponenten durch die Einführung biogener Kraftstoffe als Substitut für fossile Dieselkraftstoffe

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



Cuvillier Verlag Göttingen



Änderung der Emissionen limitierter und nicht limitierter  
Abgaskomponenten durch die Einführung biogener Kraftstoffe  
als Substitut für fossile Dieselkraftstoffe





# **Änderung der Emissionen limitierter und nicht limitierter Abgaskomponenten durch die Einführung biogener Kraftstoffe als Substitut für fossile Dieselkraftstoffe**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genemigte

D i s s e r t a t i o n

Kumulative Arbeit

von Olaf Jens Schröder  
aus Salzgitter





- |                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1. Referentin oder Referent: | Professor. Dr. Jürgen Krahl    |
| 2. Referentin oder Referent: | Professor Dr.-Ing. Peter Eilts |
| 3. Referentin oder Referent: | Professor Dr. Uwe Schröder     |

eingereicht am: 5.12.2012

mündliche Prüfung (Disputation) am: 22.4.2013

Druckjahr 2014

## Veröffentlichungen 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:

Schröder O, Baum K, Hackbarth U, Krahl J, Prieger K, Schütt C (1998) Einfluß von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Landbauforsch Völkenrode SH 190: 143-149

Krahl J, Bünger J, Schröder O, Munack A (1999) Reduction of soot and PAH in biodiesel exhausts compared to common diesel fuel and studies on particle number and particle size distribution. J Aerosol Med 12(2): 105

Schröder O, Krahl J, Munack A, Bünger J (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Techn Pap 993561: 1-11

Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H-E, Munack A, Schütt C, Schröder O, Walter N, Bünger J, Müller MM (1999) Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. ASAE Paper 1999/6136: 1-17

Bünger J, Krahl J, Baum K, Schröder O, Müller MM, Westphal GA, Ruhnau P, Schulz TG, Hallier E (2000) Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. Arch Toxicol 74(8): 490-498

Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H-E, Munack A, Schütt C, Schröder O, Walter N, Bünger J, Müller MM, Weigel A (2001) Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. Transactions ASAE 44(2): 179-191

Bünger J, Krahl J, Schröder O, Müller M, Westphal GA, Hallier E (2001) Aftertreatment with a catalytic converter can increase the direct mutagenicity of diesel exhaust. Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol 363(4)Suppl: R 171

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Dutz M, Bünger J (2002) Exhaust gas emissions and health effects from biodiesel, fossil diesel fuel, and Swedish low sulfur diesel fuel MKI. ASAE Paper 2002/6082: 1-13

Krahl J, Bünger J, Schröder O, Munack A, Knothe G (2002) Exhaust emissions and health effects of particulate matter from agricultural tractors operating on rapeseed oil methyl ester. JAOCS 79(7): 717-724

Stein H, Krahl J, Munack A, Schröder O, Dutz M (2002) Measurement of particle emissions from diesel engines operating on different fuels. Landbauforsch Völkenrode SH 235: 95-101

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 2003-01-3199: 1-9



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. In: Oxygenated and alternative fuels, and combustion and flow diagnostics. Warrendale, Pa, USA: SAE 243-251

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 Transact 112: 2447-2455

Krahl J, Munack A, Schröder O, Bünger J, Bahadir M (2003) Environmental and health impacts due to biodiesel exhaust gas. Fresenius Envir Bull 11(10b): 823-828

Stein H, Krahl J, Munack A, Schröder O, Dutz M (2003) Emissionsvergleich von Biodiesel mit schwedischem Dieselkraftstoff MK 1. Landbauforsch Völkenrode SH 239: 107-114

Krahl J, Bünger J, Munack A, Bahadir M, Schröder O, Stein H, Dutz M (2003) Biodiesel and Swedish low sulfur Diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern Diesel engines. Fresenius Envir Bull 12(6): 640-647

Bünger J, Krahl J, Schröder O, Müller M, Hallier E (2003) Anstieg der Mutagenität von Dieselmotoremissionen unter Vollast durch Abgasnachbehandlung mit einem Oxidationskatalysator. Verhandl Dt Gesellsch Arbeitsmed 43: 430-435

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2004) Emissionen und Umweltwirkungen von Biodiesel im Vergleich zu schwefelarmen Dieselkraftstoffen. KTBL Schr 420: 142-151

Krahl J, Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H (2004) Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. VDI Ber 1852: 381-392

Munack A, Krahl J, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2005) Neue Dieselkraftstoffe: Emissionen und Optimierungspotenziale. Agrartechn Forsch 11(1-3): 43-48

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2005) Influence of biodiesel and different petrodiesel fuels on exhaust emissions and health effects. In: Knothe G, Gerpen J van, Krahl J (Herausgeber) The biodiesel handbook. Champaign, Ill: AOCS Press: 175-182

Krahl J, Munack A, Stein H, Schröder O, Hassaneen A (2005) Fuel economy and environmental characteristics of biodiesel and low sulfur fuels in diesel engines. Landbauforsch Völkenrode 55(2): 99-106

Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Krahl J, Bünger J (2005) Emissions and optimisation potentials for new diesel fuels. Landtechn (engl) 60(3): 144-145

Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Krahl J, Bünger J (2005) Emissionen und Optimierungspotenziale neuer Dieselkraftstoffe. Landtechn 60(3): 144-145

Bünger B, Krahl J, Schröder O, Müller M, Westphal GA, Turowski S, Herbst L, Kaufmann A, Munack A, Hallier E (2005) Designed fuels reduce mutagenicity of Diesel engine emissions. Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol 371. Suppl.1: 133



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 Techn Pap 3282

Bünger J, Krahl J, Weigel A, Schröder O, Brüning T, Müller M, Hallier E, Westphal GA (2006) Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of Diesel engine emissions. Arch Toxicol 80(8): 540-546

Krahl J, Munack A, Grope N, Schröder O, Ruschel Y, Bünger J, Hofmann L, Schwarz S (2006) Gasförmige und partikuläre Emissionen sowie Umweltwirkungen von Nutzfahrzeugen im Betrieb mit Alternativkraftstoffen der ersten und zweiten Generation. VDI Ber 1975: 363-377

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2007) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE Pap 2007-01-4042: 1-7

Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2007) Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects. Clean 35(5): 417-426

Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, Westphal GA, Müller M, Hallier E, Brüning T (2007) Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. Arch Toxicol 81(8): 599-603

Ruschel Y, Schröder O, Krahl J, Munack A (2007) Emissions of particulate matter from diesel engines: determination of the particle number concentration in diesel exhaust gas and emissions of heavy-duty diesel engines with focus on particulate matter. Landbauforsch Völkenrode SH 308: 99-109

Krahl J, Munack A, Schröder O, Bünger J (2008) Emissionen von Biodiesel und neuen Dieselmotorkraftstoffen. Forschungsber Inst Sozialwiss 89: 13-23

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 Pap 2008-01-2508: 1-7

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2008) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE transactions 116: 931-937

Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Bünger J (2009) Ultrafine particles from a heavy duty diesel engine running on rapeseed oil methyl ester. SAE Pap 2009-01-2691: 1-15

Munack A, Krahl J, Wilharm T, Ruschel Y, Schaak J, Schröder O, Schmidt L (2009) Emissionsprüfung synthetischer Dieselmotorkraftstoffe. Landbauforsch 59(4): 345-356

Krahl J, Knothe G, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Westphal GA, Bünger J (2009) Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. Fuel 88: 1064-1069



Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y (2010) 500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine. SAE Int J Fuels Lubric 3(2): 982-994

Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Bünger J (2010) Ultrafine particles from a heavy duty diesel engine running on rapeseed oil methyl ester. SAE Int J Fuels Lubric 2(2): 132-146

Schröder O, Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2010) Einfluss der Pflanzenölsorte auf die Emissionen bei der dieselmotorischen Verbrennung. VDI Ber 2111: 91-96

Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Bünger J (2010) Ultrafine particles from a heavy duty diesel engine running on rapeseed oil methyl ester. In: Knothe G, Krahl J, Gerpen J van (Herausgeber) The biodiesel handbook. 2nd ed. Champaign, Ill: AOCS Press, 273-298

Schröder O, Munack A, Schaak J, Papst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2011) Influence of the fatty acid spectrum of vegetable oil methyl esters as pure fuel and blends on the emissions from diesel engines. VDI Ber 2124: 329-334

Hassaneen A, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Krahl J (2012) Fuel economy and emission characteristics of Gas-to-Liquid (GTL) and Rapeseed Methyl Ester (RME) as alternative fuels for diesel engines. Fuel 97: 125-130

Schröder O, Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2012) Emissions from diesel engines using fatty acid methyl esters from different vegetable oils as blends and pure fuel. Journal of Physics Conference Series 364: 012017

Schröder O, Bünger J, Munack A, Knothe G, Krahl J (2013) Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. Fuel 103: 414-420 online <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050>

Westphal GA, 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.

Krahl J, Hackbarth U, Jeberien H-E, Neunert M, Prieger K, Schütt C, Schröder O (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Schaffung von Voraussetzungen zur vergleichenden Abschätzung der Ozonbildungspotentiale von Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester". Braunschweig: FAL, 193 S

Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H-E, Schütt C, Schröder O, Walter N (1999) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Systematische Untersuchungen zur Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen im Abgas von Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester". Braunschweig: FAL, 109 S

Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Prieger K, Schütt C, Schröder O (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Emissionsmessungen von gesetzlich limitierten Komponenten sowie Ruß, Aldehyden, Benzol und Lachgas im Dieselmotorkraftstoff beim Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff, Rapsölmethylester und deren Gemischen mit und ohne Oxidationskatalysator". Braunschweig: FAL, 74 S

Syassen O, Bünger J, Dietrich F, Franke HU, Krahl J, Mousan B, Munack A, Schröder O, Schulze L, Stein H (2001) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Optimierung eines modernen Dieselmotors auf den Betrieb mit Biodiesel: Az.: 206.2-3234/1-10(60)“. Braunschweig; Magdeburg: FAL; Univ Magdeburg, 122 S

Munack A, Schröder O, Stein H, Krahl J, Bünger J (2003) Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK. Landbauforsch Völkenrode SH 252: 1-94

Munack A, Bittner P, Schönfeld H, Schröder O, Semmler J, Speckmann H, Stein H, Timrott C, Krahl J (2003) Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors. Landbauforsch Völkenrode SH 257: 1-74

Munack A, Capan E, Schröder O, Stein H, Krahl J (2003) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieseldieselkraftstoff auf limitierte Emissionen". Braunschweig: FAL, 37 S

Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H, Krahl J, Tschöke H, Heinze H-E, Patze U (2005) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Pilotstudie zur Definition eines Referenzkraftstoffs für Pflanzenölmethylester". Braunschweig, Coburg und Magdeburg: 95 S.

Munack A, Herbst L, Kaufmann A, Ruschel Y, Schröder O, Krahl J, Bünger J (2005) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieseldieselkraftstoff und fossilem Dieseldieselkraftstoff mit Rapsölmethylester“. Braunschweig, Coburg und Göttingen: 48 S.

Braungarten G, Heinze HE, Grope N, Krahl J, Ruschel Y, Schröder O, Winter T (2006) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Prüfstandsuntersuchungen zu Kraftstoffmischungen aus Diesel und Bioethanol (DBE): Abschlussbericht des IMS - Lehrstuhl für Kolbenmaschinen; Teilbericht zum Unterauftrag der FAL“. Braunschweig: FAL, 146 S

Herbst L, Kaufmann A, Ruschel Y, Schröder O, Krahl J, Bünger J (2006) Research project final report "Comparison of Shell middle distillate, premium Diesel fuel and fossil Diesel fuel with rapeseed oil methyl ester". Braunschweig: FAL, 41 S

Munack A, Grope N, Ruschel Y, Schröder O, Krahl J (2007) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel“. Braunschweig: FAL, 108 S

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O (2007) Abschlussbericht zum Versuchsreihe „Untersuchungen von Dieseldieselkraftstoffen, RME und deren Mischungen hinsichtlich ihrer Emissionen“ Braunschweig, Coburg: 50 S

Munack A, Claußen M, Bünger J, Wilharm T, Krahl J, Benker B, Maly M, Ruschel Y, Schaak J, Schröder O (2008) Teil des Abschlussberichts zum Projekt „Präliminäre Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe“. In: Präliminäre Untersuchungen zur Herstellung und Emissionsprüfung regenerativer Fischer-Tropsch-Kraftstoffe: Braunschweig; Clausthal: vTI; CUTEC-Institut, 1-60



Munack A, Pabst C, Schaak J, Schmidt L, Schröder O, Krahl J, Bünger J (2010) Research project final report “Fuel and technology alternatives for buses - measurements with NExBTL and Jatropa oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine”. Braunschweig: vTI, 61 S

Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Bünger J (2010) Ultrafine particles from a heavy duty diesel engine running on rapeseed oil methyl ester. In: Knothe G, Krahl J, Gerpen J van (Herausgeber) The biodiesel handbook. 2nd ed. Champaign, Ill: AOCS Press, 273-298

Munack A, Pabst C, Ruschel Y, Schaak J, Schmidt L, Schröder O, Bünger J, Krahl J (2010) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Vergleichende Bestimmung der Mutagenität von Motorabgasen aus der Verbrennung von Rapsöl und Dieselkraftstoff“. Braunschweig: vTI, 110 S

Munack A, Pabst C, Ruschel Y, Schaak J, Schmidt L, Schröder O, Bünger J, Krahl J (2011) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends“. Braunschweig: vTI, 114 S

### **Tagungsbeiträge:**

Krahl J, Bünger J, Schröder O, Munack A (2000) Exhaust gas emissions and particulate matter effects from agricultural tractors running on rapeseed oil methyl ester. Inform AOCS Spec Suppl 11(5): 12

Munack A, Schröder O, Krahl J, Bünger J (2000) Comparison of relevant exhaust gas emissions from biodiesel and fossil diesel fuel. In: The 14. Memorial CIGR World Congress 2000, November 28 -December 1, 2000, Tsukuba, Japan. Tsukuba: CIGR, 6 S

Krahl J, Bünger J, Munack A, Bahadir M, Schröder O, Stein H (2001) The use of biodiesel as alternative fuel: environmental and health effects. In: 11th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region: October 6th to 10th, 2001, Limassol, Cyprus ; abstract book

Krahl J, Munack A, Schröder O, Bünger J (2001) Influence of biodiesel on exhaust gas emissions. In: Bartz WJ (Herausgeber) Fuels 2001: 3rd International Colloquium, January 17-18, 2001. Ostfildern: TAE: 287-292

Krahl J, Bünger J, Munack A, Schröder O, Stein H (2001) Environmental and health impacts due to biodiesel exhaust emissions. Inform AOCS Spec Suppl 12(5): 75

Krahl J, Munack A, Bünger J, Schröder O, Stein H, Tschöke H (2001) Einfluss des Einsatzes von Biodiesel auf die Abgasqualität. In: Bartz WJ (Herausgeber) Entwicklungstendenzen bei Kraftstoffen: 5.-7. November 2001, Ostfildern-Nellingen; [Fortbildungsunterlagen] Veranstaltung Nr. 27134/68.589. Ostfildern: TAE, 25 S

Munack A, Schröder O, Krahl J, Bünger J (2001) Comparison of relevant exhaust gas emissions from biodiesel and fossil diesel fuel [online]. Agric Engineering Int (CIGR Ejournal) 2001/III: 1-8, online <<http://www.cigrjournal.org/index.php/Ejournal/article/view/195>> zitiert am 24.09.2001



Krahl J, Munack A, Bünger J, Schröder O, Stein H, Speckmann H, Tschöke H (2001) Biodiesel als Kraftstoff. In: Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen (Herausgeber) Symposium "Biodiesel und Sportschifffahrt in der Euregio Bodensee" vom 24.09.2001, anlässlich der Interboot '01 in Friedrichshafen (Bodensee): Skriptum der Referate. Bonn: UFOP: 45-56

Krahl J, Bünger J, Munack A, Schröder O, Stein H, Dutz M, Müller M (2002) Umwelteffekte des Biodieseleinsatzes in Deutschland. In: Kraftstoffe der Zukunft: BBE-Fachkongress für Biokraftstoffe, 04./05. Dezember 2002, Berlin; Tagungsband. Bonn: BBE: II-45-II-56

Stein H, Krahl J, Munack A, Schröder O, Dutz M (2002) Emissionsvergleich von Biodiesel mit schwedischem Dieselkraftstoff MK 1. In: Munack A, Krahl J (Herausgeber) Biodiesel - Potenziale, Umweltwirkungen, Praxiserfahrungen: zweite Internationale Tagung, 16./17. September 2002 in Braunschweig. Braunschweig: FAL: 99-106

Krahl J, Munack A, Bünger J, Schröder O, Stein H, Dutz M (2002) Biodiesel as alternative fuel: emissions, health effects and technical strategies. In: Abstracts: 93rd AOCs Annual Meeting & Expo; Montréal, Québec, Canada, May 5-8, 2002. S 105

Krahl J, Bünger J, Munack A, Schröder O, Stein H, Dutz M (2002) Biodiesel als ökologisch verträglicher Kraftstoff in modernen Dieselmotoren. In: Jahrestagung 2002: Umweltchemie und Ökotoxikologie; Forschung und Entwicklung im Dienste des Umwelt- und Verbraucherschutzes; Braunschweig, 6.-8. Oktober 2002; Kurzreferate und Teilnehmerverzeichnis. S 76

Bünger J, Krahl J, Schröder O, Schulze L, Tschöke H, Munack A, Hallier E (2003) Mutagenicity of diesel engine emissions can be increased by exhaust treatment with a catalyst or a particle filter. In: Abstract book: 13th Annual Conference of the International Society of Exposure Analysis: Stresa, Italy; September 21-25, 2003. Stresa: ISEA, S 299

Munack A, Krahl J, Stein H, Schröder O (2003) Comparison of different fossil diesel fuels and biodiesel with respect to gaseous and particle emissions. In: ASAE 2003 Annual International Meeting, July 27-30, 2003, Las Vegas, Nevada. St Joseph, Mich: ASAE, S 9

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Dutz M, Bünger J (2003) Comparison of biodiesel with different Diesel fuels. In: Bartz WJ (Herausgeber) Fuels 2003: 4th International Colloquium January 15-16, 2003. Ostfildern: TAE, 115-123

Krahl J, Munack A, Schröder O (2004) Influence of biogenic fuel on the exhaust gas and the health effects. In: Collection of extent abstracts: 2004 CIGR International Conference Beijing, Oct. 11-14, 2004; vol. 2. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Bünger J (2004) Influence of biogenic fuel on the exhaust gas and the health effects. In: Wang B (Herausgeber) Proceedings of 2004 CIGR International Conference, Oct. 11-14, 2004, Beijing, China; CD-ROM. S 9

Krahl J, Munack A, Capan E, Herbst L, Kaufmann A, Schröder O, Stein H (2004) Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf limitierte und nichtlimitierte Emissionen. In: Kraftstoffe der Zukunft: 2. Internationaler Fachkongress für Biokraftstoffe des BBE und der UFOP, 29./30. November 2004, Landesvertretung Niedersachsen, Berlin; Tagungsbeiträge. Bonn: BBE, S 12





Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Herbst L, Kaufmann A, Bünger J (2005) Impact of different fossil and biogenic fuels on the exhaust gas and the health effects. In: Bartz WJ (Herausgeber) Fuels 2005: 5th International Colloquium, January 12-13, 2005. Ostfildern: TAE, 207-212

Krahl J, Munack A, Schröder O, Stein H, Herbst L, Kaufmann A, Bünger J (2005) Fuel design as constructional element with the example of biogenic and fossil diesel fuels [online]. Agric Engineering Int (CIGR Ejournal):11 S., online <<http://www.cigrjournal.org/index.php/Ejournal/article/view/563>> [zitiert am 26.09.2007]

Krahl J, Munack A, Schröder O, Bünger J (2006) Untersuchungen der Emissionen von Biodiesel und neuen Dieselkraftstoffen. In: Fachtagung am 26. Januar 2006 "Bioenergie - Umweltfreundliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe". Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umweltschutz: 49-59

Krahl J, Munack A, Grope N, Schröder O, Bünger J (2006) Emissions of biodiesel and vegetable oil. In: Kraftstoffe der Zukunft 2006: 4. Internationaler Fachkongress des BBE und der UFOP, 27./28. November 2006, Internationales Congress Centrum ICC Berlin: Tagungsbeiträge. S 23

Krahl J, Munack A, Bünger J, Herbst L, Kaufmann A, Ruschel Y, Grope N, Schröder O (2006) Emissions from a heavy duty Diesel engine: gaseous compounds, particles and related health effects. In: World Congress: Agricultural Engineering for a Better World; Congress Bonn, 03.-07. September 2006. Düsseldorf: VDI-Verl, pp VDI-Berichte 1958: 745-746

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Grope N, Schwarz S, Bünger J (2006) Determination of gaseous emissions, ultra fine particles, and health effects of heavy-duty engines running on biodiesel. In: 97th AOCS Annual Meeting Expo: Abstracts: America's Centre St. Louis, Missouri April 30 - May 3, 2006. S 69

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Grope N, Bünger J (2007) Exhaust emissions from sustainable fuels. In: GeT Univation: Conference Cataloge ; German-Turkish University Conference and Project Marketplace on Applied Research and Innovation; 26-28 February 2007. Braunschweig, S 129

Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2007) Emissions, ultra fine particles and health effects from exhaust gas of heavy-duty engines running on first and second generation alternative Diesel fuels. In: Bartz WJ (Herausgeber) Fuels 2007: 6th International Colloquium, January 10-11, 2007. Ostfildern: TAE, S 14

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Grope N, Schwarz S, Bünger J (2007) Emissions and health effects from heavy-duty engines running on alternative fuels. In: Fu T, Guan C (Herausgeber) Proceedings: the 12th International Rapeseed Congress "Sustainable Development in Cruciferous Oilseed Crops Production": Wuhan, China, March 26-30, 2007; vol. 5. Monmouth Junction: Science Press USA, 346-349

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Grope N, Schwarz S, Bünger J (2007) Emissions and health effects from heavy-duty engines running on alternative fuels. In: Abstracts of the 12th International Rapeseed Congress "Sustainable Development in Cruciferous Oilseed Crops Production": Wuhan, China, March 26-30, 2007. Monmouth Junction: Science Press USA, 399



Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Schaak J, Schmidt L, Bünger J (2008) The use of biodiesel as blend component: emissions and health effects. In: 99th AOCS Annual Meeting & Expo, Seattle, Washington, USA, May 18 - 21, 2008: abstracts. 79-80

Munack A, Krahl J, Bünger J, Ruschel Y, Schröder O (2008) Exhaust gas emissions and mutagenic effects of modern Diesel fuels, GTL, biodiesel and biodiesel blends. In: International Conference Agricultural Engineering: 37. Brazilian Congress of Agricultural Engineering; International Livestock Environment Symposium - ILES VIII; August 31st to September 4th, 2008, Iguassu Falls - Brazil; general theme: Technology for all: sharing the knowledge for development; proceedings. S 10

Krahl J, Munack A, Schröder O, Ruschel Y, Schaak J, Schmidt L, Bünger J (2008) Emissionen und Gesundheitswirkungen von Biodiesel, Dieselkraftstoff und deren Mischungen. In: [Kurzberichte des] Jahrestreffens des Fachausschusses Biokraftstoffe - Emissionen und Gesundheitswirkungen von Biodiesel, Dieselkraftstoff und deren Mischungen.

Bünger J, Krahl J, Bünger J, Munack A, Schröder O, Handrich C, Hallier E, Brüning T, Westphal GA (2009) Strong genotoxic effects of Diesel engine emissions from combustion of vegetable oils. In: Abstracts: 2nd International Congress on Biodiesel: 15 - 17 November 2009 in Munich. Campaign, Ill: AOCS, p 25

Krahl J, Bünger J, Munack A, Schröder O, Schaak J, Schmidt L, Ruschel Y (2009) Regulated and non-regulated emissions from bio-based fuels. In: Abstracts / 100th AOCS Annual Meeting & Expo: Orlando, Florida, USA; May 03-06, 2009. Orlando: AOCS, S 75

Bünger J, Krahl J, Munack A, Schröder O, Schaak J, Schammert K, Handrich C, Hallier E, Westphal GA, Brüning T (2009) Genotoxic effects of Diesel engine emissions from combustion of diesel, biodiesel and biodiesel blends. In: Abstracts / 100th AOCS Annual Meeting & Expo: Orlando, Florida, USA; May 03-06, 2009. Orlando: AOCS, S 75

Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Handrich C, Müller MM, Hallier E, Westphal GA, Brüning T (2009) Erhöhte Genotoxizität durch Dieselmotoremissionen bei Verbrennung von Kraftstoffmischungen mit Biodieselanteil. In: Kraus T, Gube M, Kohl R (Herausgeber) Dokumentation: Deutsche Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin e.V.; 49. Wissenschaftliche Jahrestagung, 11.-14. März 2009 in Aachen. Lübeck: Geschäftsstelle der deutschen Gesellschaft für Arbeitsmedizin und Umweltmedizin, 337-340

Bünger J, Krahl J, Munack A, Schröder O, Schaak J, Trißler M, Hallier E, Westphal GA, Brüning T (2009) Diesel engine emissions from combustion of Diesel, Biodiesel and Biodiesel blends cause different mutagenicity. In: Abstracts: 2nd International Congress on Biodiesel: 15 - 17 November 2009 in Munich. Campaign, Ill: AOCS, S 23

Schröder O, Krahl J, Bünger J, Munack A, Ruschel Y, Schmidt L, Schaak J (2009) Biodiesel blend effects on emission and public health. In: Abstracts: 2nd International Congress on Biodiesel: 15 - 17 November 2009 in Munich. Campaign, Ill: AOCS, S 19

Krahl J, Munack A, Schmidt L, Urban B, Petchatnikov M, Schröder O (2010) Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und modernen Dieselkraftstoffen. In: Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologie für Dieselmotoren (Herausgeber) 8. FAD-Konferenz:



Herausforderung - Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren; Beiträge; 3.11.-4.11.2010 in Dresden. Dresden: FAD, 209-223

Munack A, Krahl J, Schröder O, Bünger J (2010) Potentials of biofuels. In: Savoie P, Villeneuve J, Morissette R (Herausgeber) Book of Abstracts: 17th World Congress of the International Commission of Agricultural and Biosystems Engineering: Convention Centre Québec City, Canada; June 13-17, 2010.

Munack A, Krahl J, Schröder O, Bünger J (2010) Potentials of biofuels. In: Proceedings of the XVIIth World Congress of CIGR "Sustainable Development through Engineering", June 13-17, 2010, Québec City, Canada. Québec City: CIGR, 1-10

Schröder O, Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2010) Einfluss der Pflanzenölsorte auf die Emissionen bei der dieselmotorischen Verbrennung. Conference LAND. TECHNIK 2010: 27.-28. Oktober 2010, Braunschweig: 91-96

Krahl J, Ruschel Y, Munack A, Schröder O, Schmidt L, Bünger J (2011) Ultrafine particle emissions from biodiesel exhaust gas. In: 13th International Rapeseed Congress: Proceedings; International Consultative Research Group on Rapeseed; June 05-09, 2011. Prague: 1-4

Krahl J, Tanugula S, Hopf H, Schröder O, Munack A, Pabst C (2011) NO<sub>x</sub> reduction from diesel fuel and biodiesel by selective non-catalytic reduction. In: 13th International Rapeseed Congress: Proceedings; International Consultative Research Group on Rapeseed; June 05-09, 2011. Prague: 1-3

Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Pabst C (2011) 500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine. In: 13th International Rapeseed Congress: Proceedings; International Consultative Research Group on Rapeseed; June 05-09, 2011. Prague: 1-4

Schröder O, Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2011) Influence of the fatty acid spectrum of vegetable oil methyl esters as pure fuel and blends on the emissions from diesel engines: paper for 69. International Conference LAND. TECHNIK AgEng2011, 11.-12. November 2011. 329-334

Krahl J, Schmidt L, Schröder O, Schaper K, Pabst C, Munack A (2012) Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions between fuel components [online]. In: International Conference of Agricultural Engineering – CIGR-AgEng2012, July 8-12, 2012, Valencia, Spain. Paper C-0531, zu finden in <[http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla\\_137\\_C0531.pdf](http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla_137_C0531.pdf)> [zitiert am 06.08.2012]

## Danksagung

Die einzelnen Veröffentlichungen der vorliegenden Arbeit entstanden in der Zeit von 1996 bis 2012 im Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (ehemals Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft).

Herrn Professor Dr. rer. nat. Jürgen Krahl und Herrn Professor Dr.-Ing. Axel Munack gilt mein Dank für die Möglichkeit kontinuierlich auf dem Gebiet der Biokraftstoffe in verschiedenen Projekten zu arbeiten, sowie für die großen Freiräume für das eigene Forschen und ihre ständige Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn Professor Dr. med. Jürgen Bünger (BGFA) bedanke ich mich herzlich für die angenehme Kooperation zur Bestimmung der mutagenen Wirkung von Dieselmotor-emissionen,

Herrn Professor Dr.-Ing. Peter Eilts, Herrn Professor Dr. rer. nat. Uwe Schröder und Herrn Professor Dr. phil. Henning Hopf danke ich für die Bereitschaft, als Mitglied der Prüfungskommission zur Verfügung zu stehen.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe beziehungsweise den Kollegen des Institutes gilt mein Dank für die überaus gute Zusammenarbeit und deren Einsatz, ohne den diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Insbesondere möchte ich an dieser Stelle Dr. Hendrik Stein, Dr. Yvonne Ruschel, Dr. Jens Schaak, Lasse Schmidt und Christoph Pabst danken. Namentlich seien außerdem Ulrich Hackbarth, Klaus Prieger, Christine Schütt, Karsten Baum, Miriam Dutz, Emine Capan, Joanna Semmler, Christian Timrott, Liane Herbst, Andreas Kaufmann, Martina Hickel, Michael Specht, Tim Leffler, Kevin Schaper, Barbara Fey, Regine Wörner, Barbara Urban, Bettina Hübner, Karin Tamoschat-Depolt, Hermann Speckmann, Hans Schönfeld, Peer Bittner, Hans-Jürgen Helke, Frank Brandes, Michael Franke, Hartmut Heisig, Marco Hirsch und Thorsten Ahrens genannt.





## Inhalt

1	Zusammenfassung.....	17
2	Einleitung.....	25
3	Versuchsmotoren .....	32
3.1	Motoren .....	32
3.2	Prüfstand.....	33
3.3	Motortestverfahren .....	33
4	Entwicklung von Analysemethoden .....	35
4.1	Limitierte Abgaskomponenten .....	35
4.2	Aldehyde und Ketone .....	38
4.3	Ozonvorläufer.....	38
4.4	Probenahme zur Mutagenitätsbestimmung .....	39
4.5	Partikelgrößenverteilung und PAK .....	40
5	Zusammenfassende Darstellung der Emissionsmessungen .....	42
5.1	Emissionsvergleich zwischen Dieselmotoren und Biodieselmotoren.....	42
5.2	Mischkraftstoffe.....	50



# 1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum von 1996 bis 2012 an Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, vTI (bis zum 31.12.2007 Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, FAL) entstanden. Sie befasst sich mit der Änderung der Emissionen limitierter und nicht limitierter Abgaskomponenten durch die Einführung biogener Kraftstoffe als Substitut für fossile Dieselkraftstoffe.

Diese kumulative Dissertation umfasst 13 wissenschaftliche Arbeiten, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Im Folgenden wird mit der jeweiligen römischen Nummer auf die Publikation Bezug genommen, die sich im Anhang befinden. Zusätzlich wird auf Analysemethoden, die in den Publikationen nicht ausführlich beschrieben sind, genauer eingegangen und zusammenfassend wird die Entwicklung der Emissionen von Dieselmotoren im Betrieb mit Dieselkraftstoff und Biodiesel für die während des Berichtszeitraums genutzten Motorgenerationen aufgezeigt.

Tabelle 1: Publikationen der kumulativen Dissertation

	Publikation	Art der Publikation
I	<b>Schröder O</b> , Krahl J, Munack A, Bünger J (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Techn Pap 1999-01-3561: 1-11	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
II	Krahl J, Munack A, <b>Schröder O</b> , Bünger J, Bahadir M (2002) Environmental and health impacts due to biodiesel exhaust gas. Fresenius Envir Bull 11(10b): 823-828	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
III	Krahl J, Bünger J, Munack A, Bahadir M, <b>Schröder O</b> , Stein H, Dutz M (2003) Biodiesel and Swedish low sulfur Diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern Diesel engines. Fresenius Envir Bull 12(6): 640-647	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
IV	Krahl J, Munack A, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Bünger J (2007) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE Pap 2007-01-4042: 1-7	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift



V	Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Büniger J (2007) Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects. Clean 35(5): 417-426	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
VI	<b>Schröder O</b> , Büniger J, Munack A, Knothe G, Krahl J (2013) Schröder O et al. Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. Fuel 103: 414-420 online: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050">http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050</a>	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
VII	Munack A, Krahl J, Wilharm T, Ruschel Y, Schaak J, <b>Schröder O</b> , Schmidt L (2009) Emissionsprüfung synthetischer Dieselmotoren. Landbauforsch 59(4): 345-356	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
VIII	Krahl J, Knothe G, Munack A, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Westphal GA, Büniger J (2009) Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. Fuel 88: 1064-1069	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
IX	Krahl J, Munack A, <b>Schröder O</b> , Ruschel Y (2010) 500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine. SAE Int J Fuels Lubric 3(2): 982-994	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift
X	Munack A, Bittner P, Schönfeld H, <b>Schröder O</b> , Semmler J, Speckmann H, Stein H, Timrott C, Krahl J (2003) Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors. Braunschweig: FAL, Landbauforsch Völkenrode SH 257: 1-76	Forschungsbericht
XI	Munack A, Capan E, <b>Schröder O</b> , Stein H, Krahl J (2003) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselmotoren auf limitierte Emissionen". Braunschweig: FAL, 1-37	Forschungsbericht
XII	Munack A, Pabst C, Schaak J, Schmidt L, <b>Schröder O</b> , Krahl J, Büniger J (2010) Fuel and technology alternatives for buses - measurements with NExBTL and Jatropa oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine: research project report. Braunschweig, vTI: 1-61	Forschungsbericht
XIII	<b>Schröder O</b> , Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Büniger J, Krahl J (2012) Emissions from diesel engines using fatty acid methyl esters from different vegetable oils as blends and pure fuel. Journal of Physics: Conference Series 364: 012017.	Referierte wissenschaftliche Zeitschrift

Insgesamt wurden am Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik sechs verschiedene Motoren eingesetzt. Dabei wurden hauptsächlich Motoren untersucht, die im Nutzfahrzeugsbereich bzw. bei landwirtschaftlichen Maschinen Verwendung fanden. Drei Motoren waren nach keiner Abgasnorm klassifiziert. Dabei handelt es sich um zwei MWM-Motoren (MWM D 226.4.2), die baugleich in zwei Fendt-Schleppern eingesetzt waren, und einen Einzylinder-Motor (Farymann 18 D), der sich durch geringen Kraftstoffverbrauch auszeichnete. Ab 2001 wurden jeweils Motoren für die Versuche genutzt, deren Emissionsklasse einen Großteil der am Markt befindlichen Motoren abdeckte. Sie entsprachen den Emissionsklassen Euro II, Euro III und Euro IV (Daimler OM 904 LA, Daimler OM 906 LA, MAN D0836 LFL 51).

### Entwicklung der Analytik

Gesetzlich limitiert sind die Emissionen von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikelmasse. Ab der Emissionsklasse Euro VI, die 2013 in Kraft tritt, ist auch die Partikelanzahl limitiert (Europäische Kommission, 2011). Neben diesen limitierten Abgaskomponenten enthält das Abgas noch viele weitere Komponenten wie Ozonvorläufersubstanzen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die zu Umwelt- und Gesundheitsbelastung beitragen. Daneben kann auch die Bestimmung der Mutagenität sowie der Partikelanzahl und der Partikelgrößenverteilung Auswirkungen auf die Gesundheitsbelastung aufzeigen.

Für die Ermittlung der gasförmigen limitierten Abgasbestandteile standen handelsübliche Analysatoren zur Verfügung. Die Bestimmung der Partikelmasse erforderte jedoch die Probenahme aus verdünntem Abgas. Dazu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit entsprechende Verdünnungssysteme entwickelt und an die jeweiligen Motoren und Testzyklen angepasst (siehe Kapitel 4.1).

Die Ozonvorläufersubstanzen setzen sich aus den Substanzklassen der Carbonyle, der Alkene und der Aromaten zusammen. Um die Carbonyle ohne Missweisungen bestimmen zu können, mussten etablierte Verfahren auf die jeweilige Probenmatrix angepasst werden (siehe Kapitel 4.2). Für die Alkene und Aromaten wurde ein Verfahren entwickelt, das diese Substanzen für die GC/MS-Analyse mittels Thermosorption und -desorption mit anschließender Kryofokussierung anreichert (siehe Anhang I bis III).

Die Bestimmung der Mutagenität wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. med. Bünger (Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Institut der Ruhr-Universität Bochum) mittels Ames-Test durchgeführt. Die Probenahme von Partikulat auf Filtern und



Kondensaten aus gekühltem Abgas fand an den Prüfständen in Braunschweig statt (siehe Kapitel 4.4). Die Aufarbeitung dieser Proben und der anschließende Ames-Test wurden von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Bünger in Göttingen und Bochum durchgeführt.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und der im Abgas vorhandenen PAK wurden weitestgehend von Dr. Hendrik Stein, Dr. Yvonne Ruschel und Dr. Jens Schaak durchgeführt und sind in deren Dissertationen (Stein, 2008, Ruschel, 2010 und Schaak, 2012) beschrieben.

### Entwicklung der Emissionen bei Nutzung von Dieselkraftstoff und Biodiesel über den Betrachtungszeitraum von 1996 bis 2012

Als biogener Kraftstoff im Dieselmotorbereich wurde bisher hauptsächlich Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) eingeführt. Daher ist dieser Kraftstoff bei allen Versuchsreihen einbezogen. Zuerst stand der direkte Vergleich von Biodiesel aus Raps zu fossilem Dieselkraftstoff (DK) im Mittelpunkt der Untersuchungen (Anhang I und II). Im Weiteren dienten Biodiesel aus Raps und Dieselkraftstoff dazu, ihre Emissionen mit anderen biogenen Kraftstoffen zu vergleichen. Daraus ergibt sich eine hohe Zahl an Versuchsreihen in unterschiedlichen Motorgenerationen, bei denen Biodiesel mit Dieselkraftstoff verglichen wurde. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.1 beschrieben.

Grundsätzlich ist tendenziell festzustellen, dass die Emissionen mit der Entwicklung der Motoren deutlich abnehmen. Dabei ergibt sich aber bei allen Motorgenerationen ein Nachteil für Biodiesel für die Stickoxidemissionen. Sie sind im Schnitt um 10 % erhöht. Dagegen sind die Kohlenwasserstoffemissionen und die Kohlenmonoxidemissionen meist geringer. Eine Besonderheit ergibt sich bei der Mutagenität. Sie ist bei Vergleichsmessungen mit Motoren der Emissionsklasse Euro II und darunter bei Biodiesel deutlich geringer als bei Dieselkraftstoff. Mit Einführung des Euro III-Motors nimmt das mutagene Potenzial des Abgases weiter ab, aber gleichzeitig verschiebt sich die Mutagenität ab dem Euro III-Motor zu Ungunsten von Biodiesel. Diese Tendenz kann durch die Verbesserung des Dieselkraftstoffs (z.B. Entschwefelung) und die immer bessere Abstimmung der Motoren auf den Standard-Dieselmotor bedingt sein.

### Weitere biogene Kraftstoffe

Neben Biodiesel wurde in den Jahren von 2005 bis 2008 auch Pflanzenöl als Kraftstoff im Straßenverkehr in größeren Mengen eingesetzt. So erreichte der Verbrauch von Pflanzenölkraftstoff 2007 mit 756 kt in der Bundesrepublik Deutschland ein Maximum. Daher wurde das Emissionsverhalten von Rapsölkraftstoff im Euro III-Testmotor untersucht.

Als herausragendes Ergebnis ist die bis zu zehnfach erhöhte Mutagenität bei der Verwendung von Rapsöl anzusehen. Aber auch die Stickoxidemissionen waren mehr als 20 % gegenüber Dieseldieselkraftstoff erhöht (Anhang IV, V und VIII).

Der Anbau von Pflanzenöl steht in Flächenkonkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln und anderen Energiepflanzen, wie z.B. Mais für die Biogasproduktion. Eine Möglichkeit, diese Konkurrenzsituation zu umgehen, ist die Nutzung von Biomasse aus Abfallstoffen (Restholz, Grünschnitt etc.). Dabei kann nicht nur das Pflanzenöl, sondern die gesamte Pflanze zur Kraftstoffherzeugung genutzt werden. Ein Weg, an dem intensiv geforscht wird, ist die Umwandlung von Biomasse mittels Pyrolyse in Synthesegas und die Weiterverarbeitung zu Kraftstoffen mittels Fischer-Tropsch-Synthese. Um die Auswirkungen solcher zukünftigen Kraftstoffe auf das Abgasverhalten zu untersuchen, wurde als Prototyp für einen eventuellen Biomass-to-Liquid-Kraftstoff (BtL) ein Gas-to-Liquid-Kraftstoff (GtL) eingesetzt, da bisher keine Produktionsanlage für Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus Biomasse, die BtL hätte liefern können, existiert. Zusätzlich wurden Kraftstoffe aus verschiedenen Siedeschnitten eines GtL-Kraftstoffs untersucht, um die Auswirkung von Kraftstoffvariationen zu ermitteln. Die untersuchten „Designer“-Kraftstoffe zeigten alle ein günstigeres Abgasverhalten im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff (Anhang IV, V und VII, VIII).

Ein ähnlich gutes Emissionsverhalten wie die GTL-Kraftstoffe zeigte auch ein Kraftstoff, der durch die Hydrierung von Pflanzenölen (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) hergestellt wurde (Anhang XII).

### Mischkraftstoffe

Biogene Kraftstoffe können den fossilen Dieseldieselkraftstoff bisher nur zu einem einstelligen Prozentbereich ersetzen. Nach Bickert (2007) können weltweit durch alle verfügbaren Pflanzenöle nur 140 Mt/a (21 %) des Dieseldieselkraftstoffverbrauchs von 670 Mt/a ersetzt werden. Daher stellt sich die Frage, ob der biogene Kraftstoff als Reinkraftstoff angeboten und genutzt werden soll, oder ob Mischungen aus fossilen und biogenen Anteilen in Hinblick auf die Emissionen besser sind. Diese Frage stellte sich insbesondere für Biodiesel, da dieser Kraftstoff als erster biogener Kraftstoff auf dem Kraftstoffmarkt eingeführt wurde und dort 2007 mit über 10 % den größten Marktanteil erreichte. Mit der Einführung einer Quote von 5 vol% Biodiesel im Dieseldieselkraftstoff ab 2008 (7 vol% ab 2010) und der ab 2006 zunehmenden Besteuerung des Reinkraftstoffes hat diese Frage an Dringlichkeit verloren, da Biodiesel unter diesen Rahmenbedingungen ab 2009 zu über 90 % als Beimischung zum fossilen Dieseldieselkraftstoff verkauft wird.

Um zu klären, ob Blends oder Reinkraftstoffe hinsichtlich der Abgasemissionen günstiger sind, wurden drei Versuchsreihen mit unterschiedlichen Motoren durchgeführt (Anhang I, VI und XI). Zusätzlich wurden verschiedene Blends mit 20 % Biodiesel untersucht (Anhang V und VI). Dabei ergaben sich für die limitierten Abgaskomponenten lineare Veränderungen mit dem Biodieselanteil. Im Gegensatz zu den limitierten Abgaskomponenten zeigte sich für das mutagene Potenzial ein Maximum bei 20 % Biodiesel im Kraftstoff (Anhang V, VI).

### Sensorik und Dauerlauf

Dieselmotoren weisen bei dem Betrieb mit Biodiesel im Gegensatz zum Dieselmotorkraftstoffbetrieb eine im Mittel um 10 % erhöhte Stickoxidemission auf (Lapuerta et al., 2008, Büniger et al., 2012 und Anderson, 2012). Dadurch können viele Motoren die Grenzwerte für die Stickoxidemissionen mit Biodiesel nicht mehr einhalten. Es ist jedoch möglich, durch Änderung des Einspritzzeitpunkts die Stickoxidbildung innermotorisch zu verringern (Syassen et al., 2001, Hoepke und Breuer, 2008). Damit die erforderliche Verstellung im laufenden Betrieb durch das Motorsteuergerät eingestellt werden kann, muss die Information vorliegen, ob und in welchem Prozentsatz Biodiesel im Kraftstoffsystem vorhanden ist. Dies kann durch einen Sensor erfolgen, der auf der Bestimmung der Dielektrizitätszahl beruht. Im Anhang X ist die Entwicklung eines solchen Biodieselsensors aufgezeigt. Dabei ist die Messung der Dielektrizitätszahl bei unterschiedlichen Frequenzen beschrieben, und der Einfluss von Störgrößen wie Temperatur, Verunreinigungen, Additiven wird untersucht.

Ab Abgasstufe Euro IV sind Abgasnachbehandlungssysteme notwendig, um die strengeren Abgasvorschriften einzuhalten. Hierzu wurde in einigen MAN-Motoren ein kontinuierlich arbeitender Partikelfilter (PM-Kat<sup>®</sup>) eingesetzt. Um den Motor auch mit Biodiesel betreiben zu können, musste sichergestellt sein, dass dieser Filter auch im Dauerbetrieb seine Wirksamkeit behält. Daher wurde ein solcher Partikelfilter in einem 500-Stunden Dauertest mit Biodieselabgas beladen. Im Testzeitraum wurden limitierte und nicht limitierte Emissionen bestimmt. In Ergebnis zeigte sich nur eine minimale Abnahme der Aktivität des Filters. (Anhang IX)

## Fazit

Mit den hier beschriebenen Arbeiten konnte das Wissen über biogene Kraftstoffe – insbesondere mit Hinblick auf ihre Emissionen – deutlich erweitert werden.

Bekanntermaßen zeigte Biodiesel bei den Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Partikelmasseemissionen zumeist geringere Emissionen im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Dagegen sind die Stickoxidemissionen im Schnitt um 10% erhöht. Erstmals wurde das Ozonbildungspotenzial von Biodiesel untersucht. Für die geprüften Motoren ergaben sich höhere Emissionen von Alkenen und Aldehyden und damit ein höheres Ozonbildungspotenzial bei der Nutzung von Biodiesel.

Ebenfalls wurden die Emissionen von Kraftstoffblends aus Dieselkraftstoff und RME erstmalig ausführlich beschrieben. Dabei zeigte sich in fast allen Testreihen für die limitierten Komponenten ein linearer Zusammenhang zwischen dem Biodieselanteil im Kraftstoff und dem Emissionsniveau. Im Gegensatz dazu fanden sich aber in mehreren Messreihen bei einem Biodieselanteil von ca. 20 % jeweils die höchsten Mutationsraten in Ames-Test.

Daneben wurden auch die Emissionen weiterer Kraftstoffe (Rapsöl, GTL, HVO) getestet. Während GTL und HVO insgesamt ein niedrigeres Emissionsniveau gegenüber Dieselkraftstoff zeigten, sind die Emissionen von Partikelmasse und Stickoxiden bei Rapsöl bis zu 20 % erhöht, und das mutagene Potenzial kann um den Faktor 10 ansteigen. Diese Aspekte wurden auf Grundlage der hier ermittelten Ergebnisse intensiv und mit Schwerpunkt auf die PAK-Analytik in der Dissertation von Schaak (2012) untersucht.

Für die Messung nicht limitierter Komponenten wurden analytische Methoden entwickelt, mit denen eine sichere Bestimmung von Carbonylen, Aromaten und Alkenen möglich ist. Zusätzlich wurde ein Probenahmeverfahren für Mutagenitätsuntersuchungen entworfen, mit dem es möglich ist, die Probenahme zu standardisieren. Ebenfalls wurde ein Abgasverdünnungstunnel zur normgerechten Probenahme aus verdünntem Abgas für transiente Motortests entwickelt.

Weiterhin wurden mit den Grundlagen zum Bau eines Biodieselsensors und mit Versuchen zur Dauerstabilität von Abgasnachbehandlungssystemen Voraussetzungen geschaffen, biogene Kraftstoffe für den Verkehrssektor weiterhin nutzbar zu machen.





## **2 Einleitung**

Seit dem 2. Weltkrieg werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie in den Bereichen Transport und Verkehr eingesetzt. Neben ihrer guten energetischen Effizienz wurde später auch auf die besondere Umweltverträglichkeit verwiesen, da die Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen vergleichsweise niedrig sind.

Fortgeschrittene Erkenntnisse führten jedoch zu einer Neubewertung des Dieselmotors. Im Vordergrund dieser Diskussion stehen die deutlich höheren Stickoxid- und Partikelemissionen des Dieselmotors im Vergleich zum Ottomotor. So sind Dieselmotoremissionen ab 2012 als krebserregend eingestuft (IARC, 2012). Neben diesen Komponenten ist noch eine Vielzahl weiterer Substanzen im Abgas für die Schädlichkeit von Dieselmotorabgasen verantwortlich. Dieselmotoremissionen und die damit verbundenen gesundheitlichen Auswirkungen sind natürlich auch für den Einsatz von biogenen Kraftstoffen, die einen Teil des fossilen Kraftstoff ersetzen sollen, von Bedeutung.

### Diesekraftstoff

Fossiler Diesekraftstoff ist ein Siedeschnitt der Erdölraffination. Je nach Zusammensetzung der Grundöle ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen des Diesekraftstoffs. Zusätzlich wird ein Teil des Diesekraftstoffs aus den Mitteldestillatfraktionen aus Crackanlagen hergestellt (Aral, 2012).

Diesekraftstoff hat einen Siedebereich zwischen 160 °C und 380 °C. Der Siedeverlauf des Kraftstoffs ist in Anhang VII dargestellt. Der Diesekraftstoff besteht hauptsächlich aus Alkanen, Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit etwa 10 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Molekül (Pitz und Mueller, 2011). Daneben können Additive zur Verbesserung der Zündwilligkeit und des Kälteverhaltens zugegeben sein.

Die Eigenschaften des Diesekraftstoffs werden durch die DIN EN 590 (2010) festgelegt. Nach dieser Norm darf Diesekraftstoff bis zu 7 % Biodiesel beigemischt werden. Neben Diesekraftstoffen nach DIN EN 590 ist für die Zertifizierung der Abgasemissionen ein „European Emission Certification Fuel RF-06-03 (Euro IV)“ erhältlich (CEC, 2009). Dieser Kraftstoff enthält keinen Biodiesel und seine Spezifikationen sind wesentlich enger gesetzt (Tabelle 2).



Tabelle 2: Spezifikation von Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 (2010) und Referenzkraftstoff RF-06-03 (CEC, 2009)

	Grenzwert DIN EN 590		Grenzwert RF-06-03 (CEC)		Testmethode
	Min.	Max.	Min.	Max.	
Dichte (15 °C) [kg/m <sup>3</sup> ]	820	845	833	837	ISO 3675
kin. Viskosität (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	2,0	4,5	2,3	3,3	ISO 3104
Flammpunkt [°C]	55		55		ISO 2719
C.F.P.P. [°C]		0 / -20 <sup>*)</sup>		-5	EN 116
Schwefelgehalt [mg/kg]		10		10	ISO 20884/ ISO 14596
Koksrückstand [% (m/m)]		0,3		0,2	ISO 10370
Aschegehalt [% (m/m)]		0,01		0,01	EN-ISO 6245
Cetanzahl [-]	51		52	54	EN ISO 5165
Cetanindex [-]	46				EN ISO 4264
Wassergehalt [mg/kg]		200		200	EN-ISO 12937
Gesamtverschmutzung [mg/kg]		24			EN ISO 12662
Kupfer Korrosion [Korr.Grad]		1		1	ISO 2160
Oxidationsstabilität [g/m <sup>3</sup> ]		20		25	EN-ISO 12205
H.F.R.R. [µm]		460		400	EN ISO 12156-1/ CEC F-06-A-96
PAK [% (m/m)]		8,0	3,0	6,0	EN 12916
Destillationsverlauf Volumen bei 250 °C [% (V/V)] Volumen bei 350 °C [% (V/V)]	85	65			EN ISO 3405
Destillationsverlauf 50 %-Punkt [°C] 95 %-Punkt [°C] Endpunkt [°C]		360	245 345	350 370	ISO 3405
FAME-Gehalt [% (V/V)]		7		0	EN 14078
Neutralisationszahl [mgKOH/g]				0,02	EN ISO 3405

In den letzten Jahrzehnten ist besonders die Absenkung des Schwefelgehalts zu erwähnen. Er ist durch den Einsatz von Entschwefelungsanlagen von über 0,25 % im Jahr 1985 auf unter 10 ppm gesunken (Abbildung 1). Damit war eine Reduzierung der Partikelemissionen verbunden (Garing et al. 1997, Bello et al., 2000 und Lapuerta et al., 2003). Zudem können bei den geringen Schwefelgehalten in Kraftfahrzeugen Katalysatoren eingesetzt werden, da sie nicht mehr durch Schwefel im Kraftstoff vergiftet werden.

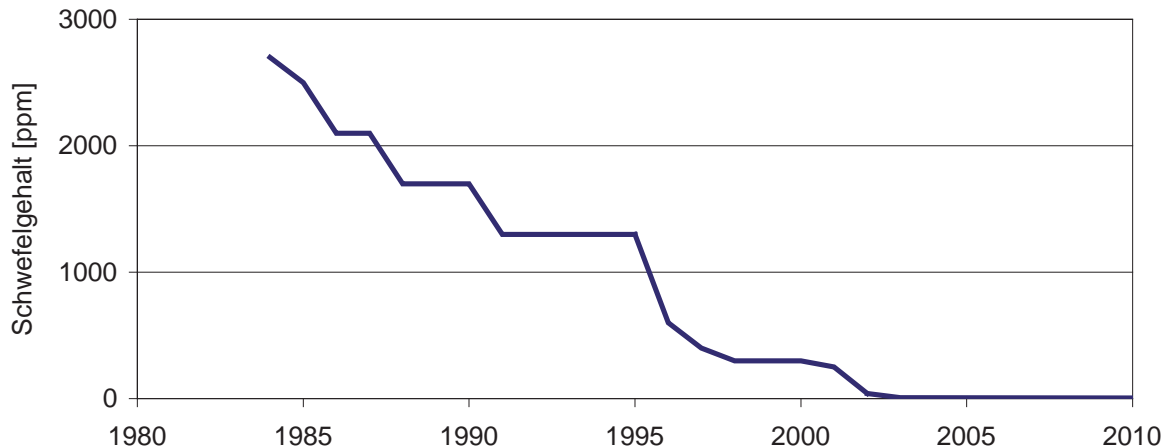


Abbildung 1: Entwicklung der Schwefelgehalts in (West-)Deutschland im Dieseldieselkraftstoff (Daten nach IFEU, 2011)

Zudem wurde durch die DIN EN 590 der maximale Gehalt an polyaromatischen Verbindungen im Jahr 2000 auf 11 % und im Jahr 2010 weiter auf 8 % begrenzt und die Cetanzahl im Jahr 2000 auf mindestens 51 festgelegt (Greim et al., 2003, DIN EN 590, 2010).

### Biogene Kraftstoffe

Bei den biogenen Kraftstoffen ist Pflanzenölmethylester (Biodiesel) als Ersatz für Dieseldieselkraftstoff am verbreitetsten. Pflanzenölmethylester wurden zuerst in einem belgischen Patent 1937 erwähnt (Chavanne, 1937) und 1938 in einem Linienbus zwischen Leuven und Brüssel eingesetzt (Chavanne, 1944). Als Folge des günstigen und leicht verfügbaren Erdöls wurde nach 1950 nur noch selten über Pflanzenöle und Pflanzenölmethylester als Kraftstoff berichtet. Die Auswirkungen der zweiten Ölkrise Ende 1978/1979 führten zu einer Wiederaufnahme der Forschung auf dem Gebiet der biogenen Kraftstoffe (Batel et al., 1980). So wurde die Tauglichkeit von Rapsölmethylester als Dieseldieselkraftstoffsubstitut erwiesen (Vellguth, 1983) und 1985 wurde die erste Produktionsanlage für Biodiesel in Österreich in Betrieb genommen. Da Biodiesel die Abhängigkeit von Erdölimporten vermindern helfen sollte, wurde es in Deutschland, Österreich und vielen weiteren Ländern steuerlich begünstigt (Bensmann, 2005). Aber erst mit steigendem Rohölpreis wurde ab 2000 auch die Nutzung von Biodiesel finanziell interessanter. Insbesondere auf dem Nutzfahrzeugsegment wurde auf Biodieseltauglichkeit geachtet. Bei den Personenkraftwagen war vor allem der Volkswagen-Konzern Wegbereiter, der für die meisten seiner Dieselfahrzeuge der Produktionsjahre von 1996 bis 2004 eine generelle Freigabe für Biodiesel erteilte.

2003 wurde die Norm für Biodiesel (EN 14214: Fettsäuremethylester FAME für Dieselmotoren) vom Europäischen Komitee für Normung festgelegt. Diese Norm ist aus der deutschen Norm DIN 51606 hervorgegangen und entspricht in etwa einem Biodiesel, der aus Rapsöl hergestellt wurde. Biodiesel, der aus Soja- oder Palmöl hergestellt wurde, kann die Norm EN 14214 hingegen nicht erfüllen, da Sojaölmethylester eine zu hohe Jodzahl aufweist und Palmölmethylester die Anforderungen an die Kältefestigkeit nicht erfüllt.

Unter diesen Rahmenbedingungen stiegen seit Ende der 1990iger Jahre die europäischen Produktionskapazitäten und insbesondere der deutsche Verbrauch von Biodiesel stark an (Abbildung 2). Ab 2006 wurde in Deutschland auf Biodiesel eine Energiesteuer erhoben, die sich schrittweise von 9 Euro-Cent in 2006 auf 45 Euro-Cent ab 2013 erhöhen sollte (Ufop 2009). 2009 wurde die stufenweise Erhöhung vom Gesetzgeber (Deutscher Bundestag, 2011) für die Jahre bis 2012 ausgesetzt, jedoch der Steuersatz ab 2013 gegenüber der Planung von 2006 nicht verringert (Abbildung 3). Damit wurde reiner Biodiesel ab 2009 aus finanzieller Sicht für den Verbraucher unattraktiv.

Gleichzeitig wurde jedoch mit dem Biokraftstoffquotengesetz (Deutscher Bundestag, 2006) eine Zumischquote für Biodiesel zum normalen Dieselkraftstoff eingeführt. Demnach müssen bezogen auf den Energiegehalt ab 2007 4,4 %, ab 2009 5,25 % und ab 2010 6,25 % Biodiesel dem Dieselkraftstoff zugemischt werden. Durch diese Quote blieb der Absatz von Biodiesel in den Jahren 2008 bis 2011 stabil (Abbildung 2).

In den 1990iger Jahren wurde der Kraftstoff zunächst nur an wenigen, insbesondere freien Tankstellen angeboten. Bis 2008 stieg die Zahl der Tankstellen, die Biodiesel anboten, auf über 1900 an. Durch die steigende Besteuerung von Biodiesel ging die Anzahl der Tankstellen im Folgejahr auf 250 zurück. Daneben wurde der Kraftstoff noch über nicht öffentliche Tankstellen zum Beispiel bei Speditionen und auf landwirtschaftlichen Betrieben verwendet. Biodiesel hat hier den Vorteil, dass aufgrund seiner geringeren Wassergefährdungsklasse die behördlichen Auflagen geringer sind.

Insbesondere im Individualverkehr kann nicht sichergestellt werden, dass ein Fahrzeug mit Herstellerfreigabe für RME nur mit reinem Biodiesel betankt wird. Die Fahrzeugführer entscheiden sich je nach Preis und Verfügbarkeit für Biodiesel oder den konventionellen Dieselkraftstoff. Auch bei Fahrzeugflotten kann eine reine Betankung mit Biodiesel als Reinkraftstoff nicht zu 100 % sichergestellt werden. Bei großen Entfernungen von der zentralen Tankstelle muss meist konventioneller Dieselkraftstoff zwischengetankt werden.

Damit vermischen sich Biodiesel und Dieselkraftstoff im Tank und Blends mit unterschiedlichem Biodieselanteil entstehen.

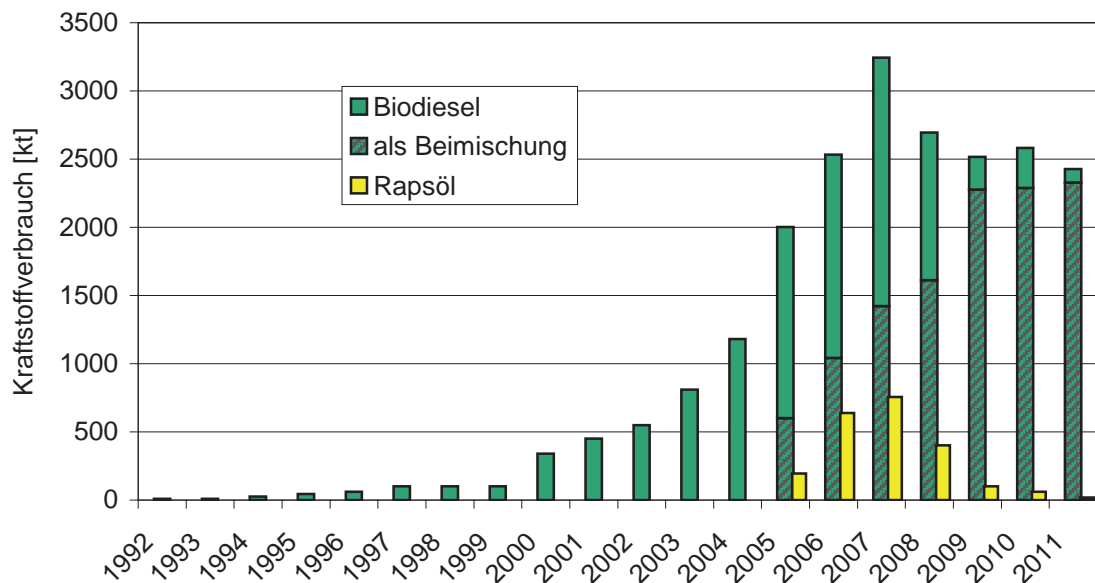


Abbildung 2: Entwicklung des Kraftstoffverbrauchs von Biodiesel und Pflanzenöl in Deutschland (Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, 2011a)

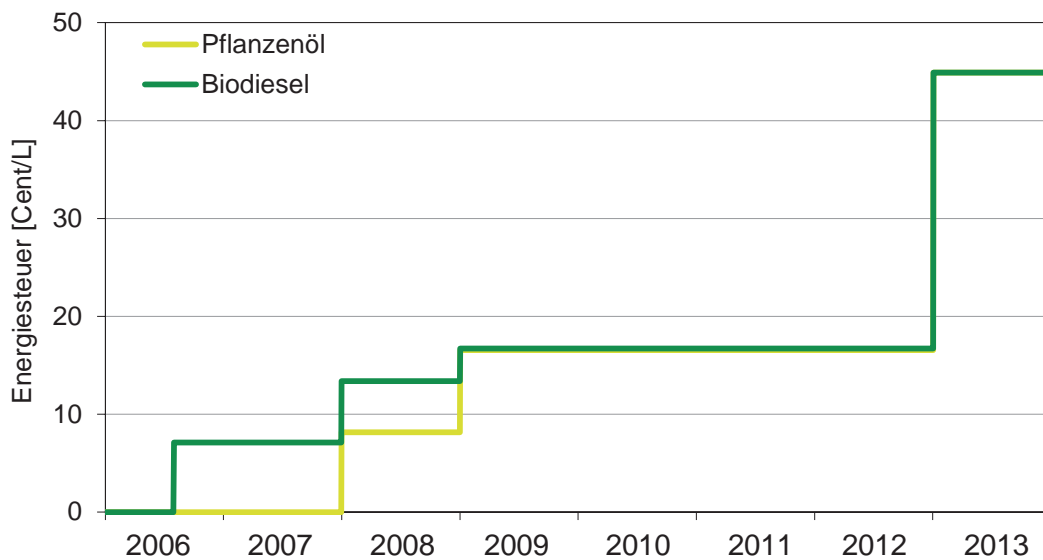


Abbildung 3: Entwicklung der Energiesteuer von Biodiesel und Pflanzenöl in Deutschland (Deutscher Bundestag, 2011)

Parallel zur Entwicklung des Biodiesels wurde auch reines Pflanzenöl als Kraftstoff erprobt (Vellguth, 1988, Bouche et al., 1997 und Remmele et al., 2007). Insbesondere durch die hohe Viskosität – laut DIN-Norm bei 40 °C maximal 36 mm<sup>2</sup>/s gegenüber 5 mm<sup>2</sup>/s bei Biodiesel – und den schlechten Kälteeigenschaften ist es jedoch notwendig, die jeweiligen Motoren auf



den Pflanzenölkraftstoff umzurüsten. Die Umrüstung beschränkte sich zum Großteil auf den Einsatz anderer Kraftstofffilter, um der höheren Viskosität Rechnung zu tragen, und einigen technischen Ansätzen, um das Kaltstartverhalten zu verbessern. Hier wurde entweder ein Zweitanksystem eingesetzt, das beim Start und Abschalten des Motors Dieselkraftstoff verwendet, oder eine Vorheizung des Kraftstoffs realisiert. Der Motor und seine Ansteuerung blieben jedoch bei vielen dieser Lösungen unverändert. Für einen wirtschaftlichen Motorbetrieb mit Pflanzenöl müssten die durch die Umrüstung entstehenden Kosten durch Einsparungen bei der Kraftstoffbeschaffung wieder kompensiert werden.

Ab 2005 wurde reines Rapsöl als Kraftstoff in Deutschland im größeren Umfang verkauft und der Absatz erreichte 2007 ein Maximum. Da aber auch hier wie schon beim Biodiesel eine Energiesteuer eingeführt wurde, nahm der Absatz in Folge deutlich ab und ist heute in Deutschland zu vernachlässigen.

2011 wurden deutschlandweit 2426 kt Biodiesel verkauft. Damit ergibt sich bei einem Verbrauch an Dieselkraftstoffen (einschließlich Biodiesel und Pflanzenöl) von 32,128 Mt ein Anteil von 7,3 % des Dieselkraftstoffverbrauchs (Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, 2011b).

Dieser Anteil kann nicht aus einheimischem Ölpflanzenanbau (vorrangig Winterraps) gedeckt werden. So wurden 2011 in Deutschland 5610 kt Pflanzenöle verbraucht (OVID, 2012). Dagegen steht eine Erntemenge von ca. 3,9 Mt Rapssaat, die bei einem durchschnittlichen Ölgehalt von 40 % ca. 1560 kt Pflanzenöl entspricht (BMELV, 2012a). Dabei ist zu beachten, dass die durchschnittliche Erntemenge pro Hektar 2011 um ein Viertel niedriger lag als in den Vorjahren. 2010 waren 2711 kt der in Deutschland verbrauchten 6092 kt Pflanzenöl inländischer Herkunft. Dabei wurden 1358 kt als Nahrungsmittel, 432 kt als Tierfutter und 4302 kt für technische Zwecke verbraucht (BMELV, 2012b). Zu den technischen Verwendungen zählen neben der Produktion von Biodiesel (2581 kt) die Verwendung der Pflanzenöle als Schmierstoffe und der Einsatz in der chemischen Industrie als Grundstoff für die Tensid- und Polymerherstellung.

Bei der Einführung von Biodiesel in den 1990iger Jahren konnte noch darauf verwiesen werden, dass der vermehrte Anbau von Raps in Deutschland vor allem auf Stilllegungsflächen erfolgte. Dadurch ergaben sich für die Volkswirtschaft durch die Einsparung von Stilllegungsprämien als auch durch die Sicherung von Arbeitsplätzen Vorteile. Mittlerweile stehen sowohl Biodiesel als auch reines Pflanzenöl weltweit in Konkurrenz zum Anbau von

Nahrungsmitteln und anderen Energiepflanzen. 2011/2012 wurden weltweit 13,4 % (24,5 Mt) des Pflanzenölverbrauchs von 183 Mt für Biokraftstoffe eingesetzt (Mielke, 2012)

Aufgrund steigender Nahrungsmittelpreise ergibt sich in der Öffentlichkeit eine vermehrte Diskussion, ob Nahrungsmittel als Rohstoff eingesetzt werden dürfen (Unesco ,2008, Braig, 2012, Schuh, 2012a, Schuh, 2012b). Auch wenn die Biokraftstoffherstellung nicht Auslöser starker Preissteigerungen auf dem Nahrungsmittelmarkt ist (Trechow, 2012), wird im Zuge dieser „Teller-Tank-Diskussion“ gefordert, die Produktion von Biotreibstoffen zu begrenzen.

In Folge der Diskussion um die Konkurrenz zu Nahrungsmitteln werden nicht essbare Pflanzenöle wie das Jatrophäöl erwogen. Die Jatropha-Pflanze wächst auch in ariden Gebieten auf wenig fruchtbaren Böden. Die anfängliche Euphorie über diese Pflanze hat sich jedoch gelegt. Bei mehreren staatlich geförderten Projekten zeigte sich, dass die Pflanze auf Böden, die nicht zur Nahrungsmittelproduktion verwendet werden, nur unzureichende Erträge erbringt (Kent und Wu, 2011).

Eine weitere Möglichkeit der Konkurrenz zu Nahrungsmitteln auszuweichen ist die Produktion von Biomass-to-Liquid- (BtL-) Kraftstoffen. Dabei wird Biomasse – z.B. aus Durchforstungsholz, Grünschnitt oder Kurzumbruchplantagen – durch Pyrolyse zu Synthesegas und dieses mittels Fischer-Tropsch-Reaktion zu Kraftstoff umgewandelt. Dieser besteht wie bei den verwandten Gas-to-Liquid- und Coal-to-Liquid-Kraftstoffen aus Alkanen und kann als sehr reiner Kraftstoff angesehen werden.

Im deutschsprachigen Raum wurden Produktionsanlagen für BtL im Labor und bzw. Pilotmaßstab an der TU Wien, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), beim Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH (CUTEC) und bei Choren Industries betrieben. Von Choren wurde auch eine Anlage im Industriemaßstab errichtet. Beim Anfahren und Betrieb der Anlage traten jedoch so viele technische Probleme auf, dass die Produktion nicht aufgenommen werden konnte und Choren Insolvenz anmelden musste (taz, 2011, Wikipedia, 2012).

Ein weiterer biogener Kraftstoff ist Hydrotreated Vegetable Oil (HVO), das die Firma Neste Oil unter dem Namen NExBTL seit 2007 produziert. Dieser Kraftstoff ist ebenso wie die Fischer-Tropsch Kraftstoffe ein sehr reiner Kraftstoff, der aromaten- und schwefelfrei ist und vor allem aus Alkanen besteht (Neste Oil, 2012). Allerdings wird auch er aus Pflanzenölen gewonnen, wodurch er in Rohstoffkonkurrenz zur Biodiesel- und Nahrungsmittelproduktion steht.

### 3 Versuchsmotoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf verschiedene Motoren an den Prüfständen des vTI betrieben. Die Motoren und Prüfstände sind im Folgenden zusammenfassend beschrieben.

#### 3.1 Motoren

Von 1996 bis 2011 wurden jeweils Motoren für die Versuche genutzt, deren Emissionsklasse den Schwerpunkt der am Markt befindlichen Motoren abdeckte. Dabei wurden vor allem Motoren beprobt, die im Nutzfahrzeugbereich bzw. bei landwirtschaftlichen Maschinen Verwendung fanden. Tabelle 3 zeigt die technischen Daten der eingesetzten Motoren. Der MWM D 226.4.2 Motor war baugleich in zwei Fendt-Schleppern eingesetzt. Aufgrund seines geringen Kraftstoffverbrauchs wurde ebenfalls ein Farymann Einzylinder-Motor verwendet.

Tabelle 3: Technische Daten der eingesetzten Motoren

<b>Motor</b>	<b>Farymann 18 D</b>	<b>MWM D 226.4.2</b>	<b>OM 904 LA</b>	<b>OM 906 LA</b>	<b>MAN D0836 LFL</b>
Zylinderhub	55 mm	120 mm	130 mm	130 mm	125 mm
Zylinderbohrung	82 mm	150 mm	102 mm	102 mm	108 mm
Anzahl Zylinder	1	4	4	6	6
Hubvolumen	290 cm <sup>3</sup>	4154 cm <sup>3</sup>	4250 cm <sup>3</sup>	6370 cm <sup>3</sup>	6871 cm <sup>3</sup>
Nenn Drehzahl	3000 min <sup>-1</sup>	2200 min <sup>-1</sup>	2300 min <sup>-1</sup>	2300 min <sup>-1</sup>	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	4,2 kW	52 kW	125 kW	205 kW	206 kW
Maximales Drehmoment	15,2 Nm bei 2500 min <sup>-1</sup>	266 Nm bei 1500 min <sup>-1</sup>	635 Nm bei 1380 min <sup>-1</sup>	1100 Nm bei 1300 min <sup>-1</sup>	1100 Nm bei 1200-1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	16	16	17,4	18,0	18,0
Einspritzung			PLD*	PLD*	Common-Rail
Einspritzdruck	200 bar**	180 bar**	1600 bar	1600 bar	1600 bar
Arbeitsverfahren			Turbolader/ Ladeluft- kühlung	Turbolader/ Ladeluft- kühlung	Turbolader/ Ladeluft- kühlung
Abgasnachbehandlung					Partikelfilter
Abgasstufe	keine	keine	Euro II	Euro III	Euro IV

\* Pumpe-Leitung-Düse, \*\* Düsenöffnungsdruck



## 3.2 Prüfstand

Für Einzylindermotoren steht im Institut eine Wirbelstrombremse Type MT12 von WEKA Anlagenbau zur Verfügung, die Motoren bis 5 kW bremsen kann. An diesem Prüfstand wurde der Einzylinder Farymann-Motor betrieben.

Die Nutzfahrzeugmotoren OM 904 und OM 906 wurden an eine wassergekühlte Wirbelstrombremse AG 250 von Froude Consine gekoppelt. Die Steuerung der Bremse erfolgt über das Modul Texel V4. Die Einstellungen für das Modul werden von einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) vorgegeben, die auch die Gaseinstellung der Motoren regelt. Mit ihr können stationäre Betriebspunkte eingestellt werden und automatisch Prüfprogramme abgefahren werden.

Der MAN-Motor war an eine Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL gekoppelt. Mit ihr können die ab der Abgasstufe Euro IV vorgeschriebenen stationären und transienten Testverläufe realisiert werden. Die Steuerung der Bremse kann entweder durch Handeinstellung am EMCON 400 Steuergerät oder durch eine elektronische Vorgabe am FEM-CON erfolgen. Zum Fahren von reproduzierbaren ESC- und ETC-Läufen ist eine Vorgabe von Drehmoment und Drehzahl erforderlich. Dies geschieht durch eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS).

## 3.3 Motortestverfahren

Um Emissionen aus Motorabgasen zu bestimmen, muss vor Testbeginn die Belastungsart des Motors festgelegt werden. Im Lauf dieser Untersuchungen wurden neben Messungen bei einzelnen definierten Lastpunkten fünf Lastkollektive ausgewählt.

Als einfachster Test wurde der 5-Punkte-Test nach Welschhof (1981) verwendet. Er soll das Lastkollektiv eines landwirtschaftlichen Fahrzeugs nachbilden. Die anderen Lastkollektive waren die jeweils gültigen Testverfahren, die in den Rechtsvorschriften zur Bestimmung der Dieselmotoremissionen beschrieben sind. Der 8-Stufen-Test entspricht dem Test für Off-road-Fahrzeuge nach ISO 8178 Prüfzyklus C1 (ISO, 1992) und der 13-Stufen-Test dem Prüfverfahren nach der Richtlinie R-49 für Nutzfahrzeuge der Europäischen Gemeinschaft (Europäische Gemeinschaft, 1992). Der 13-Stufen-Test wurde mit der Abgasnorm Euro III durch den ESC-Test abgelöst und mit der Abgasstufe Euro IV kam der ETC-Test hinzu



(Europäische Union 1999, 2005). Dabei ist der ETC-Test der erste transiente Testzyklus, der für Nutzkraftfahrzeuge vorgeschrieben wurde.

Die Betriebspunkte für die verwendeten stationären Tests und das Lastkollektiv des transienten Tests sind in Abbildung 4 und Abbildung 5 zusammengefasst. Ab der Abgasstufe Euro III gibt es zusätzlich zu den vorgeschriebenen Betriebspunkten noch weitere Prüfpunkte, die verhindern sollen, dass das Motorkennfeld nur in den Betriebspunkten, die im Test vorhanden sind, emissionsoptimiert eingestellt sind. Der zeitliche Verlauf des ESC-Tests und des ETC-Tests ist in Anhang VI (Fig. 1 und Fig. 2) abgebildet.

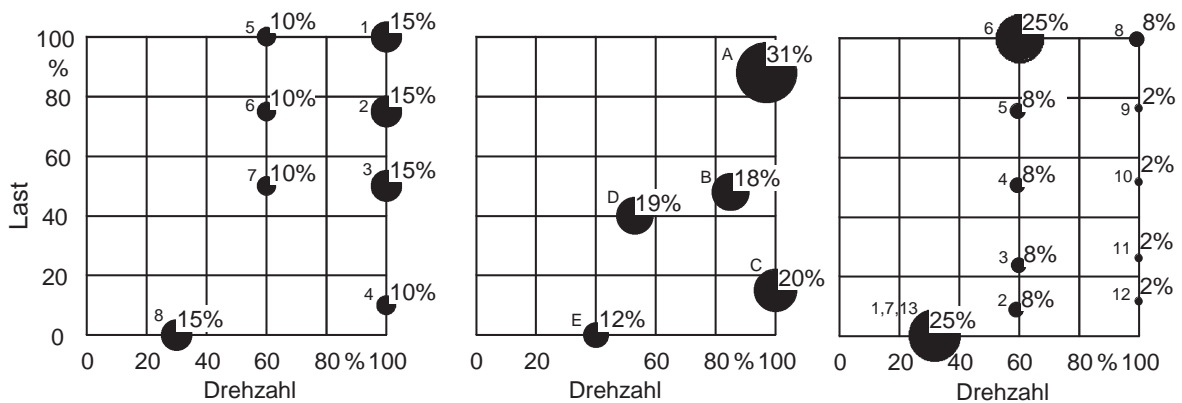


Abbildung 4: Lasten und Drehzahlen im 8-Stufen-Test, 5-Punkte-Test sowie im 13-Stufen-Test mit Nummerierung und Zeitanteilen

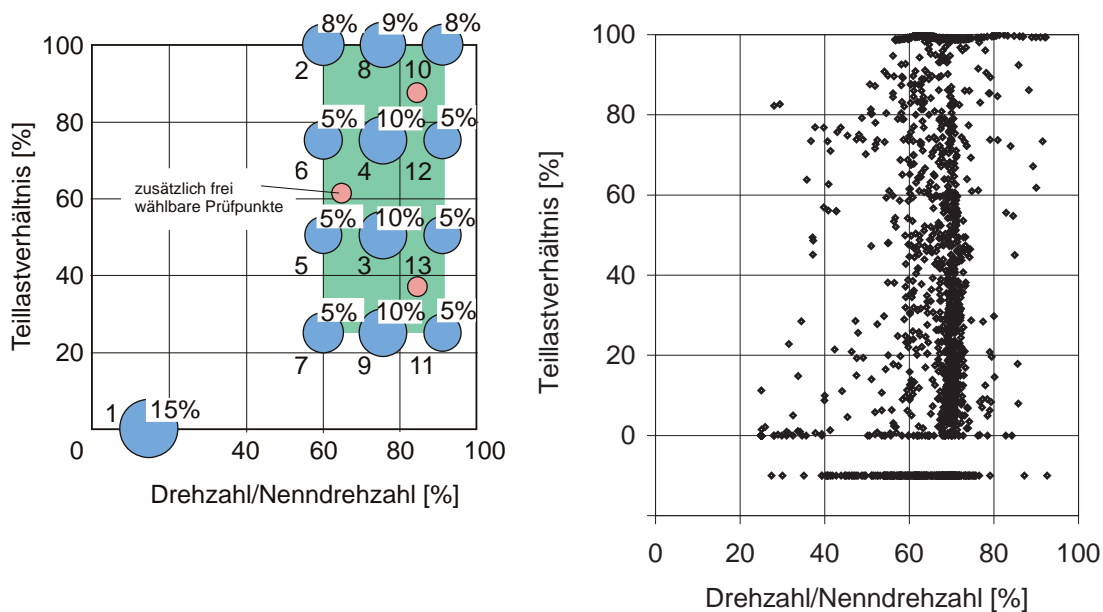


Abbildung 5: Lasten und Drehzahlen im ESC-Test mit Nummerierung und Zeitanteilen sowie das Lastkollektiv des ETC-Tests

## **4 Entwicklung von Analysemethoden**

Für limitierte Emissionen sind die Analyseverfahren durch die entsprechenden Gesetzestexte und Analyseverfahren vorgeschrieben. Sollen auch nicht limitierte Abgaskomponenten betrachtet werden, müssen entsprechende Analyseverfahren entwickelt werden. Dabei ist es wichtig, dass in der Literatur schon beschriebene analytische Verfahren auf die Probenmatrix abgestimmt und eine entsprechende Probenahme aufgebaut wird. Diese Verfahren sind mit jeder neuen Motorgeneration neu zu verifizieren, da sich die Konzentrationen der Schadstoffe im Abgas verringern können und sich auch die Abgasmatrix verändern kann.

Im Folgenden sind die Analysemethoden für limitierte und nicht limitierte Emissionen aufgeführt. Dabei wird ausführlich auf die bisher unveröffentlichten Methoden eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurden. Das betrifft insbesondere die Entwicklung eines Verdünnungstunnels für transiente Testzyklen sowie die genaue Ausführung der Probenahme für Mutagenitätsuntersuchungen, die in einem laufenden Projekt zur Vereinheitlichung der Probenahme genutzt wird.

### **4.1 Limitierte Abgaskomponenten**

Gesetzlich limitiert sind die Emissionen von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikelmasse. Ab der Emissionsklasse Euro VI, die 2013 in Kraft tritt, ist auch die Partikelanzahl limitiert (Europäische Union, 2005). Während die gasförmigen Schadstoffe relativ einfach mit Standardanalysatoren bestimmt werden können, besteht bei der Bestimmung der Partikelmasse ein höherer Entwicklungsaufwand.

Die Probenahme im Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des vTI zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der das Abgas verdünnt und auf unter 51,7 °C abkühlt. Der 1995 von Neunert (1995) am Institut entwickelte Verdünnungstunnel war für die Probenahme einzelner stationärer Betriebspunkte ausgelegt. Die Einstellung des Verdünnungstunnels und die Probenahme erfolgten per Hand durch Einstellung verschiedener Drosselklappen und Ventile.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde der bestehende Verdünnungstunnel für den 13-Stufen-Test und den ESC-Test vollständig automatisiert. Die Probenahme mit diesem Verdünnungstunnel ist in Anhang XII beschrieben.

Mit Einführung von transienten Test ab Euro IV konnte der bereits automatisierte Verdünnungstunnel nicht mehr genutzt werden, da mit ihm eine schnelle Regelung nicht möglich ist. Daher wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein neuer Verdünnungstunnel entwickelt, der den gesetzlichen Regelungen zur Partikelprobenahme (Europäische Union 2005, ISO, 2002) entspricht und auf die räumlichen Anforderungen des Prüfstandes und auf das Abgasvolumen und die Abgastemperatur der verwendeten Motoren ausgelegt ist. Die konstruktive Ausführung wurde in einer im Rahmen dieser Dissertation betreuten Diplomarbeit von Schreiner (2007) entworfen. Die von Schreiner vorgeschlagene und im vTI von Speckmann weiter entwickelte Regelung konnte jedoch nicht genutzt werden, da die Realisierung zu langsam und zu ungenau war. Der Verdünnungstunnel besteht aus einer Probensonde, mit der ein Teilstrom des Abgases aus dem Auspuff entnommen wird, der eigentlichen Verdünnungsstrecke, in der das Abgas mit Luft verdünnt wird, den Komponenten zur Dosierung der Verdünnungsluft mit ihrer Regelungstechnik und der Filterstrecke sowie der Absaugung. Der Verdünnungstunnel ist für einen konstanten Massendurchsatz konzipiert, der den Versuchsbedingungen angepasst werden kann. Dieser wird durch die Vakuumpumpe mit dem vorgeschalteten Massenflussregler (MFC 3) eingestellt. Der Hauptteil der Verdünnungsluft wird mit dem MFC 2 eingestellt und bleibt über den Testlauf konstant. Der kleinere Volumenstrom der Verdünnungsluft wird mit dem MFC 1 derart geregelt, dass die Differenz der Ströme aus der Absaugung (MFC 3) und Zuführung von Verdünnungsluft (MFC 1 + MFC 2) dem geforderten Abgasteilstrom entspricht (Abbildung 6).

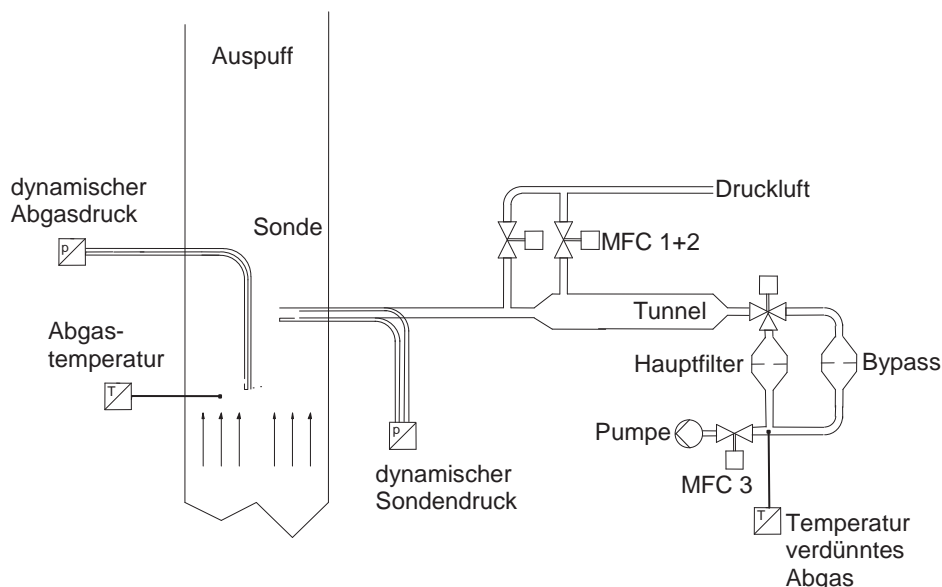


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des transienten Abgasverdünnungstunnels und der Probenahmesonde

Geregelt wird die Geschwindigkeit in der Sonde über den dynamischen Sondeninnendruck und den dynamischen Abgasdruck. Dabei gilt für die Geschwindigkeit nach Bernoullis Gleichung

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}} \quad (1).$$

mit  $v$ : Geschwindigkeit des Gases  
 $\Delta p$  Dynamischer Gasdruck  
 $\rho$ : Dichte des Gases

Da die Geschwindigkeit in der Sonde ein konstantes Vielfaches der Geschwindigkeit im Abgas sein muss, gilt:

$$\sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_{\text{Abgas}}}{\rho_{\text{Abgas}}}} = x \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_{\text{Sonde}}}{\rho_{\text{Sonde}}}} \quad (2).$$

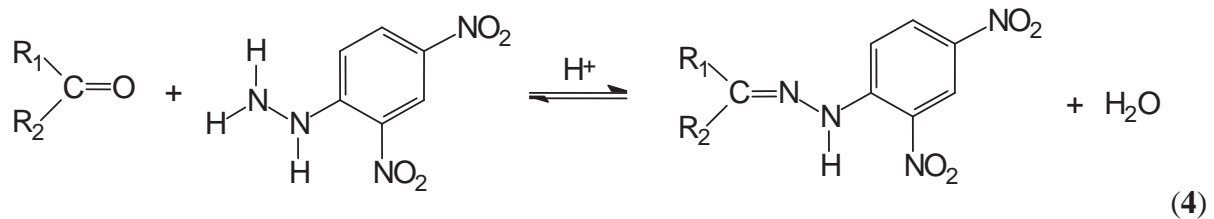
Da die Temperatur und Dichte an der Spitze der Sonde im Abgasrohr und in der Sonde als identisch angenommen werden kann, gilt:

$$\sqrt{\Delta p_{\text{Abgas}}} = x \cdot \sqrt{\Delta p_{\text{Sonde}}} \quad (3).$$

Da das Abgas eine pulsierende Geschwindigkeit aufweist, ist es wichtig, den dynamischen Druck schnell genug zu ermitteln und dies in die Mittelwertbildung einzubeziehen (Senda et al., 2005). Hier wurde eine Druckaufnahme mit einer Geschwindigkeit 1 kHz realisiert. Erfolgt eine Mittelwertbildung oder Dämpfung durch den experimentellen Aufbau schon bevor die Wurzeloperation durchgeführt wurde, ergeben sich besonders im Leerlauf erhebliche Missweisungen. Weiterhin ist darauf zu achten, dass die Leitungen zu den Sensoren so dimensioniert sind, dass keine Resonanzeffekte entstehen (Laurantzon, 2010). Idealerweise ist der Faktor  $x$  in Gleichung 3 gleich 1,0 und die Sonde arbeitet isokinetisch; aber auch andere nicht-isokinetische Einstellungen sind möglich. Ein entscheidender Vorteil dieses Aufbaus des Verdünnungstunnels besteht darin, dass die Sonde im Abgasstrom alle relevanten Prozessgrößen für die Regelung des Verdünnungstunnels ermitteln kann und somit keine Informationen über den Abgasstrom, z. B. aus dem Motorsteuergerät nötig sind.

## 4.2 Aldehyde und Ketone

Zur Bestimmung der Aldehyd- und Ketonkonzentrationen im Abgas wurde die DNPH-Methode eingesetzt. Dabei reagiert 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit den Aldehyden zu den entsprechenden Hydrazonen (4). Diese können dann mittels HPLC nachgewiesen und quantifiziert werden.



$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  = H oder Kohlenwasserstoffrest

Zur Probenahme wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt.

Das erste verwendet eine DNPH-Lösung, durch die das Abgas geleitet wird. Dieses Verfahren wurde für Motoren bis zur Emissionsklasse Euro II eingesetzt. Bei der Auswertung zeigte sich, dass das Acrolein bei DNPH-Überschuss ein Isomer bildet, das in der HPLC eine höhere Retentionszeit zeigt. Durch Einbeziehung des Isomers in die Auswertung konnten Missweisungen vermieden werden (Krahl et al. 1997).

Ab der Motorgeneration Euro III kamen DNPH-Kartuschen mit vorgeschalteten Kaliumiodid-Kartuschen zum Einsatz, da mit diesem Verfahren auch geringere Konzentrationen an Aldehyden und Ketonen in der Abgasmatrix nachgewiesen werden können. Dieses im Rahmen der vorliegenden Dissertation entwickelte Probenahmeverfahren ist in Anhang XIII beschrieben.

## 4.3 Ozonvorläufer

Zu den Ozonvorläufersubstanzen zählen neben den Aldehyden vor allem die Alkene und die Aromaten. Sie besitzen hohe Ozonbildungspotenziale.

Die Probenahme erfolgt über Probenahmebeutel, die bei der Beprobung von einzelnen stationären Punkten durch den Abgasdruck gefüllt werden oder mittels Unterdruck in einem Vakuumkoffer. Da die meisten der Ozonvorläufer nur im ppb-Bereich im Abgas vorhanden

sind, muss noch eine Anreicherung durchgeführt werden. Diese erfolgt durch Anreicherung in einem Absorptionsröhrchen und nachfolgende Thermodesorption. Da die Desorption über mehrere Minuten verläuft, ist nochmals eine Kryoanreicherungseinheit CP-4020 TCT (Thermal Desorption Cold Trap Injector) von der Firma Chrompack vor die Aufgabe auf die analytische Säule geschaltet. Eine genaue Beschreibung des eingesetzten Systems findet sich im Anhang I sowie in Krahl et al. (1997).

#### **4.4 Probenahme zur Mutagenitätsbestimmung**

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. med. Bünger (Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Institut der Ruhr-Universität Bochum) wurde die Mutagenität des Abgases seit 1996 untersucht. Die Probenahmen für die dazu notwendigen Ames-Tests, die von der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. med. Bünger durchgeführt wurden, erfolgten am vTI in Rahmen der vorliegenden Dissertation.

In Anlehnung an die VDI-Norm 3872 wurde eine Probenahmeeinrichtung aus dem Rohabgas aufgebaut. Im Gegensatz zur dem in der VDI-Norm beschriebenen Aufbau wurden jedoch weitgehend standardisierte Komponenten verwendet, die im Laborhandel erhältlich sind. Der Aufbau zur Probenahme ist in Abbildung 7 schematisch abgebildet.

Bei der Probenahme wird das Abgas über eine Sonde (3/8“-Edelstahlrohr) aus dem Abgas entnommen. An die Sonde ist mit einer Swagelok-Verschraubung ein Teflonschlauch angeschlossen, der das heiße Abgas in die Probenahmeapparatur leitet. Dieser Schlauch hat ein kontinuierliches Gefälle, so dass schon im Schlauch auftretendes Kondensat in den Kolben gespült wird. Zudem verhindert er, dass Schwingungen aus dem Abgassystem auf die Glasapparatur übertragen werden. Die eigentliche Probenahmeapparatur besteht aus einem Kolben, einem T-Stück und zwei Kühlern, auf dem ein Filterhalter aufgesetzt ist. Das T-Stück ist so gearbeitet, dass auch hier auftretendes Kondensat in den darunter liegenden Kolben abfließen kann. Über dem T-Stück ist zuerst ein Dimroth-Kühler und danach ein Intensivkühler angebracht. Die Kühler werden mit einem auf -18 °C temperierten Kühlmedium (Wasser/Glycerin) durchströmt, wobei das Kühlmedium zuerst in den Intensivkühler eingeleitet wird. Der Intensivkühler ist zudem mit einer Isolierung ausgestattet, damit das Kühlmedium nicht zusätzlich durch die Außenluft aufgewärmt wird. Der Dimroth-Kühler braucht diese Isolierung nicht, da hier die Außenluft nur mit dem an dieser Stelle noch heißen Abgas über die Glasaußenwand in Verbindung steht. Nach dem Intensivkühler wird das Abgas über zwei teflonbeschichtete Glasfaserfilter geleitet. Der Filterhalter besteht aus

Edelstahl und ist über einen ebenfalls aus Edelstahl bestehenden Adapter (Normschliff 27 / Kleinflasch KF40) auf den Intensivkühler aufgesetzt. Das Probevolumen, das von einer Vakuumpumpe durch Kühler und Filter gesogen wird, wird durch einen Massenflussregler bestimmt.

Im ESC-Test wird kontinuierlich über 26 Minuten von Minute 3 bis zum Ende des Tests mit einer konstanten Geschwindigkeit von 25 L/min beprobt. Diese Art der Beprobung wurde gewählt, um ein möglichst großes Probevolumen zu erzielen. Dabei wurde in Kauf genommen, dass, entgegen der vorgeschriebenen Beprobung für die limitierten Komponenten, auch transiente Phasen beprobt wurden und dadurch die Wichtung der einzelnen Betriebspunkte zu Gunsten der Schwachlastpunkte verschoben ist.

Während der Beprobung kondensiert ein Teil des im Verbrennungsprozess entstehenden Wassers und wird im Rundkolben aufgefangen. Ein weiterer Teil friert jedoch in den Kühlern aus. Dieser Teil wird nach dem Testlauf zusammen mit den an Kühlern anhaftenden Rußpartikeln mit einem Lösungsmittel ausgewaschen. Dazu wurde zuerst nach dem Auftauen der Kühler Dichlormethan verwendet, da es aus dem Kondensat leicht zu entfernen war. Im Laufe der Arbeiten wurde das Dichlormethan durch Methanol ersetzt, da das Methanol direkt nach der Probenahme das noch gefrorene Kondensat auswäscht und den Ruß besser in das Kondensat spült. Ein Volumen von 100 mL Methanol erwies sich für einen Spülvorgang als ausreichend.

Das Kondensat und die Filter, deren Belegung gravimetrisch bestimmt wird, werden bis zur weiteren Analyse bei -18 °C aufbewahrt.

## **4.5 Partikelgrößenverteilung und PAK**

Feinstaub und PAK gelten als physikalische und chemische Parameter zur Bewertung von Dieselmotoremissionen. Diese wurden bei Teilen der hier vorgestellten vergleichenden Messungen ebenfalls bestimmt. Messaufbau und Ergebnisse sind in den Arbeiten von Stein (2008), Ruschel (2010) und Schaak (2012) detailliert beschrieben. Die Probenahme für die PAK erfolgte bei diesen Arbeiten zusammen mit der Probenahme, die auch zur Bestimmung der Mutagenität (Kapitel 4.4.) eingesetzt wurde.



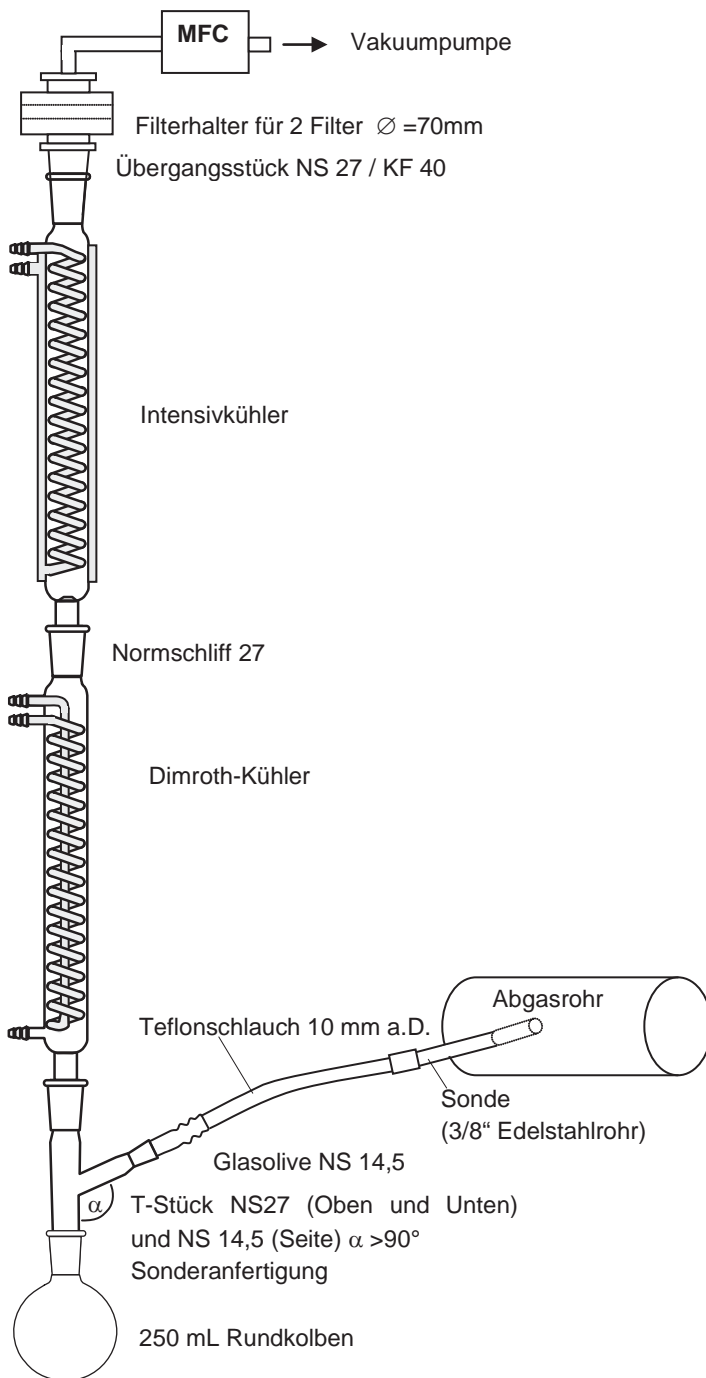


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Probenahme zur Mutagenitätsbestimmung

## **5 Zusammenfassende Darstellung der Emissionsmessungen aus der Zeit von 1996 bis 2011**

Um Umweltwirkungen durch die Nutzung von biogenen Kraftstoffen ermitteln zu können, wurden in einer Vielzahl an Messreihen die limitierten und nicht limitierten Emissionen bestimmt. Die Fragestellungen bei den einzelnen Messreihen unterschieden sich jedoch deutlich. So wurden Dieselkraftstoff und Biodiesel hinsichtlich des Ozonbildungspotenzials verglichen, der Einfluss von Kraftstoffgemischen aus Dieselkraftstoff und Biodiesel an unterschiedlichen Motorgenerationen bestimmt und verschiedene neue Kraftstoffe auf fossiler und biogener Basis miteinander verglichen.

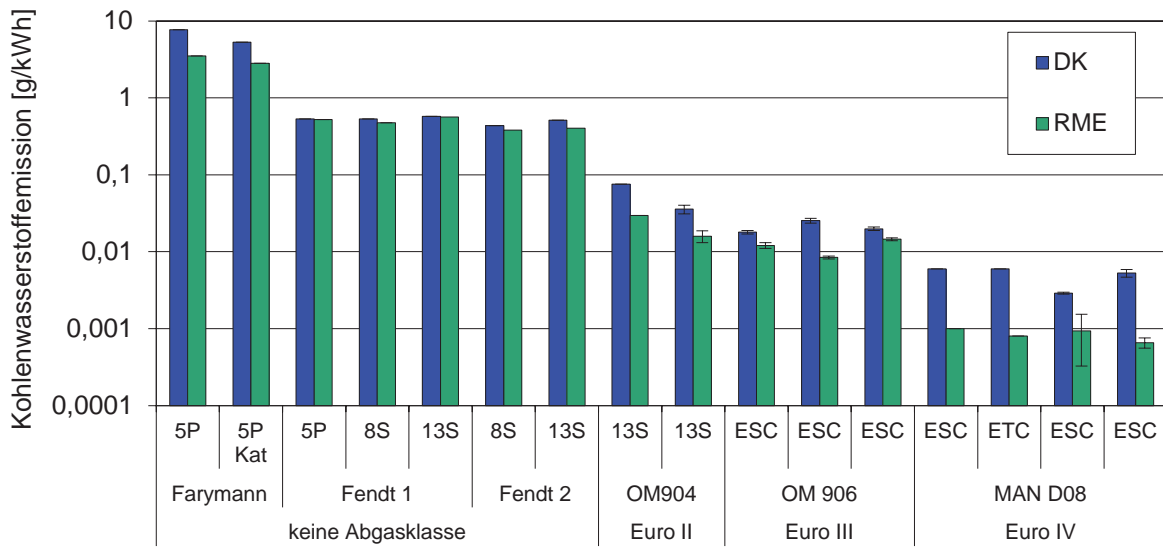
Aus der Vielzahl der daraus resultierenden Ergebnisse wird vorliegend ein Überblick über den direkten Vergleich von Dieselkraftstoff und Biodiesel gegeben, der Vergleich mit weiteren biogenen Kraftstoffen aufgezeigt und der Einfluss von Kraftstoffgemischen beschrieben.

### **5.1 Emissionsvergleich zwischen Dieselkraftstoff und Biodiesel**

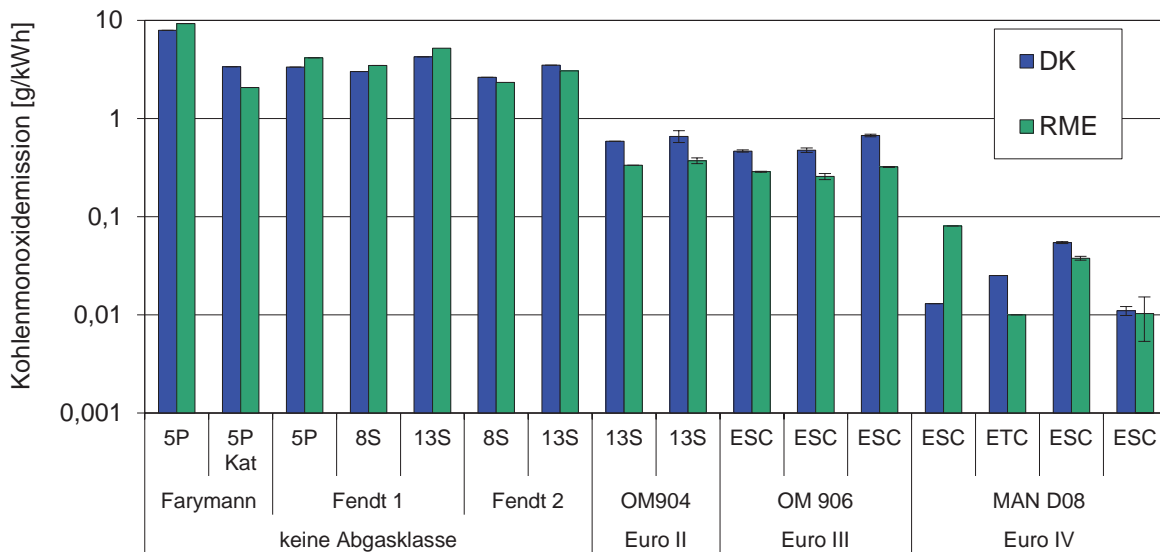
Bei allen Messreihen am vTI zur Bestimmung der Emissionen wurden Dieselkraftstoff und Biodiesel als Reinkraftstoffe verwendet. Sie wurden entweder direkt miteinander verglichen oder dienten bei der jeweiligen Fragestellung als Referenz für andere Kraftstoffe. Aus den Messreihen wurden 16 ausgewählt, um die Entwicklung der limitierten und nicht limitierten Emissionen für den Zeitraum von 1996 bis 2011 aufzuzeigen. Dabei kamen sechs Motoren zum Einsatz, die sich in ihrer Emissionsklasse unterschieden. Diese Motoren wurden entsprechend ihrer Emissionsklasse in unterschiedlichen Prüfzyklen betrieben.

Diese Messreihen sind in Anhängen I, II, V, VII, XI, XI und XII sowie in den jeweiligen Projektberichten (Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007) beschrieben.

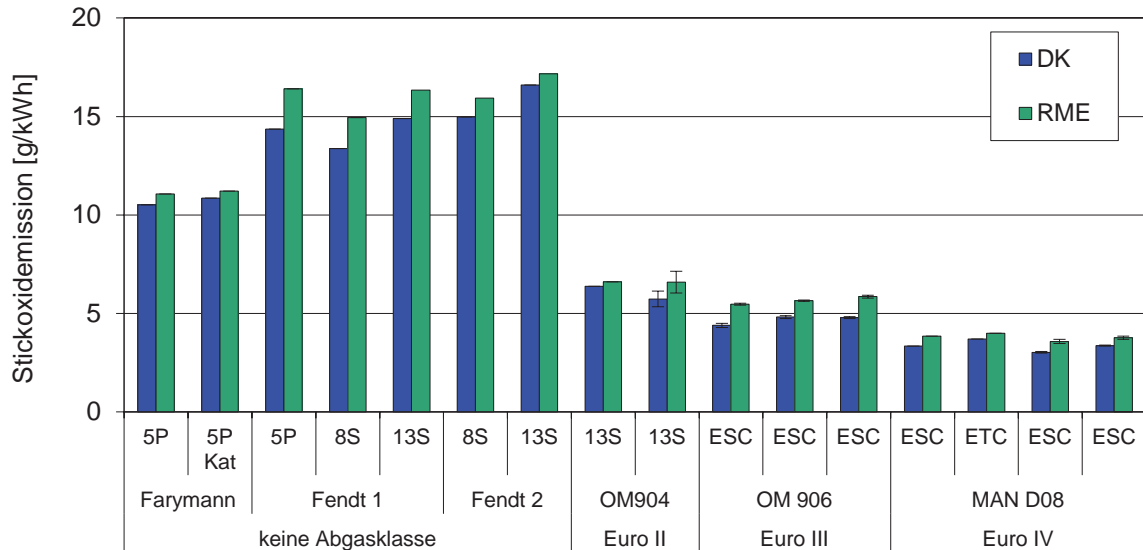
In Abbildung 8 bis Abbildung 11 sind die limitierten Emissionen aufgetragen. Die Emissionen nahmen über den Emissionsklassen zum Teil um mehr als Faktor 1000 ab. Damit die Werte für alle Emissionsklassen anschaulich dargestellt werden können, musste fast immer ein logarithmischer Maßstab gewählt werden. Nur die Stickoxidemissionen sind in der gleichen Größenordnung geblieben, so dass hier der lineare Maßstab ausreicht.



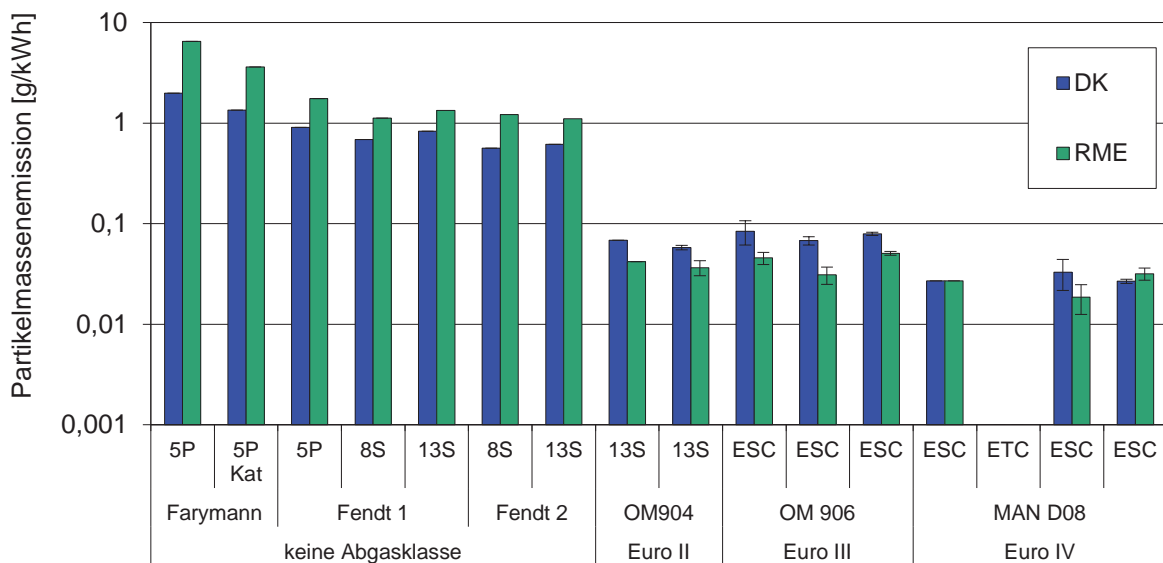
**Abbildung 8: Entwicklung der Kohlenwasserstoffemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)**



**Abbildung 9: Entwicklung der Kohlenmonoxidemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)**



**Abbildung 10: Entwicklung der Stickoxidemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)**



**Abbildung 11: Entwicklung der Partikelmassenemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)**

Die Kohlenwasserstoffemissionen zeigen bei allen Motoren einen Vorteil für Biodiesel. Insbesondere bei dem Euro IV-Motor fallen die Emissionen um bis zu 90 % geringer aus. Damit liegen die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe im Abgas im Bereich der Hintergrundkonzentration. Bei den Fendt-Schleppern ist hingegen der Unterschied zwischen den Kraftstoffen kaum zu erkennen.

Die Kohlenmonoxidemissionen zeigen ein nicht so einheitliches Bild. Bei dem Farymann-Motor und bei den getesteten Fendt-Schleppern ergaben sich zumeist höhere Kohlenmonoxidemissionen beim Einsatz von Biodiesel. Ab der Abgasstufe Euro II zeigt sich jedoch eine Abnahme der Kohlenmonoxidemission von bis zu 50 %. Insgesamt liegen auch hier die Konzentrationen von Kohlenmonoxid wie bei den Kohlenwasserstoffen auf einem sehr geringen Niveau.

Im Gegensatz zu allen anderen Emissionen verringerten sich die Stickoxidemissionen im Verlauf der Zeit nur in einem geringeren Maße. Sie blieben sie mit Dieselkraftstoff jeweils knapp unter den jeweiligen Grenzwerten. Durch den Einsatz von Biodiesel stiegen diese Emissionen um bis zu 20 % an. Dadurch wurde zumeist auch der jeweilige Grenzwert überstiegen.

Die Partikelmasseemissionen nahmen ebenfalls mit der Verschärfung der Abgasgesetzgebung ab. Bei dem Farymann-Motor und den Fendt-Schleppern erhöhte sich der Ausstoß an Partikelmasse. Bei den Motoren ab Euro II ergeben sich hingegen Vorteile von bis zu 50 % für Biodiesel.

Diese Ergebnisse gehen einher mit der Motorenentwicklung. Die Steuerung des Einspritzzeitpunkts und des Einspritzverlaufs konnten durch die Einführung elektronisch gesteuerter Einspritzdüsen und der kontinuierlichen Bereitstellung des Einspritzdrucks mittels der Common-Rail-Technologie von einer mechanischen Einspritzregelung auf eine Steuerung durch Kennfelder der elektronischen Motorsteuerung umgestellt werden. Auch haben sich die Einspritzdrücke über die hier getesteten Motorgenerationen auf 1600 bar erhöht. Dadurch konnten Einspritzdüsen mit kleinerem Lochdurchmesser eingesetzt werden. Dies führt zu einem verbesserten Sprühbild und einer besseren Verteilung des Kraftstoff/Luft-Gemisches und hat eine direkte Auswirkung auf die Entstehung der Schadstoffe im Dieselabgas. Zusätzlich kann eine Aufladung die Gemischbildung positiv beeinflussen.

Dieselruß entsteht vor allem in Zonen mit einem unterstöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnis von  $\lambda \approx 0,65$  und Temperaturen zwischen 1500 K und 1900 K (Greis et al., 2001). Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe entstehen ebenfalls in diesen fetten Zonen (Flynn et al., 1999). Bei Temperaturen oberhalb von 1300 K und einem Luftüberschuss wird der Ruß wieder oxidiert (Kent und Wagner, 1984 und Schubiger, 2001).

Durch die bessere Verteilung des Kraftstoffgemischs, ergeben sich weniger Zonen mit unterstöchiometrischem Luftverhältnis und somit ergeben sich geringere Emissionen an Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen.

Stickoxide werden im Dieselmotor zu 90 % nach der ZELDOVICH-Reaktion gebildet. Dabei wird bei Temperaturen oberhalb von 2000 K Stickstoff oxidiert (Fernando et al., 2006, Warnatz et al., 2001). Durch eine Absenkung der Verbrennungstemperatur, insbesondere in der Vorverbrennungsphase ist eine Absenkung der Stickoxidemissionen möglich (Flynn et al., 1999). Dies kann z.B. durch die Variation des Einspritzzeitpunktes erfolgen (Hoepke und Breuer, 2008).

Nach Garbe (2002), Cheng et al. (2002) und Matti Maricq (2011) wird durch den Einsatz von Biodiesel als Kraftstoff die Verbrennungstemperatur erhöht, so dass die Bildung von Stickoxiden zunimmt. Die in der Literatur diskutierten Gründe für die Zunahme der Stickoxide haben Hoeckman und Robbins (2012) zusammengefasst. So kann die geringere Kompressibilität des Biodiesels in PLD-Systemen zu einem früheren Einspritzzeitpunkt (Tat und van Gerpen, 2003) und damit verbunden zu einer höheren Verbrennungstemperatur führen (Bosch, 2004). Auch eine geringere Rußbildung bei Biodiesel gegenüber Dieselkraftstoff – bedingt durch den im Biodiesel vorhandenen Sauerstoff (Ullman et al., 1994) – kann zu einem geringeren Strahlungsverlust im Brennraum führen (Sun et al., 2010). Ebenfalls können mehr ungesättigte Kraftstoffkomponenten im Biodiesel den Brennverlauf und damit Verbrennungstemperatur erhöhen (Ban-Weiss et al., 2007). Eine höhere Cetanzahl bei Biodiesel verringert nach van Basshuysen und Schäfer (2004) die Verbrennungstemperatur. Hoeckman und Robbins (2012) kommen zu dem Schluss, dass nur eine Kombination der in der Literatur aufgeführten Theorien die Erhöhung der Stickoxidemissionen erklären kann. Im Gegensatz zur höheren lokalen Verbrennungstemperatur, die zu höherer Stickoxidbildung führt, nimmt die Abgastemperatur gleichzeitig ab (Schumacher et al., 1996, Usta, 2005, Hazar, 2009, Krahl et al., 2009). Schumacher et al. (1996) erklärten diesen Zusammenhang mit einem kürzeren Zündverzögerung, der den Zeitpunkt des maximalen Zylinderdrucks näher an den oberen Totpunkt rückt und damit einen besseren thermischen Wirkungsgrad erzielt.

Die geringeren Partikelmasseemissionen bei der Nutzung von Biodiesel können zu einer auf höhere lokale Verbrennungstemperaturen und damit eine vollständigeren Verbrennung zurückgeführt werden. Zum anderen berichten Ullman et al. (1994) und Nylund et al. (2005), dass bei sauerstoffhaltigen Kraftstoffen weniger Ethen und Ethin gebildet werden. Die als Ausgangsstoffe zur PAK und Partikelbildung gelten. Im Gegensatz zu Ullman et al. (1994) und Nylund et al. (2005) wurde im Rahmen dieser Dissertation eine höhere Ethen- und Ethinmission bei Biodiesel gegenüber Dieselkraftstoff nachgewiesen (Anhang I und II).

Die Emissionsdaten der Motoren ab Euro II zeigen die Zunahme der Stickoxidemissionen und die Abnahme der Partikelmasse-, Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen. Bei den älteren Motoren erhöht sich neben den Stickoxiden auch die Partikelmasse. Dieser Anstieg der Partikelmasse ist mit der Emission von unverbranntem Kraftstoff zu erklären. Da Biodiesel eine Siedelinie über 300 °C hat, kondensiert er im Gegensatz zum Dieselmotorkraftstoff, der nur zu etwa 10 % aus hochsiedenden Komponenten besteht, leichter auf den Partikeln.

Die Entwicklung nicht limitierter Abgaskomponenten ist in Abbildung 12 bis Abbildung 14 aufgezeigt. Aldehyde, Aromaten und Alkene gehören zu den nicht limitierten Abgaskomponenten. Sie sind Ozonvorläufersubstanzen, die unter Sonneneinstrahlung mit Stickoxiden bodennahes Ozon bilden können. Darüber hinaus besitzen einige Vertreter dieser Substanzklassen, wie z.B. Formaldehyd, auch noch toxisches und mutagenes Potenzial und sind daher als von der Umweltbehörde der USA als sogenannte Airtoxics eingestuft.

In den Abbildung 12 bis Abbildung 14 sind die Emissionen an Aldehyden, Alkenen und Aromaten der verschiedenen Motoren dargestellt. Die Emissionen dieser Abgaskomponenten nehmen analog zu den Kohlenwasserstoffemissionen deutlich ab. So waren die Alken- und Aromatenkonzentrationen ab Motoren der Emissionsklasse Euro III nahe der Bestimmungsgrenze und unterschieden sich nicht wesentlich von den Hintergrundkonzentrationen.

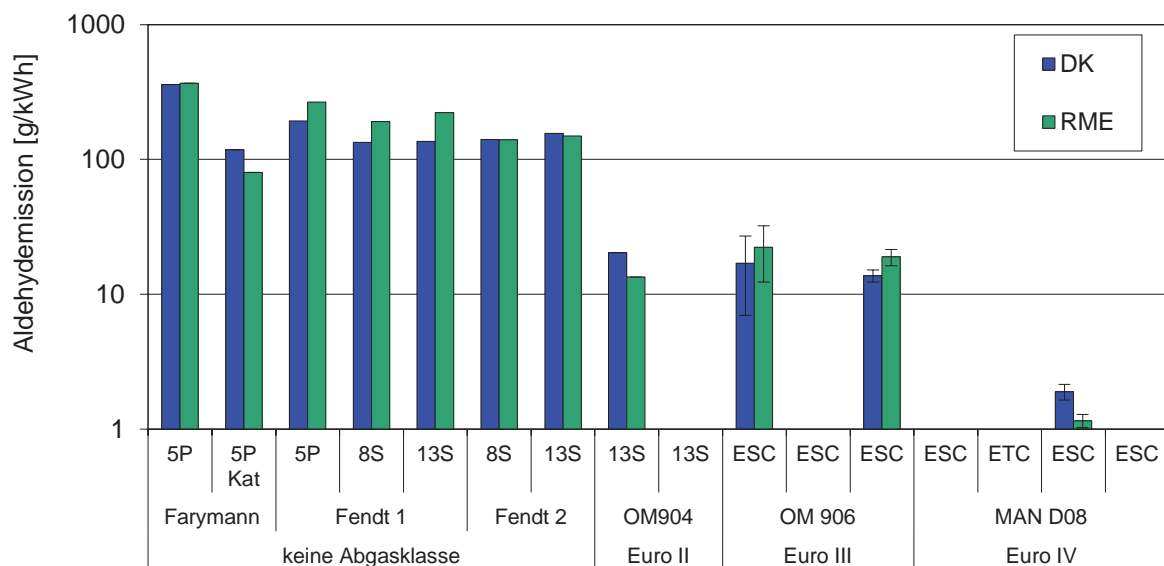


Abbildung 12: Entwicklung der Aldehydemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)



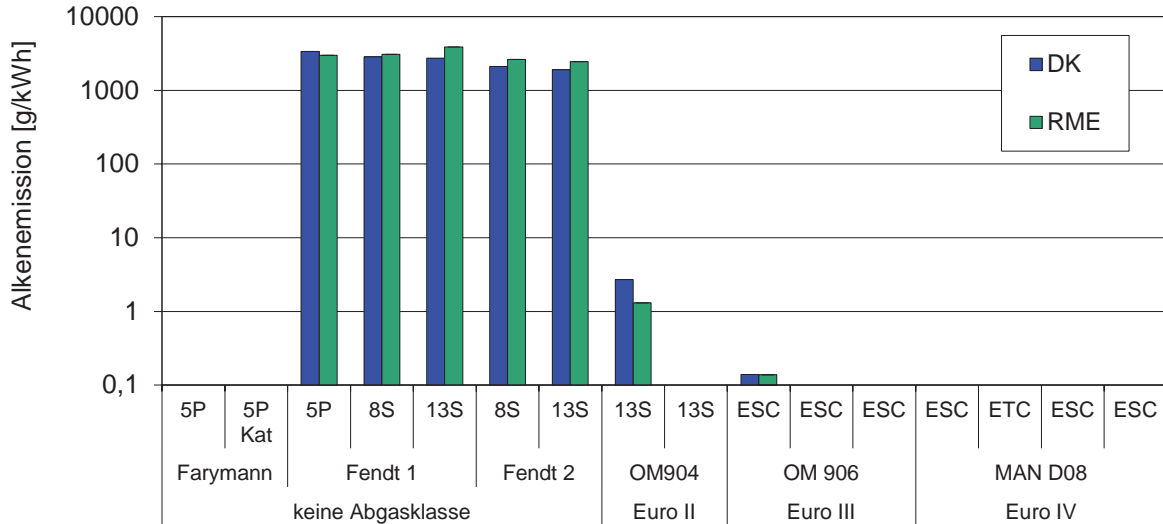


Abbildung 13: Entwicklung der Alkenemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)

Die Verwendung von Biodiesel erhöhte die Emissionen nur leicht. Nur der Euro II-Motor zeigte ein abweichendes Bild. Hier waren bei Biodiesel die Emissionen der Aldehyde, Alkene und Aromaten geringer als bei Dieselkraftstoff. Eine verstärkte Emission von Aldehyden wird auch von Battin-Leclerc (2008) theoretisch beschrieben und ebenfalls von Fontaras et al. (2009) und Yuan et al. (2009) in verschiedenen Testzyklen ermittelt.

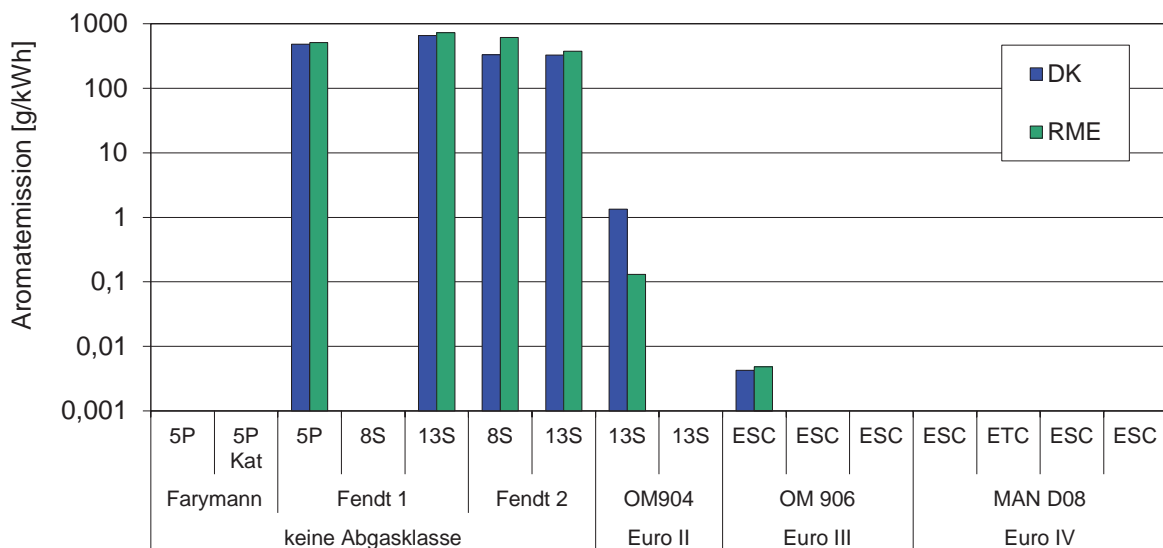
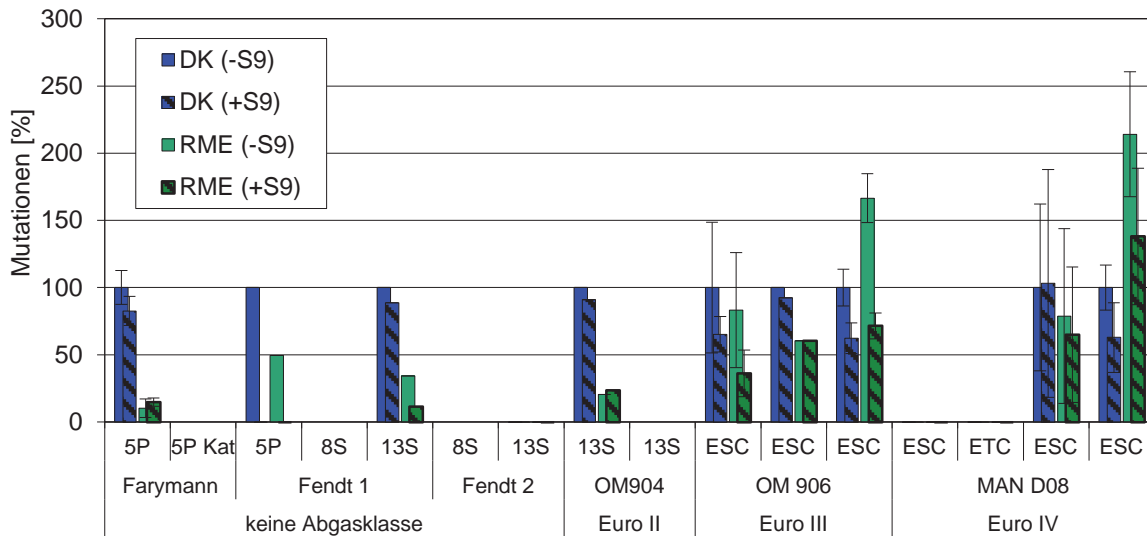


Abbildung 14: Entwicklung der Aromatenemissionen bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)

Abbildung 15 zeigt die Veränderung der Mutagenität des Partikulats von Biodiesel relativ zu fossilem Dieselmotorkraftstoff. Die Absolutwerte aus diesen Messungen können nicht direkt verglichen werden. Zum einen verfügen die eingesetzten Bakterien nicht immer über die gleichen Mutationsraten und zum anderen erfolgte die Sammlung des Materials sowohl aus verdünntem als auch aus unverdünntem Abgas nach unterschiedlichen Standards. Dadurch ist nur ein relativer Vergleich in einer Testreihe möglich. Als Trend kann jedoch eine eindeutige Absenkung des mutagenen Potenzials beobachtet werden. So erreichten die Mutationsraten bei Abgasproben des Euro IV-Motors nur noch das doppelte Niveau der spontanen Mutationsrate, wohingegen bei den Tests mit dem Farymann-Motor die Mutationsraten bei geringeren Beprobungszeiten um mehr als das Zehnfache höher waren.

Bei Vergleichsmessungen mit Motoren der Emissionsklasse Euro II und darunter war die Mutagenität des Partikulats bei Biodiesel deutlich geringer als bei Dieselmotorkraftstoff. Mit Einführung des Euro III-Motors nimmt das mutagene Potenzial des Abgases weiter ab, aber gleichzeitig verschiebt sich die relative Höhe der Mutagenität im Verlauf der Arbeiten mit dem Euro III-Motor zu Ungunsten von Biodiesel. Diese Tendenz kann durch die immer bessere Abstimmung der Motoren auf den Standard-Dieselmotorkraftstoff bedingt sein. Zudem hat der Schwefelgehalt im Dieselmotorkraftstoff immer weiter abgenommen. So waren bei den Farymann- und Fendt-Versuchen noch etwas über 200 ppm Schwefel im Kraftstoff enthalten. Beim OM 904 und bei der ersten Testreihe mit dem OM 906-Motor sank der Wert auf 41 ppm bzw. 35 ppm Schwefel im Dieselmotorkraftstoff. Bei den folgenden Versuchen wurde schwefelfreier Dieselmotorkraftstoff verwendet. Die Cetanzahl blieb dagegen bei allen Versuchskraftstoffen über der Zeit mit etwa 53 weitgehend konstant.

Da sich neben diesen Kraftstoffparametern auch die Kraftstoffzusammensetzung, die von den Grundölen und dem Raffinerieprozess abhängig ist, verändern kann, ist eine eindeutige Zuordnung dieser Tendenz nicht möglich.



**Abbildung 15:** Entwicklung des mutagenen Potenzials bezogen auf das jeweilige von fossilem Dieselkraftstoff (=100 %) bei unterschiedlichen Emissionsklassen (Datengrundlage: Rohdaten aus Munack et al., 2003, Munack et al., 2005a, Munack et al., 2005b, Krahl et al., 2007, Veröffentlichungen in Anhang I, II, V, VII, XI, XI und XII)

## 5.2 Mischkraftstoffe

Bei allen Kraftstoffmischungen ist zu hinterfragen, ob sich die Emissionen proportional zum Mischungsverhältnis ändern. Wenn dies nicht der Fall sein sollte, wäre bei günstigeren Emissionen die Entwicklung eines umweltfreundlicheren Kraftstoffs möglich, während bei erhöhten Emissionen bestimmte Mischungen zu vermeiden wären.

Zu diesem Thema wurden drei Projekte durchgeführt, in denen systematisch die Zusammensetzung des Kraftstoffs geändert wurde. Daneben wurden noch weitere Testreihen durchgeführt, in denen die Reinkraftstoffe mit einem in den USA favorisierten 20%igen Biodiesel-Blend (B20) verglichen wurden.

Zum Zeitpunkt des ersten Projekts lagen im Gegensatz zu den Schadstoffemissionen der reinen Kraftstoffe für RME-DK-Gemische kaum Daten vor.

Schumacher et al. (1993) berichten, dass sich bei einem Test mit fortschreitend 10%ig abgestuften Gemischen aus Sojaölmethylester (SME) und Dieselkraftstoff die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten linear über dem Mischungsverhältnis veränderten.

Des Weiteren berichten Schumacher et al. (1995), dass die gasförmigen limitierten Schadstoffe beim Betrieb von Stadtbussen mit einem Gemisch aus SME und DK (20/80) um 10 % abnahmen. Die emittierte Partikelmasse blieb bei diesem Test jedoch gleich.

Über nicht limitierte Abgaskomponenten bei Betrieb mit Kraftstoffmischungen war zu Projektbeginn nichts bekannt.

Ziel war es daher, die Emissionen eines direkteinspritzenden Dieselmotors zu bestimmen, der mit Mischungen aus RME und Dieselkraftstoff betrieben wurde. Im Einzelnen waren die gasförmigen limitierten Abgaskomponenten sowie die Rußzahl und der Kraftstoffverbrauch in 10%ig abgestuften RME-DK-Mischungen zu messen. Für Partikel, Aldehyde, Ketone, Lachgas und Benzol wurde eine 20%ige Abstufung der Mischung gewählt. Alle Untersuchungen wurden an einem Farymann-Versuchsmotor jeweils mit und ohne Oxidationskatalysator durchgeführt. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Versuchsmotor die relativen Emissions- und Verbrauchsänderungen von direkteinspritzenden Dieselmotoren in Abhängigkeit vom verwendeten Kraftstoff hinreichend repräsentativ abbildet (Krahl, 1993). In Ergänzung der Untersuchungen wurde u. a. zur  $\text{NO}_x$ -Bestimmung zusätzlich zur etablierten Messtechnik ein FTIR-Spektrometer erfolgreich erprobt.

Im Ergebnis der Abgasuntersuchungen ist festzustellen, dass sich die Emissionen der meisten Komponenten linear über dem Mischungsverhältnis änderten (Abbildung 16). Die für Reinkraftstoffe zuvor häufig festgestellten Trends wie z. B. der Anstieg der  $\text{NO}_x$ - und der Abfall der Ruß- und HC-Emissionen bei Verwendung von RME wurden auch bei Zumischung von RME bestätigt. (Anhang I und II)

Nichtlineares Verhalten trat bei der Partikelmasse und bei den Aldehyden auf. Bei letzteren beeinflusste der Katalysator das Bild darüber hinaus erheblich: Während mit Katalysator sich Vorteile für die reinen Kraftstoffe andeuteten, ergab sich ohne Katalysator kein eindeutiger Trend. (Anhang I und II)

In einem zweiten Projekt sollten die an dem Einzylinder-Motor erzielten Ergebnisse an einem zu diesem Zeitpunkt aktuellen Motor überprüft werden.

Die Versuche wurden mit einem direkteinspritzenden Motor des Typs Mercedes Benz (OM 904 LA) durchgeführt, der im 13-Stufen-Test (ECE-R 49) betrieben wurde.

Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen zum Emissionsverhalten verschiedener Mischungen von RME und DK zu gewinnen. Dazu wurden die Reinkraftstoffe und Mischungen von Dieselkraftstoff mit 25 %, 50 %, und 75 % RME untersucht.

Die Emissionen der Mischungen änderten sich weitgehend linear mit dem Anteil von RME im DK (Abbildung 17). Nur bei der Partikelmasse war dieser Trend – wohl aufgrund einer

geringeren Versuchsanzahl - nicht deutlich ausgeprägt. Diese Versuchsreihe ist in Anhang XI beschrieben.

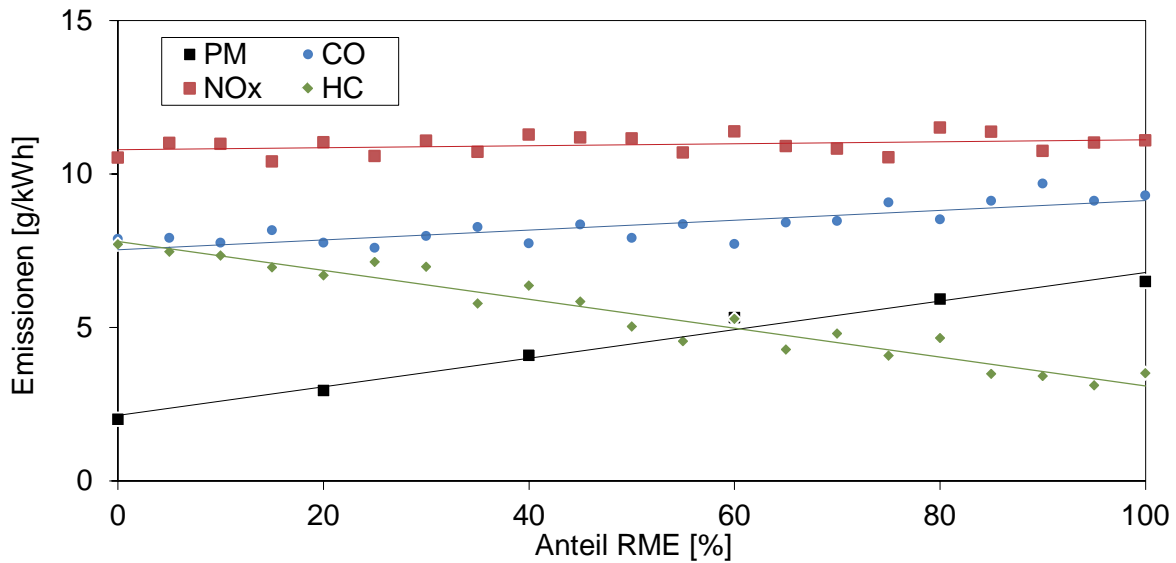


Abbildung 16: Spezifische Emissionen limitierter Abgaskomponenten bei unterschiedlichen Biodiesel/Dieselmotorkraftstoff-Mischungen (Farymann, 5-Punkte-Test, Datengrundlage: Rohdaten aus Veröffentlichungen in Anhang I und II)

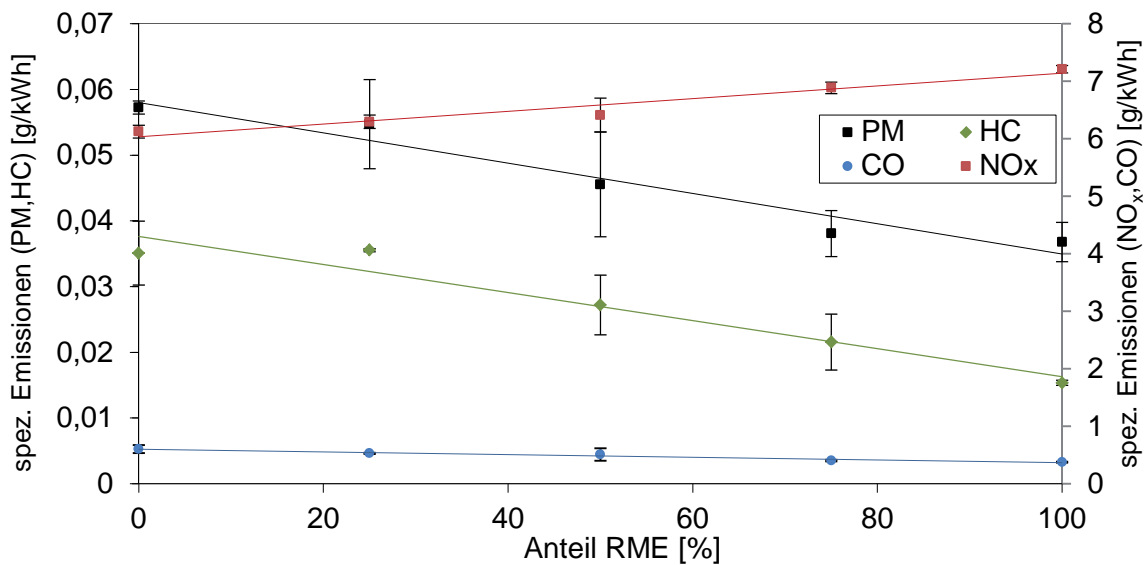


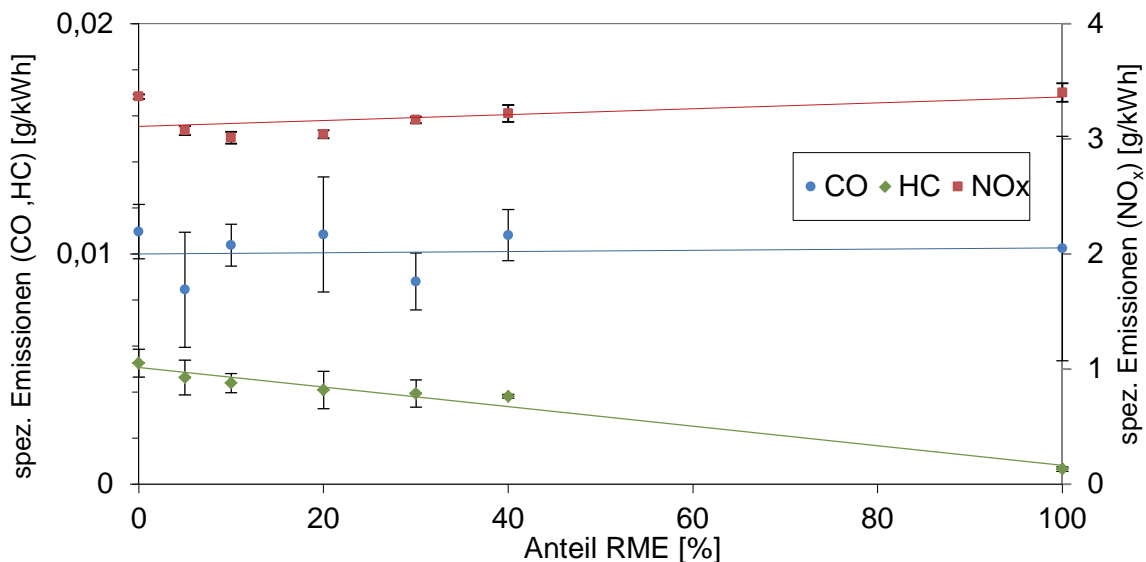
Abbildung 17: Spezifische Emissionen limitierter Abgaskomponenten bei unterschiedlichen Biodiesel-/Dieselmotorkraftstoff-Mischungen (OM 904, 13-Stufen-Test, Datengrundlage: Rohdaten aus Veröffentlichung in Anhang XI)

Aufgabenstellung der dritten Versuchsreihe war es, neben zwei verschiedenen Referenz-Dieselmotorkraftstoffen fünf Biodieselblends mit bis zu 40 Prozent Biodieselanteil hinsichtlich

ihres Abgasverhaltens beim Einsatz eines Euro IV-Nutzfahrzeugmotors mit Common-Rail-Einspritzung zu testen. Dabei standen die Mutagenitätsuntersuchungen im Fokus.

Im stationären ESC-Test wurden die limitierten Abgaskomponenten und die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Partikelmasse wurde nicht in die endgültige Auswertung einbezogen, da sie durch Verunreinigung der Verdünnungsluft sehr fehlerbehaftet war. Partikulat und Kondensat zur Mutagenitätsbestimmung wurde im transienten ETC-Test gewonnen. Die Aldehydemissionen wurden ebenfalls im ETC-Test gemessen.

Die Mischungen von Dieselmotorkraftstoff und RME verhielten sich hinsichtlich ihrer limitierten Emissionen tendenziell linear. Bei den Stickoxiden zeigte sich jedoch eine minimale Absenkung bei 10 % RME (Abbildung 18). Die Mutagenität des Abgases zeigt dagegen ein Maximum bei einem 20%igen Biodieselanteil (Anhang VI).



**Abbildung 18: Spezifische Emissionen limitierter gasförmiger Abgaskomponenten bei unterschiedlichen Biodiesel-/Dieselmotorkraftstoff-Mischungen (MAN D08, ESC-Test, Datengrundlage: Rohdaten aus Veröffentlichung in Anhang VI)**

Neben den drei Messreihen mit unterschiedlichen Blends wurden weitere Vergleiche mit B20-Blends vorgenommen. Sie sind im Anhang V und VI beschrieben. Hier zeigten sich bei den limitierten Abgaskomponenten keine oder nur geringe Abweichungen von einem proportionalen Verhalten. Die Mutagenität dieser B20-Blends war jedoch bei allen Tests erhöht.

## 6 Literaturverzeichnis

- Anderson, L. G. (2012). Effects of Biodiesel Fuels Use on Vehicle Emissions, Journal of Sustainable Energy & Environment 3: 35-47
- Aral (2012) Aralforschung - Kraftstoffe - Dieselkraftstoffe – Eigenschaften. online <<http://www.aral.de/aral/sectiongenericarticle.do?categoryId=4000064&contentId=56443>> zitiert am 27.10.2012
- Ban-Weiss, G.A., Chen, J.Y., Buchholz, B.A., Dibble, R.W. (2007). A numerical investigation into the anomalous slight NO<sub>x</sub> increase when burning biodiesel; A new (old) theory. Fuel Processing Technology, 88: 659-667
- Batel, W., Graef, M., Meier, G.-J., Möller, R., Schoedder, F. (1980) Pflanzenöle für die Kraftstoff- und Energieversorgung Sonderdruck aus Grundlagen der Landtechnik Bd. 30 Nr. 2, S. 40-51
- Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 440-498
- Bello, A., Torres, J., Herrera, J., Sarmiento, J. (2000) Effect of the diesel properties on the emissions of particulate matter. SAE Technical Paper Series 2000-01-2888
- Bensmann, M (2005) Treibstoffe für Europa, neue energie, Heft 11, 36-45
- Bickert, C. (2007) Titelthema Biokraftstoffe: Wer stellt was her?, DLG-Mitteilungen 2/2007, 18-20
- Bosch (2004) Dieselmotor-Management. 4. Auflage, Vieweg-Verlag, Wiesbaden
- Bouche, T., Hinz, M., Hieber, D., Tschöke, H. (1997) Einfluß verschiedener Pflanzenöleigenschaften auf Verbrennung und Schadstoffbildung in einem direkt-einspritzenden Dieselmotor. Motortechnische Zeitschrift, 58: 148-154
- BMELV (2012a), Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Tabelle 102, online <http://berichte.bmelv-statistik.de/SJT-3072200-0000.pdf> zitiert am 30.06.2012
- BMELV (2012b), Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Tabelle 307, online <http://berichte.bmelv-statistik.de/SJT-4080300-0000.pdf> zitiert am 30.06.2012
- Braig, S. (2010) Grüne Energie um jeden Preis, SWR, 2010, online: <http://www.swr.de/hunger/laender/brasilien/biokraftstoffe/-/id=6756254/nid=6756254/did=6937838/1luaxxg/index.html> zitiert am 27.10.2012
- Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (2011a) Amtliche Mineralöldaten online: [http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel\\_rohoel/amtliche\\_mineraloeldaten/index.html](http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel_rohoel/amtliche_mineraloeldaten/index.html) zitiert am 30.03.2012





Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (2011b) Amtliche Mineralöldaten online: [http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel\\_rohoel/amtliche\\_mineraloeldaten/2011/dezember.xls](http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel_rohoel/amtliche_mineraloeldaten/2011/dezember.xls) zitiert am 17.07.2012

Bünger, J., Krahl, J., **Schröder, O.**, Schmidt, L., Westphal, G.A. (2012) Potential hazards associated with combustion of bio-derived versus petroleum-derived diesel fuel. Crit Rev Toxicol 42(9), 732-750

CEC (2009) Reference Fuels Manual

Chavanne, C.G. Belgian Patent 422,877, Aug. 31, 1937

Chavanne, G. Sur un mode d'utilisation possible de l'huile de palme à la fabrication d'un carburant lourd (A method of possible utilization of palm oil for the manufacture of a heavy fuel). Bull. Soc. Chim., 10, 52-58 (1943). Chem. Abstr., 38, 21839 (1944)

Cheng, A.S., Dibble, R.W., Buchholz, B.A. (2002). The effect of oxygenates on diesel engine particulate matter. SAE 2002-01-1705

Deutscher Bundestag (2006) Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerlicher Vorschriften (Biokraftstoffquotengesetz - BioKraftQuG)

Deutscher Bundestag (2011) Energiesteuergesetz vom 15. Juli 2006 (BGBl. I S. 1534; 2008 I S. 660; 1007), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 1. März 2011 (BGBl. I S. 282) geändert worden ist (EnergieStG)

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

Europäische Gemeinschaft (1992) Europäische Regelung Nr. 49: Einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Motoren mit Selbstzündung und der mit einem Motor mit Selbstzündung ausgerüsteten Fahrzeuge hinsichtlich der Emission von Schadstoffen aus dem Motor

Europäische Union (1999), RICHTLINIE 1999/96/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

Europäische Union (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



- Europäische Kommission (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; Amtsblatt der Europäischen Union L 167/1
- Fernando, S., Hall, C., Jha, S. (2006) NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. *Energy & Fuels* 20(1):376-382
- Flynn, P.F., Durett, R.P., Hunter, G.L., zur Loye, A.O., Akinyemi, O.C., Dec, J.E., Westerbrook C.K. (1999). Diesel Combustion: an Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, and Empirical Validation. SAE paper 1999-01-0509
- Fontaras, G., Karavalakis, G., Kousoulidou, M., Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., Samaras, Z. (2009) Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. *Fuel* 88, 1608 - 1617
- Gairing, M., Schäfer, A., Naber, D., Lange, W. W., Graupner, O., Stradling, R. (1997) Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *Motortechnische Zeitschrift (MTZ)* 58(9): 528-536
- Garbe, T. (2002) Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Universität Hannover, 144 S
- Greim, H., Hillesheim, W., Esch, H., Höke, H., Zwirner-Baier, I. (2003) Endbericht zum Forschungsvorhaben „Vergleich der Wirkungseigenschaften und der Wirkungsstärke von Dieselmotorabgasen der 1960er Jahre und heute“ Institut für Toxikologie und Umwelthygiene Technische Universität München
- Greis, A., Becker, M., Rohs, H. (2001). Quasidimensionales Rußemissionsmodell für das FVV GPA-Rechenprogramm. FVV-Vorhaben Nr. 736, Abschlussbericht, Aachen
- Hazar, H. (2009) Effects of biodiesel on a low heat loss diesel engine. *Renewable Energy* 34: 1533–1537
- Hoekman, S. K. and C. Robbins (2012) Review of the effects of biodiesel on NO<sub>x</sub> emissions. *Fuel Processing Technology* 96: 237-249
- Hoepke E, und Breuer S (2008) *Nutzfahrzeugtechnik* 5. Auflage, Vieweg und Teubner Verlag, Wiesbaden, S. 347ff
- IARC (2012) Diesel engine exhaust carcinogenic, Press release N° 213, 12 June 2012

- IFEU (2010) Fortschreibung und Erweiterung "Daten- und Rechenmodell: Energieverbrauch und Schadstoffemissionen des motorisierten Verkehrs in Deutschland 1960-2030 (TREMODO, Version 5) Endbericht, online: [http://www.ifeu.de/verkehrundumwelt/pdf/IFEU%282010%29\\_TREMODO\\_%20Endbericht\\_FKZ%203707%20100326.pdf](http://www.ifeu.de/verkehrundumwelt/pdf/IFEU%282010%29_TREMODO_%20Endbericht_FKZ%203707%20100326.pdf) zitiert am 9.12.2011
- ISO (1992) ISO 8178, Part 4, Reciprocating internal combustion engines – Exhaust emission measurement, Part 4: Test cycles for different engine applications
- ISO (2002) ISO 16183, Heavy-duty engine – Measurement of gaseous emissions from raw exhaust gas and of particulate emissions using partial flow dilution systems under transient test conditions, 64 S
- Kant, P., Wu, S. (2011) The Extraordinary Collapse of Jatropha as a Global Biofuel, *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 7114–7115
- Kent, J., Wagner, H. (1984). Why Do Diffusion Flames Emit Smoke? *Combustion Science and Technology* 41, 245 – 269
- Krahl, J., Vellguth, G., Munack, A. (1993) Vergleichende Untersuchungen von Leistung, Verbrauch und Emissionen der verschiedenen Motorkonzepte - Abschlußbericht zum „Erweiterten Versuchsvorhaben mit Rapsölmotoren des Landes Niedersachsen“, Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 147 S
- Krahl, J., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Neunert, M., Prieger, K., Schütt, C., **Schröder, O.** (1997) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Schaffung von Voraussetzungen zur vergleichenden Abschätzung der Ozonbildungspotentiale von Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester". Braunschweig: FAL, 193 S
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., **Schröder, O.**, (2007) Abschlussbericht zum Versuchsreihe „Untersuchungen von Dieselkraftstoffen, RME und deren Mischungen hinsichtlich ihrer Emissionen“ Braunschweig, Coburg: 50 S
- Krahl, J., Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., **Schröder, O.**, (2012) Einsatz von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt in einem Motor mit SCR-Abgasnachbehandlung. In FAD (2012) 10.FAD-Konferenz Herausforderung-Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren. 7.11.-8.11.2012, Dresden: 129-140
- Lapuerta, M., Armas, O., Gómez, A. (2003) Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Science and Technology* 37:369-381
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science* 34(2): 198-223
- Laurantzon F (2010) Flow Measuring Techniques in Steady and Pulsating Compressible Flows, Technical Reports from Royal Institute of Technology, KTH Mechanics, Stockholm, Sweden



- Matti Maricq, M. (2011). Physical and chemical comparison of soot in hydrocarbon and biodiesel fuel diffusion flames: A study of model and commercial fuels. *Combust. Flame*, 158, 105-116
- Milke, T. (2012) Global Supply, Demand and Price Outlook for Vegetable Oils - Especially Palm Oil, Paper at the POC 2012, online: <http://www.pocmalaysia.com/shared/files/Thomas%20Mielke.pdf> zitiert am 27.10.2012
- Munack, A., **Schröder, O.**, Stein, H., Krahl, J., Bünger, J. (2003) Abschlussbericht des Forschungsvorhabens „Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK“. Braunschweig: FAL, 94 p, Landbauforsch Völkenrode SH 252
- Munack, A., Capan, E., Herbst, L., Kaufmann, A., **Schröder, O.**, Stein, H., Krahl, J., Tschöke, H., Heinze, H.-E., Patze, U. (2005a) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Pilotstudie zur Definition eines Referenzkraftstoffs für Pflanzenölmethylester". Braunschweig, Coburg und Magdeburg: 95 S
- Munack, A., Herbst, L., Kaufmann, A., Ruschel, Y., **Schröder, O.**, Krahl, J., Bünger, J. (2005b) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieselmotorkraftstoff und fossilem Dieselmotorkraftstoff mit Rapsölmethylester“. Braunschweig, Coburg und Göttingen: 48 S
- Neste Oil (2012) NExBTL Renewable Diesel, Product information, online: [http://www.nesteoil.com/binary.asp?GUID=542AF06E-FD19-4BC3-9159-28F3B390BA2E&ei=mA-RUJ-sNdDhtQbWnIHACQ&usg=AFQjCNEdmvqQMayciKfusl7\\_Y5st9DCU2Q&cad=rja](http://www.nesteoil.com/binary.asp?GUID=542AF06E-FD19-4BC3-9159-28F3B390BA2E&ei=mA-RUJ-sNdDhtQbWnIHACQ&usg=AFQjCNEdmvqQMayciKfusl7_Y5st9DCU2Q&cad=rja) zitiert am 19.10.2012
- 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 Annex XXVI Final Report. Online: [http://www.iea-amf.vtt.fi/pdf/annex26report\\_final.pdf](http://www.iea-amf.vtt.fi/pdf/annex26report_final.pdf) zitiert am 12.11.2012
- OVID (2012) Rapsöl in Deutschland weiterhin Nummer 1, Raps 3/2012, 70
- Pitz, W. J., Mueller, C. J. (2011) Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 37(3): 330-350
- Remmele, E., Stotz, K., Witzelsperger, J., Gassner, T. (2007). Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung, *Berichte aus dem TFZ*, 12
- Ruschel, Y. (2010) Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselmotorkraftstoffen, Dissertation, TU Braunschweig
- Schaak, J. (2012) Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, Dissertation, TU Braunschweig



- Schreiner A. (2007) Konstruktion eines Mini-Verdünnungstunnels für dieselmotorische Abgase, Diplomarbeit, Fachhochschule Coburg
- Schubiger, R. (2001). Untersuchungen zur Rußbildung und -oxidation in der dieselmotorischen Verbrennung: Thermodynamische Kenngrößen, Verbrennungsanalyse und Mehrfarbenendoskopie. Dissertation, ETH Zürich
- Schuh, H. (2012a) Stoppt den Bio-Wahnsinn, DIE ZEIT, 26.7.2012 Nr.31 online: <http://www.zeit.de/2012/31/N-Bioenergie> zitiert am 13.10.2012
- Schuh, H. (2012b) Die Hungertreiber, DIE ZEIT, 23.8.2012 Nr.35 online: <http://www.zeit.de/2012/35/Oekologie-Biosprit-Lobby-Subvention> zitiert am 13.10.2012
- Schumacher, L.G., Borgelt, S.C., Hires, W.G. (1993) Soydiesel/Petroleum Blend Research. Agricultural Engineering Department, University of Missouri, Columbia, An ASAE Meeting presentation, Paper No. 936523
- Schumacher, L.G., Russel, M.D., Weber, J.A., Krahl, J. (1995) Maintenance, repair, engine exhaust emissions associated with biodiesel fueling of urban buses, ASAE-Paper 956736, 1-10
- Schumacher, L.G., Borgelt, S.C., Fosseen, D., Goetz, W., Hires W.G. (1996) Heavyduty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/diesel fuel blends. Bioresource Technology 57: 31-36
- Senda, J., Adachi, M., Asano, I., Nakamura, H. (2005). Analysis of pulsating flow measurement of engine exhaust by a Pitot tube flowmeter, International Journal of Engine Research 6(1): 85-93
- Stein, H. (2008), Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen, Dissertation, TU Braunschweig
- Sun, J., Caton, J.A., Jacobs, T.J. (2010) Oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fuelled diesel engines. Progress in Energy and Combustion Science 36(6): 677-695
- Syassen, O., Hackbarth, U., Prieger, K., Fiedler, H., Bünger, J., **Schröder, O.**, Munack, A., Krahl, J. (1998) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "NO<sub>x</sub>-Reduzierung durch Einsatz von Biodiesel". Braunschweig: FAL, 111 S
- Syassen, O., Bünger, J., Dietrich, F., Krahl, J., Mousan, B., Munack, A., **Schröder, O.**, Schulze, L., Stein, H., Tschöke, H. (2001) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Optimierung eines modernen Dieselmotors auf den Betrieb mit Biodiesel". Braunschweig und Magdeburg: 122 S
- Tat, M.E., Van Gerpen, J.H. (2003) Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing. NREL/SR-510-31462. Online <<http://www.nrel.gov/docs/fy03osti/31462.pdf>> zitiert am 03.11.2012



- taz, (2012) Sonnendiesel im Schatten, taz am 12.9.2011 online: <http://www.taz.de/!77950/> zitiert am 10.8.2012
- Trechow, P. (2012) Biokraftstoffe sind nicht die Sündenböcke, VDI-nachrichten vom 9.3.2012, online: <http://www.vdi-nachrichten.com/artikel/Biokraftstoffe-sind-nicht-die-Suendenboecke/57691/2> zitiert am 23.7. 2012
- UFOP (2009), Biodiesel & Co. Auszüge aus dem UFOP-Bericht 2008/2009, S.11 online: [www.ufop.de/files/8513/3879/6230/RZ\\_UFOP\\_0794\\_Biodiesel\\_D.pdf](http://www.ufop.de/files/8513/3879/6230/RZ_UFOP_0794_Biodiesel_D.pdf) zitiert am 10.6.2012
- Ullman, T.L., Spreen, K.B., Mason, R.L. (1994) Effects of Cetane Number, Cetane Improver, Aromatics, and Oxygenates on 1994 Heavy-Duty Diesel Engine Emissions. SAE techn Paper 941020
- Unesco (2009), Biokraftstoffe - die Folgen für Mensch und Umwelt online: <http://www.unesco.de/3680.html> zitiert am 27.10.2012
- Usta, N. (2005) An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester. Energy Conversion and Management 46: 2373–2386
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2004) Lexikon Motorentchnik - Der Verbrennungsmotor von A-Z. Vieweg-Verlag, Wiesbaden
- Vellguth, G. (1983) Performance of Vegetable Oils and their Monoesters as Fuels for Diesel Engines. SAE Technical Paper 931358
- Vellguth, G. (1988). Pflanzenöl als Dieselmotorkraftstoff-Substitut, Landbauforschung Völkenrode 38(1): 12-16
- 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
- Welschof, G. (1981) Der Ackerschlepper - Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407, 11- 17
- Wikipedia, (2012) Choren Industries online [http://de.wikipedia.org/wiki/Choren\\_Industries](http://de.wikipedia.org/wiki/Choren_Industries) zitiert am 2.9.2012
- Yuan, C.S., Lin, Y.C., Tsai, C.H., Wu, C.C., Lin, Y.S. (2009). Reducing carbonyl emissions from a heavy-duty diesel engine at US transient cycle test by use of paraffinic/biodiesel blends. Atmospheric Environment 43, S. 6175 – 6181



## Anhang

Der folgende Anhang enthält die einzelnen Publikationen dieser kumulativen Dissertation. In Tabelle 3 sind diese Publikationen mit dem entsprechenden Anteil zu dieser Dissertation aufgeführt.

Tabelle 3: Publikationen der kumulativen Dissertation und Anteil an den Arbeiten

Anhang	Publikation	Anteil an den Arbeiten
I	<b>Schröder O</b> , Krahl J, Munack A, Bünge J (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Technical Paper 1999-01-3561: 1-11	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydeemissionen</li> <li>- Auswerten der Messdaten für Alken- und Aromatenemissionen und Berechnung des Ozonbildungspotenzials</li> <li>- Auswerten der Messdaten zur Partikelgrößenverteilung</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Messungen zu Kraftstoffgemischen</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
II	Krahl J, Munack A, <b>Schröder O</b> , Bünge J, Bahadir M (2003) Environmental and health impacts due to biodiesel exhaust gas. Fresenius Envir Bull 11(10b):823-828	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydeemissionen</li> <li>- Auswerten der Messdaten für Alken- und Aromatenemissionen und Berechnung des Ozonbildungspotenzials</li> <li>- Auswerten der Messdaten zur Partikelgrößenverteilung</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Messungen zu Kraftstoffgemischen</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
III	Krahl J, Bünge J, Munack A, Bahadir M, <b>Schröder O</b> , Stein H, Dutz M (2003) Biodiesel and Swedish low sulfur Diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern Diesel engines. Fresenius Envir Bull 12(6):640-647	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten sowie der Aldehyde, Alkene und Aromaten</li> <li>- Auswerten der Messdaten für die Partikelgrößenverteilung</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität</li> </ul>
IV	Krahl J, Munack A, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Bünge J (2007) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. 7 p SAE Technical Paper 2007-01-4042	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>



V	Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Bünger J (2007) Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects. Clean 35(5):417-426	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens (Kapitel 2.1)</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten am OM 906 (Kapitel 3.1)</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am OM 906 (Kapitel 3.1)</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse für den Versuchsmotor OM 906</li> </ul>
VI	<b>Schröder O</b> , Bünger J, Munack A, Knothe G, Krahl J (2013) Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. Fuel 103: 414-420, online: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050">http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050</a>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption der Prüfstände auf die Versuchsmotoren OM 906 und MAN D08 sowie Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten am OM 906 und MAN D08</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am OM 906 und MAN D08</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
VII	Munack A, Krahl J, Wilharm T, Ruschel Y, Schaak J, <b>Schröder O</b> , Schmidt L (2009) Emissionsprüfung synthetischer Dieselmotoren. Landbauforsch 59(4):345-356	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor MAN D08 und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen</li> </ul>
VIII	Krahl J, Knothe G, Munack A, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> , Westphal GA, Bünger J (2009) Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. Fuel 88:1064-1069	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
IX	Krahl J, Munack A, Ruschel Y, <b>Schröder O</b> (2010) 500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine. SAE Int J Fuels Lubric 3(2):982-994	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor MAN D08 und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten und der Aldehyde</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am MAN D08</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>

X	<p>Munack A, Bittner P, Schönfeld H, <b>Schröder O</b>, Semmler J, Speckmann H, Stein H, Timrott C, Krahl J (2003) Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors. Braunschweig: FAL, Landbauforsch Völkenrode SH 257, 76 Seiten</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Beschreibung des Messverfahrens, sowie Aufbau und Anpassung der Laborsensoren (Kapitel 3 und 4)</li> <li>- Auswertung der Labormessungen (Kapitel 5)</li> <li>- Auswertung der Praxisdaten und Durchführung der Überprüfung der Praxisdaten mittels IR-Messungen (Kapitel 6.3 und 6.4)</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
XI	<p>Munack A, Capan E, <b>Schröder O</b>, Stein H, Krahl J (2003) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieseldieselkraftstoff auf limitierte Emissionen". Braunschweig: FAL, 37 Seiten</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten</li> <li>- Interpretation der Ergebnisse</li> </ul>
XII	<p>Munack A, Pabst C, Schaak J, Schmidt L, <b>Schröder O</b>, Krahl J, Bünger J (2010) Fuel and technology alternatives for buses - measurements with NExBTL and Jatropa oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine: research project report. Braunschweig: vTI, 61 Seiten</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf die Versuchsmotoren OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau und Messung der limitierten Abgaskomponenten</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen</li> </ul>
XIII	<p><b>Schröder O</b>, Munack A, Schaak J, Pabst C, Schmidt L, Bünger J, Krahl J (2012) Emissions from diesel engines using fatty acid methyl esters from different vegetable oils as blends and pure fuel. Journal of Physics: Conference Series 364: 012017</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adaption des Prüfstandes auf die Versuchsmotoren OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens</li> <li>- Aufbau und Messung der limitierten Abgaskomponenten</li> <li>- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität</li> <li>- Erstellung der analytischen Methode zur Messung der Aldehydemissionen</li> <li>- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen</li> </ul>





# Anhang I

**O. Schröder, J. Krahl, A. Munack, J. Bünger J**

Environmental and health effects caused by the use of biodiesel

SAE Technical Paper 1999-01-3561, 1999

## Anteil an der Veröffentlichung

- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydeemissionen
- Auswerten der Messdaten für Alken- und Aromatenemissionen und Berechnung des Ozonbildungspotenzials
- Auswerten der Messdaten zur Partikelgrößenverteilung
- Aufbau, Messung und Auswertung der Messungen zu Kraftstoffgemischen
- Interpretation der Ergebnisse





1999-01-3561

# Environmental and Health Effects Caused by the Use of Biodiesel

**Olaf Schröder, Jürgen Krahl and Axel Munack**

Institute of Biosystems Engineering, German Federal Agricultural Research Centre (FAL), Braunschweig (D)

**Jürgen Krahl**

University of Applied Sciences, Coburg (D)

**Jürgen Bünger**

Center of Environmental and Occupational Medicine, Georg-August-University Göttingen (D)

Copyright © 1999 Society of Automotive Engineers, Inc.

## ABSTRACT

In Germany 100.000 tons of biodiesel (rape seed oil methylester, RME) were produced in 1998. 200.000 tons are expected in 2000. Therefore, it is necessary to judge the environmental and health effects deriving from the use of RME in combustion engines. The analysis of particle size and particle number distributions of diesel soot and the determination of its mutagenic effect were investigated. Additionally, emissions of ozone precursors were analyzed for both fuels. Finally, regulated and some important non-regulated emissions from different blends of RME and fossil diesel fuel were determined.

## INTRODUCTION

The German Federal Agricultural Research Centre in Braunschweig-Völkenrode has been investigating the use of vegetable oils as fuels since the late 1970s [1,2]. Since 1982 an unmodified four-stroke diesel engine powered agricultural tractor has been running in practice exclusively on biodiesel at the FAL's experimental farm without the occurrence of any technical problem due to this fuel.

However, the decision for or against an alternative fuel is not only a question of technical practicability. The exhaust gas emissions and their effects on the environment and human health have also to be taken into consideration.

Diesel engine exhaust (DEE) has been classified carcinogenic to experimental animals and as a probable carcinogenic agent to humans by the International Agency for Research on Cancer [3]. Several studies reported a relative risk of approximately 1.5 for lung cancer by DEE after a long-term exposure [4]. The carcinogenic effect of diesel exhaust exposure is mainly ascribed to the inhalation of soot particles [5]. Many known or suspected mutagens

and carcinogens, e. g. polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are adsorbed onto the surfaces of carbon cores of DEE particulate matter as organic phase [6,7].

For particulate matter the mass is the regulated value. However, in recent years it became evident that the particle number and size distribution may be more important than the mass. One 1  $\mu\text{m}$  diameter particle has the same mass as 1000 particles of 0.1  $\mu\text{m}$ . Furthermore, small particles reach pulmonary alveoli and deposit, while larger particles are deposited in the upper airways and eliminated by its ciliated epithelium. Thus, small particles, especially those ultrafine particles under 100 nm, are considered critical to human health [8].

Therefore, the particulate matter emissions from diesel fuel (DF) and from biodiesel were compared not only regarding emitted masses, but also their particle sizes and number distributions. In order to estimate the physiological effects of DF and RME particulate matter, the determination of their mutagenic potencies was carried out at the University of Göttingen, Germany.

Additionally, the ozone formation potential of both fuels were calculated. Therefore, several substantial ozone precursors (e.g. ethene, formaldehyde) were determined comparatively.

RME can substitute only a small amount of diesel fuel, so it was of interest whether RME should be used as neat fuel, or rather be blended with fossil diesel fuel. This would be relevant in case any disproportionately positive or negative emission changes were to be observed, depending on the blend. Therefore, the regulated and some important non-regulated exhaust gas compounds (e.g. benzene and nitrous oxide) were determined using different blends of both fuels.

## EXPERIMENTAL

**ENGINES** – The investigations were carried out at three engines. One was a one-cylinder Farymann engine, the others were four-cylinder Fendt tractors.

The Farymann type 18 D was an air cooled 4.2 kW one-cylinder four-stroke diesel engine with direct injection. Technical data is listed in table 1. The experiments were carried out with as well as without an oxidation catalytic converter.

This engine was easy to handle, and had a low fuel consumption. Although it showed high specific emissions, the relative influence on emission changes depending on its fuels was comparable to other direct injection diesel engines.

Table 1. Technical data of the test engine Farymann type 18 D

Stroke of cylinder	55 mm
Bore of cylinder	82 mm
Number of cylinders	1
Stroke volume	290 cm <sup>3</sup>
Normal rate of revolutions	3000 rev./min
Rated power	4.2 kW
Maximum torque	15.2 Nm at 2200 rev./min
Compression ratio	1:20

Additionally, two agricultural Fendt tractors type 306 LSA with direct injecting diesel engines (type MWM D 226.4.2) were used. These tractors are abbreviated as Fendt 1 and Fendt 2. The technical differences between them were new injection nozzles for Fendt 2. For Fendt 1 a special catalytic converter (Oberland Mangold, Germany), usable only for RME, was tested. Technical data of the tractor engines are listed in table 2.

Table 2. Technical data of the test engines MWM type D 226.4.2

Stroke of cylinder	120 mm
Bore of cylinder	105 mm
Number of cylinders	4
Stroke volume	4154 cm <sup>3</sup>
Normal rate of revolutions	2200 rev./min
Rated power	52 kW
Maximum torque	266 Nm at 1500 rev./min
Compression ratio	1:16

**FUELS** – RME was delivered by Connemann Company, Leer, Germany, and low sulfur DF by German Shell, Hamburg, Germany. Both fuels had been analyzed beforehand.

**ENGINE TEST CYCLES** – As engine test cycles, the 13-mode and the 5-mode cycle were chosen. The latter test cycle simulates the typical load of agricultural tractors in Germany [9], figure 1.

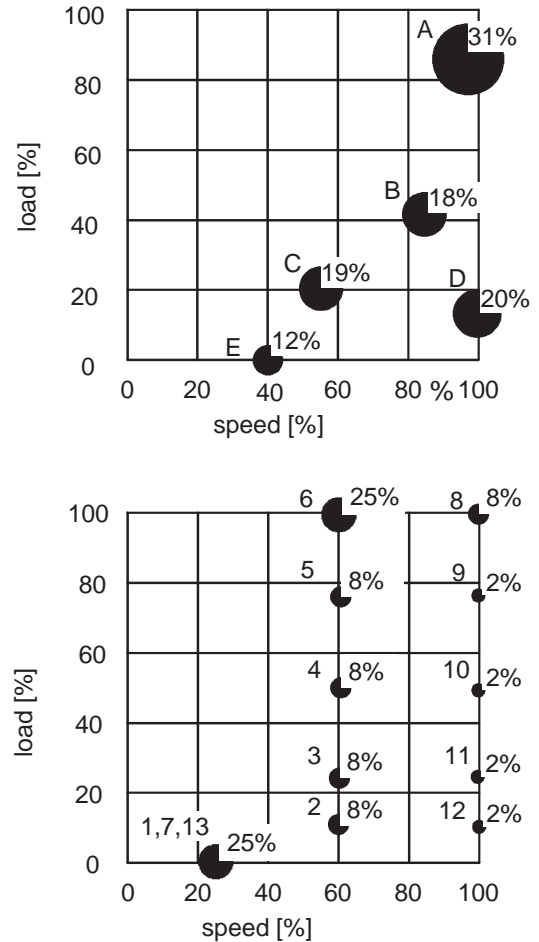


Figure 1. Modes of the agricultural 5-mode cycle in comparison with the heavy duty 13-mode cycle (ECE R 49)

**ANALYTICAL EQUIPMENT** – A schematic overview of measured exhaust gas compounds and analytical equipment is given in figure 2.

**Regulated compounds** – All regulated gaseous compounds were taken directly out of the undiluted exhaust gas stream. The particulate matter was sampled by using a dilution tunnel.

Gaseous regulated emissions were measured with customary analyzers.

Particulate matter was collected on PTFE coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, U.S.A.). The filters were conditioned (20°C, rel. humidity 50%) and weighed before and after the sampling procedure.

Organic soluble matter was determined by heating the filters for 24 h at 220°C. Previous tests resulted in a good comparability of this method to soxhlet extraction with dichloromethane.



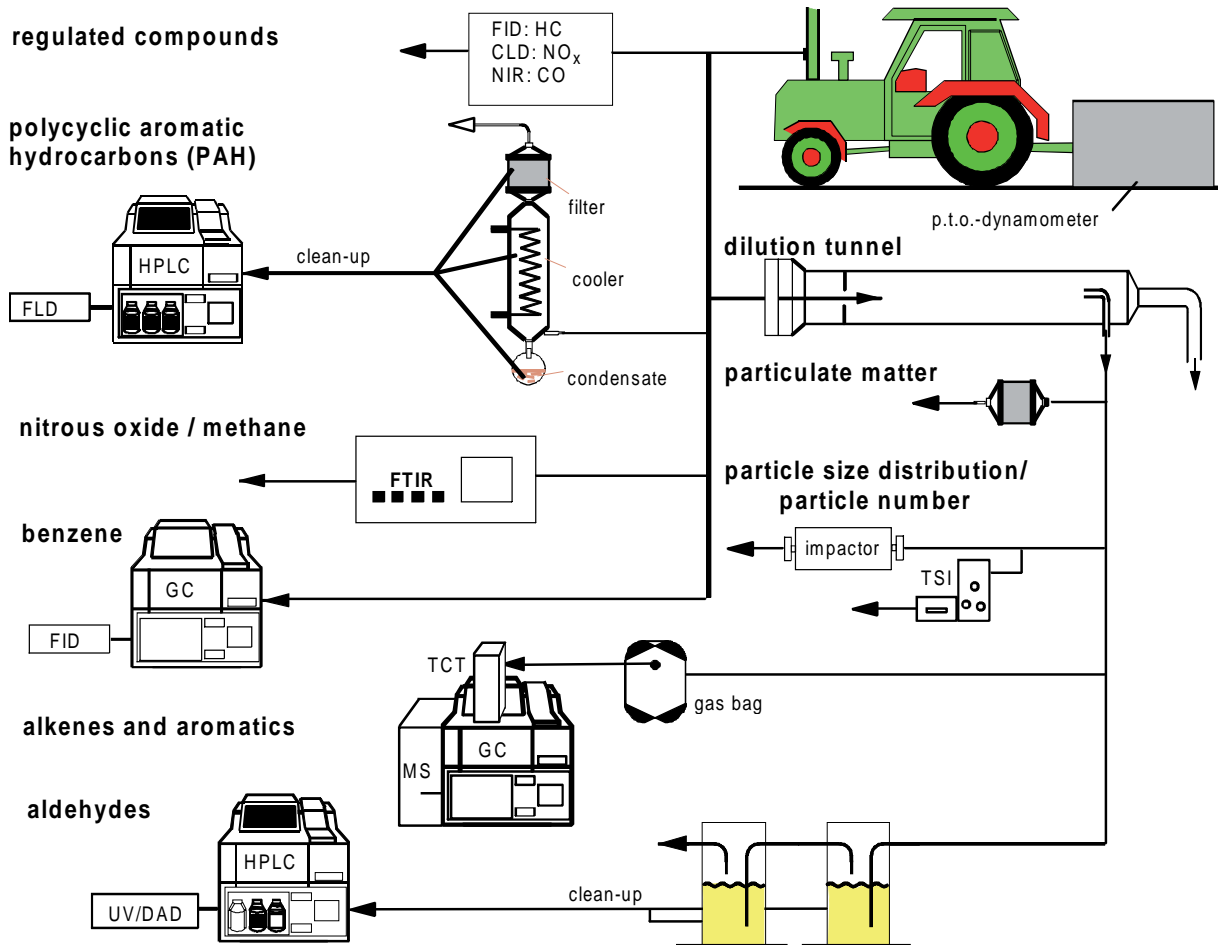


Figure 2. Schematic overview of determined exhaust gas compounds and of the analytical equipment

**Particle size distribution** – The particle size distributions were measured from diluted exhaust gas using two different devices.

The particle number distributions were determined by use of a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) model 3934 with a Condensation Particle Counter (CPC) Model 3010 from TSI Company [10]. The SMPS-system separates particles in a range from 7 to 300 nm. Within this range, particles were divided in more than 100 different sizes by electrostatic mobility. In particular, inside the SMPS device exhaust gas particles were neutralized by a radioactive source (Kr-85). After this neutralization, the particles had a defined charge distribution, such that they can be divided by charge and size in an electrostatic field. The particles of different sizes were counted by the CPC, being able to count up to 10.000 particles per second. To enable the measurement, the diluted exhaust gas had to be diluted a second time before entering the SMPS/CPC-system. The second dilution was calculated by gravimetric comparison of the total PM with the cumulated mass of all particle size fractions. An average particle density of  $1\text{g/cm}^3$  was assumed.

The particle mass distributions were measured using a Berner-impactor. This impactor classifies the exhaust gas particles by their aerodynamic diameters. The particles were successively precipitated on plates of different

stages within the impactor. The masses of the isolated particle size fractions were determined by balance. The impactor from the GIV Company (Germany) has 10 stages ranging from 15 nm to 16  $\mu\text{m}$ . The determination of the insoluble fraction was performed by heating as described above.

**Mutagenicity assay** – Samples of particulate matter were taken as described above, and extracted with 150 ml dichloromethane (Merck, Darmstadt, Germany) in a soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 h in the dark (cycle time 20 min). The extracts were reduced by rotary evaporation and dried under a stream of nitrogen. For the Ames test the extracts were redissolved in 4 ml dimethyl sulfoxide (DMSO). Each mode was tested three times. The filters were stored at  $5^\circ\text{C}$  before extraction.

The Salmonella typhimurium/mammalian microsome assay [11] detects mutagenic properties of a wide spectrum of chemicals by reverse mutations of a series of Salmonella typhimurium tester strains, bearing mutations in the histidine operon. This results in a histidine requirement of the tester strains in contrast to wild-type Salmonella typhimurium. The Ames test is the most frequently used test system worldwide in order to investigate mutagenicity of complex mixtures like combustion

products. This study employed the revised standard test protocol [12] with the tester strains TA98 and TA100.

Tests were performed with as well as without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Sprague-Dawley rats was carried out as described by Maron and Ames [12]. For induction of liver enzymes, phenobarbital and  $\beta$ -naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used instead of Arochlor-1254, which is a polychlorinated biphenyl mixture (PCB) and a carcinogen of great stability [13]. The mutagens methyl methanesulfonate (MMS) and 2-aminofluorene (2-AF) were used as positive controls.

Immediately before use, the extracts were dissolved in 4 ml DMSO, and the following relative concentrations (dilutions) were tested: 1.0, 0.5, 0.25, 0.125, 0.06, 0.03. The 2-AF was also dissolved in DMSO (100  $\mu$ g/ml), and MMS was dissolved in distilled water (10  $\mu$ g/ml). Every concentration was tested both with as well as without 4 % S9 mix. Each extract was tested in duplicate. The tests were repeated during the following two weeks. The number of revertant colonies on the plates was recorded after 48 h of incubation in the dark at 37°C. The background bacterial lawn was regularly checked by microscopy, as high doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background. Counting was performed by the use of an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Great Britain). According to the criteria given by Ames et al. [11], results were considered to be positive in case the number of revertants on the plates containing the test concentrations was double the spontaneous reversion rate and a reproducible dose response relationship was observed.

**Non-regulated gaseous compounds** – Methane and nitrous oxide were measured in the undiluted exhaust gas by high resolution FTIR with a long path gas cell. Analysis of spectra was performed by fitting sets of calibration spectra. Besides methane and nitrous oxide, nitrogen oxide and nitrogen dioxide were determined. The results of the  $\text{NO}_x$  measurement coincided with those from the commonly used chemiluminescence detector. Benzene was determined by GC with flame ionization detector (FID) in the undiluted exhaust gas.

Aldehydes were quantified by DNPH-method. Therefore, a part of the undiluted resp. diluted exhaust stream was led through a solution of DNPH in acetonitrile, and the resulting hydrazones were quantified by HPLC/UV-detection.

Alkenes, alkynes and aromatics were determined with a GC/MS-system. Both, GC- and MS-device were from Shimadzu company, Germany (Type GC 17A and QP 5000). An automatically working system for the sample preparation was optimized and adapted to the GC. The main component of this system was a Chrompack CP 4020 cryo trap (TCT), wherein all tubes and connections

needed to be replaced by stainless steel parts. The function of the system is illustrated in figure 3.

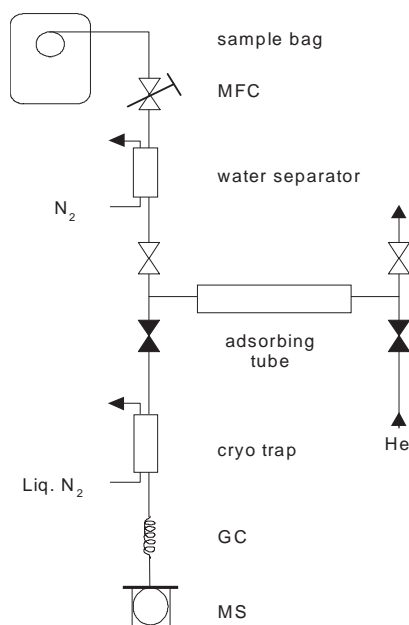


Figure 3. Schematic arrangement of automatic sample preparation

Exhaust gas samples were taken in a sample bag (Type Teco, Tesseraux, Germany) from diluted exhaust gas. Except for butadiene no significant loss of alkenes and aromatics was found over several days in these bags. From the air bag, the exhaust gas was injected in the TCT. A mass flow controller (MFC) controlled the sample stream. Then the sample was led through a water separator into an adsorbing tube. Inside this cooled tube (-25 °C) adsorbing material (mainly activated carbon of different adsorbing strength) was offered in increasing strength. In this adsorber the nitrogen was removed, which disturbs the detection of ethene. The compounds of interest were desorbed by a stream of helium at 200 °C for 9 minutes. Before entering the chromatographic column, the samples were cryofocused with liquid nitrogen in a stainless steel capillary filled with glass globes.

## RESULTS

### PARTICLE SIZE ANALYSIS

**Particle number distribution** – Figure 4 shows the particle number distribution of RME, DF and RME with catalytic converter in the result of the 13-mode test. The maximum of the particle distribution is at 34 nm for diesel fuel. A shift to slightly lower particle sizes is observed for RME (maximum at 26 nm). Especially in the range under 100 nm the particle number for RME is up to 10 times higher than for DF. However, the catalytic converter reduces the particle number.

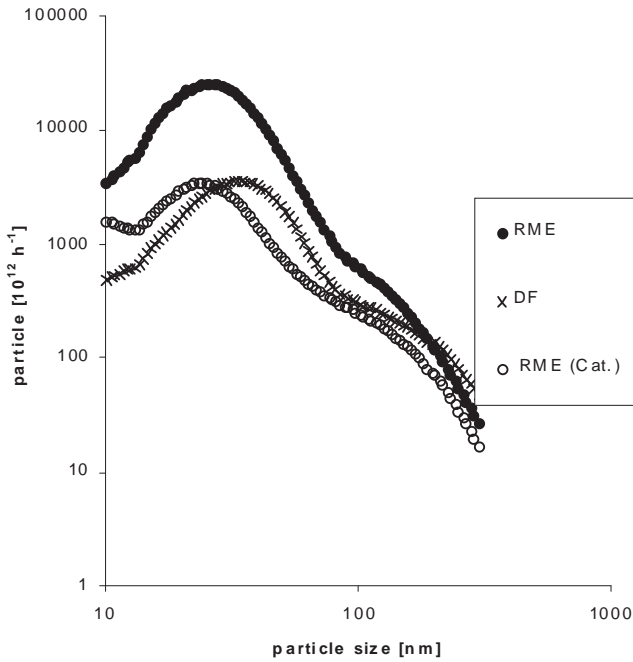


Figure 4. Particle number distributions of RME, DF, and RME with catalytic converter (13-mode cycle, Fendt 1)

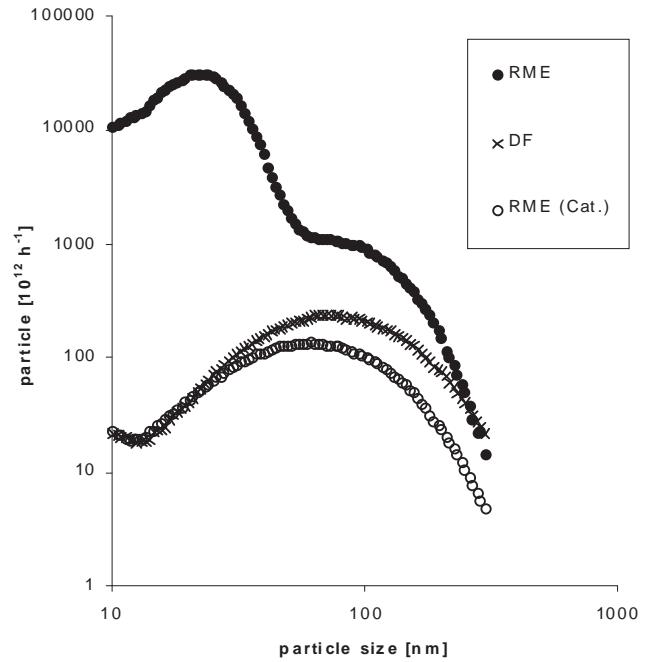


Figure 5. Particle number distributions of RME, DF, and RME with catalytic converter at mode 5 of the 13-mode cycle (Fendt 1)

The example of two partial load modes (5 and 11) demonstrates the differences between the fuels more detailed.

In mode 5, DF has a maximum of particle number at 60 nm. Using RME approximately 100 times more particles are emitted. The particle number maximum is at 23 nm, but a second local maximum at 60 nm is recognizable. The catalytic converter eliminates these additional particles (figure 5). This indicates the existence of two different kinds of particles.

In mode 11, both RME and DF have a maximum at 27 nm and a shoulder at 80 nm, but the total number of the maximum differs about one magnitude. The catalytic converter reduces the particles larger than 15 nm. Below 15 nm, an increasing particle number is observed (figure 6). In this mode the catalytic converter does not eliminate the particles at about 25 nm as completely as in mode 5, but it reduces the size of the particles.

**Particle mass distribution** – Figure 7 shows the particle mass distributions measured by the impactor. Most of the masses have an average aerodynamic diameter of 87 nm. The distribution of the different fuels is quite similar. Only a little shift to smaller diameters can be noticed for RME. Over all sizes, the mass for RME is higher, except for those of 0,71  $\mu\text{m}$  diameter. The catalytic converter reduced the masses by more than a half in all fractions.

The soluble percentage for RME is much higher than for DF. Therefore, the mass of insoluble matter is at all sizes lower for RME, except for those of a diameter of 42 nm (figure 8).

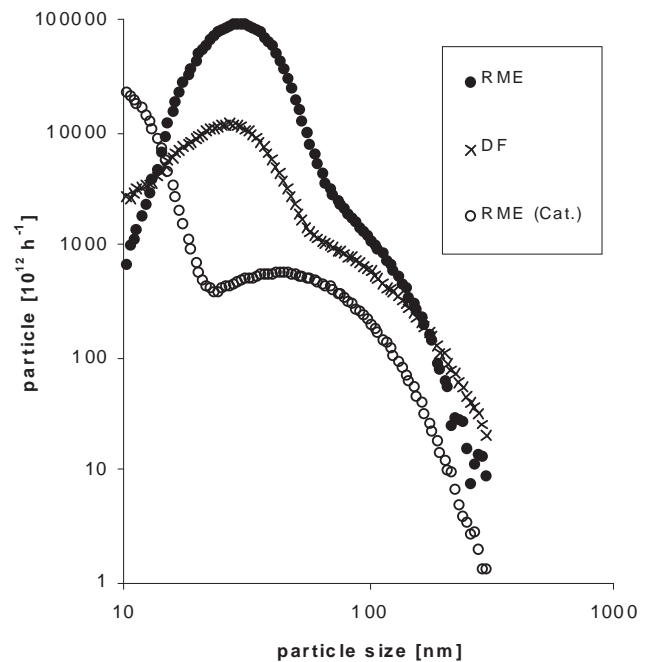


Figure 6. Particle number distributions of RME, DF, and RME with catalytic converter at mode 11 of the 13-mode cycle (Fendt 1)

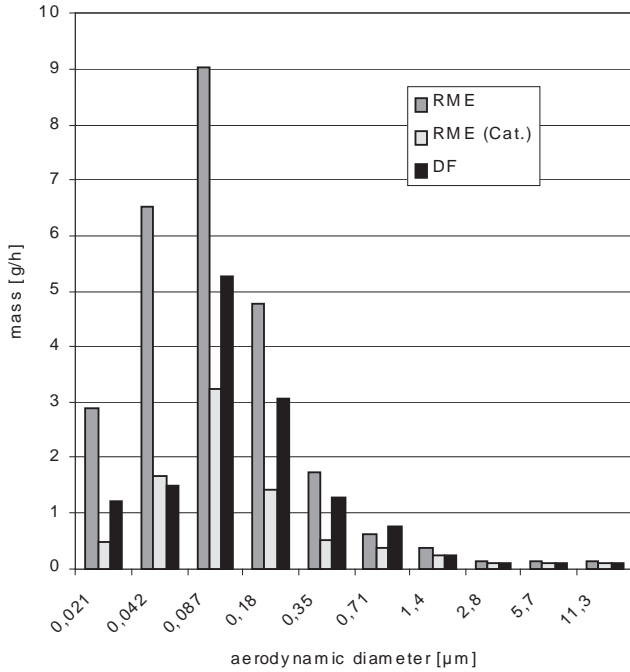


Figure 7. Particle mass distributions of RME, DF, and RME with catalytic converter (13-mode cycle, Fendt 1)

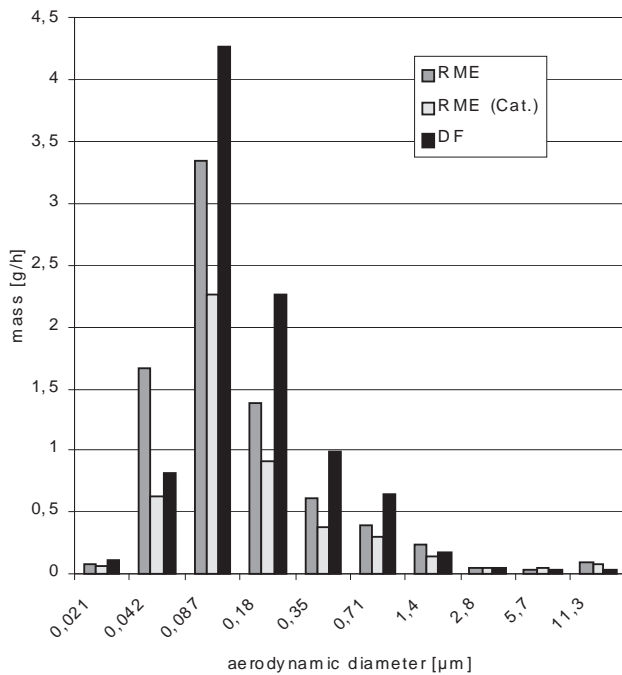


Figure 8. Particle mass distributions of insoluble particle fractions for RME, DF, and RME with catalytic converter (13-mode cycle, Fendt 1)

The higher soluble percentage of RME is a further indication of two different particle types. The smaller ones with a diameter of approximately 20 - 30 nm may consist mainly of unburned fuel, while the bigger ones possess a solid core.

**MUTAGENIC EFFECTS OF PARTICULATE MATTER –**  
The collected masses of particulate matter differed widely depending on the engine loads and the fuels. In most tests the collected masses from RME exhaust of the Farymann test engine were higher than from DF. Higher percentages of the sampled masses were extractable from the filters for the biodiesel fuel than from those used for petroleum diesel fuel (table 3). It seems likely that this observation is due to a smaller content of soot in biodiesel exhausts, as proven before [14,15].

In the tester strain TA98 a significant increase of spontaneous mutations was obtained for both fuels. However, for DF the revertant frequencies were 2- to 8-fold higher compared to RME (figure 9). Revertant frequency was also significantly elevated in the tester strain TA100 and the mutations using DF were 2- to 3-fold higher than for the biodiesel. Testing with activated liver S9-fraction slightly decreased the number of revertants in most experiments.

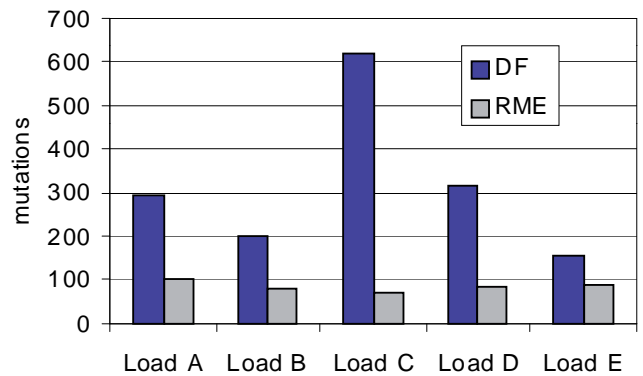


Figure 9. Number of mutations from extracts of RME exhaust particles on tester strain TA98 compared to DF in the 5-mode test, Farymann (number of spontaneous mutations = 32 per plate).

These mutagenic results correlate with the content of PAH in the PM. In the 5-mode test a comparable Farymann K 54 test engine emits only 13 % of PAH using biodiesel instead of DF [16,17].



Table 3. Sample weights of particulate matter and results of soxhlet extractions (Farymann)

Load in the 5-mode test Fuel	A (rated power)		B (partial load)		C (partial load)		D (partial load)		E (idle motion)		
	DF	RME	DF	RME	DF	RME	DF	RME	DF	RME	
<i>Filter</i>											
Weight of samples in mg	1	11.5	11.3	4.2	17.3	7.5	35.4	9.0	36.2	6.1	13.3
	2	10.8	11.1	5.0	16.6	8.3	35.7	10.0	34.3	7.7	16.6
	3	10.8	11.3	5.2	16.3	9.8	30.6	10.5	32.9	8.2	14.0
	<b>Mean</b>	<b>11.0</b>	<b>11.2</b>	<b>4.8</b>	<b>16.7</b>	<b>8.5</b>	<b>33.9</b>	<b>9.8</b>	<b>34.5</b>	<b>7.3</b>	<b>14.6</b>
<i>Filter</i>											
Extractable matter in mg	1	3.9	8.2	3.4	16.4	7.1	35.2	8.6	36.0	5.6	13.3
	2	3.3	8.2	3.7	16.3	7.5	35.7	9.5	33.9	7.0	16.4
	3	3.0	8.0	3.9	15.8	9.0	30.5	10.2	32.6	7.9	14.0
	<b>Mean</b>	<b>3.4</b>	<b>8.1</b>	<b>3.7</b>	<b>16.2</b>	<b>7.9</b>	<b>33.8</b>	<b>9.4</b>	<b>34.2</b>	<b>6.8</b>	<b>14,6</b>
<i>Filter</i>											
Extractable matter in %	1	34	73	80	95	95	99	96	99	92	100
	2	31	74	74	98	90	100	95	99	91	99
	3	28	71	75	97	92	100	97	99	96	100
	<b>Mean</b>	<b>31</b>	<b>73</b>	<b>76</b>	<b>97</b>	<b>92</b>	<b>100</b>	<b>96</b>	<b>99</b>	<b>93</b>	<b>99</b>

OZONE PRECURSORS – The GC/MS-system is able to detect hydrocarbons in concentrations of several magnitudes. The limit of detection is in the ppt-range.

The total emissions of different hydrocarbons are shown in figure 10 for the 13-mode cycle and in figure 11 for the 5-mode cycle. Due to the large number of compounds, the groups of aldehydes, aromatics, and alkenes including ethyne are mapped in the same shade. The compounds are listed in table 4 in the order of their appearance.

Table 4. Determined compounds in order of illustration

aldehydes	aromatics	alkenes
hexanale	1,2,4-trimethylbenzene	isoprene
benzaldehyde	benzene	1-pentene
isobutyraldehyde	1,3,5-trimethylbenzene	2-cis-pentene
butanone	benzene	2-trans-pentene
propionaldehyde	o/p-xylene	2-cis-butene
acrolein	m-xylene	iso-butene
acetone	ethylbenzene	2-trans-butene
acetaldehyde	toluene	1,3-butadiene
formaldehyde	benzene	1-butene
		propene
		ethyne
		ethene

Figures 10 and 11 indicate that the compounds with few C-atoms dominate the emissions of ozone precursors. It is noticeable that DF exhaust always contains less ethene and ethyne than biodiesel exhaust. On the other hand, DF leads to higher propene emissions.

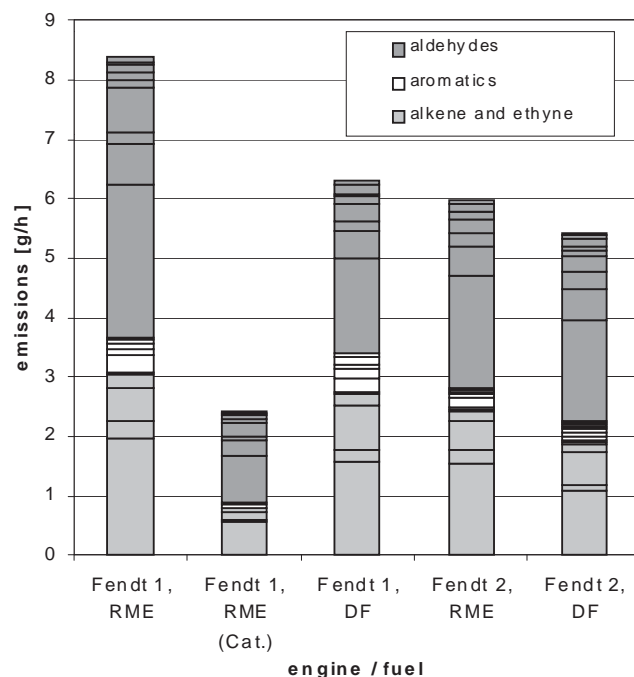


Figure 10. Emissions of ozone precursors; 13-mode test

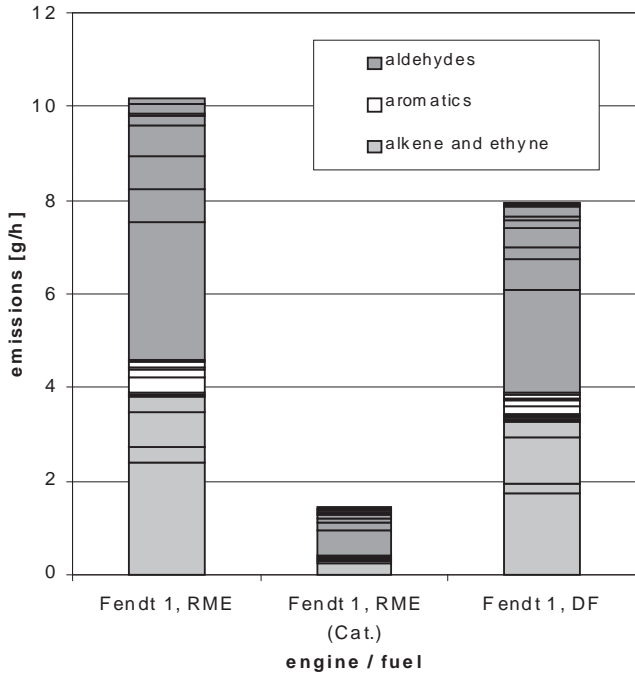


Figure 11. Emissions of ozone precursors; 5-mode test

In general, emissions of ozone precursors are higher when RME is used instead of diesel fuel. Depending on engine and test cycle, there are about 10 to 33 % more ozone precursors in the exhaust gas. The catalytic converter had almost no effect at idle motion and at low modes (data not shown). Most probably this was caused by too low temperatures of the exhaust gas in these modes. Therefore, the catalytic converter reduces the emissions of ozone precursors only by about 80 %. At rated power the reduction of alkenes emissions by the catalytic converter is almost 99 %.

To estimate the effect of emissions to their ozone forming potential the concept of the specific maximal incremental reactivity (MIR) of single compounds is useful. The MIR values used in this study were obtained from Carter [18].

A comparison between the emissions and their ozone forming potentials makes it clear that alkenes and aldehydes have the biggest impact on ozone formation, while the aromatics have a lower one (figure 12). The MIR value of carbon monoxide (0.07) is over 100 times smaller than the MIR value of ethene (9.97) or formaldehyde (9.12). But due to high emission mass, the ozone forming potential is not negligible.

Figures 13 and 14 show the calculated ozone forming potentials for different test cycles. Based on these data the use of biodiesel indicates a slightly negative tendency against fossil diesel fuel for both engines and both tests. It has to be mentioned that Fendt 1 expresses this trend more clearly than Fendt 2, although both engines are nearly comparable. However, this tendency to a higher ozone forming ratio using biodiesel is based on the result of extensive exhaust gas analyses of two engines only.

Generalization is currently not admissible, but the trend has to be noted.

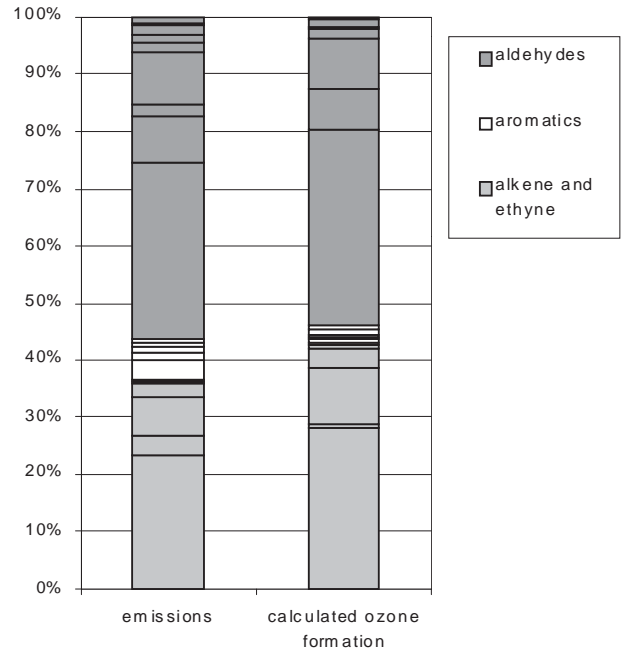


Figure 12. Comparison of relative emissions distribution and calculated ozone forming distribution of RME exhaust gas

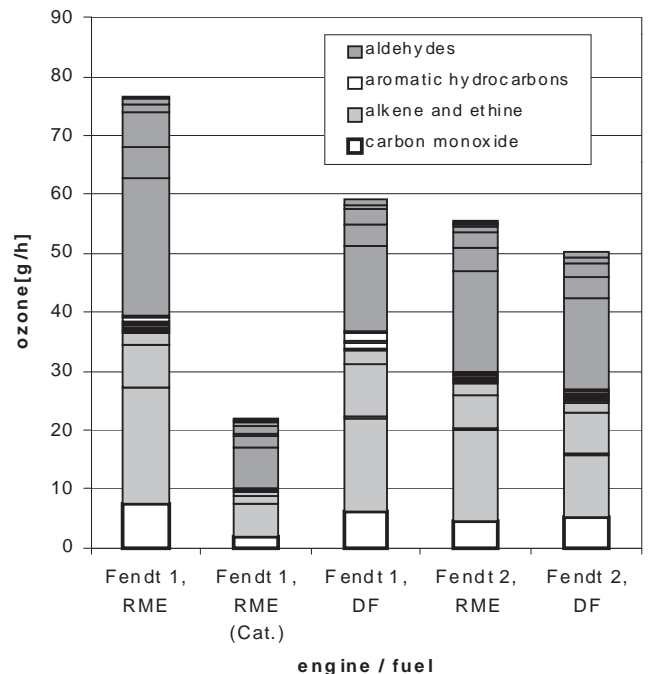


Figure 13. Calculated ozone forming potentials of diesel fuel and biodiesel exhaust gases; the 13-mode test



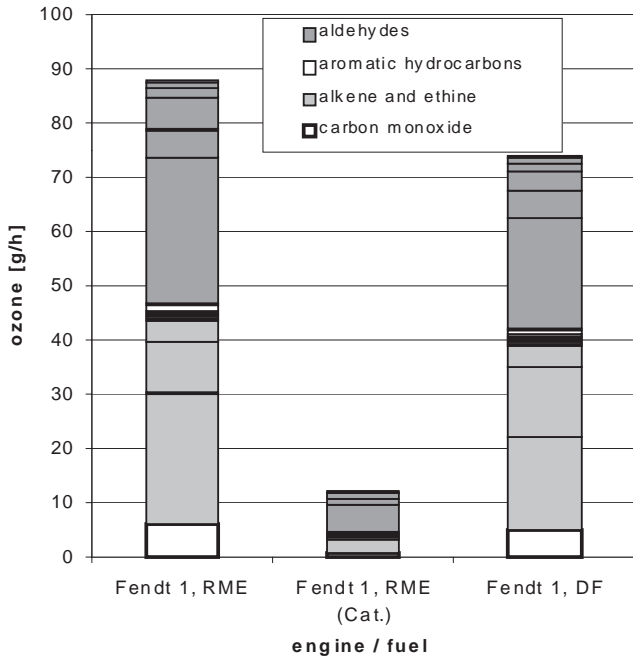


Figure 14. Calculated ozone forming potentials of diesel fuel and biodiesel exhaust gases; 5-mode test

**BLENDS OF DIESEL FUEL AND RME** – The emissions of CO, HC, NO<sub>x</sub>, particulate matter, benzene, methane, nitrous oxide, and aldehydes were determined at the example of the Farymann test engine.

Most of the exhaust gas compounds change linearly to the blend (e.g. CO and HC, figure 15). Only particulate matter (figure 16) and aldehydes do not show a clear linear trend. For particulate matter a non-linear trend was only obtained at mode C. Therefore, the weighted result shows a non-linear trend [19].

## CONCLUSION

In a set of extensive investigations comparing fossil diesel fuel to rape seed oil methylester (RME), it was the goal to determine exhaust gas components with special regard to their effects on human health and the environment. The tests were carried out using two agricultural tractors and at one test engine. Thereby several aspects were of special interest:

### Particle number and particle mass distribution

Preliminary experiments were carried out using a Scanning Mobility Particle Sizer and a Berner-impactor. At the example of one Fendt tractor it was shown that the particle numbers vary heavily according to the load mode and to the fuel. In the 13-mode test RME leads to higher particle numbers than diesel fuel. Yet the maxima of particle sizes are similar. However, it was demonstrated that this higher particle number is not due to a higher soot emission. Most probably unburned fuel particles are partially responsible for this effect. These results indicate the necessity of future research on this subject.

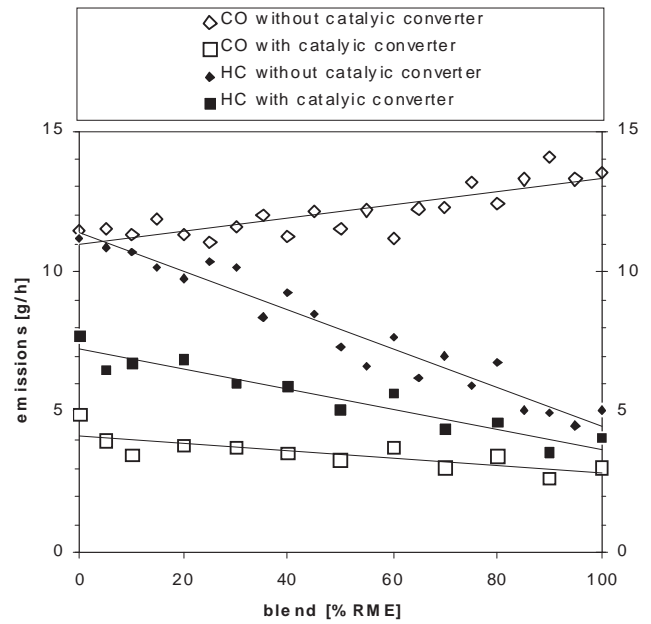


Figure 15. Emissions of carbon monoxide and hydrocarbons with as well as without catalytic converter for different blends (Farymann, 5-mode test)

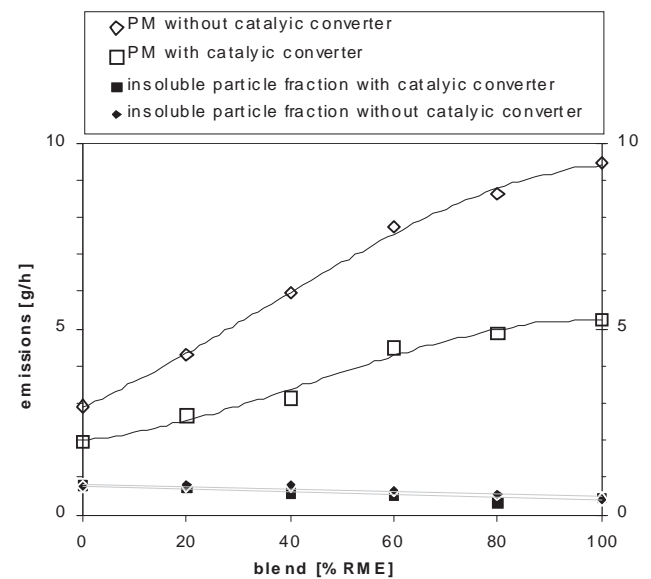


Figure 16. Emissions of particulate matter and organic insoluble matter with as well as without catalytic converter for different blends (Farymann, 5-mode test)

### Mutagenic effect of particulate matter

Using the Farymann test engine (5-mode test), it was found that particulate matter from RME obtains a significantly reduced mutagenic potency compared to diesel fuel, although the emitted PM mass is found reproducibly higher for RME compared to diesel fuel.





### Ozone precursors

The result of a first study on two tractors (13-mode and the 5-mode test), it was found that the use of RME leads to an increase of ozone precursors in a range of 10 to 30 % compared to fossil diesel fuel. The emissions of aldehydes and alkenes are mainly responsible for this effect.

### The use of blends

In principle, the blending of diesel fuel and RME is possible in every ratio. In nearly every case, the examined compounds change linearly with the blend (Farymann, 5-mode test). So the well known positive and negative effects of RME occur accordingly to the blend.

### Final conclusion

RME leads to both negative and positive effects that cannot be avoided or promoted by blends. On the one hand, there seems to be a slight disadvantage due to ozone formation. On the other hand, a significant soot reduction and a lower mutagenic potency of the particulate matter is obvious.

Future research on particle size distribution and particle number may reveal additional effects of RME on human health and on the environment that will help to use biodiesel more and more efficiently.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors thank all supporting colleagues: Karsten Baum, Ulrich Hackbarth, Hans-Edwin Jeberien, Klaus Prieger, Christine Schütt, and Nico Walter. Especially the authors thank the German Federal Ministry of Food, Agriculture and Forestry and the Lower Saxony Ministry for Nutrition, Agriculture and Forestry for funding the research.

## **REFERENCES**

1. Batel, W., M. Graef, G.-J. Mejer, R. Möller, F. Schoedder (1980), Pflanzenöle für die Kraftstoff- und Energieversorgung, *Grundl. Landtechnik*, 30, pp 40-51
2. Vellguth, G. (1982), Eignung von Pflanzenölen und Pflanzenölderivaten als Kraftstoff für Dieselmotoren, *Grundl. Landtechnik* 32, 177-186
3. International Agency for Research on Cancer (1989), Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, *IARC Monographs*, Vol. 46, pp. 41-185
4. Mauderly, J.L. (1994), Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled diesel engine emissions, *Environ. Health Perspect.*, 102, Suppl. 4, 165-171
5. Scheepers, P.T.J., and R.P. Bos (1992), Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163-177
6. Huisingh, J., R. Bradow, R. Jungers, L. Claxton, R. Zweidinger, S. Tejada, J. Bumgarner, F. Duffield and M. Waters (1978), Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions, in: M.D. Waters, S. Nesnow, J.L. Huisingh, S.S. Sandhu, L.D. Claxton (Eds.), *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*, Plenum Press, New York, pp 382-418
7. Scheepers, P.T.J., and R.P. Bos (1992), Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, I. Origin of incomplete combustion products, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 149-161
8. Heinrich, U. (1998), Feine und ultrafeine Partikeln, *Gefahrstoffe -Reinhaltung der Luft*, 58, 377-378
9. Welschhof, G. (1981), Der Ackerschlepper - Mittelpunkt der Landtechnik, *VDI-Berichte* 407, 11-17
10. Bischof, O.F., H.-G. Horn (1999), Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgasen am Beispiel von Dieselemissionen, *MTZ*, 60, 226-232
11. Ames, B.N., J. McCann, and E. Yamasaki (1975), Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test, *Mutation Res.*, 31, 347-363
12. Maron, D.M. and B.N. Ames (1983), Revised methods for the Salmonella mutagenicity test, *Mutation Res.*, 113, 173-215
13. Matsushima, T., M. Sawamura, K. Hara and T. Sugimura (1976), A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system, in: F.J. Serres, J.R. Fouts, J.R. Bend and R.M. Philpot (Eds.), *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85-88
14. Krahl, J., H. Seidel and J. Bünger (1996), Exhaust gas emissions of rape seed oil based fuels and effects on environment and human health, in: P. Chartier, G.L. Ferrero, U.M. Henius, S. Hultberg, J. Sachau, M. Wiinblad (Eds.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> European Bioenergy Conference*, Elsevier Science, Oxford, pp.1657-1661
15. Krahl, J., A. Munack, M. Bahadir, L. Schumacher, and N. Elser (1996), Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: Exhaust gas emissions and estimation of environmental effects, *Society of Automotive Engineers, SAE Technical paper series No. 962096*, Warrendale, PA, U.S.A.
16. Krahl, J. (1993), Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselmotoren. *Dissertation. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110*
17. Krahl, J., G. Vellguth, A. Munack, K. Stalder and M. Bahadir (1996), Exhaust gas emissions and environmental effects of rape seed oil based fuels in agricultural tractors. *SAE Paper 961847*
18. Carter, W.P.L. (1998), Updated maximum incremental reactivity scale for regulatory applications, *Preliminary Report to CARB*



19. Schröder, O., K. Baum, U. Hackbarth, J. Krahl, K. Prieger, C. Schütt (1998), Einfluß von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten, Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190: Fachtagung Biodiesel, 143-149

## **CONTACT**

Jürgen Krahl  
University of Applied Sciences Coburg  
Friedrich-Streib-Strasse 2  
D-96450 Coburg  
Germany  
Phone: +49 (0) 9561 317-127  
Fax: +49 (0) 9561 317-316  
E-Mail: krahl@fh-coburg.de

Olaf Schröder  
Institute of Biosystems Engineering,  
German Federal Agricultural Research Centre (FAL)  
Bundesallee 50  
D-38116 Braunschweig  
Germany  
Phone: +49 (0) 531 596-724  
Fax: +49 (0) 531 596-369  
E-Mail: olaf.schroeder@fal.de





## Anhang II

J. Krahl, A. Munack, **O. Schröder**, J. Bünger, M. Bahadir

Environmental and health impacts due to biodiesel exhaust gas

Fresenius Environmental Bulletin 11(10b):823-828, 2003

### Anteil an der Veröffentlichung

- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydeemissionen
- Auswerten der Messdaten für Alken- und Aromatenemissionen und Berechnung des Ozonbildungspotenzials
- Auswerten der Messdaten zur Partikelgrößenverteilung
- Aufbau, Messung und Auswertung der Messungen zu Kraftstoffgemischen
- Interpretation der Ergebnisse



# ENVIRONMENTAL AND HEALTH IMPACTS DUE TO BIODIESEL EXHAUST GAS

J. Krahl \* A. Munack\*\*, O. Schröder\*\*, J. Bünger\*\*\*, M. Bahadir\*\*\*\*

\* University of Applied Sciences Coburg, Department of Physical Engineering, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

\*\* Federal Agricultural Research Centre, Institute of Technology and Biosystems Engineering, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, Germany

\*\*\* University of Göttingen, Centre of Occupational Health, Waldweg 37, 37073 Göttingen, Germany

\*\*\*\* University of Braunschweig, Institute of Ecological Chemistry and Waste Analysis, Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

## SUMMARY

Fossil diesel fuel and biodiesel (mainly rape seed oil methylester) are compared with regard to exhaust gas emissions and their effects on human health and the environment. Tests were carried out using an agricultural tractor and a test engine. The aspects treated are: use of blends, particle sizes, mutagenic potency of the particulate matter, and ozone precursors.

**KEYWORDS:** Diesel fuel (DF), biodiesel, blends, rape seed oil methylester (RME), emissions, particle size distribution, mutagenicity, ozone precursors.

## INTRODUCTION

Biodiesel, in Germany mainly rape seed oil methylester (RME), has been considered as alternative fuel that can be used in many conventional diesel engines. However, even the combustion of green fuels leads to the emission of gaseous hazardous compounds and particulate matter that may effect human health.

In particular, diesel engine exhaust (DEE) has been classified carcinogenic to experimental animals and as a probable carcinogenic agent to humans by the International Agency for Research on Cancer [1]. Several studies reported a relative risk of approximately by a factor of 1.5 for lung cancer by DEE after a long-term exposure [2]. The carcinogenic effect of diesel exhaust exposure is mainly ascribed to the inhalation of soot particles [3]. Many known or suspected mutagens and carcinogens, e. g. polycyclic aromatic compounds (PAC) are adsorbed onto the surfaces

of carbon cores of DEE particulate matter as organic phase [4]. Due to their median dynamic diameter of 0.1 to 0.3  $\mu\text{m}$  the particles are readily inhaled and about 10% are deposited in the alveolar region of the lung [3].

Therefore, one focus of interest was the comparison of the particulate matter emissions from fossil diesel fuel (DF) to those from biodiesel not only with regard to the overall emitted masses, but also to particle masses and particle numbers in different size fractions. In order to estimate the physiological effects of DF and RME particulate matters, their mutagenic potencies were determined.

Moreover, it was studied in which degree biodiesel exhaust gases influence the tropospheric ozone formation relative to DF.

## EXPERIMENTAL

All investigations were carried out using an agricultural tractor and a test engine.

### Analytical equipment

All *gaseous regulated compounds* were taken directly from the undiluted exhaust gas stream and were measured using customary analyzers. The *particulate matter* was sampled from a doubly isokinetic dilution tunnel and collected on PTFE coated glass fiber filters. Organically soluble matter was determined by heating the filters for 24 hours at 220°C. Tests revealed that this method gives comparable results to six hours Soxhlet extraction with dichloromethane. *Aldehydes* were quantified by the 2,4-dinitrophenyle (DNPH) derivatisation method with HPLC detection. For this an exhaust gas sample was led through a set of impingers filled with acetonitrile/DNPH solution. *Alkenes and alkynes* were determined by GC/MS with

deep temperature enrichment. *Methane and nitrous oxide* were measured by high resolution FTIR with a long path gas cell. Analyses of spectra were performed by fitting sets of calibration spectra. Besides methane and nitrous oxide, *nitrogen oxide* and *nitrogen dioxide* were determined, too. The results of  $NO_x$  determination by FTIR agree with those of the chemiluminescence detector. *Benzene* was determined by GC with a flame ionization detector (FID). For the *particulate matter* analyses a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) model 3934 with a Condensation Particle Counter (CPC) Model 3010 from TSI Company was used [5]. The SMPS system separates particles in a range from 7 to 300 nm. Over this range particles were divided in more than 100 different sizes by electrostatic mobility.

### Engines

As test engine a Farymann engine type 18 D, an air cooled 4.2 kW one cylinder four-stroke diesel engine with direct injection, was chosen. This engine can be handled and controlled easily. All tests were carried out with and without oxidation catalytic converter. Because of the advantages of the convenient Farymann engine, it was chosen for the extended serial investigations with different blends. Additionally, a Fendt tractor type 306 LSA with direct injection 52 kW, four cylinder diesel engine (type MWM D 226.4.2) was tested. It was equipped with a special oxidation catalytic converter for biodiesel (Oberland Mangold, Germany). The tractor was used for the investigation of ozone precursors and particulate matter emissions.

### Engine test procedures

As engine test procedure, the German agricultural 5-mode test was chosen. This cycle has no legislative foundation, but simulates the typical load of agricultural tractors in Germany (see Fig. 1) [6].

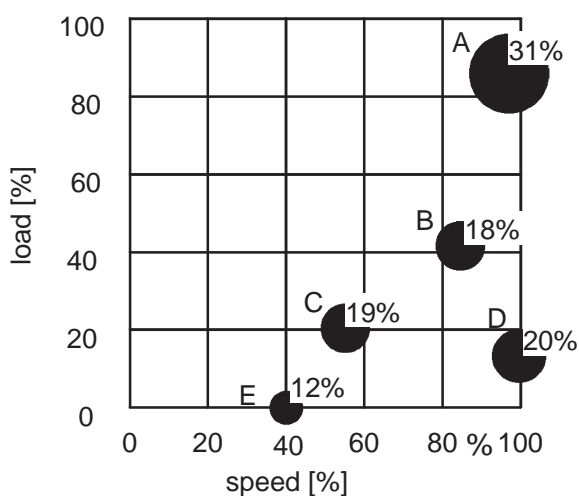


FIGURE 1 - Modes of the agricultural 5-mode test.

### Fuels

RME was delivered by Oelmühle Leer Connemann Company, Leer, Germany, and 370 ppm sulfur DF by German Shell, Hamburg, Germany. In Germany biodiesel has to meet the standard DIN E 51606.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Blends from RME and DF

Since non-fleet vehicles are often alternately fueled with RME or DF, the regulated and some important non-regulated exhaust gas compounds (e.g. benzene and aldehydes) were determined using different blends from both fuels. It was the goal to detect any positive or negative disproportionate effects depending on special blends.

Concerning the *gaseous regulated compounds*, the following results were obtained: Without a catalytic converter a decline in HC is observed with increasing RME percentage. In contrast CO emissions increase. The catalytic converter reduces the emissions of hydrocarbons as well as the emissions of carbon monoxide. The efficiency of the catalytic converter depends on the blend; in contrast to the above-mentioned increase of CO with increasing content of RME, by use of the catalytic converter a slight decrease is observed. The results are shown in Fig. 2a.

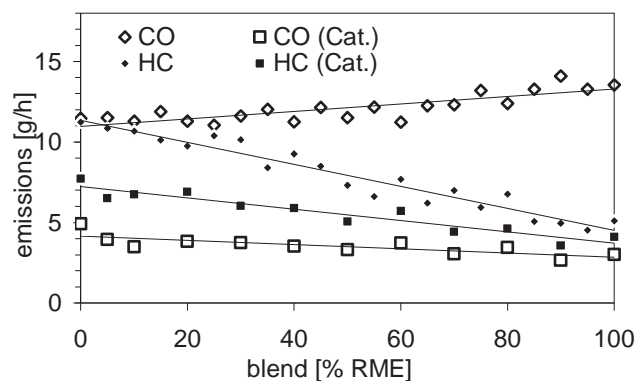


FIGURE 2a  
Regulated compounds HC and CO; Farymann test engine with and without catalytic converter, 5-mode test.

With and without catalytic converter the *particulate matter* (PM) increases nonlinearly with the RME percentage. However, this nonlinearity appears only in mode C, whereas all other modes show a linear dependency [7]. As expected, due to the well-known reduction of soot by RME [8], the organically insoluble matter decreases with higher percentage of RME. This effect is linear with the blend.

Concerning the emissions of  $NO_x$ , there is almost no influence of the catalytic converter. The emissions slightly increase with increasing RME content. There is no differ-

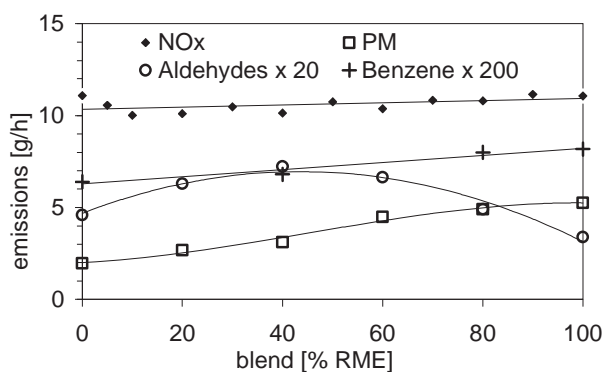


ence in *nitrous oxide* emissions relative to the fuel. However, the catalytic converter leads, summed up over the whole test cycle, to a duplication of the emissions.

This Farymann engine shows a nonlinear dependency of *aldehydes* emissions on the blend. A maximum can be observed at 40% of RME. In case of this test engine RME leads to less emissions than DF. This does not correlate with usually found results. The published investigations, on the average, report that RME leads to an increase of the aldehydes emissions, compared to DF, to approximately 120 % [8]. Also the Fendt tractor emits more aldehydes running on RME than on DF (Fig. 5a). More research is needed to explain why this Farymann engine exhibits such a positive tendency for RME. Without the catalytic converter the emissions are 2- to 4-fold higher, whereby a nonlinear trend is observed with a slight minimum at 50% (not shown).

*Benzene* emissions increase with the percentage of RME, although, in contrast to diesel fuel, RME does not contain any benzene. This indicates that the benzene content of fuels is not necessarily the main source for benzene in exhaust gas emissions. The catalytic converter reduces the emission by one third.

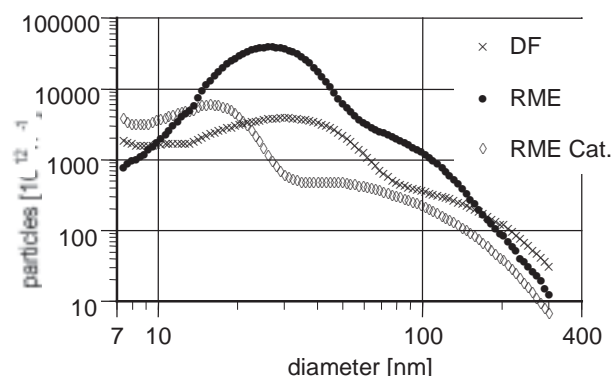
The above results concerning non-regulated compounds after catalytic conversion of the exhaust gas are shown in detail in Fig. 2b (observe the different scales for aldehydes and benzene!). Summing up, no optimal blend was found for the measured compounds. The well-known advantages and disadvantages of RME change mainly linearly with the blend. Only particulate matter and aldehydes show nonlinear trends. The dependency of the catalytic conversion ratio on blends indicates that the adaptation of fuels (blends) to the exhaust gas treatment may be a useful way to reduce emissions. In all, no specific blend can be recommended to minimize emissions. On the other hand, there exists no blend with distinct negative effects on the exhaust gas composition.



**FIGURE 2b**  
NO<sub>x</sub>, PM, aldehydes, and benzene; Farymann test engine with catalytic converter, 5-mode test.

### Particle size distributions

Up to the present time particulate matter (PM) mass has been the regulated value. Recently, particle size distributions, showing particle *masses* or particle *numbers* in different size fractions have been recognized as more important than the overall mass. These distributions will be referred to as particle *mass* distribution (PMD) and particle *number* distribution (PND), respectively. Small particles reach pulmonary alveoli and are deposited there, while larger particles are deposited in the upper airtract and eliminated by the ciliated epithelium of the airtracts. Especially ultrafine particles (< 100 nm) are considered as critical to human health [9]. Therefore, an SMPS system was used to measure the PND. Experiments were carried out on the Fendt tractor.



**FIGURE 3 - Particle number distribution (PND) of RME, DF, and RME with catalytic converter; Fendt tractor, 5-mode test.**

In Fig. 3 the particle number distribution in dependence on the particle size for RME, DF and RME with catalytic converter is presented as weighted result of the 5-mode test. The maximum of the PND is at 30 nm for diesel fuel. A shift to slightly smaller particle sizes is observed for RME (maximum at 27 nm). Moreover, the particle number for RME is higher in the whole range. The catalytic converter reduces the particle number and the maximum of the PND (maximum at 16 nm).

Besides the weighted result of the 5-mode test, also each single mode was considered separately. In modes A and E (not shown) the shapes of the particle number distributions are comparable; however, in mode E much more particles are emitted. The absolute particle numbers of RME and DF are similar in mode A, whereas RME emits more particles than DF in mode E. The catalytic converter reduces the particle numbers in both modes. The maxima are at 100 nm (mode A, DF and RME), 65 nm (mode A, RME with catalytic converter), and 40 nm (mode E). The catalytic converter leads to a shift to smaller particles, which is more distinct in modes B, C, and D. This indicates that the small to medium size particles may be liquid, most probably unburned fuel that is easily eliminated or – at least – reduced in size by the catalytic converter. In

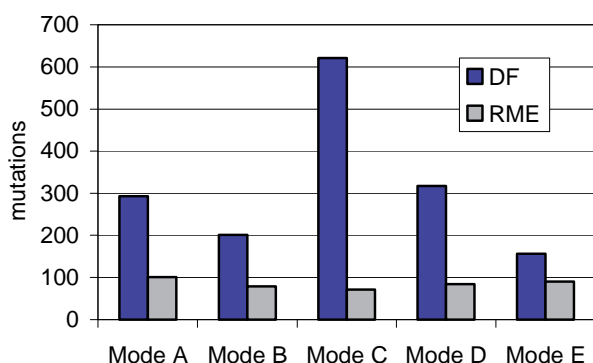
contrast, the larger particles may have a solid core that cannot be oxidized. These theoretical considerations match with results of measurements with an impactor, where the smaller particles were eliminated well by the catalytic converter [10]. Impactors measure the PMD; a reliable correlation between PMD and PND has not been obtained yet.

#### Mutagenic effects of particulate matter

For evaluation of pollutants, biological effects are the basic value. Therefore, diesel engine exhausts from RME and DF were tested on mutagenic activity. Organic extracts of filter collected particulate from DEE act as mutagens in bacterial and mammalian *in vitro* assays. Most investigations were performed using the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay [11].

This test detects mutagenic properties of a wide spectrum of chemicals by reverse mutations of a series of *Salmonella typhimurium* tester strains, bearing mutations in the histidine operon. This results in a histidine requirement of the tester strains in contrast to wild-type *Salmonella typhimurium*. The Ames test is worldwide the most frequently used test system to investigate mutagenicity of complex mixtures like combustion products. According to the criteria given by Ames et al. [11], results were considered positive if the number of revertants on the plates containing the test concentrations was double the spontaneous reversion rate and a reproducible dose/response relationship was observed. The analytical procedure was investigated more extensively by Krahl et al. [12]. For the investigations the Farymann test engine was chosen.

The collected masses of particulate matter differed widely depending on the engine loads and the fuels. In most tests the collected masses from RME exhaust were higher than from DF. Higher percentages of the sampled masses were organically extractable from the filters for RME than from those used for DF. It seems likely that this observation is due to a smaller content of soot in biodiesel exhausts, as proven before [8, 13].



**FIGURE 4 - Number of mutations per plate from extracts of RME exhaust particles on tester strain TA98 compared to DF in the (number of spontaneous mutations = 32 per plate); Farymann test engine, 5-mode test.**

In the tester strain TA98 a significant increase of spontaneous mutations was obtained for both fuels. However, for DF the revertant frequencies were 2- to 8-fold higher compared to RME (Fig. 4). Revertant frequency was also significantly elevated in the tester strain TA100, and the mutations using DF were 2- to 3-fold higher than for RME. Testing with activated liver S9-fraction slightly decreased the number of revertants in most experiments.

These results indicate a lower mutagenic potency of PM from RME compared to DF. This is probably due to the lower content of PAH and soot in the exhaust, although the emitted masses from RME are higher at most load modes. Testing with activated rat liver enzymes led to a slight detoxification of the extracts.

#### Ozone precursors

In summer ozone becomes one of the most important air pollutants. Especially in urban areas traffic contributes to ozone formation, because the photochemical reaction of exhaust gas compounds like volatile organic compounds (VOC) leads in presence of nitrogen oxides and sunlight to ozone.

As seen above, hydrocarbons are reduced by the use of RME, whereas nitrogen oxides and, in the majority of cases, aldehydes increase. These contrary tendencies do not allow a theoretical comparison of the ozone forming potencies of RME and DF [14]. Therefore, it was an important task to compare the emissions of ozone precursors in the exhaust gases of both fuels.

The GC/MS system used is able to detect the hydrocarbons in concentrations of several magnitudes. The limit of detection is in the ppt range. A detailed description of the sampling procedures is given by Schröder et al. [10]. The total emissions of individual hydrocarbons are shown in Fig. 5a. Due to the large number of compounds, aldehydes, aromatics, and alkenes including ethyne are shown as groups.

It was found that the compounds with few carbon atoms dominate the emissions and that DF exhaust contains less ethene and ethyne than RME exhaust. On the other hand, DF leads to higher propene emissions. Currently no explanation is available for these observations. In the 5-mode test RME raises the emissions of ozone precursors by approximately 20 %. The catalytic converter reduces the emissions as expected. To estimate the ozone forming potential of the emissions the concept of the specific maximal incremental reactivity (MIR) of single compounds is useful. The MIR values were taken from Carter [15]. A comparison between emissions and their ozone forming potentials makes obvious that alkenes and aldehydes have the most relevant impact to ozone formation, while the aromatics have a lower percentage (Fig. 5b). The MIR value of carbon monoxide (0.07 grams ozone per gram

component) is over 100 times smaller than the MIR value of ethene (9.97 g ozone per g component) or formaldehyde (9.12 grams ozone per gram component). But due to the high emitted mass of CO, its ozone forming potential has to be taken into account, too.

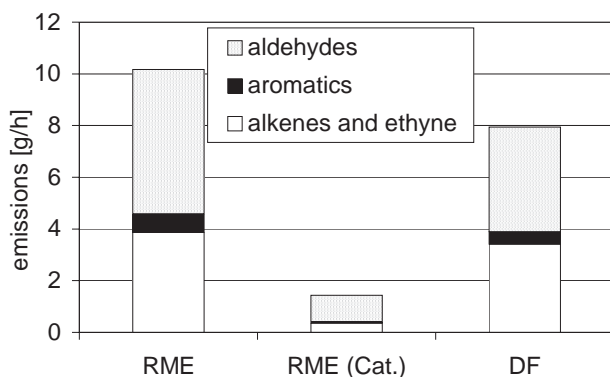


FIGURE 5a

Emissions of ozone precursors; Fendt tractor; 5-mode test

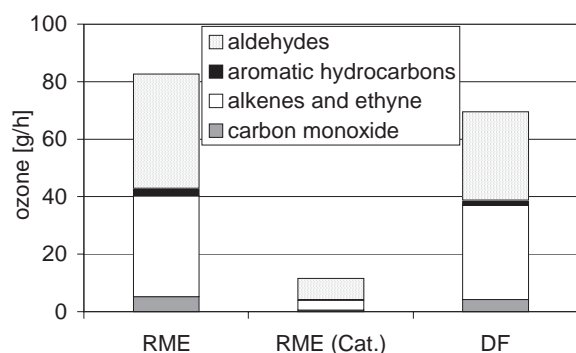


FIGURE 5b

Calculated ozone forming potentials; Fendt tractor; 5-mode test.

## CONCLUSIONS

It was the goal to compare the fossil diesel fuel with the rape seed oil methylester (RME) with regard to exhaust gas emissions and the effects of these emissions on human health and the environment. Tests were carried out using an agricultural tractor and a test engine. Several aspects were of special interest; these were: use of blends, particle numbers in dependence on size, mutagenic potency of the particulate matter, and ozone precursors.

Overall, RME leads to negative and positive effects that cannot be avoided or promoted by blends. On the one hand there seems to be a slight disadvantage due to NO<sub>x</sub> and ozone precursors. On the other hand, a significant soot reduction is obvious that is connected with a lower mutagenic potency of the particulate matter.

Future research on particle size distributions (where both particle masses and particle numbers in different size fractions are considered) may reveal additional effects of RME on human health and the environment that will help to use biodiesel more efficiently.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank all supporting colleagues: K. Baum, U. Hackbarth, H.-E. Jeberien, M. Müller, K. Prieger, C. Schütt, N. Walter, and A. Weigel. In particular, the authors thank the German Federal Ministry for Consumer Protection, Food and Agriculture and the Lower Saxony Ministry for Nutrition, Agriculture and Forestry for funding the research.

## REFERENCES

- [1] International Agency for Research on Cancer (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, *IARC Monographs*, **46**, 41-185.
- [2] Mauderly, J.L. (1994). Toxicological and epidemiological evidence for health risks from inhaled diesel engine emissions, *Environ. Health Perspect.*, **102**, Suppl. 4, 165-171.
- [3] Scheepers, P.T.J., and R.P. Bos (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, I. Origin of incomplete combustion products, II. Toxicity, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **64**, 149-161 and 163-177.
- [4] Huisingsh, J., R. Bradow, R. Jungers, L. Claxton, R. Zweidinger, S. Tejada, J. Bumgarner, F. Duffield and M. Waters (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions, in: M.D. Waters, S. Nesnow, J.L. Huisingsh, S.S. Sandhu, L.D. Claxton (Eds.), *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*, Plenum Press, New York, pp. 383-418.
- [5] Bischof, O.F., and H.-G. Horn (1999). Zwei Online-Messkonzepte zur physikalischen Charakterisierung ultrafeiner Partikel in Motorabgasen am Beispiel von Dieselemissionen, *MTZ Motortechnische Zeitschrift*, **60**, 226-232.
- [6] Welschof, G. (1981). Der Ackerschlepper -Mittelpunkt der Landtechnik, *VDI-Berichte* 407, 11-17.
- [7] Schröder, O., K. Baum, U. Hackbarth, J. Krahl, K. Prieger, and C. Schütt (1998). Einfluss von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten, *Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190: Fachtagung Biodiesel*, 143-149.
- [8] Krahl, J., A. Munack, M. Bahadir, L. Schumacher, and N. Elser (1996b). Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: Exhaust gas emissions and estimation of environmental effects, *Society of Automotive Engineers*, SAE Paper 962096.

- [9] Heinrich, U. (1998). Feine und ultrafeine Partikeln, *Ge-fahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, **58**, 377-378.
- [10] Schröder, O., J. Krahl, A. Munack, and J. Bünger (1999). Environmental and health effects by the use of biodiesel, SAE Paper 1999-01-3561.
- [11] Ames, B.N., J. McCann, and E. Yamasaki (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test*, *Mutation Res.*, **31**, 347-363.
- [12] Krahl, J., K. Baum, U. Hackbarth, H.-E. Jeberien, A. Munack, C. Schütt, O. Schröder, N. Walter, J. Bünger, M. Müller, and A. Weigel (2001). Exhaust gas emissions from biodiesel and their effects on environment and human health. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineering* **44** (2), 179-191.
- [13] Krahl, J., H. Seidel, and J. Bünger (1996a). Exhaust gas emissions of rape seed oil based fuels and effects on environment and human health. In: P. Chartier, G.L. Ferrero, U.M. Henius, S. Hultberg, J. Sachau, M. Wiinblad (Eds.): Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, Elsevier Science, Oxford, 1657-1661.
- [14] Krahl, J., G. Vellguth, A. Munack., K. Stalder, and M. Bahadir (1996c). Exhaust gas emissions and environmental effects of rape seed oil based fuels in agricultural tractors, SAE Paper 961847.
- [15] Carter, W.P.L. (2000). Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. Appendix D. Estimation of upper limit maximum incremental reactivities. Final Report to California Air Resources Board, May 8, 2000. Published under: <http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>

---

Received for publication: October 25, 2001

Accepted for publication: March 15, 2002

---

#### CORRESPONDING AUTHOR

##### J. Krahl

University of Applied Sciences Coburg  
Department of Physical Engineering  
Friedrich-Streib-Strasse 2,  
96450 Coburg - GERMANY

e-mail: [krahl@fh-coburg.de](mailto:krahl@fh-coburg.de)



## Anhang III

J. Krahl, J. Bünger, A. Munack, M. Bahadir, **O. Schröder**, H. Stein, M. Dutz

Biodiesel and Swedish low sulfur Diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern Diesel engines

Fresenius Environmental Bulletin 12(6):640-647, 2003

### Anteil an der Veröffentlichung

- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten sowie der Aldehyde, Alkene und Aromaten
- Auswerten der Messdaten für die Partikelgrößenverteilung
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität





# BIODIESEL AND SWEDISH LOW SULFUR DIESEL FUEL AS ECOLOGICALLY COMPATIBLE FUELS IN MODERN DIESEL ENGINES

J. Krahl<sup>1</sup>, J. Bünger<sup>2</sup>, A. Munack<sup>3</sup>, M. Bahadir<sup>4</sup>, O. Schröder<sup>3</sup>, H. Stein<sup>3</sup>, M. Dutz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Applied Sciences Coburg, Department of Physical Engineering, Friedrich-Streib-Strasse 2, 96450 Coburg, Germany

<sup>2</sup>Center of Environmental and Occupational Medicine, Georg-August-University 37073 Göttingen, Germany

<sup>3</sup>Institute for Technology and Biosystems Engineering, Federal Agricultural Research Centre (FAL), Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, Germany

<sup>4</sup>Institute of Ecological Chemistry and Waste Analysis, Technical University of Braunschweig, Hagenring 30, 38106 Braunschweig, Germany

## SUMMARY

Biodiesel from rapeseed oil methyl ester is a well known substitute for fossil diesel fuel and sold at more than 1,500 filling stations in Germany. In Germany 550,000 tons biodiesel were sold in 2002. Therefore, it is necessary to observe the exhaust emissions of this alternative fuel. The objective of the research reported here was to detect and to compare regulated and non-regulated emissions together with their mutagenic effects from three different fuels. Besides biodiesel, a common diesel fuel (DIN EN 590) and Swedish low sulfur diesel fuel (SS 155435) were tested. The experiments were carried out on a state-of-the-art light duty diesel engine.

**KEYWORDS:** Biodiesel, low sulfur diesel fuel, diesel engine emissions, ozone precursors, particle size distribution, mutagenicity.

## INTRODUCTION

Since the fuel prices have increased during the last five years many car owners look for cheaper alternatives. For diesel engines biodiesel from rape seed oil is a common, well known and cheap option at more than 1,500 filling stations in Germany. In 2002 more than 550,000 tons biodiesel were sold and for the next years an increase to approximately 800,000 tons is expected.

However, even the combustion of biodiesel leads to emissions of hazardous gaseous compounds and particulate matter that may effect human health. Therefore, the Federal Agricultural Research Centre (FAL) investigates regulated and non-regulated emissions from diesel engines running on different fuels. Additionally the University of

Göttingen examines the mutagenic and cytotoxic effects of the extractable particulate matter fraction of both, biodiesel and fossil diesel fuels.

In early 2001 an extended discussion about health relevant emissions from biodiesel engaged researchers from Europe and the U.S. A publication from the Swedish Chalmers University of Gothenburg on fuel pyrolysis indicated benzene emissions and ozone precursors from biodiesel as 10-fold higher than from Swedish lower sulfur diesel fuel MK I [1]. It was not really possible to argue, because a comparison of biodiesel versus Swedish MK I had not been carried out elsewhere. Thereupon, the FAL investigated the exhaust emissions from biodiesel (RME), MK I and conventional diesel fuel (DF) for four different load modes of the European 13-mode test (ECE-R 49).

## EXPERIMENTAL

### Engine and Engine Test Procedures

The test engine chosen was a state of the art four cylinder Daimler-Chrysler engine OM 904 LA. Technical data are given in Table 1.

**TABLE 1**  
Technical data of the Daimler-Chrysler engine OM 904 LA.

Stroke of cylinder	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinder	4
Stroke volume	4250 cm <sup>3</sup>
Normal rate of revolutions	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	125 kW
Maximum torque	635 Nm at 1380 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17,4



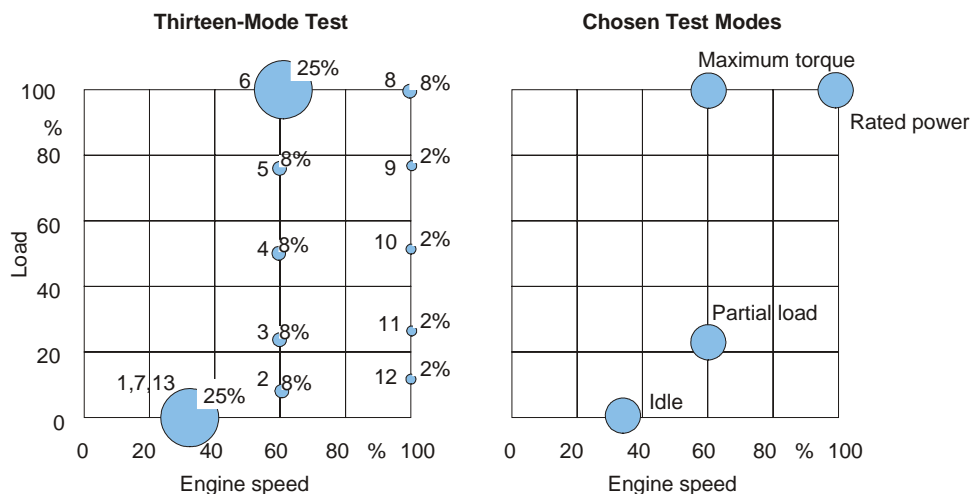


FIGURE 1 - 13-mode test (ECE-R 49) and chosen test modes.

TABLE 2 - Fuel properties.

Biodiesel according to E DIN 51606		Conne-diesel® CD 99	Diesel fuel according to DIN EN 590		Used diesel fuel	Diesel fuel MK I according to SS 15 54 35		Statoil® MK 1
density (15°C) [g/ml]	0.875 - 0.900	0.883	density (15 °C) [kg/m³]	820 - 845	836.6	density (15 °C) [kg/m³]	805 - 820	813.6
kin. viscosity (40°C) [mm²/s]	3.5 - 5.0	4.5	kin. viscosity (40 °C) [mm²/s]	2.00 - 4.50	2.807	kin. viscosity (40°C) [mm²/s]	min. 1.7	1.892
flashpoint [°C]	min. 110	> 150	flashpoint [°C]	> 55	72.0	flashpoint [°C]	min. 60	60
C.F.P.P. [°C]	max. -20	-13	C.F.P.P. [°C]	max. 0	-8	C.F.P.P. [°C]	max. -32	< -35
total sulfur [mg/kg]	max. 100	< 10	total sulphur [wt-%]	max. 0.035	0.032	total sulfur [mg/kg]	10	2
carbon residue [wt-%]	max. 0.05	< 0.05	carbon residue [wt-%]	max. 0.30	< 0.05			
cetane number	min. 49	> 55	cetane number	min. 51	52.4			
ash [wt-%]	max. 0.03	< 0.01	ash [wt-%]	max. 0.01	< 0.001			
water content [mg/kg]	max. 300	252	water content [mg/kg]	max. 200	66			
particulate content [mg/kg]	max. 20	< 20	particulate content [mg/kg]	max. 24	< 20			
copper corrosion	max. 1	1	copper corrosion	1	1			
oxidation stability [h]		8.05	oxidation stability [mg/100 mL]	max. 2.5	< 2.0			
acid number [mg KOH/g]	max. 0.5	0.089	acid number [mg KOH/g]	max. 0.5	0.05	aromatic content [vol-%]	max. 5	4.2
methanol [wt-%]	max. 0.3	< 0.3	polycyclic aromatic content [vol-%]	max. 11	6.2	polycyclic aromatic content [vol-%]	max. 0.02	< 0.02
mono-glyceride [wt-%]	max. 0.8	< 0.8	distillation at 250 °C [Vol.-%]	< 65	38.0	initial boiling point [°C]	min. 180	180.6
di-glyceride [wt-%]	max. 0.4	< 0.4	distillation at 350 °C [Vol.-%]	min. 85	93.0	distillation (10%) [°C]		197.7
tri-glyceride [wt-%]	max. 0.4	< 0.4	distillation at 360 °C [Vol.-%]	min. 95	95.0	distillation (50%) [°C]		229.9
free glycerine [wt-%]	max. 0.02	< 0.02	cloudpoint [°C]	max. 5	-6	distillation (90%) [°C]		272.8
total glycerine [wt-%]	max. 0.25	0.15	cetane index	min. 46.0	52.0	distillation (95%) [°C]	max. 285	283.9
iodine number	max. 115	112	lubricity (60 °C) [µm]	max. 460	450	cloudpoint [°C]		< -35
phosphorus content [mg/kg]	max. 10	5	colour		L 1.0	cetane index	min. 50	51.6
alkali content [mg/kg]	max. 5	< 5	odour		normal			

Four modes from the ECE-R 49 were chosen and they are shown in Figure 1. The four load modes do not allow the extrapolation to the whole test, but they are suited to assess tendencies.

**Fuels**

The used RME was delivered from Connemann Company, Leer, Germany, according to E DIN 51606. Diesel fuel according to the specification DIN EN 590 was purchased from Dreyfuss Mineralöl Company, Hanover, Germany, and MK I according to SS 155435 was bought from Agrol Company, Stockholm, Sweden. The results of the fuel analyses are shown in Table 2.

**Analytical Equipment**

Figure 2 shows a scheme of the emission test stand and the analytical equipment that is available at the FAL.

All regulated gaseous compounds were taken directly from the undiluted exhaust gas stream and were measured with customary analyzers. PM was sampled from a dilution tunnel and collected on Teflon™-coated glass-fibre filters (TA60A20, Pallflex). For particulate number analyses, a Scanning Mobility Particle Sizer system (SMPS) obtained

from TSI company (Aachen, Germany) was used. The SMPS separates particles in the range from 10 to 300 nm and in this range particles were divided into more than 100 different size classes by their electrical mobility.

Alkanes, alkenes, ethine and aromatics were determined with a GC/MS system (Shimadzu Type GC 17A and QP 5000) which was equipped with a thermal desorption cold trap (TCT) type Chrompack CP 2040 [2]. Aldehydes were detected via HPLC (type Hewlett-Packard 1090 with DAD-detector) using the 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) method [3].

**Mutagenicity Analyses**

The Salmonella typhimurium/mammalian microsome test, published by Ames et al. in 1975 [4], detects mutagenic properties of a wide spectrum of chemicals by reverse mutations of a series of Salmonella typhimurium tester strains. The Ames test is the most frequently used test system worldwide to investigate mutagenicity of complex mixtures like combustion products. This study employed the revised standard test protocol [5] with the tester strains TA98 and TA100. A detailed description of some modifications has been published previously [6].

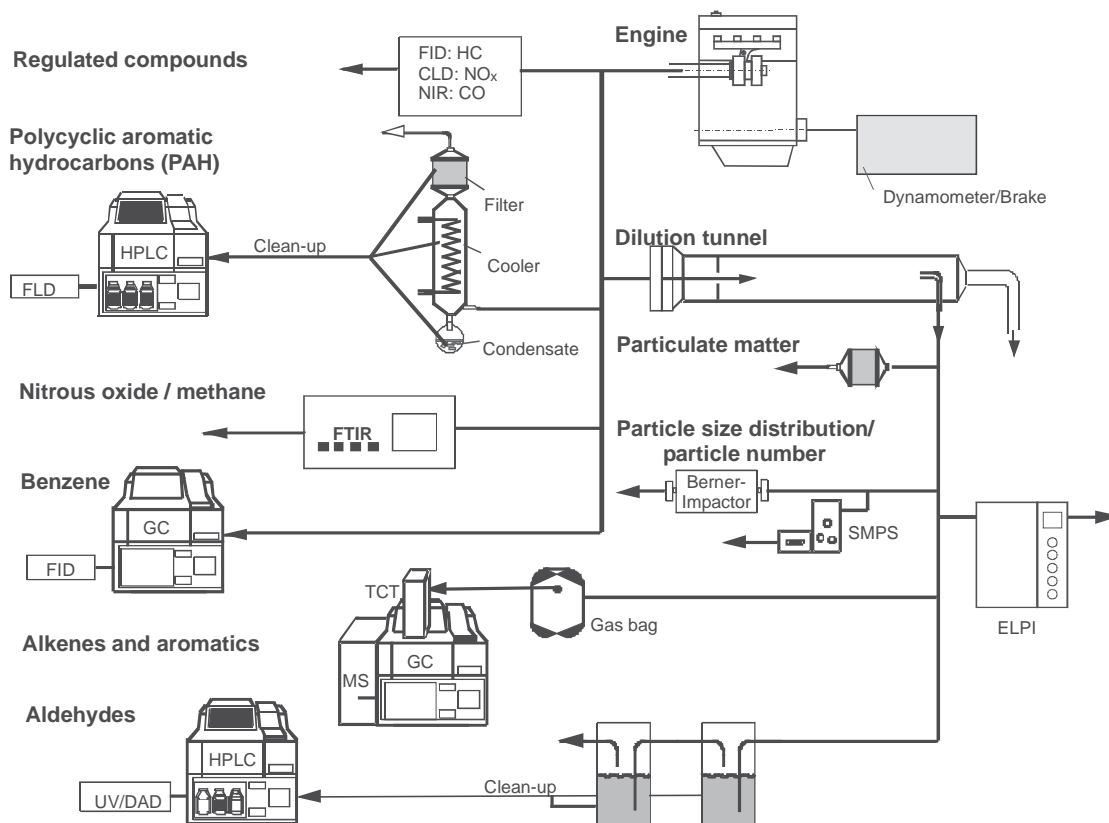


FIGURE 2 - Scheme of the emission test stand.

The filters were conditioned (22 °C, rel. humidity 45%) and weighed before and after sampling to determine the total particulate matter. Filters were stored at 5 °C and the five filters using the same fuel were pooled and extracted with 150 ml dichloromethane (Merck, Darmstadt, Germany) in a Soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 hours in the dark to extract the soluble organic fractions. The extracts were reduced by rotary evaporation (Heidolph, Kehlheim, Germany) and dried under a stream of nitrogen.

Each dried extract was redissolved in 4 ml dimethyl sulfoxide (DMSO) immediately before use and the following dilutions (with DMSO) were tested: 1.0, 0.5, 0.25, 0.1. To 2 ml of molten top agar 100 µl of the test concentrations and another 100 µl of a fresh overnight culture containing 1-2 x 10<sup>8</sup> microorganisms were added, mixed gently, and poured onto minimal agar plates. The mutagens methyl methanesulfonate (1 µl per plate) and 2-amino-fluorene (10 µg per plate) were used as positive controls. Each extract was tested in duplicate. The assays were repeated within two weeks.

Tests were performed with and without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). For test series with exogenous metabolic activation, 500 µl of 4% S9 was additionally pipetted to the mixture. Preparation of the liver S9 fraction from young male Sprague-Dawley rats was carried out as described by Maron and Ames [5]. For induction of liver enzymes, phenobarbital and β-naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used instead of Arochlor-1254 [7].

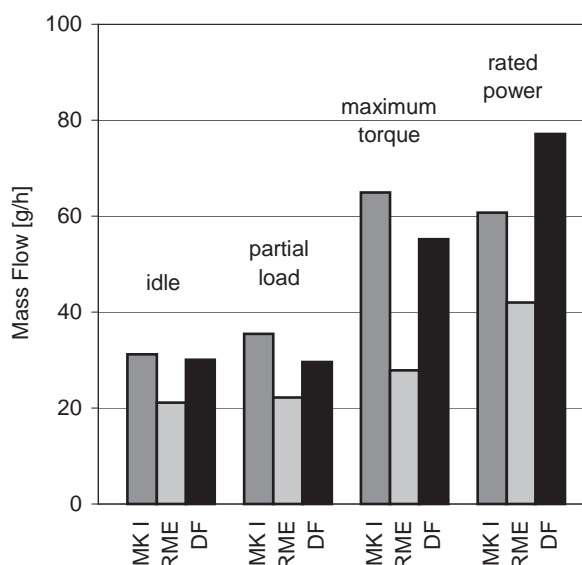
The number of revertant colonies on the plates was recorded after 48 h of incubation in the dark at 37 °C. The background bacterial lawn was checked regularly by microscopy, as high doses of the extracts proved to be toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background. Counting was performed using an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, UK), and 10% of the plates were checked routinely by hand counting. According to the criteria given by Maron and Ames [5], results were considered positive if the number of revertants on the plates containing the test concentrations was more than double of the number of spontaneous revertants and a reproducible dose-response relationship was observed. The number of revertants was calculated from the slope of the initial linear portion of the dose-response curve [8].

## RESULTS

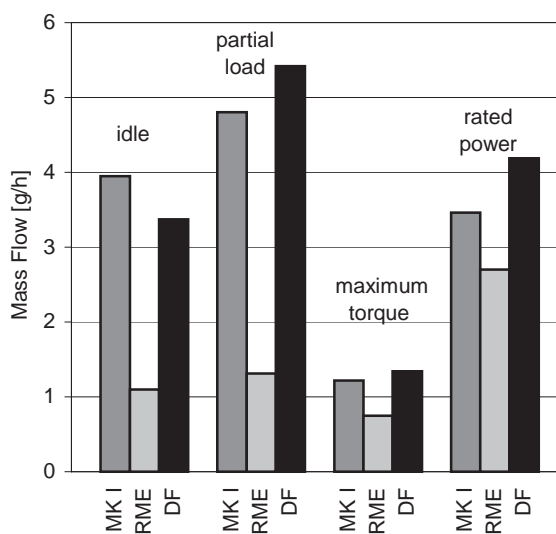
### Regulated Gaseous Compounds

Figures 3 to 5 show the regulated gaseous compounds for the four chosen load modes.

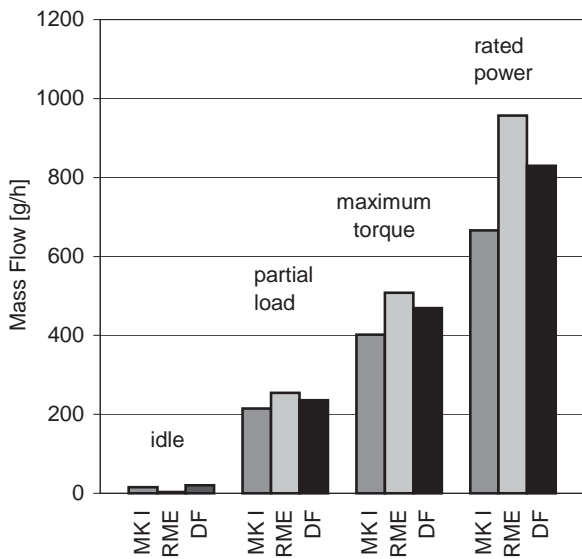
It is abundantly clear that there are no significant differences between diesel fuel and Swedish low sulfur fuel. In contrast, RME shows for all four load modes lower CO and significantly lower HC emissions than the fossil fuels, whereas the NO<sub>x</sub> emissions of RME are slightly higher than for DF and MK I except for idle.



**FIGURE 3**  
Emissions of carbon monoxide from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).



**FIGURE 4**  
Emissions of hydrocarbons from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).



**FIGURE 5**  
Emissions of nitrogen oxides from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).

**Particulate Matter (PM) and Particle Number Distributions**

Figures 6 to 10 show the emissions of particulate matter and the particle number distributions in the four investigated test modes.

With respect to the PM emissions (Fig. 6), the differences between DF and MK I are comparatively low especially with regard to the insoluble PM fractions. RME emits always the lowest value for the insoluble fraction but the soluble fraction at idle, partial load and rated power is very high relative to the fossil fuels. Presumably a lot of unburned fuel is responsible for this effect. However, the gravimetric PM emissions from RME combustion do not indicate advantages or disadvantages versus DF or MK I.

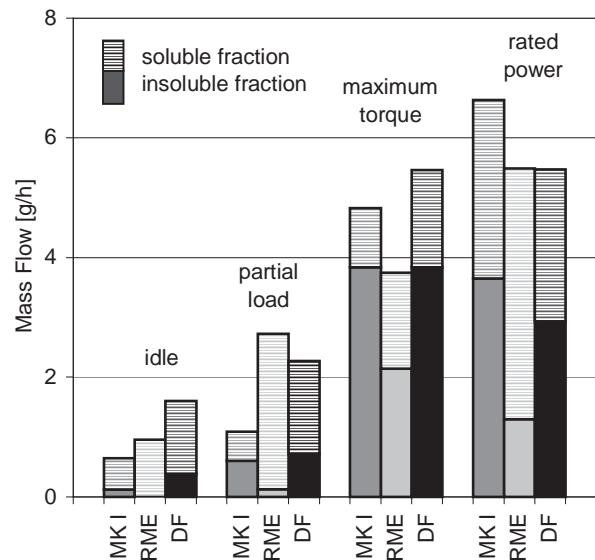
At idle all fuels have almost the same particle size distribution with a maximum at approximately 50 nm, but DF emits slightly more particles below 50 nm and less particles above 50 nm.

At partial load appears a bimodal distribution with a first peak between 20 and 30 nm and a much smaller second one around 80 nm for all three fuels. While MK I leads to a lower number and electrical mobility diameter between 10 and 50 nm it matches very well with the trend for DF above 50 nm. The particle number emissions for RME are significantly lower in the range between 50 and 300 nm than for DF or MK I.

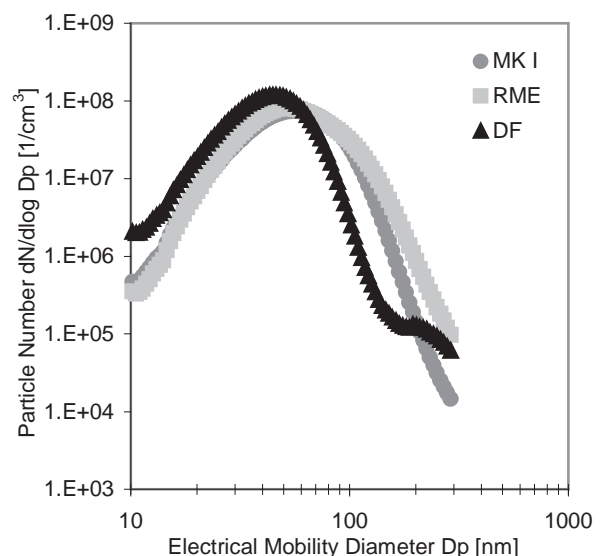
Around 70 nm the distributions for all fuels lead to the same maximum for load mode maximum torque. But between 10 and 20 nm DF shows a significant increase in

the particle number. Over the whole range RME has the lowest particle number emissions.

At rated power the particle number distribution is comparable to partial load with exception that for DF and RME the first peak is shifted to lower diameter classes or disappeared for MK I.



**FIGURE 6**  
Emissions of particulate matter – plotted as total mass and after Soxhlet extraction with dichloromethane – from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).



**FIGURE 7**  
Particle number distributions from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME at idle.

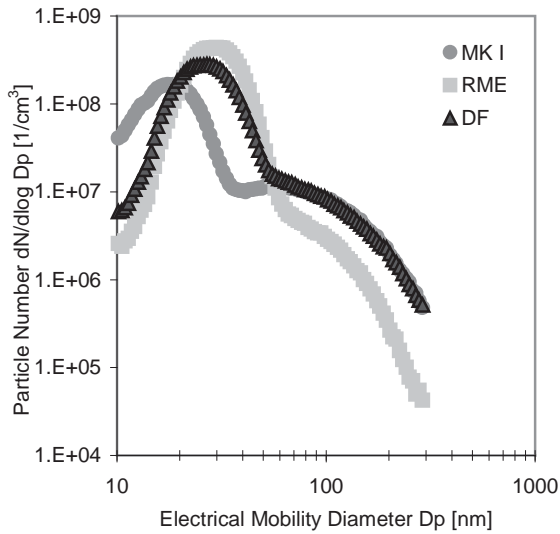


FIGURE 8 - Particle number distributions from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME at partial load.

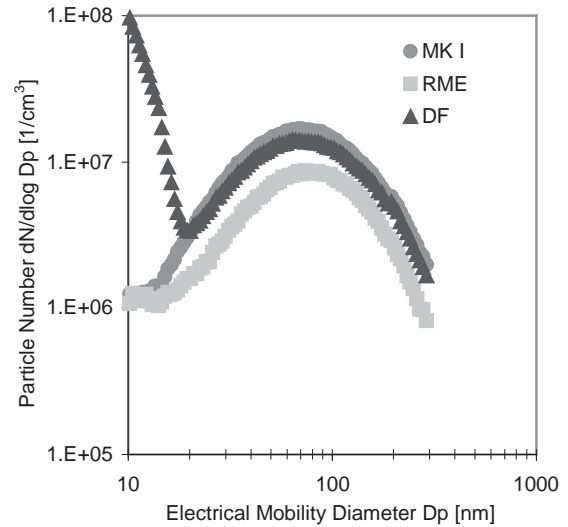


FIGURE 9 - Particle number distributions from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME at maximum torque.

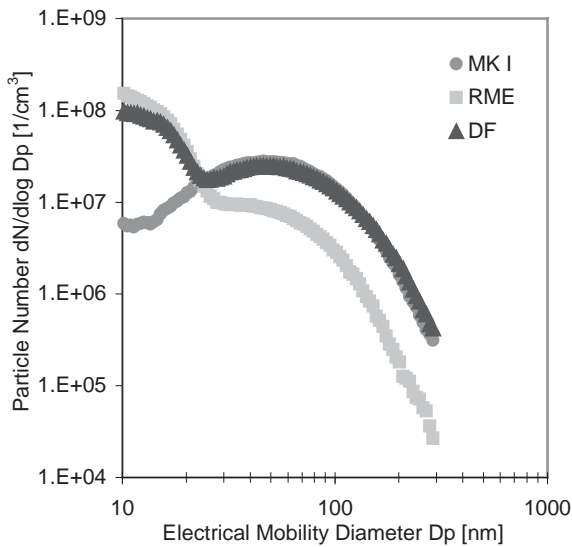


FIGURE 10 - Particle number distributions from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME at rated power.

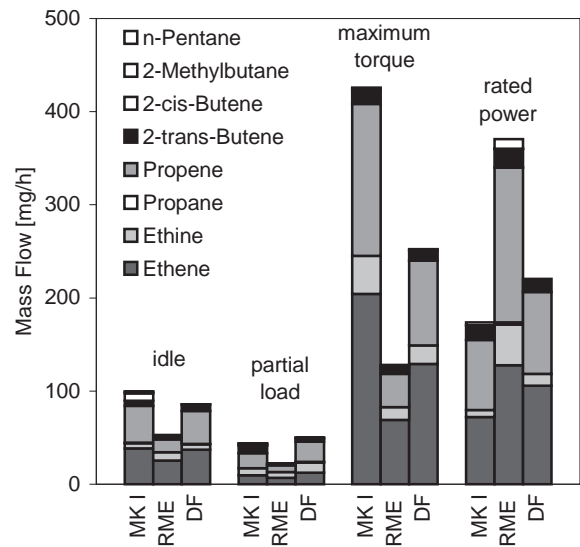


FIGURE 11 - Emissions of alkanes, alkenes, and ethine from diesel fuel, Swedish low diesel sulfur fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).

**Non-Regulated Gaseous Compounds**

The emission results for alkanes, alkenes and ethine are presented in Figure 11.

Except for rated power, RME emits always significantly lower amounts of aliphatics. The two fossil fuels do not differ very much. Nearly the same trend is shown in Figure 12 for the emissions of aromatic hydrocarbons, especially benzene.

In the modes idle, partial load and maximum torque MK I and DF emit even more benzene than RME. Only at rated power the benzene emissions are higher for RME than for the fossil fuels.

Figure 13 presents the results for the measured aldehyde and ketone emissions.

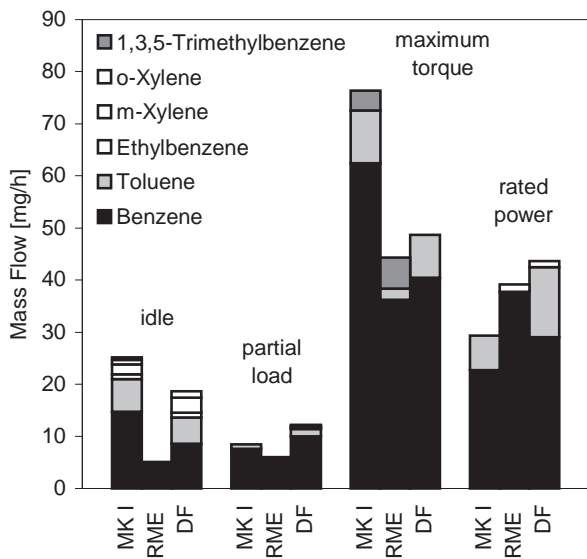


FIGURE 12 - Emissions of aromatic hydrocarbons from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).

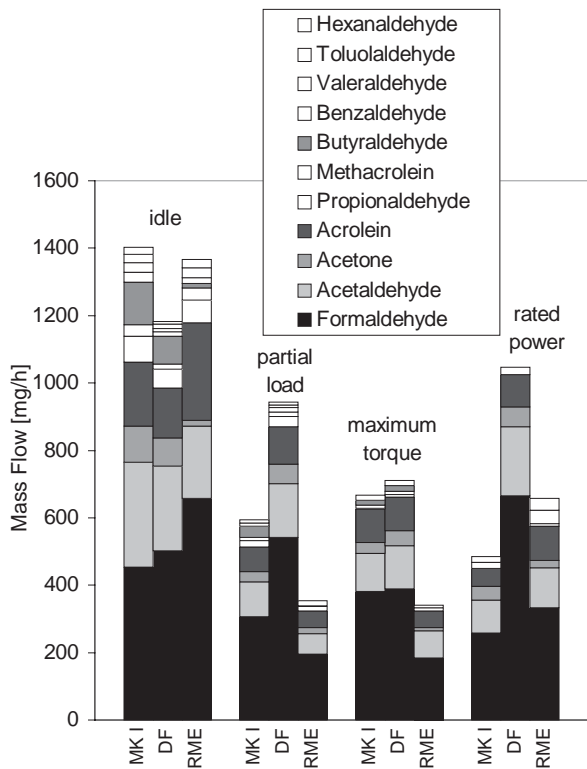


FIGURE 13 - Emissions of aldehydes and ketones from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in four modes of the 13-mode test (ECE R49).

No significant trend for the aldehyde and ketone emissions is detectable. RME shows the lowest amounts for partial load and maximum torque, DF for idle and MK I for rated power. Noticeable are the high emissions for DF at partial load and rated power. Formaldehyde, acetaldehyde, acetone and acrolein represent in all cases more than 70 % of the detected pollutants.

**Mutagenicity**

The results of the mutagenicity analysis from PM extracts are presented exemplarily for idle and maximum torque in Figures 14 and 15.

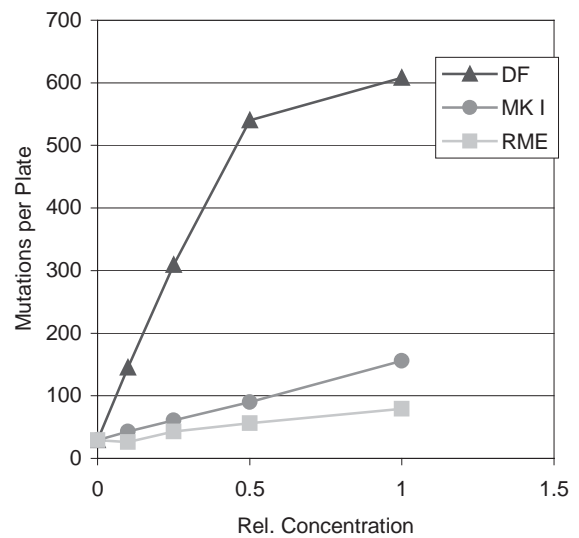


FIGURE 14 Dose-response-curve of PM extracts from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in tester strain TA98 at idle.

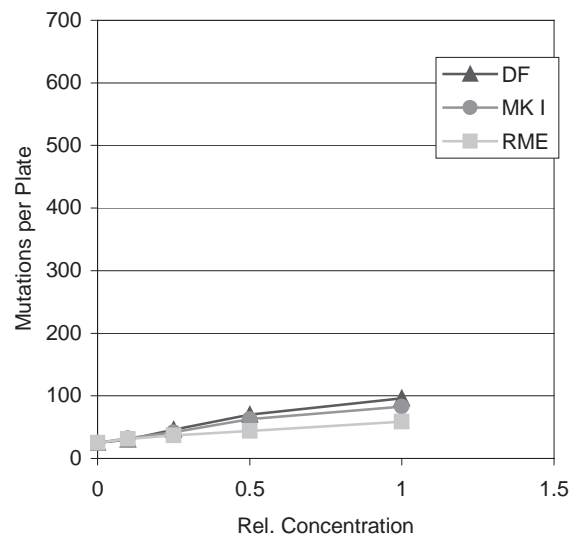


FIGURE 15 - Dose-response-curve of PM extracts from diesel fuel, Swedish low sulfur diesel fuel (MK I) and RME in tester strain TA98 at maximum torque.



The mutagenicity of the extracts in the Ames test shows a reproducible dose-response relationship. The numbers of mutations at maximum torque are less pronounced compared to prior investigations using older diesel engines [6, 9] but are significant for each of the tested fuels. At idle the diesel fuels cause much higher mutagenicity compared to RME. The Swedish MK I has lower mutagenic effects than DF but distinctly higher effects than RME.

## CONCLUSION

Three different diesel fuels were compared regarding regulated and non-regulated emissions as well as their mutagenic potential. Besides common European diesel fuel according to DIN EN 590, Swedish low sulfur diesel MK I (SS 155435) and rapeseed oil methylester according to E DIN 51606 were used. For the first time Swedish diesel fuel MK I and RME have been compared with respect to combustion in a diesel engine. The result that RME leads to 10-fold higher emissions of benzene or ozone precursors than MK I, as found in experiments of the Chalmers University Gothenborg, is not suited for assessment of the situation in diesel combustion engines. Moreover, MK I showed a higher mutagenic potential in the Ames tests than RME.

The results of four modes of the 13-mode test (ECE R49) indicate a tendency to slightly more advantages for RME versus MK I and DF than to disadvantages.

## OUTLOOK

Currently the three fuels are under investigation regarding the still missing other modes of the 13-mode test.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the German Working Group of Biodiesel Quality Management (AGQM), Berlin, for funding the investigations.

## REFERENCES

- [1] Pedersen, J. R., Ingemarsson, A., Olsson, J. O.: Oxidation of Rapeseed Oil, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GC/MS. *Chemosphere* 38 (1999) (11), 2467-2474
- [2] Krahl, J., K. Baum, U. Hackbarth, H.-E. Jeberien, A. Munack, C. Schütt, O. Schröder, N. Walter, J. Bünger, M.M. Müller, and A. Weigel.: Gaseous Compounds, Ozone Precursors, Particle Number and Particle Size Distributions, and Mutagenic Effects Due to Biodiesel. *Transactions of the ASAE* 44 (2001)2, 179-191.

- [3] Krahl, J., G. Vellguth, and M. Bahadir: Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff. *Landbauforschung Völkenrode* 42 (4) (1992) 247-254.
- [4] Ames, B.N., J. McCann, and E. Yamasaki: Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Res.* 31 (1975) 347-363.
- [5] Maron, D.M., and B.N. Ames: Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Res.* 113 (1983) 173-215.
- [6] Bünger, J., J. Krahl, H.U. Franke, A. Munack, and E. Hallier: Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutation Res.* 415 (1998) 13-23.
- [7] Matsushima, T., M. Sawamura, K. Hara, and T. Sugimura: A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: *In Vitro Metabolic Activation in Mutagenesis Testing*, ed. F.J. Serres, J.R. Fouts, R.M. Bend, and R.N. Philpot. North-Holland, Amsterdam: Elsevier (1976) 85-88.
- [8] Krewski, D., B.G. Leroux, J. Creason, and L. Claxton: Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutation Res.* 276 (1992) 33-59.
- [9] Bünger, J., M.M. Müller, J. Krahl, K. Baum, A. Weigel, E. Hallier, and T. Schulz.: Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15 (5) (2000) 391-397.

Received for publication: November 14, 2002

Accepted for publication: January 13, 2003

## CORRESPONDING AUTHOR

**J. Krahl**  
University of Applied Sciences Coburg  
Department of Physical Engineering  
Friedrich-Streib-Strasse 2  
96450 Coburg - GERMANY

e-mail: krahl@FH-Coburg.de

FEB/ Vol 12/ No 6/ 2003 – pages 640 - 647





## Anhang IV

J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, **O. Schröder**, J. Büniger

Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL  
and diesel fuel

SAE Technical Paper 2007-01-4042, 2007

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität
- Interpretation der Ergebnisse





2007-01-4042

# Comparison of Emissions and Mutagenicity from Biodiesel, Vegetable Oil, GTL and Diesel Fuel

Jürgen Krahl

University of Applied Sciences Coburg, D-96406 Coburg, Germany

Axel Munack, Yvonne Ruschel, Olaf Schröder

German Federal Agricultural Research Centre (FAL), D-38116 Braunschweig, Germany

Jürgen Bünger

University of Bochum, D-44789 Bochum, Germany

Copyright © 2007 SAE International

## ABSTRACT

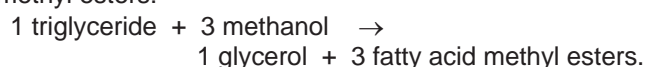
Diesel engine emissions (DEE) are classified as probably carcinogenic to humans. Since 1995 we observed an appreciable reduction of mutagenicity of DEE driven by reformulated or newly designed fuels in several studies. We compared the mutagenic effects of DEE from two different batches of rapeseed oil (RSO) with rapeseed methyl ester (RME, biodiesel), natural gas derived synthetic fuel (gas-to-liquid, GTL), and a reference diesel fuel (DF). Additionally, we determined the regulated emissions of total hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), and particulate matter (PM). Compared with the reference DF the two RSO qualities significantly increased the mutagenic effects of the particle extracts by factors of 9.7 up to 59. RME extracts had a moderate but significant higher mutagenic response. GTL samples did not differ significantly from DF. Concerning the regulated emissions, the results remained below the margins except a up to 15% increase of NO<sub>x</sub> for the tested bio fuels.

## INTRODUCTION

The replacement of petroleum derived fuels by biogenic fuels from renewable resources has become of worldwide interest and is scientifically investigated for its environmental costs and benefits (Hill et al. 2006, Ragauskas et al. 2006). Especially the reduction of atmospheric greenhouse gas (GHG) is covered by recent discussions, since the combustion of vegetable oil derived fuels instead of fossil fuel reduces net GHG emissions (Koonin 2006). Less attention has been paid to possible hazards for human health (Krahl et al. 1999, Swanson et al. 2007, Bünger et al. 2007).

Fatty acid methyl esters (FAME) are proven as a suitable alternative to fossil diesel fuel (DF) producing similar or even lower emissions (Krahl et al. 1996, Bünger et al. 1998, 2000). They are called biodiesel and

can be produced from different oil plants, e.g. rapeseed (canola), oil palm, soybean, and sunflower. Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oil with methanol (Krahl et al. 1996), resulting in a fuel with similar properties to mineral oil derived fuels. The following equation generally shows the transesterification of triglycerides to the corresponding methyl esters:



Diesel engine emissions (DEE) contain mutagenic and carcinogenic polycyclic aromatic compounds (PAC) on the surface of the emitted particles and – to a lesser amount – in the gaseous phase (Schepers and Bos 1992). The formation of PAC depends on the type of engine, the engine load, the fuel properties, and the effectiveness of exhaust aftertreatment. Previous studies demonstrated the influence of different fuels - including rapeseed methyl ester (RME), soybean methyl ester (SME) on the mutagenic activity of DEE (Bünger et al. 1998, Bünger et al. 2000, Bünger et al. 2006).

Recently, the use of crude unmodified rapeseed oil as fuel is emerging especially in the transportation sector due to economic reasons. This investigation compares two batches of rapeseed oil - a cold pressed crude rapeseed oil (RSO) and a modified rapeseed oil with lowered viscosity (mRSO), commercially offered as truck diesel fuel - with a rapeseed oil derived biodiesel (rapeseed methyl ester, RME), a natural gas derived synthetic fuel (gas to liquid, GTL), and a common diesel fuel (DF, reference fuel) for their influence on the mutagenicity of resulting diesel engine emissions (DEE).

## MATERIAL AND METHODS

The reference DF meeting the EU standard EN590 was delivered by Haltermann Products, Hamburg, Germany, GTL by Shell AG, Hamburg, and RME by ADM Oelmühle, Hamburg, Germany. Rapeseed oils were



purchased from two German providers of truck diesel fuels.

Nutrient media and most chemicals for the mutagenicity test system were obtained from Difco Laboratories (Detroit, USA) and Sigma (Deisenhofen, Germany). Methyl methanesulfonate [CAS 66-27-3], 2-aminofluorene [CAS 153-78-6], and  $\beta$ -naphthoflavone [CAS 6051-87-2] were obtained from Aldrich (Milwaukee, USA), phenobarbital [CAS 50-06-6] from Sigma (Deisenhofen, Germany). Dichloromethane (DCM) and dimethyl sulfoxide (DMSO), spectrometric grade, was provided by Merck (Darmstadt, Germany).

## ENGINE TEST PROCEDURES AND SAMPLING METHOD

Studies were carried out at the emission test stand of the Institute for Technology and Biosystems Engineering at the German Federal Agricultural Research Centre in Braunschweig (FAL), using a Mercedes-Benz Euro 3 engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler (table 1).

Table 1. Technical data of Mercedes-Benz engine OM 906 LA.

Piston stroke	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6370 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	205 kW
Maximum torque	1100 Nm at 1300 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17.4

Exact engine load during test runs was accomplished by crank shaft coupling to a Froude Consine eddy-current brake. Engine test runs were in accordance with the 13-mode European Stationary Cycle (ESC). For the test series with mRSO the fuel was preheated to 70 °C as it is carried out by several commercial two tank system conversion kits for diesel trucks running on vegetable oil and diesel fuel alternately.

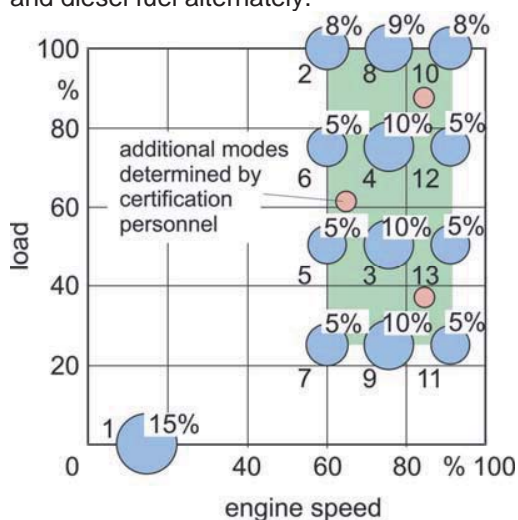


Figure 1. Modes of the ESC test.

## MEASUREMENT OF REGULATED COMPOUNDS

Hydrocarbons (HC) were determined by a gas analyzer from Ratfisch Company (RS 55-T), which measures the electrical signal gained from ionisation of carbon fragments as the filtered exhaust gas passes a hydrogen flame (FID). Carbon monoxide (CO) was measured by means of an analyzer Multor 710 (Maihak Company) that uses the non dispersed infrared light (NDIR) process. The differential heating of a reference cuvette and the measuring cuvette eventually containing CO causes a flow, which is measured by a micro flow sensor and recorded. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector from the EcoPhysics Co. Sampled exhaust gas is split in order to measure the luminescence of genuine NO in one part and of total nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, NO + NO<sub>2</sub>) after complete reduction to NO in the other part. Luminescence appears after chemical oxidation of NO with ozone (O<sub>3</sub>) generated by the CLD.

Particulate matter (PM) was measured by use of a part-stream dilution tunnel. A dilution factor of about 10 was applied for determination. Dilution factors were calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas. Particle mass was determined gravimetrically after sampling on teflon-coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, U.S.A.), with sampling intervals according to individual weighing factors of each engine mode. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of +/- 1 µg by means of a microbalance M5P from Sartorius, always preceded by at least 24 hours of conditioning in a climate chamber held at 25 °C and 45 % relative humidity.

For the determination of mutagenic effects, particulate matter was collected from the undiluted exhaust stream onto a glass fibre filter coated with PTFE (Teflon) (T60 A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, U.S.A.). The gas phase constituents were sampled as condensates using an intensive cooler (Schott, Germany). Condensed compounds were desorbed from the cooler with 100 ml DCM.

Each fuel was tested three times, resulting in 15 particle filters and 15 condensates. The filters were conditioned (20 °C, rel. humidity 50 %), weighed before and after sampling to determine the total particulate matter, and stored at -18°C. Extraction of the soluble organic fraction (SOF) from the filters was performed with 150 ml DCM in a soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 h in the dark (cycle time 20 min.). The extracts as well as the condensates were reduced by rotary evaporation (Heidolph, Kehlheim, Germany) and dried under a stream of nitrogen. They were redissolved in 4 ml DMSO immediately before use.



## MUTAGENICITY ASSAY

Ames et al. (1975) developed the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay that detects mutagenic properties of single compounds as well as of complex mixtures by reverse mutation of a series of *Salmonella typhimurium* tester strains, bearing mutations in the histidine operon. Depending on the tester strain different types of mutations can be detected. In this study tester strains TA98 and TA100 were used, detecting mutagens that cause frameshift mutations and base-pair substitutions. These strains were shown to be most sensitive to mutagens of organic extracts of diesel engine particles (DEP) (Clark and Vigil 1980, Claxton 1983). This study employed the revised standard test protocol (Maron and Ames 1983).

Tests were performed with and without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Wistar rats was carried out as described by Maron and Ames (1983). Phenobarbital and  $\beta$ -naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used for induction of liver enzymes. These substances were proven to be safe and adequate substitutes for Arochlor 1254 (Matsushima et al. 1976). The mutagens methyl methanesulfonate (10  $\mu$ g/ml in distilled water) and 2-aminofluorene (100  $\mu$ g/ml in DMSO) were used as positive controls.

Immediately before use, the extracts were dissolved in 4 ml DMSO and the following log 2 dilutions were tested: 1.0, 0.5, 0.25, 0.125. Each concentration was tested both with and without 4 % S9 Mix. Every extract was tested in triplicate. Plates were incubated at 37 °C for 48 h in the dark, and revertant colonies on the plates were counted using an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Great Britain). The bacterial background lawn was regularly checked by microscopy, as high doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background.

## EVALUATION OF RESULTS AND STATISTICAL ANALYSIS

Mutagenic response was classified positive if a reproducible, dose-dependent increase of the number of revertant colonies was observed (Mortelmans and Zeiger 2000). Revertant numbers of the positive results (means  $\pm$  standard deviations) were estimated from the initial linear part of the dose-response curves. Differences between the fuels were tested for significance using Student's t-test for independent variables, two-sided, using StatView for Windows, Version 4.57 (Abacus Concepts Inc., Berkeley, CA, USA).

## RESULTS

Emissions of **total hydrocarbons (HC)** during the ESC tests were more than 20-fold below the Euro 3 limits.

RSO and mRSO did not show any unnormal high HC emissions that indicate a bad combustion.

**Carbon monoxide (CO)** emissions (fig.2) were found to be well below Euro 3 limits by a factor of at least 4 for all fuels. RME gave best results since the specific emissions were better by a factor of about 8 than the limit value of 2.1 g/kWh. RSO and mRSO causes reduced CO emissions compared to DF. GTL has slightly increased CO emissions. The CO emissions of RSO and mRSO indicate a sufficient combustion of the vegetable oil fuels.

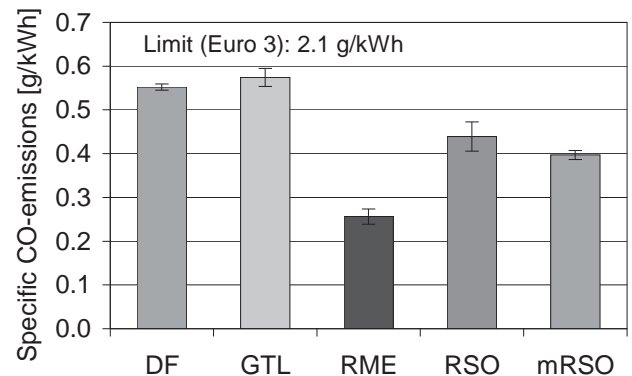


Figure 2. Specific CO emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

RME, mRSO and RSO as fuel, **nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>)** exceeded the Euro 3 limit of 5 g/kWh, whereas the other fuels remained just below it (fig.3). Lowest emissions were obtained with GTL. While RME and mRSO have almost equal emissions level, RSO causes the highest emissions.

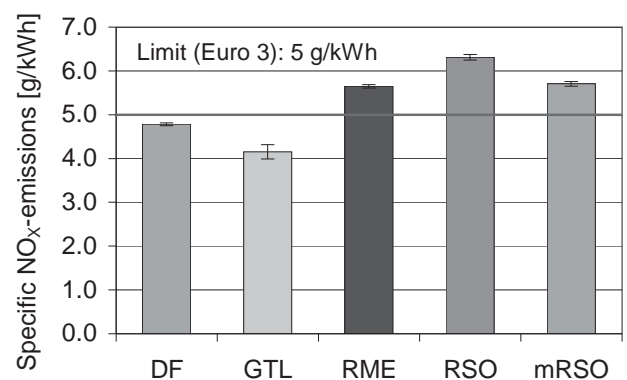


Figure 3. Specific NO<sub>x</sub> emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

Emissions of total **particulate matter (PM)** remained below the Euro 3 limit of 0.1 g/kWh. As compared to common DF, the second-generation alternative fuel (GTL) showed a significant reduction of emissions of about 20 %, RME even more of about 55 %. Data for RSO were much higher, but remained just below the limit. The emissions from mRSO are more than 25 %

lower compared to RSO and even lower than for common diesel fuel. Data are displayed in figure 4.

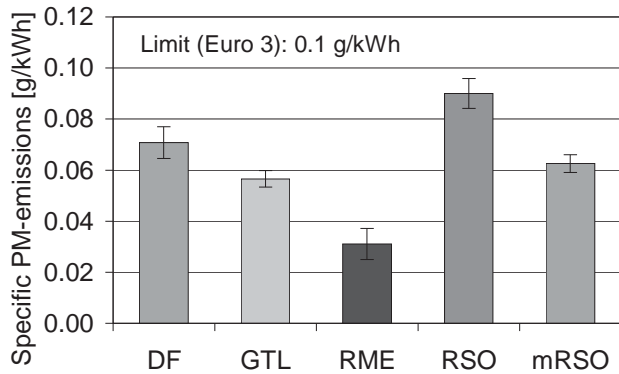


Figure 4. Specific PM emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

The results of **mutagenicity testing** are shown in table 2. Spontaneous reverse mutation frequency of TA98 was  $22 \pm 7$  and of TA100  $119 \pm 26$ , respectively. The mRSO - extract produced the highest number of revertant colonies in both tester strains with and without metabolic activation (+/- S9), reaching nearly 60 fold increase in TA98 with metabolic activation.

Table 2. Numbers of revertants in tester strain TA98 and TA100 (means  $\pm$  standard deviations of quadruple tests) induced by particle extracts and the corresponding exhaust condensates per L exhaust; DF = diesel fuel, GTL = natural gas derived fuel, RME = rapeseed methyl ester, RSO = rapeseed oil, mRSO = modified rapeseed oil. Significance of differences of GTL, RME, RSO, and mRSO were tested against common DF using Student's t-test for independent variables, two-sided, \* =  $p < 0.01$ , \*\* =  $p < 0.001$ , \*\*\* =  $p < 0.0001$ .

	TA98 - S9	TA98 + S9	TA100 - S9	TA100 + S9
<b>Particle extracts</b>				
DF	$51 \pm 7$	$24 \pm 6$	$106 \pm 20$	$50 \pm 18$
GTL	$46 \pm 10$	$27 \pm 7$	$74 \pm 17$	$31 \pm 16$
RME	$57 \pm 13$	** $51 \pm 6$	* $167 \pm 24$	$62 \pm 15$
RSO	** $494 \pm 62$	*** $422 \pm 21$	*** $576 \pm 55$	** $321 \pm 65$
mRSO	*** $1374 \pm 74$	*** $1419 \pm 153$	*** $1382 \pm 69$	*** $1115 \pm 108$
<b>Condensates</b>				
DF	$48 \pm 16$	$36 \pm 8$	$158 \pm 43$	$96 \pm 26$
GTL	$45 \pm 16$	$23 \pm 4$	$102 \pm 51$	$88 \pm 23$
RME	$35 \pm 18$	$35 \pm 21$	$119 \pm 21$	$63 \pm 9$
RSO	* $145 \pm 30$	** $89 \pm 11$	$266 \pm 52$	$123 \pm 33$
mRSO	** $646 \pm 75$	*** $465 \pm 81$	*** $814 \pm 56$	*** $568 \pm 81$



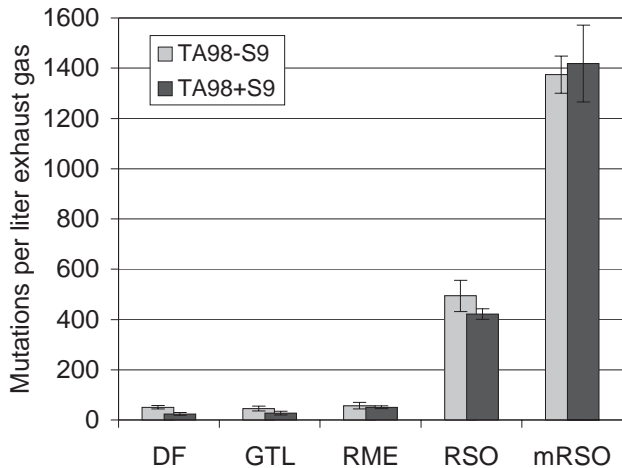


Figure 5. Numbers of revertants in tester strain TA98 with and without S9 of particle extracts from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

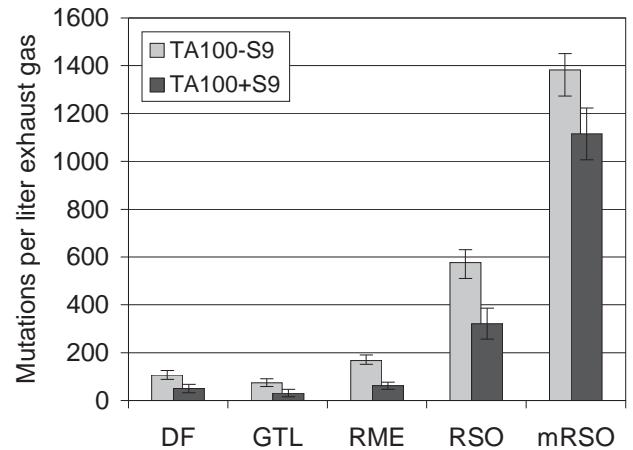


Figure 7. Numbers of revertants in tester strain TA100 with and without S9 of particle extracts from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

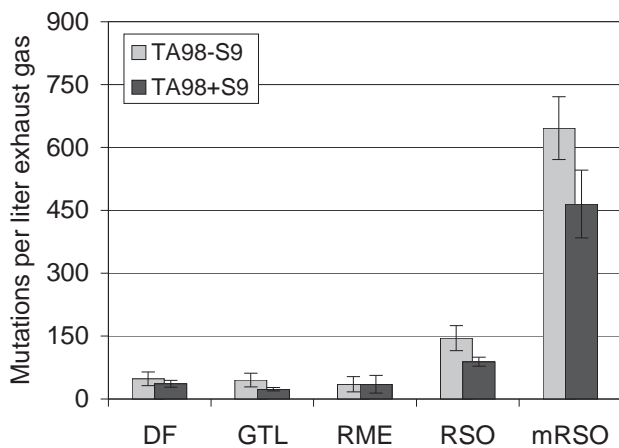


Figure 6. Numbers of revertants in tester strain TA98 with and without S9 of condensates from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

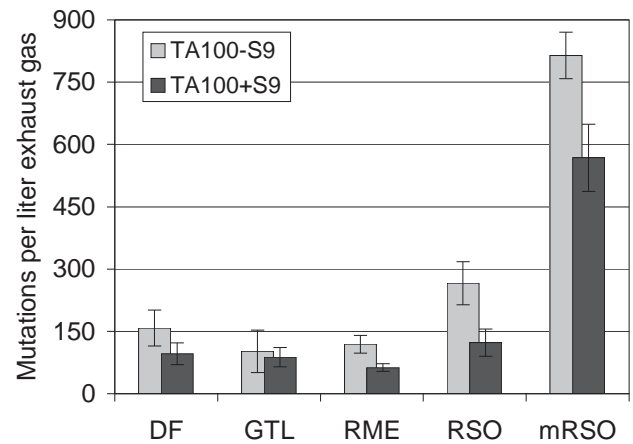


Figure 8. Numbers of revertants in tester strain TA100 with and without S9 of condensates from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

The RSO-extract induced also a strong increase of mutations, whereas the exhaust extracts of DF, RME, and GTL caused small mutagenic effects at the maximum tripling the spontaneous frequency of revertants. Compared with the reference DF the two RSO qualities significantly increased the mutagenic effects of the particle extracts by factors of 9.7 up to 59 in tester strain TA98 and of 5.4 up to 22.3 in tester strain TA100, respectively.

As observed in assays with the extracts, condensates of RSO and mRSO proved a much stronger mutagenic response than condensates of the other fuels. The RSO fuels caused stronger mutagenicity up to factor 13.5 than the reference fuel. RME had a slightly higher mutagenic response in assays of TA98 with metabolic activation and TA100 without metabolic activation.

Figures 5 to 8 clarify the results in a graphic style. Comparing to the regulated emissions, highly significant disadvantages of RSO and mRSO become obvious. So it is not possible to conclude from regulated emissions to health effects.

## DISCUSSION

A decade ago, RME and SME were shown to be technically and environmentally adequate substitutes for fossil diesel fuel including a similar or even lower mutagenicity of their particle extracts (Krahl et al. 1996, McDonald et al. 1997, Büniger et al. 1998, 2000).

Due to the fact that the production of RME from RSO is expensive, increasing effort is recently made to the introduction of RSO itself as a diesel fuel. Due to their chemical structure these triglycerides have a substantially higher viscosity compared with FAME and petroleum diesel fuels.





It was the intention of this study to investigate how effective these molecules are combusted in a modern diesel engine.

While the governmentally limited emissions like carbon monoxide, hydrocarbons, particulate matter, and nitrogen oxides of RSO did only differ in acceptable margins from the other fuels tested, the mutagenic effects were unexpectedly strong.

The first hypothesis to explain this strong increase of the mutagenicity using RSO as fuel was the higher viscosity compared to RME and the other fuels. To test this hypothesis, a second RSO batch (mRSO) was investigated that was supplemented with an additive to reduce viscosity. Furthermore, it was preheated to 70°C, as it is carried out by several commercial conversion kits according to the so called two tank solution. However, this modification of the fuel resulted in an even stronger mutagenicity of mRSO compared with RSO. Whether the additive or the preheating causes the higher mutagenicity is subject of current investigations.

Possibly, the lowered viscosity advances the spray behaviour of the fuel in the combustion chamber and leads to an increase of droplet surface that itself can be considered as phase interface between liquid and gas phase – and possibly as a reactive zone for the formation of mutagenic substances, e.g. PAC. However, there is another hypothesis. Triglycerides boil under decomposition – and those products are usually considered as hazardous to human health. In case the decomposition during the phase interface process increases the formation of mutagenic substances, varying the physical properties of vegetable oil may be helpful solving this problem.

In conclusion this study demonstrates a very strong mutagenicity of DEP extracts and condensates from combustion of RSO and mRSO in the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay. Obviously, this effect does not depend on the higher viscosity of vegetable oil, compared to RME and the other fuels. Compared with modern fossil fuels (DF, GTL) biogenic, sustainable fuels can produce similar low emissions of mutagenic compounds (RME) but may also have strong contradictory effects (RSO, mRSO). In general, a systematic research concerning the influence of fuels on the exhaust composition of diesel (and gasoline) engines is urgently needed to develop fuels with lower emissions of hazardous substances.

## REFERENCES

1. Ames BN, McCann J, Yamasaki E (1975) Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella*/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 31:347-363
2. Bünge J, Krahl J, Franke HU, 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

3. Bünge J, Müller M, Krahl J, Baum K, Weigel A, Hallier E, Schulz TG (2000) Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15:391-397
4. Bünge J, Krahl J, Weigel A, Schröder O, Brüning T, Müller M, Hallier E, Westphal G (2006) Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions. *Arch Toxicol* 80:540- 546
5. Bünge J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, Westphal G, Müller M, Hallier E, Brüning T (2007) Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol* 81, DOI: 10.1007/s00204-007-0196-3, online Mar 21, 2007
6. Clark CR, Vigil CL (1980) Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol Appl Pharmacol* 56:100-115
7. Claxton LD (1983) Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 5:609-631
8. Hill J, Nelson E, Tilman D, Polasky S Tffany D (2006) Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS* 103:11206-11210
9. Koonin SE (2006) Getting serious about biofuels. *Science* 311:435
10. Krahl J, Seidel H, Bünge J, (1996) Exhaust gas emissions of rapeseed oil based fuels and effects on environment and human health, in: P Chartier, GL Ferrero, UM Henius, S Hultberg, J Sachau, M Wiinblad (Eds), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> European Bioenergy Conference*, Elsevier, Oxford, 1996, pp 1657-1661
11. Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien HE, Munack A, Schütt C, Schröder O, Walter N, Bünge J, Müller M and Weigel A (1999) Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel, ASAE Paper No 996136, ASAE, Michigan, USA
12. Maron DM, Ames BN (1983) Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. *Mutat Res* 113:173-215
13. Matsushima T, Sawamura M, Hara K, Sugimura T (1976) A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: de Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM (eds) *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, pp 85-88
14. McDonald J, Spears MW (1997) Biodiesel: effects on exhaust constituents. In: Martini N, Schell J (Ed.) *Plant oils as fuels: present state of science and future developments*, Springer, Berlin 1998, 123 - 140
15. Mortelmans K, Zeiger E (2000) The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res* 455:29-60.



16. Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, Frederick WJ Jr., Hallett JP, Leak DJ, Liotta CL, Mielenz JR, Murphy R, Templar R, Tschaplinski T (2006) The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 311:484-489
17. Scheepers PTJ, Bos RP (1992) Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, I. Origin of incomplete combustion products. *Int Arch Occup Environ Health* 64:149-161
18. Swanson KJ, Madden MC, Ghio AJ (2007) Biodiesel exhaust: the need for health effects research. *Environ Health Perspect*, doi:10.1289/ehp.9631, online January 3, 2007

**LIST OF ABBREVIATIONS  
(IN ALPHABETICAL ORDER):**

DEE	Diesel engine emissions
DEP	Diesel engine particles
DF	Diesel fuel
GTL	Gas to Liquid fuel
FAME	Fatty acid methyl esters
PAC	Polycyclic aromatic compounds
RME	Rapeseed methyl esters
SME	Soybean methyl esters
RSO	Rapeseed oil
mRSO	Modified rapeseed oil





## Anhang V

J. Krahl, A. Munack, N. Grope, Y. Ruschel, **O. Schröder**, J. Bünger

Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines: endurance, emissions and health effects

Clean 35(5):417-426, 2007

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens (Kapitel 2.1)
- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten am OM 906 (Kapitel 3.1)
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am OM 906 (Kapitel 3.1) für die Messungen am OM 906
- Interpretation der Ergebnisse für den Versuchsmotor OM 906



Jürgen Krahl<sup>1</sup>  
Axel Munack<sup>2</sup>  
Norbert Grope<sup>2</sup>  
Yvonne Ruschel<sup>2</sup>  
Olaf Schröder<sup>2</sup>  
Jürgen Büniger<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Applied Sciences Coburg,  
Coburg, Germany.

<sup>2</sup>Federal Agricultural Research Centre  
(FAL), Braunschweig, Germany.

<sup>3</sup>Ruhr-University of Bochum, Germany.

## Research Article

# Biodiesel, Rapeseed Oil, Gas-To-Liquid, and a Premium Diesel Fuel in Heavy Duty Diesel Engines: Endurance, Emissions and Health Effects

Dedicated to Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadır on the occasion of his 60<sup>th</sup> birthday

To investigate influences of fuel design on regulated and non-regulated emissions of heavy-duty diesel engines, a Mercedes-Benz OM 906 Euro 3 engine was run with common diesel fuel (DF), first- and second-generation alternative fuels (Gas-to-liquid (GTL) as prototype for biomass-to-liquid (BTL)), and blends of these. Secondly, an IVECO (Industrial Vehicles Corporation) Tector F4A Euro 4 test engine equipped with a urea based selective catalytic reduction (SCR) pilot series system was subjected to a 1000 h endurance test using high-phosphorous (10 ppm) biodiesel. To unveil possible effects on catalyst efficiency, emissions were studied before and after this endurance test by performing European Stationary Cycle (ESC) tests with common DF and biodiesel with high and low phosphorus content. For both engines, the NO<sub>x</sub> content in the exhaust gas became most critical with respect to the regulated limits. Among non-regulated emissions, particle size distributions were determined with special focus on ultra fine particles (UFP), which are suspected to induce severe health problems. Additionally, Ames-tests were carried out to determine the mutagenic potency of particulate matter extracts. Both UFP and mutagenicity appeared to be negatively influenced with blends, biodiesel with high P-content, and rapeseed oil.

**Keywords:** Biodiesel; Diesel engine emissions; Health effects; Rapeseed oil; Selective catalytic reduction

*Received:* June 2, 2007; *accepted:* August 23, 2007

**DOI:** 10.1002/clean.200720004

## 1 Introduction

Growing demand on engine fuels for traffic purposes, the finiteness of fossil oil resources, and rising environmental concern about health risks of diesel engine exhaust, led to intense research activities over the last decades. Because of its efficiency and robustness the diesel engine became the dominating propulsion principle for trucks. The discussion about diesel exhaust related health effects led to a worldwide tightening up of exhaust gas regulations, especially, for heavy-duty vehicles. Apart from engineering efforts in the field of engine construction and exhaust gas treatment, fuel design

has been established as another important tool to achieve improvements with respect to hazardous exhaust gas components.

As a prerequisite to market-wide usage of alternative fuels, their impacts on regulated and non-regulated engine emissions have to be evaluated. Minor or trace components of fuels could negatively affect engine or aftertreatment components and, thereby, lead to elevated emissions of harmful substances. Alternative fuels like biodiesel and rapeseed oil not necessarily have to be advantageous in terms of exhaust gas parameters, just because they derive from a renewable source. These questions have been a research topic at the Institute of Technology and Biosystems Engineering of the Federal Agricultural Research Centre (FAL) in Braunschweig, Germany for more than 25 years [1].

It was, therefore, a substantial part of our investigations to compare a wide range of available fuels with respect to regulated (HC, CO, NO<sub>x</sub>, PM) and other not yet regulated exhaust emissions. Among the latter, ultra fine particles received special focus due to their suspected health risks to the respiratory and possibly blood system. In the first part of this paper exhaust gas measurements for common diesel fuel, gas-to-liquid fuels (GTL) in neat and blend form, as well as two fuels from renewable sources (rapeseed oil and its methyl ester) are presented.

Besides emissions of particulate matter, the regulatory limits for nitrogen oxides have been and will be further reduced substantially.

**Correspondence:** Prof. Dr. J. Krahl, University of Applied Sciences Coburg, Friedrich-Streib-Straße 2, D-96450 Coburg, Germany.  
**E-Mail:** krahl@hs-coburg.de

**Abbreviations:** 2-AF, 2-aminofluorene; 3-NBA, 3-nitrobenzanthrone; B5GTL, mixture of RME to GTL; BTL, Biomass-to-liquid; DF, Diesel fuel; ELPI, Electrical Low Pressure Impactor; ESC, European Stationary Cycle; IVECO, Industrial Vehicles Corporation; GTL, Gas-to-Liquid; MMS, Mutagens methyl methanesulfonate; PAH, polycyclic aromatic hydrocarbons; PCB, Polychlorinated biphenyls; PDF, Premium Diesel Fuel, mixture of DF, RME, and GTL; PM, Particulate matter; RME, Rapeseed Oil Methyl Ester; RO, Rapeseed Oil; SCR, Selective catalytic reduction; SMPS, Scanning Mobility Particle Sizer; UFP, Ultra fine particles

To meet these limits, engine constructional measures alone appear to be insufficient due to the well-known trade-off between particulate matter and nitrogen oxides. Therefore, secondary measures have to be used to fulfill the regulations. Among these, the SCR technique (selective catalytic reduction) has well proven to reduce nitrogen oxides. As a result, nitrogen oxides can be reduced by 95% and particulate matter by up to 30%. Gaseous ammonia, ammonia in aqueous solution, or urea in aqueous solution can be used as reducing agents [2–4]. Manufacturers of heavy duty engines have already introduced such systems into the market. Due to the increasing price of diesel fuel from crude oil more and more vehicles run on biodiesel (in Europe mainly rapeseed oil methyl ester, RME). But the use of RME has specific demands to the engine and the exhaust gas aftertreatment system. To our knowledge no published data were available on the influence of RME on SCR systems in heavy-duty engines meeting the emission standard Euro 4 at the beginning of the investigations.

It was the goal of these investigations to figure out the influence of the maximum allowed phosphorus content of 10 ppm (European specification DIN EN 14214) on long-term stability of the SCR system, because phosphorus acts poisonous to catalysts [5, 6]. However, RME with 10 ppm P was not available on the German market; all qualities had significantly lower P concentrations. Therefore, tributylphosphate was added to achieve a phosphorus content of approximately 10 ppm. This fuel is referred to as RME<sub>10</sub> in the following. The second part of this paper shows the changing of emissions from a Euro 4 engine at the beginning and end of a 1000 h test run. Complete results of these investigations were published recently [7].

## 2 Experimental

### 2.1 OM 906 LA Engine: Fuel Design Investigations

#### Experiment

Studies were carried out at the emission test stand of the Institute for Technology and Biosystems Engineering at the Federal Agricultural Research Centre (FAL) in Braunschweig, Germany. A Mercedes-Benz Euro 3 engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler was used. Its technical data are given in Tab. 1.

Exact engine load during test runs is accomplished by crank shaft coupling to a Froude Consine eddy-current brake. Engine test runs were in accordance with the 13-mode European Stationary Cycle (ESC), for which the preset torque and revolution rates (related to maximum load at the actual speed or related to rated speed, respectively) as well as the time course of the engine torque and speed are displayed in Figs. 1 and 2.

#### Fuels

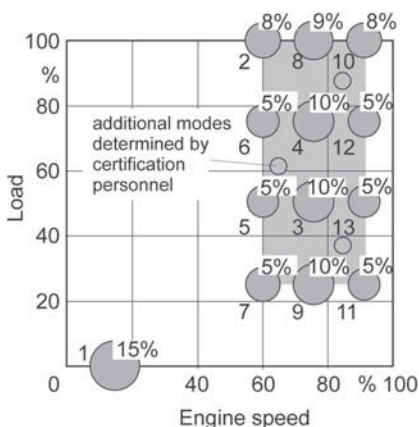
Four neat fuels and two blends were used:

DF	Fossil Diesel Fuel
RME	Rapeseed Oil Methyl Ester
RO	Rapeseed Oil (cold-pressed)
GTL	Shell Middle Distillate (SMDS) with additive (gas-to-liquid)
B5GTL	RME/GTL blend (v/v): 5% RME + 95% GTL without additive
PDF	Premium Diesel Fuel,
	DF/RME/GTL blend (v/v): 60% DF + 20% RME + 20% GTL with additive

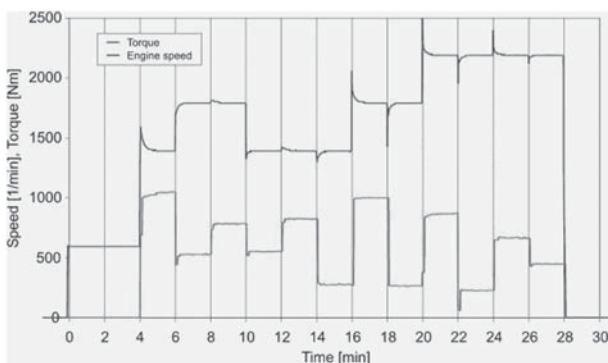
GTL fuel (with and without additives – related to an additive to improve its lubrication ability) was delivered by Shell Research Ltd.;

**Table 1.** Technical data of Mercedes-Benz engine OM 906 LA.

Piston stroke	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6370 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	205 kW
Maximum torque	1100 Nm at 1300 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17.4



**Figure 1.** Modes of the ESC test [7].



**Figure 2.** Exemplary course of engine speed and torque of the ESC test.

RME was provided by the Oil Mill Leer Connemann GmbH & Co. KG; DF from Haltermann Products BSL Olefinverbund GmbH in Hamburg. The so-called premium diesel fuel PDF and the blend B5GTL are mixtures of these fuel qualities.

#### Regulated Exhaust Gas Components

Regulated exhaust gas components carbon monoxide, hydrocarbons, and nitrogen oxides were determined with a commercial gas analyzer and sampled each second. A mean from three test runs was calculated from the corresponding values sampled in the last minute of an operating point. Hydrocarbons were determined by means of a gas analyzer from Ratfisch Company (RS 55-T), which measures the electrical signal gained from ionization of carbon fragments as the filtered exhaust gas passes a hydrogen flame (FID). Carbon monoxide was measured by means of an analyzer Multor



710 (Maihak Company) that uses the non dispersed infrared light (NDIR) process. The differential heating of a reference cuvette and the measuring cuvette eventually containing CO causes a flow, which is measured by a micro flow sensor and recorded. Nitrogen oxides were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector from the EcoPhysics Co. Sampled exhaust gas is split in order to measure the luminescence of genuine NO in one part and of total nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, NO + NO<sub>2</sub>) after complete reduction to NO in the other part. Luminescence appears after chemical oxidation of NO with ozone generated by the CLD.

All particle measurements were accomplished after dilution of raw exhaust gas in a dilution tunnel. A dilution factor of about 10 is applied for determination of particle mass and measurements by an Electronical Low Pressure Impactor (ELPI) by Dekati (aerodynamic diameter range 30 nm to 10 µm). An additional dilution by a factor of seven is necessary to perform correct measurements via the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) instrument by TSI (electrical diameter range 10 to 300 nm). Dilution factors are calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas.

Particle mass was determined gravimetrically after deposition to Teflon™-coated glass fibre filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm), with sampling intervals according to individual weighting factors of each engine operation point. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of ±1 µg by means of a microbalance (M5P) from Sartorius, always preceded by at least 24 h of conditioning in a climate chamber held at 25°C and 45% relative humidity.

#### Mutagenicity Testing

For mutagenicity testing, the *Salmonella typhimurium* / mammalian microsome assay, published by Ames et al. in 1975 [8], was applied. Our study employed the revised standard test protocol [9] with the tester strains TA98 and TA100. Tests were performed with and without metabolic activation by a microsomal mixed-function oxidase system (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Wistar rats was carried out as described by Maron and Ames (1983) [9]. For induction of liver enzymes, phenobarbital and β-naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used instead of Arochlor-1254, which is a mixture of polychlorinated biphenyls (PCB) [10]. The mutagens methyl methanesulfonate (MMS), 3-nitrobenzanthrone (3-NBA), and 2-aminofluorene (2-AF) were used as positive controls.

Immediately before use, the dried particle matter (PM) extracts were dissolved in 4 mL DMSO, and the following dilutions were tested: 1.0, 0.5, 0.25, 0.125. The 2-AF was dissolved in 100 µg/mL and 3-NBA in 1 ng/mL DMSO, MMS was dissolved in distilled water (10 µg/mL). Every concentration was tested both with and without 4% S9 mix. Each extract was tested in duplicate. Tests were repeated during the following two weeks. The number of revertant colonies on the plates was recorded after 48 h of incubation in the dark at 37°C. The background bacterial lawn was regularly checked by microscopy, as high doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background. Counting was performed by the use of an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, UK). Results were considered positive, if the number of revertants on the plates containing the test concentrations was at least double that of the spontaneous reversion frequency and if a reproducible dose-response relationship was observed [11].

**Table 2.** Technical data of IVECO engine Tector F4A.

Piston stroke	120 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	5900 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2500 min <sup>-1</sup>
Rated power	220 kW
Maximum torque	1050 Nm at 1400 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17.0

## 2.2 IVECO Tector F4A Engine: 1000 h Endurance Test and Susceptibility of SCR System to Biodiesel Containing 10 ppm Phosphorus

### Experiment

A modern IVECO (Industrial Vehicles Corporation) diesel test-engine, type Tector F4A with turbocharger and charge-air cooling was used as second test engine. Technical data of this engine are given in Tab. 2.

The exhaust module of this test engine was equipped with an SCR test system, type SINO<sub>x</sub> (Argillon), consisting of the catalyst, a controlling device, and a dosing unit for the reducing agent. A 32.5% aqueous urea solution (DIN 70070), also known as AdBlue™, was used as reducing agent. The SCR catalyst is a fully extruded, fine-cellular honeycomb catalyst consisting mainly of titanium oxide, doped with vanadium as activity enhancing substance.

Emissions were measured before and after the catalyst. Additionally, measurements were carried out on a reference catalyst that was not operated with RME<sub>10</sub>.

The engine was run at two different test modes to determine the durability of the SCR in the E46 test (E46 Endurance Test) developed by IVECO. The modes changed between high idling and rated power. High differences of exhaust gas temperature were thus reached, exerting high thermal and mechanical stress on the SCR system. To unveil differences in SCR performance before and after the endurance test, 13-mode ESC tests were run with three different fuels (see below). Engine operational modes were the same as described earlier (tests with OM 906 engine, see Fig. 1).

### Fuels

The test engine was run with four different fuels: one common fossil diesel fuel (DF), two rapeseed oil methyl esters with high contents of phosphorus (RME<sub>10</sub>), and one rapeseed oil methyl ester with a low (i.e., regular) content of phosphorus (RME), which was solely used in the ESC test. Elevated levels of phosphorus in RME<sub>10</sub> were achieved by adding tributylphosphate to RME. After about 600 operating hours of catalyst in the endurance test, the fuel was shifted to a second RME<sub>10</sub> batch (RME<sub>10a</sub> → RME<sub>10b</sub>).

The diesel fuel used met DIN EN 590. It was purchased from OMV, Germany. For this fuel no analysis was available. The first two batches of RME according to DIN EN 14214 were obtained from Mitteldeutsche Umesterungswerke GmbH & Co Kg, Greppin, Germany. The third batch was obtained from Hallertauer Hopfenveredlungsgesellschaft mbH Biodieselwerke, Mainburg, Germany. Characteristics of the biodiesel fuels are given in Tab. 3.

**Table 3.** Characteristics of RME qualities used.

Parameter	RME (limits of DIN EN 14214)	RME <sub>10a</sub>	RME <sub>10b</sub>
density (15°C) [g/L]	883.8 (860-900)	882.8	886.6
kin. viscosity (40°C) [mm <sup>2</sup> /s]	n.d. (3.5–5.0)	4.5	n.d.
flashpoint [°C]	151 (min. 120)	142	>140
C.F.P.P. [°C]	–13 (max. 0)	–21	–16
total sulfur [mg/kg]	n.d. (max. 10)	<1	n.d.
total phosphorus [mg/kg]	0.3 (max. 10)	9.2*	14.7*
carbon residue [w/w%]	n.d. (max. 0.3)	<0.01	0.03
cetane number [–]	n.d. (min. 51)	52.6	n.d.
water content [mg/kg]	322 (max. 500)	149	463
copper corrosion [–]	n.d. (1)	1	n.d.
acid number [mg KOH/g]	0.08 (max. 0.5)	0.168	0.28

n.d. = not determined.

\* = with addition of tributylphosphate

#### Regulated Exhaust Gas Components

Regulated gaseous compounds were taken from the raw exhaust gas stream. CO was measured with a gas analyzer IRD 4000 CO 1 (Pierburg Instruments), HC with FID 4000 hh (Pierburg Instruments), and NO<sub>x</sub> with CLD 4000 hh (Pierburg Instruments). The sampling of particulate matter (PM) was performed after passing a part stream dilution tunnel (Smart Sampler (AVL)). Filter materials and weighing procedures correspond to the descriptions already given.

Particle size distributions were determined in two ways, i.e., an SMPS and an ELPI. The diluted exhaust gas was taken after passing the part stream dilution tunnel (Smart Sampler).

#### Mutagenicity Testing

Three filters of each fuel after the endurance test (1000 h) of the SCR system as well as for the reference catalyst (0 h) were stored below 5°C and transferred to the laboratory for mutagenicity testing. All three corresponding filters were extracted with dichloromethane in a Soxhlet apparatus, extracts being subjected to the mutagenicity assay procedures described in section 2.1.

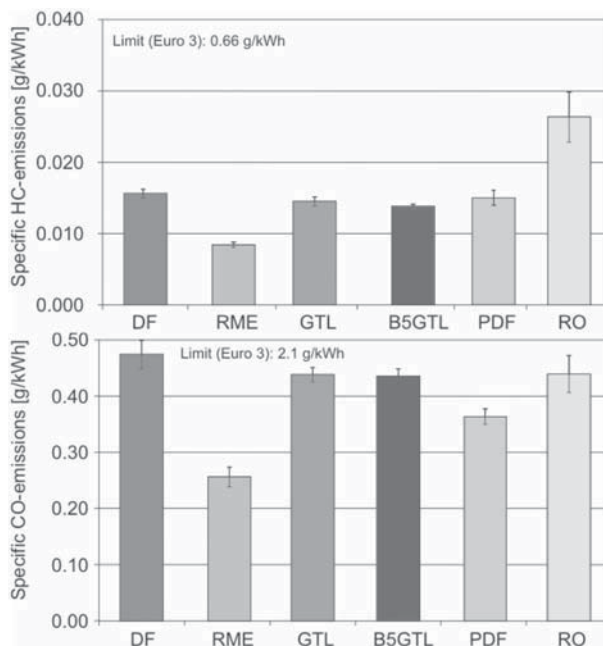
## 3 Results

### 3.1 OM 906 LA Engine: Fuel Design Investigations

#### Regulated Exhaust Gas Components

Emissions of total hydrocarbons during ESC tests were about 40-fold below Euro 3 limits on engine operation with DF and GTL fuels (see Fig. 3). RME caused additional reductions of HC contents. Rapeseed oil, in contrast, showed an only 25-fold emission reduction. B5GTL emissions fairly well reflected relative amounts of neat components in this blend, while with PDF fuelling they were higher than predictable from the composition.

Carbon monoxide contents of exhaust gas (see Fig. 3) were found to be well below Euro 3 limits by a factor of at least four for all fuels including RO. RME again gave best results since specific emissions were by a factor of about eight better than the limit value of 2.1 g/kWh. Admixture of RME to GTL (B5GTL) caused only slightly reduced CO emissions, fairly well predictable from relative amounts of components. Data for PDF, in contrast, deviate from such an “expected” value (0.42 g/kWh) towards an emission benefit.



**Figure 3.** Specific HC- and CO-emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

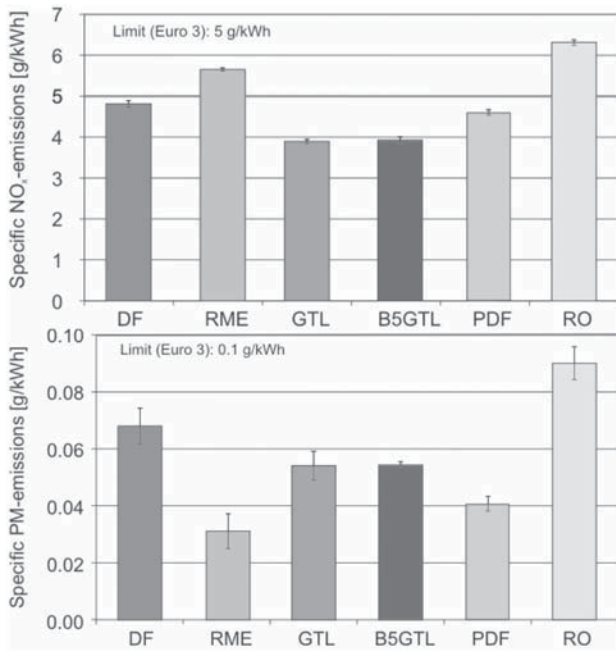
With RME and RO as fuel, nitrogen oxides exceeded the Euro 3 limit of 5 g/kWh, whereas the other fuels remained just below it (see Fig. 4). Lowest emissions were obtained with GTL and B5GTL, the latter showing linear behavior in the sense of a small NO<sub>x</sub> increase corresponding to its 5% RME content. Premium diesel fuel profited above average and gave lower emissions (4.8 g/kWh) than the “theoretical” value calculated from results for neat components.

Emissions of total particulate matter (PM) remained below the Euro 3 limit of 0.1 g/kWh. As compared to common DF, all second-generation alternative fuels (GTL, B5GTL, PDF) showed a significant reduction of emissions by about 20%, RME even more by about 55%. Data for rapeseed oil were much higher, but remained just below the limit.

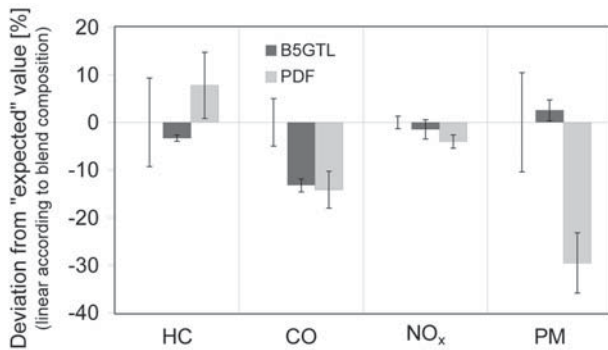
While no difference was observed between B5GTL and GTL, PDF featured a positive mixing effect: Emissions remained lower than the expected 58 mg/kWh calculated from values of blend components. These data are displayed in Fig. 4.

Figure 5 summarizes all observed “non-linear” effects of regulated emissions for engine operation with fuel blends (PDF and B5GTL). As can be seen, a beneficial situation arises for CO and PM when PDF is used, while this fuel causes slightly higher HC emissions than expected from linear combination of results for its components (DF, RME, and GTL).

Investigations on fuel blends were performed in two temporally separate campaigns with the important consequence that ambient temperatures differed by more than 20°C. While this did not affect legally regulated components, particle size distributions were changed to some extent. ELPI data (determination of aerodynamic diameters down to 28 nm) can be regarded as almost consistent between both measurement campaigns (see Fig. 6). In contrast SMPS data (determination of electrical mobility diameters down to 10 nm) showed distinct differences, possibly caused by the necessary installation of the second dilution tunnel. Due to this fact these



**Figure 4.** Specific NO<sub>x</sub>- and PM emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

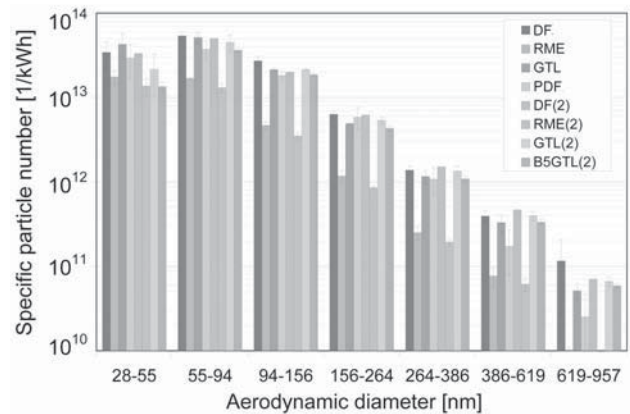


**Figure 5.** Deviation of regulated emissions (%) from expected (“theoretical”) value according to fuel blend composition.

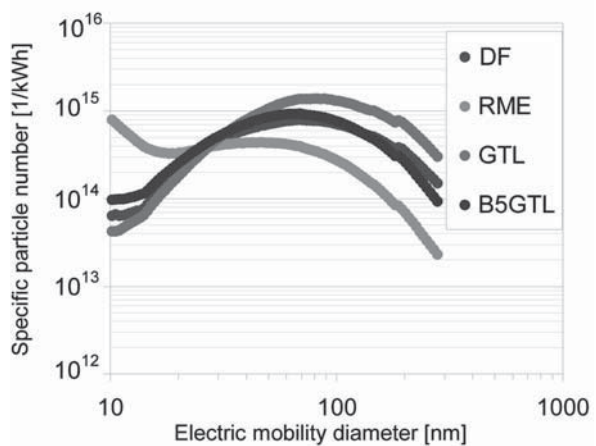
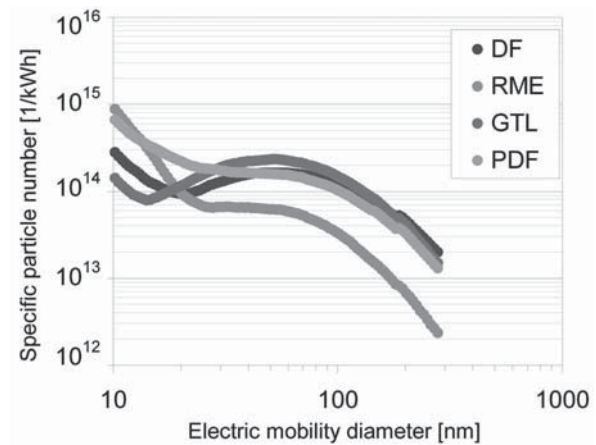
two measurement series are depicted in separate diagrams (see Fig. 7).

The measurement of the aerodynamic diameters (ELPI) revealed the following picture: The particle size distributions of DF and GTL showed almost no differences. For RME, the shapes of distribution curves followed the same pattern, but covered considerably lower particle numbers. Fuel blends led to expected (i.e., predictable from their composition) particle counts and curve shapes, with the important exception that B5GTL produced much lower emissions over the range of 28 to 55 nm than expected (see Fig. 6).

The measurement of the electrical mobility diameters via SMPS allows the determination of ultra fine particles (UFP) as small as 10 nm. In this range, RME produced more particles than DF and GTL, while for larger particles the opposite was the case. The PDF blend showed overall higher emissions than would be suggested from its composition in case of linear effects. With B5GTL, however, such a linear behavior was observed (see Fig. 7).



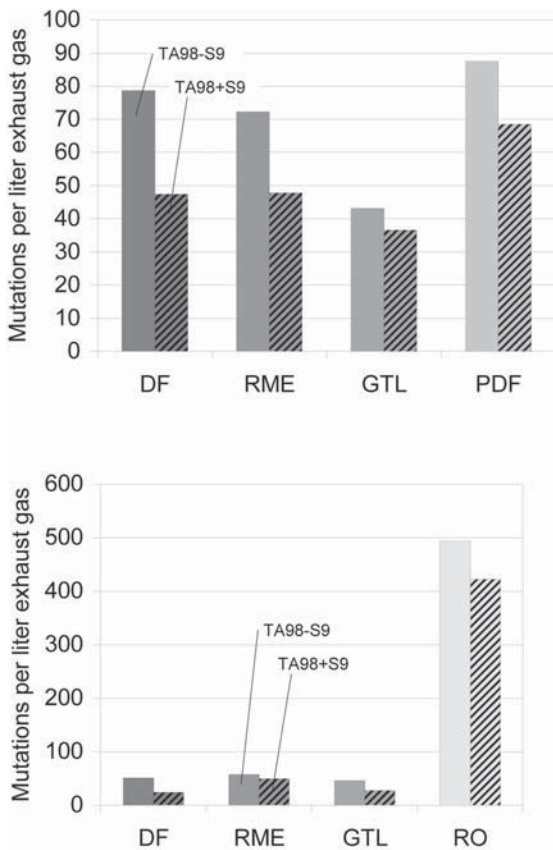
**Figure 6.** Particle size distributions (ELPI) of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine; two separate measurement campaigns.



**Figures 7.** Particle size distributions (SMPS) of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine; two separate measurement campaigns.

*Mutagenicity Testing*

Mutagenicity of exhaust gases was found to be almost the same when DF and RME were used as engine fuel. GTL showed less mutagenic potency; B5GTL had not been tested in this study. As an impor-



**Figure 8.** Mutagenic potency of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine; first and second measurements series.

tant result, the three-component blend PDF caused higher mutagenicity than each of its components (see Fig. 7). It is not yet clear, which type of synergistic effects may be responsible for this phenomenon.

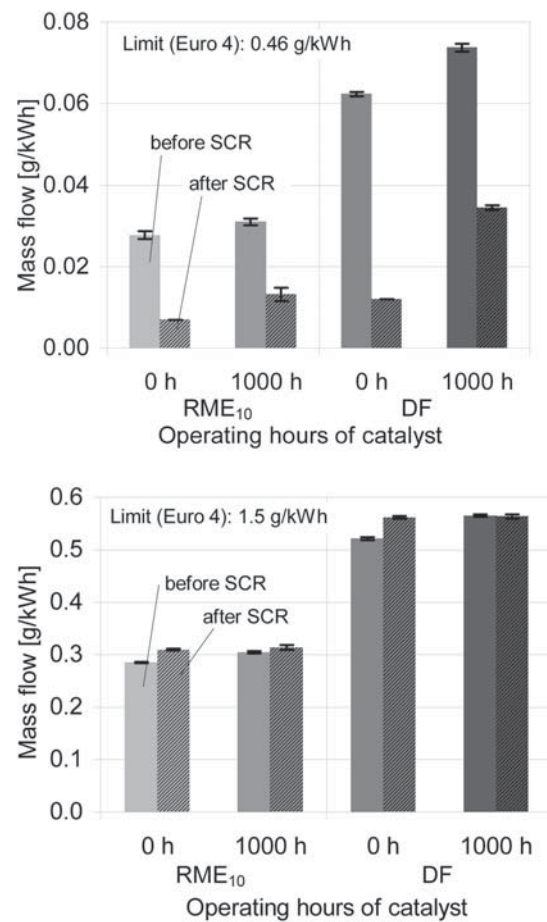
In a second test series, GTL, RME, und DF were compared to RO. It could be demonstrated that the mutagenic activity of the latter was up to tenfold higher than that of RME and DF. Here, the plant oil has significant disadvantages, although the regulated emissions do not indicate a worse combustion that can be considered as being responsible for the tremendous increase of mutagenicity. The results of the mutagenicity testing are displayed in Fig. 8.

### 3.2 IVECO Tector F4A Engine: 1000 h Endurance Test and Susceptibility of SCR System to Biodiesel Containing 10 ppm Phosphorus

#### Regulated Exhaust Gas Components

With the exception of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{RME}_{10}$  showed advantages for all regulated emissions in comparison to DF, both for sampling points up and downstream of the new or aged SCR system. This generally confirms our findings on RME previously obtained by measurements using the Mercedes-Benz OM 906 engine.

Subsequently, Figs. 9 and 10 show specific mass flows when fueling the IVECO test engine with common DF and high-phosphorous  $\text{RME}_{10}$ . Each diagram compares the respective emission data before



**Figure 9.** Specific HC and CO emissions of fuels  $\text{RME}_{10}$  and DF, ESC test, IVECO Tector F4A engine, showing performance of SCR before and after aging.

and after the endurance test lasting 1000 h, with exhaust gas sampling before and after passing the catalyst.

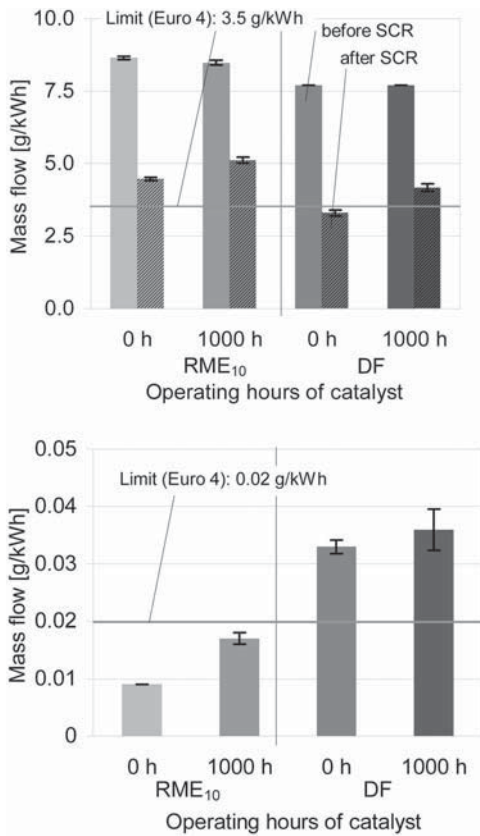
$\text{RME}_{10}$  emitted 55% less hydrocarbons than DF (see Fig. 9). However, all results were safely within the Euro 4 limit of 0.46 g/kWh. 1000 h of alternating high and low engine loading (endurance test) led to significantly higher HC emissions for both fuel types.

All fuels were within the Euro 4 limit for carbon monoxide of 1.5 g/kWh.  $\text{RME}_{10}$  showed about 53% lower emissions as compared with DF (see Fig. 9). Significant differences before (0 h) and after the endurance test (1000 h) could not be determined for  $\text{RME}_{10}$ .

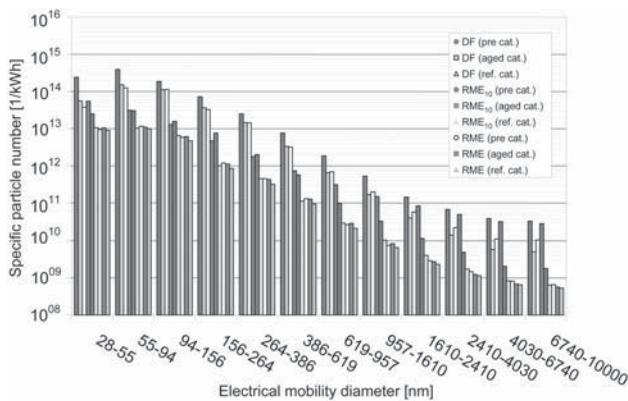
Even with the brand-new SCR system (0 h) the limit for nitrogen oxides (3.5 g/kWh) was exceeded (see Fig. 10). Aging of the catalyst had a significant impact on  $\text{NO}_x$  emissions. Moreover, the high phosphorus content damaged the SCR system: After 1000 h even with DF the limit was exceeded. Simultaneously, the slip of ammonia increased from 13 to 79 ppm for  $\text{RME}_{10}$  and from 23 to 94 ppm for DF (data not shown).

Common diesel fuel led to increased exhaust gas levels of particulate matter (PM) as compared to  $\text{RME}_{10}$  (see Fig. 10; no sampling upstream of catalyst in this case). The endurance test had a negative effect on the activity regarding PM. For both fuels the emissions increased after 1000 h of engine operation with  $\text{RME}_{10}$ .





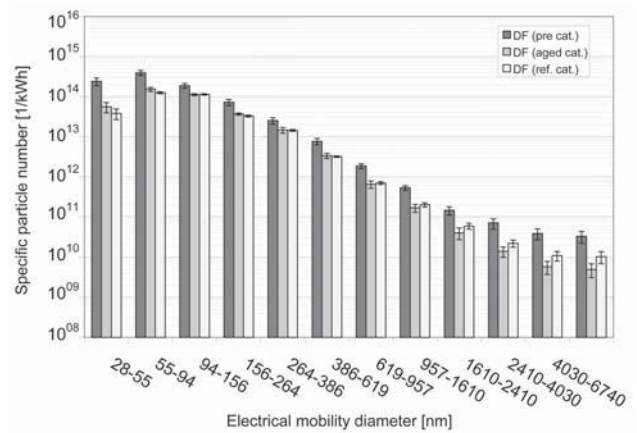
**Figure 10.** Specific NO<sub>x</sub> and PM emissions of fuels RME<sub>10</sub> and DF, ESC test, IVECO Tector F4A engine, showing performance of SCR before and after aging [7].



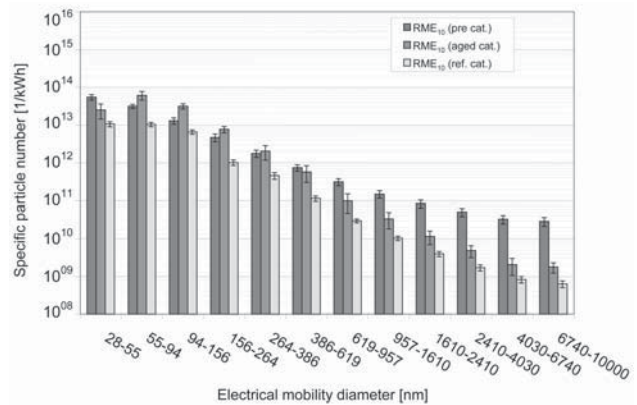
**Figure 11.** Size distribution of particles for fuels DF, RME<sub>10</sub>, and RME as determined by ELPI measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine. See also Figs. 18, 19, and 20.

Since engine design usually is adapted to DF fuelling, more unburned fuel is emitted when running on RME<sub>10</sub>. So higher emissions of unburned fuel have been verified by several studies on biodiesel [12–15].

To summarize on the SCR performance, this system acts as an effective tool to lower emissions of HC and NO<sub>x</sub>. The catalyst lost some activity to reduce NO<sub>x</sub> during the endurance test. This was accompanied by somewhat higher PM and HC emissions, though



**Figure 12.** Size distribution of particles for DF as determined by ELPI measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine. See also Fig. 17.



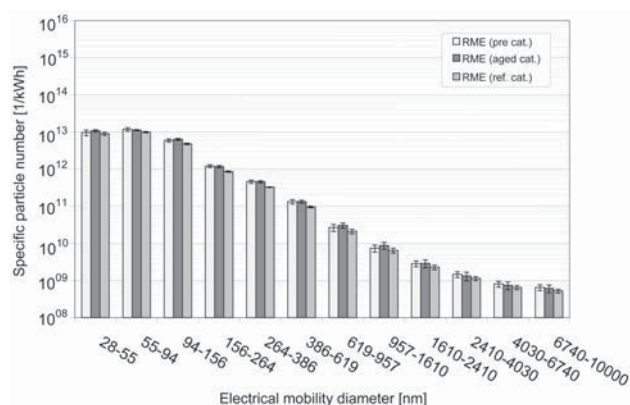
**Figure 13.** Size distribution of particles for RME<sub>10</sub> as determined by ELPI measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine. See also Fig. 17.

this must not necessarily be ascribed to SCR malfunctioning. The catalyst did not markedly influence CO emissions.

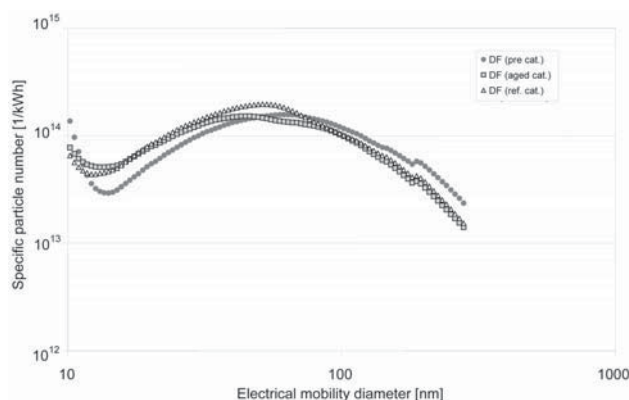
It was not possible to measure particle size distributions at the beginning of the project. So, after the 1000 h endurance test, a brand-new SCR system was used as reference. Additionally, RME without phosphorus additive was used for comparison. The particle size distribution was measured before and behind the SCR system.

The results obtained from the ELPI measurements are summarized in Fig. 11 and, for the sake of clarity, are additionally displayed in separate figures each for DF, RME<sub>10</sub>, and RME, respectively (see Figs. 12–14). Highest emissions were observed for DF and lowest emissions for RME; intermediate values were obtained for RME<sub>10</sub>. Higher emissions for RME<sub>10</sub> in comparison to RME were attributed to the formation of phosphates, detected by ion chromatography (data not shown).

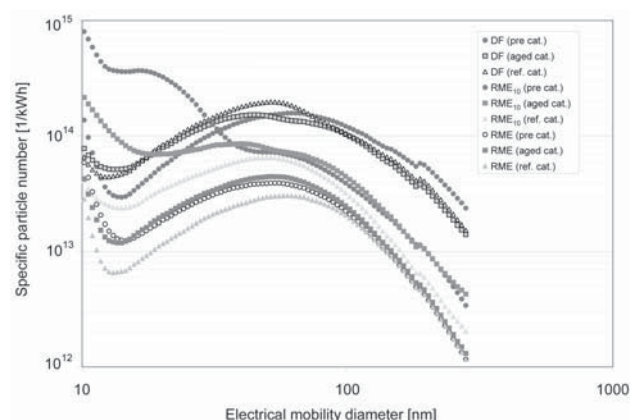
The SCR system was able to reduce PM emissions for all fuels. Nevertheless, an increase in particle numbers was found for RME<sub>10</sub> after the 1000 h endurance test (see Fig. 13, respective right and middle column). This was in contrast to findings for DF and RME (see Figs. 12 and 14), where catalyst aging did not affect particle numbers significantly. Enhanced emissions of particulate matter



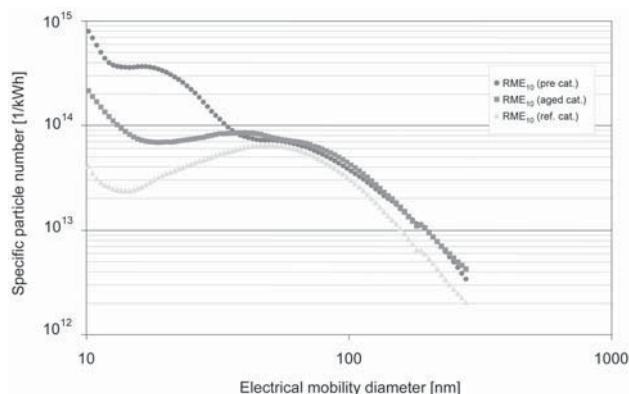
**Figure 14.** Size distribution of particles for RME as determined by ELPI measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine. See also Fig. 17.



**Figure 16.** Size distribution of particles for DF as determined by SMPS measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine [7]. See also Fig. 15.



**Figure 15.** Size distribution of particles for fuels DF, RME<sub>10</sub> and RME as determined by SMPS measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine [7]. See also Fig. 16–18.



**Figure 17.** Size distribution of particles for RME<sub>10</sub> as determined by SMPS measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine [7]. See also Fig. 15.

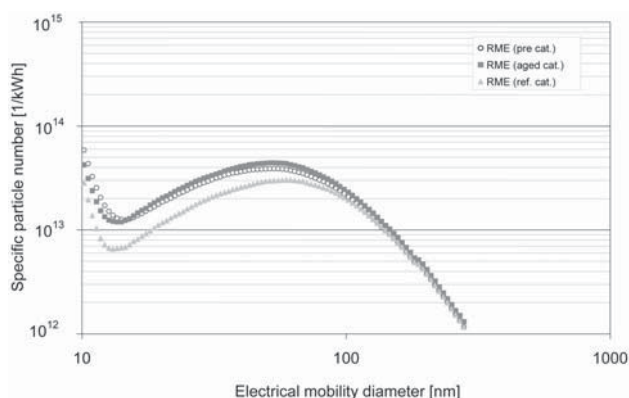
from RME<sub>10</sub> fuelling after passing the aged catalyst matched the same trend that was found for total PM determination (see Fig. 10).

Additionally, RME<sub>10</sub> fuel produced a larger proportion of coarser particles in crude exhaust gas (respective left columns in Figs. 12–14, “pre cat.”) than DF and normal (low-P) RME, leading to a more even distribution curve. This difference diminished after the exhaust had passed the SCR, no matter whether the catalyst was aged or not.

The particle size distribution was additionally measured by SMPS (see Figs. 15–18). RME showed lower emissions than diesel fuel. It is striking that RME<sub>10</sub> (separate Fig. 17) led to severe increases of ultra fine particle emissions, as revealed by sampling before the SCR system (symbol “pre cat.”). Furthermore, after 1000 h of engine operation with high-phosphorous RME<sub>10</sub>, performance of the SCR was substantially deteriorated. This is evident from comparing distribution curves “aged cat.” and “ref. cat.”. No such influence of the SCR on counts of finest particles was observed both for DF and normal RME. Thus, fuel quality seems to be mainly responsible for higher ultra fine particle emissions.

*Mutagenicity Testing*

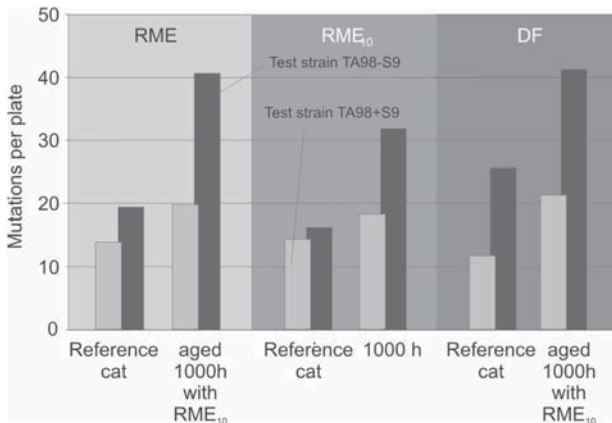
Generally, the mutagenic potency of all PM extracts was low and was further reduced in assays with metabolic activation (see Fig. 19).



**Figure 18.** Size distribution of particles for RME as determined by SMPS measurements; ESC tests on IVECO Tector F4A engine [7]. See also Fig. 15.

Significant differences of mutagenicity between extracts obtained from different fuels were not observed.

The numbers of mutations with and without metabolic activation were much lower in relation to earlier investigations without SCR. This indicates a very effective reduction of PAH and especially



**Figure 19.** Mutagenic effects of PM extracts with (+S9) and without (-S9) metabolic activation. ESC tests on IVECO Tector F4A engine.

nitrated PAH of the system and a decreased health risk, respectively [1, 16–20]. Nevertheless, the endurance test led to an increase of mutation counts due to catalyst aging.

#### 4 Conclusions

A wide range of available fuels with respect to regulated (HC, CO, NO<sub>x</sub>, PM) and other not yet regulated exhaust emissions was compared. Among the latter, ultra fine particles received special focus due to their suspected health risks to the respiratory and cardiovascular system. Exhaust gas measurements for common diesel fuel, gas-to-liquid fuels (GTL) in neat and blend form, as well as two fuels from renewable sources (rapeseed oil and its methyl ester) were investigated. Generally, the mutagenic potency of all PM extracts was low and was further reduced in assays with metabolic activation. Significant differences of mutagenicity between extracts obtained from different fuels were not observed.

The influence of the maximum allowed phosphorus content of 10 ppm (European specification DIN EN 14214) on long-term stability of the SCR system was investigated, because phosphorus acts poisonous to catalysts. The second part of this paper showed the changing of emissions from a Euro 4 engine at the beginning and end of a 1000 h test run. Phosphorus acts poisonous to the catalyst and leads to a decrease of activity and the ultra-fine particle emissions increased by the influence of phosphorus. The use of low phosphorus biodiesel is, therefore, strongly recommended.

#### 7 Acknowledgement

All measurements – besides those with rapeseed oil – were performed in funded projects. The authors would like to express their gratitude to the Union for the Promotion of Oil and Protein Plants (UFOP), the German Association of Biofuel Producers (VDB), Shell Research Limited, and Argillon.

#### References

- [1] J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, L. Herbst, A. Kaufmann, J. Bünger, Fuel Design as Constructional Element with the Example of Biogenic and Fossil Diesel Fuels, *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. **2005**, VII.
- [2] B. Amon, S. Fischer, L. Hofmann, J. Zürling, SCR-A Technology for global emissions control of diesel engines, *SAE-Paper F2004V160* **2004**.
- [3] C. J. Brodrick, M. Farshchi, H. A. Dwyer, D. Sperling, S. W. Gouse, W. Doelling, J. Hoelzer, M. Jackson, Urea-SCR system demonstration and evaluation for heavy-duty diesel trucks, *SAE-Paper 1999-01-3722* **1999**.
- [4] G. Hütthwohl, Q. Li, G. Lepperhoff, Untersuchung der NO<sub>x</sub>-Reduzierung im Abgas von Dieselmotoren durch SCR-Katalysatoren, *MTZ* **1993**, 54, 310–315.
- [5] E. Remmele, T. Wilharm, Stand der Standardisierung und der Forschungsarbeit sowie neue Erkenntnisse aus der Analytik, *Protokoll zur 6. Sitzung des LTV-Arbeitskreises "Dezentrale Pflanzenölgewinnung"*, Straubing, Germany **2000**.
- [6] StMLU, Pflanzenölbetriebene Blockheizkraftwerke – Leitfaden. Aus der Reihe Materialien Umwelt & Entwicklung Bayern, Augsburg, Germany **2002**.
- [7] J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schröder, S. Schwarz, L. Hofmann, J. Bünger, 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 Tech. Pap. Ser.* **2006**, 01, 3282.
- [8] B. N. Ames, J. McCann, E. Yamasaki, Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella / mammalian-microsome mutagenicity test, *Mutation Res.* **1975**, 31, 347–363.
- [9] D. M. Maron, B. N. Ames, Revised methods for the Salmonella mutagenicity test, *Mutation Res.* **1983**, 113, 173–215.
- [10] T. Matsushima, M. Sawamura, K. Hara, T. Sugimura, A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system In: *In Vitro Metabolic Activation in Mutagenesis Testing* (Eds: F.J. Serres, J. R. Fouts, R. M. Bend, R. N. Philpot), Elsevier, Amsterdam **1976**, 85–88.
- [11] D. Krewski, B. G. Leroux, J. Creason, L. Claxton, Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay, *Mutation Res.* **1992**, 276, 33–59.
- [12] J. Krahl, A. Bünger, A. Munack, Biodiesel exhaust emissions and determination of their environmental and health effects, In: *Plant oils as fuels: present state of science and future developments*, Springer, Berlin **1998**, 104–122.
- [13] S. T. Bagley, L. D. Gratz, J. H. Johnson, J. F. McDonald, Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 1183–1191.
- [14] A. Munack, O. Schröder, H. Stein, J. Krahl, J. Bünger, Systematische Untersuchungen der Emissionen aus der motorischen Verbrennung von RME, MK1 und DK, *Landbauforschung Völknerode* **2003**, 252.
- [15] J. Bünger, J. Krahl, H. U. Franke, A. Munack, E. Hallier, Mutagenic and cytotoxic effects of ex-haust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel, *Mutation Res.* **1998**, 415, 13–23.
- [16] J. Bünger, M. M. Müller, J. Krahl, K. Baum, A. Weigel, E. Hallier, T. G. Schulz, Mutagenicity of diesel engine particles from two fossil and two plant oil fuels, *Mutagenesis* **2000**, 15, 391–397.
- [17] J. Bünger, J. Krahl, K. Baum, O. Schröder, M. Müller, G. Westphal, P. Ruhna, T. Schulz, E. Hallier, Comparison of diesel engine emissions from biodiesel and petrol diesel fuel: Particle size and number analysis, cytotoxic and mutagenic effects, *Arch Toxicol* **2000**, 74, 490–498.
- [18] J. Bünger, J. Krahl, A. Weigel, O. Schröder, T. Brüning, M. Müller, E. Hallier, G. Westphal, Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions, *Arch Toxicol* **2006**, 80, 540–546.



- [19] J. Krahl, J. Bünge, A. Munack, M. Bahadir, O. Schröder, H. Stein, M. Dutz, Biodiesel and Swedish low sulfur diesel fuel as ecologically compatible fuels in modern diesel engines, *Fresenius Environ. Bull.* **2003**, *12*, 640–647.
- [20] J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, J. Bünge, Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects, *J. Fuels Lubric.* **2003**, *112*, 2447–2455.
- [21] J. Krahl, A. Munack, N. Grope, Y. Ruschel, O. Schröder, J. Bünge, Emissions, ultra fine particles and health effects from exhaust gas of heavy-duty engines running on first and second generation alternative dieses fuels, *Proc. 6th Int. Colloquium Fuels*, Technische Akademie Esslingen, Germany, **2007**, 77–89.

This article is a compendium of [7] and [21].



## Anhang VI

**O. Schröder, J. Bünger, A. Munack, G. Knothe, J. Krahl**

Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends

Fuel, 2012 in press

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.050>

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption der Prüfstände auf die Versuchsmotoren OM 906 und MAN D08 sowie Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten am OM 906 und MAN D08
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am OM 906 und MAN D08
- Interpretation der Ergebnisse





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

## Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends

Olaf Schröder<sup>a,\*</sup>, Jürgen Büniger<sup>b,c</sup>, Axel Munack<sup>a</sup>, Gerhard Knothe<sup>d</sup>, Jürgen Krahl<sup>e</sup><sup>a</sup>Johann Heinrich von Thünen-Institut, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, 38116 Braunschweig, Germany<sup>b</sup>BGFA – Research Institute of Occupational Medicine, German Social Accident Insurance, University of Bochum, 44789 Bochum, Germany<sup>c</sup>Institute of Occupational and Social Medicine, Georg-August-University of Göttingen, 37073 Göttingen, Germany<sup>d</sup>National Center for Agricultural Utilization Research, United States Department of Agriculture, 1815 N. University St., Peoria, IL 61604, USA<sup>e</sup>Coburg University of Applied Sciences and Arts, 96406 Coburg, Germany

### HIGHLIGHTS

- ▶ We run three diesel engines (Euro 0, III and IV) using biodiesel blends.
- ▶ The influence on the exhaust emissions and mutagenic effects were measured.
- ▶ Regulated exhaust emissions change approximately linearly with the blend.
- ▶ Blends with 20% biodiesel shows a maximum of mutagenic effects and change nonlinear with the blend.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 March 2012

Received in revised form 25 August 2012

Accepted 28 August 2012

Available online 11 September 2012

#### Keywords:

Biodiesel

B20

Diesel engine exhaust gas

Mutagenic effect

Exhaust gas emissions

### ABSTRACT

The replacement of petroleum-derived fuels by renewable biogenic fuels has become of worldwide interest with the environmental effects being scientifically investigated. Biodiesel has been proven to be a suitable alternative to petrodiesel and blending up to 20% biodiesel with petrodiesel is policy promoted in the USA and the EU.

To investigate the influence of blends on the exhaust emissions and possible health effects, we performed a series of studies with several engines (Euro 0, III and IV) using blends of rapeseed-derived biodiesel and petrodiesel. Regulated and non-regulated exhaust compounds were measured and their mutagenic effects were determined using the Bacterial Reverse Mutation Assay (Ames-Test) according to OECD Guideline 471.

Exhaust emissions of blends were approximately linearly dependent on the blend composition, particularly when considering regulated emissions. However, a negative effect of blends was observed with respect to mutagenicity of the exhaust emissions. In detail, an increase of the mutagenic potential was found for blends with the maximum observed for B20. From this point of view, B20 must be considered as a critical blend when petrodiesel and biodiesel are used as binary mixtures.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Biodiesel can be used as a neat fuel (B100) or in any blend ratio with petrodiesel. The most popular biodiesel blend in the USA is B20 (20% biodiesel, 80% diesel fuel), which can be used for Energy Policy Act of 1992 (EPAct) compliance. In the European Union, the use of biofuel blends is recommended and was introduced by federal regulations in several countries. In Germany, biodiesel is currently blended as B7 (7% biodiesel). Actually, B7 plus three percent hydrotreated vegetable oil (HVO) as well is intended to become possible in Germany.

\* Corresponding author.

E-mail address: [olaf.schroeder@vti.bund.de](mailto:olaf.schroeder@vti.bund.de) (O. Schröder).

Biodiesel reduces most exhaust emissions when used in unmodified diesel engines [1–3]. The amount of reduction depends on the blend level. B100 produced from rapeseed oil or soybean oil reduces life cycle CO<sub>2</sub> emissions by 50–75% compared to petrodiesel. This effect is linear to the blend level, leading to life cycle CO<sub>2</sub> emissions reduced by 2.5–3.75% per 5% increase of biodiesel blending. Low-level blends induce small reductions in emissions of hydrocarbons, carbon monoxide, particulate matter, and air toxins as well. However, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) contributing to smog formation may increase slightly when biodiesel is used. Numbers vary, however B20 is believed to increase NO<sub>x</sub> by 2–4%. Several biodiesel researchers are working on fuel additives to address this problem. For blend levels of ≤5%, the NO<sub>x</sub> increase is negligible.

Long-term occupational diesel engine emissions (DEE) exposure was associated with the risk of lung cancer in a pooled analysis of

11 population-based European and Canadian case-control studies which covered the years from the 1950–1980s in Olsson et al. [4]. Whereas previous studies showed rather moderately increased lung cancer risk, a very recent “nested case control study” revealed dose dependent increased odd ratios up to 7.30 (95% confidence interval (CI) = 1.46–36.57) for DEE exposed “non metal miners” which were exposed towards 304  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y or more [5]. This study was based on a cohort study which investigated 12,315 workers exposed to diesel exhaust at eight US non-metal mining facilities. Hazard ratios for lung cancer mortality up to 5.01 (95% CI = 1.97–12.76) were seen in this cohort [6]. These results caused the International Agency for Research on Cancer (IARC) to change the classification of DEE from “probably carcinogenic to humans” (group 2A) into “carcinogenic to humans” (group 1) in June 2012 [7]. The epidemiological evidence is supported by long-term inhalation studies in the rat [8–10] and genotoxic and inflammatory properties of DEE components [7]. Carcinogenicity of DEE from combustion of common petrodiesel was ascribed to chronic inflammatory effects of diesel particulate matter [11–15] and to adherent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Corresponding to the strong genotoxicity of some PAH, extracts of diesel particulate matter show mutagenicity in the bacterial reverse mutation assay [16–20].

Using biodiesel instead of petrodiesel, a decreasing mutagenicity was found in several studies [21,22,6]. Only few publications regarding the health effects of DEE from blends are were found. First comparative investigations on DF, RME, and blends thereof were conducted by Grägg [23]. Blends of MK1 and RME (B5 and B30) produced a stronger mutagenicity than could be expected from the results for the pure fuels in the Ames test. Using rape seed ethyl ester (REE) as biofuel, Kado et al. [24] found also less mutagenicity (Ames test) for REE than for DF. The highest mutagenicity in this test was found for B20. The health effects on human cells were investigated by Ackland et al. [25] and Liu et al. [26]. They also found stronger health effects using blends than expected from pure fuels.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Engine and test procedures

Studies were carried out at the emissions test facility of the Institute for Agricultural Technology and Biosystems Engineering at the Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries (vTI) in Braunschweig and at the Coburg University of Applied Sciences, Germany. Three different engines were used:

At the Institute for Agricultural Technology and Biosystems Engineering, a Mercedes-Benz Euro III engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler (Table 1) was coupled to a Froude Consine eddy-current brake. The engine had no exhaust gas after-treatment. Regulated emissions were measured in accordance with the 13-mode European Stationary Cycle (ESC). Particulate material for the mutagenic test was sampled continuously from minute 3 to minute 28 during the ESC test.

A Euro IV engine MAN D08 36 LFL51 with turbocharger, intercooler and exhaust-gas recirculation (Table 2) was coupled to a dynamometer from AVL, Graz, Austria. For exhaust after-treatment a continuously operating particle filter, a PM-Kat<sup>®</sup>, was attached. This Filter, added to a stainless steel muffler, works without plugging and is maintenance free. It does not need any additional lubricants and should reduce particulate matter by 60%. The PM-Kat<sup>®</sup> incorporates an oxidation catalyst, which should eliminate hydrocarbons. The test procedure was the European Transient Cycle (ETC) for mutagenic tests and the ESC for determination of regulated emissions. The sampling procedure for mutagenicity

**Table 1**

Technical data of Mercedes engine OM 906 LA.

Piston stroke	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6370 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	205 kW
Maximum torque	1100 N m at 1300 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17.4

**Table 2**

Technical data of MAN engine D08 36 LFL51.

Piston stroke	125 mm
Bore of cylinder	108 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6871 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	206 kW
Maximum torque	1100 N m at 1200–1800 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	18.0

was carried out over the full test cycle with a constant flow rate of 25 L/min out of the raw exhaust.

At Coburg University of Applied Sciences a one-cylinder test engine 502.019 from AVL (Table 3) was used. The engine had no exhaust gas after-treatment. Particles for mutagenic tests were sampled at rated power only.

### 2.2. Sampling of regulated compounds

The regulated compounds of the exhaust gas were determined for the OM 906 engine and the MAN engine in the same way. Carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HCs) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were sampled each second from the raw exhaust gas stream and determined with commercial gas analyzers. Hydrocarbons (HCs) were determined with a gas analyzer RS 55-T (Ratfish, Germany). Carbon monoxide (CO) was measured by means of an analyzer Multor 710 (Maihak, Germany) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector (Eco Physics, Germany).

All particle measurements were accomplished after dilution of raw exhaust gas in a dilution tunnel. A dilution factor of about 10 is applied for determination of particle mass and particle number measurements. Dilution factors are calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas. Particle mass was determined gravimetrically after sampling on Teflon coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA), with sampling intervals according to individual weighting factors of each engine mode. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of  $\pm 1$   $\mu\text{g}$  by means of a microbalance M5P (Sartorius, Göttingen, Germany) always preceded by at least 24 h of conditioning in a climate chamber held at 22 °C and 45% relative humidity.

**Table 3**

Technical data of AVL engine 502.019.

Piston stroke	120 mm
Bore of cylinder	125 mm
Number of cylinders	1
Stroke volume	1472 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2000 min <sup>-1</sup>
Rated power	8.9 kW
Maximum torque	42.4 N m
Compression ratio	16.0



The particle number was measured with an electronic low pressure impactor (ELPI) from Dekati (Finland).

### 2.2.1. Sampling and processing of samples

Particulate matter from each test cycle was collected from the undiluted exhaust with a constant flow of 25 L/min onto one glass fiber filter coated with PTFE (Teflon) (T60 A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA). According to VDI-Guideline 3872 part 1 “Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” the exhaust gas phase was cooled under 50 °C using an intensive cooler (Schott, Germany) and condensates were collected separately. Further condensed compounds were desorbed from the cooler with 100 ml dichloromethane (DCM) or methanol and added to the condensates. Every fuel was tested three times, resulting in three particle filters and three condensates for each fuel. The filters were conditioned (20 °C, rel. humidity 50%), weighed before and after sampling to determine the sampled particulate matter, and stored at –18 °C.

Extraction of the soluble organic fraction (SOF) from the filters was performed with 150 ml DCM in a Soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 h in the dark (cycle time 20 min). The extracts as well as the condensates were reduced by rotary evaporation (Heidolph, Kehlheim, Germany) and dried under a stream of nitrogen. They were redissolved in 4 mL DMSO immediately before use.

### 2.3. Fuels and chemicals

With the Mercedes-Benz engine OM 906, diesel fuel (DF), rape-seed methyl ester (RME), two charges of GTL, and the premium fuels V-Power Diesel (Shell) and Ultimate Diesel (Aral) were used. The reference DF meeting the EU standard EN590 was delivered by Haltermann Products, Hamburg, Germany, and GTL1 by Shell AG, Hamburg, Germany, GTL2 by Cutec Institute, Clausthal, Germany. V-Power Diesel and Ultimate Diesel were purchased at filling stations in Braunschweig. RME meeting the standard EN 14214 was obtained from ADM Oelmühle, Hamburg, Germany. B20 was mixed from 60% DF, 20% GTL, and 20% RME. B20Ult and B20V-P were blends of 20% RME and 80% Ult and V-P, respectively. Fuels for the MAN D08 engine were delivered by Haltermann Products, Hamburg, Germany and Bio-Ölwerk, Magdeburg, Germany. Blends were produced using these two fuels. RME for the AVL engine was obtained from ADM Oelmühle, Hamburg, Germany. DF was purchased at a filling station in Coburg. This diesel fuel was sold as biodiesel free diesel fuel. Blends were mixed with these fuels. Physicochemical properties of the fuels are listed in Table 4.

**Table 4**  
Physicochemical properties of the fuels.

Engine	Mercedes OM 906							MAN D08		AVL
	DF	RME	B20	GTL1	GTL2	Ult	V-P	DF	RME	RME
Density (15 °C) (g/L)	834		834	785	795	832	832	834	883	883
Kin. viscosity (40 °C) (mm <sup>2</sup> /s)	2.71	4.48	3.13	3.50	2.66	3.84	3.17	2.95	4.42	4.5
Flashpoint (°C)	84		93	101	101	101	70	84	176	
CFPP (°C)	–18	–14	–13	–1	–48	–9	–19	–21	–21	
Total sulphur (mg/kg)	3		2.5	<5	<0.5	1	5.9	<1	1.5	<100
Ash content (w/w%)	<0.005		0.011		0.001	<0.001	<0.001		<0.001	
Carbon residue (w/w%)	<0.01		0.11		0.02	<0.01	0.05	<0.01	0.06	
Cetane number (–)	54		60	79	58	>61	61	53	51	>55
Water content (mg/kg)	40	393	109		7	24	65	20	146	
Copper corrosion (–)	Passed		1		1	1	1	1A	1	
Acid number (mg KOH/g)	0.00	0.17						0.00	0.04	
HFRR (μ)	374		188		330	351	331	265		
Polycyclics (w/w%)	4.5		5.4		<0.1	0.9	2.4	4.3		
FAME content (w/w%)	0	98	20.4		<0.5	<0.5	<0.5	0	>99.0	

Nutrient media and most chemicals for the mutagenicity test system were obtained from Difco Laboratories (Detroit, USA) and Sigma (Deisenhofen, Germany). Methyl methanesulfonate [CAS 66-27-3], 2-aminofluorene [CAS 153-78-6], and β-naphthoflavone [CAS 6051-87-2] were obtained from Aldrich (Milwaukee, USA), phenobarbital [CAS 50-06-6] from Sigma (Deisenhofen, Germany). The compound 3-nitrobenzanthrone was synthesized according to the method published by Hirohisa and Shimpachiro [27]. The obtained purity was higher than 90%. Dichloromethane (DCM) and dimethyl sulfoxide (DMSO), spectrometric grade, was provided by Merck (Darmstadt, Germany).

### 2.4. Mutagenicity assay

Ames and coworkers developed the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay (Bacterial Reverse Mutation Assay, Ames-Test) that detects mutagenic properties of single compounds as well as of complex mixtures by reverse mutation of a series of *S. typhimurium* tester strains, bearing mutations in the histidine operon [28]. Depending on the tester strain different types of mutations can be detected. The Ames test is the most frequently used test system worldwide for investigating mutagenicity of complex mixtures like combustion products. It has been adopted by the OECD as guideline 471 for testing of chemicals.

The present study employed the revised standard test protocol [29] using tester strains TA98 and TA100, detecting mutagens that cause frameshift mutations and base-pair substitutions. These strains were shown to be most sensitive to mutagens of organic extracts of diesel engine particles (DEP) [17,30].

Tests were performed with and without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Wistar rats was carried out as described by Maron and Ames [5]. Phenobarbital and β-naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used for induction of liver enzymes. These substances were proven to be safe and adequate substitutes for Arochlor 1254 [31]. The mutagens methyl methanesulfonate (10 μg/ml in distilled water), 2-aminofluorene (100 μg/ml in DMSO), and 3-nitrobenzanthrone (1000 pg/ml in DMSO), were used as positive controls.

Extracts and condensates were tested in the following log 2 dilutions: 1.0, 0.5, 0.25, 0.125. Each concentration was tested both with and without 4% S9 Mix. Every extract and condensate was at least tested in triplicate. Plates were incubated at 37 °C for 48 h in the dark, and revertant colonies on the plates were counted using an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Great Britain). The bacterial background lawn was regularly checked by microscopy, as high

doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background.

Mutagenic response was classified as positive if a reproducible, dose-dependent increase of the number of revertant colonies was observed [32]. Revertant numbers of the positive results (means  $\pm$  standard deviations) were estimated from the initial linear part of the dose–response curves. Differences between the fuels were tested for significance using Student's *t*-test for independent variables, two-sided, using StatView for Windows, Version 4.57, Abacus Concepts Inc., Berkeley, CA, USA.

### 3. Results

#### 3.1. Regulated emissions

Regulated emissions were measured using the Mercedes OM 906 engine and the MAN D08 engine (Tables 5–7). No data were available for the AVL engine. The emissions followed mostly the well known trends [1,2]. RME raised fuel consumption and NO<sub>x</sub> emissions compared with DF. All other emissions decreased.

In detail, hydrocarbons (HC) and carbon monoxide (CO) were far below the Euro IV limit. With the OM 906 engine, RME showed the lowest emissions of CO and HC. All other fuels caused almost the same amount of CO and HC emissions except GTL2, for which higher emissions were measured. The MAN D08 engine equipped with an oxidation catalyst caused detectable CO emissions only at idle mode and there were no differences between the fuels. The MAN D08 engine showed a decrease of HC emissions with an increasing percentage of RME.

Emissions of particulate matter from the OM 906 engine were less than the Euro III limit of 0.1 g/kW h. The emissions differed considerably between the tests, but were halved by using RME instead of DF in both test series. Ultimate Diesel, V-Power Diesel and GTL showed the same emissions level as DF. The emissions caused

by the blends were between those of the neat fuels. PM emissions of the MAN D08 engine were slightly over the level of the Euro IV limit (0.02 g/kW h) and had a high standard deviation. Therefore, no exact results can be presented. Instead of the PM the particle number of particles with aerodynamic diameter between 28 nm and 957 nm are presented in Table 7. The particle number decrease with increasing biodiesel content.

Nitrous oxides emissions increased with a rising percentage of RME. Therefore, NO<sub>x</sub> emissions of the OM 906 exceeded the limit with RME. The MAN D08 had NO<sub>x</sub> emissions just below the Euro IV limit of 3.5 g/kW h. Ultimate Diesel and V-Power Diesel led to slightly lower emissions, GTL to emissions well below the emissions of DF. The fuels DF, Ult, and V-P did not differ in fuel consumption. RME led to higher, GTL to lower consumption. The difference between both engines is not only due to improved engine technology but also to different power rating during the test.

#### 3.2. Mutagenicity assays

The results of positive and negative controls for tester strain TA98 are listed in Table 8. With DMSO as solvent a mutation rate of 19–36 mutations per test was found. This basic mutation rate is excluded from the results. MMS shows a high mutagenicity for the TA 100 tester strain (not shown here) but has no mutagenic effect to the TA 98 tester strain. 3-NBA is the positive control for direct and 2-AF for indirect mutagenicity. The number of mutations of the control substances varied slightly for each test series. Therefore, the results of different test series cannot be compared directly. However, in each test series the test conditions (load, test procedure and sample time and volume) are the same for each fuel tested. On this reason, the mutagenicity is given as mutations per test and can be read as relative mutagenicity within one test series Fig. 1.

The first test series included four unblended fuels and a blend of 60% DF, 20% GTL and 20% RME (B20). The diesel fuel shows the

**Table 5**  
Regulated emissions and consumption of the Mercedes OM 906 engine (ESC test, first test series).

Fuel	NO <sub>x</sub> (g/kW h)	PMg/kW h	HC (g/kW h)	CO (g/kW h)	Consumption (kg/h)
DF	4.81	0.068	0.015	0.47	22.8
RME	5.65	0.031	0.008	0.26	25.2
B20	4.60	0.041	0.015	0.36	23.1
GTL 1	3.89	0.058	0.014	0.44	21.9
GTL 2	4.17	0.069	0.029	0.54	21.9

**Table 6**  
Regulated emissions and consumption of the Mercedes OM 906 engine (ESC test, second test series).

Fuel	NO <sub>x</sub> (g/kW h)	PM (g/kW h)	HC (g/kW h)	CO (g/kW h)	Consumption (kg/h)
DF	4.47	0.050	0.016	0.50	22.9
RME	5.31	0.026	0.008	0.26	25.5
Ult	4.32	0.051	0.015	0.51	22.9
B20Ult	4.57	0.038	0.016	0.38	23.2
V-P	4.33	0.054	0.016	0.54	22.9
B20V-P	4.56	0.039	0.015	0.39	23.3

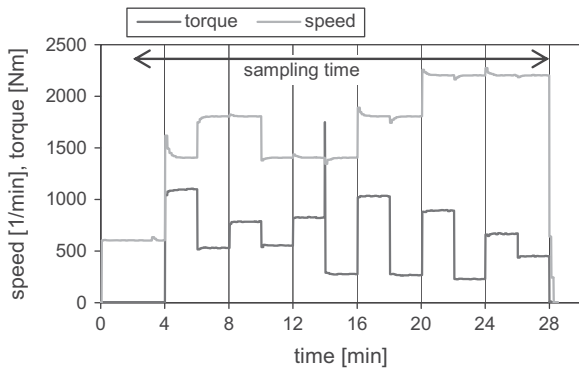
**Table 7**  
Regulated emissions and consumption of the MAN D08 engine (ESC test).

Fuel	NO <sub>x</sub> (g/kW h)	PN (10 <sup>12</sup> /kW h)	HC (g/kW h)	CO (g/kW h)	Consumption (kg/h)
DF	3.06	5.92	0.0053	0.011	18.3
B5	3.07	5.31	0.0046	0.008	18.3
B10	3.01	5.25	0.0043	0.010	18.5
B20	3.04	4.72	0.0041	0.011	18.6
B30	3.16	4.21	0.0039	0.009	19.0
B40	3.22	3.77	0.0038	0.011	19.2
RME	3.42	2.43	0.0007	0.010	20.6

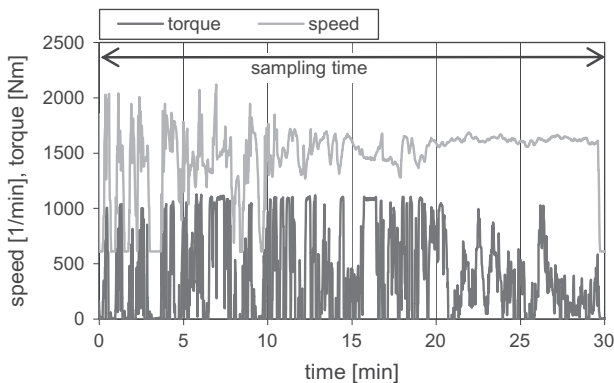


**Table 8**  
Means and standard deviations of control substances for quadruple mutagenicity tests of particle extracts using tester strain TA98 with (+S9) and without (–S9) metabolic activation by rat liver enzymes.

Test series	OM 906 first test series		OM 906 second test series		AVL test series		MAN D08 test series	
	–S9	+S9	–S9	+S9	–S9	+S9	–S9	+S9
DMSO	19 ± 8	27 ± 11	23 ± 9	30 ± 9	28 ± 8	36 ± 12	22 ± 10	32 ± 6
MMS	29 ± 14	n. d.	36 ± 10	n. d.	39 ± 15	n. d.	30 ± 11	n. d.
3-NBA	1338 ± 351	n. d.	1250 ± 226	n. d.	1428 ± 301	n. d.	1198 ± 157	n. d.
2-AF	37 ± 11	1528 ± 279	39 ± 14	1184 ± 167	48 ± 18	1008 ± 109	50 ± 15	1099 ± 120



**Fig. 1.** Speed and torque during the 13-mode ESC test.



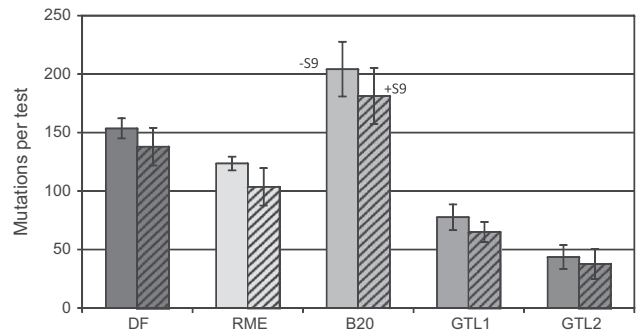
**Fig. 2.** Speed and torque during the ETC test.

highest mutagenicity of the pure fuels. The lowest mutagenicity was observed using GTL fuels. The mutagenic effect of RME was between diesel fuel and GTL. Significantly higher mutagenicity than expected from results of the pure components was observed for Fig. 2 blend of the three fuels (Fig. 3).

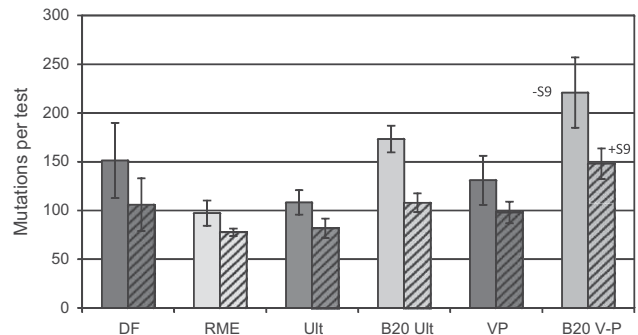
The second test series included two B20-Blends of RME (B20Ult, B20V-P) with Ultimate Diesel (Ult) and V-Power Diesel (V-P) which were newly introduced to the market in Europe. We observed the same surprising effects for these two blends as mentioned above for common diesel fuel blended with RME (Fig. 4).

In the next series of tests, a systematic investigation was performed for four different blends of DF and RME using the AVL experimental one-cylinder engine. All blends caused increased mutagenic effects with the highest mutagenicity observed for B20 (Fig. 5).

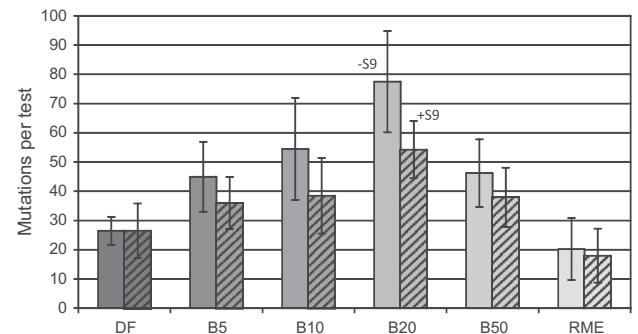
To re-test the obtained results in a modern on-road diesel engine and to fill the gap of B30 and B40, the MAN D08, Euro IV engine was used. Five blends of DF and RME were tested together with the pure DF. The increase of mutagenicity with increasing content of RME up to B20 was reproduced with decreases in B30 and B40 (Fig. 6).



**Fig. 3.** Means and standard deviations of triplicate mutagenicity tests of particle extracts of DF, RME, B20, GTL1, and GTL2 using tester strain TA98 with (+S9) and without (–S9) metabolic activation by rat liver enzymes, OM 906, ESC.

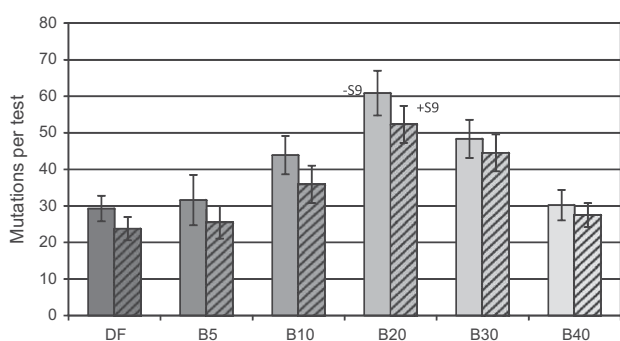


**Fig. 4.** Means and standard deviations of triplicate mutagenicity tests of particle extracts of DF, RME, Ult, B20Ult, V-P, and B20V-P using tester strain TA98 with (+S9) and without (–S9) metabolic activation by rat liver enzymes, OM 906, ESC.

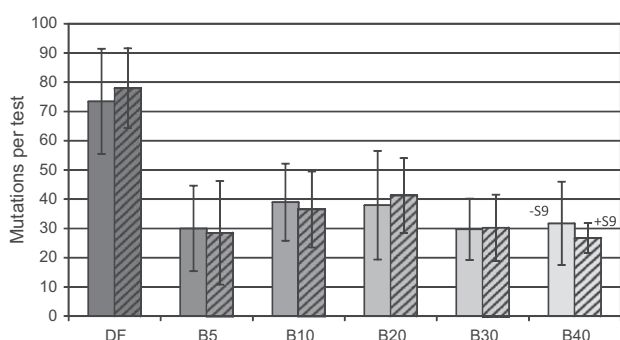


**Fig. 5.** Means and standard deviations of quadruple mutagenicity tests of particle extracts of DF, B5, B10, B20, B50, and RME using tester strain TA98 with (+S9) and without (–S9) metabolic activation by rat liver enzymes, AVL 502.019, rated power.

In this series of tests the condensates were also sampled as described above and tested for mutagenicity. The results for DF were unexpected, since a higher mutagenic response occurred in the condensate compared to the particle extract (Fig. 7). As with the



**Fig. 6.** Means and standard deviations of quadruple mutagenicity tests of particle extracts of DF, B5, B10, B20, B30 and B40 using tester strain TA98 with (+S9) and without (-S9) metabolic activation by rat liver enzymes, MAN D08, ETC.



**Fig. 7.** Means and standard deviations of quadruple mutagenicity tests of condensates of DF, B5, B10, B20, B30 and B40 using tester strain TA98 with (+S9) and without (-S9) metabolic activation by rat liver enzymes, MAN D08, ETC.

extracts, slightly increased mutagenicity caused by B10 and B20 was observed also for the condensates.

#### 4. Conclusion

The increase of mutagenicity caused by exhaust emissions of blends of DF and RME up to B20 is confirmed by these results in three different engines although we currently have no sound explanation for this effect.

However, in course of previous investigations on vegetable oil as diesel fuel substitute we found a significant increase in mutagenicity for triglycerides in comparison to petrodiesel [33,34]. One hypothesis to explain this reproducible effect is that triglycerides boil under decomposition – and those products are usually considered as hazardous to human health.

Fang and McCormick [35] found a maximum of deposits at B20 that could be oligomers from biodiesel. These deposits can be resolved in blends with a higher percentage of biodiesel. It can be assumed that these biodiesel oligomers may have a higher boiling point than biodiesel or may even boil under decomposition like neat vegetable oil. According to the hypotheses regarding the high mutagenicity of neat vegetable oil, possibly B20 exhaust could be more mutagenic because of a maximum formation of insoluble oligomers, which are suspended as small droplets in the fuel. If these droplets are injected in the combustion chamber areas with a high content of oligomers are generated. The burning process of the oligomers in those areas can lead to a maximum of pyrolysis products in the exhaust. If the oligomers can be resolved with a higher percentage of biodiesel, they have a lower local concentration in the combustion chamber and do not affect the burning process.

The present results were obtained with rapeseed oil methyl ester as biodiesel fuel. But it is to mention that other sources for biodiesel production lead to other emission levels [36]. Also, the percentage where the maximum of the non linear effects were found can vary with the source of biodiesel. Lin et al. [37] found a maximum of PAH emissions at B10 using palm oil methyl ester.

The results obtained with the MAN D08 engine, which produces very low amounts of particulate matter, lead us to conclude that an increasing part of the PAHs in the exhaust may remain in the gaseous phase (and in the condensate) because of the absence of sufficient soot in modern diesel engines. Therefore we will include PAH measurements and mutagenicity tests of the condensates in all future studies.

#### References

- [1] Krahl J, Munack A, Bahadir M, Schumacher L, Elser N. Review: utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: exhaust gas emissions and estimation of environmental effects. SAE technical paper 96-2096; 1996.
- [2] Schröder O, Munack A, Krahl J, Bünger J. Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE paper no. 1999-01-3561; 1999.
- [3] Swanson KJ, Madden MC, Ghio AJ. Biodiesel exhaust: the need for health effects research. *Environ Health Perspect* 2007;115:496–9.
- [4] Olsson AC, Gustavsson P, Kromhout H, Peters S, Vermeulen R, Brüske I, et al. Exposure to diesel motor exhaust and lung cancer risk in a pooled analysis from case-control studies in Europe and Canada. *Am J Respir Crit Care Med* 2011;183:941–8.
- [5] Silverman DT, Samanic CM, Lubin JH, Blair AE, Stewart PA, Vermeulen R, et al. The diesel exhaust in miners study: a nested case-control study of lung cancer and diesel exhaust. *J Natl Cancer Inst* 2012;104:855–68.
- [6] Atfield MD, Schleiff PL, Lubin JH, Blair A, Stewart PA, Vermeulen R, et al. The diesel exhaust in miners study: a cohort mortality study with emphasis on lung cancer. *J Natl Cancer Inst* 2012;104:869–83.
- [7] Benbrahim-Tallaa L, Baan RA, Grosse Y, Lauby-Secretan B, El Ghissassi F, Bouvard V, et al. On behalf of the international agency for research on cancer monograph working Group. Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. *Lancet Oncol* 2012;13:663–4.
- [8] Heinrich U, Muhle H, Takenaka S, Ernst H, Fuhst R, Mohr U, et al. Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rat after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions. *J Appl Toxicol* 1986;6:383–95.
- [9] Heinrich U, Fuhst R, Rittinghausen S, Creutzenberg O, Bellmann B, Koch W, et al. Chronic inhalation exposure of Wistar rats and two different strains of mice to diesel engine exhaust, carbon black, and titanium dioxide. *Inhal Toxicol* 1995;7:533–56.
- [10] Nikula KJ, Snipes MB, Barr EB, Griffith WC, Henderson RF, Mauderly JL. Comparative pulmonary toxicities and carcinogenicities of chronically inhaled diesel exhaust and carbon black in F344 rats. *Fundam Appl Toxicol* 1995;25:80–94.
- [11] Seaton A, MacNee W, Donaldson K, Godden D. Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 1995;345:176–8.
- [12] Peters A, Wichmann HE, Tuch T, Heinrich J, Heyder J. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American journal of respiratory diseases and critical care medicine* 1997;155:1376–83.
- [13] Schwartz J, Neas LM. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology* 2000;11:6–10.
- [14] Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health* 2001;74:1–8.
- [15] Frampton MW, Utell MJ, Zareba W, Oberdörster G, Cox C, Huang LS, et al. Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects with asthma. *Res Rep Health Effects Inst* 2004;126:1–47.
- [16] Huisingh J, Bradow R, Jungers R, Claxton L, Zweidinger R, Tejada S, et al. Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions. In: Waters MD, Nesnow S, Huisingh JL, Sandhu SS, Claxton L, editors. Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures. New York: Plenum Press; 1978. p. 383–418.
- [17] Clark CR, Vigil CL. Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol Appl Pharmacol* 1980;56:100–15.
- [18] Claxton LD, Barnes HM. The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat Res* 1981;88:255–72.
- [19] Siak JS, Chan TL, Lee PS. Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ Intern* 1981;5:243–8.
- [20] Belisario MA, Buonocore V, De Marinis E, De Lorenzo F. Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutat Res* 1984;135:1–9.
- [21] Kado NY, Kuzmicky PA. Bioassay analyses of particulate matter from a diesel bus engine using various biodiesel feedstock fuels. NREL-report, NREL/SR-510-31463; 2003.

- [22] Krahl J, Knothe G, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Hallier E, et al. Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel* 2009;88:1064–9.
- [23] Grägg K. Effects of environmentally classified diesel fuels, RME and blends of diesel fuel and RME on the exhaust emissions. MTC report no. 9209B, AB Svensk Bilprovning Motortestcenter, Haninge, Sweden; 1994.
- [24] Kado NY, Huang TL, Kuzmicky PA. Truck-in-the-Park II: chemical and bioassay analyses of diesel and biodiesel particulate matter. Final report, EDG-95-7561. Montana department of environmental quality. Helena, Montana. <<http://deq.mt.gov/Energy/bioenergy/ReportsandPublications.mcp>> [accessed 12.08.11].
- [25] Ackland ML, Zou L, Freestone D, van de Waasenburg S, Michalczyk AA. Diesel exhaust particulate matter induces multinucleate cells and zinc transporter-dependent apoptosis in human airway cells. *Immunol Cell Biol* 2007;85:617–22.
- [26] Liu YY, Lin TC, Wang YJ, Ho WL. Biological toxicities of emissions from an unmodified engine fueled with diesel and biodiesel blend. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 2008;43:1735–43.
- [27] Shioda H, Kato S. Mononitration of benzantrone. *Yuki Gosai Kagaku Kyokaiishi* 1957;15:361–5.
- [28] Ames BN, McCann J, Yamasaki E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella*/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 1975;31:347–63.
- [29] Maron DM, Ames BN. Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. *Mutat Res* 1983;113:173–215.
- [30] Claxton LD. Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 1983;5:609–31.
- [31] Matsushima T, Sawamura M, Hara K, Sugimura T. A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: de Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM, editors. *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Amsterdam: Elsevier/North-Holland; 1976. p. 85–8.
- [32] Mortelmans K, Zeiger E. The Ames *Salmonella*/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res* 2000;455:29–60.
- [33] Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J. Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE technical paper 2007–01–4042; 2007.
- [34] Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, et al. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol* 2007;81:599–603.
- [35] Fang HL, McCormick RL. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. SAE technical paper 2006-01-3300; 2006.
- [36] Munack A, Pabst C, Schaak J, Schmidt L, Schröder O, Krahl J, Bünger J. Fuel and technology alternatives for buses – measurements with NExBTL and Jatropa oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine: research project report. vTI, Braunschweig; 2010. 61p.
- [37] Lin Y-C, Tsai C-H, Yang C-R, Wu CHJ, Wu T-Y, Chang-Chien G-P. Effects on aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from the heavy-duty diesel generator fueled with feedstock palm–biodiesel blends. *Atmos Environ* 2008;42:6679–88.





## Anhang VII

A. Munack, J. Krahl, T. Wilharm, Y. Ruschel, J. Schaak, **O. Schröder**,  
L. Schmidt

Emissionsprüfung synthetischer Dieselmotoren

Landbauforsch 59(4):345-356, 2009

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor MAN D08 und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen



## Emissionsprüfung synthetischer Dieselkraftstoffe

Axel Munack\*, Jürgen Krahl\*\*\*, Thomas Wilharm\*\*\*, Yvonne Ruschel\*, Jens Schaak\*, Olaf Schröder\* und Lasse Schmidt\*

### Kurzfassung

Synthetisch hergestellte Kraftstoffe werden allgemein als nächster Schritt in Richtung auf eine nachhaltige Mobilität angesehen. Über das Emissionsverhalten solcher Kraftstoffe ist jedoch noch wenig bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Emissionen von synthetischen Kraftstoffen untersucht. Durch Destillation und gezieltes Mischen der Destillate eines GtL-Kraftstoffes (Gas-to-Liquid) biogenen Ursprungs wurden durch die Cutec-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Fischer-Tropsch-Kraftstoffe verschiedener Zusammensetzung nachgebildet. Diese Kraftstoffe sowie fossiler Dieselkraftstoff und RME (Rapsölmethylester) wurden in einem LKW-Dieselmotor eingesetzt, um limitierte sowie nicht limitierte Abgaskomponenten zu untersuchen.

Trotz erheblicher Unterschiede in der Zusammensetzung der synthetischen Kraftstoffe wurden zum Teil nur geringe Unterschiede im Emissionsverhalten festgestellt. Die Grenzwerte für die limitierten Abgaskomponenten wurden nur bei RME (Stickoxide) und DK (Partikelmasse) nicht eingehalten. Deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen synthetischen Kraftstoffen ergaben sich für die CO- und HC-Emissionen, in einigen Fällen für die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie die Partikelanzahlverteilung.

*Schlüsselworte: Fischer-Tropsch-Kraftstoff, GtL, Dieselmotoremissionen, limitierte Abgaskomponenten, PAK, nicht limitierte Abgaskomponenten*

### Abstract

#### Emissions from synthetic diesel fuels

Synthetic fuels are widely considered to be the next step towards sustainable mobility. However, there is not much known about the emissions of such fuels. In the present work, the emissions of synthetic fuels are investigated. Through distillation and specific mixing of the distillates of a GtL fuel (Gas-to-Liquid) of biogenic origin, the Cutec-Institute GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany, synthesized variably composed Fischer-Tropsch fuels. These fuels as well as rapeseed oil methyl ester (RME) and fossil diesel fuel (DK) were used in a heavy-duty diesel engine to investigate the regulated and non-regulated exhaust components.

Despite of large differences in the composition of the synthetic fuels, only small differences in the emissions could be detected. Except for RME and DK the limits of the regulated emissions were satisfied by the fuels. For the CO and HC emissions as well as in some cases for the polycyclic hydrocarbons (PAH) and the particle size distributions distinct differences between the synthetic fuels were observed.

*Keywords: Fischer-Tropsch fuel, GtL, diesel engine emissions, regulated emissions, PAH, non-regulated emissions*

---

\* Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig, (axel.munack@vti.bund.de)

\*\* Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

\*\*\* ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Neusäss





## 1 Einleitung

Seit Jahrzehnten werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie im Bereich Transport und Verkehr eingesetzt. In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts gelangte der Dieselmotor jedoch wegen seiner Emissionen in die Kritik. Im Vordergrund aktueller Diskussionen stehen dabei insbesondere die deutlich erhöhten Stickoxid- und Partikelemissionen im Vergleich zum Ottomotor. Neben diesen Komponenten sind noch eine Vielzahl weiterer Substanzen im Abgas vorhanden, die für die Schädlichkeit von Dieselmotorabgasen verantwortlich sind. In diesem Aufsatz wird neben den limitierten Abgaskomponenten  $\text{NO}_x$ , HC, CO und Partikelmasse auch die Konzentration von Aldehyden und Ketonen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und die Partikelanzahlverteilung betrachtet.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten an einem MAN-Motor D0836 LFL 51 (206 kW) Baujahr 2002 mit Turbolader und Ladeluftkühlung (Tabelle 1).

Tabelle 1:

Technische Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Anzahl Zylinder	6
Hubvolumen	6871 cm <sup>3</sup>
Nenn Drehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 – 1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18,0 : 1

Der Sechszylinder-Reihenmotor arbeitet mit einem Common-Rail-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung ist der Motor nach den geltenden Emissionsgrenzwerten von Euro IV zertifiziert. Zur Abgasnachbehandlung ist ein kontinuierlich arbeitender Partikelfilter, ein so genannter PM-Kat®, angeschlossen. Der Motor ist an eine Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL gekoppelt. Damit können gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union der europäische stationäre Zyklus (ESC) und der europäische transiente Zyklus (ETC) automatisch gefahren werden. Die realen Testverläufe sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die Lastpunkte des ESC-Tests und deren Gewichtung zeigt Abbildung 3.

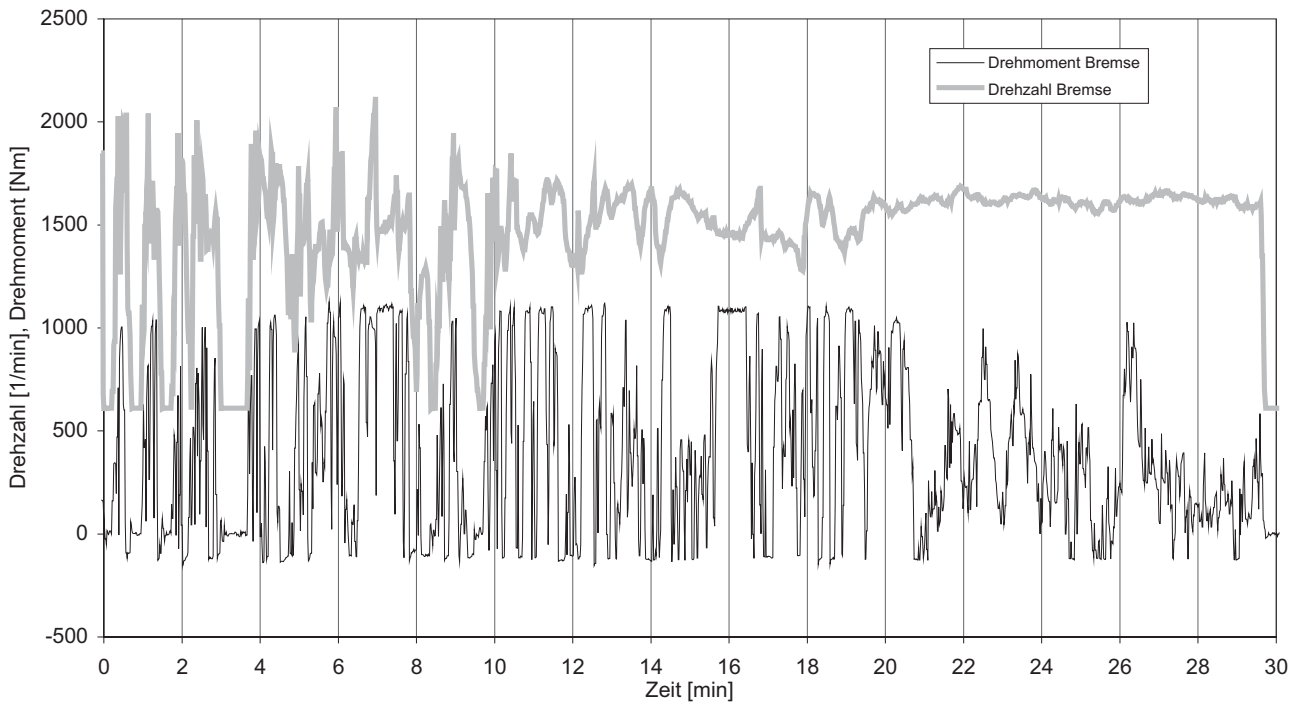


Abbildung 1: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

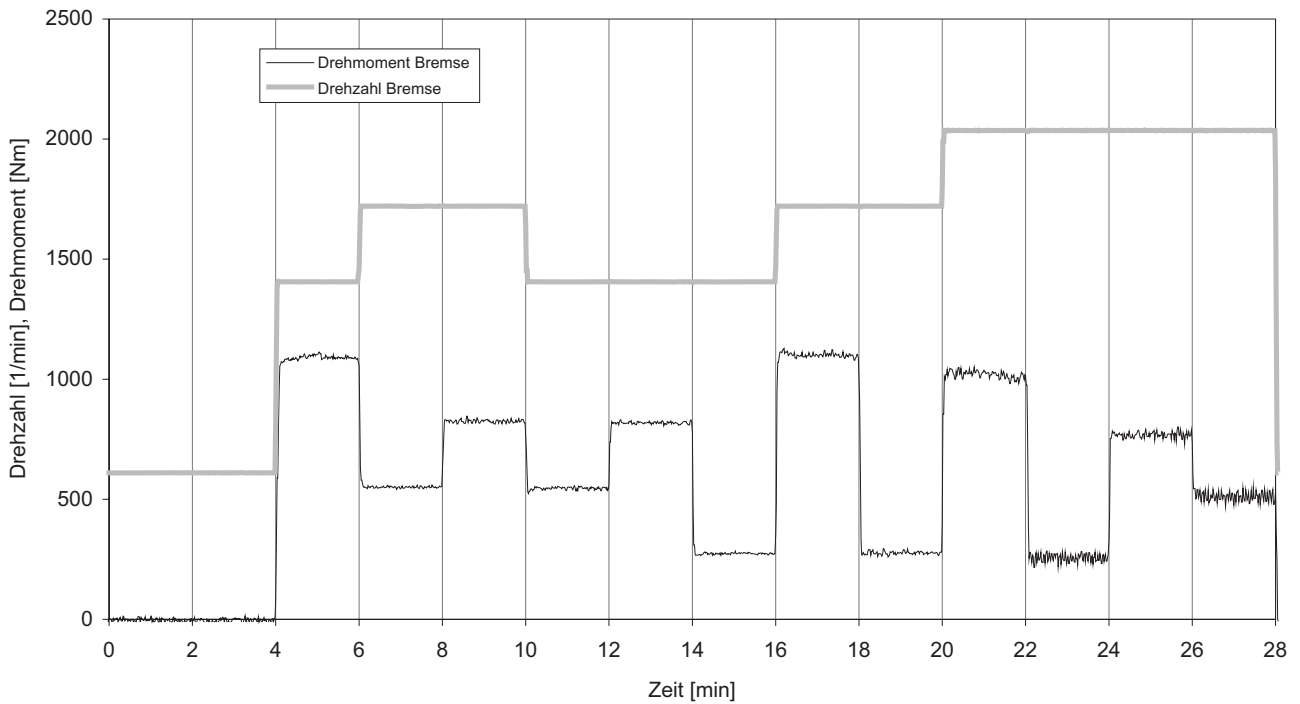


Abbildung 2:  
 Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ESC-Tests

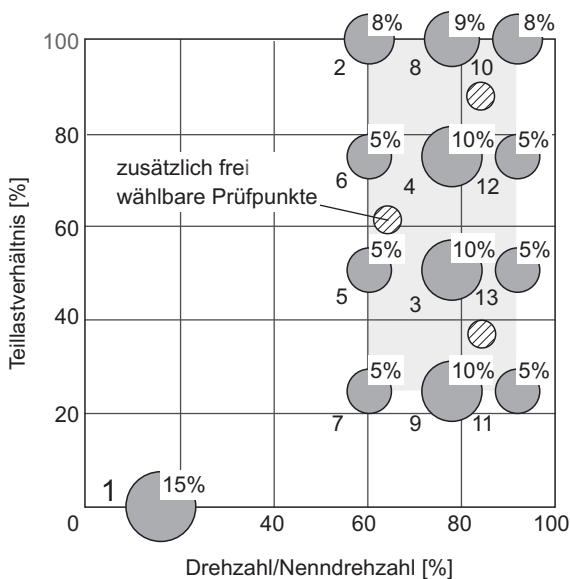


Abbildung 3:  
 Motorbetriebspunkte des ESC-Tests

## 2.2 Kraftstoffe und Analysemethoden

Mineralischer Dieselmotorkraftstoff gemäß DIN EN 590 (DK) wurde von ADM Silo Rothensee GmbH & Co. KG, Hamburg, geliefert. Rapsölmethylester (RME) gemäß der Norm DIN EN 14214 wurde vom Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH, Magdeburg, hergestellt. Die mit CUT 1 bis CUT 4 benannten Kraftstoffe wurden von der Cutec-Institut GmbH bereitgestellt und in deren Verantwortung formuliert. Sämtliche Informationen über Herstellung und Zusammensetzung dieser Kraftstoffe stammen von der Cutec-Institut GmbH. Die Eigenschaften der Kraftstoffe, die in den jeweiligen Normen festgelegt sind, wurden von dem Bio-Ölwerk Magdeburg (RME) und der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH (DK und CUT 1 bis CUT 4) bestimmt (Tabelle 2).



Tabelle 2:

Eigenschaften der Kraftstoffe laut Analysenberichten

	Grenzwert DIN EN 14214	RME	Grenzwert DIN EN 590:2004	DK	CUT 1	CUT 2	CUT 3	CUT 4
Dichte (15 °C) [kg/m <sup>3</sup> ]	860-900	883	820-845	832,5	796,0	807,7	814,2	789,3
kin. Viskosität (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	3,5-5,0	4,42	2-4,5	3,04	2,55	3,74	4,72	2,22
Flammpunkt [°C]	min. 120	176	>55	69	92	99	107	90
C.F.P.P. [°C]	max. 0	-21	max. 0	-9	-53	-40	-31	-42
Schwefel [mg/kg]	max. 10	1,5	max. 50	6,3	<1	14	2,4	<1
Koksrückstand [% (m/m)]	max. 0,30	0,06	max. 0,20	<0,01	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Aschegehalt [% (m/m)]	max. 0,02	<0,001	max. 0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cetanzahl [-]	min. 51	51,3	min. 51	56,5	58,5	61,1	62,0	54,3
Cetanindex [-]			min. 46,0	56,0	65,5	68,8	71,7	67,8
Wassergehalt [mg/kg]	max. 500	146	max. 200	29	17	57	30	25
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	max. 24	4	max. 24	2	<1	21	119	6
Kupfer Korrosion [Korr.Grad]	max. 1	bestanden	max. 1	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	max. 0,5	0,04						
Oxidationsstabilität [g/m <sup>3</sup> ]			max. 25	2	101	keine Angaben	550	1
H.F.R.R. [µm]			max. 400	264	259	243	229	235
PAK [% (m/m)]			max. 11	1,52	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Destillationsverlauf aufgefangen bei 350 °C [% (V/V)]			max. 65	29,5	63,1	27,0	5,3	67,9
Destillationsverlauf aufgefangen bei 350 °C [% (V/V)]			max. 85	92,5	>97	94,6	93,1	>97
Destillationsverlauf 95 %-Punkt [°C]			max. 360	357,8	327	352,4	359,6	313,1
FAME-Gehalt [% (V/V)]		>99,0	max. 5	2,2	<0,1	0,2	0,2	<0,1
Gehalt an Linolensäure-methylester [%]	max. 12	7,7						
Methanolgehalt [%]	max. 0,2	0,03						
Monoglyceride [%]	max. 0,8	0,75						
Diglyceride [%]	max. 0,2	0,13						
Triglyceride [%]	max. 0,2	0,07						
Freies Glycerin [%]	max. 0,01	<0,01						
Gesamtglycerin [%]	max. 0,25	0,22						
Alkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Erdalkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Phosphorgehalt [mg/kg]	max. 10	<0,5						
Oxidationsstabilität [h]	min. 6	8,7						
Jodzahl [g Iod/100g]	max. 120	114						

Bei CUT 1 bis CUT 3 handelt es sich um Kraftstoffe, die durch Mischen von drei Siedeschritten eines GtL-Kraftstoffes („BioPar“) hergestellt wurden (Tabelle 3). Das Ausgangsprodukt wurde mittels Destillation in drei Fraktionen getrennt (S1, S2 und S3 in aufsteigender Reihenfolge der Siedetemperatur). Anschließend wurden durch gezieltes Mischen dieser Fraktionen die vorliegenden Kraftstoffe erstellt. Dabei wurden von der Cutec-Institut GmbH die Siedelinien von verschiedenen Fischer-Tropsch-Kraftstoffen nachgebildet.

Tabelle 3:

Zusammensetzung der Kraftstoffe CUT 1 bis 3

	Anteil S1 [% (V/V)]	Anteil S2 [% (V/V)]	Anteil S3 [% (V/V)]
CUT 1	57	22	20
CUT 2	27	24	49
CUT 3	14	17	69

Der Kraftstoff CUT 4 wurde durch Beimischen von 30 % geradzahligter Olefine ( $C_{12}$  bis  $C_{18}$ ) mit endständigen Doppelbindungen zu CUT 1 hergestellt. Die Beimischung von Olefinen hatte nahezu keinen Einfluss auf die Siedelinie von CUT 4, die damit der von CUT 1 gleicht (Abbildung 4). CUT 1 bis CUT 3 zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Siedelinie, sowie ihren Paraffin- und Alkenanteilen, wie Abbildung 4 und Tabelle 4 zeigen. Die Siedelinie CUTEC 3 SIMDIST wurde mit einer simulierten Destillation mittels Gaschromatograph aufgenommen. Die GC-Messung liefert besonders in den Randbereichen der Kurve noch Signale, die bei der atmosphärischen Destillation nicht beobachtet werden können. Verfahrensbedingt verlaufen somit die Kurven CUTEC 3, SIMDIST und CUTEC 3 nicht über den gesamten Bereich parallel. Jedoch lässt sich der ungefähre Verlauf durch die simulierte Destillation bestätigen.

Die limitierten Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide wurden im unverdünnten Abgas durch herkömmliche Gasanalysatoren (CO: Multor 710, Fa. Maihak; HC: RS 55-T, Fa. Ratfisch;  $NO_x$ : CLD 700 EL ht, Fa. EcoPhysics) bestimmt und ihre Werte sekundlich aufgezeichnet. Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasstromverdünnungstunnel, der nach den europäischen Richtlinien ECE-R 49 (1992) und EWG 88/77 (1992) ausgelegt wurde. Des Weiteren wurden die nicht limitierten Abgasbestandteile Aldehyde und Ketone, PAK sowie die Partikelanzahlverteilung untersucht. Es wurden für jeden Kraftstoff jeweils der ESC- und ETC-Test mindestens dreimal gefahren. Die Emissionen der gasförmigen limitierten Abgaskomponenten wurden im ETC- und ESC-Test ermittelt. Im ETC-Test wurden die Massenströme der limitierten

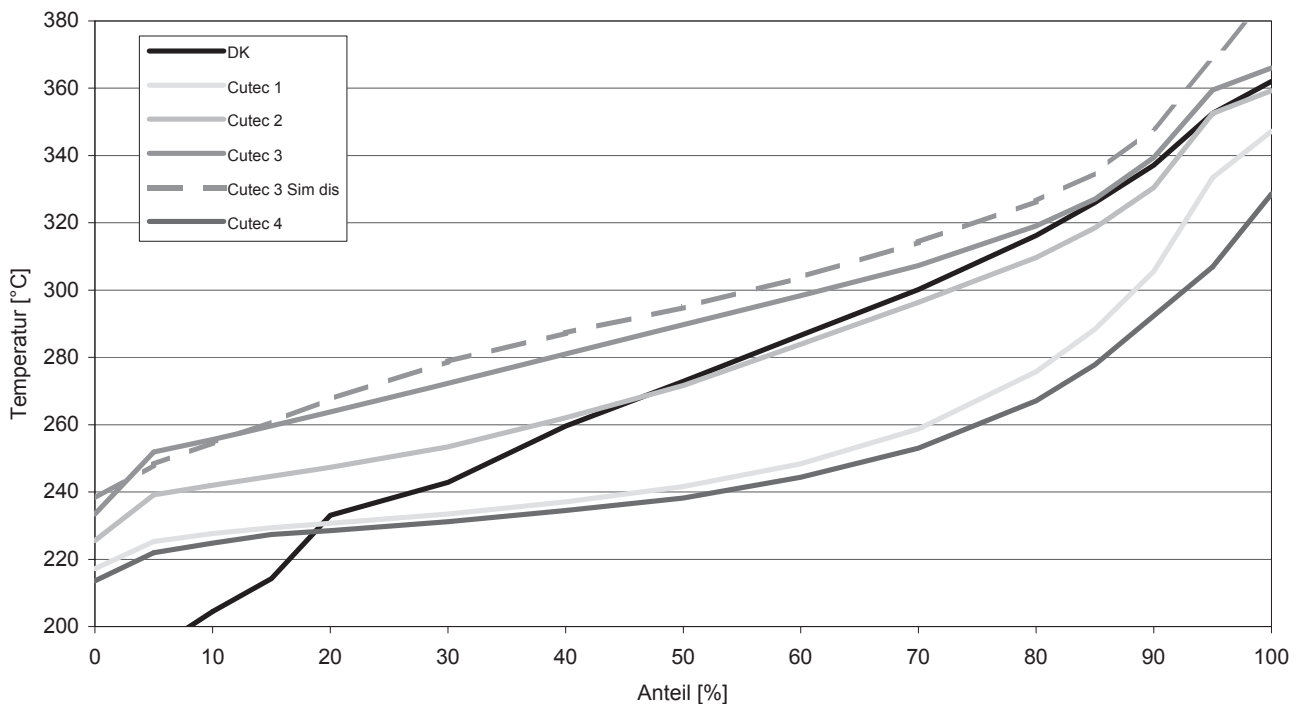


Abbildung 4:  
 Siedelinien von CUT 1, CUT 2, CUT 3, CUT 4 und DK

Tabelle 4:  
 Beschreibung der Cutec-Kraftstoffe

Bezeichnung	Beschreibung
CUT 1	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich $C_{11}$ bis $C_{15}$
CUT 2	Synthetischer Kraftstoff, ausgeglichener Paraffinanteil im Bereich $C_{11}$ bis $C_{15}$ sowie im Bereich $C_{16}$ bis $C_{22}$
CUT 3	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich $C_{16}$ bis $C_{22}$
CUT 4	Synthetischer Kraftstoff mit niedrigem Paraffinanteil (Leichtfraktion) und höherem Olefinanteil

gasförmigen Komponenten entgegen der Norm nicht im verdünnten Abgas bestimmt, sondern aus den sekundlich aufgezeichneten Werten von Konzentration, Ansaugvolumenstrom und Verbrauch ermittelt. Der Massenstrom wurde dann wie beim ESC-Test auf die Masse der Abgaskomponente pro Motorarbeit [g/kWh] umgerechnet.

Aus dem ESC-Test wurden zusätzlich die Partikelmasse und die Partikelanzahlverteilung bestimmt. Die Probenahme der Aldehyde und PAK erfolgte im ETC-Test. Außerdem wurde eine vergleichende Untersuchung der Partikelanzahlverteilung aus dem verdünnten Abgas durchgeführt.

Die Partikelanzahlverteilungen in Abhängigkeit vom aerodynamischen Durchmesser und vom elektrischen Mobilitätsdurchmesser wurden jeweils mit einem Electronical Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd. (Dekati, 2001) und einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der Firma TSI gemessen.

Die Aldehyde und Ketone wurden nach der DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin)-Methode auf DNPH-Kartuschen gesammelt, aufgearbeitet und mit einer HPLC mit Diodenarraydetektor (Fa. VWR/Hitachi) analysiert (EPA, 2000; Tang et al., 2004). Den DNPH-Kartuschen wurde dabei eine Kaliumiodid-Kartusche vorgeschaltet, um störendes  $\text{NO}_2$  aufzuhalten.

Die partikelgebundenen PAK wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (VDI, 1989) gesammelt. Mit Hilfe der Anreicherung durch eine Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) und einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Fa. VWR/Hitachi) wurden die PAK analysiert.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Limitierte Abgasbestandteile

In den Abbildungen 5 bis 10 sind jeweils die Ergebnisse für den ESC- und den ETC-Test für die Emissionen von  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$  und  $\text{NO}_x$  gezeigt. Die Emissionen der Partikelmasse im ESC-Test sind in Abbildung 11 wiedergegeben.

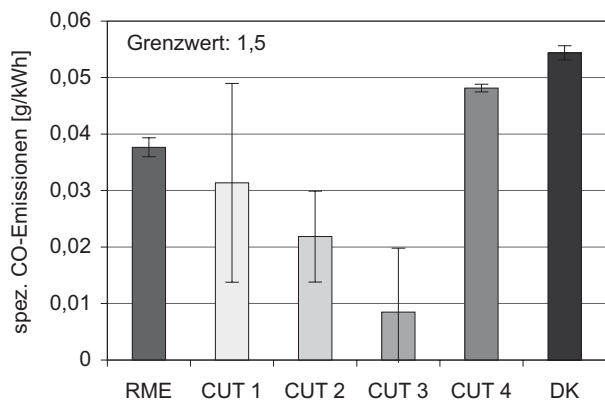


Abbildung 5:  
Spezifische CO-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Die Abbildung 5 zeigt im ESC-Test deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen in den spezifischen CO-Emissionen. RME sowie CUT 1 bis CUT 4 liegen mit ihren Emissionen unter DK. CUT 3 schneidet dabei am besten ab, während CUT 4 die höchsten Emissionen nach DK zeigt. Aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens sind die CO-Emissionen von RME wie erwartet unter denen des DK (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). Die verringerten CO-Emissi-

onen gegenüber DK und RME von CUT 1 bis CUT 3 waren durch deren höhere Cetanzahlen ebenfalls zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). CUT 4 hat eine niedrigere Cetanzahl als DK, jedoch ließ dessen niedrigeres Siedeende die gemessenen CO-Emissionen erwarten (SFB 224, 1995).

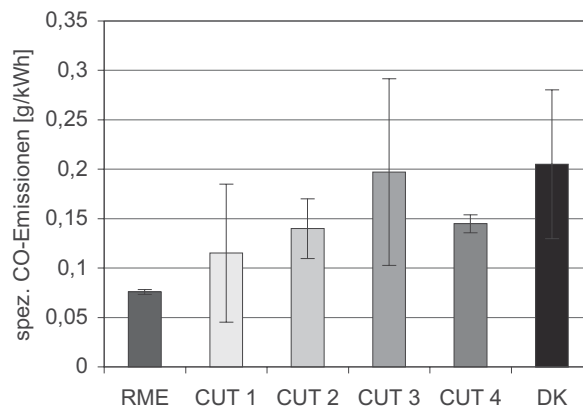


Abbildung 6:  
Spezifische CO-Emissionsmassenströme im ETC-Test

Die Abbildung 6 zeigt für den ETC-Test ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen in den CO-Emissionen. Wie beim ESC-Test sind auch beim ETC-Test aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens die CO-Emissionen von RME erwartungsgemäß unter denen des DK (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). CUT 3 zeigt die höchsten, während CUT 1 die niedrigsten Emissionen der CUT-Kraftstoffe zeigt. Auch die geringeren CO-Emissionen gegenüber DK von CUT 1 und CUT 2 waren durch deren höhere Cetanzahlen ebenfalls zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). CUT 4 hat eine niedrigere Cetanzahl als DK, jedoch ließ dessen niedrigeres Siedeende die gemessenen CO-Emissionen erwarten (SFB 224, 1995). Für CUT 3 mit der höchsten Cetanzahl der getesteten Kraftstoffe wurden wie beim ESC-Test die niedrigsten Emissionen erwartet. Es zeigen sich hier jedoch die höchsten CO-Emissionen unter den CUT-Kraftstoffen. Das Ergebnis ist durch die veränderten Bedingungen im transienten Fahrzyklus zu erklären. Im transienten Prozess treten lokal fettere Gemische im Zylinder auf als im stationären Prozess. Durch den dadurch gegebenen lokalen Sauerstoffmangel läuft die Nachoxidation von  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  schlechter ab. Dies erklärt auch die insgesamt deutlich höheren spezifischen CO-Emissionen im ETC-Test für alle Kraftstoffe. CUT 3 begünstigt möglicherweise durch seine höhere Viskosität und seinen ungünstigen Sieverlauf die Bildung von fetten Gemischen (Lee et al., 2002; Lapuerta et al., 2008; Hagen et al., 2006).

Im transienten Test liegen die CO-Emissionen gegenüber dem stationären Test deutlich höher. Dies war aufgrund der ungünstigeren Gemischbildung zu erwarten. Es zeigt sich jedoch, dass die CO-Emissionen der Kraftstoffe CUT 1

bis CUT 4 zwischen ESC- und ETC-Test nicht in gleichem Maße ansteigen. Während CUT 4 im ESC-Test die höchsten CO-Emissionen der CUT-Kraftstoffe zeigt, erreichten die CO-Emissionen im ETC-Test niedrigste Werte. Umgekehrt zeigt CUT 3 im ESC-Test die geringsten CO-Emissionen aller Kraftstoffe und im ETC-Test die höchsten. Das Verhältnis der Emissionen zwischen RME und DK ist im Vergleich von ESC- und ETC-Test ebenfalls nicht gleich geblieben. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften der Kraftstoffe und die Verbrennungsbedingungen sich unterschiedlich auf die CO-Bildung auswirken.

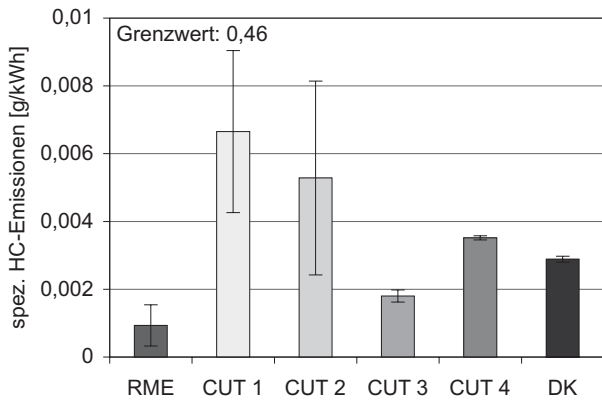


Abbildung 7:  
 Spezifische HC-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Die Abbildung 7 zeigt deutliche Unterschiede in den HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe. RME schneidet am besten ab, während CUT 1 die höchsten HC-Emissionen zeigt. Bis auf CUT 3 liegen die HC-Emissionen der CUT-Kraftstoffe über denen von DK. Wie bei den CO-Emissionen gilt auch hier, dass aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens die HC-Emissionen von RME wie erwartet unter denen des DK liegen (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). CUT 3 zeigt erwartungsgemäß, der höchsten Cetanzahl entsprechend, die besten HC-Emissionen der CUT-Kraftstoffe. Für CUT 1, CUT 2 und CUT 4 hätten die Cetanzahlen und der jeweilige Siedebeginn eine andere Emissionsreihenfolge vermuten lassen. Ohne weitere Untersuchungen lassen sich diese Ergebnisse nicht erklären.

Die Kraftstoffe CUT 2 bis CUT 4 zeigen im ETC-Test mit DK vergleichbare HC-Emissionen. Bei RME fallen die HC-Emissionen dagegen etwas geringer aus (Abbildung 8). Für CUT 1 wurde wegen Problemen bei der Datenerfassung kein Wert für den ETC-Test ermittelt. RME zeigt wie erwartet geringere HC-Emissionen als DK. Auffällig sind auch hier wieder, wie bei den CO-Emissionen, die relativ hohen HC-Emissionen von CUT 3 beim ETC-Test im Vergleich zum ESC-Test. Dieses Ergebnis ist, wie oben, durch den Siedeverlauf und die hohe Viskosität zu erklären. CUT 2 und CUT 4 zeigen ähnliche HC-Emissionen wie DK,

was aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe durchaus zu erwarten war.

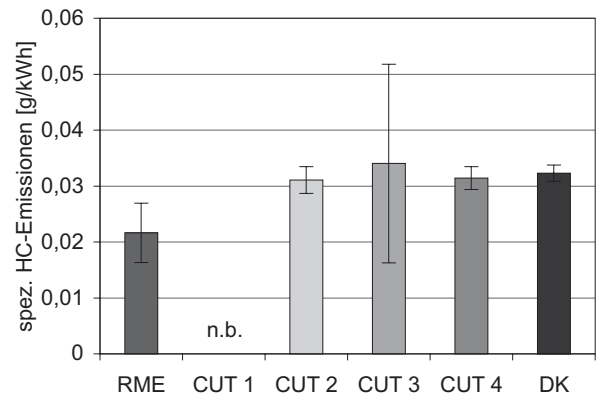


Abbildung 8:  
 Spezifische HC-Emissionsmassenströme im ETC-Test

Die Emissionen im ETC-Test sind gegenüber dem ESC-Test um den Faktor 5 bis 20 erhöht. Dies ist mit den vielen starken Lastwechseln im Verlauf des ETC-Test zu erklären. Auch im Verlauf des ESC-Test treten bei Lastwechseln, insbesondere beim Lastwechsel von Leerlauf auf Volllast, deutlich erhöhte HC-Konzentrationen auf. Diese Testphasen gehen jedoch nicht in das Testergebnis ein.

Wie bei den CO-Emissionen ändern sich die HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe zwischen ESC- und ETC-Test nicht gleichmäßig. Die Eigenschaften der Kraftstoffe wirken sich abhängig von den Verbrennungsbedingungen ebenfalls unterschiedlich auf die HC-Bildung aus.

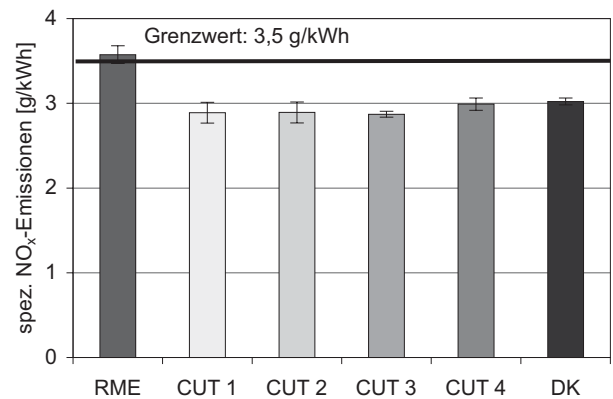


Abbildung 9:  
 Spezifische Stickoxidmassenströme im ESC-Test

Bei den Stickoxidemissionen im ESC-Test (Abbildung 9) unterschreiten die ermittelten Emissionsmassenströme der Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 sowie von mineralischem Dieseldieselkraftstoff den vorgeschriebenen Grenzwert (Euro IV) von 3,5 g/kWh. Der Wert für RME liegt mit 3,6 g/kWh leicht darüber. Die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stickoxidemissionen nur gering-



fällig untereinander. Sie liegen jedoch knapp unterhalb der Werte für DK. Der ETC-Test lieferte ähnliche Ergebnisse (Abbildung 10).

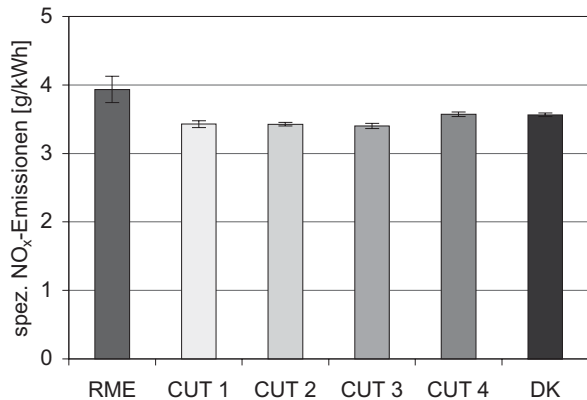


Abbildung 10:  
Spezifische Stickoxidmassenströme im ETC-Test

Bei den Stickoxidemissionen im ETC-Test (Abbildung 10) unterscheiden sich die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 nur geringfügig untereinander. Sie liegen jedoch bis auf CUT 4 knapp unterhalb der Werte für DK. RME zeigt hier wie im ESC-Test die höchsten Stickoxidemissionen.

Die erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen des RME waren aufgrund des Einspritzverhaltens und der damit zusammenhängenden höheren Temperaturspitzen zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). Unter den CUT-Kraftstoffen und DK waren allerdings größere Unterschiede zu erwarten. Allein die Unterschiede zwischen den Cetanzahlen hätten zu deutlich höheren NO<sub>x</sub>-Emissionsunterschieden führen müssen. Vermutlich ist mit kraftstoffverändernden Maßnahmen im hier gegebenen Rahmen nahezu keine Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen zu erreichen, da die Bildung von NO<sub>x</sub> durch motorische Eigenschaften kontrolliert wird. Schon Garbe (2002) wies auf eine Grenze der NO<sub>x</sub>-Reduzierung durch Kraftstoffmaßnahmen hin. Auch die Ähnlichkeit der Ergebnisse von ETC- und ESC-Test lässt auf limitierte Möglichkeiten schließen, die NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Kraftstoffdesign zu verbessern.

Aus Abbildung 11 wird deutlich, dass hinsichtlich der Partikelemissionen der Grenzwert von 0,02 g/kWh für DK nicht eingehalten wird. Die Einzelwerte liegen dabei reproduzierbar oberhalb des Grenzwertes. Dagegen wird für die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 3 der Grenzwert knapp unterschritten, wobei sich mit Ausnahme von CUT 1 sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen ergeben. Bei DK und RME ist dagegen eine starke Streuung der der Einzelmessungen zu erkennen; die höchsten und geringsten gemessenen Partikelmassen der beiden Kraftstoffe unterscheiden sich um 100 %. Der Grund für diese starken Schwankungen konnte nicht geklärt werden. Die Verdünnungsluft des eingesetzten Verdünnungstunnels

wurde gefiltert, sodass Partikel mit Durchmessern von über 10 µm nicht aus der Verdünnungsluft in die Probe-nahme gelangen sollten. Bei kleineren Partikeln zeigten sich relativ zu den CUT-Kraftstoffen jeweils geringere Werte in der Partikelanzahl (Abbildung 12). Auch waren bei der Partikelanzahl die Schwankungen deutlich geringer. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich große Teilchen, die sich im Abgassystem abgelagert hatten, wieder lösten und somit die Messwerte verfälschten.

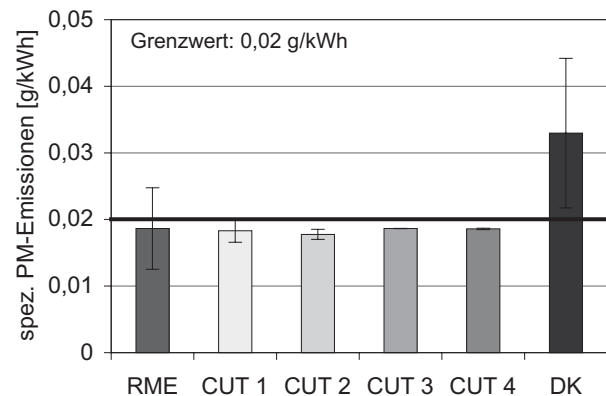


Abbildung 11:  
Spezifische PM-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Das günstigere Abschneiden von RME im Vergleich zu DK war aufgrund des Sauerstoffgehalts im RME zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). Die PM-Emissionen für CUT 1 bis CUT 4 waren im Vergleich zum DK nicht zu erwarten. Die uns bekannten Eigenschaften der CUT-Kraftstoffe, die für das Ausmaß der Partikelbildung verantwortlich sein könnten (Morita und Sugiyama, 2003; Lapuerta et al., 2008), können den Unterschied zum DK bzw. die Ähnlichkeit untereinander nicht erklären.

### 3.2 Nicht limitierte Abgasbestandteile

In den Abbildungen 12 und 13 sind die Partikelanzahlverteilungen, die mittels ELPI gemessen wurden, sowie die mit dem SMPS ermittelten Partikelanzahlverteilungen im ESC-Test zu sehen.

Es kann festgestellt werden, dass RME die niedrigste Partikelanzahl der getesteten Kraftstoffe aufweist. Diese sind gegenüber DK um den Faktor 2 bis 6 verringert. Sowohl in ELPI- als auch in SMPS-Messungen ergeben die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 trotz abweichender Zusammensetzung relativ ähnliche Ergebnisse. RME ließ aufgrund des Einspritzverhaltens und des Sauerstoffgehalts eine niedrigere Partikelanzahl erwarten (Lapuerta et al., 2008). Die Ergebnisse der Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 sowie für DK lassen sich ohne weitere Untersuchungen nicht erklären.

Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, dass Formaldehyd und Aceton als Hauptkomponenten für die Substanzklasse der



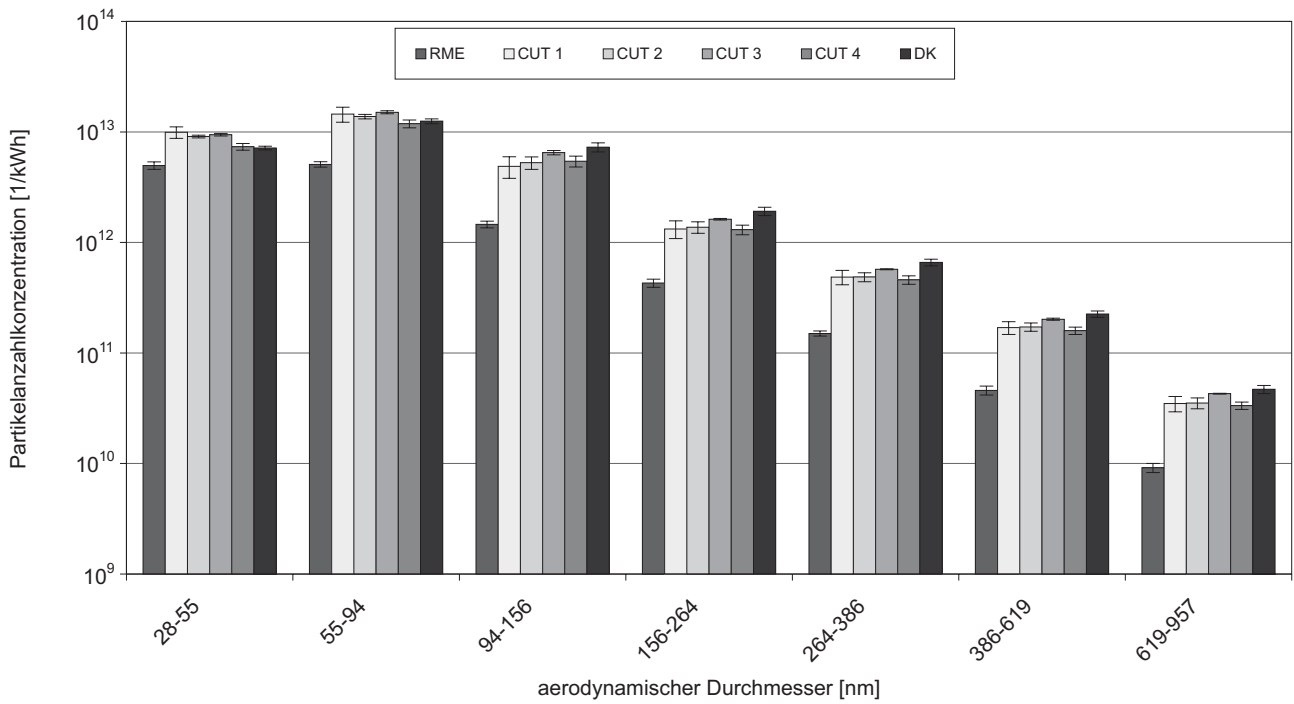


Abbildung 12:  
 Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (ELPI)

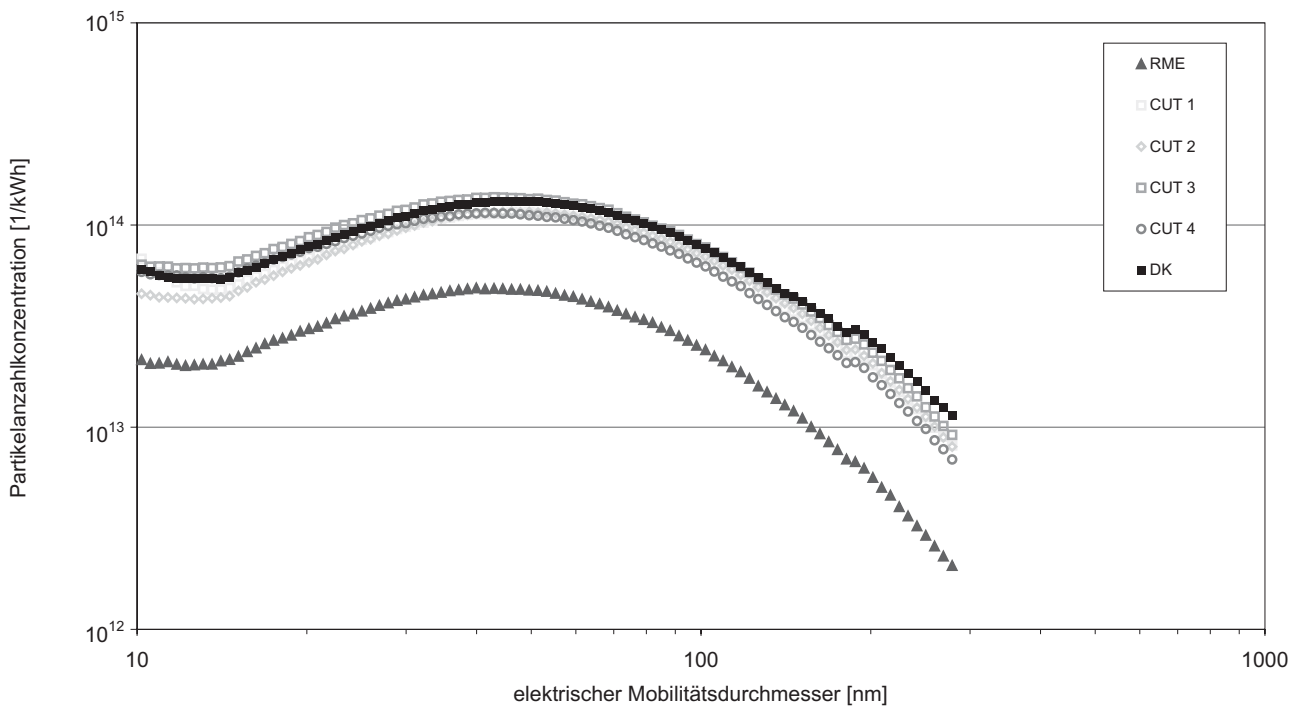


Abbildung 13:  
 Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (SMPS)

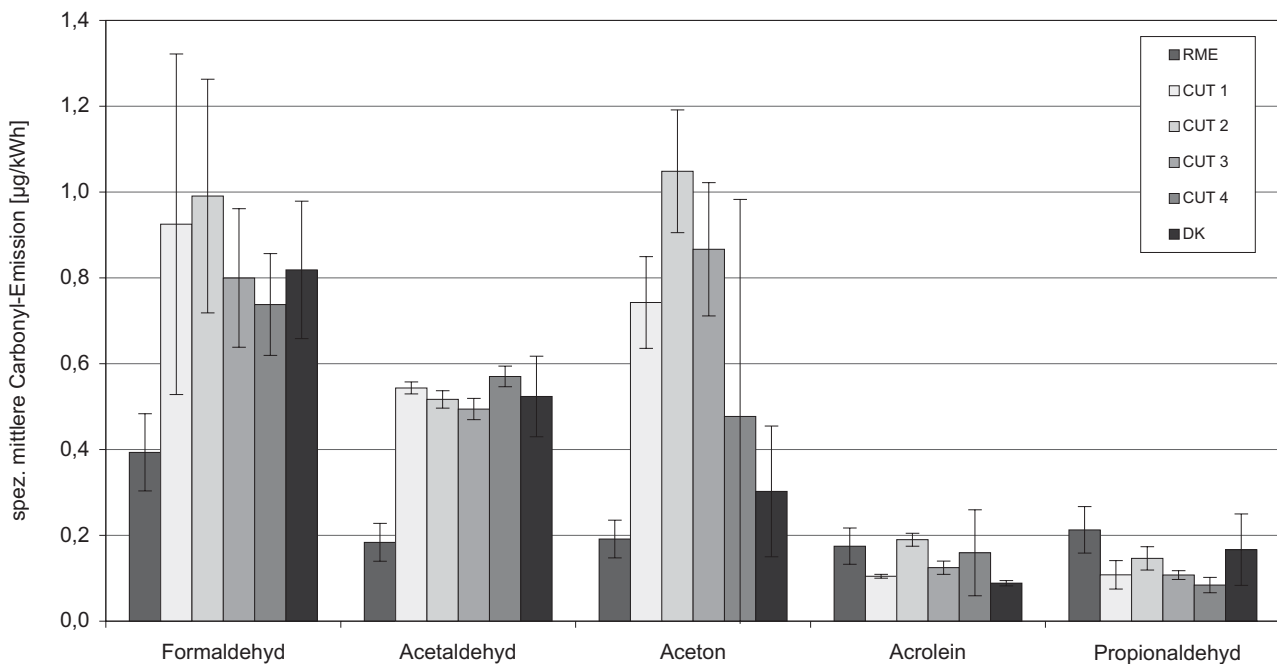


Abbildung 14:

Vergleich einzelner Aldehyd- und Keton-Emissionen im ETC-Test

Aldehyde und Ketone erhalten werden. Es fallen für Aceton relativ hohe Emissionen für die Kraftstoffe CUT 1 bis 3 auf. Im direkten Vergleich der CUT-Kraftstoffe werden leicht erhöhte Emissionen für CUT 2 erhalten. Aldehyde mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen kommen im Abgas kaum noch vor und sind hier nicht weiter aufgeführt.

Die geringen Emissionen von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton bei RME-Betrieb war zu erwarten und ist auf den hohen Sauerstoffgehalt sowie das Einspritzverhalten und die damit bessere Verbrennung zurückzuführen (Lapuerta et al., 2008; Peng et al., 2008). Die höheren Acrolein- und Propionaldehyd-Emissionen lassen sich mit Glyzerid-Verunreinigungen des RME erklären (Peng et al., 2008). DK ließ nach Merker et al. (2004) eine andere Relation der einzelnen Aldehyd- und Keton-Emissionen zueinander erwarten. Die Abweichung kann durch motorische Einflüsse und veränderte Verbrennungsbedingungen erklärt werden. Die Aldehyd- und Ketonemissionen der CUT-Kraftstoffe lassen keine eindeutige Zuordnung bestimmter Kraftstoffeigenschaften auf den Emissionseinfluss zu. Beispielsweise könnten die niedrigen Formaldehyd-, Aceton- und Propionaldehyd-Emissionen von CUT 4 durch dessen günstigen Siedeverlauf und niedrige Viskosität erklärt werden. Dem widersprechen allerdings die relativ hohen Acetaldehyd- und Acrolein-Emissionen. Ebenso lässt sich keine Erklärung für die zumeist höchsten Aldehyd- und Ketonemissionen von CUT 2 finden. CUT 2 befindet sich

mit seinen Eigenschaften einheitlich im Mittelfeld aller getesteten Kraftstoffe.

Für die CUT-Kraftstoffe sowie RME ergaben sich bis auf zwei Ausnahmen (BbFla und DBAnt bei CUT 1) geringere durchschnittliche Emissionen an Einzel-PAK gegenüber dem untersuchten mineralischen Dieselmotorkraftstoff, siehe Abbildung 15. Dieser Vorteil ist neben RME besonders deutlich für CUT 4 (durchschnittlicher relativer Anteil 28 % bzw. 32 %). Die überwiegend geringen Emissionswerte der CUT-Kraftstoffe lassen sich auf keine Kraftstoffeigenschaften zurückführen, bei der DK nicht ähnliche Werte vorzuweisen hat. Nach Merker et al. (2004) entstehen PAK in fetter unvollständiger Verbrennung. Ein Hinweis auf eine fette Verbrennung sind erhöhte HC- und CO-Emissionen. Doch auch CO- und HC-Emissionen lassen keinen Zusammenhang erkennen, der eine Erklärung der Ergebnisse ermöglichen würde.

#### 4 Zusammenfassung

Referenzdieselmotorkraftstoff (DK), Biodiesel (RME) und vier synthetisch hergestellte Fischer-Tropsch-Kraftstoff-Nachbildungen der CUTEC-Institut GmbH wurden an einem LKW-Motor hinsichtlich ihrer Emissionen getestet. Im stationären ESC-Test und im transienten Testverlauf (ETC) wurden die limitierten Abgaskomponenten sowie die nicht limitierten Komponenten Partikelanzahlverteilung,

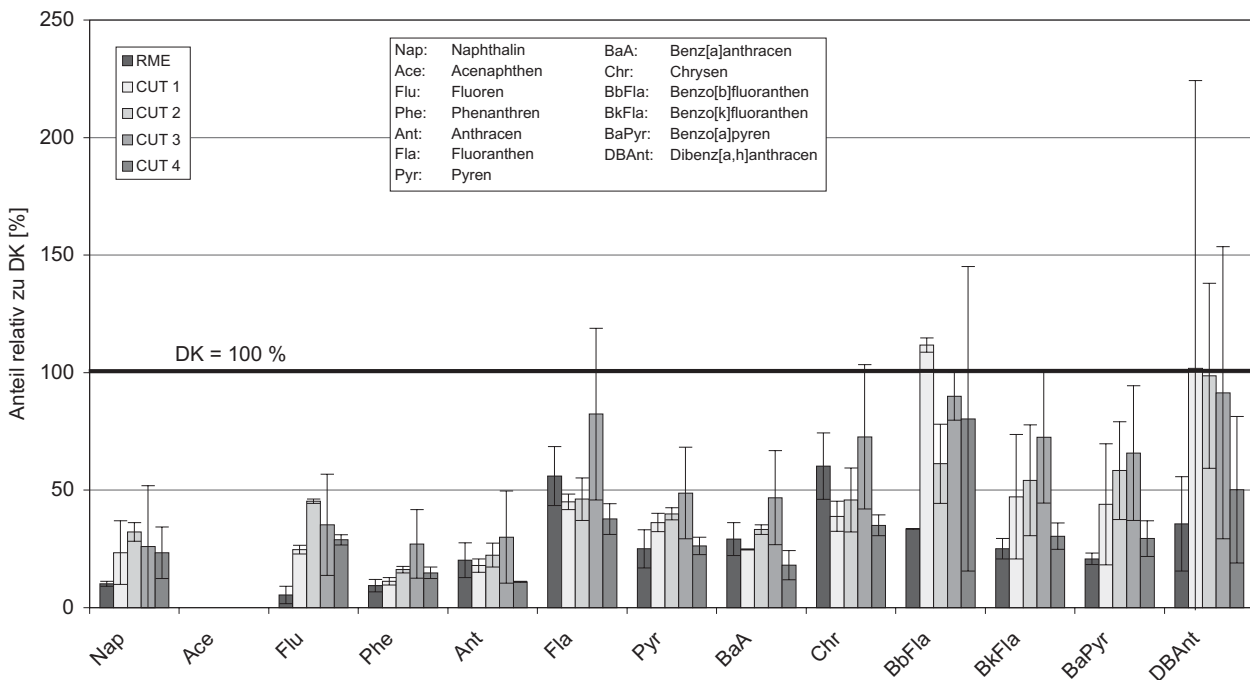


Abbildung 15:  
 Relative Anteile der PAK im Verlauf des ETC-Tests im Vergleich zu DK

Aldehyde, Ketone und PAK gemessen. Trotz zum Teil erheblicher Unterschiede in der Kraftstoffzusammensetzung wurden nur geringe Unterschiede im Emissionsverhalten festgestellt. Allerdings wichen die Ergebnisse der transienten Tests z.T. erheblich von denjenigen der stationären Versuche ab. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen CUT-Kraftstoffen ergaben sich für die CO- und HC-Emissionen, in einigen Fällen für die PAK sowie die Partikelanzahlverteilung. Für die Partikelanzahlverteilung sowie die Komponenten Formaldehyd, Aceton und Propionaldehyd ergeben sich Vorteile für CUT 4. Durchschnittlich geringer ist auch der Anteil polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dagegen sind für diesen Kraftstoff die Stickoxidemissionen sowie die Acetaldehydkonzentration erhöht. Emissionen aus dem Betrieb mit CUT 1, 2, und 3 erzielten Höchstwerte hinsichtlich der Partikelanzahlkonzentration (ELPI) im Größenbereich unter 94 nm (aerodynamischer Durchmesser) sowie für die Acetonkonzentration. Im Gegensatz zu DK und RME wurden jedoch alle limitierten Abgasgrenzwerte bei Verwendung der CUT-Kraftstoffe eingehalten.

Dem Einsatz der untersuchten synthetischen Kraftstoffe in LKW-Motoren steht aus Emissionssicht nichts entgegen. Zwar lässt sich für den verwendeten LKW-Motor kein deutlicher allgemeiner Vorteil gegenüber den Dieselmotoren erkennen, jedoch zeigen sich geringe Vorteile bei der PAK- und PM-Emission.

Für die Formulierung zukünftiger Kraftstoffe lassen sich folgende Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen gewinnen:

- der Sauerstoffgehalt und das Einspritzverhalten von RME sorgen für beste oder gleichwertige Ergebnisse (Ausnahme NO<sub>x</sub>) aller getesteten Kraftstoffe
- Viskosität, Cetanzahl und Siedeverlauf scheinen nur einen begrenzten Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen zu haben
- Kohlenstoffkettenlänge, Viskosität, Siedeverlauf, Cetanzahl und Dichte scheinen keinen eindeutigen Einfluss auf CO-, HC-, PM-, PAK-, Aldehyd- und Ketonemissionen zu haben. Ebenso kann keine der Eigenschaften allein für eine Veränderung der Partikelanzahl verantwortlich gemacht werden.

### Danksagungen

Die Autoren danken dem Niedersächsischen Ministerium für den ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz für die Förderung des Projekts. Ferner danken die Autoren der Cutec-Institut GmbH für die Überlassung der Kraftstoffe.



## Literaturverzeichnis

- Dekati (2001) ELPI : user manual version 3.13. Tampere : Dekati
- ECE-R 49 (1993) Regelung Nr. 49 : einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Motoren mit Selbstzündung und der mit einem Motor mit Selbstzündung ausgerüsteten Fahrzeuge hinsichtlich der Emission von Schadstoffen aus dem Motor (Mit Berichtigung 1 vom 2. März 1983, Änderung 01 vom 14. Mai 1990, Berichtigung 2 vom 11. September 1992 und Änderung 02 vom 30. Dezember 1992) ; Revision1. In:FEE – Fahrzeugtechnik EWG-ECE : Richtlinien der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft für Straßenfahrzeuge (EWG-Richtlinien) und Regelungen der Economic Commission for Europe für Kraftfahrzeuge und ihre Anhänger (ECE-Regelungen). Bonn-Bad Godesberg : Kirschbaum, 23. Ergänzungslieferung
- EWG 88/77 (1988) Richtlinie des Rates vom 3. Dezember 1987 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 (88/77EG) [online]. Zu finden in <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSL EG:1988L0077:20010421:DE:PDF>> [zitiert am 05.10.2009]
- Garbe (2002) Senkung der Emissionen eines PKW mit direkt einspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siedepunkt und Zündverhalten [online]. Zu finden in <<http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01dh01/357610318.pdf>> [zitiert am 01.10.2009]
- Hagena JR, Filipi ZS, Assanis DN (2006) Transient diesel emissions : analysis of engine operation during a tip-in. SAE-Paper 2006-01-1151
- Krahl J (1993) Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff. Düsseldorf : VDI-Verl, 113 p, Fortschrittberichte VDI : Reihe 15: Umwelttechnik 110
- Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O (2007a) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE-Paper 2007-01-4042
- Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2007b) Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines : endurance, emissions and health effects. Clean 35(5):417-426
- Lapuerta M, Armas O, Rodriguez-Fernandez J (2008) Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Prog Energy Combust Sci 34:198-223
- Lee S-W, Tanaka D, Kusaka J, Daisho Y (2002) Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine. Rev Automotive Eng / JSAE 23:407-414
- Merker G, Schwarz C, Stiesch G, Otto F (2004) Verbrennungsmotoren : Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung. Stuttgart : Teubner, 410 p
- Morita A, Sugiyama G (2003) Influence of density and viscosity of diesel fuel on exhaust emissions. SAE-Paper 2003-01-1869
- Peng C-Y, Yang H-H, Lan C-H, Chien S-M (2008) Effect of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. Atmos Environ 42:906-915
- Ren Y, Huang Z, Miao H, Di Y, Jiang D, Zeng K, Liu B, Wang X (2008) Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. Fuel 87(12):2691-2697
- SFB 224 (1995) Sonderforschungsbereich 224 „Motorische Verbrennung“: Verbrennung, Schadstoffbildung und Akustik [online]. Zu finden in <[http://www.sfb224.rwth-aachen.de/Kapitel/kap4\\_4.htm](http://www.sfb224.rwth-aachen.de/Kapitel/kap4_4.htm)> [zitiert am 05.10.2009]
- VDI 3872 (1989) Messen von Emissionen / Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) / Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren / Gaschromatographische Bestimmung. Berlin : Beuth-Verlag, VDI 3872, Blatt 1



## Anhang VIII

J. Krahl, G. Knothe, A. Munack, Y. Ruschel, **O. Schröder**, G.A. Westphal, J. Bünge

Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels

Fuel 88:1064-1069, 2009

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität
- Interpretation der Ergebnisse





## Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels

Jürgen Krahl<sup>a</sup>, Gerhard Knothe<sup>b,\*</sup>, Axel Munack<sup>c</sup>, Yvonne Ruschel<sup>c</sup>, Olaf Schröder<sup>c</sup>, Ernst Hallier<sup>d</sup>, Götz Westphal<sup>e</sup>, Jürgen Bünger<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Coburg University of Applied Sciences, 96406 Coburg, Germany

<sup>b</sup> National Center for Agricultural Utilization Research, United States Department of Agriculture, 1815 N. University St., Peoria, IL 61604, USA

<sup>c</sup> Johann Heinrich von Thünen-Institut, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries, 38116 Braunschweig, Germany

<sup>d</sup> Institute of Occupational and Social Medicine, Georg-August-University of Göttingen, 37073 Göttingen, Germany

<sup>e</sup> BGFA – Research Institute of Occupational Medicine, German Social Accident Insurance, University of Bochum, 44789 Bochum, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 August 2008

Received in revised form 30 October 2008

Accepted 8 November 2008

Available online 6 December 2008

#### Keywords:

Biodiesel

Diesel exhaust emissions

Diesel fuel

Mutagenicity

Vegetable oil

### ABSTRACT

Efforts are under way to reduce diesel engine emissions (DEE) and their content of carcinogenic and mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Previously, we observed reduced PAH emissions and DEE mutagenicity caused by reformulated or newly developed fuels. The use of rapeseed oil as diesel engine fuel is growing in German transportation businesses and agriculture. We now compared the mutagenic effects of DEE from rapeseed oil (RSO), rapeseed methyl ester (RME, biodiesel), natural gas-derived synthetic fuel (gas-to-liquid, GTL), and a reference petrodiesel fuel (DF) generated by a heavy-duty truck diesel engine using the European Stationary Cycle. Mutagenicity of the particle extracts and the condensates was tested using the *Salmonella typhimurium* mammalian microsome assay with strains TA98 and TA100. The RSO particle extracts increased the mutagenic effects by factors of 9.7 up to 17 in strain TA98 and of 5.4 up to 6.4 in strain TA100 compared with the reference DF. The RSO condensates caused up to three times stronger mutagenicity than the reference fuel. RME extracts had a moderate but significantly higher mutagenic response in assays of TA98 with metabolic activation and TA100 without metabolic activation. GTL samples did not differ significantly from DF. Regulated emissions (hydrocarbons, carbon monoxide, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), and particulate matter) remained below the limits except for an increase in NO<sub>x</sub> exhaust emissions of up to 15% from the tested biofuels.

Published by Elsevier Ltd.

### 1. Introduction

The replacement of petroleum-derived fuels by biogenic fuels from renewable resources has become of worldwide interest and is being researched for its environmental costs and benefits [1,2]. The reduction of atmospheric greenhouse gas (GHG) is especially important and is being addressed. The combustion of vegetable oil-derived fuels reduces net GHG emissions in comparison to petrodiesel [3]. However, less attention has been paid to possible human health hazards [4–7].

Fatty acid methyl esters (FAME) or, more generally, fatty acid alkyl esters, are proven as a suitable alternative to fossil diesel fuel (DF) producing similar or even lower emissions [8,9]. They are called biodiesel and are produced from various oil plants, e.g., rapeseed (canola), palm, soybean, sunflower and others. Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oil with methanol or

another alcohol [8,9], resulting in a fuel with properties similar to mineral oil-derived fuels.

Diesel engine emissions (DEE) contain mutagenic and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on the surface of the emitted particles and – to a lesser amount – in the gaseous phase [10]. The formation of PAH depends on the type of engine, the engine load, fuel composition, and the effectiveness of exhaust after treatment. The influence of different fuels, including rapeseed methyl ester (RME) and soybean methyl ester (SME), on the mutagenic activity of DEE was demonstrated in previous studies [11–18]. Generally, lower mutagenic activity was observed for the DEE generated by biodiesel than petrodiesel fuels. However, lower inflammatory potential was also found petrodiesel particulate matter (PM) than for biodiesel PM when tested on a transformed human epithelial cell line [19].

Recently, economic aspects have led to the increased use of crude unmodified rapeseed oil as fuel is in the German transportation sector, although unmodified vegetable oils have been reported to cause engine deposits due to their higher viscosity [20].

\* Corresponding author.

E-mail address: [gerhard.knothe@ars.usda.gov](mailto:gerhard.knothe@ars.usda.gov) (G. Knothe).



This investigation compares cold-pressed crude rapeseed oil (RSO) with a rapeseed oil-derived biodiesel fuel (rapeseed methyl ester, RME), a natural gas-derived synthetic fuel (gas-to-liquid, GTL), and a common petrodiesel fuel (DF; reference fuel) regarding their influence on the mutagenicity of DEE.

## 2. Experimental

The reference DF meeting the EU standard EN590 was delivered by Haltermann Products, Hamburg, Germany, GTL by Shell AG, Hamburg, and RME by ADM Oelmühle, Hamburg, Germany. Rapeseed oil was purchased from a now defunct German provider of truck diesel fuels. Table 1 gives the fatty acid profile of RME, Table 2 lists the fuel properties of RME determined in the course of this work with comparison to the biodiesel standards EN 14214 and ASTM D6751, Table 3 provides the fuel properties of RSO in comparison to the provisional German standard DIN V 51605 for vegetable oil fuels and Table 4 the properties of DF and GTL in comparison to the standards EN 590 and ASTM D975.

Nutrient media and most chemicals for the mutagenicity test system were obtained from Difco Laboratories (Detroit, USA) and Sigma (Deisenhofen, Germany). Methyl methanesulfonate (CAS 66-27-3), 2-aminofluorene (CAS 153-78-6), and  $\beta$ -naphthoflavone (CAS 6051-87-2) were obtained from Aldrich (Milwaukee, WI, USA), phenobarbital (CAS 50-06-6) from Sigma (Deisenhofen, Germany). Dichloromethane (DCM) and dimethyl sulfoxide (DMSO), spectrometric grade, were purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

**Table 1**  
Fatty acid composition of RME.

Fatty acid	%
Myristic (tetradecanoic; C14:0 <sup>a</sup> )	0.06
Palmitic (hexadecanoic; C16:0)	4.62
Palmitoleic (9(Z)-hexadecenoic; C16:1)	0.25
Stearic (octadecanoic; C18:0)	1.68
Oleic (9(Z)-octadecenoic; C18:1)	60.59
Linoleic (9(Z),12(Z)-octadecadienoic; C18:2)	20.41
Linoleic (9(Z),12(Z)-octadecatrienoic; C18:3)	9.17
Arachidic (eicosanoic; C20:0)	0.56
Eicosenoic (C20:1)	1.34
Eicosadienoic (C20:2)	0.08
Behenic (docosanoic; C22:0)	0.34
Erucic (13(Z)-docosenoic; C22:1)	0.29

<sup>a</sup> Acronyms of this type refer to the number of carbon atoms in the chain and the number of double bonds. Thus, C14:0 refers to the fourteen carbons in the chain if myristic acid and 0 to the number of double bonds.

**Table 2**  
Properties of RME and comparison to standards.

Property	Unit	EN 14214		D6751		RME
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum	
Ester content	wt.%	96.5				98
Kinematic viscosity	mm <sup>2</sup> /s	3.5	5.0	1.9	6.0	4.476
CFPP	°C		0/−10/−20			−14
Cloud point	°C			Report		
Cetane number		51		47		
Water content	mg/kg		500		500	393
Oxidative stability	h	6		3		
Acid value	mg KOH/g		0.5		0.5	0.17
Free glycerol	wt.%		0.02		0.02	<0.005
Monoglycerides	wt.%		0.80			0.66
Diglycerides	wt.%		0.20			0.17
Triglycerides	wt.%		0.20			0.02
Total glycerol	wt.%		0.25		0.24	0.19

**Table 3**  
Properties of rapeseed oil.

Property	DIN V 51605		Rapeseed oil
	Minimum	Maximum	
Density	900	930	919.6
Flash point	220		244
Kinematic viscosity		36.0	34.8
Lower heating value	36,000		36,891
Sulfur content		10	2.6
Carbon residue		0.4	0.3
Cetane number	39		42.6
Ash content		0.01	0.003
Water content		750	616
Total contamination		24	36
Oxidative stability	6		8.1
Acid value		2.0	1.516
Iodine value		125	112
Phosphorus		12	16.3
Earth alkali content		20	24.2

### 2.1. Engine test procedures and sampling method

Engine tests were carried out at the emission test stand of the Institute for Technology and Biosystems Engineering at the in Braunschweig, using a Mercedes-Benz Euro 3 engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler (Table 5). Exact engine load during test runs was accomplished by crank shaft coupling to a Froude Consine eddy-current brake. Engine test runs were in accordance with the 13-mode European Stationary Cycle (ESC; Fig. 1).

### 2.2. Determination of regulated exhaust emissions

Hydrocarbons (HC) were determined with a gas analyzer RS 55-T (Ratfish, Poing, Germany), which measures the electrical signal gained from ionization of carbon fragments as the filtered exhaust gas passes a hydrogen flame (FID). Carbon monoxide (CO) was measured by means of an analyzer Multor 710 (Maihak, Reute, Germany) that uses the non-dispersed infrared light (NDIR) process. The differential heating of a reference cuvette and the measuring cuvette eventually containing CO causes a flow, which is measured by a micro flow sensor and recorded. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector (Eco Physics, Munich, Germany). Sampled exhaust gas is split in order to measure the luminescence of genuine NO in one part and of total nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, NO + NO<sub>2</sub>) after complete reduction to NO in the other part. Luminescence appears after chemical oxidation of NO with ozone (O<sub>3</sub>) generated by the CLD. Particulate matter (PM) was measured by use of a part-stream dilution tunnel. A dilution factor of about 10 was applied for deter-

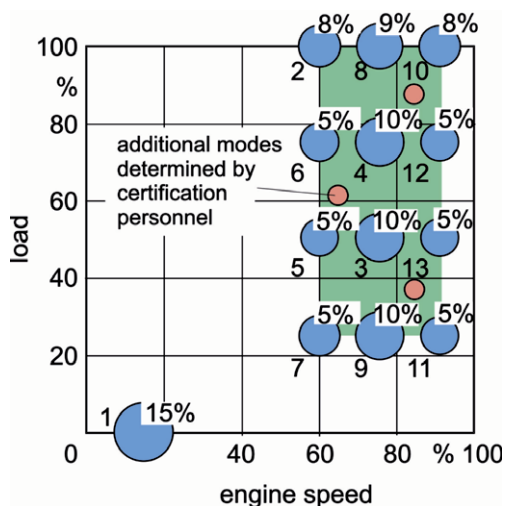
**Table 4**  
Properties of the diesel and GTL fuels.

Property	Unit	EN 590		D 975 <sup>a</sup>		DF	GTL
		Minimum	Maximum	Minimum	Maximum		
Density (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	820	860	–	–	833.8	795
Kinematic viscosity	mm <sup>2</sup> /s	2	4.5	1.9	4.1	3.206	2.662
Flash point	°C	55		52		102	101
CFPP	°C					–27	–48
Sulfur content	mg/kg		10		10	<1	<0.5
Carbon residue	wt.%		0.2		0.35	0.01	0.02
Cetane number		49			40	53.2	57.6
Oxidative stability	g/m <sup>3</sup>		25			<1	91
Ash content	wt.%		0.01		0.01	0.001	0.001
Water content	mg/kg		200		500	20	7
Total contamination	mg/kg		24				
Copper corrosion	Degree of corrosion		1		No. 3	Passed	1
Lubricity	µm (HFRR)		460		520	311	330
Hydrogen	%					13.73	
Carbon	%					86.27	
Heating value	MJ/kg					43.238	
Neutralization number	mg KOH/g					0	
Monoaromatics	vol.%					16	
Diaromatics	vol.%					4.3	
Polyaromatics	vol.%					0.1	

<sup>a</sup> Values for no. 2 diesel fuel.

**Table 5**  
Technical data of the test engine used in this work.

Piston stroke	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6370 cm <sup>3</sup>
Rated speed	2300 rpm
Rated power	205 kW
Maximum torque	1100 N m at 1300 min <sup>-1</sup>
Compression ratio	17.4



mination. Dilution factors were calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas. Particle mass was determined gravimetrically after sampling on teflon-coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA), with sampling intervals according to individual weighing factors of each engine mode. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of  $\pm 1 \mu\text{g}$  by means of a microbalance M5P (Sartorius, Göttingen,

Germany) always preceded by at least 24 h of conditioning in a climate chamber held at 22 °C and 45% relative humidity.

For the determination of mutagenic effects, particulate matter was collected from the undiluted exhaust stream onto a glass fiber filter coated with PTFE (Teflon) (T60 A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA). The collection was performed from minute 3 to 28 of the ESC test with a constant sample stream of 25 L/min. According to VDI-rule 3872 part 1 [21] the exhaust the gas phase was cooled down below 50 °C using an intensive cooler (Schott, Mainz, Germany) and condensates were collected separately. Further condensed compounds were desorbed from the cooler with 100 ml DCM and added to the condensates.

Each fuel was tested three times, resulting in 15 particle filters and 15 condensates. The filters were conditioned (22 °C, rel. humidity 45%), weighed before and after sampling to determine the total particulate matter, and stored at –18 °C. Extraction of the soluble organic fraction (SOF) from the filters was performed with 150 ml DCM in a Soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 h in the dark (cycle time 20 min). The extracts as well as the condensates were concentrated by rotary evaporation and dried under a stream of nitrogen. They were redissolved in 4 ml DMSO immediately before use.

### 2.3. Mutagenicity assay

Ames et al. [22] developed the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay that detects mutagenic properties of single compounds as well as of complex mixtures by reverse mutation of a series of *S. typhimurium* tester strains, bearing mutations in the histidine operon. Depending on the tester strain different types of mutations can be detected. In this study tester strains TA98 and TA100 were used, detecting mutagens that cause frameshift mutations and base-pair substitutions. These strains were shown to be most sensitive to mutagens of organic extracts of diesel engine particles (DEP) [23,24]. This study employed the revised standard test protocol [25]. Tests were performed with and without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Wistar rats was carried out as described by Maron and Ames [25]. Phenobarbital and  $\beta$ -naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used for induction of liver enzymes. These substances were proven to be safe and

adequate substitutes for Arochlor 1254 [26]. The well known mutagens methyl methanesulfonate (10 µg/mL in distilled water), 3-nitrobenzanthrone (100 µg/mL in DMSO), and 2-aminofluorene (100 µg/mL in DMSO) were used as positive controls. Immediately before use, the extracts were dissolved in 4 ml DMSO and the following log 2 dilutions were tested: 1.0, 0.5, 0.25, and 0.125. Each concentration was tested both with and without 4% S9 Mix. Every extract was tested in triplicate. Plates were incubated at 37 °C for 48 h in the dark, and revertant colonies on the plates were counted using an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Great Britain). The bacterial background lawn was regularly checked by microscopy, as high doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background.

#### 2.4. Evaluation of results and statistical analysis

Mutagenic response was classified as positive if a reproducible, dose-dependent increase of the number of revertant colonies was observed [27]. Revertant numbers of the positive results (mean ± standard deviations) were estimated from the initial linear part of the dose–response curves. Differences between the fuels were tested for significance using Student's *t*-test for independent variables, two-sided, using StatView for Windows, Version 4.57, Abacus Concepts Inc. (Berkeley, CA, USA).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Regulated exhaust emissions

Emissions of total hydrocarbons (HC) during the ESC tests were more than 20-fold below the Euro 3 limits. RSO did not show any abnormally high HC emissions that indicate poor combustion. Carbon monoxide (CO) emissions (Fig. 2) were found to be well below Euro 3 limits by at least a factor of 4 for all fuels. RME gave the best results in this case, documented by emissions that were better by a factor of about eight than the limit of 2.1 g/kW h. RSO caused lower CO emissions than DF while GTL slightly increased CO emissions. The CO emissions of RSO indicate sufficient combustion of the vegetable oil fuel. With RME and RSO as fuel, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) exceeded the Euro 3 limit of 5 g/kW h, whereas the other fuels remained just below this limit (Fig. 3). The lowest NO<sub>x</sub> emissions were obtained with GTL while RSO caused the highest NO<sub>x</sub> emissions. Emissions of total particulate matter (PM) remained below the Euro 3 limit of 0.1 g/kW h. Compared to common DF, GTL significantly reduced PM emissions by about 20%. RME reduced these emissions species by more than 55%. Relatedly, various neat fatty esters and biodiesel derived from soybean oil generated significantly less PM exhaust emissions species than neat alkanes, which would be the prime components of ultra-clean petrodiesel fuels

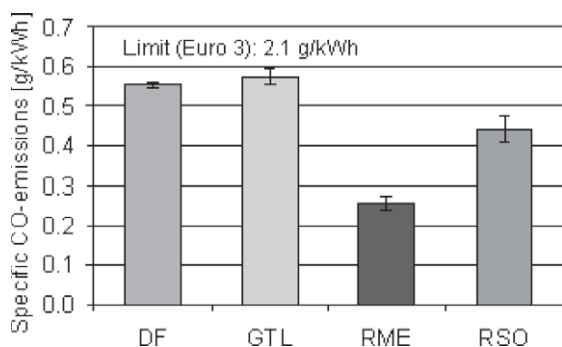


Fig. 2. Specific CO emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

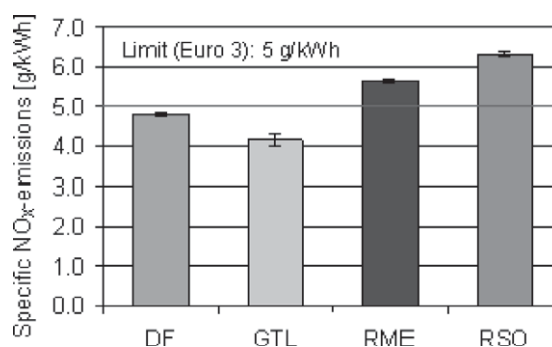


Fig. 3. Specific NO<sub>x</sub> emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

[28]. PM exhaust emissions for RSO were much higher, but remained just below the limit (Fig. 4). Thus, for regulated PM and NO<sub>x</sub> emissions, disadvantages were observed for RSO when compared with DF.

#### 3.2. Mutagenicity

The positive controls methyl methanesulfonate (MMS), 3-nitrobenzanthrone (3-NBA), and 2-aminofluorene (2-AF) were included in every assay and gave the results displayed in Table 6. Pure dimethyl sulfoxide (DMSO) served as negative control in all assays.

The RSO-extract induced a strong increase of mutations, whereas the exhaust extracts of DF, RME, and GTL produced small mutagenic effects, at the maximum tripling the spontaneous frequency of revertants. RSO significantly increased the mutagenic effects of the particle extracts by factors of 9.7 up to 17 in tester strain TA98 (Fig. 5) and of 5.4 up to 6.4 in tester strain TA100 (Fig. 7), compared with the reference DF. As observed in assays with the extracts, condensates of RSO showed a stronger mutagenic response than condensates of the other fuels. The RSO fuel caused stronger mutagenicity up to factor 3.0 (Figs. 6 and 8) than the reference fuel. RME had a slightly higher mutagenic response in assays of TA98 with metabolic activation and TA100 without metabolic activation.

For sake of visualization, the results are depicted in Figs. 5–8. RSO has no highly significant disadvantages when evaluating regulated exhaust emissions. Therefore, it is not possible to draw conclusions regarding health effects only from the levels of regulated exhaust emissions. RME and SME were shown to be technically and environmentally adequate substitutes for fossil diesel [8,9] fuel including a similar or even lower mutagenicity of their particle extracts [4,12,13,29].

The production process for biodiesel from a vegetable oil is, of course, a cost factor, for which reason some interest in using unrefined vegetable oils as fuels exists. However, triacylglycerols, the

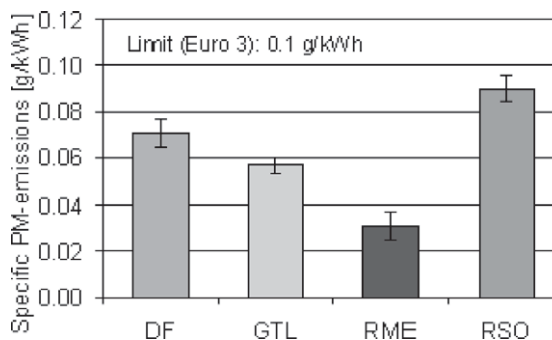
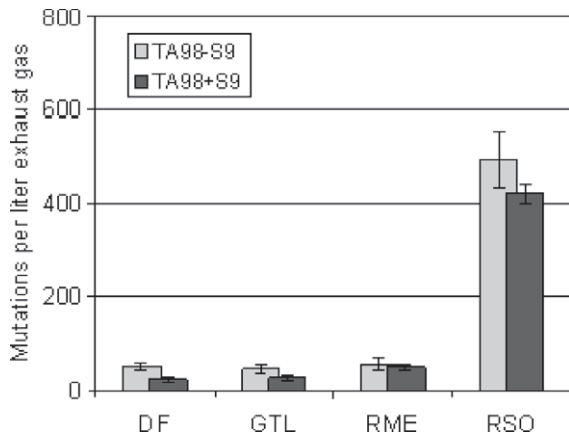


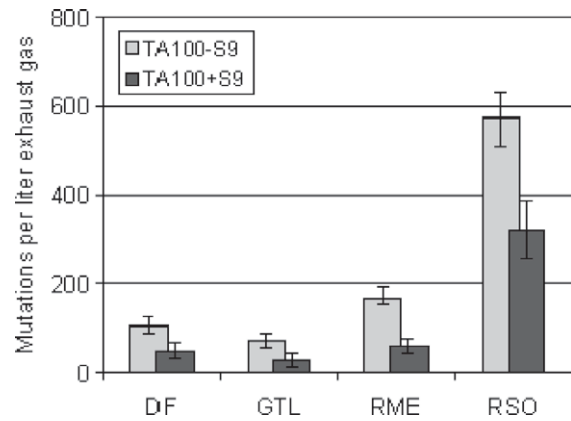
Fig. 4. Specific PM emissions of different fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

**Table 6**  
Numbers of reverse mutations of dimethyl sulfoxide (DMSO) and the positive controls methyl methanesulfonate (MMS), 3-nitrobenzanthrone (3-NBA), and 2-aminofluorene (2-AF) in tester strains TA98 and TA100 with (+S9) and without (–S9) metabolic activation by rat liver enzymes.

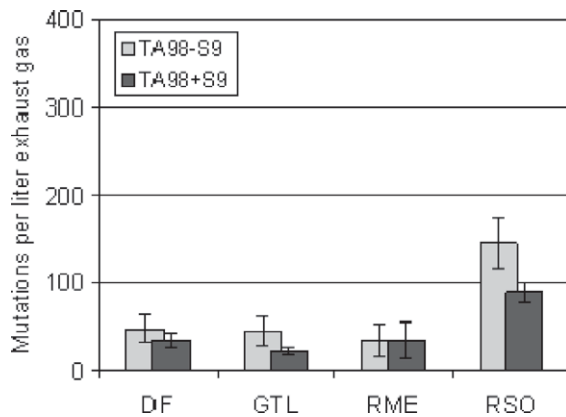
Tester strain	TA98		TA100	
	–S9	+S9	–S9	+S9
DMSO	23 ± 11	26 ± 15	118 ± 31	129 ± 28
MMS	29 ± 11		2125 ± 142	
3-NBA	3461 ± 301		1887 ± 86	
2-AF	36 ± 14	1528 ± 97	162 ± 33	1205 ± 60



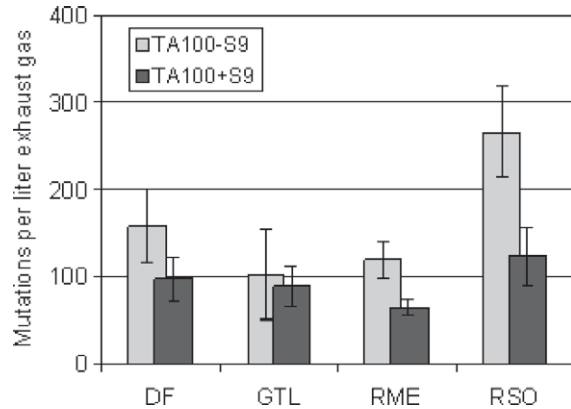
**Fig. 5.** Numbers of revertants in tester strain TA98 with and without S9 of particle extracts from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.



**Fig. 7.** Numbers of revertants in tester strain TA100 with and without S9 of particle extracts from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.



**Fig. 6.** Numbers of revertants in tester strain TA98 with and without S9 of condensates from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.



**Fig. 8.** Numbers of revertants in tester strain TA100 with and without S9 of condensates from tested fuels, ESC test, OM 906 LA engine.

major components of vegetable oils, have a substantially higher viscosity than FAME and petrodiesel. Besides this observation, it was the goal of this study to investigate how these molecules are combusted in a modern diesel engine.

While the regulated exhaust emissions (CO, total hydrocarbons, PM, and NO<sub>x</sub>) of RSO differed in acceptable margins from the other fuels tested, the mutagenic effects caused by RSO exhaust emissions were unexpectedly strong. Triacylglycerols decompose at high temperatures approaching their boiling points and the products formed under these conditions are usually considered as human health hazards. In case the decomposition during the phase interface process increases the formation of mutagenic substances, varying the physical properties of vegetable oil may help solve this problem. However, methyl esters also decompose at such elevated temperatures. Therefore the presence of the glycerol moiety in triacylglycerols may have some responsibility for the increased

mutagenicity of exhaust emissions generated by vegetable oil-based fuels observed in the present work. Further research regarding the properties of vegetable oils under the conditions existing in the combustion chamber of a diesel engine may help shed light on this problem and eventually contribute to solving it. It also cannot be excluded that a minor component of the vegetable oil is responsible for this effect. This minor component may be changed during the transesterification reaction so that its combustion products are changed or this minor component may even be removed during the transesterification reaction.

**4. Conclusions**

This study demonstrates very strong mutagenicity of extracts and condensates from combustion of RSO in the *S. typhimurium*/mammalian microsome assay. Compared with modern fossil fuels



(DF, GTL) biogenic, sustainable fuels can produce similarly low emissions of mutagenic compounds (RME, SME) but may also have strong opposite effects (RSO). In general, systematic research concerning the influence of fuels on the exhaust composition of diesel (and gasoline) engines is urgently needed to develop fuels with lower emissions of hazardous substances.

The evaluation of the regulated exhaust emissions showed that a diesel engine can operate equally well on any of the tested fuels RME, RSO, GTL, and DF. The strong increase in mutagenicity when using RSO as diesel fuel compared to the reference DF and other reformulated and designer fuels causes significant concern about the future use of this biogenic resource as a substitute diesel fuel. Although this study was conducted with RSO and RME, it is likely that similar results would hold for other vegetable oils with similar fatty acid profiles such as soybean and sunflower oils.

### Disclaimer

Product names are necessary to report factually on available data; however, the USDA neither guarantees nor warrants the standard of the product, and the use of the name by USDA implies no approval of the product to the exclusion of others that may also be suitable.

### References

- [1] Hill J, Nelson E, Tilman D, Polasky S, Tiffany D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proc Natl Acad Sci* 2006;103(30):11206–10.
- [2] Ragauskas AJ, Williams CK, Davison BH, Britovsek G, Cairney J, Eckert CA, et al. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 2006;311:484–9.
- [3] Koonin SE. Getting serious about biofuels. *Science* 2006;311:435.
- [4] Krahl J, Seidel H, Bünger J. Exhaust gas emissions of rapeseed oil based fuels and effects on environment and human health. In: Chartier P, Ferrero GL, Henius UM, Hultberg S, Sachau J, Wiinblad M, editors. Proceedings of the 9th European bioenergy conference. Oxford: Elsevier; 1996. p. 1657–61.
- [5] Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien HE, Munack A, Schütt C, et al. Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. ASAE Paper No. 996136. St. Joseph, MI, USA: ASAE; 1999.
- [6] Swanson KJ, Madden MC, Ghio AJ. Biodiesel exhaust: the need for health effects research. *Environ Health Perspect* 2007;115(4):496–9.
- [7] Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, et al. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol* 2007;81:599–603.
- [8] Knothe G, Krahl J, Van Gerpen J. The biodiesel handbook. Champaign, IL: AOCS Press; 2005.
- [9] Mittelbach M, Remschmidt C. In: Mittelbach M, editors. Biodiesel – the comprehensive handbook. Graz, Austria; 2004.
- [10] Scheepers PTJ, Bos RP. Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. I. Origin of incomplete combustion products. *Int Arch Occup Environ Health* 1992;64:149–61.
- [11] Bagley ST, Gratz LD, Johnson JH, McDonald JF. Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emissions from a diesel engine. *Environ Sci Technol* 1998;32:1183–91.
- [12] Bünger J, Krahl J, Franke HU, Munack A, Hallier E. Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat Res* 1998;415:13–23.
- [13] Bünger J, Müller M, Krahl J, Baum K, Weigel A, Hallier E, et al. Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 2000;15:391–7.
- [14] Bünger J, Krahl J, Weigel A, Schröder O, Brüning T, Müller M, et al. Influence of fuel properties, nitrogen oxides, and exhaust treatment by an oxidation catalytic converter on the mutagenicity of diesel engine emissions. *Arch Toxicol* 2006;80:540–6.
- [15] Carraro E, Locatelli AL, Ferrero C, Fea E, Gilli G. Biological activity of particle exhaust emissions from light-duty diesel engines. *J Environ Pathol Toxicol Oncol* 1997;16:101–9.
- [16] Kado NY, Kuzmicky PA. Bioassay analyses of particulate matter from a diesel bus engine using various biodiesel feedstock fuels. NREL Report No. SR-510-31463. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory; 2003.
- [17] Rantanen L, Mikkonen S, Nylund L, Kociba P, Lappi M, Nylund NO. Effect of fuel on the regulated, unregulated and mutagenic emissions of di diesel engine. SAE Tech Pap No. 932686; 1993.
- [18] Turrio-Baldassarri L, Battistelli CL, Conti L, Crebelli R, De Berardis B, Iamiceli AL, et al. Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and “biodiesel” blend. *Sci Total Environ* 2004;327:147–62.
- [19] Swanson K, Kado N, Madden MC, Ghio AJ. Release of IL-8 and IL-6 by BEAS-2B cells following in vitro exposure to biodiesel PM extracts. *Toxicology* 2007;96:813(A).
- [20] Bruwer JJ, v.d. Boshoff B, Hugo FJC, Fuls J, Hawkins C, v.d. Walt AN, et al. The utilization of sunflower seed oil as a renewable fuel for diesel engines. *Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR 1981, EUR 7091. 1st Energy Biomass Conf; 1981. p. 834–940. [Chem. Abstr. 96:202469c].*
- [21] VDI 3872 Blatt 1 – Messen von Emissionen; Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH); Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto und – Dieselmotoren; Gaschromatographische Bestimmung.
- [22] Ames BN, McCann J, Yamasaki E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella/mammalian-microsome* mutagenicity test. *Mutat Res* 1975;31:347–63.
- [23] Clark CR, Vigil CL. Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol Appl Pharmacol* 1980;56:100–15.
- [24] Claxton LD. Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 1983;5:609–31.
- [25] Maron DM, Ames BN. Revised methods for the *Salmonella* mutagenicity test. *Mutat Res* 1983;113:173–215.
- [26] Matsushima T, Sawamura M, Hara K, Sugimura T. A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: de Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM, editors. In vitro metabolic activation in mutagenesis testing. Amsterdam: Elsevier/North-Holland; 1976. p. 85–8.
- [27] Mortelmans K, Zeiger E. The Ames *Salmonella/microsome* mutagenicity assay. *Mutat Res* 2000;455:29–60.
- [28] Knothe G, Sharp CA, Ryan III TW. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. *Energy Fuels* 2006;20:403–8.
- [29] McDonald J, Spears MW. Biodiesel: effects on exhaust constituents. In: Martini N, Schell J, editors. Plant oils as fuels: present state of science and future developments. Berlin: Springer; 1998. p. 123–40.



# Anhang IX

J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, **O. Schröder**

500 hours endurance test on biodiesel running a Euro IV engine

SAE Int J Fuels Lubric 3(2):982-994, 2010

## Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor MAN D08 und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau, Messung und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten und der Aldehyde
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität am MAN D08
- Interpretation der Ergebnisse







## 500 Hours Endurance Test on Biodiesel Running a Euro IV Engine

2010-01-2270

Published  
10/25/2010

Juergen Krahl  
Coburg Univ. of Applied Sciences

Axel Munack, Olaf Schroder and Yvonne Ruschel  
Institute of Agricultural Tech. and Biosystems Engineering

### ABSTRACT

A 500 hours endurance test was performed with a heavy duty engine (Euro IV); MAN type D 0836 LFL 51 equipped with a PM-Kat®. As fuel 100% biodiesel was used that met the European specification EN 14214. The 500 hours endurance test included both the European stationary and transient cycle (ESC and ETC) as well as longer stationary phases. During the test, regulated emissions (carbon monoxide, nitrogen oxides, hydrocarbons and particulate matter), the particle number distribution and the aldehydes emission were continuously measured. For comparison, tests with fossil diesel fuel were performed before and after the endurance test.

During the endurance test the engine was failure-free for 500 hours with the biogenic fuel. There were almost no differences in specific fuel consumption during the test, but the average exhaust gas temperature increased by about 15°C over the time.

Emissions changed only slightly during the test. Carbon monoxide, hydrocarbons and aldehydes were effectively eliminated by the oxidation catalyst as part of the PM-Kat®. The concentration of hydrocarbons was partially under background level and the emissions of hydrocarbons as well as carbon monoxide were well under the regulatory requirements. Nitrogen oxides emissions increased, as expected, by 10 % when using biodiesel instead of fossil diesel fuel. So they slightly exceeded the legal limit of Euro IV. During the test small increases of nitrogen oxides, particulate matter and particle numbers were observed.

In all, the endurance test demonstrated clearly that the engine can be driven with 100% biodiesel and the biogenic fuel has

no effect on the continuously operating PM-Kat®. However, the exhaust gas system might have some optimization potential for biodiesel.

### INTRODUCTION

The replacement of petroleum-derived fuels by biogenic fuels from renewable resources has become of worldwide interest and is being researched for its environmental costs and benefits [1,2]. The reduction of atmospheric greenhouse gas (GHG) is especially important and is being addressed. The combustion of vegetable oil-derived fuels reduces net GHG emissions in comparison to fossil diesel fuel [3].

Fatty acid methyl esters (FAME) or, more generally, fatty acid alkyl esters, are proven as a suitable alternative to fossil diesel fuel (DF) producing similar or even lower emissions [4,5]. They are called biodiesel and are produced from various oil plants, e.g., rapeseed (canola), palm, soybean, sunflower and others. Biodiesel is produced by transesterification of vegetable oil with methanol or another alcohol [4,5], resulting in a fuel with properties similar to mineral oil-derived fuels.

Particulate matter (PM) is recognized as one of the major harmful emissions generated by diesel engines. PM emissions are subject to diesel engine emission regulations worldwide. To achieve these standards of the regulation, particle filters are essential parts of the exhaust line. Besides PM, emissions of fine and ultrafine particles from diesel engines caused a broad discussion in Europe.

Since January 2005 the limit for the emission of fine particles has been tightened in the context of a council directive of the European Union (99/30/EG) [6]. According to this directive

the limit of 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  particles in ambient air should not be exceeded on more than 35 days per year. The compliance of the limit cannot be guaranteed yet all over in Europe. In 2007, the limit was exceeded in more than 11 European countries. For instance in Germany a violation of the threshold value was recorded on more than 35 days at 34 of the 415 measuring stations [7]. In detail, particles from diesel engines show a bimodal size distribution consisting of a nuclei mode in the size range from 9 nm to 30 nm and an accumulation mode. Nuclei mode particles, which can deposit deeply in the lung, dominate the majority of particles but have only little effect on the total mass. Epidemiological and toxicological studies indicated that adverse health effects from exposure to PM may increase with decreasing particle size even if the particles consist of toxicologically inert materials [8, 9]. Ultrafine particles can penetrate into the alveolar region, resting there for months. Here the particles can cause inflammatory reactions leading to bronchitis and asthma [10]. Therefore the determination of the particle number distribution is of the same importance as the regulated PM mass.

In previous investigations at the Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) it was shown that biodiesel has great potential to reduce most regulated and unregulated emissions in the raw exhaust.

Particle filters are designed for exhaust gas that originates from diesel fuel. The use of biodiesel can affect the efficiency of the filter. Especially long term usage must be examined. In this study the effect of a 500 h endurance run using rapeseed oil methyl ester (RME, biodiesel, B100) on regulated and non-regulated emissions was tested.

## MATERIALS AND METHODS

### ENGINE

The study was carried out at the emission test facility of the Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering at the Johann Heinrich von Thünen-Institut in Braunschweig, Germany.

A Euro IV engine MAN D08 36 LFL51 with turbocharger, intercooler, exhaust gas recirculation system, and particle filter was used for this study. Technical data are listed in [table 1](#). For exhaust aftertreatment a continuously operating particle filter, a PM-Kat®, was attached. This filter, added to a stainless steel muffler, works without plugging and is maintenance free. It doesn't need any additional lubricants and should reduce particulate matter by 60%. The PM-Kat® incorporates an oxidation catalyst, which should eliminate hydrocarbons [11].

**Table 1. Technical data of MAN engine D08 36 LFL51**

Rated power	206 kW
Rated speed	2300 $\text{min}^{-1}$
Maximum torque	1100 Nm at 1200-1800 $\text{min}^{-1}$
Number of cylinders	6
Piston stroke	125 mm
Bore of cylinder	108 mm
Stroke volume	6871 $\text{cm}^3$
Injection	Common Rail
Compression ratio	18.0:1

The engine was coupled to a dynamometer DynoRoad 205/3,5 SL from AVL, Graz, Austria. The regulation of the accelerator was done by an actuator from Froude-Hoffmann. This actuator was controlled by a circuit developed in the vTI.

The input signal for this circuit is optionally taken from the EM-CON device (AVL controller), or from an SPS controller developed in the vTI.

The AVL controller was well adapted for constant torque as it appears in ESC tests. The ETC test has fast changes in load, so the engine could not follow the course of the test all the time. The speed of the engine is controlled primarily by the dynamometer, this followed the course of the reference quite well. The torque needed more time to adjust. As the minimal adjusting time of engine and accelerator is a fixed value, the controller calibration could be changed simply. A new PID controller was implemented on SPS. This SPS controller was much faster and the course of the torque followed the reference much better ([figure 1](#)). On negative reference torque values the engine works in towed operation.

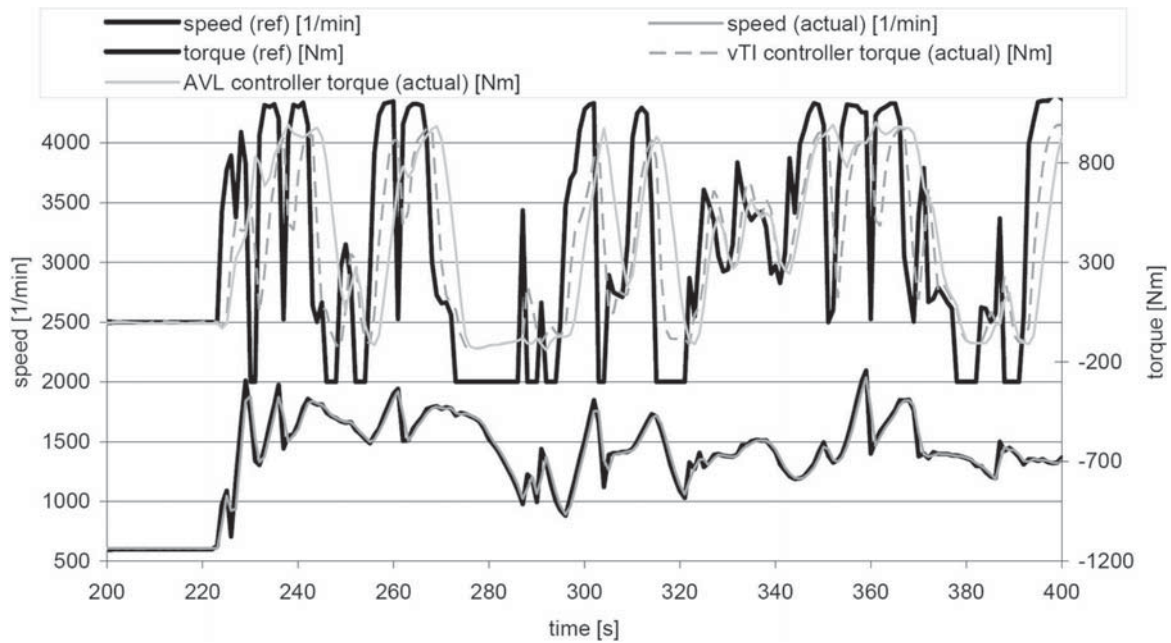
The power curve was determined with diesel fuel according to EU guideline 88/77 [12]. As RME has a lower specific energy content, the maximum torque was not achieved. It was 12 % lower using RME instead of diesel fuel. [Figure 2](#) shows the difference between both fuels in the ETC test.

### TEST PROCEDURES

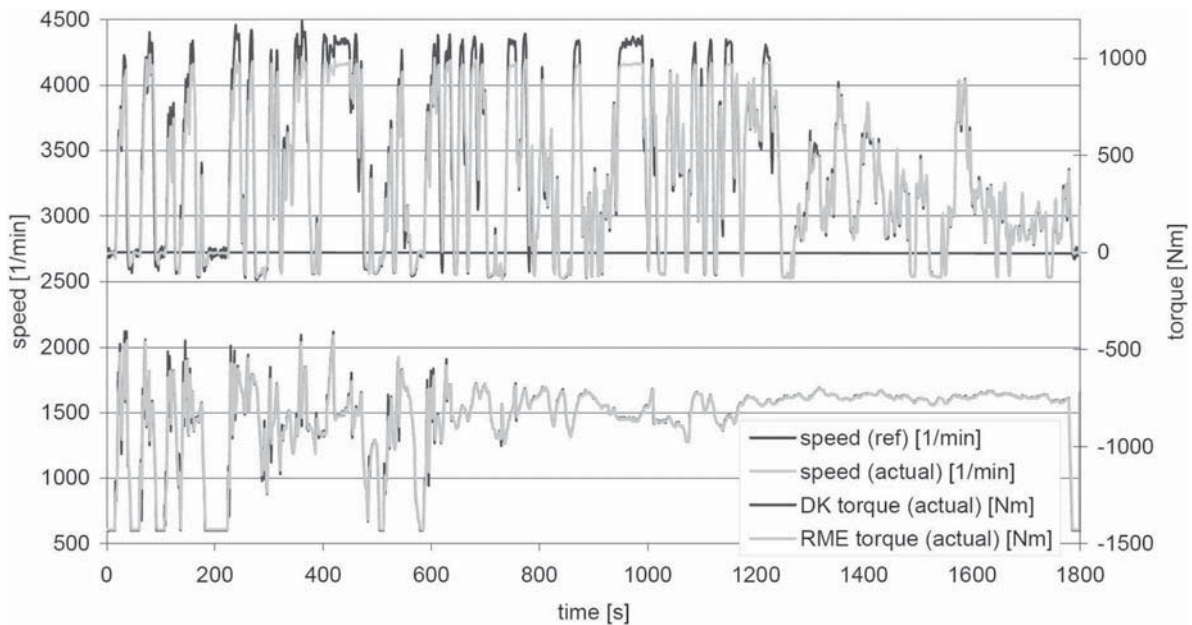
The test was running over 22 days (500 hours) using 100% biodiesel. Only small stops were done to sample motor oil. In the night time constant modes were performed. During the day up to 20 ETC and ESC tests were carried out. A typical course of speed and torque during 24 hours is presented in [figure 3](#). Before and after the 500 h endurance test regulated and non-regulated emissions were measured using reference diesel fuel.

### FUELS

During the 500 h endurance test two charges of RME were used. The fuels met the standard DIN EN 14214 and were delivered by Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH, Magdeburg, Germany. The reference DF meeting the EU standard EN590



**Figure 1. Reference and real course of speed and torque in the ETC test between 200 and 400 s with different controllers (diesel fuel)**



**Figure 2. Course of speed and torque during the ETC test with RME and diesel fuel.**

was delivered by Haltermann Products, Hamburg, Germany. Properties of the fuels are listed in [table 2](#).

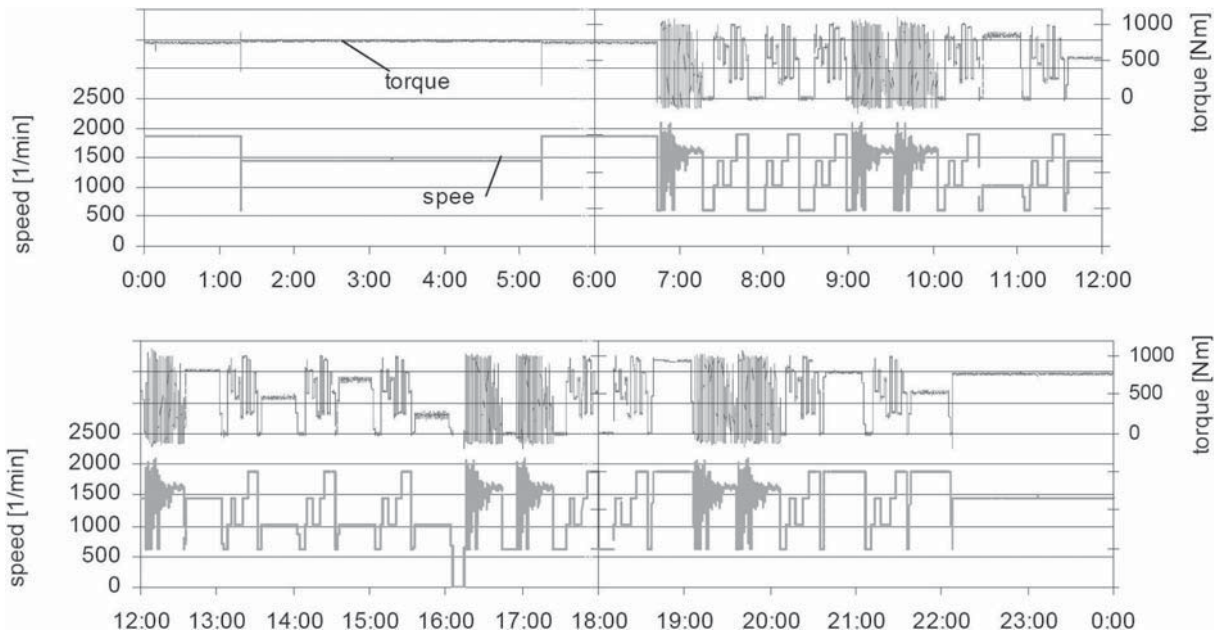
## DETERMINATION OF REGULATED EXHAUST EMISSIONS

Regulated gaseous compounds carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC) and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were sampled

each second from the raw exhaust gas stream and determined with commercial gas analyzers.

Hydrocarbons (HC) were determined with a gas analyzer RS 55-T (Ratfisch, Poing, Germany), which measures the electrical signal gained from ionization of carbon fragments as the filtered exhaust gas passes a hydrogen flame (FID). Carbon monoxide (CO) was measured by means of an





**Figure 3. Typical course of speed and torque during 24 hours**

analyzer Multor 710 (Maihak, Reute, Germany) that uses the non-dispersed infrared light (NDIR) process. The differential heating of a reference cuvette and the measuring cuvette eventually containing CO causes a flow, which is measured by a micro flow sensor and recorded. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector (Eco Physics, Munich, Germany). Sampled exhaust gas is split in order to measure the luminescence of genuine NO in one part and of total nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, NO+NO<sub>2</sub>) after complete reduction to NO in the other part. Luminescence appears after chemical oxidation of NO with ozone (O<sub>3</sub>) generated by the CLD.

All particle measurements were accomplished after dilution of raw exhaust gas in a dilution tunnel. A dilution factor of about 10 is applied for determination of particle mass and ELPI measurements (aerodynamic diameter range from 30 nm to 10 μm), an additional dilution by a factor of 7 is necessary to perform correct measurements via the SMPS instrument (electrical diameter range from 10 nm to 300 nm). Dilution factors are calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas.

Particle mass was determined gravimetrically after sampling on teflon coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA), with sampling intervals according to individual weighting factors of each engine mode. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of +/- 1 μg by means of a microbalance M5P (Sartorius, Göttingen, Germany) always preceded by at least 24 h of conditioning in a climate chamber held at 22°C and 45% relative humidity.

Aldehydes were measured using DNPH cartridges. To avoid reaction of oxidizing substances in the exhaust gas with the DNPH, the gas stream was led through potassium iodide cartridges before entering the DNPH cartridges. During the ETC test a constant flow of 0.5 l/min of raw exhaust gas was led through the cartridges.

## RESULTS

### FUEL CONSUMPTION

Although the maximum torque could not be achieved with RME, the gravimetric fuel consumption during the ESC test was 11% higher using RME instead of diesel fuel. Due to the lower energy content of RME this was an expected result. The specific fuel consumption of RME did not change during the endurance test.

### MOTOR OIL

During the endurance test every day the oil level was controlled and a sample was taken. After 340 hours 3 liters of motor oil had to be refilled. The oil temperature was between 70°C after long idle mode phases and 120°C after rated power. During ETC and ESC test the temperature change between 80°C and 110°C only.

The motor oil samples were tested with GC-FID technique. Two changes were observed: During the test RME was accumulated in the motor oil. After 500 hours of operating the concentration was about 2%. The concentration of an additive in the motor oil decreased to 1/4. The additive wasn't determined furthermore.



Table 2. Properties of fuels

	Test method	EN 14214 limits	RMEa	RMEb	Test method	EN 590 limits	DF
Density (15°C) [g/L]	EN ISO 12185	860-900	883	883	EN ISO 12185	820-845	833.6
Kin. viscosity (40°C) [mm <sup>2</sup> /s]	EN ISO 3104	3.5-5.0	4.42	4.42	EN ISO 3104	2-4.5	2.945
Flashpoint [°C]	EN ISO 3679	> 120	176	176	EN 22719	>55	84
C.F.P.P. [°C]	EN 116	≤ -20	-15	-21	EN 116	≤ -5/-20	-21
Total sulphur [mg/kg]	EN ISO 20884	≤ 10	1.5	1.5	ASTM D5453	≤ 10	<1
Carbon residue [w/w %]	EN ISO 10370	≤0.30	0.06	0.06	EN ISO 10370	≤0.20	<0.01
Ash content [w/w %]	ISO 3987	≤0.02	<0.001	<0.001	ISO 6245	≤0.01	<0.001
Cetane number [-]	FIA 100/3	≥51	51.3	51.3	EN ISO 5165	≥51	52.5
Water content [mg/kg]	EN ISO 12937	≤50	208	146	EN ISO 12937	≤200	20
Copper corrosion [-]	EN ISO 2160	≤1	1	1	EN ISO 2160	≤1	1A
Acid number [mg KOH/g]	EN 10104	≤0.5	0.11	0.04	ASTM D974	≤0.5	0.00
Lubricity (HFRR, wsd 1.4) [µm]					CEC-F-06-A-96	≤460	265
Polycyclic aromatic hydrocarbons [w/w %]					IP 391		4.3
FAME content [w/w %]	EN 14103	>96.5	>99	>99		≤7	none added
Linolenic acid methyl ester [w/w %]	EN 14103	≤12	7.7	7.7			
Methanol [w/w %]	EN 14110	≤0.2	0.03	0.03			
Mono glyceride [w/w %]	EN 14105	≤0.8	0.70	0.75			
Di glyceride [w/w %]	EN 14105	≤0.2	0.12	0.13			
Tri glyceride [w/w %]	EN 14105	≤0.2	0.02	0.07			
Free glycerin [w/w %]	EN 14105	≤0.01	<0.01	<0.01			
Total glycerin [w/w %]	EN 14105	≤0.25	0.20	0.22			
Alkali content (Na, K) [mg/kg]	EN 14538	≤5	<0.5	<0.5			
Earth alkali content (Ca, Mg) [mg/kg]	EN 14538	≤5	<0.5	<0.5			
Phosphorus content [mg/kg]	EN 14107	≤10	<0.5	<0.5			
Oxidation stability [h]	EN 14112	> 6	8.7	8.7			
Iodine number [g iodine/100g]	EN 14111	≤120	114	114			

## EXHAUST GAS TEMPERATURE

The PM-Kat® needs a minimum of temperature to work adequately. During the endurance test the exhaust gas temperature fluctuated between 200°C at idle mode and 450°C at rated power.

## EXHAUST GAS BACK PRESSURE

The exhaust gas back pressure was measured in front of the particle filter. The measured value indicated a particle filter clogging during the test. Figure 5 shows the exhaust gas back pressure during ETC and ESC test. The resolution of the pressure sensor is only 2 hPa, therefore a stepped course is observed. The maximum didn't exceed 75 hPa. Figure 6 shows the exhaust gas back pressure in the last minute of rated power during the ESC test and at the last minute of the

ESC test. During the endurance test the exhaust gas back pressure increased by about 10 %. This increased pressure was also observed after the endurance test using diesel fuel. The higher pressure at rated power using diesel fuel was due to the higher maximum power (see figure 2).

## EMISSIONS OF CARBON MONOXIDE AND HYDROCARBONS

Carbon monoxide and hydrocarbons were effectively eliminated by the oxidation catalyst, integrated in the particle filter. Carbon monoxide was only observed at idle mode. In this mode the exhaust gas temperature wasn't high enough for oxidation. During the ESC test less than 0.01 g/kWh CO and less than 0.005 g/kWh were measured. This is far below the EURO IV limit of 1.5 g/kWh for CO and 0.66 g/kWh for HC,

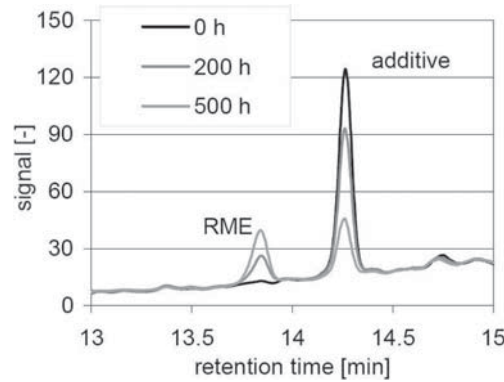


Figure 4. GC-FID chromatogram of motor oil at 0, 200, and 500 hours

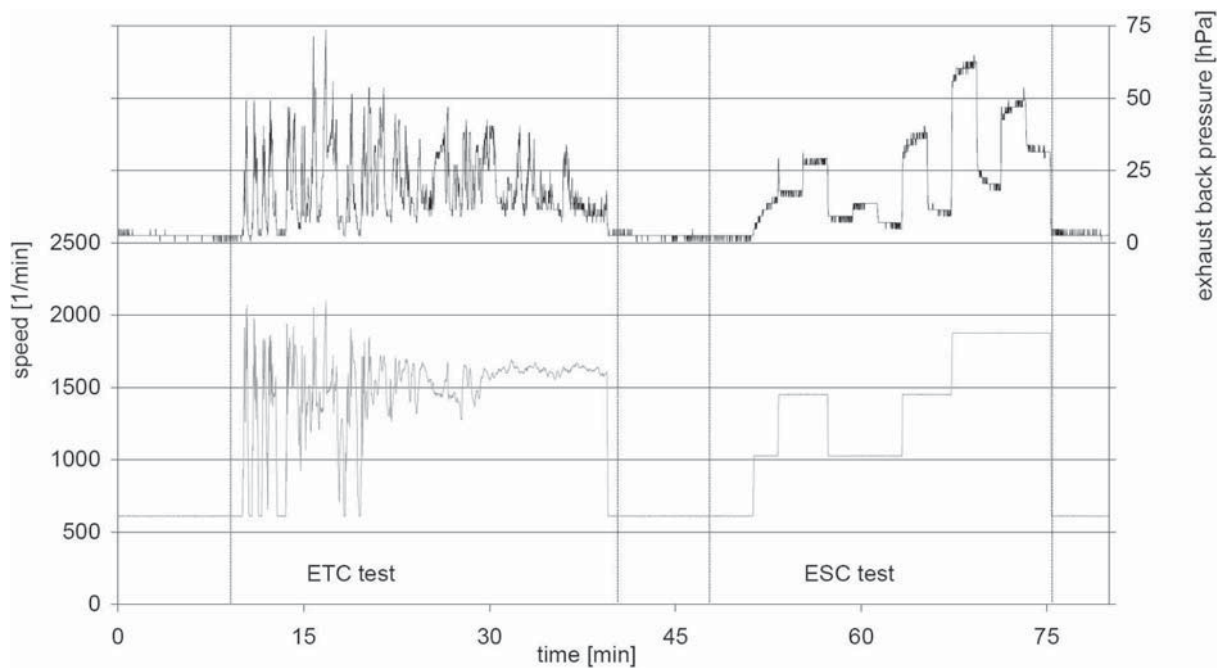


Figure 5. Exemplary course of exhaust gas back pressure during ETC and ESC test with idle mode before and after the tests (fuel: RME)

respectively. Using diesel fuel instead of RME the emissions of CO and HC show the same levels.

In course of the endurance test no aging of the oxidation catalyst was observed.

## NITROGEN OXIDES

In [Figure 7](#) the concentrations of nitrogen monoxide and nitrogen dioxide during the ETC and ESC test are presented. In idle mode the concentration of  $\text{NO}_x$  was low due to the low combustion temperature. Furthermore, at low exhaust gas temperature in idle mode the  $\text{NO}_x$  consisted by more than 95% of nitrogen oxide. Along with increasing exhaust gas

temperature and catalyst temperature the percentage of nitrogen dioxide increased to 1/3 of the emission.

The emissions of  $\text{NO}_x$  in the ESC test using diesel fuel were just under the limit (Euro IV) of 3.5g/kWh. With RME, the emissions increased by about 10% and exceeded the limit of Euro IV ([figure 8](#)).

During the endurance test the measurement device had to be repaired twice, so between 30 and 200 hours and between 455 and 495 hours no results are available. In course of the endurance test the emission increased slightly.



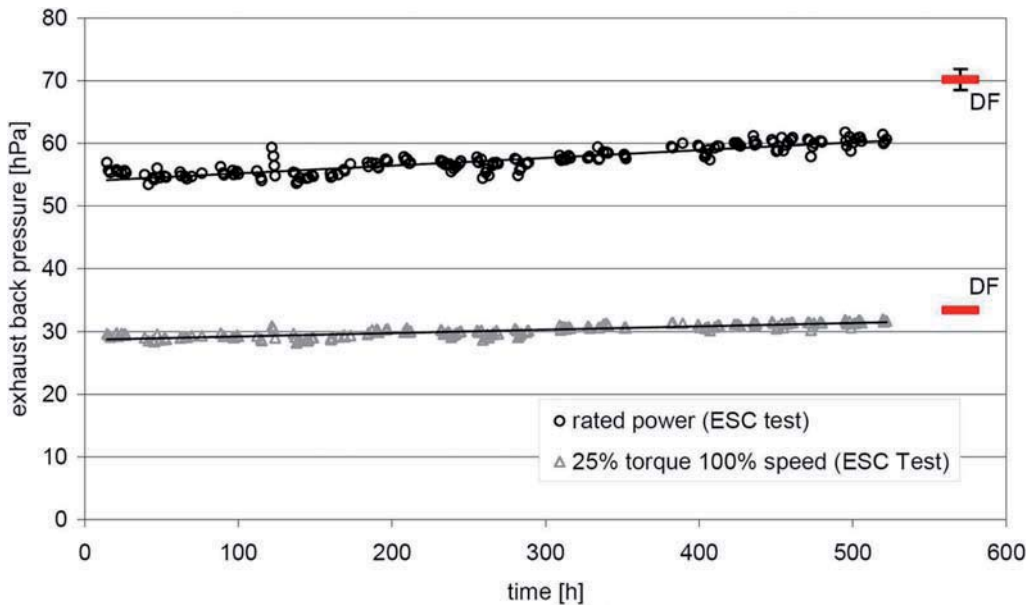


Figure 6. Mean exhaust gas back pressure in the last minute of rated power during the ESC test and in the last minute of the ESC test during the endurance test

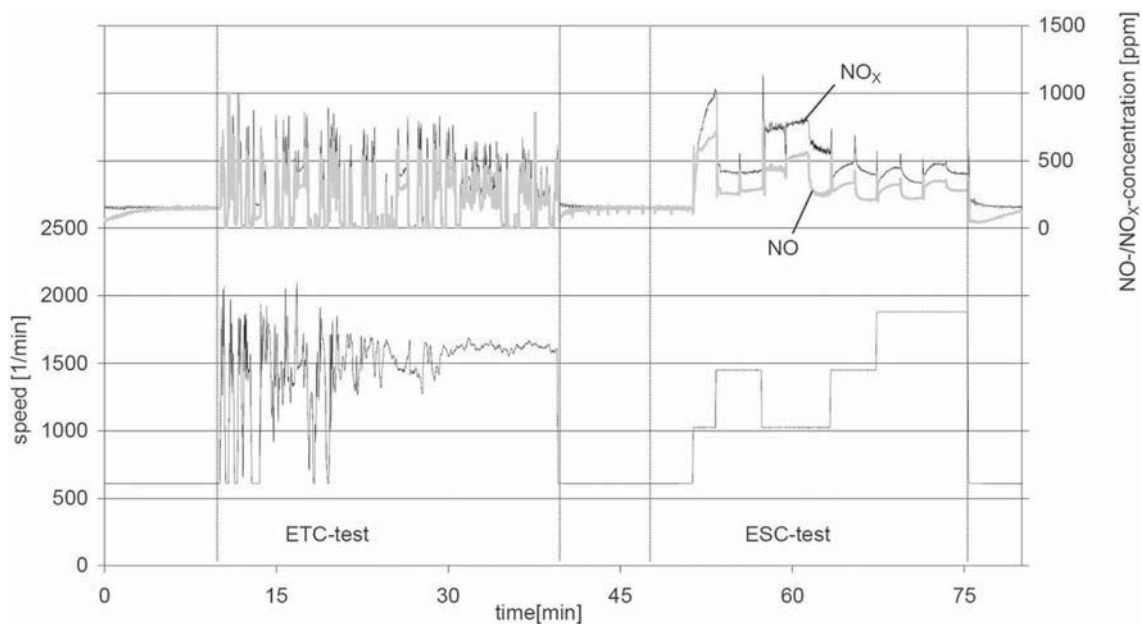


Figure 7. Exemplary course of nitrogen oxides concentration during ETC and ESC test with idle mode before and after the tests (fuel: RME)

## PARTICULATE MATTER

Particulate matter was sampled during the ESC test from diluted exhaust gas. The dilution tunnel was designed after European guidelines ECE-R 49 (1992) and EWG 88/77 (1992). Due to the low emissions of the Euro IV engine and an insufficient dilution air treatment, the measurement had a

high systematic error. A maximum of 20% or 0.004 g/kWh of the particulate matter can be caused by the dilution air.

Nevertheless, an increase of PM-emissions in the course of the endurance test was observed. The emissions using RME were in the range of the limit of Euro IV and comparable to diesel fuel.



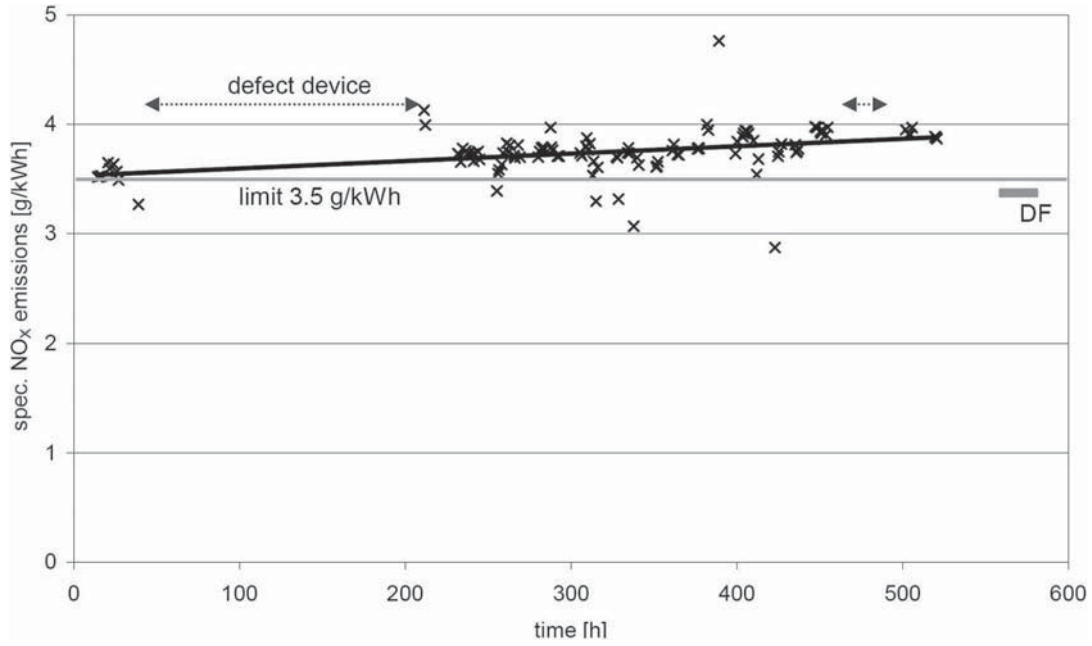


Figure 8. Specific nitrogen oxides emission in the ESC test during the endurance test

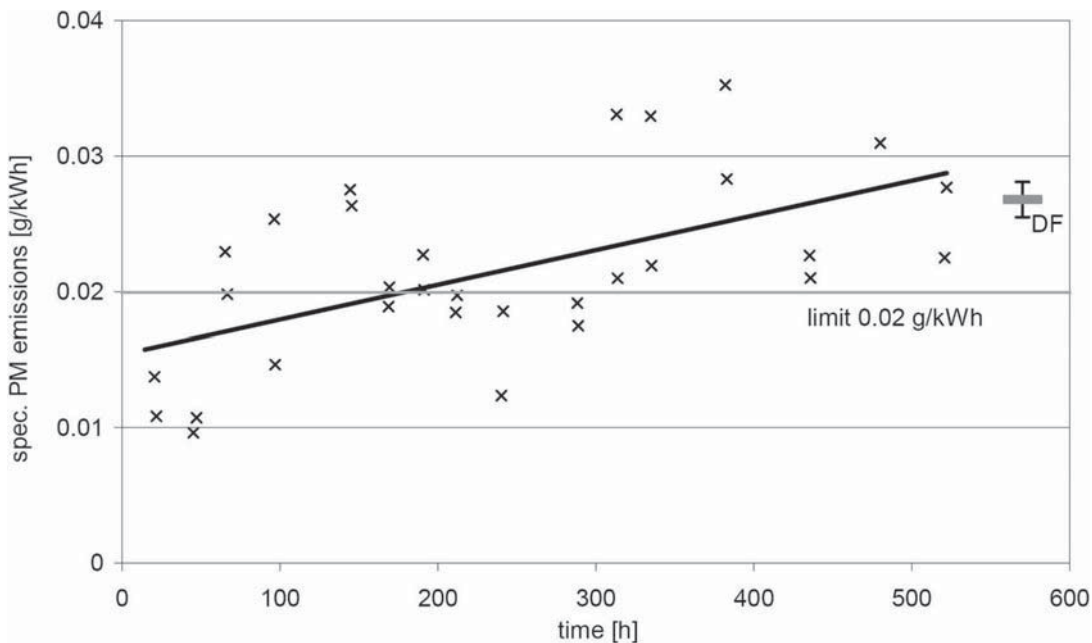


Figure 9. Specific particulate matter emission in the ESC test during the endurance test

## PARTICLE NUMBER DISTRIBUTION

The measurement of particle number distribution was performed with an Electronic Low Pressure Impactor (ELPI) and a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) using diluted exhaust gas. The particle number distributions were determined with both systems in the ESC test. For the ETC

test only the ELPI was usable, because this device has a sample rate of 1 Hz.

### Results of ELPI measurement (ESC test)

The particle number distribution is shown in Figure 10. The error bar is the standard deviation of three measurements. The distribution over the stages of the impactor was almost

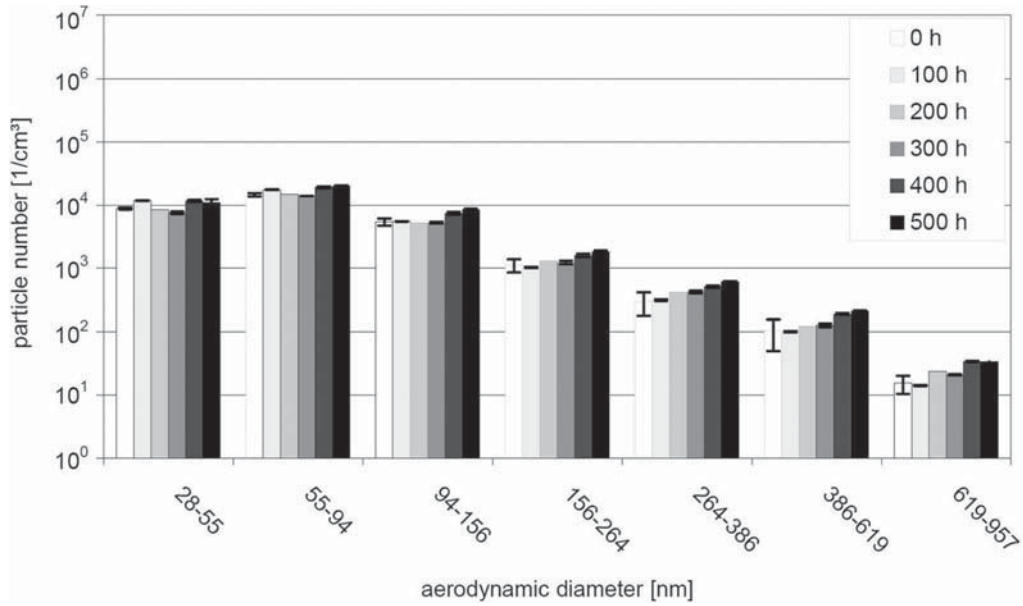


Figure 10. Particle number distribution (ELPI, ESC test) during the endurance test using RME

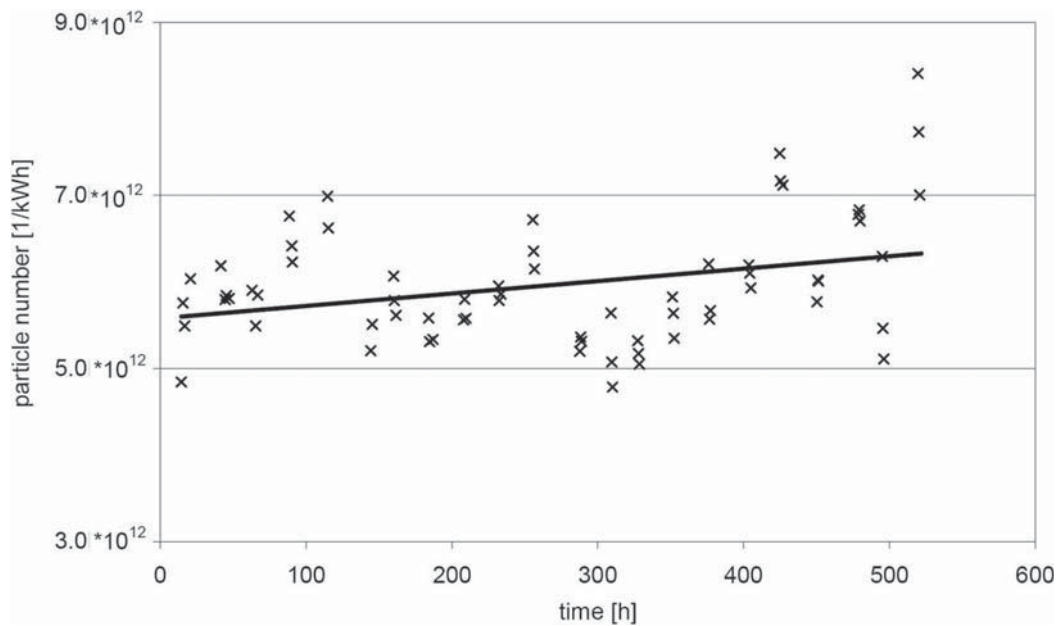


Figure 11. Particle number (ELPI, ESC test) during the endurance test using RME

invariant over 500 hours. The absolute value for the single stages had an increasing trend. The particle number of all stages had also an increasing trend (figure 11), although after 125 and 250 hours the particle number stepped back to the start level. The particle number using diesel fuel is twofold higher compared to RME (not shown here).

#### Results of ELPI measurement (ETC test)

In the ETC test the same tendency was observed as in the ESC test. Figure 12 shows the particle number distribution

every 100 hours and figure 13 shows the total particle number of the ETC test during the endurance test. For the ETC test the variance of the total particle number was higher than for the ESC test. So the steps at 125 and 250 hours in the ESC tests can't be observed at the ETC tests. However, the overall tendency shows increasing particle emission, too.

#### Results of ELPI measurement (ETC test)

The SMPS system has a higher resolution for particles between 10 nm and 300 nm. Figure 14 shows two maxima.

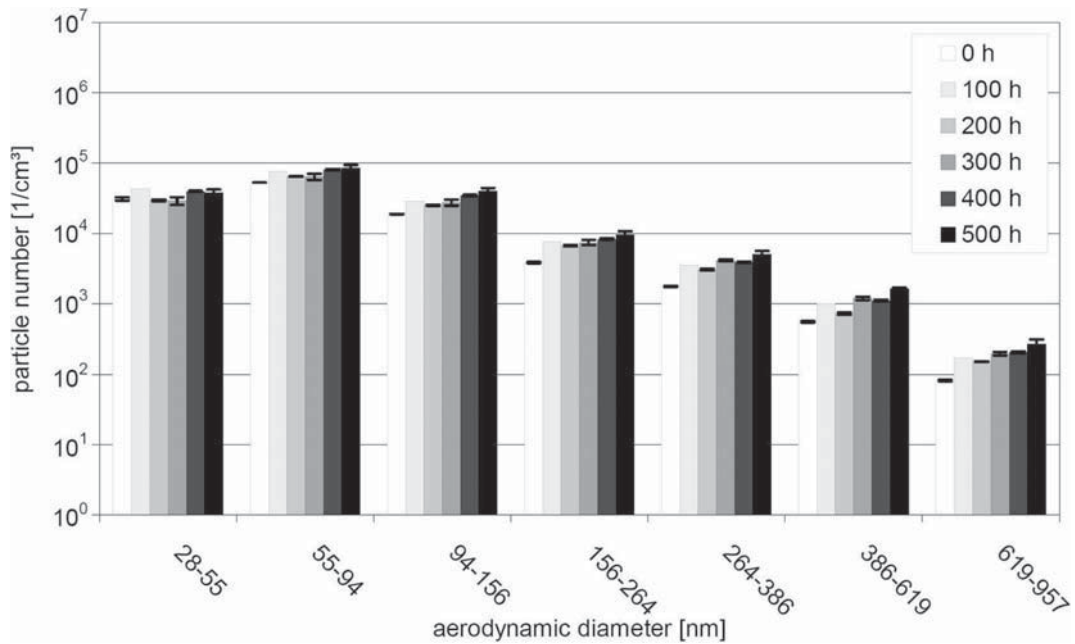


Figure 12. Particle number distribution (ELPI, ETC test) during the endurance test using RME

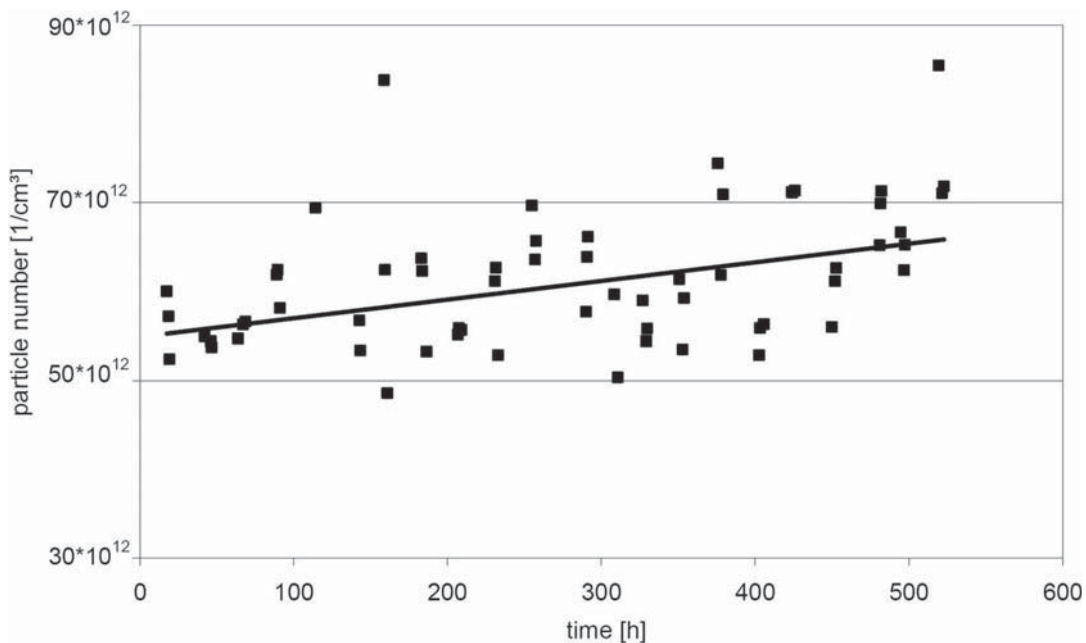


Figure 13. Particle number (ELPI, ETC test) during the endurance test using RME

The first is at about 60 nm and the second at particles smaller than 10 nm. These superfine particles consist of unburnt fuel [13]. The distribution didn't vary over the endurance test. At the beginning and at 200 hours no measurements were taken.

Figure 15 the total particle number is presented. The number is higher than for the ELPI system due to the smaller particles sampled by the system. In the course of the endurance test an

increasing trend in particle number was observed, as shown before with ELPI and PM measurements.

## ALDEHYDES

The sample technique had to be adapted to the low concentration and the sample matrix during the test. Therefore, concentration data are only available between 300

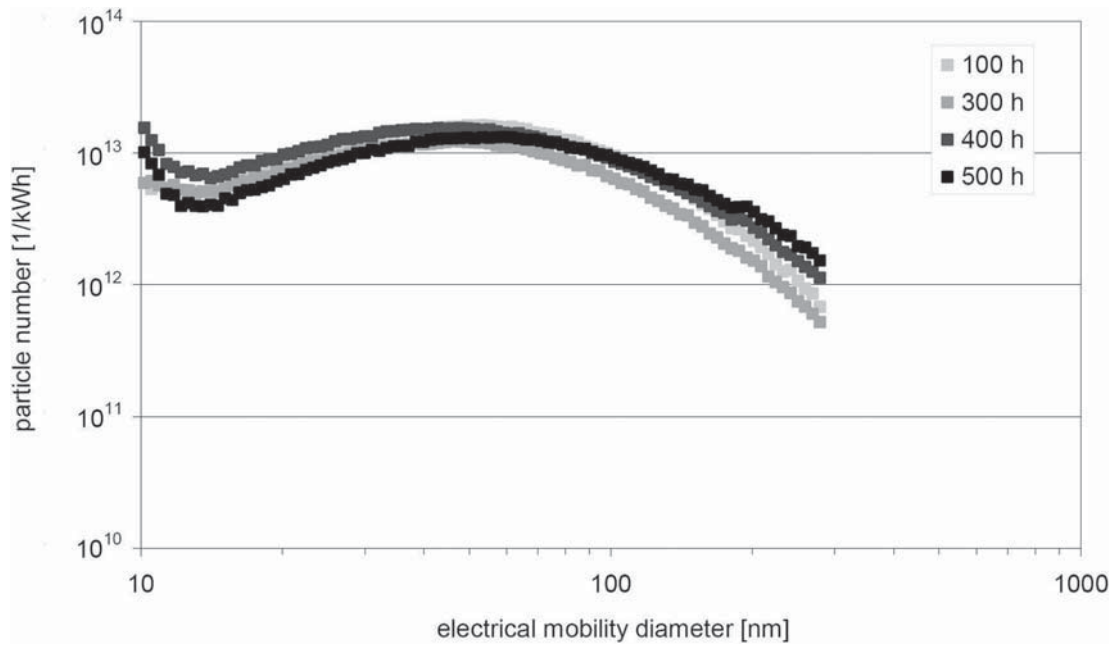


Figure 14. Particle number distribution (SMPS, ESC test) during the endurance test using RME

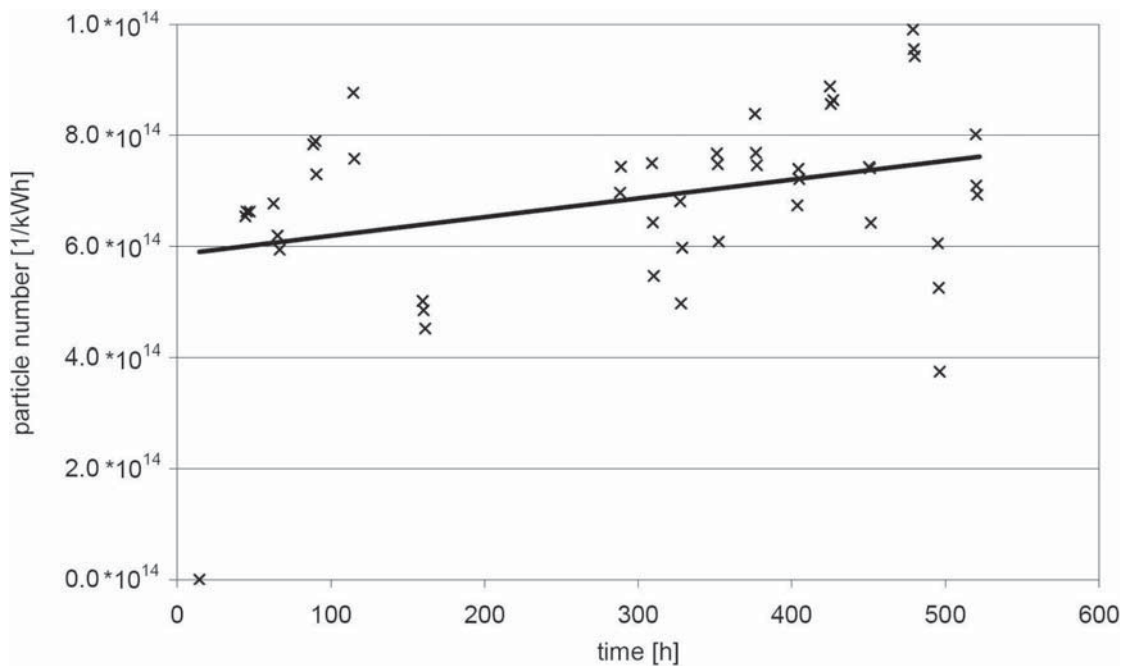


Figure 15. Particle number (SMPS, ESC test) during the endurance test using RME

h and 500 h of the endurance test. The main aldehydes were formaldehyde and acetaldehyde, but also acetone, acrolein, and propionaldehyde were detected. Due to the sampling procedure using a constant sample flow of the raw exhaust gas only the average concentration of sample volume can be shown (figure 16). During the 200 hours of testing the change

of this concentration was within the variance of this test method.

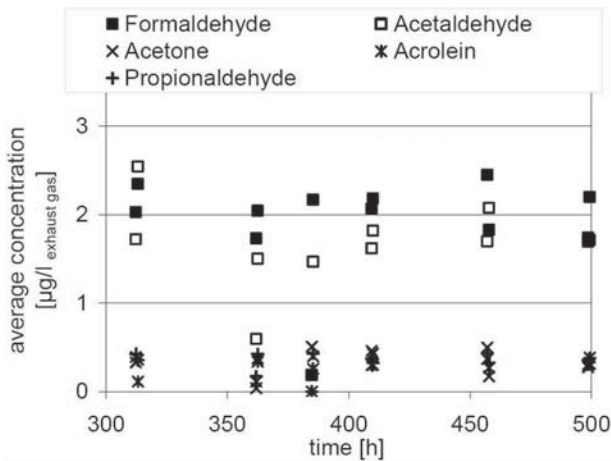


Figure 16. Average aldehyde concentration in exhaust gas during the ETC test using RME

## SUMMARY

During the endurance test the engine was failure-free for 500 hours with the biogenic fuel. There were almost no differences in specific fuel consumption during the test, but the average exhaust gas temperature increased by about 15°C over the time. The exhaust gas pressure before catalyst was measured in two engine modes and showed a small rise. The oil temperature remained on the same level.

Emissions changed only slightly during the test. Carbon monoxide, hydrocarbons and aldehydes were effectively eliminated by the oxidation catalyst as part of the PM-Kat®.

The concentration of hydrocarbons was partially under background level and the emissions of hydrocarbons as well as carbon monoxide were well under the regulatory requirements.

Nitrogen oxides emissions increased, as expected, by 10 % when using biodiesel instead of fossil diesel fuel. So they slightly exceeded the legal limit of Euro IV. During the test small increases of nitrogen oxides, particulate matter and particle numbers were observed.

In all, the endurance test demonstrated clearly that the engine can be driven with 100% biodiesel and the biogenic fuel has no effect on the continuously operating particle filter. However, the exhaust gas system might have some optimization potential for biodiesel.

## REFERENCES

- Hill, J, Nelson, E, Tilman, D, Polasky, S, Tiffany, D. (2006) Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *Proc Natl Acad. Sci.* 2006; 103 (30):11206-10.
- Ragauskas, AJ, Williams, CK, Davison, BH, Britovsek, G, Cairney, J, Eckert, CA. (2006) The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 2006; 311: 484-9.
- Koonin, SE. (2006) Getting serious about biofuels. *Science* 2006; 311: 435.
- Knothe, G, Krahl, J, Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. Champaign, IL: AOCS Press
- Mittelbach, M, Remschmidt, C. (2004) In: Mittelbach, M, editors. *Biodiesel - the comprehensive handbook*. Graz, Austria
- European Union (1999) Commission Directive 1999/30/EC of 22 April 1999, Official Journal of the European Union
- Umweltbundesamt (2008) Trotz günstiger Witterungsbedingungen im Jahr 2007 nach wie vor Überschreitungen der Grenzwerte für die Luftqualität. *Luftbelastung Deutschland 2007 (vorläufige Auswertung)*.
- Seaton, A., MacNee, W., Donaldson, K. Godden, D. (1995) Particulate Air Pollution and Acute Health Effects. *Lancet* 345 (8943), 176-178
- Donaldson, K., Stone, V., Gilmour, P.S., Brown, D.M., MacNee, W. (2000) Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury. *Philosophic Transactions of the Royal Society of London A* 258, 2741-2749
- Mayer, A. (2001). Particles. [online]. [http://www.akpf.org/pub/particle\\_glossary\\_2001\\_10.pdf](http://www.akpf.org/pub/particle_glossary_2001_10.pdf) [quoted at 5-18-2006]
- MAN. (2010) A clean solution - the MAN PM-KAT®. [online]. [http://www.manmn.com/mn\\_group/en/Innovation\\_and\\_Compotence/Partikelfilter\\_-\\_Loesungen/MAN\\_PM-KAT.jsp](http://www.manmn.com/mn_group/en/Innovation_and_Compotence/Partikelfilter_-_Loesungen/MAN_PM-KAT.jsp) [quoted at 8-28-010]
- EWG 88/77 (1992) Richtlinie des Rates der Europäischen Union 88/77 EWG
- Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O. Krahl, J. (2007) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 'Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel'. Braunschweig : FAL, 107 p

## CONTACT INFORMATION

Jürgen Krahl  
Coburg University of Applied Sciences  
D-96406 Coburg, Germany  
[krahl@hs-coburg.de](mailto:krahl@hs-coburg.de)



## ACKNOWLEDGMENTS

Part of this research work was funded by the Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (VDB). For this support of their work the authors like to express their gratitude.

## ABBREVIATIONS

### CO

carbon monoxide

### DF

diesel fuel

### DNPH

2,4-Dinitrophenylhydrazine

### ELPI

Electronic Low Pressure Impactor

### ESC

European stationary cycle

### ETC

European transient cycle

### FAME

fatty acid methyl ester

### FID

flame ionization detector

### GC

gas chromatograph

### GHG

green house gases

### HC

hydrocarbons

### NO<sub>x</sub>

nitrogen oxides

### PM

particulate matter

### RME

rapeseed oil methyl ester

### SMPS

Scanning Mobility Particle Sizer







## Anhang X

A. Munack, P. Bittner, H. Schönfeld, **O. Schröder**, J. Semmler,  
H. Speckmann, H. Stein, C. Timrott, J. Krahl

Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors

Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 257, 2003

### Anteil an der Veröffentlichung

- Beschreibung des Messverfahrens, sowie Aufbau und Anpassung der Laborsensoren (Kapitel 3 und 4)
- Auswertung der Labormessungen (Kapitel 5)
- Auswertung der Praxisdaten und Durchführung der Überprüfung der Praxisdaten mittels IR-Messungen (Kapitel 6.3 und 6.4)
- Interpretation der Ergebnisse



*Landbauforschung*  
Völkenrode  
*FAL Agricultural Research*

**Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-  
Kraftstoffsensors**

herausgegeben von  
**Axel Munack und Jürgen Krahl**

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter:

Peer Bittner,

Hans Schönfeld,

Dipl.-Chem. Olaf Schröder,

Dipl.-Chem. Joanna Semmler,

Dipl.-Ing. Hermann Speckmann,

Dipl.-Chem. Hendrik Stein,

and. ing. Christian Timrott

sowie

Prof. Dr. habil. Jürgen Krahl, Steinbeis-Transferzentrum  
Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Die diesem Bericht zugrunde liegenden Forschungsarbeiten wurden gefördert als Teilvorhaben des Projekts 00NR006, "Forschungs- und Entwicklungsvorhaben zu Rapsmethylester" der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) unter Beteiligung der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) und der Volkswagen AG.





# Inhaltsverzeichnis

<b>0</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>3</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>5</b>
2.1	Versuchsprogramm.....	6
<b>3</b>	<b>Grundlagen der dielektrischen Messverfahren .....</b>	<b>7</b>
3.1	Allgemeine Definitionen .....	7
3.2	Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante .....	8
3.2.1	<i>Transmissionsmethoden</i> .....	9
3.2.2	<i>Reflexionsmethoden</i> .....	9
<b>4</b>	<b>Beschreibung der verwendeten Sensoren für die Laborversuche .....</b>	<b>9</b>
4.1	Der Agilent-Sensor HP 85070C .....	9
4.2	Die Messzelle Agilent 16452A.....	13
4.2.1	<i>Aufbau der Messzelle Agilent 16452A</i> .....	14
4.2.2	<i>Messungen mit der Messzelle Agilent 16452A</i> .....	15
4.2.3	<i>Kalibrierung und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante</i> .....	21
4.3	Der Öl-Sensor .....	22
4.4	Der Holland-Sensor .....	25
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>26</b>
5.1	Messung von DK/RME-Mischungen .....	26
5.2	Dielektrizitätszahl $\epsilon'$ bei DK <sub>50</sub> , DK <sub>10</sub> und Additivierung.....	32
5.3	Gealterte Kraftstoffe .....	40
5.4	Einfluss von Wasser und Ionen auf die Dielektrizitätszahl $\epsilon'$ .....	44
5.5	Dielektrizitätszahl verschiedener DK- und RME-Lose.....	50
<b>6</b>	<b>Praxisbezogene Messungen.....</b>	<b>54</b>
6.1	Prüfstand für Kraftstoffsensoren .....	54
6.2	Entwicklung eines Sensors .....	56
6.2.1	<i>Prinzipieller Aufbau des Sensors</i> .....	56
6.2.2	<i>Durchflusssensor (Referenzsensor)</i> .....	59
6.2.3	<i>Einschraubensensor</i> .....	62
6.3	Einsatz der Sensoren im praktischen Betrieb .....	63
6.4	Überprüfung der Sensordaten.....	72
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>75</b>





## 0 Zusammenfassung

Es wurden mit vier unterschiedlichen Sensoren in einem großen Frequenzspektrum bzw. im Zeitbereich die Dielektrizitätszahlen bzw. die Sensorausgangssignale von unterschiedlichen Kraftstoffmischungen bestimmt.

Dabei konnte kein Frequenzgang und keine zu bevorzugende Frequenz für eine Kraftstoffart festgestellt werden. Die Dielektrizitätszahl bzw. das Signal ändert sich nahezu linear mit der Kraftstoffzusammensetzung und ist temperaturabhängig.

Im Vergleich der Sensoren liefert die Agilent-Messzelle die genauesten Ergebnisse. Hier ist eine sehr gute lineare Veränderung der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis festzustellen. Auch zeigt sich hier der Einfluss der Temperatur. Mit den anderen Sensoren wird dieser lineare Trend bestätigt. Jedoch nimmt die Messgenauigkeit in der Folge Agilent-Messzelle, Öl-Sensor, Holland-Sensor und Agilent-Sensor ab. Alle Sensoren können jedoch aus verschiedenen Gründen, zumindest aber aufgrund ihres zu hohen Preises, nicht im realen Fahrzeugbetrieb eingesetzt werden.

Störungen bei der Bestimmung der Dielektrizitätszahl durch Wasser und Additive waren sehr gering. Auch unterschiedliche Kraftstoffqualitäten zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis. Dabei wurden Dieselmotoren mit unterschiedlichem Schwefelgehalt, Sommer- und Winterqualitäten und Chargen von unterschiedlichen Herstellern untersucht, um ein möglichst praxisnahes Produktspektrum einzusetzen. Lediglich beim Einsatz von gealterten Kraftstoffen zeigten sich z.T. beträchtliche Abweichungen. Der Grund für diese Abweichungen ist jedoch wissenschaftlich nicht aufgeklärt. Hier wären weiterführende ergänzende Messungen notwendig. Insgesamt konnte das vorgesehene Messprogramm vollständig abgearbeitet werden.

In einem eingeschobenen Projektteil, der nicht mit öffentlichen Mitteln gefördert wurde, wurden praxisnahe Entwicklungen und Messungen durchgeführt.

Dazu wurde ein Prüfstand entwickelt, der die realen Bedingungen im Fahrzeug simuliert. Hier können unterschiedliche Kraftstoffe bei vorgegebenen Temperaturen bzw. Temperaturverläufen durch einen Kraftstoffkreislauf gepumpt werden. In diesen Kreislauf können an unterschiedlichen Stellen Kraftstoffsensoren eingebaut werden.

Des Weiteren wurde ein Praxissensor entwickelt. Dieser Sensor wurde als Durchflusssensor und als Einschraubsensor ausgelegt. Als erster Schritt wurden die Signalgrößen und die Temperaturabhängigkeit des Durchflusssensors bestimmt und so ein Referenzsensor geschaffen. Mit dem Referenzsensor, der in der Kraftstoffleitung eines Versuchsfahrzeuges eingesetzt wurde, und dem Einschraubsensor, der im Kraftstofffilter installiert war, sind umfangreiche Praxistests durchgeführt worden. Ein Vergleich der mittels Infrarotanalytik bestimmten Zusammensetzung von Proben aus dem Fahrzeugtank mit den vom Sensor ermittelten Werten ergibt eine gute Übereinstimmung.

Somit wurde ein Prototyp eines Kraftstoffsensors erfolgreich entwickelt und getestet. Damit konnte das Ziel des Projekteinschubs ebenfalls voll erreicht werden.



# 1 Einleitung

Verbrennungsmotoren werden heute überwiegend mit Benzin oder Dieseldieselkraftstoff (DK) betrieben. Alternative Kraftstoffe, wie z. B. Rapsölmethylester (RME, Biodiesel) haben trotz zunehmenden Interesses der Öffentlichkeit erst einen relativ geringen Anteil am gesamten Kraftstoffverbrauch erlangt (Bockey 2002; AGQM 2001). Die einseitige Abhängigkeit von fossilen Energieträgern, die nur begrenzt verfügbar sind, birgt natürlich Risiken. Ihr Verbrauch muss durch erneuerbare Energien reduziert bzw. gestreckt werden. Rapsölmethylester kann dazu einen Beitrag leisten.

RME wird durch Umesterung aus Rapsöl hergestellt. Rapsöl besteht nahezu vollständig aus Triglyceriden, aus denen bei der Umesterung das Glycerin abgetrennt und durch Methanol ersetzt wird. Wichtige Argumente für eine Verwendung von RME sind die meist geringeren Schadstoffemissionen. Messungen an Dieselmotoren ergaben für viele Schadstoffe im Vergleich zu herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff ein überwiegend positives Ergebnis. Der Rußanteil vermindert sich um die Hälfte und die Partikelemissionen gehen im Vergleich zu fossilem Dieseldieselkraftstoff bei vielen Motoren um ca. 25% bis 35% zurück. Diesen Vorteilen steht allerdings ein Anstieg der Stickoxidemissionen durch Biodiesel entgegen (Krahl 2002; Schröder et al. 1999). Aufgrund der Schwefelfreiheit von Biodiesel können Abgasreinigungssysteme gut genutzt werden, sofern auch bei der Herstellung durch Prozessoptimierung der Phosphoranteil gering gehalten wird. Dadurch sinken die Emissionen oxidierbarer Komponenten erheblich, und auch der typische Biodieseleruch ist kaum noch wahrnehmbar.

Beim praktischen Einsatz von Biodiesel in Serienfahrzeugen sind die Herstellerfreigaben und deren Hinweise zu beachten, die einen Dauerbetrieb garantieren. In Fahrzeugen ohne Herstellerfreigabe sind Gummi- oder Kunststoffmaterialien bei längerem Gebrauch unbeständig. Abhilfe können hier z.B. Schläuche aus Fluorkautschuk schaffen.

Da Biodiesel ein gutes Solvens ist, können sich bei erstmaligem Betrieb die gegebenenfalls nach vielen tausend mit Dieseldieselkraftstoff gefahrenen Kilometern abgelagerten Rückstände lösen und zu Filterverstopfungen führen. Bei niedrigen Außentemperaturen benötigt Biodiesel eine Winterisierung, die allerdings auch bei mineralischem Dieseldieselkraftstoff nötig ist und in der RME-Norm (DIN 51606) berücksichtigt ist.

Dieselmotoren sind für den Betrieb mit fossilem Dieseldieselkraftstoff optimiert. Für den optimalen Biodieselerbetrieb müssen die Kennfelder der Motorelektronik an die physikalischen Unterschiede des Alternativkraftstoffs angepasst werden. Dies kann z.B. durch Variation der Einspritzmasse, des Einspritzzeitpunktes und des Einspritzverlauf realisiert werden. RME und DK können im Fahrzeugtank beliebig gemischt werden. Dies war und ist für die Markteinführung von RME von großem Vorteil, da der problemlose Wechsel zwischen Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel möglich ist. Fahrzeuge mit Herstellerfreigabe sind damit von der jeweiligen Verfügbarkeit von Reinkraftstoffen unabhängig. Allerdings stellt sich das Problem der Erkennung des aktuellen Kraftstoffes bzw. Kraftstoffgemisches. Die zukünftig noch weiter verschärften Abgasvorschriften werden sich nur einhalten lassen, wenn die Motoreinstellungen – insbesondere mit Blick auf die Stickoxidemissionen – auf den tatsächlich vorhandenen Kraftstoff optimiert sind.

An dieser Stelle setzt das vorliegende Projekt an, in dem Möglichkeiten zur Kraftstofferkennung mittels physikalischer Sensoren untersucht werden. Teilergebnisse wurden bereits publiziert (Munack und Krahl, 2002; Munack et al. 2002). Über eine Serienproduktion wird in Kürze berichtet (Munack et al. 2003). Ein Sensor zur Unterscheidung von Alkohol und Ottokraftstoff wurde bereits bei Schmitz et al. (1990) beschrieben. Dieser inzwischen von der



Firma Ford Motor Company serienmäßig eingesetzte Sensor wurde auch hinsichtlich seiner Eignung als Biodieselsensor getestet (Tat et al. 2001).

## 2 Zielsetzung

Moderne Motoren erreichen ihr optimales Leistungs- und Emissionsniveau nur durch den Einsatz der elektronischen Kennfeldsteuerung. Diese ist für den Motorbetrieb mit Dieselkraftstoff ausgelegt und berücksichtigt somit nicht die spezifischen Eigenschaften von Rapsöl-methylester. Zur optimierten Steuerung eines Motors, der sowohl mit DK als auch mit RME betrieben werden soll, muss hinsichtlich Einspritzmasse und Einspritzzeitpunkt der RME-Gehalt der jeweiligen Kraftstoffmischung bekannt sein. Zu diesem Zweck wird ein Sensor benötigt, der ein geeignetes Ausgangssignal zu Verfügung stellt. Ein solcher Sensor ist nur praxistauglich, wenn er zu moderaten Preisen herstellbar ist und während der gesamten Lebensdauer des Fahrzeugs einwandfrei funktioniert.

Im Rahmen des Forschungsprojekts werden vier Sensoren systematisch auf ihre Eignung zur Erkennung von RME/DK-Gemischen untersucht. Eine Bestimmung des RME-Gehaltes ist prinzipiell aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Kraftstoffe möglich. Der Schwerpunkt dieses Vorhabens liegt auf der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von DK und RME.

Der für die Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten eigens beschaffte Messplatz besteht aus dem Netzwerkanalysator HP 8753ET mit dem Messkopf HP 8570C oder mit der Messzelle HP 16452A. Diese Anordnung wird als der *Agilent-Sensor* bzw. *Agilent-Messzelle* bezeichnet. Zusätzlich wurde von der Volkswagen AG ein *Öl-Sensor* geliefert. Aus einem Gemeinschaftsprojekt der FAL mit dem IMAG in Wageningen (Institute of Agricultural and Environmental Engineering B.V.) zur Bodenfeuchte- und Bodennährstoffbestimmung steht ferner ein Bodensensor zur Verfügung, der ergänzend (über den Projektantrag hinaus) untersucht wurde; er ist im Folgenden als *Holland-Sensor* bezeichnet.

Im Einzelnen messen alle Sensortypen den gleichen physikalischen Effekt, nämlich die Änderung der Permittivität bei sich ändernder Kraftstoffzusammensetzung. Für die Reinkraftstoffe ergeben sich aufgrund des unterschiedlichen chemischen Aufbaus (RME: polare Ester – DK: unpolare aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe) unterschiedliche Permittivitäten. Für Gemische wird eine Permittivität entsprechend der Kraftstoffanteile erwartet. Um den Toleranzbereich des dielektrischen Messverfahrens abschätzen zu können, soll gezielt der Einfluss verschiedenster Störparameter untersucht werden. Somit werden die drei eingesetzten Permittivitätssensoren in systematischen Versuchsreihen getestet. Im Ergebnis sollen die Vorgaben für einen serientauglichen Sensor herausgearbeitet und formuliert werden.

In Ergänzung der ursprünglichen Projektziele stellte es sich im Verlauf des Projektes als sinnvoll bzw. notwendig heraus, einen Prototyp eines preiswerten Biodieselsensors zu entwickeln. Dieser Sensor sollte auf seine Tauglichkeit sowohl in einem Prüfstand als auch im Fahrbetrieb getestet und im Laufe der Tests weiter verbessert werden.

Dieser im Projekt als nicht mit öffentlichen Mitteln finanzierte Teil wurde als Einschub in den Projektablauf eingegliedert. Das entsprechende Versuchsprogramm sowie die Ergebnisse sind in Kapitel 6 dieses Berichtes dargestellt.



## 2.1 Versuchsprogramm

Die Kenntnis der Dielektrizitätszahl verschiedener Kraftstoffe in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis ist Grundlage für einen kapazitiven RME-Sensor. Für die Messungen wurde der in Tabelle 3.1 gezeigte Versuchsplan verwendet (entspricht der Tabelle 1 des Projektantrags).

Als Grundstoffe dienen am Markt befindliche Sommer- und Winterqualitäten. Es wurden auch DK gemäß der Norm Euro IV und sog. "Citydiesel", der einen besonders niedrigen Schwefel- und Aromatengehalt aufweist, auf mögliche Signalstörungen untersucht. Neben den Reinkraftstoffen wurden Mischungen von 33 und 66% RME in DK getestet. Für Sommer-DK und Sommer-RME sowie Winter-DK und Winter-RME wurde zusätzlich noch eine Mischungsmessung in 5%-Stufen durchgeführt, um den Mischungsbereich quasi kontinuierlich abzudecken. Die Kraftstoffgemische wurden volumetrisch angesetzt.

Alle Messungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von +5 °C bis 70 °C. Für Winterkraftstoffe wurde zusätzlich mit dem Öl-Sensor und dem Holland-Sensor bei -15 °C gemessen, um eine Vielzahl der im Fahrzeugtank real auftretenden Temperaturen zu berücksichtigen. Es wurden auch die Störeinflüsse von Wasser, Salzen, Additiven und Verunreinigungen untersucht. Der Einfluss von Additiven und Fremdstoffen auf die Permittivitätsmessungen ist entscheidend für die Zuverlässigkeit des RME-Sensors.

Durch die orientierenden Messungen konnten erste Ergebnisse unter extremen Bedingungen gewonnen werden. Exemplarisch wurden den Versuchsansätzen Wasser, NaCl und Leitfähigkeitsverbesserer (Costelan, BASF) beigemischt:

Bei der Untersuchung mit Additiven wurde dem Basiskraftstoff jeweils 10 ppm Additiv zugegeben. Ergänzend wurden auch die Auswirkungen von gealterten Kraftstoffen auf das Messsignal untersucht.

**Tabelle 3.1: Versuchsplan**

Mischungen	Verhältnisse [% RME]				Temperaturen [°C]				
	0	33	66	100	-15	5	25	50	70
Winter-DK mit Winter-RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sommer-DK mit Sommer-RME	+	+	+	+		+	+	+	+
DK (Euro IV) und RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Citydiesel mit RME	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DK und RME (mit Normschwankungen)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (verunreinigt)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (künstlich gealtert)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (natürlich gealtert)	+			+	+	+	+	+	+
DK und RME (verschiedene Additive)	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DK und RME (variierender Wassergehalt)	+	+	+	+	+	+	+	+	+



### 3 Grundlagen der dielektrischen Messverfahren

Die dielektrische Theorie ist für das Verständnis und die Deutung der Versuchsergebnisse von großer Bedeutung (Wijn und Dullenkopf 1967; Hass 1996; Atkins 1991).

#### 3.1 Allgemeine Definitionen

Befindet sich eine (ruhende oder bewegte) elektrische Ladung in einem elektromagnetischen Feld, so lässt sich die auf sie ausgeübte Kraft  $\vec{F}$  folgendermaßen ausdrücken:

$$\vec{F} = Q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (3-1)$$

$\vec{F}$ : Kraftvektor

$\vec{E}$ : Vektor der elektrischen Feldstärke

$Q$ : Ladung

$\vec{B}$ : Vektor der magnetischen Flussdichte

$\vec{v}$ : Geschwindigkeitsvektor der Bewegung der elektrischen Ladung

Die elektrische Flussdichte  $\vec{D}$  ist proportional zur elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$ . Die absolute Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  ist der Proportionalitätsfaktor.

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (3-2)$$

Analog gilt für die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$ :

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad (3-3)$$

$\mu$ : Permeabilität

$\vec{H}$ : magnetische Feldstärke

Die Permeabilität  $\mu$  lässt sich in zwei Anteile, die magnetische Feldkonstante  $\mu_0$  und die relative Permeabilitätszahl  $\mu_r$  unterteilen:

$$\mu = \mu_0 \cdot \mu_r \quad (3-4)$$

Im Vakuum ist der Wert der Permeabilität  $\mu$  gleich der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$ . Die relative Permeabilitätszahl  $\mu_r$  ist eine komplexe Größe und berücksichtigt die magnetischen Stoffeigenschaften des Dielektrikums.

$$\mu_r = \mu' - j \cdot \mu''$$

mit j: imaginäre Einheit

$\mu'$ : Realteil der relativen Permeabilitätszahl

$\mu''$ : Imaginärteil der relativen Permeabilitätszahl

Der Realteil  $\mu'$  ist der Speicheranteil und der Imaginärteil  $\mu''$  der Verlustanteil der relativen Permeabilitätszahl  $\mu_r$ .

Analog gilt für die absolute Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \quad (3-6)$$

Im Vakuum hat die relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  den Wert eins.

Die stoffspezifische relative Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  ist eine komplexe Größe:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (3-7)$$

$\varepsilon'$ : Dielektrizitätszahl

$\varepsilon''$ : Verlustzahl

Der Realteil  $\varepsilon'$  ist ein Maß für das Speichervermögen eines Dielektrikums, während der Imaginärteil  $\varepsilon''$  (die Verlustzahl) den "Energieverlust" beschreibt. Der Quotient aus Verlustzahl und Dielektrizitätszahl ist als Verlustfaktor  $\tan \delta$  definiert:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3-8)$$

Der Verlustwinkel  $\delta$  ist die Phasenverschiebung zwischen der elektrischen Flussdichte und der elektrischen Feldstärke. Die relative Dielektrizitätskonstante ist frequenzabhängig. Ist die Frequenz  $f$  gleich der Relaxationsfrequenz  $f_R$  der Substanz, ist die Verlustzahl maximal, und die Dielektrizitätskonstante durchläuft einen Wendepunkt. Weitere wichtige Einflussgrößen auf die relative Dielektrizitätskonstante sind neben der Temperatur der Aggregatzustand, die Dichte und die Zusammensetzung des Dielektrikums. Bei der Zusammensetzung spielen insbesondere der Wasser- und der Ionengehalt eine entscheidende Rolle. Auf Grund der durch die aufgeführten Einflüsse veränderlichen Dielektrizitätskonstanten spricht man auch von Dielektrizitätszahlen.

### 3.2 Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante

In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Messung der relativen Dielektrizitätskonstante beschrieben. Prinzipiell wird zwischen zwei Messverfahren unterschieden. Bei Messung im *Zeitbereich* (Time Domain) wird der zu untersuchende Stoff durch einen Spannungssprung angeregt und die Relaxation des Stoffes gemessen. Die meisten Messverfahren arbeiten allerdings im *Frequenzbereich* (Frequency Domain), d. h. das zu untersuchende Material wird in ein breitbandiges elektromagnetisches Feld eingebracht, und die frequenzabhängige relative Dielektrizitätskonstante sowie die sich einstellende (für jedes System charakteristische) Resonanzfrequenz wird gemessen. Aus der Änderung der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Resonanz gegenüber dem ungestörten Zustand des Feldes wird auf die dielektrischen Eigenschaften geschlossen. Zu den Messverfahren im Frequenzbereich gehören Leitungsmethoden. Bei den Leitungsmessverfahren ist der zu untersuchende Stoff Teil einer Hochfrequenzleitung, deren Leitungseigenschaften gemessen werden. Je nach Anwendung sind dies die Reflexions- und/oder die Transmissionseigenschaften. Als Hochfrequenzleitung werden Hohlleiter und Koaxialleitungen eingesetzt.





### 3.2.1 Transmissionsmethoden

Bei den Transmissionsmethoden wird die Probe als Vierpol beschaltet; d.h. sie wird über zwei Eingangsleitungen erregt, und mit zwei Leitungen am Ausgang wird ein Messsignal abgegriffen. Um Störungen zu vermeiden, muss die Probe genau in die Leitung eingepasst werden, und die Abmessungen der Probe sollen etwa ein Viertel der Wellenlänge in der Probe nicht überschreiten. Bei einer anderen Variante werden sowohl die transmittierte als auch die reflektierte Leistung gemessen und daraus auf die relative Dielektrizitätskonstante geschlossen. Die Transmissionsmethoden sind sehr genau, sofern die Probenabmessungen exakt eingehalten werden können.

### 3.2.2 Reflexionsmethoden

Bei den Reflexionsmethoden wird die Probe als Zweipol beschaltet; das Erregungssignal und das Messsignal durchlaufen also die gleiche Leitung. Es wird die von der Substanz reflektierte Leistung der elektromagnetischen Wellen gemessen. Ein spezielles Reflexionsverfahren stellt die Methode der offenen Koaxialleitung dar. Diese Methode basiert auf einer Koaxialleitung, deren "offenes" Ende, der Tastkopf, direkt in Kontakt mit der zu untersuchenden Substanz gebracht wird. Das andere Ende ist an einen Hochfrequenzgenerator und -analysator angeschlossen. Aus dem von der Probe reflektierten Signal werden die Dielektrizitätszahl und Verlustzahl bestimmt. Vorteil dieser Methode ist, dass lediglich eine ebene Probenoberfläche erforderlich ist, auf die der Tastkopf aufgesetzt oder in die er (bei Flüssigkeiten) eingetaucht wird. Aufgrund von einfacher Handhabbarkeit und Probenvorbereitung ist diese Methode für die Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstante gut geeignet.

## 4 Beschreibung der verwendeten Sensoren für die Laborversuche

In den Laborversuchen sollten die Möglichkeiten der Bestimmung von DK und Biodiesel mittels ihrer Dielektrizitätskonstanten getestet und eventuelle Störgrößen wie Temperatur, Verunreinigungen etc. ermittelt werden. Hierzu wurden vier unterschiedliche Sensortypen eingesetzt. Sie werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

### 4.1 Der Agilent-Sensor HP 85070C

Für die Untersuchungen bezüglich Dielektrizitätszahl und Betriebsverhalten eines dielektrischen Sensors wurde ein Messplatz der Firma Agilent (früher Hewlett Packard) verwendet. Die Hauptkomponenten dieses Systems sind der Netzwerkanalysator und der Agilent-Sensor HP 85070C, der das offene Ende der Koaxialleitung darstellt und als Messkopf auf die zu untersuchende Substanz aufgesetzt bzw. bei Flüssigkeiten eingetaucht wird. Der Netzwerkanalysator (HP 5753 ES) arbeitet in einem Frequenzbereich von 300 kHz bis 3 GHz. Der Messplatz ist in der Abbildung 4.1 schematisch dargestellt.

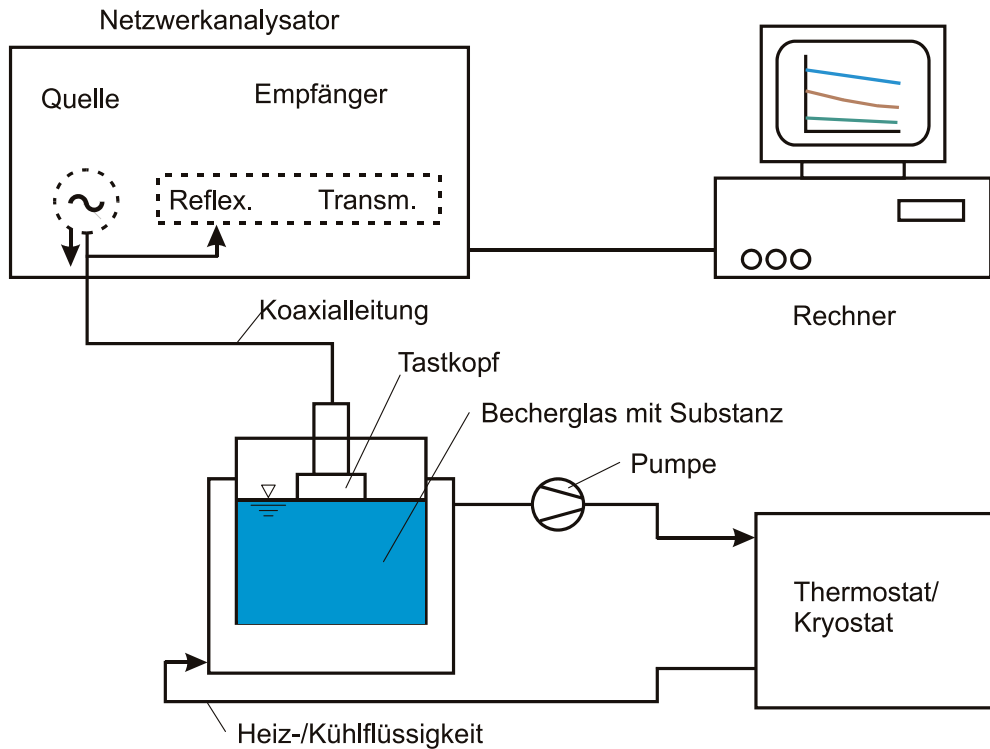


Abbildung 4.1: Messplatz mit dem Netzwerkanalysator

Der Agilent-Sensor HP 85070C (Tastkopf) basiert auf dem Prinzip der Reflexionsmethode (Boughriet et al. 1999). Mit der Auswertesoftware von Hewlett Packard konnte im Frequenzbereich von 0,2 bis 3 GHz die Dielektrizitätskonstanten bestimmt werden. Bei der Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstante wurde von der Annahme ausgegangen, dass die Probe ein halbumendlicher Raum ist. Folglich mussten Mindestabmessungen der Probe eingehalten werden. So durfte der Mindestdurchmesser der Probe nicht kleiner als der Messkopfdurchmesser von 19 mm sein.

Zur Kalibrierung des Systems mussten drei Schritte durchgeführt werden. Zuerst wurde ohne Probe, d. h. an Umgebungsluft gemessen ( $\epsilon_r=1$ ). Dann wurde das offene Ende der Messleitung (Messkopf) mit einem Metallblock kurzgeschlossen, um das Übertragungsverhalten der Messleitung zu ermitteln. Die dritte Messung war in Wasser bei der gewünschten Temperatur durchzuführen ( $\epsilon_r \cong 81$ ). Die genaue Dielektrizitätskonstante ist temperaturabhängig und wird nach Eingabe der Kalibriertemperatur vom Programm automatisch ermittelt. Wegen dieser Kalibrierung ist das Messverfahren nicht für Temperaturen unter 0 °C geeignet. Daher wurde nur in einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 70 °C gemessen wurde.

Bei den Messungen war der Messkopf in die temperierte Flüssigkeit eingetaucht.

In der Abbildung 4.2 sind die Dielektrizitätszahlen  $\epsilon'$  verschiedener RME/DK-Gemische (Winterqualität) über der Frequenz dargestellt. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl für reines RME bzw. reinen DK im Frequenzbereich von 0,2 bis 3,0 GHz.



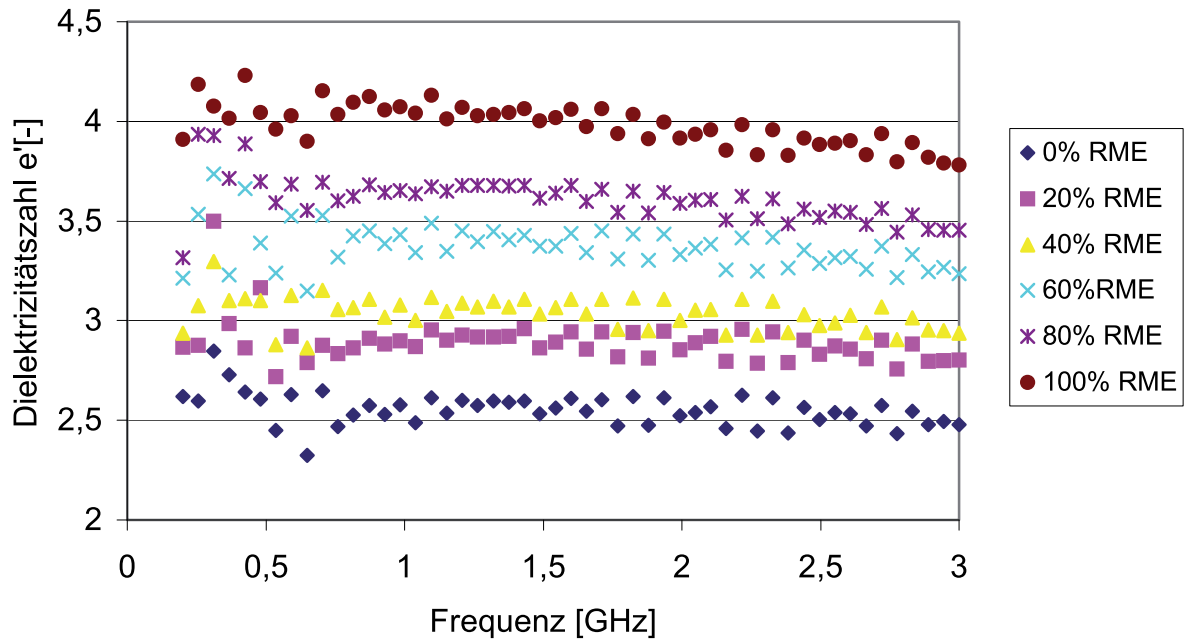


Abbildung 4.2: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von RME/DK-Gemischen (Winterqualität) bei 5 °C

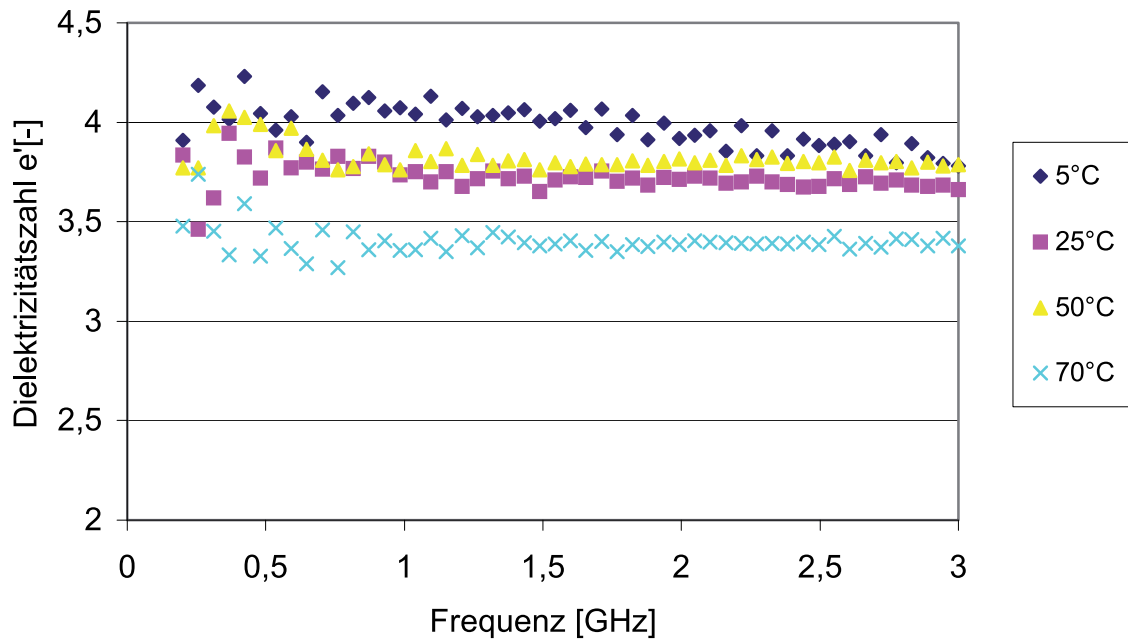


Abbildung 4.3: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei verschiedenen Temperaturen für 100% RME (Winterqualität)

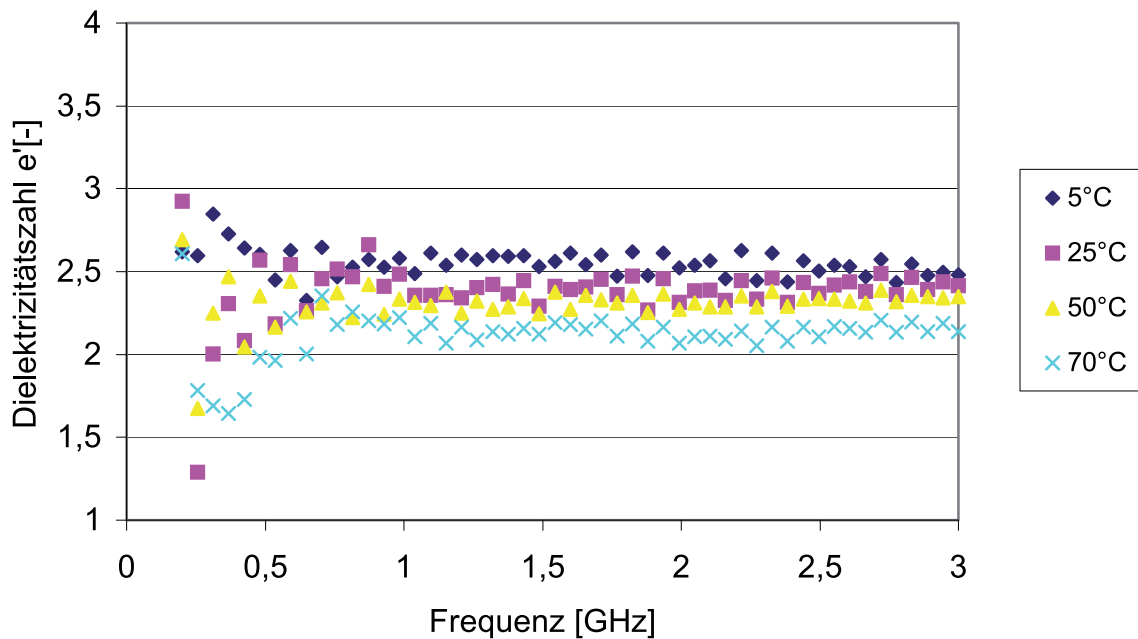


Abbildung 4.4: Frequenzabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl  $e'$  bei verschiedenen Temperaturen für 100% DK (Winterqualität)

Es zeigt sich, dass über diesen Frequenzbereich bei allen Gemischen und Temperaturen das Sensorsignal nahezu konstant bleibt. Es treten jedoch Störungen des Signals auf. Diese sind besonders im Bereich unter 0,8 GHz so stark, dass eine genaue Messung in diesem Bereich nicht mehr möglich war. Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde daher im Ergebnisteil (Kapitel 5) der Wert von 2,0 GHz verwendet.

Im Laufe der aufwändigen Messreihe stellte sich heraus, dass der gewählte Messaufbau stör anfällig war. Schon das berührungslose Umfassen des Koaxialkabels des Sensors beeinflusste das Messergebnis geringfügig. Die Praxis, den Messkopf zu den temperierten Behältern zu bewegen, ergab Fehler im Bereich von bis zu 5%. Zusätzlich war die Kalibrierung eine starke Fehlerquelle, da hierzu der Metallkopf auf den Tastkopf geschraubt werden musste und ein berührungsloses Arbeiten nicht möglich war.

Zur Verbesserung der Messergebnisse wurde versucht, die Dielektrizitätskonstante von reinem DK und RME zu bestimmen, indem Anschlusskabel und Tastkopf unbeweglich in den Messaufbau eingesetzt und die Proben zum Tastkopf gebracht wurden. Am Ende der beiden Messungen wurde nochmals die Dielektrizitätskonstante von Luft bestimmt, die durch die Kalibrierung im gesamten Frequenzbereich 1 betragen sollte. Es zeigten sich jedoch auch hier schon Abweichungen vom definierten Wert. Durch Subtraktion dieser Differenz von den Dielektrizitätskonstanten von DK und RME konnte ein verbessertes Ergebnis erzielt werden (Abbildung 4.5). Auf eine Wiederholung der gesamten Messreihe mit diesem Verfahren wurde aufgrund der von anderen Sensoren vorliegenden Ergebnisse und des sehr hohen Messaufwandes verzichtet.

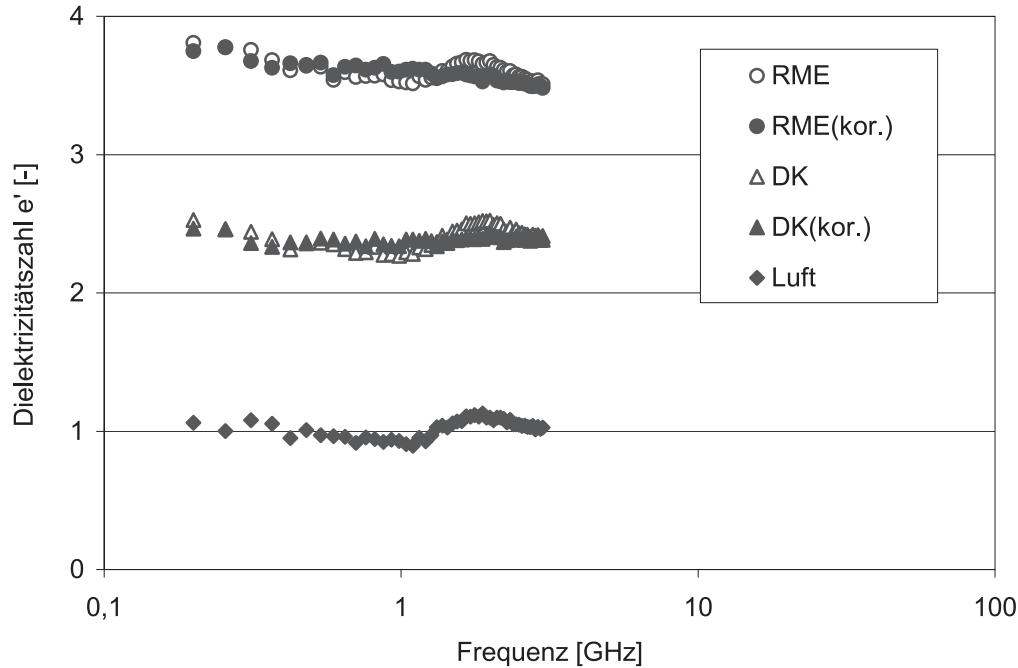


Abbildung 4.5: Gemessene und korrigierte Werte von DK, RME und Luft

Der Agilent-Sensor HP85070C ist für Praxismessungen nicht und für Labormessungen nur eingeschränkt tauglich. Da es jedoch der einzige Sensor ist, mit dem Messungen im GHz-Bereich möglich sind, wurde das Messprogramm auch mit diesem Sensor durchgeführt.

#### 4.2 Die Messzelle Agilent 16452A

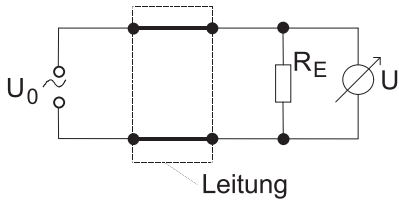
Die Messkopf HP 85070C hat eine sehr kleine Kapazität und ist somit auf hohe Frequenzen abgestimmt. Bei Frequenzen unter 800 MHz wird jedoch die Kapazität zu klein, und die Messungen werden ungenau (Abbildungen 4.2 bis 4.4). Daher muss in diesem Frequenzbereich eine andere Messzelle verwendet werden. Eine auf den Netzwerkanalysator abgestimmte Zelle war nicht erhältlich. Daher musste eine Messzelle eingesetzt werden, die nicht für das System ausgelegt war und für die kein Auswerteprogramm vorlag.

Die Wahl fiel auf die Messzelle Agilent 16452A. Sie wird ebenfalls mit dem Netzwerkanalysator HP 5753 ES betrieben. Im Folgenden werden Aufbau und Auswertung, die selbst entwickelt wurden, detailliert beschrieben.

Der Netzwerkanalysator erzeugt ein Ausgangssignal  $U_0$ , das eine Spannung von 1V und eine Phasenverschiebung von  $\delta = 0$  aufweist, wenn dieses über den internen Endwiderstand ( $R_E = 50 \Omega$ ) abgegriffen wird (Abbildung 4.6). In komplexer Schreibweise wird das Spannungssignal als  $1+0i$  V ausgedrückt. Bei einer Kalibrierung (z.B. bei Längsschluss der Messleitungen) wird das Messsignal, das durch Widerstand, Induktivität und Kapazität der Messleitung entsteht, gemessen und in allen folgenden Messungen von den erhaltenen Messsignalen subtrahiert. Damit ist das Ausgangssignal  $U_{Kal}$  nach der Kalibrierung als

$$U_{Kal} = Z_{Kal} \cdot U_0 = 1 + 0iV \quad (4-0)$$

festgesetzt.



$R_E$ : Interner Widerstand  
 $U_0$ : Ausgangsspannung  
 $U$ : Messspannung

Abbildung 4.6: Schaltbild des Netzwerkanalysators bei Längschluss

#### 4.2.1 Aufbau der Messzelle Agilent 16452A

Abbildung 4.7 zeigt die verwendete Messzelle. Sie besteht aus zwei Kondensatorplatten, die mit einem Abstandshalter auf eine bestimmte Entfernung parallel zueinander ausgerichtet sind. Als Abstände können 0,5, 1 und 2 mm gewählt werden. Die Zelle ist mit einer durchgängigen Metallhülle versehen, so dass sie als abgeschirmter Plattenkondensator angesehen werden kann.

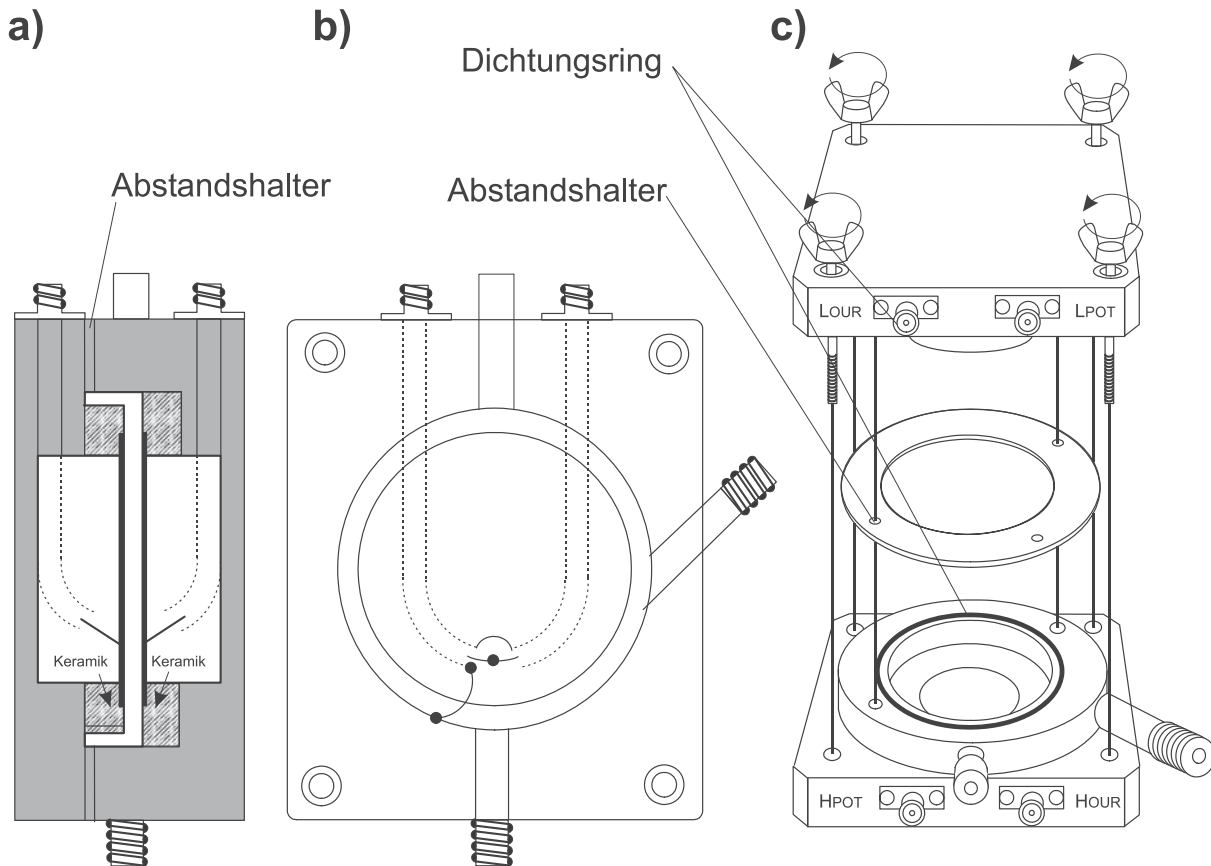


Abbildung 4.7: Messzelle; Längs- (a) und Querschnitt (b) sowie Explosionszeichnung (c),  
 Abmessungen: 85 mm x 85 mm x 37 mm (H x B x T)

Die Zelle kann nun parallel oder in Reihe in die Messleitung eingepasst werden (Abbildung 4.8). Dabei übernimmt ein Leiter als Nullleiter gleichzeitig die Funktion der Abschirmung.

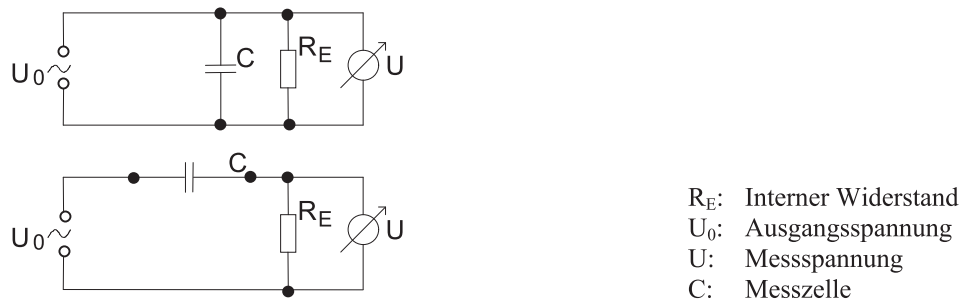


Abbildung 4.8: Beschaltung der Messzelle (oben Parallelschaltung, unten Reihenschaltung)

#### 4.2.2 Messungen mit der Messzelle Agilent 16452A

Da die Messzelle auch ein Teil der Leitung ist, wird sie bei diesem Versuchsaufbau nicht aus der Kalibrierung herausgenommen. Die Kalibrierung erfolgt im Folgenden immer mit eingebauter, luftgefüllter Zelle. Die relative Dielektrizitätskonstante von Luft unterscheidet sich unwesentlich von der des Vakuums und beträgt 1. Das Spannungssignal ergibt sich dann bei den Messungen aus

$$U = \frac{Z}{Z_{Kal}} U_{Kal} \quad (4-1)$$

Dabei ist  $Z_{Kal}$  der komplexe Widerstand der Schaltung bei der Kalibrierung und  $Z$  der komplexe Widerstand bei der Messung.

##### 4.2.2.1 Messungen mit Parallelschaltung

Wird ein Kondensator parallel zum Endwiderstand eingefügt, erniedrigt sich der Gesamtwiderstand der Schaltung nach

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi fC} \quad (4-2)$$

mit  $R_E$ : Endwiderstand  
 $C$ : Kapazität der Messzelle  
 $f$ : Frequenz der Wechselspannung.

Dabei ist  $Z$  um so geringer je höher die Frequenz ist. Bei den hier untersuchten Frequenzbereichen wird der Gesamtwiderstand aus Endwiderstand und Kondensator schnell sehr klein. Dadurch werden andere Widerstände relevant, die bei geringen Frequenzen (<1 kHz) im Vergleich zum Widerstand des Kondensators und zum Endwiderstand sehr klein sind und nicht berücksichtigt werden. Dazu gehören z.B. die Impedanz und Kapazität der Leitungen und die Streukapazitäten der Messzelle. Somit ist hier nicht mehr die Kapazität der Messzelle für das ermittelte Signal ausschlaggebend, sondern weitere Faktoren bestimmen die Eigenschaften der Anordnung, die mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht identifiziert werden kann-

ten. Eine Anpassung des theoretischen Messsignals durch Variation der Kapazität an das gemessene Signal (Abbildung 4.9) gelingt nicht.

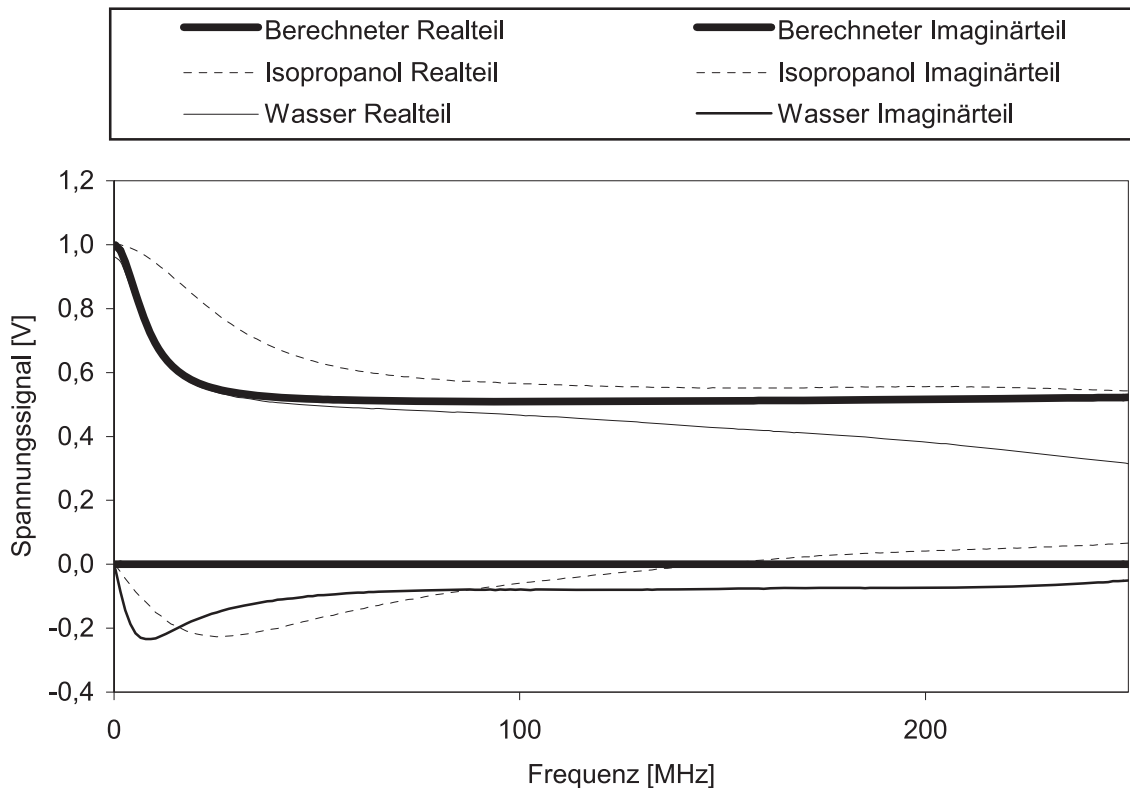
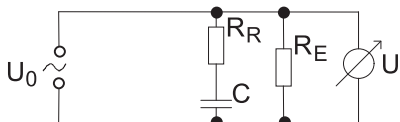


Abbildung 4.9: Berechnete und gemessene Spannungsverläufe

Abhilfe kann ein weiterer ohmscher Widerstand in Reihe zum Kondensator schaffen (Abbildung 4.10). Das erhaltene Signal nähert sich dem theoretischen besser an. Es ist jedoch auch damit nicht möglich, hier eine genaue Übereinstimmung der theoretischen und gemessenen Signale zu bekommen (Abbildung 4.11). Auch die Betrachtung weiterer Induktivitäten und Streukapazitäten durch Leitungen und Messzelle (vergleiche 4.2.2.2) verbessert die Anpassung nicht wesentlich. Eine Erklärung dafür ist, dass der eingefügte Widerstand nicht abgeschirmt ist und die (gebogenen) Leitungen weitere in einem einfachen Modell nicht berechenbare Induktivitäten in die Schaltung einbringen. Somit kann eine Bestimmung der Kapazität des Kondensators und daraus folgend eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Kondensatorfüllung nicht in Parallelschaltung erfolgen.



- $R_R$ : Reihenwiderstand
- $R_E$ : Interner Widerstand
- $U_0$ : Ausgangsspannung
- $U$ : Messspannung
- $C$ : Messzelle

Abbildung 4.10: Ersatzschaltbild der Messzelle in Parallelschaltung mit zusätzlichem Reihenwiderstand

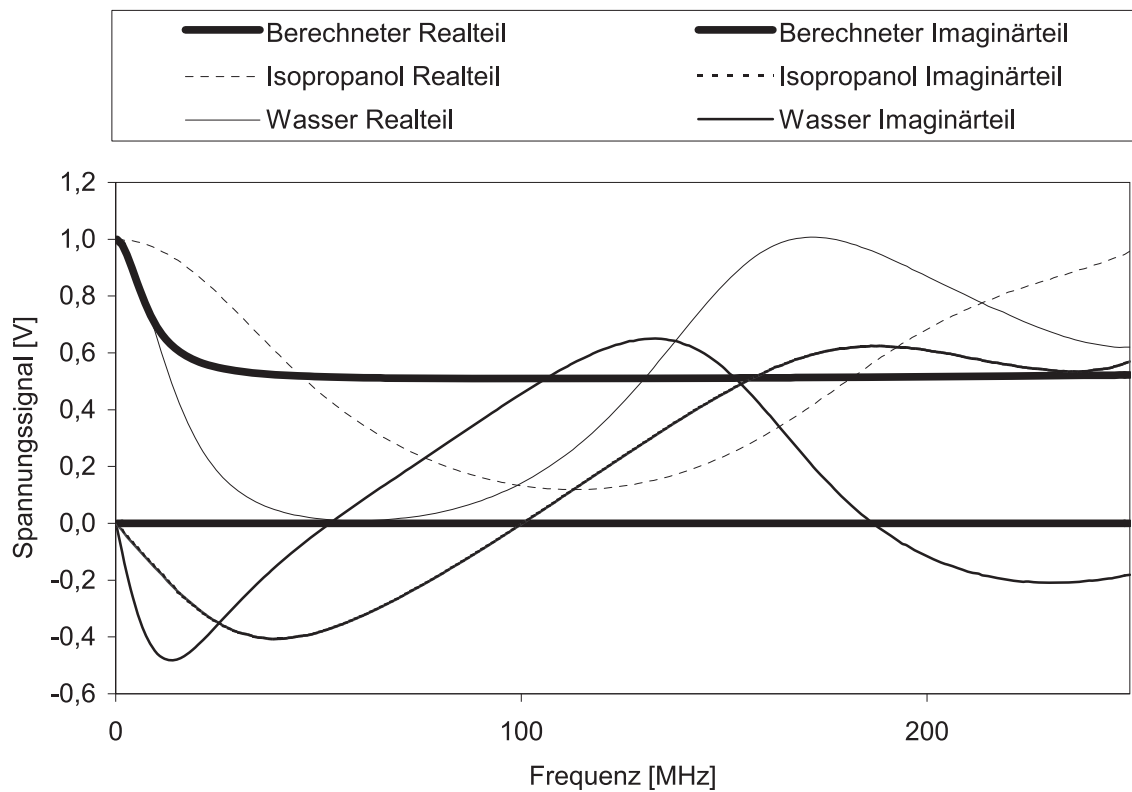
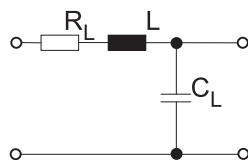


Abbildung 4.11: Berechnete und gemessene Spannungsverläufe mit Reihenwiderstand

#### 4.2.2.2 Messungen mit Reihenschaltung

Auch bei der Reihenschaltung des Kondensators stimmt das ermittelte Signal nicht mit dem theoretisch berechneten überein, wenn man eine ideale Schaltung zu Grunde legt. Hier kann jedoch das Signal angepasst werden, wenn anstatt einer idealen Leitung eine reale Leitung angenommen wird und Streukapazitäten der Zelle sowie die Leitfähigkeit des Mediums (Verlustzahl  $\epsilon''$ ) in der Zelle mit berücksichtigt werden. Das Ersatzschaltbild für eine reale Leitung zeigt Abbildung 4.12. Die möglichen Streukapazitäten der Messzelle sind in Abbildung 4.13 dargestellt.



$R_L$ : Widerstand der Leitung  
 $L$ : Induktivität der Leitung  
 $C_L$ : Kapazität der Leitung

Abbildung 4.12: Ersatzschaltbild einer realen Leitung



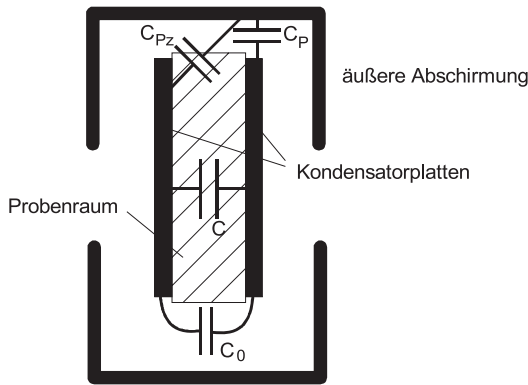
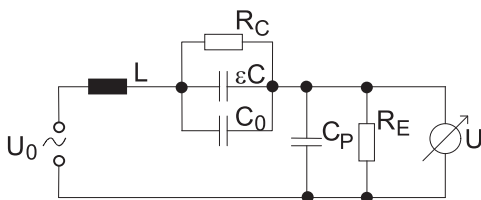


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung und Streukapazitäten der Messzelle

Theoretische Berechnungen zeigten, dass der Widerstand der Leitung  $R_L$  und die Streukapazität im Probenraum  $C_{Pz}$  vernachlässigt werden können. Die Kapazität der Leitung  $C_L$  kann mit der Kapazität der Zelle außerhalb des Probenraums  $C_P$  (parallel zum  $R_E$ ) zu  $C_P$  zusammengefasst werden. Daraus ergibt sich das in Abbildung 4.14 dargestellte Ersatzschaltbild.



- $R_E$ : Interner Widerstand
- $R_C$ : ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- $U_0$ : Ausgangsspannung
- $U$ : Messspannung
- $C$ : Kapazität der Messzelle im Probenraum
- $C_0$ : Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu  $C$
- $C_P$ : Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu  $R_E$
- $L$ : Induktivität der Leitung

Abbildung 4.14: Ersatzschaltbild der realen Messzelle in Reihenschaltung

Damit ergibt sich für den Gesamtaufbau der Widerstand  $Z$  zu

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + i2\pi f (C_0 + \epsilon C)} \quad (4-3)$$

- $R_E$ : Interner Widerstand
- $R_C$ : ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- $C$ : Kapazität der Messzelle im Probenraum
- $C_0$ : Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu  $C$
- $C_P$ : Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu  $R_E$
- $L$ : Induktivität der Leitung
- $f$ : Frequenz der Wechselspannung



Das Messsignal ergibt sich dann aus (4-1) und (4-3)

$$U = \frac{\frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{i2\pi f (C_0 + C)}}{\frac{1}{\frac{1}{R_E} + i2\pi f C_P} + i2\pi f L + \frac{1}{\frac{1}{R_C} + i2\pi f (C_0 + \varepsilon C)}} U_{Kal} \quad (4-4)$$

Nach Separation von Realteil und Imaginärteil ergibt sich mit (4-0)

$$U_{Real} = \frac{\left( \frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right)}{\omega^2 (C_0 + C)^2} \cdot \frac{a \cdot g - b \cdot d}{g^2 + d^2} U_{Kal} \quad (4-5)$$

$$U_{Imag} = \frac{\left( \frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right)}{\omega^2 (C_0 + C)^2} \cdot \frac{a \cdot d - b \cdot g}{g^2 + d^2} U_{Kal} \quad (4-6)$$

mit

$$\omega = 2\pi f, \quad a = \frac{\omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2}{R_E}, \quad g = \frac{\frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2}{R_E} + \frac{\frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2}{R_C},$$

$$b = -\omega C_P \omega^2 (C_0 + C)^2 + \omega L \omega^2 (C_0 + C)^2 \left( \frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) - \omega (C_0 + C) \left( \frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) \text{ und}$$

$$d = -\omega C_P \left( \frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right) + \omega L \left( \frac{1}{R_C^2} + \omega^2 (C_0 + \varepsilon C)^2 \right) \left( \frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right) - \omega (C_0 + \varepsilon C) \left( \frac{1}{R_E^2} + \omega^2 C_P^2 \right)$$

- R<sub>E</sub>: Interner Widerstand
- R<sub>C</sub>: ohmscher Widerstand des Mediums im Kondensator
- U<sub>0</sub>: Ausgangsspannung
- U: Messspannung
- U<sub>Real</sub>: Realteil der Messspannung
- U<sub>Imag</sub>: Imaginärteil der Messspannung
- C: Kapazität der Messzelle im Probenraum
- C<sub>0</sub>: Kapazität der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu C
- C<sub>P</sub>: Kapazität der Leitung und der Messzelle außerhalb des Probenraums parallel zu R<sub>E</sub>
- L: Induktivität der Leitung
- f: Frequenz der Wechselspannung

Damit ist eine ausreichende Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal möglich. Es wurden noch weitere Berechnungen anderer Ersatzschaltbilder durchgeführt. Oben wurde aber nur die bestmögliche Anpassung ausführlich beschrieben. Die Abbildungen 4.15 und 4.16 zeigen die Anpassung von  $C$ ,  $C_0$ ,  $L$  und  $R_C$  mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms.  $C_P$  blieb bei diesen Abbildungen aufgrund des höheren Rechenaufwandes unberücksichtigt.

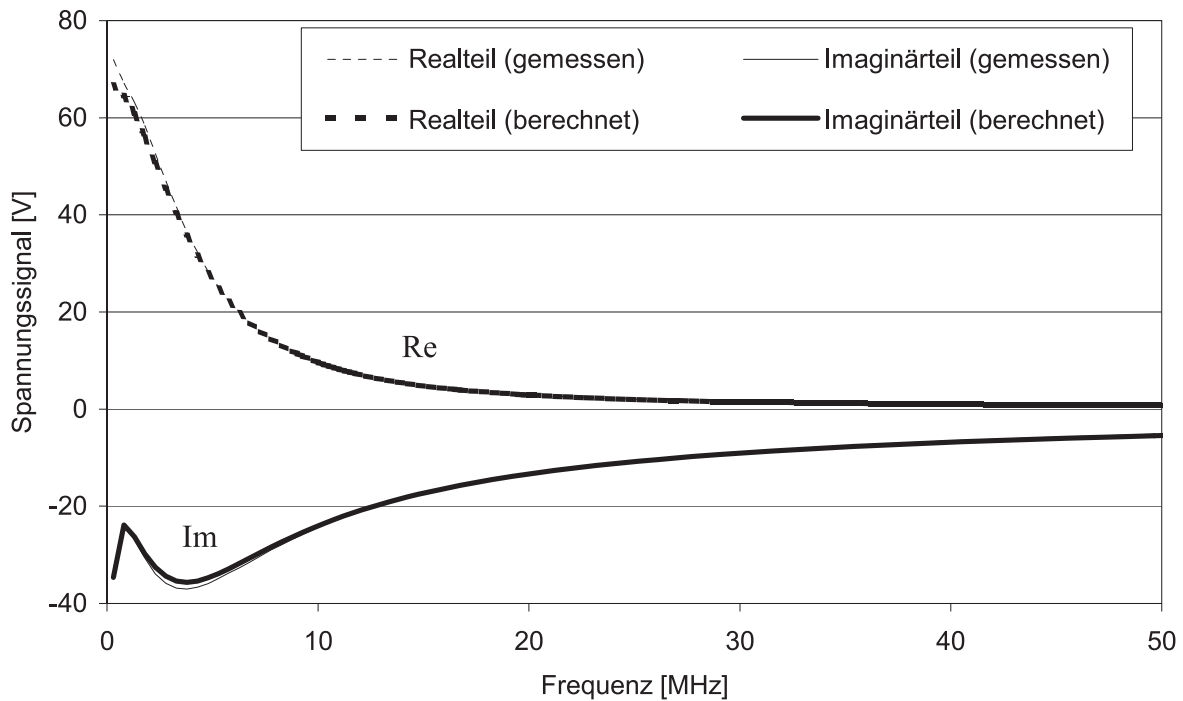


Abbildung 4.15: Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal für Wasser

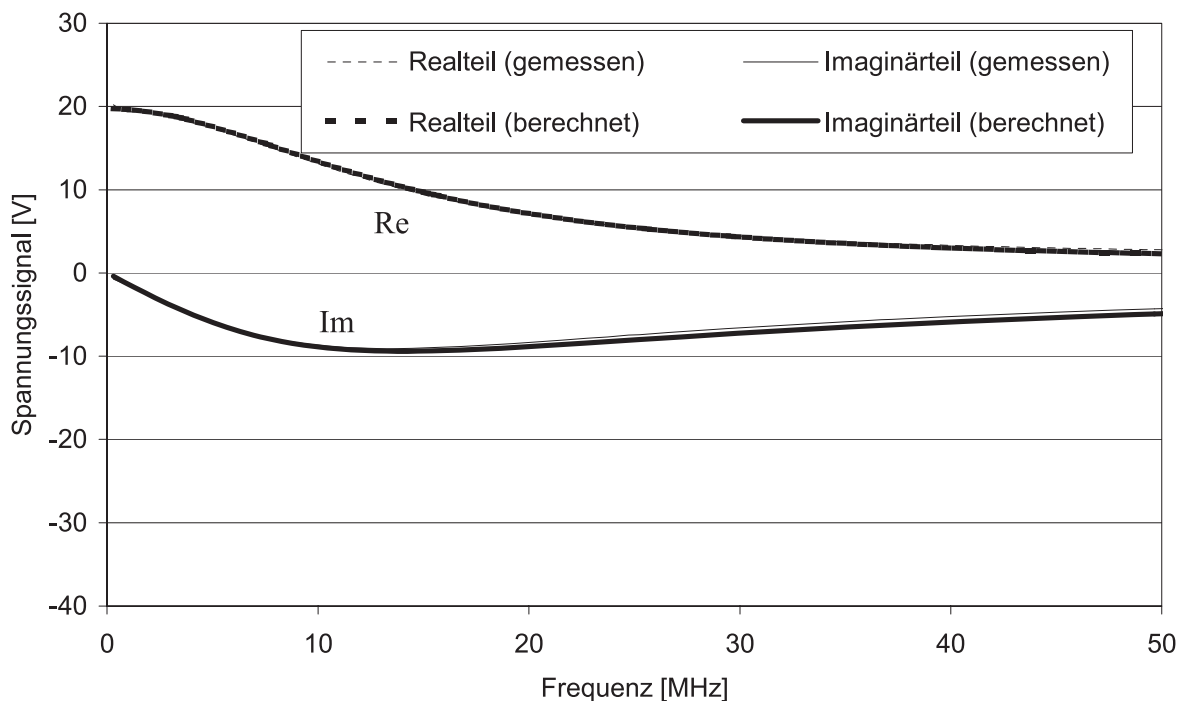


Abbildung 4.16: Anpassung des berechneten Signals an das Messsignal für Isopropanol



#### 4.2.3 Kalibrierung und Bestimmung der Dielektrizitätskonstante

Die Kalibrierung erfolgt über den gesamten Frequenzbereich von 0,3 bis 250 MHz mit 100 Datenpunkten. Derselbe Frequenzbereich muss dann auch bei der Messung benutzt werden. Eine interne Kalibrierung, bei der der Realteil auf 1 V und der Imaginärteil auf 0 V gesetzt werden, erfolgt mit der luftgefüllten Messzelle. Danach wird Wasser bzw. Isopropanol in die Zelle gefüllt und das Messsignal aufgenommen.

Die Größen  $C$ ,  $C_0$ ,  $C_P$ ,  $L$ ,  $\varepsilon_{\text{Isopropanol}}$ ,  $R_{C,\text{Wasser}}$  und  $R_{C,\text{Isopropanol}}$  werden so angepasst, dass die aus (4-5) und (4-6) berechneten Signale mit den gemessenen Signalen übereinstimmen. Dies wird mit Hilfe eines Programms numerisch errechnet, indem der Fehler

$$F = (\text{Re}(U_{W,\text{ber}} - U_{W,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{W,\text{ber}} - U_{W,\text{mes}}))^2 + (\text{Re}(U_{I,\text{ber}} - U_{I,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{I,\text{ber}} - U_{I,\text{mes}}))^2 \quad (4-7)$$

mit Index

- w: Wasser
- i: Isopropanol
- ber: berechneter Wert
- mes: gemessener Wert

minimiert wird.

Die Dielektrizitätszahl von Wasser ist für einen großen Temperaturbereich in der Literatur dokumentiert und wird für die jeweilige Temperatur eingesetzt. Für Isopropanol wurden hingegen keine verlässlichen Angaben gefunden, die für die hier verwendeten Temperaturen gültig sind. Die gefundenen Literaturwerte liegen zwischen 19 und 22 (D'Ans und Lax 1949, D'Ans und Lax 1992; Weast 1972; Boughriet et al. 1999). Daher wird die Dielektrizitätszahl angepasst und dient als eine Kontrolle für die Güte der Identifikation der Parameter. Ein Wert, der von 20 um mehr als 5 abweicht, zeigt eindeutig eine fehlerhafte Kalibrierung an.

Die Messung von Proben mit unbekannter Dielektrizitätskonstante erfolgt analog zur Kalibrierung. Hier sind jedoch nur  $\varepsilon_{\text{Probe}}$  und  $R_{C,\text{Probe}}$  unbekannt. Alle anderen Größen werden aus dem Ergebnis der Kalibrierung genommen. Der zu minimierende Fehler ergibt sich dann aus

$$F = (\text{Re}(U_{P,\text{ber}} - U_{P,\text{mes}}))^2 + (\text{Im}(U_{P,\text{ber}} - U_{P,\text{mes}}))^2 \quad (4-8)$$

mit Index

- p: Probe
- ber: berechneter Wert
- mes: gemessener Wert.

Die Kalibrierung und Auswertungen einiger DK/RME-Mischungen wurden auch mit kleineren Frequenzbereichen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei dieser Zelle vor allem die niedrigen Frequenzen wichtig für die Genauigkeit der Versuche sind. Bei allen hier aufgeführten Ergebnissen wird daher immer der gesamte Frequenzbereich der Auswertung zu Grunde gelegt.

### 4.3 Der Öl-Sensor

Der dritte Sensor, der hinsichtlich der Eignung zur Detektion des Mischungsverhältnisses von RME und Dieselkraftstoff untersucht wurde, war ein von der Volkswagen AG bereitgestellter Prototyp eines Motorölsensors. Ursprünglich war dieser Sensor konzipiert worden, um den Verschleiß des Motoröles in Verbrennungsmotoren anzuzeigen. Der Sensor ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

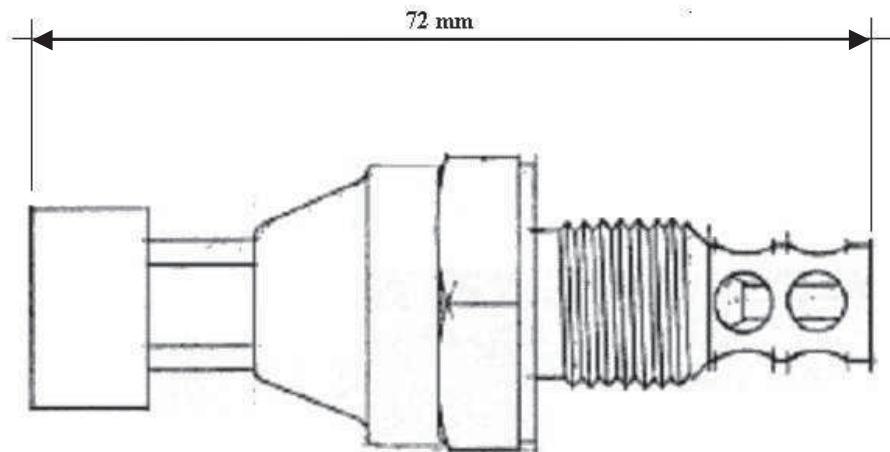


Abbildung 4.17: Der Öl-Sensor

Der Sensor ist als Einschraubteil ausgeführt. Kopf, Gewinde und Sensorhülse sowie die Mittelelektrode sind aus Edelstahl gefertigt. Der hintere Teil, das Steckergehäuse, besteht aus Kunststoff. Beide Hälften sind durch eine Vergussmasse untrennbar verbunden. Der Öl-Sensor arbeitet mit der Grundfrequenz von 14,54 kHz und mit einer Versorgungsspannung von 5 Volt. Die eigentliche Messzelle wird aus dem coaxialen System der Mittelelektrode und dem mehrfach gelochten Außenmantel gebildet. Die Mittelelektrode ist nicht ganz bis zu dem ebenfalls gelochten Boden geführt und hat somit zu allen Seiten gleichen Abstand. Bei dieser Anordnung deutet alles auf eine Kapazitätsmessung im Zeitbereich hin, wobei das Medium (RME, DK) das Dielektrikum bildet. Für die Untersuchungen mit dem Öl-Sensor wurde ein Prinzipprüfstand entwickelt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus dem Netzgerät, dem Öl-Sensor, den zu untersuchenden Proben und dem Kryostaten. Während der Messung wird der Sensor direkt in Kontakt mit der zu untersuchenden Substanz gebracht, indem er in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Vor der eigentlichen Messung findet keine Kalibrierung statt. Diese ist auch nicht vorgesehen, da der Sensor ein fertig aufbereitetes Ausgangssignal im Bereich  $0 < U_{\text{mess}} < 5V$  liefert. Das Auswertprinzip des periodischen nicht sinusförmigen Sensorsignals (vgl. Abbildung 4.18) ist nicht bekannt.

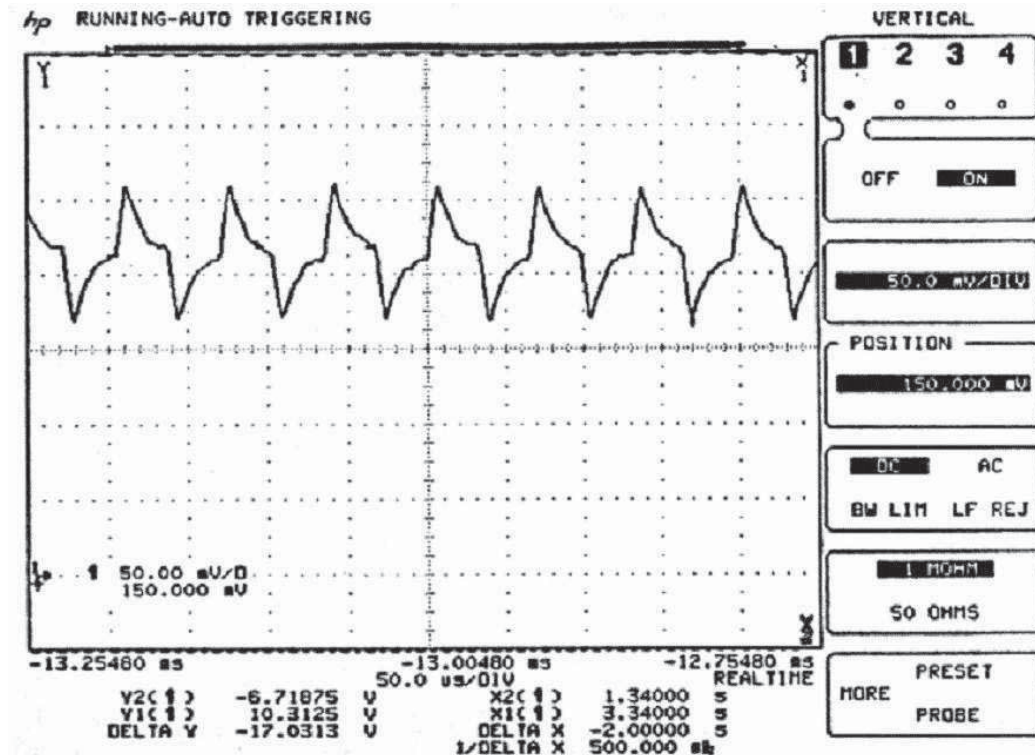


Abbildung 4.18: Zeitverlauf des Signals an der Mittelelektrode

Man kann jedoch davon ausgehen, dass eine Auswertung im Zeitbereich erfolgt, da unterschiedliche Phasen (Erregung, Messung, Normierung) erkennbar sind. Eine genaue Auswertung und Deutung des Messsignals erweist sich als schwierig, da die Kapazität der erforderlichen Messleitung bereits erheblich größer ist als diejenige des Messgutes, so dass jede externe Messung zu einer erheblichen Verfälschung des Signalverlaufs und damit des angezeigten Wertes führt.

Bei der Messung zeigen sich ein linearer Anstieg über den RME-Anteil und reproduzierbare Werte. Jedoch liegt bei tiefen Temperaturen und hohem RME-Anteil die gemessene Stoffeigenschaft außerhalb des Bereiches, für den der Sensor ausgelegt wurde. Daraus ergibt sich in diesem Gemischbereich ein unveränderliches Signal, das der maximalen Ausgangsspannung entspricht.

Eine Messung, bei der der Öl-Sensor für längere Zeit in der gleichen Probe belassen wurde, zeigte eine kontinuierliche Abnahme des Messwertes (Abbildung 4.19). Dies führte zu der Vermutung, dass sich das Betriebsverhalten des Sensors durch eigene Wärmeentwicklung ändert. Daher wurden weitere Messungen durchgeführt, bei denen der Sensor bereits 2 Stunden vor der eigentlichen Messung eingeschaltet wurde; ein solches Ergebnis zeigt Abbildung 4.20.

Wie die Abbildungen 4.19 und 4.20 zeigen, ist nach etwa 2,5 Stunden in beiden Fällen das Messsignal um ca. 0,03 V kleiner. Darum ist davon auszugehen, dass die Betriebsdauer des Sensors sich nicht auf die kontinuierliche Abnahme der Messwerte auswirkt.

Es wurde jedoch festgestellt, dass das *Netzgerät* eine verfälschende Rolle spielte, da dessen Spannung mit der Zeit geringfügig abnahm. Diese mangelnde Spannungskonstanz des Netzgeräts war letztlich die Ursache der zeitlich kontinuierlichen Abnahme des Messsignals und trug somit auch zu Abweichungen bei den Messergebnissen bei. Allerdings ist hier auf die hohe Auflösung der Ordinatenachsen der Abbildungen 4.19 und 4.20 hinzuweisen. Die Abweichung durch diesen Fehler beträgt etwas über 1 % bei der Berechnung der Gemisch-





zusammensetzung. Bei weiteren Messungen wurde auf eine regelmäßige Überprüfung der Ausgangsspannung des Netzgerätes besonders geachtet. Für den Einsatz im Kraftfahrzeug ist auf eine konstante Spannungsversorgung, unabhängig von Schwankungen des Bordnetzes, besonderer Wert zu legen.

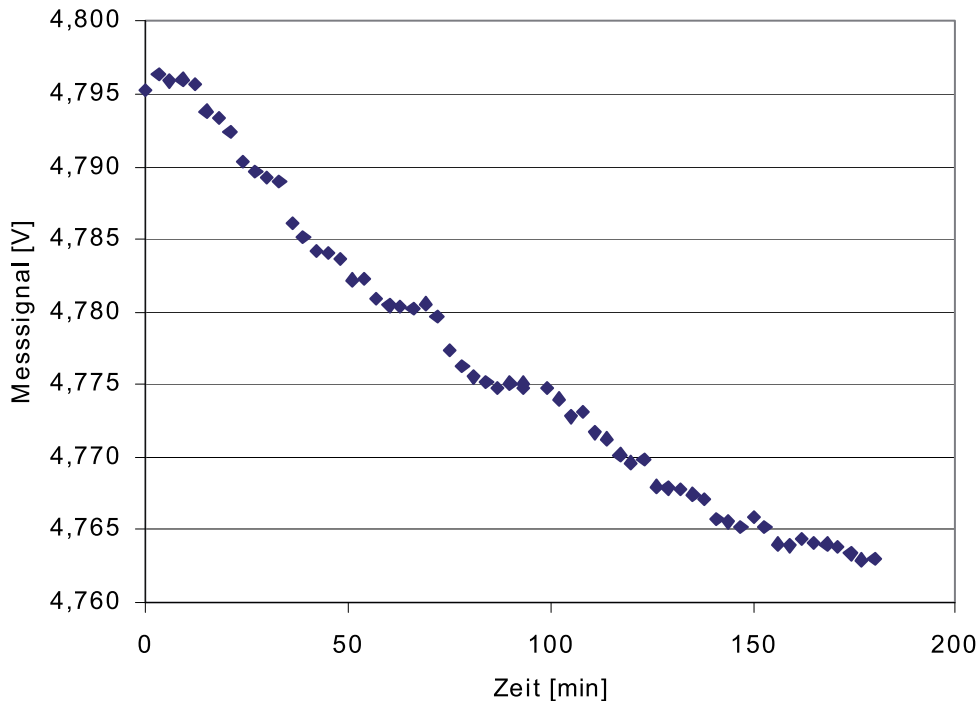


Abbildung 4.19: Gemessenes Signal in Volt für RME bei 25 °C eines zur Zeit  $t = 0$  eingeschalteten Öl-Sensors

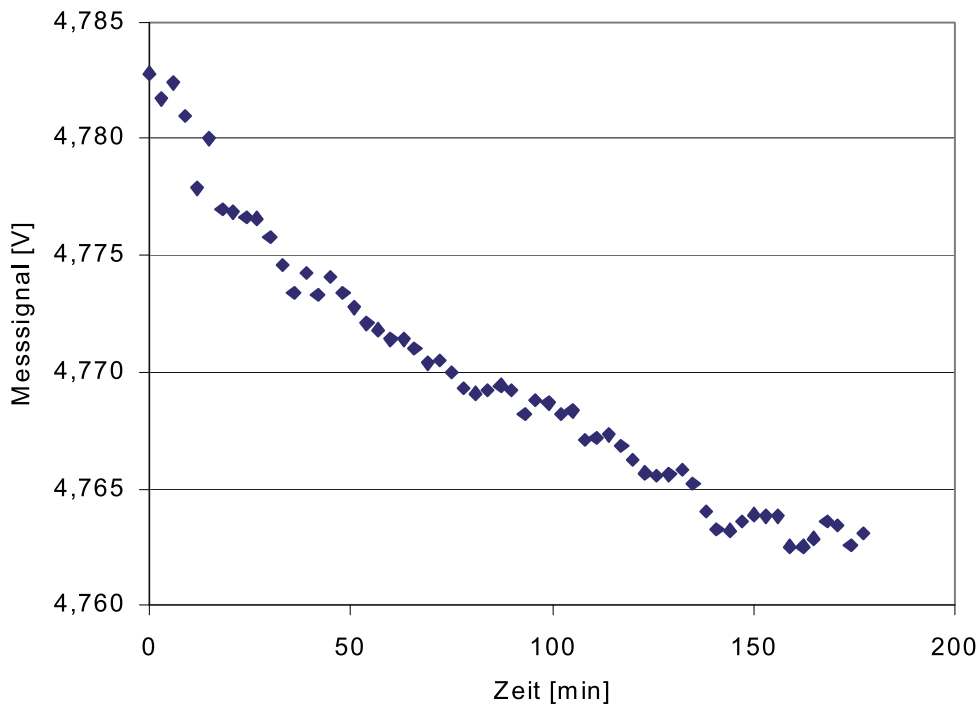


Abbildung 4.20: Gemessenes Signal in Volt für RME bei 5 °C eines 2 Stunden vor der Messung in Betrieb genommenen Öl-Sensors





#### 4.4 Der Holland-Sensor

Der vierte benutzte Sensor gehört zu den sog. Frequency Domain (FD)-Sensoren, die entwickelt wurden, um über die relative Dielektrizitätszahl des Bodens den Bodenwassergehalt zu bestimmen (Paul 2000; Hilhorst 1997). Bei den Sensoren wirkt die Kombination aus Boden und Elektroden als Kondensator, der mit einer hochfrequenten Schwingung beaufschlagt wird. Der im Rahmen des Projekts verwendete Holland-Sensor ist fest auf 20 MHz eingestellt. Mit diesem Sensor, der die Probe als Dielektrikum zwischen den Elektroden hat, kann durch Messung der komplexen Impedanz der Realteil von  $\varepsilon_r$  bestimmt werden. In der Abbildung 4.21 ist der Holland-Sensor dargestellt.

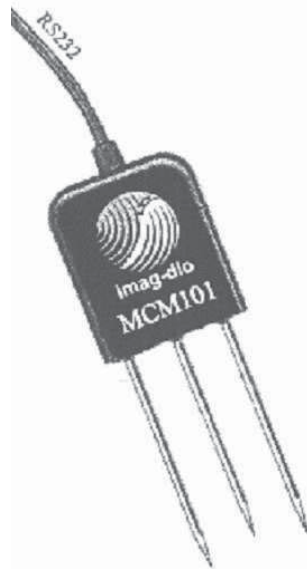


Abbildung 4.21: Der Holland-Sensor

Dieser Sensor besteht aus einem Elektronikopf, in dem mit ASICs (Application Specified Integrated Circuits) eine Signalwandlung durchgeführt wird, sowie drei Elektroden mit spitz zulaufenden Stäben von ca. 60 mm Länge. Die Anordnung der im Durchmesser 3 mm starken Stäbe mit ca. 15 mm Abstand entspricht ungefähr dem Prinzip einer koaxialen Transmissionsleitung. Die ASICs sind mit Hartpolyurethan vergossen. Innerhalb der kundenspezifischen Schaltung wird mit einem Vektor-Voltmeter die übertragene Spannung der Elektroden gemessen. Eine Signalwandlung formt den Messwert in einen seriellen Datensatz mit RS 232-Format um, der dann von einem Mikroprozessor oder einem PC direkt ausgewertet werden kann.

Prinzipiell liefert der Sensor den Realteil von  $\varepsilon_r$  und die Leitfähigkeit – letztere allerdings in einem Bereich, der für Messungen in Öl ungeeignet ist.

Bei dem Sensor ergab sich das Problem, dass die Vergussmasse gegen RME nicht beständig war. Deshalb wurde eine ca. 10 mm dicke PVC-Scheibe mit drei Bohrungen über die Sensorelektroden geschoben. Der Sensor wurden dann bis zur Hälfte dieser Scheibe in die Probe eingetaucht. Da durch diesen Aufbau die Elektroden nicht vollständig von der Probe umgeben waren, setzen sich die ermittelten Ergebnisse aus der Dielektrizitätskonstante der Probe und den Dielektrizitätskonstanten von Luft und PVC zusammen. Eine Umrechnung des Ergebnisses auf die tatsächliche Dielektrizitätskonstante erfolgte nicht, da für die im Rahmen des Projektes durchgeführten Messungen die Bestimmung der relativen Änderung der Signale ausreichend erschien.

## 5 Messergebnisse und Diskussion

Die hier beschriebenen Messungen am Prinzipprüfstand sollen grundlegende Fragen zum dielektrischen Verhalten von DK/RME-Kraftstoffgemischen klären. Die Schwerpunkte der Untersuchungen waren:

- die Dielektrizitätszahl von Kraftstoffgemischen,
- der Einfluss von Verunreinigungen und Additiven,
- der Einfluss der Temperatur,
- das Betriebsverhalten der dielektrischen Sensoren.

Die verwendeten Sensoren wurden im vorangegangenen Kapitel beschrieben; sie werden im Folgenden als

- Agilent-Messzelle,
- Agilent-Sensor,
- Öl-Sensor und
- Holland-Sensor

bezeichnet. Aufgrund der Bauart der Sensoren konnte nicht immer das gesamte Messprogramm mit jedem Sensor durchgeführt werden. Insbesondere bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt eignen sich die Agilent-Systeme nicht, da sie mit Wasser kalibriert werden. Weil die Verlustzahl  $e''$  bei allen Messungen vernachlässigbar klein war, wird sie nicht weiter dargestellt und diskutiert.

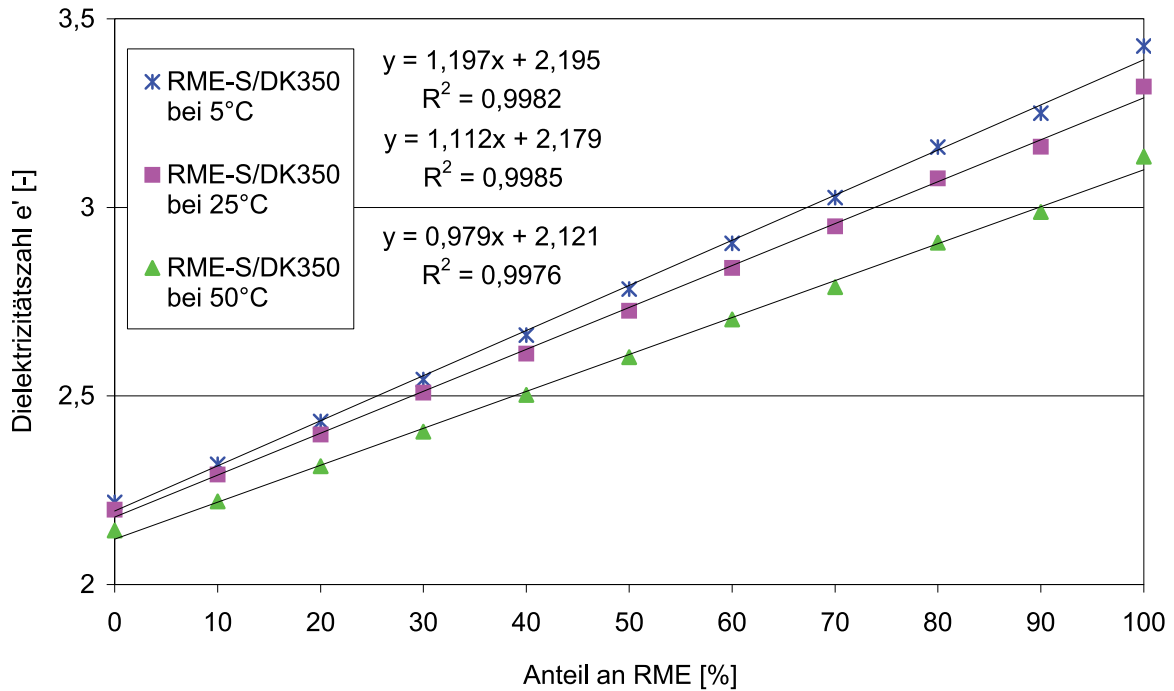
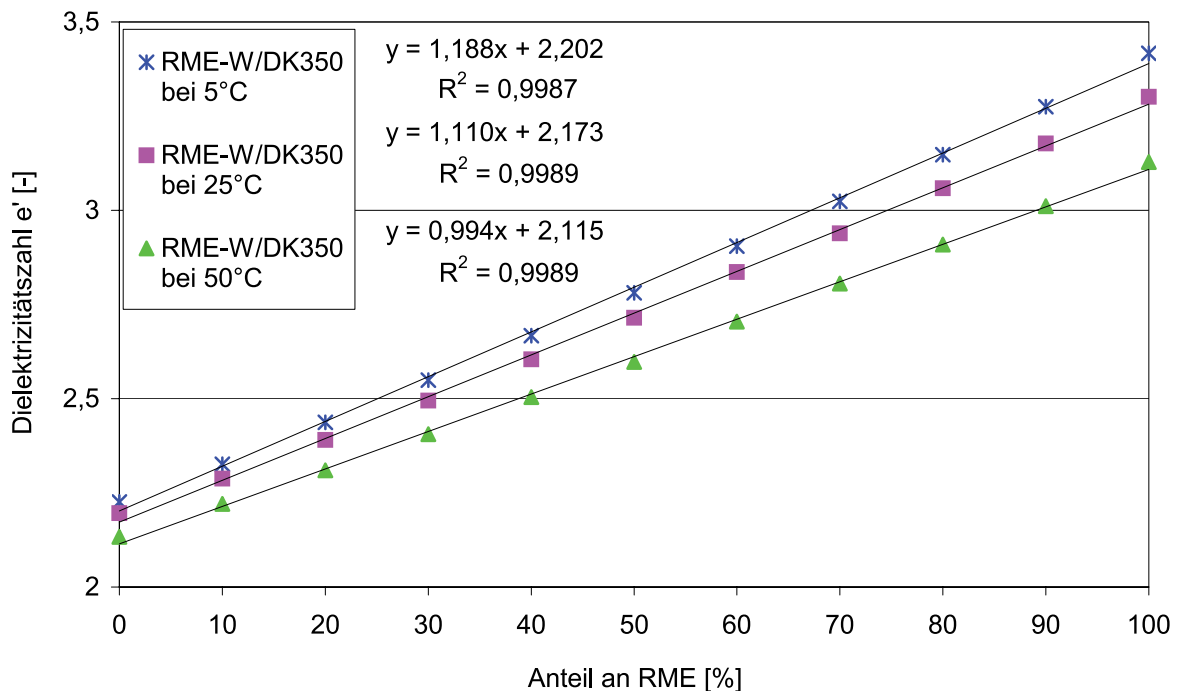
### 5.1 Messung von DK/RME-Mischungen

Es wurden Gemische von DK und RME (Sommer- und Winterqualität) in 10%-igen bzw. 5%-igen Abstufungen hergestellt und jeweils die Dielektrizitätszahlen bestimmt. Der verwendete DK war handelsüblicher DK aus dem Jahr 2000, d.h. mit einem Schwefelgehalt von maximal 350 ppm. Er wird im Folgenden als DK<sub>350</sub> beschrieben.

Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die mit der Agilent-Messzelle ermittelten Dielektrizitätszahlen.

Es zeigt sich, dass die Messwerte einen stetigen Anstieg über dem Mischungsverhältnis aufweisen. So ist eine Anpassung einer linearen Ausgleichsgeraden sehr gut möglich. Deren Verlauf und Bestimmtheitsmaß  $R^2$  sind in den Abbildungen mit dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Messwerte der reinen Kraftstoffe immer oberhalb dieser Trendlinie liegen, während die Messwerte der Gemische im Bereich von 30 % bis 70 % RME unterhalb dieser Trendlinie liegen. Daraus ergibt sich, dass eine Anpassung mit einer Parabel bessere Ergebnisse liefert. Jedoch ist der Effekt der Nichtlinearität so klein, dass er bei der Bestimmung der Gemischzusammensetzung eine Abweichung von 2% nicht überschreitet und dass auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass er auf Fehler bei der Probenherstellung bzw. bei der Messung zurückzuführen ist. Daher wird nicht weiter auf diesen Effekt eingegangen.

Der Unterschied zwischen Sommer- und Winterqualität ist sehr gering und kann durch die Genauigkeit der Messung bedingt sein (vgl. Abbildungen 5.9 bis 5.11).

Abbildung 5.1: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemische (Agilent-Messzelle)Abbildung 5.2: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für RME<sub>Winterqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemische (Agilent-Messzelle)

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die mit dem Agilent-Sensor bestimmten Dielektrizitätszahlen bei 25 °C und 50 °C.

Bei 50 °C liegen die Dielektrizitätszahlen für die Sommerqualitäten bis zur Konzentration von 20% RME um bis zu 0,2 höher. Bei höherem RME-Anteil sind die Dielektrizitätszahlen jedoch unter denen der Winterqualität. Es ist außerdem zu sehen, dass im vorliegenden Fall eine Unterscheidung zwischen RME/DK-Gemischen (Sommerqualität) von 20% bis 60% RME-



Anteil nicht möglich ist. Die Messwerte der Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bleiben bei diesen Konzentrationen fast konstant. Erst bei RME-Gehalten von über etwa 70% steigen die Werte wieder an. Der größte Unterschied zwischen Sommer- und Winterqualitäten ergab sich jedoch bei 25 °C (Abbildung 5.4). Hierbei liegen alle Messwerte für Mischungen in Sommerqualität über den entsprechenden Gemischen für Winterqualität. Die Dielektrizitätszahl für die Winterqualität zeigt bei beiden Temperaturen ein monoton mit dem RME-Gehalt ansteigendes Verhalten, so dass eine Detektion von Gemischen aufgrund der Messwerte möglich ist.

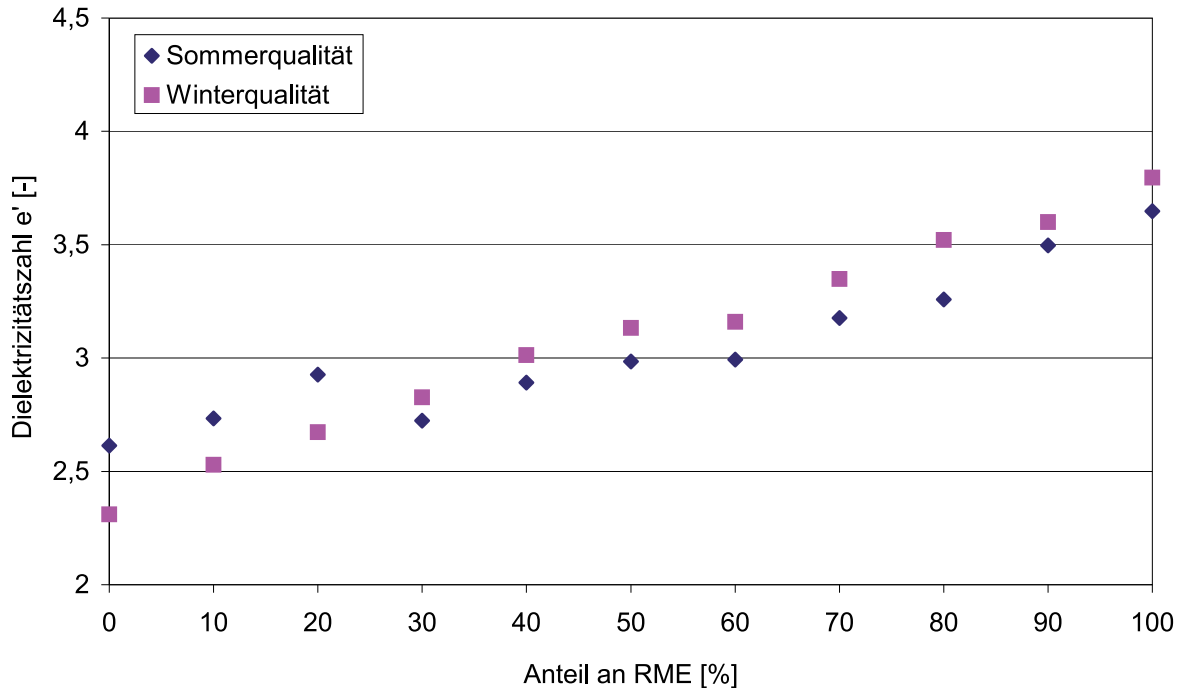


Abbildung 5.3: Messergebnisse zur Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz für RME/DK<sub>350</sub>-Gemische bei 50°C (Agilent-Sensor, vgl. erläuternden Text)

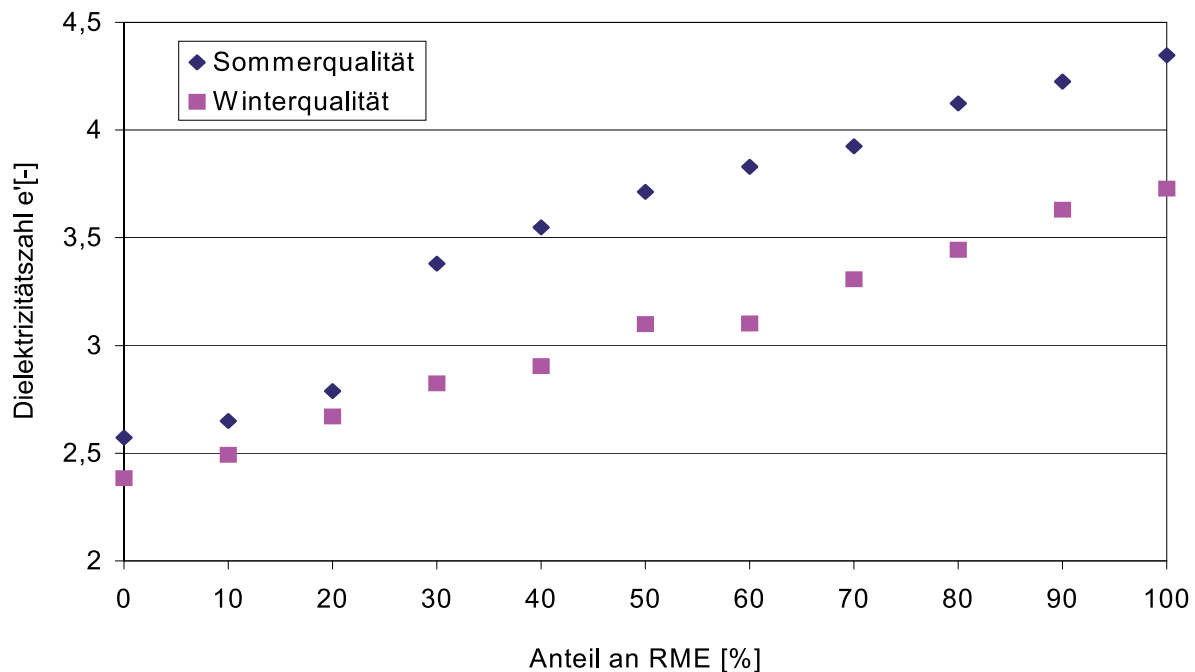


Abbildung 5.4: Messergebnisse zur Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz für RME/DK<sub>350</sub>-Gemische bei 25°C (Agilent-Sensor, vgl. erläuternden Text)



Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich der Sensor auf Änderungen der Umgebungsbedingungen reagiert. Die Sprünge entstanden durch einen zeitlichen Abstand der Messungen (der Kryostat konnte nicht alle Proben gleichzeitig temperieren) und damit einhergehend durch eine Änderung in der Führung des Koaxialkabels.

Die Messungen lassen sich daher nicht absolut interpretieren, sondern geben im Fall der Sommerqualität die Ergebnisse zweier Messreihen mit unterschiedlichen Umgebungsbedingungen an.

Die Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen die Messergebnisse für Kraftstoffmischungen aus RME und DK<sub>350</sub> bei Sommer- bzw. bei Winterqualität für den Öl-Sensor.

Beide Diagramme zeigen einen ähnlichen Verlauf. Es lässt sich erkennen, dass bei steigendem RME-Gehalt in der Mischung der Messwert fast linear zunimmt. Bei Konzentrationen von über 80% RME in Sommerqualität und den Temperaturen von 5 °C, 25 °C und 50 °C erreicht das Messsignal einen Sättigungswert; bei höheren Konzentrationen an RME ergeben sich keine Veränderungen am Messsignal mehr, da der Messwert sich bereits am höchsten Signalwert befindet (Abbildung 5.5). Es ist deswegen unmöglich, bei diesen Temperaturen eine Detektion im Bereich von 80% bis 100% RME vorzunehmen. Lediglich bei 70 °C wird der maximale Messwert erst mit 100% RME erreicht, so dass hier volle Linearität über den gesamten Mischungsbereich vorliegt.

Bei RME/DK-Gemischen in Winterqualität wird die gleiche Tendenz bei -15 °C schon ab ca. 75% RME sichtbar, während die Ergebnisse für die höheren Temperaturen weitgehend denjenigen mit Sommerqualität entsprechen (Abbildung 5.6).

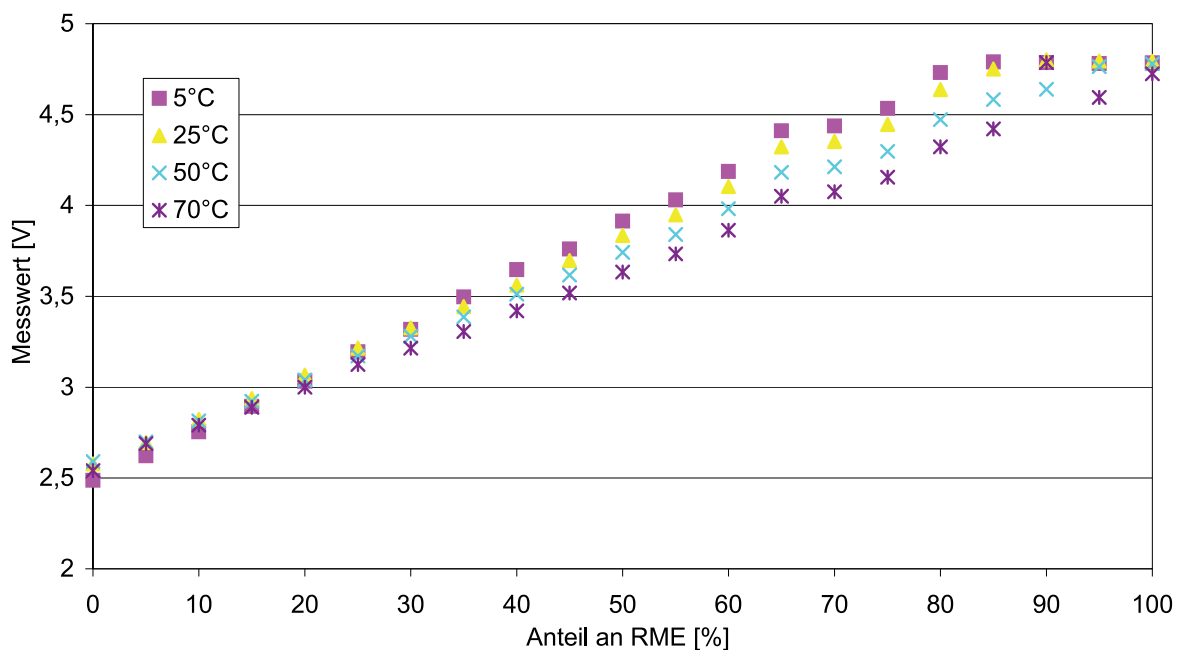


Abbildung 5.5: Gemessenes Signal in Volt bei RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

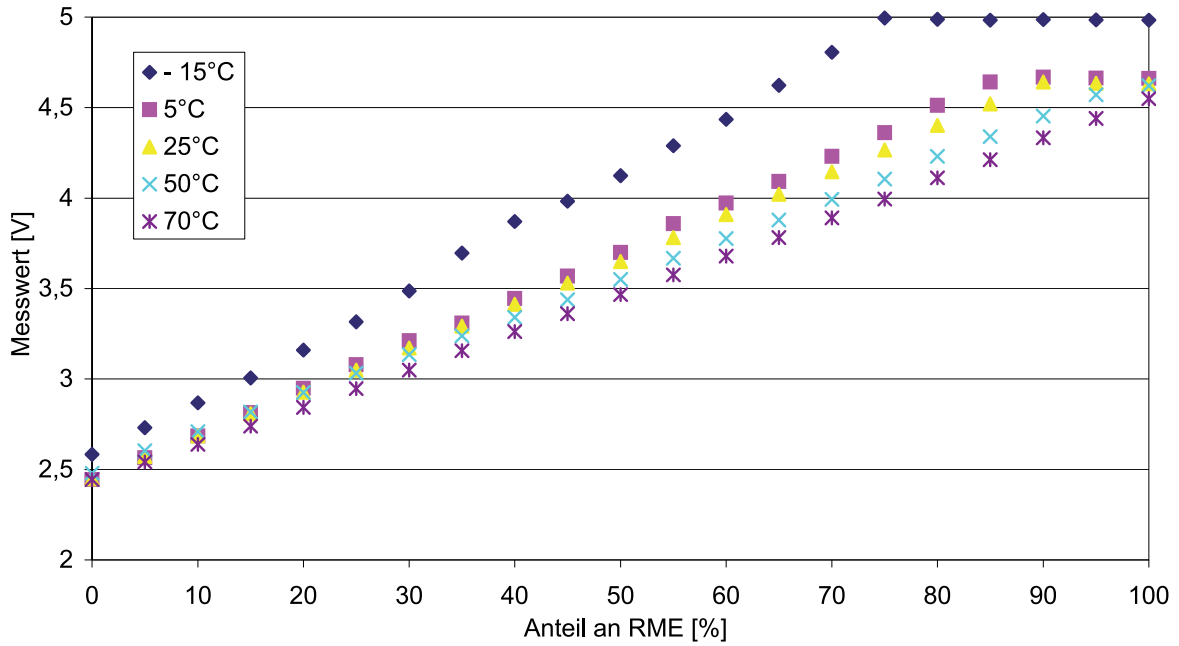


Abbildung 5.6: Gemessenes Signal in Volt bei RME<sub>Winterqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

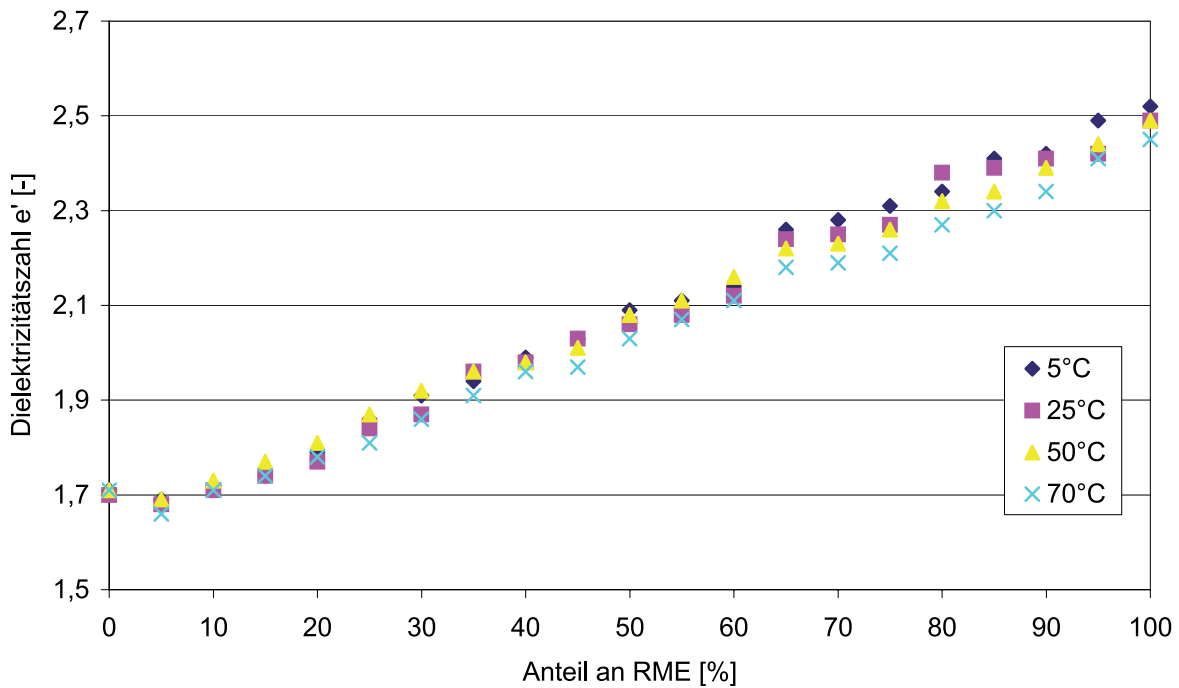


Abbildung 5.7: Dielektrizitätszahl  $e'$  von RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

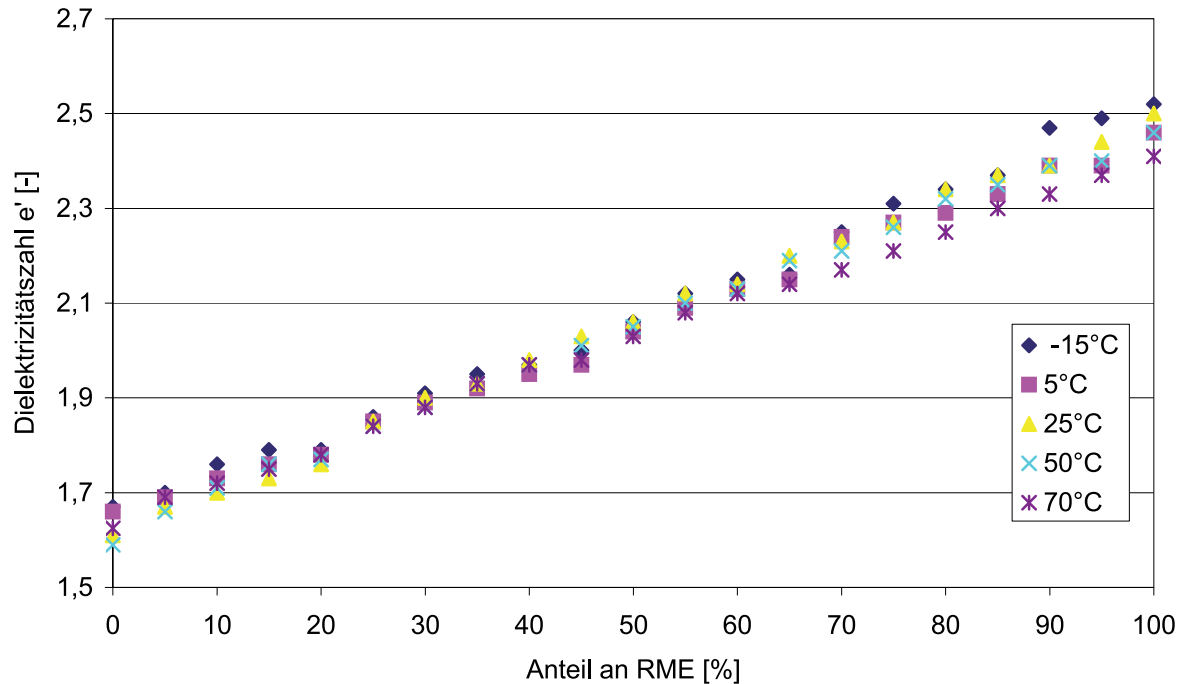


Abbildung 5.8: Dielektrizitätszahl  $e'$  von RME<sub>Winterqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen, dass die mit dem Holland-Sensor ermittelten Dielektrizitätszahlen  $e'$  sowohl für RME/DK-Gemische in Winter- als auch in Sommerqualität nahezu die gleichen Werte aufweisen. Die Dielektrizitätszahl  $e'$  steigt fast linear mit zunehmendem RME-Anteil. Der Temperatureinfluss auf das Ergebnis ist gering und nur bei Mischungen über 60% RME erkennbar. Die Ursache dieser geringen Temperaturabhängigkeit ist nicht ersichtlich. Allerdings zeigten die Versuche mit dem in der FAL entworfenen Biodiesel-Sensor, dass bestimmte Kunststoff-Materialien einen Temperaturgang aufweisen, der dem von DK und RME entgegen wirkt und somit eine interne Kompensation des Temperaturgangs der beiden Kraftstoffe bewirkt. Durch den Messaufbau sind die angegebenen Werte der Dielektrizitätszahlen geringer als bei den Agilent-Aufbauten und spiegeln nicht die realen Werte wider.

Im Vergleich der Sensoren liefert die Agilent-Messzelle die genauesten Ergebnisse. Hier ist eine sehr gute lineare Veränderung der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis festzustellen. Auch zeigt sich hier der Einfluss der Temperatur. Mit den anderen Sensoren wird dieser lineare Trend bestätigt. Jedoch nimmt die Messgenauigkeit in der Folge Öl-Sensor, Holland-Sensor und Agilent-Sensor ab.



## 5.2 Dielektrizitätszahl $\epsilon'$ bei $DK_{50}$ , $DK_{10}$ und Additivierung

In Zukunft ist mit neuen fossilen Kraftstoffen zu rechnen, die einen sehr geringen Schwefelgehalt und wenig Aromaten enthalten. Solche Kraftstoffe sind z.B. der im Oktober 2001 eingeführte DK mit maximal 50 ppm Schwefelanteil (Euro-DK) und ein DK mit maximal 10 ppm Schwefelanteil (City-DK). Sie werden im Folgenden mit  $DK_{50}$  und  $DK_{10}$  bezeichnet.

Ebenfalls werden Additive zur Winterisierung bzw. zur Verbesserung des Abbrands von Partikelfiltern eingesetzt. Als Additive wurden Leitfähigkeitsverbesserer (Costelan bzw. BASF-Additiv) verwendet. Mit diesen Additiven können bestehende Aufladungen organischer Flüssigkeiten abgebaut und deren Neuentstehung meist verhindert werden.

Der Einfluss dieser Kraftstoffe bzw. Additive wird in den Abbildungen 5.9 bis 5.22 bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt. Es wurden jeweils die reinen Kraftstoffe und Mischungen von 33% und 66% gemessen.

Bei der Agilent-Messzelle zeigt sich kein Einfluss von  $DK_{50}$  und  $DK_{10}$  und der Additive auf die Dielektrizitätskonstante. Die Messpunkte liegen so dicht, dass sie in den Abbildungen 5.9 bis 5.11 nicht auseinander gehalten werden können, und passen sich gut in die 10% Mischungen von  $DK_{350}$  und RME (Winter- und Sommerqualität) ein.

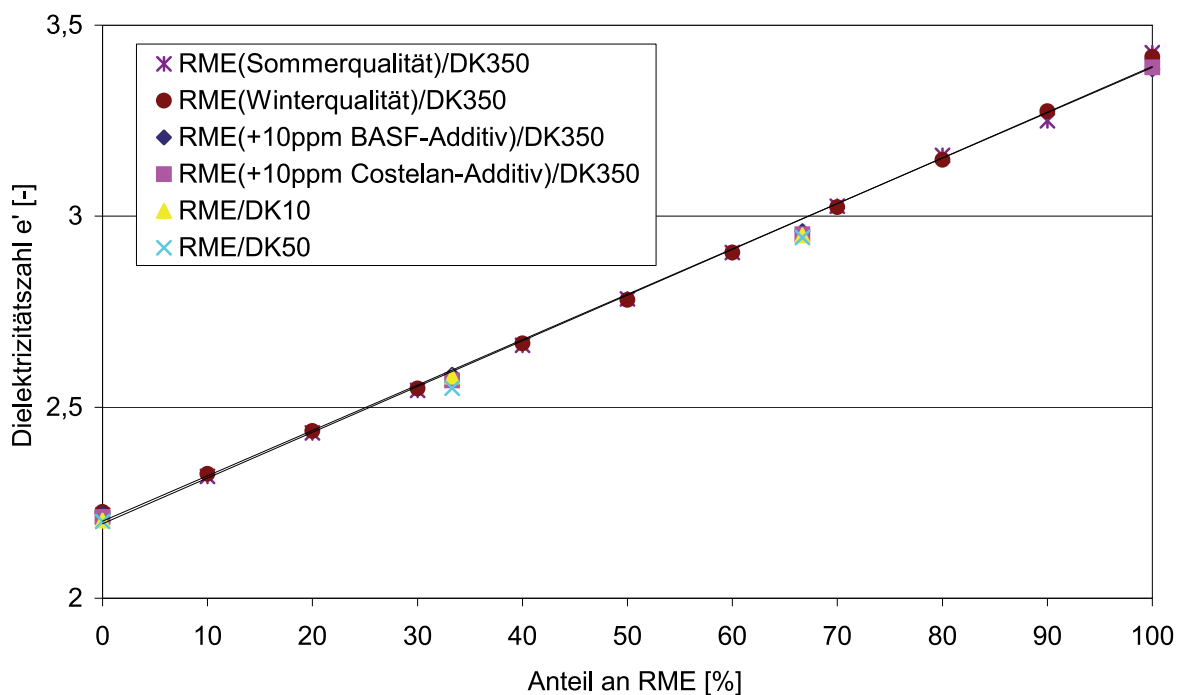


Abbildung 5.9: Mischungen von  $DK_{10}$  und  $DK_{50}$  mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen  $5^{\circ}\text{C}$  (Agilent-Messzelle).

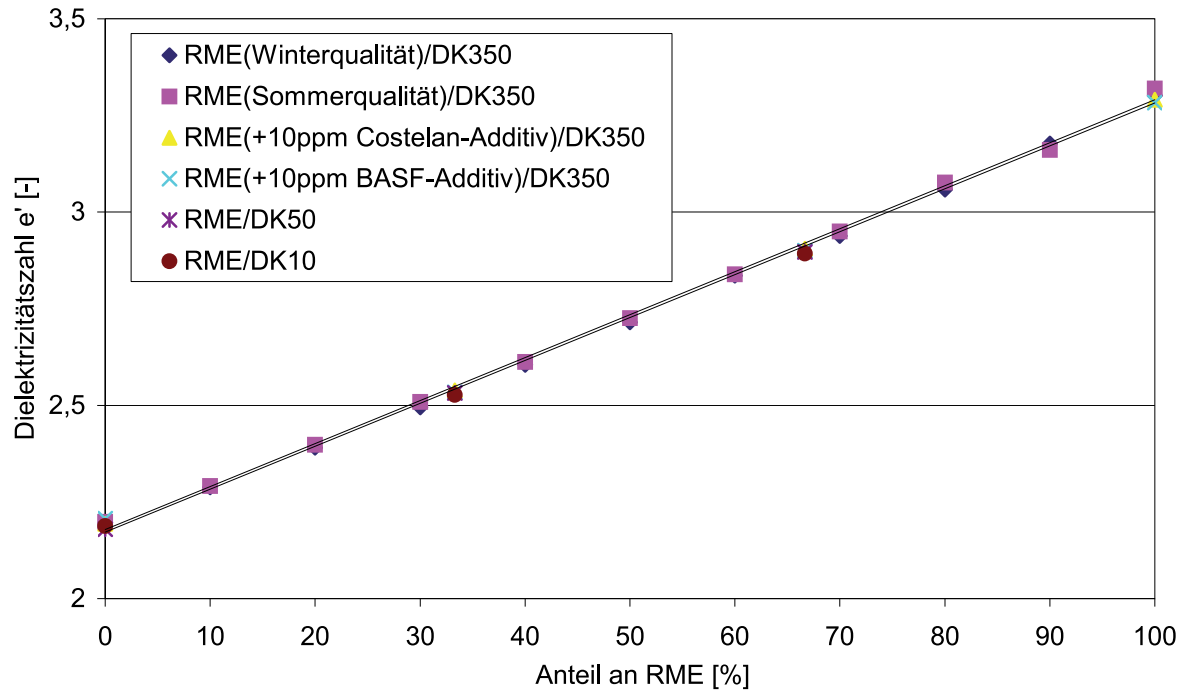


Abbildung 5.10: Mischungen von DK<sub>10</sub> und DK<sub>50</sub> mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von DK<sub>350</sub> mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 25°C (Agilent-Messzelle)

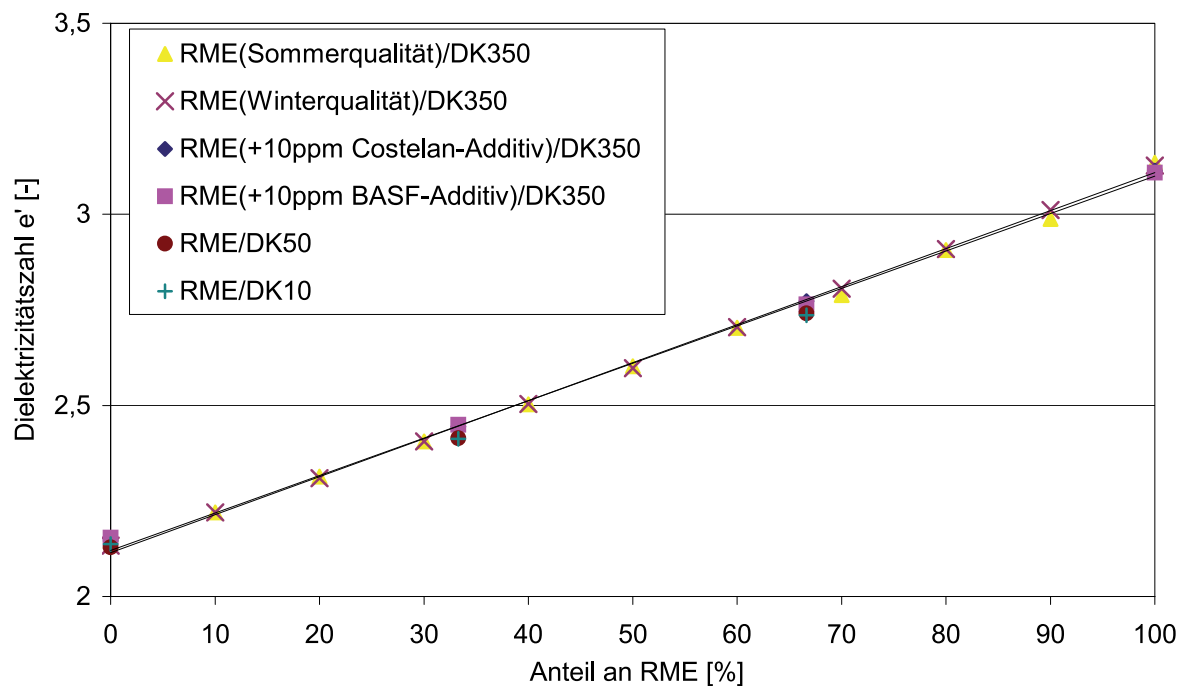


Abbildung 5.11: Mischungen von DK<sub>10</sub> und DK<sub>50</sub> mit RME sowie Mischungen mit additiviertem RME. Zum Vergleich Mischungen von DK<sub>350</sub> mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 50°C (Agilent-Messzelle).

Die Agilent-Sensor-Ergebnisse für DK<sub>10</sub>- und DK<sub>50</sub>-Mischungen sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 zusammengestellt.



Bei 5 °C und 25 °C sind die Dielektrizitätszahlen  $\epsilon'$  für reinen DK<sub>10</sub> durchschnittlich um 0,2 kleiner als für reinen DK<sub>50</sub>. Bei 50 °C gibt es praktisch keinen Unterschied. Bei 70 °C liegen die gemessenen Werte für DK<sub>10</sub> dagegen um 0,3 über denjenigen für DK<sub>50</sub>. Diese Abweichungen liegen jedoch in den Genauigkeitsgrenzen des Messverfahrens.

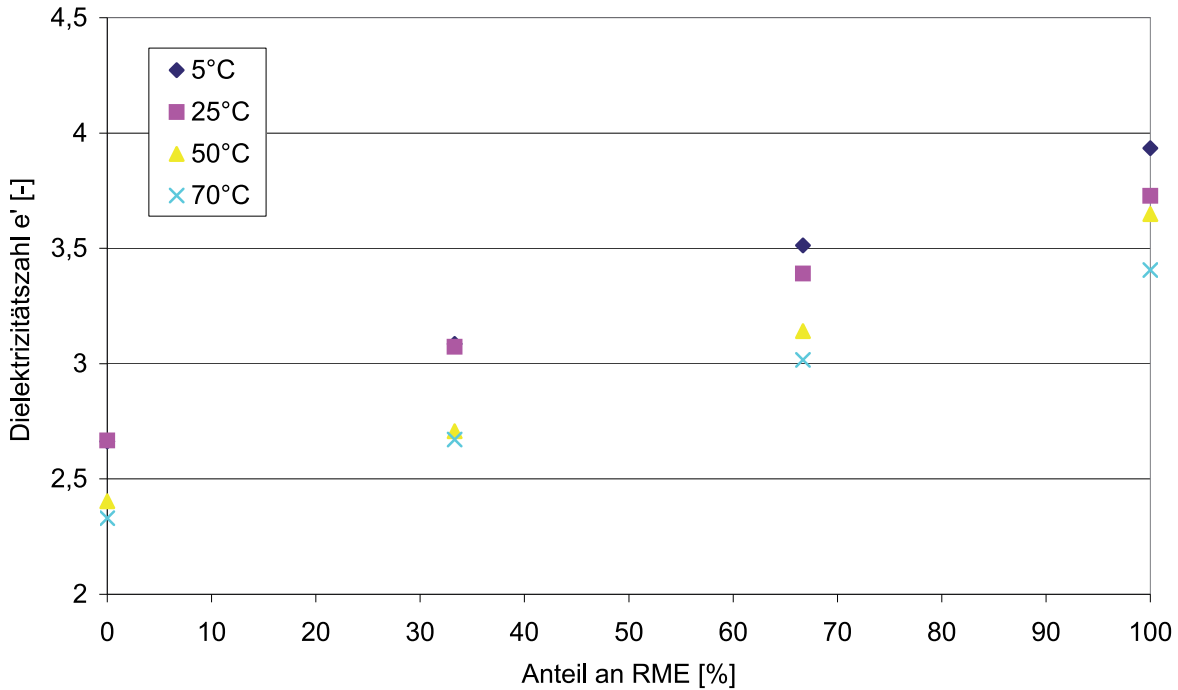


Abbildung 5.12: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz für RME<sub>Winterqualität</sub>/DK<sub>50</sub>-Gemischen und verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

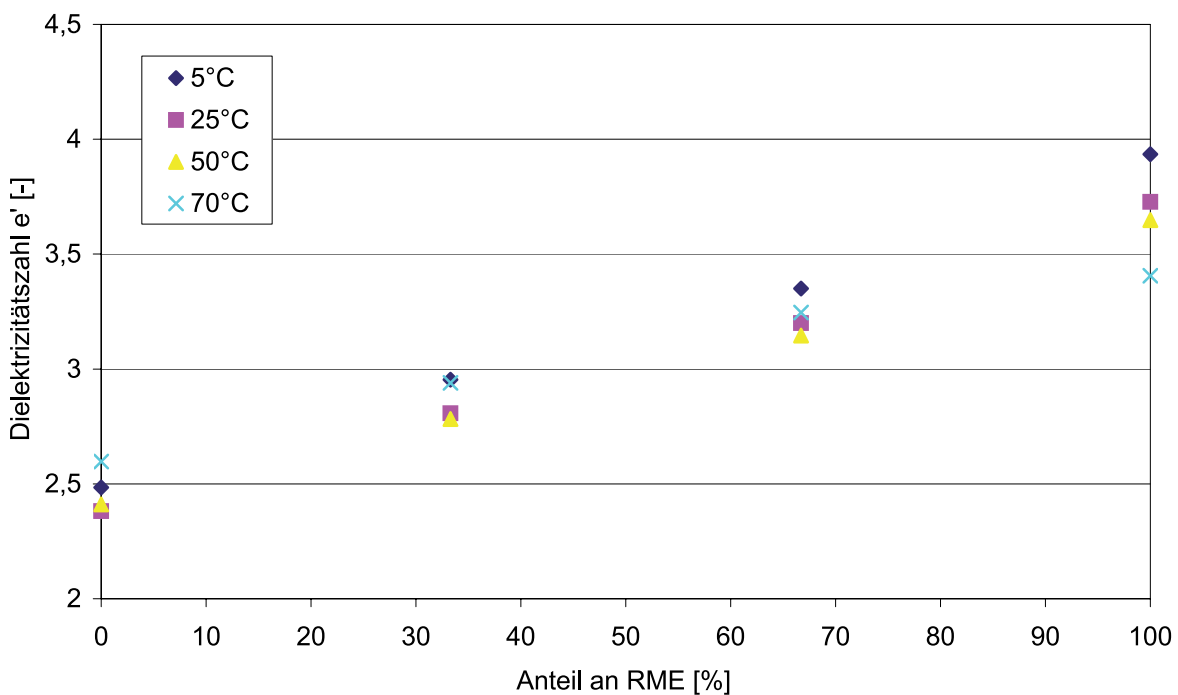


Abbildung 5.13: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz für RME<sub>Winterqualität</sub>/DK<sub>10</sub>-Gemischen und verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)



Es wurden mit dem Agilent-Sensor auch die Dielektrizitätszahlen für RME/DK-Gemische mit Additiven im Temperaturbereich zwischen 25° und 70°C bestimmt. Wie in den Abbildungen 5.14 und 5.15 zu erkennen ist, zeigen die dielektrischen Eigenschaften dieser Mischungen bei den Temperaturen von 50 °C und 70 °C vergleichbares Verhalten. Bei 25 °C liegen die Messwerte bei Zugabe von Costelan für den gesamten Mischungsbereich deutlich (um 0,4 bis 0,5) über den Werten, die mit den höheren Temperaturen gemessen wurden. Zugabe von BASF-Additiv bewirkt bei DK einen geringen Abfall von  $\epsilon'$  bei 25 °C gegenüber den Messwerten bei höheren Temperaturen, bei RME hingegen einen Anstieg um 0,3. Dazwischen ergibt sich eine in guter Näherung linear verlaufende Interpolationskurve.

Die große Änderung bei Costelan muss jedoch auf Messfehler zurückzuführen sein. Die anderen drei Sensoren zeigen diese Änderung der Dielektrizitätszahl nicht an. Daher wird hier ein ähnlicher Effekt wie derjenige bei den Messungen zu Abb. 5.4 vermutet. Wichtig ist jedoch, dass bei allen diesen Messungen keine signifikante Änderung der Dielektrizitätszahl über den gemessenen Frequenzbereich auftritt. Es ergeben sich somit keine Frequenzen, die zur Ermittlung von Additiven oder zur Unterdrückung von Einflüssen der Additive besonders geeignet sind.

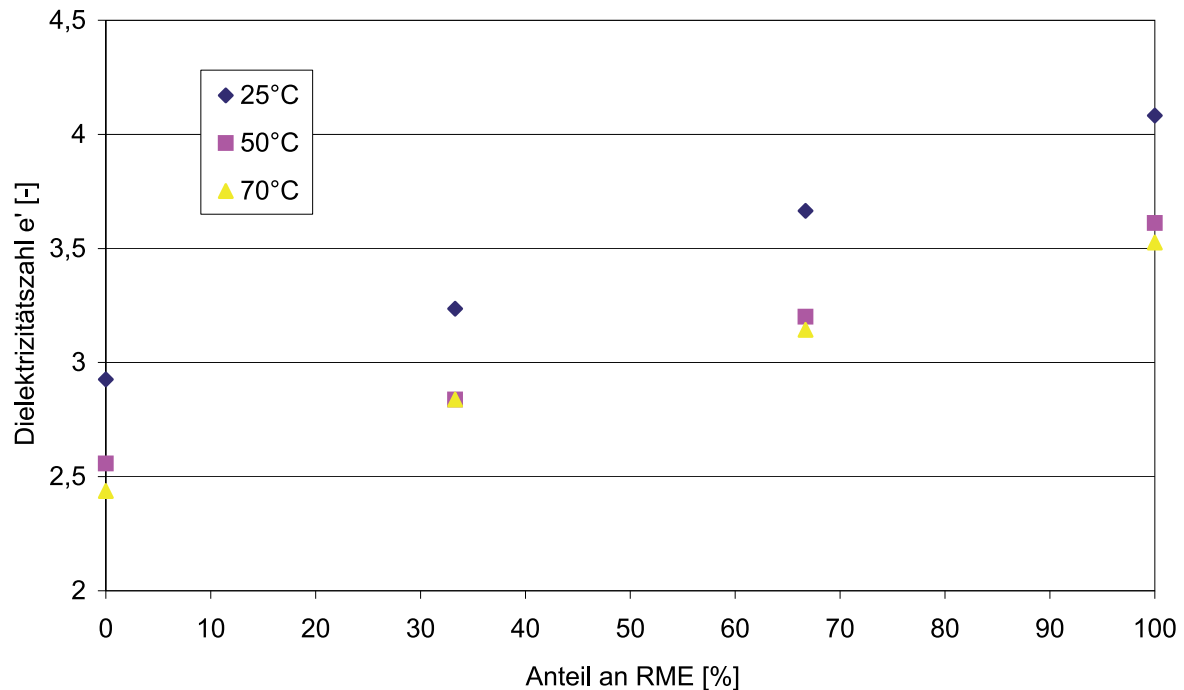


Abbildung 5.14: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz für RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

Der Öl-Sensor zeigt ebenfalls den typischen Verlauf des Messsignals. Bei Gemischen von RME mit DK<sub>10</sub> und DK<sub>50</sub> (Abbildungen 5.16 und 5.17) und bei RME/DK-Gemischen mit einem Additiv ist das Messsignal etwa gleich dem der unadditivierten Mischung (vgl. Abbildung 5.6).

Aus den gezeigten Diagrammen lässt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den Messwerten mit DK<sub>50</sub> und DK<sub>10</sub> feststellen. Die Abhängigkeit des Messsignals von der Temperatur ist bei 66% RME am größten. Bei dieser Konzentration beträgt die Änderung ca. 0,5 V bei Durchlaufen des Temperaturbereichs von -15 °C bis 70 °C. Bei 100% RME geht das Messsignal wieder in die Sättigung, so dass die Unterschiede verschwinden. Bei reinem DK<sub>50</sub> (0% RME) ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit zu erkennen (Abbildung 5.17).

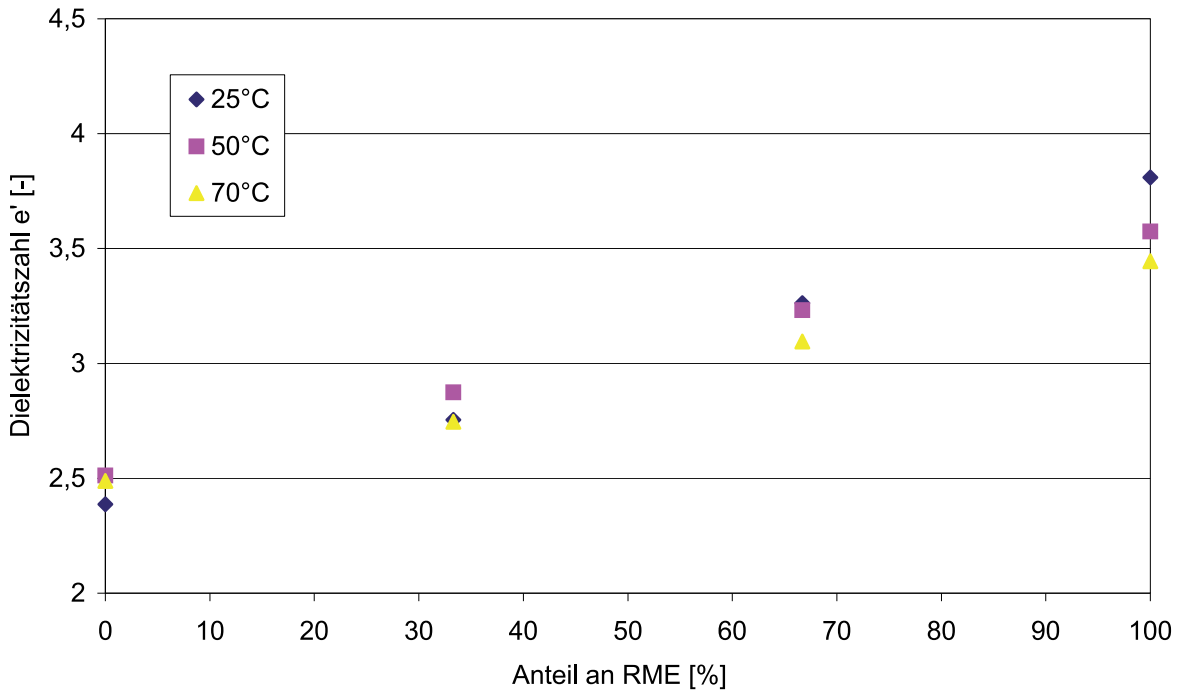


Abbildung 5.15: Dielektrizitätszahl e' bei 2 GHz für RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen mit 10 ppm BASF-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

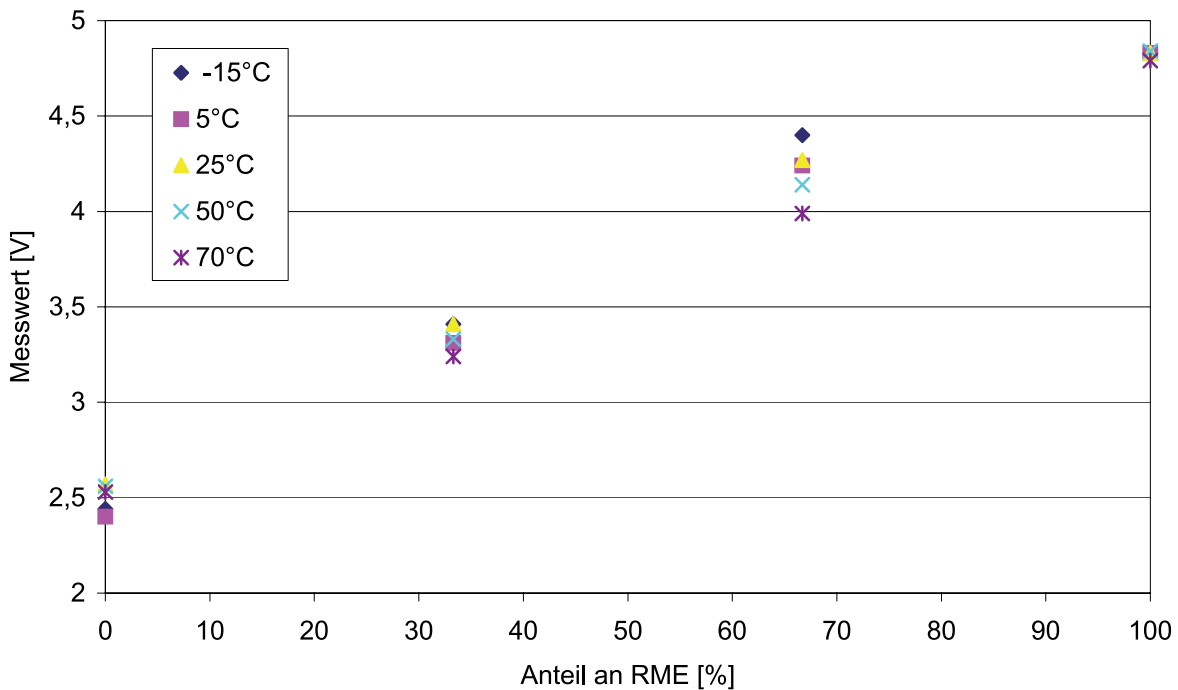


Abbildung 5.16: Gemessenes Signal von Gemischen aus DK<sub>10</sub> und RME<sub>Winterqualität</sub> bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

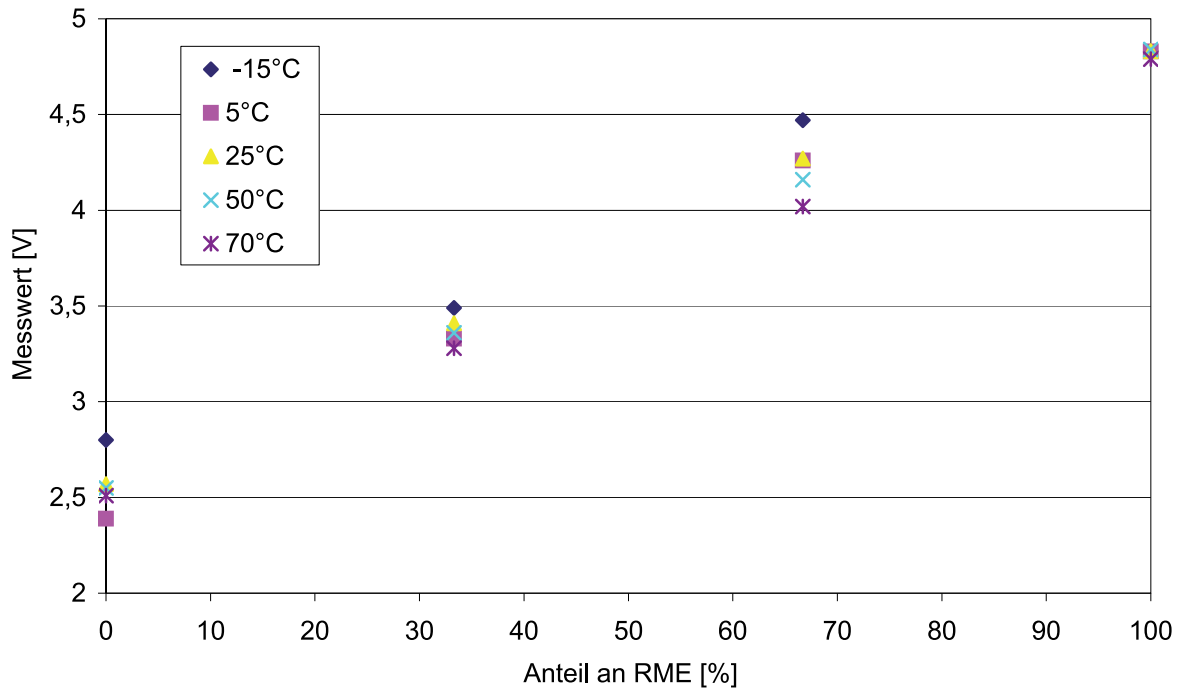


Abbildung 5.17: Gemessenes Signal von Gemischen aus DK<sub>50</sub> und RME<sub>Winterqualität</sub> bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

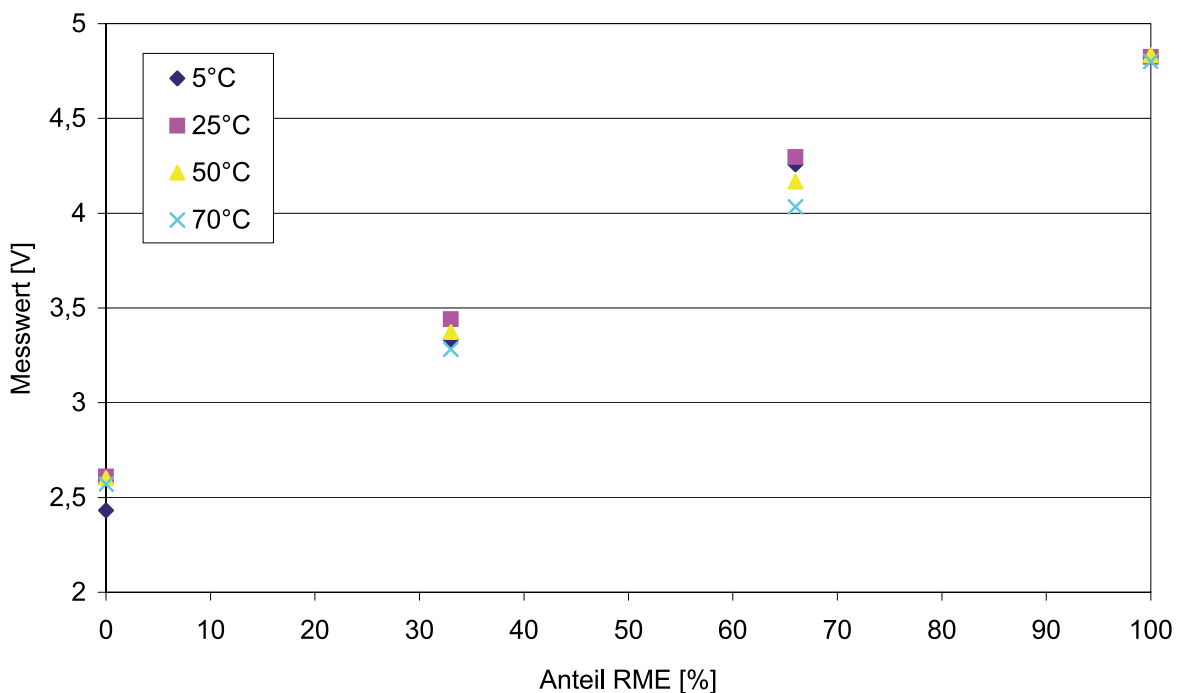


Abbildung 5.18: Gemessenes Signal bei RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

Die Ergebnisse des Holland-Sensors für Mischungen von RME mit DK<sub>10</sub> und DK<sub>50</sub> sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 gezeigt. Die erhaltenen Messwerte sind für beide Gemische gleich, und die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  ist in den beiden Fällen nicht stark ausgeprägt.

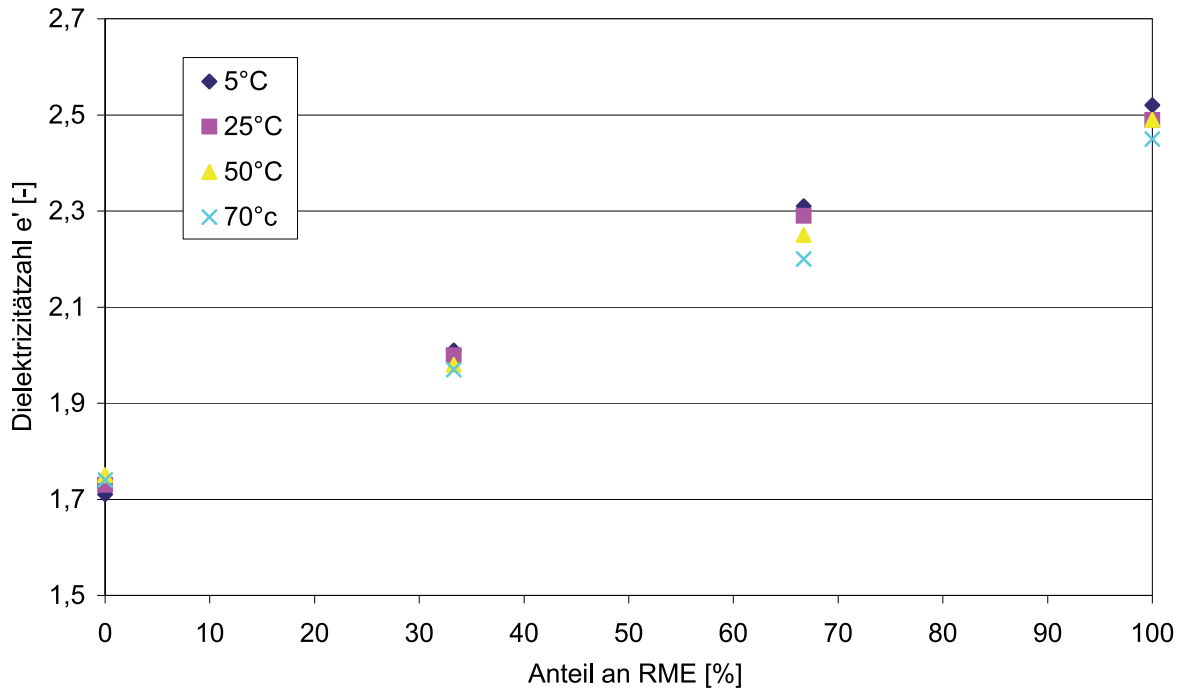


Abbildung 5.19: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von Gemischen aus  $DK_{10}$  und  $RME_{Winterqualität}$  bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

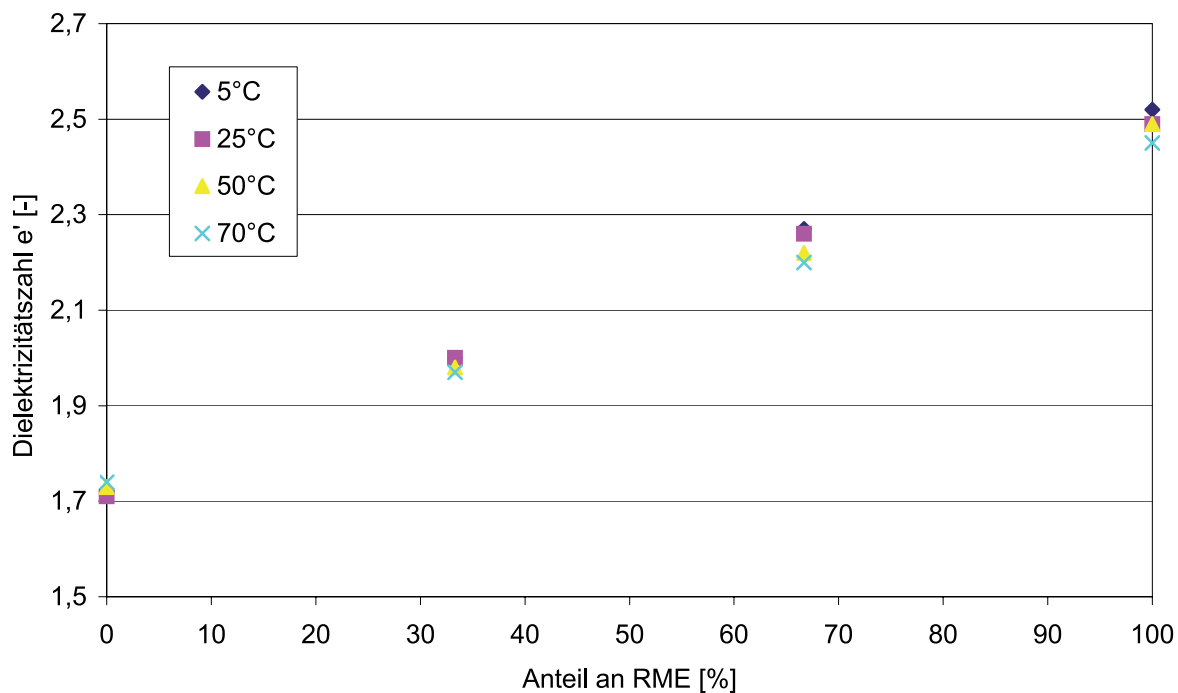


Abbildung 5.20: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von Gemischen aus  $DK_{50}$  und  $RME_{Winterqualität}$  bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

In den Abbildungen 5.21 und 5.22 ist anhand des Holland-Sensors der Einfluss von Additiven zu erkennen. Für RME/DK-Gemische mit Additiven sind die Werte um ca. 0,1 größer im Vergleich zu den Reinkraftstoffmischungen (vgl. dazu Abbildung 5.8). Der geringe Anstieg der Dielektrizitätszahl bestätigt die Annahme, dass keine oder allenfalls geringe Wechselwirkungen durch Additive (Costelan, BASF) auftreten.



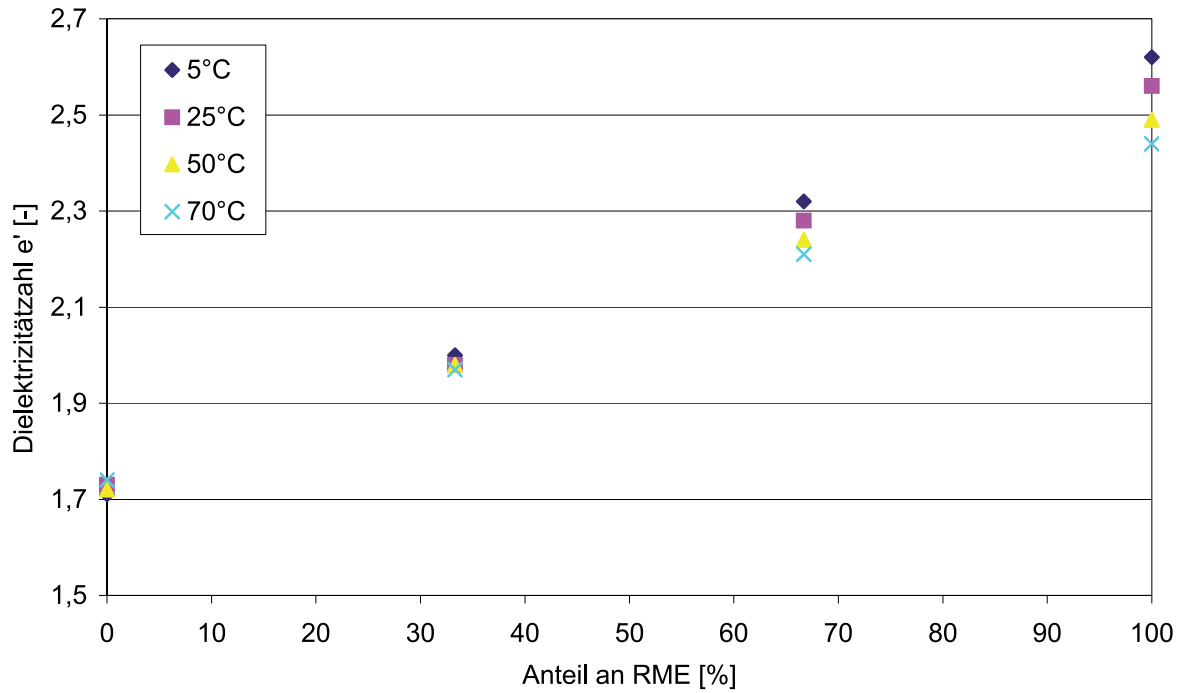


Abbildung 5.21: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen mit 10 ppm Costelan-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

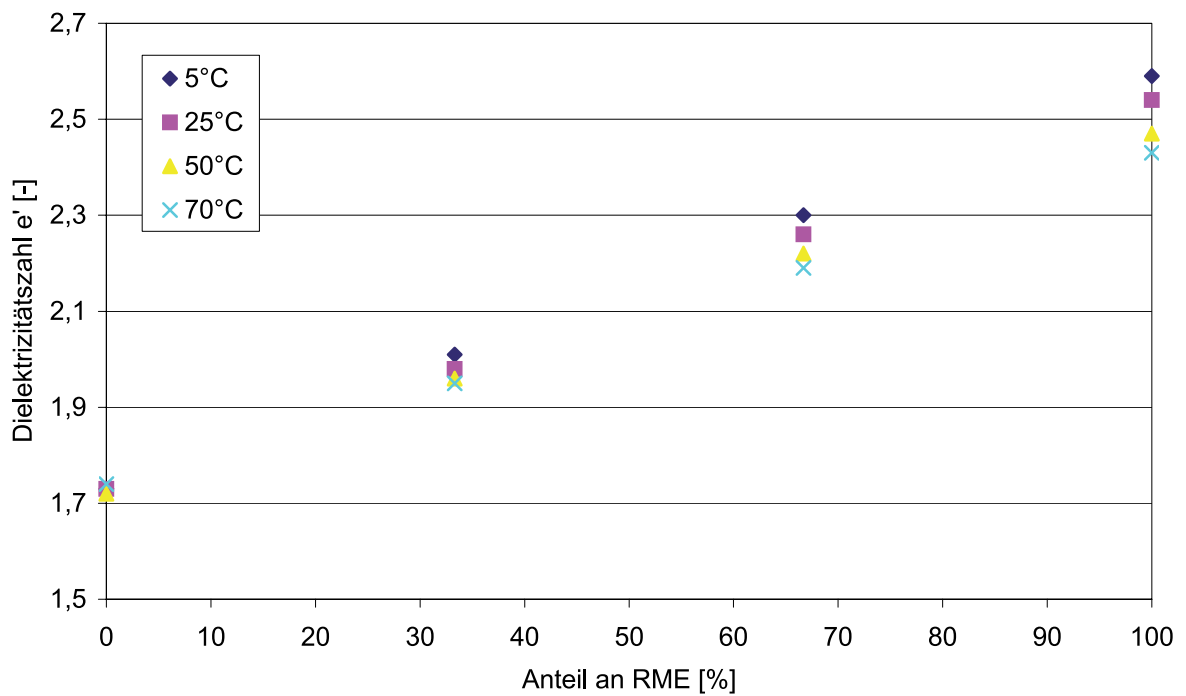


Abbildung 5.22: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemischen mit 10 ppm BASF-Additiv bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

### 5.3 gealterte Kraftstoffe

Um Veränderungen der Dielektrizitätskonstante bei der Alterung von Kraftstoffen bestimmen zu können, wurden künstlich und natürlich gealterte Kraftstoffe sowie Kraftstoffgemische verwendet.

Die künstliche Alterung wurde in einer Einspritz-Versuchsanlage unter Common-Rail-Bedingungen von der IAV in Gifhorn durchgeführt. Dabei wurde reines RME und eine Mischung aus je 50% RME und DK 24 Stunden im Kreislauf gepumpt. Die Alterung fand bei Raumtemperatur (Abbildung 5.23) und bei 80 °C (Abbildung 5.24) statt. Nach 1, 12 und 24 Stunden wurde je eine Probe genommen und die Dielektrizitätszahl bestimmt. Als Ausgangswerte wurden die Dielektrizitätszahlen aus Kapitel 5.1 herangezogen.

Es zeigt sich, dass bei den RME/DK-Mischungen die Werte der Dielektrizitätszahl nach einer Stunde bei 5 °C und 25 °C deutlich höher sind als die Referenzwerte. Bei 25 °C tritt diese Abweichung nicht in diesem Ausmaß auf. Auch stimmt damit die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht mit dem zuvor ermittelten Verlauf überein. Mit der Zeit gleichen sich Werte den Referenzwerten wieder an. Bei reinem RME ist dieses Verhalten in weniger starker Ausprägung bei der Kaltalterung zu erkennen, bei der Alterung bei 80 °C ist kein Effekt mehr zu beobachten.

Dieses Verhalten der Dielektrizitätszahl bei der künstlichen Alterung ist noch nicht verstanden. Um Fehler bei der Versuchsdurchführung auszuschließen, wurde RME noch einmal in dem zwischenzeitlich entwickelten Sensorprüfstand der FAL künstlich gealtert. Dabei variierte die Temperatur des Kraftstoffs im Prüfstand zwischen 0 und 80°C. Die Messung erfolgte nur bei 25°C. Es zeigt sich, dass die Dielektrizitätszahl weitgehend konstant bleibt und sich nach 24 Stunden leicht erhöht. Dabei entspricht die Variation der Werte etwa 7% des Unterschiedes von RME und DK.

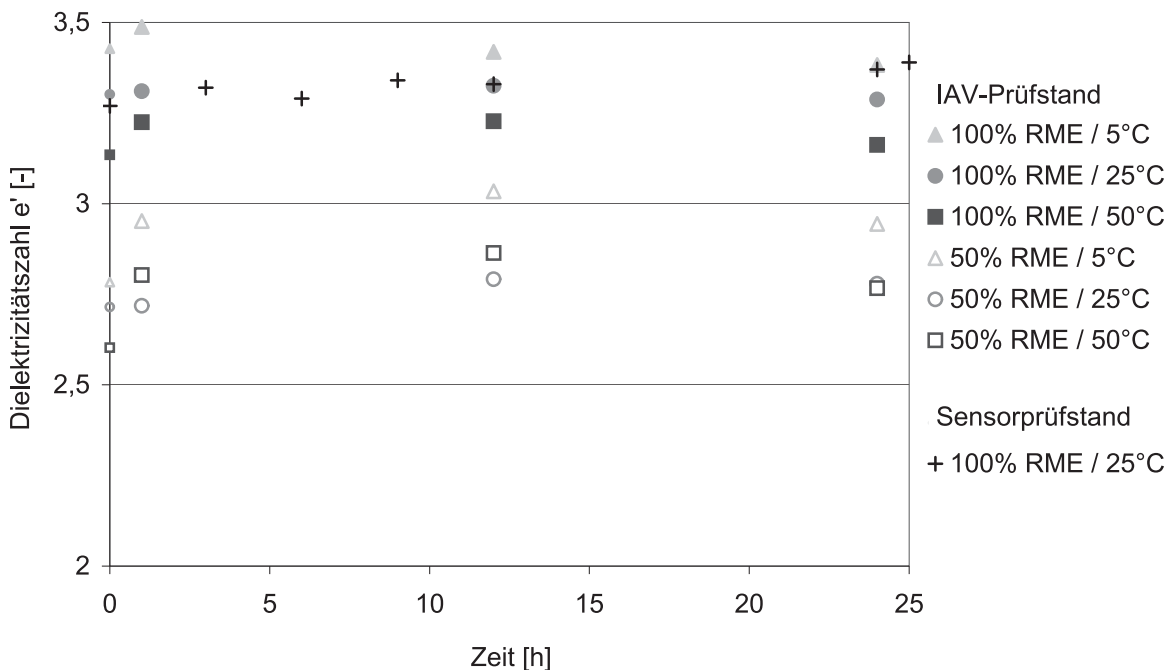


Abbildung 5.23: Künstliche Alterung bei Raumtemperatur von 100% RME bzw. einer 50%igen RME/DK-Mischung (Agilent-Messzelle)

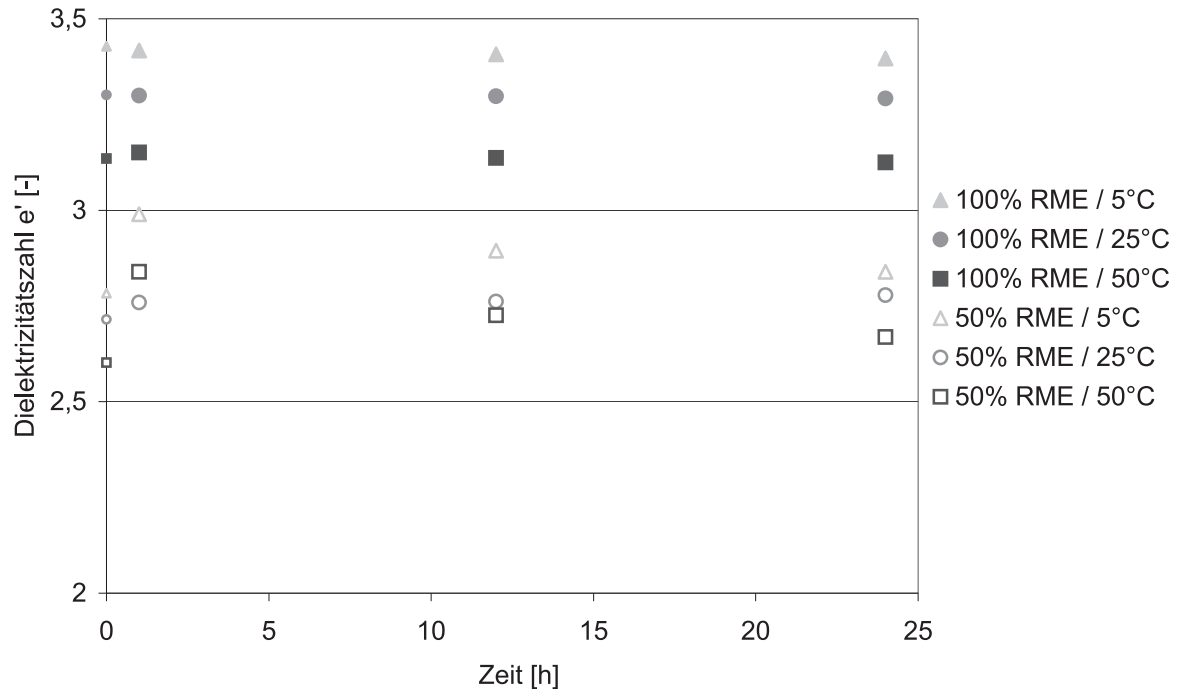


Abbildung 5.24: Künstliche Alterung im Sensorprüfstand und im IAV-Prüfstand bei 80 °C von 100% RME bzw. einer 50%igen RME/DK-Mischung (Agilent-Messzelle)

Um Änderungen der Dielektrizitätszahl bei der natürlichen Alterung festzustellen, wurde RME aus dem Jahr 1996 untersucht. Der RME lagerte in einem zuerst vollen, ab ca. 1998 fast leeren 220 Liter-Kraftstofffass. Die mit den verschiedenen Sensoren ermittelten Dielektrizitätszahlen sind in den Abbildungen 5.25 bis 5.28 dargestellt. In Abbildung 5.25 sind zusätzlich die Ausgleichsgeraden aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass sich bei reinem gealtertem RME die Werte der Dielektrizitätszahlen nicht von dem nicht gealterten RME unterscheiden. Der verwendete DK zeigt jedoch eine deutlich höhere Dielektrizitätszahl. Die Mischungen dieser beiden Kraftstoffe ergeben einen linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis. Wieso der reine DK eine höhere Dielektrizitätszahl aufweist, ist unklar. Es kann nur vermutet werden, dass die verwendete Charge des DK mit RME vermischt war. Da nicht mehr genügend natürlich gealterter RME zur Verfügung stand, konnte der Versuch mit diesen Chargen nicht wiederholt werden.

Um diesen Versuch noch einmal zu überprüfen, wurden die Dielektrizitätszahlen von drei reinen Kraftstoffen, die natürlich gealtert waren, bei 25°C bestimmt. Dabei handelte es sich um Dieselkraftstoff mit 290 ppm Schwefelgehalt aus 6/2001 (1,5 Jahre im Kraftstofffass gealtert), RME aus 2/2000 (3 Jahre im Kunststoffkanister gealtert) und einer RME-Probe, die mindestens 3 Jahre in einer Glasflasche gealtert war. Die ermittelten Werte stimmen in diesem Fall mit den Werten der nicht gealterten Kraftstoffen überein. Es ist daher davon auszugehen, dass im ersten Versuch der DK verunreinigt war. Jedoch zeigt der erste Versuch, dass auch bei gealterten Kraftstoffen ein linearer Anstieg der Dielektrizitätszahl über dem Mischungsverhältnis vorhanden ist.

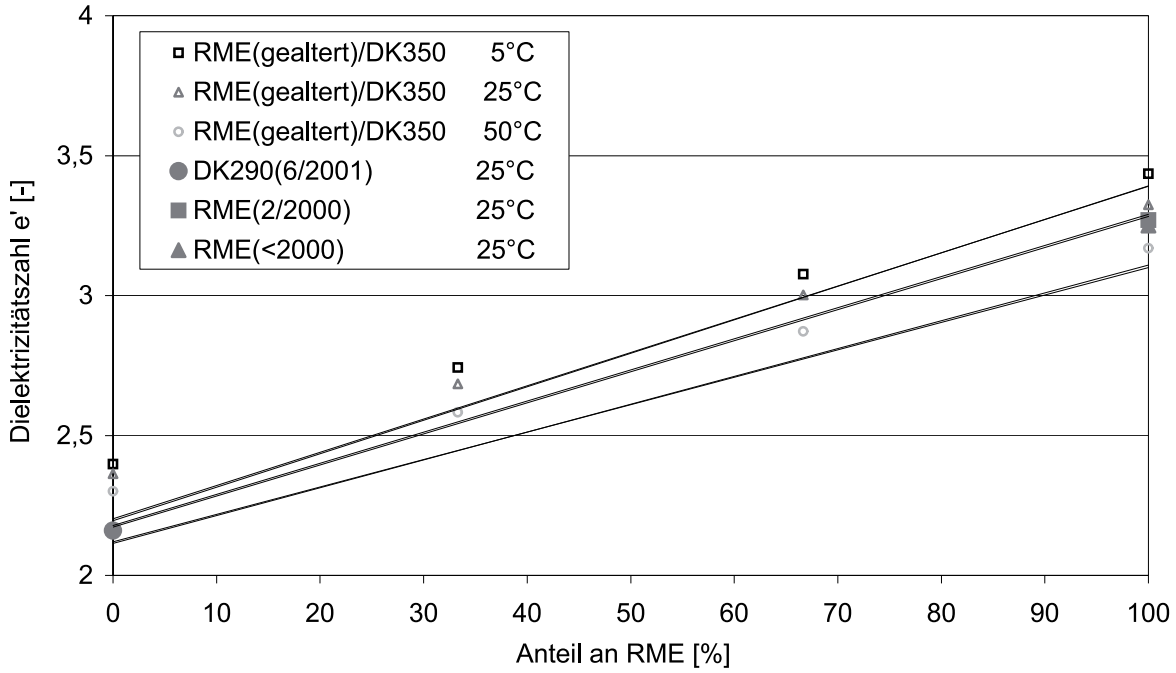


Abbildung 5.25: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von natürlich gealtertem RME, DK bzw. RME/DK-Mischungen zusammen mit den Ausgleichsgeraden aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 (Agilent-Messzelle)

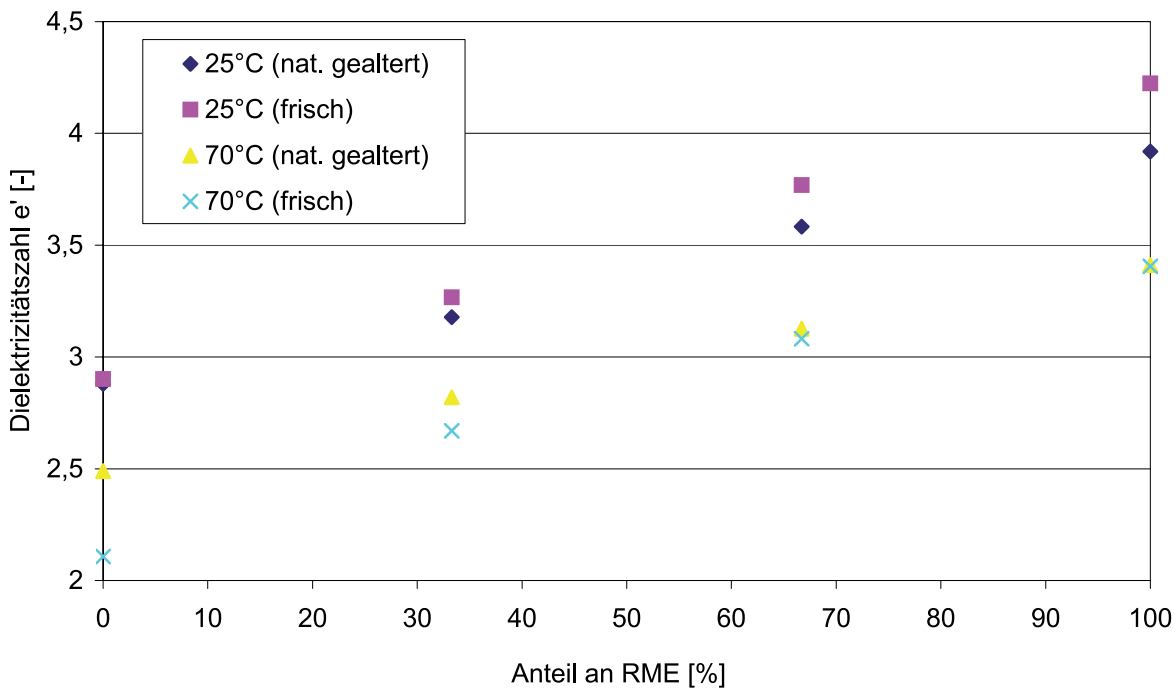


Abbildung 5.26: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  bei 2 GHz von Gemischen aus natürlich gealtertem und frischem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Agilent-Sensor)

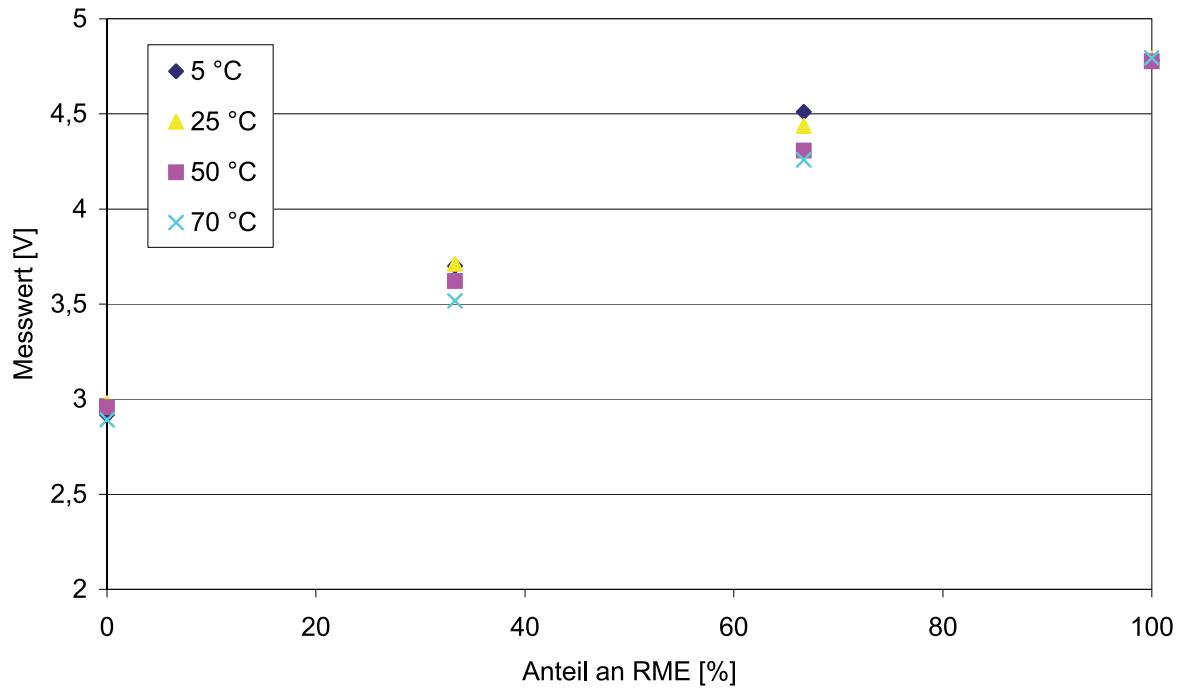


Abbildung 5.27: Gemessenes Signal bei Gemischen aus natürlich gealtertem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Öl-Sensor)

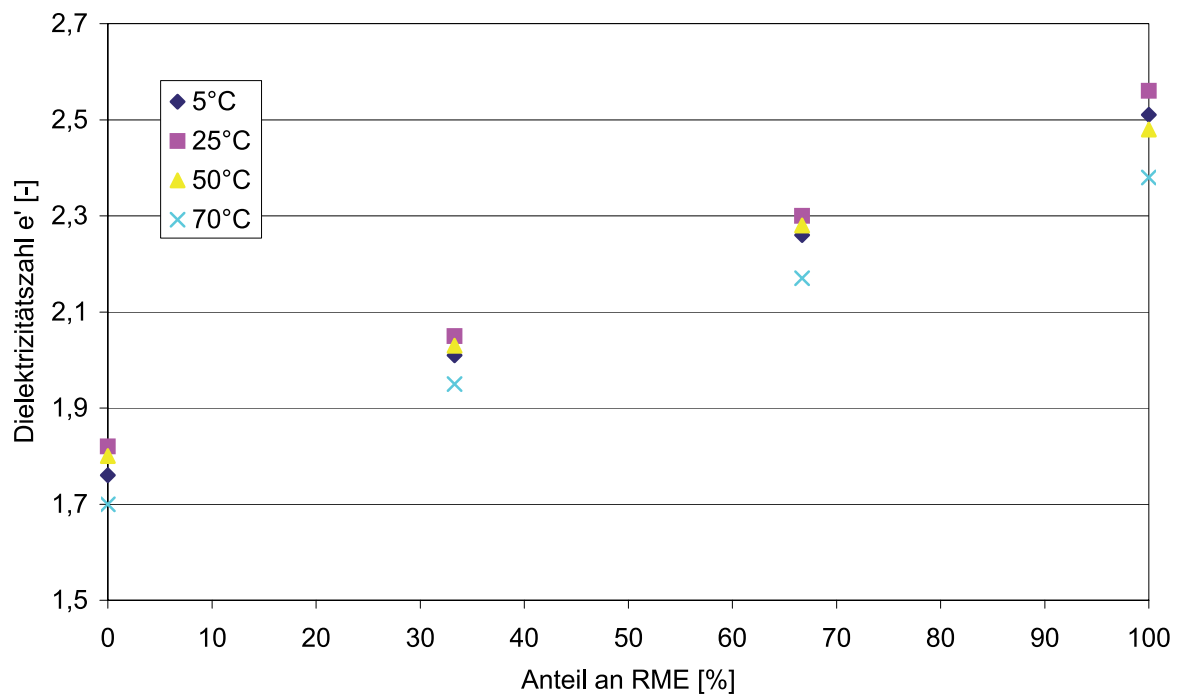


Abbildung 5.28: Dielektrizitätszahl  $e'$  von Gemischen aus natürlich gealtertem RME mit DK bei verschiedenen Temperaturen (Holland-Sensor)

#### 5.4 Einfluss von Wasser und Ionen auf die Dielektrizitätszahl $\epsilon'$

Der Einfluss von Wasser (Abbildungen 5.29 bis 5.31) und von Wasser mit Natriumchlorid (Abbildungen 5.32 bis 5.34) ist wie im Kapitel 5.2 für die Agilent-Messzelle im Vergleich zu den 10%-Mischungen von DK<sub>350</sub> und RME dargestellt.

Die Dielektrizitätszahl nimmt zwar mit steigendem Wassergehalt eher zu, der Effekt ist jedoch bei den unterschiedlichen Gemischen und Temperaturen unterschiedlich stark ausgeprägt und nicht immer konstant. Maximal wird eine Erhöhung von 0,03 beobachtet. Würde sich die Dielektrizitätszahl additiv aus den beiden Komponenten Kraftstoffgemisch und Wasser zusammensetzen, müsste bei 3000 ppm eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl um 0,24 auftreten. Diese Erhöhung wird hier nicht gemessen, da das Wasser wohl nicht frei in der Mischung vorliegt und somit nicht die dielektrischen Eigenschaften des polaren Wassermoleküls im Reinwasser aufweist.

Bisher zeigt sich klar, dass kein erkennbarer Einfluss von Wasser bis 3‰ vorhanden ist. Der daraus resultierende Fehler bei der Bestimmung des Mischungsverhältnisses liegt deutlich unter 5%.

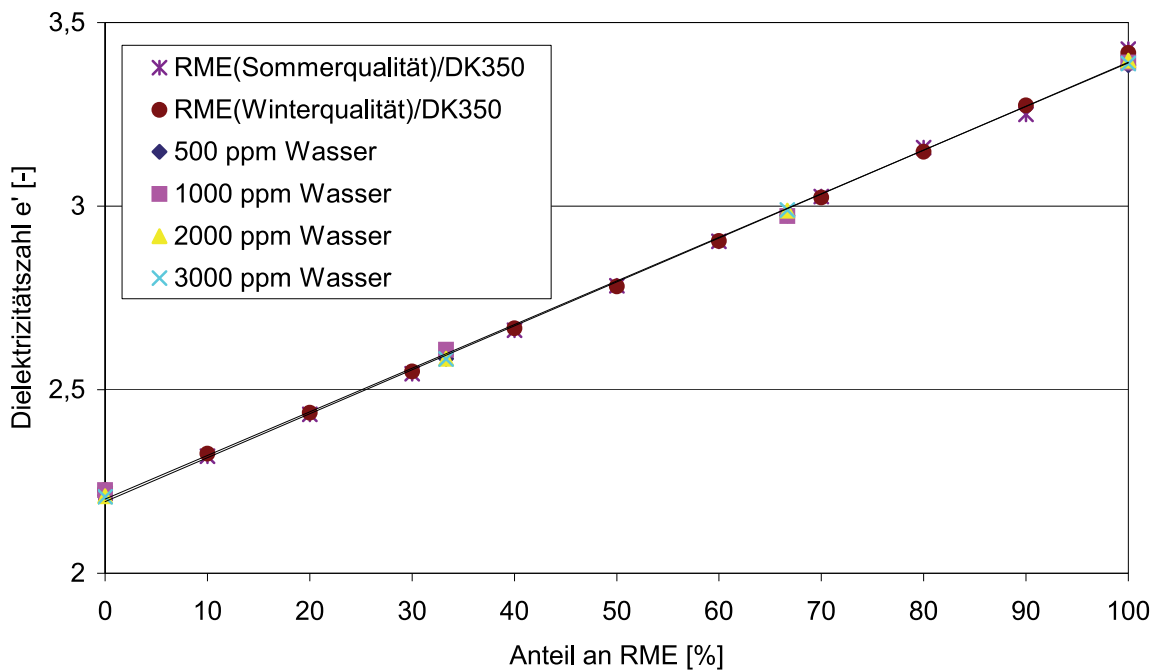


Abbildung 5.29: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für Mischungen von DK<sub>350</sub> und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von DK<sub>350</sub> mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 5°C (Agilent-Messzelle).

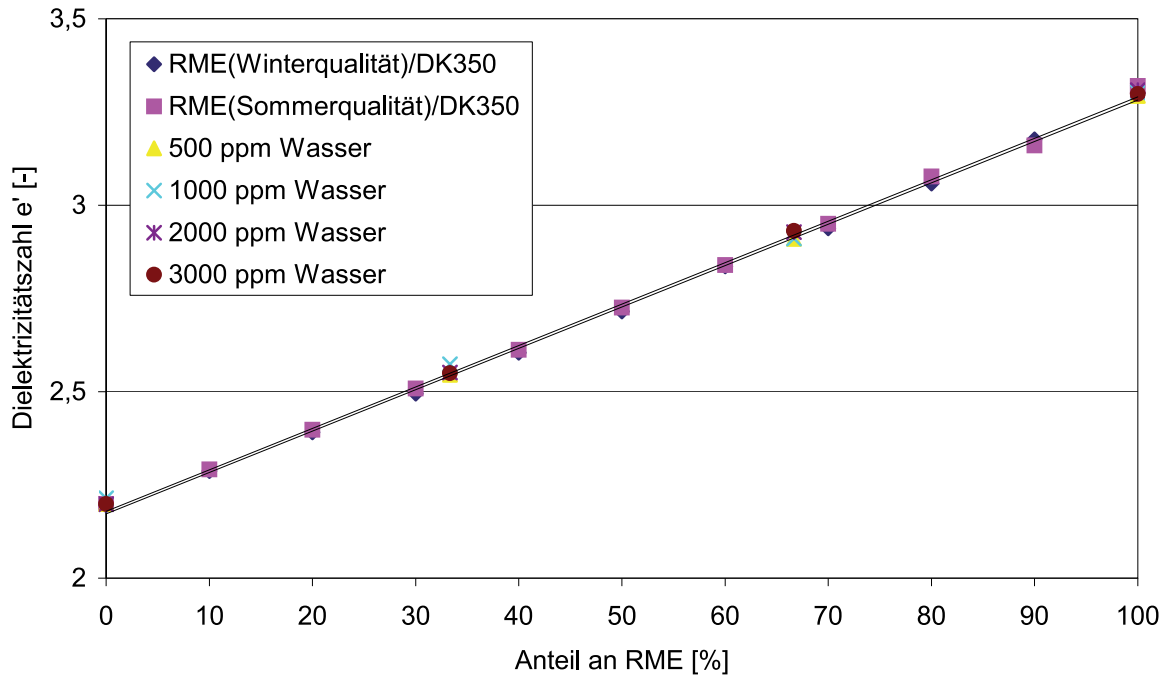


Abbildung 5.30: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für Mischungen von  $DK_{350}$  und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 25°C (Agilent-Messzelle).

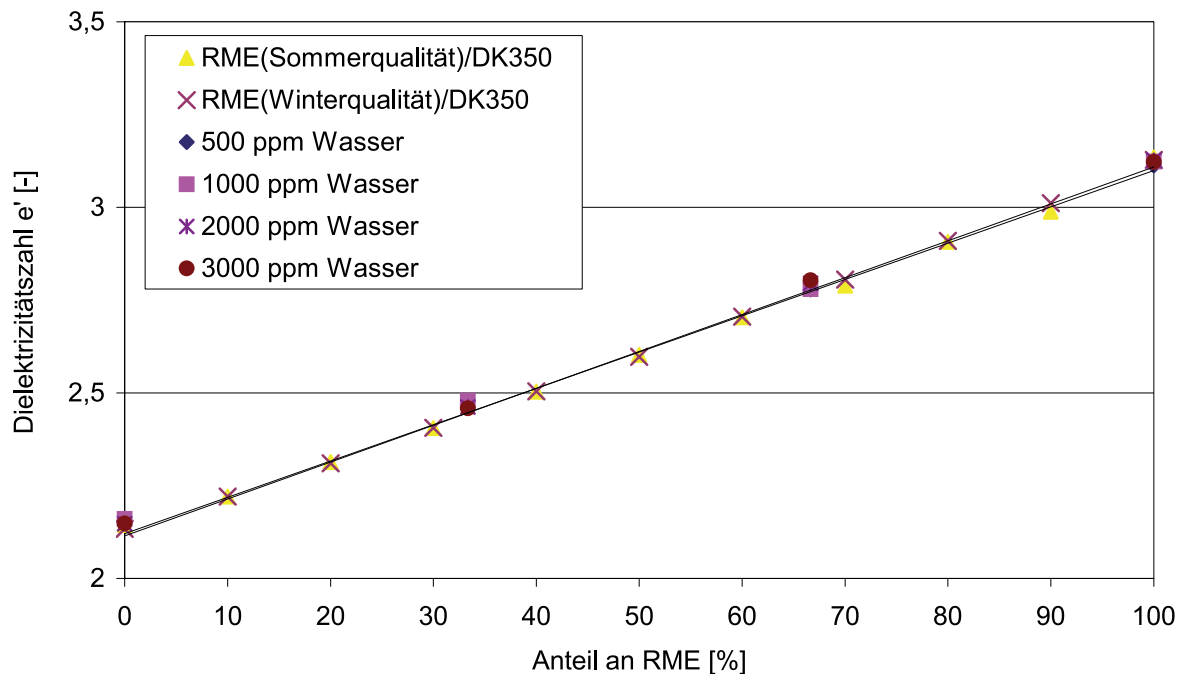


Abbildung 5.31: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für Mischungen von  $DK_{350}$  und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten; zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen 50°C (Agilent-Messzelle).



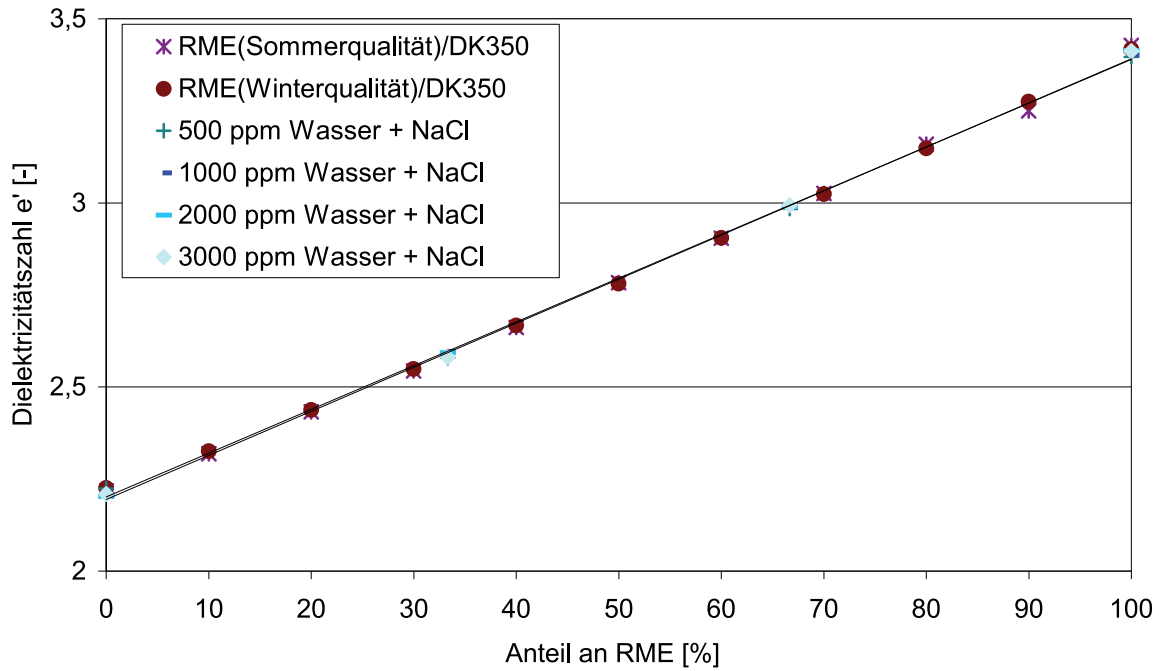


Abbildung 5.32: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für Mischungen von  $DK_{350}$  und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen  $5^\circ\text{C}$  (Agilent-Messzelle).

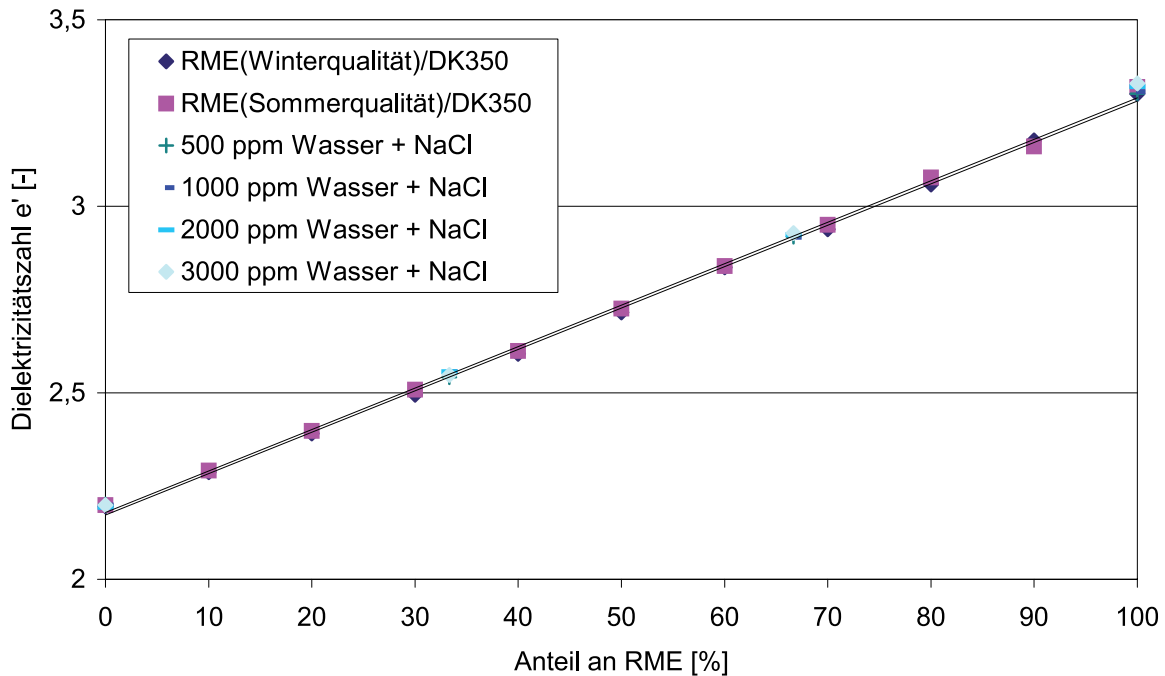


Abbildung 5.33: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  für Mischungen von  $DK_{350}$  und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen  $25^\circ\text{C}$  (Agilent-Messzelle).

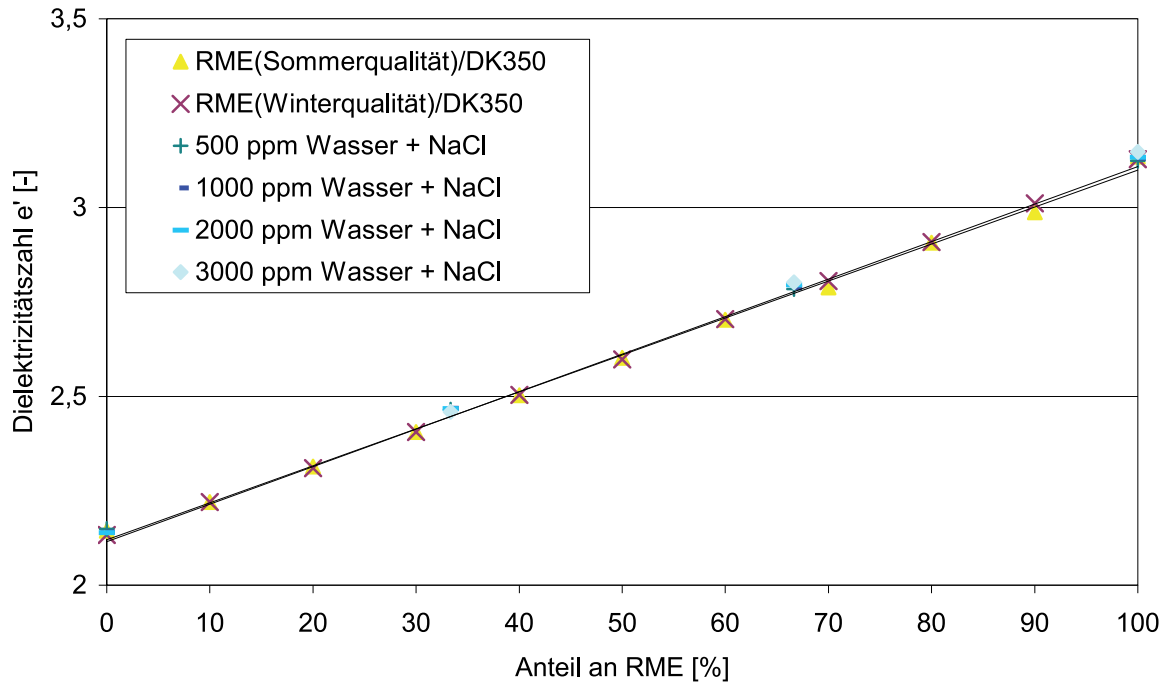


Abbildung 5.34: Dielektrizitätszahl  $e'$  für Mischungen von  $DK_{350}$  und RME mit unterschiedlichen Wassergehalten und Kochsalz; zum Vergleich Mischungen von  $DK_{350}$  mit RME (Sommer- und Winterqualität) mit Ausgleichsgeraden. Temperatur in allen Fällen  $50^{\circ}\text{C}$  (Agilent-Messzelle).

Des Weiteren wurde mit Wasser gesättigter RME untersucht. Dazu wurden je 80 ml Wasser und Biodiesel in einer 250 mL Glasflasche gemischt. Als Referenz wurde eine Glasflasche mit reinem RME befüllt. Wasser und RME haben eine große Mischungslücke. Daher wurden die Flaschen mehrmals täglich geschüttelt und so die Flüssigkeiten gut vermischt. Danach wurden die Glasflaschen vier Wochen ruhig stehen gelassen, damit sich die wässrige und die RME-Phase trennen.

Es zeigt sich, dass sich die Dielektrizitätszahl nicht von der Referenzprobe unterscheidet (Dielektrizitätszahl je 3,38). Werden die Phasen jedoch wieder aufgeschüttelt und nur so lange stehen gelassen bis sich eindeutig zwei Phasen gebildet haben (ca. 5 bis 10 Minuten), ergibt sich für die Dielektrizitätszahl ein Wert von 13 bis 18. Hier zeigt sich, dass Wasser noch unter diesen Bedingungen in der RME-Phase emulgiert ist. Dies kann dann die Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung verfälschen.

Der Agilent-Sensor weist so hohe Standardabweichungen auf, dass die Veränderungen, die durch erhöhten Wassergehalt maximal entstehen könnten, nicht sicher zu erkennen wären. Bei dieser Versuchsreihe (Abbildung 5.35) zeigt sich jedoch, dass sich die Dielektrizitätszahl mit zunehmendem Wassergehalt nicht beeinflussen lässt. Auch wenn zusätzlich eine Kochsalzlösung (das RME/DK/Wasser-Gemisch wird mit NaCl gesättigt) eingesetzt wird, bleiben die Ergebnisse ähnlich (Abbildung 5.36). Messungen unter den restlichen Temperaturen  $5^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  und  $70^{\circ}\text{C}$  ergaben ebenfalls nur sehr geringe Abweichungen der Messergebnisse; sie sind deshalb hier nicht gezeigt.

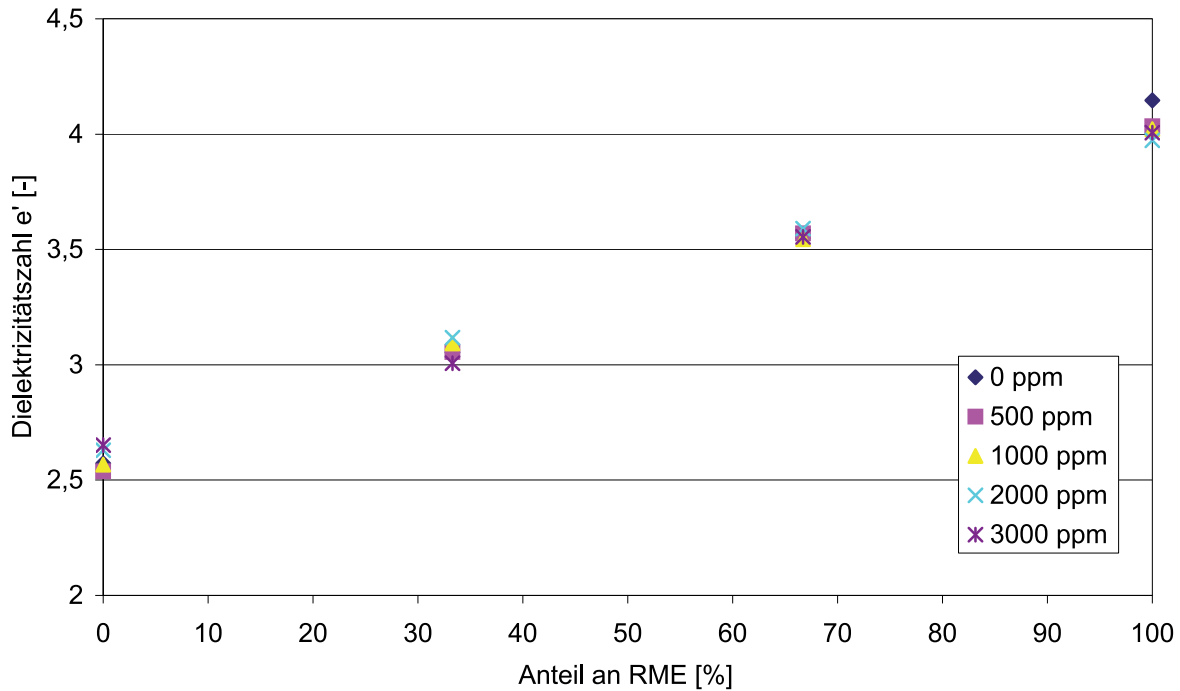


Abbildung 5.35: Dielektrizitätszahl  $e'$  bei 2 GHz für RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemische mit unterschiedlichen Wassergehalten bei 25 °C (Agilent-Sensor)

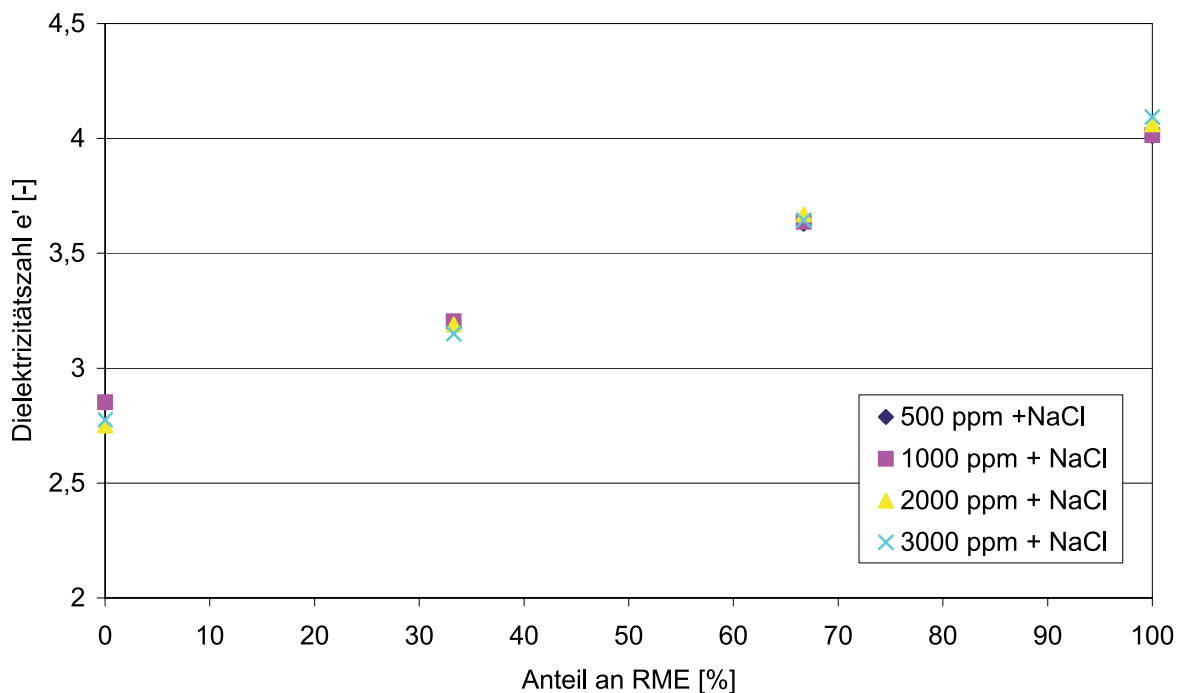


Abbildung 5.36: Dielektrizitätszahl  $e'$  bei 2 GHz für RME<sub>Sommerqualität</sub>/DK<sub>350</sub>-Gemische mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 25 °C (Agilent-Sensor)

Für den Öl-Sensor sind die Ergebnisse der Messungen in den Abbildungen 5.37 bis 5.39 dargestellt. Die erhaltenen Werte verlaufen fast linear bei allen Temperaturen. Es kann zusammenfassend gesagt werden, dass weder Wasser noch Kochsalz einen wesentlichen Einfluss auf das Messsignal haben.

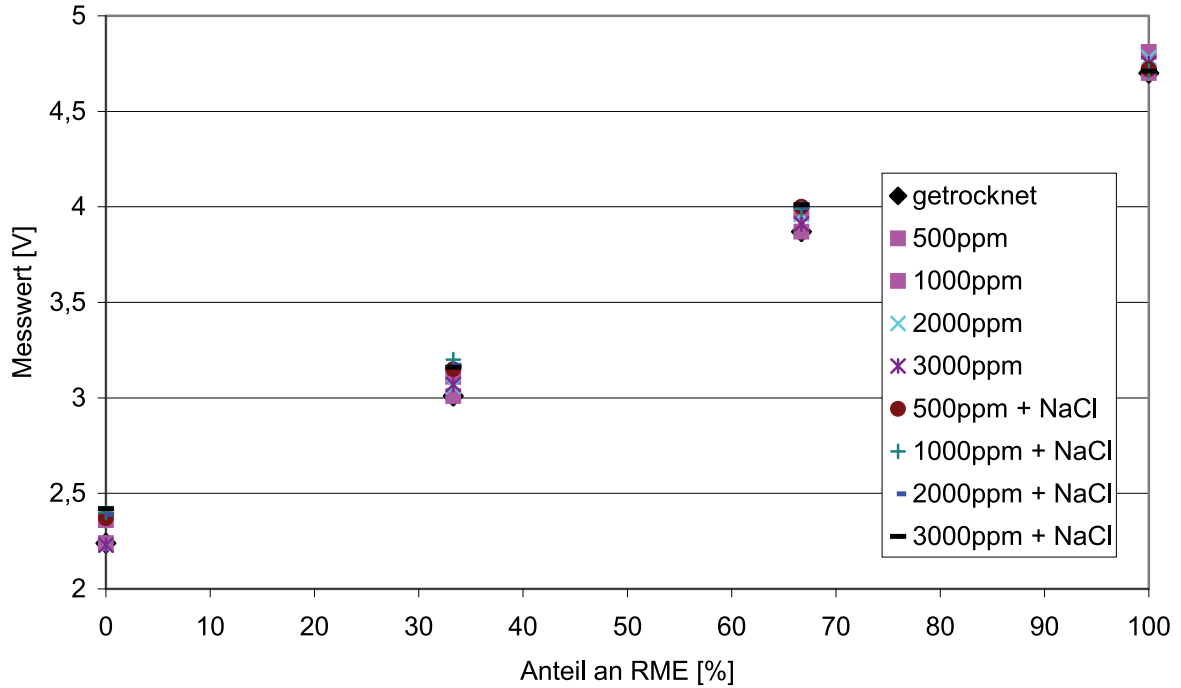


Abbildung 5.37: Gemessenes Signal bei  $RME_{Sommerqualität}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 25 °C (Öl-Sensor)

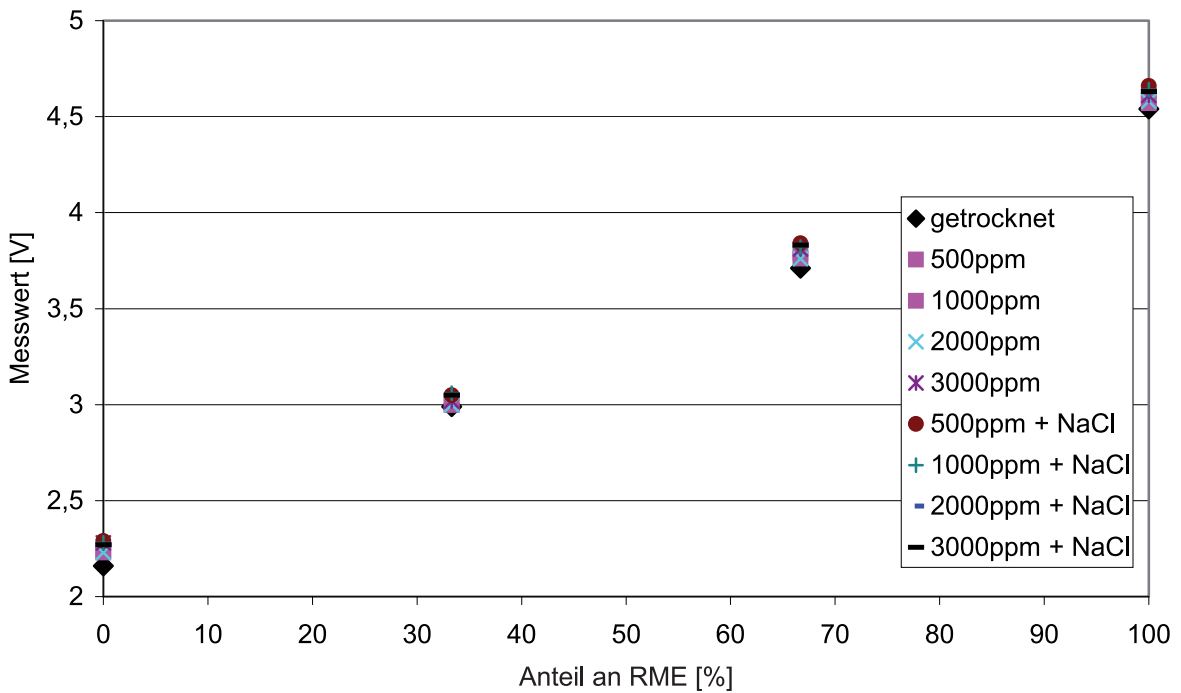


Abbildung 5.38: Gemessenes Signal bei  $RME_{Sommerqualität}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 50 °C (Öl-Sensor)

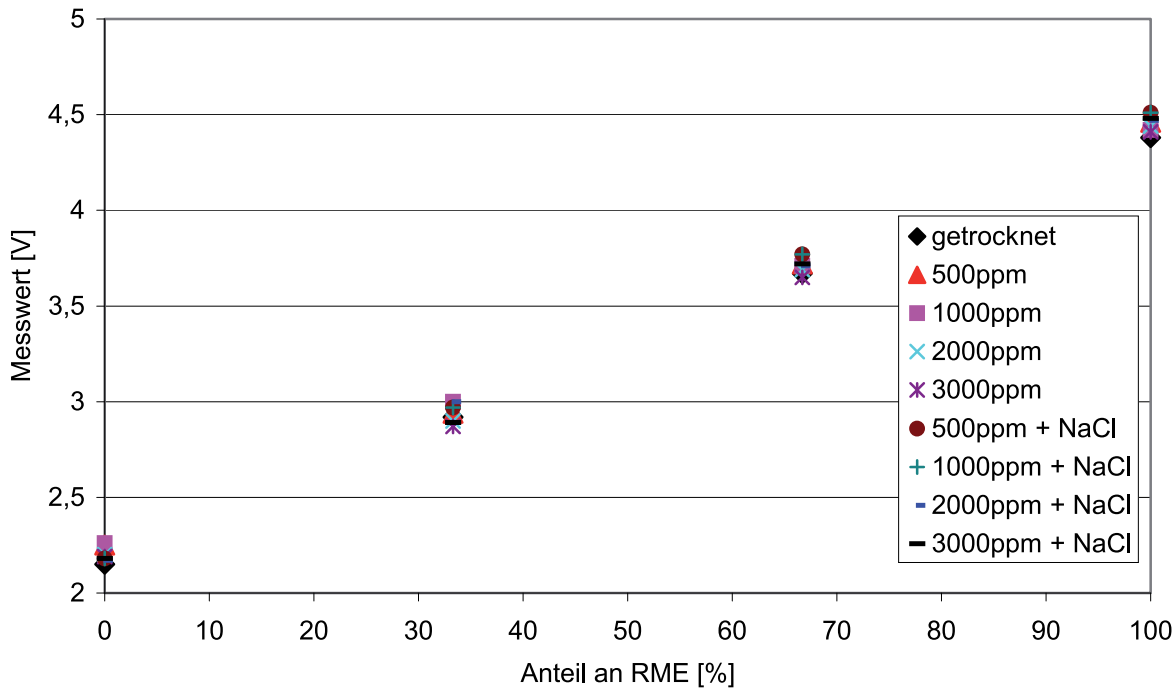


Abbildung 5.39: Gemessenes Signal bei  $RME_{\text{Sommerqualität}}/DK_{350}$ -Gemischen mit unterschiedlichen Wassergehalten und NaCl bei 70 °C (Öl-Sensor)

### 5.5 Dielektrizitätszahl verschiedener DK- und RME-Lose

Für diesen Versuch wurden von der Oelmühle Leer zwölf verschiedene Musterproben zur Verfügung gestellt, die bei einer Feldüberwachung gewonnen wurden. Nicht alle Proben genügen den Anforderungen der E DIN 51606. Die Dieselkraftstoffproben stammen von verschiedenen Tankstellen aus der Region Braunschweig. Mit diesem Versuch sollten eventuelle Einflüsse der Kraftstoffqualität auf die Dielektrizitätszahl aufgezeigt werden.

In den Abbildungen 5.40 und 5.41 sind die mit der Agilent-Messzelle gemessenen Dielektrizitätszahlen verschiedener Dieselkraftstoff- und RME-Qualitäten aufgezeigt. Die Standardabweichung der Dielektrizitätszahlen bei verschiedenen Losen von RME bzw. Dieselkraftstoff liegt unter 0,5% bezogen auf den Absolutwert und 2% bezogen auf die Differenz der Dielektrizitätszahlen von RME und Dieselkraftstoff. Die maximale Abweichung bei RME (5°C) zwischen dem Maximalwert (Sorte J) und dem Minimalwert (Sorte F) liegt bei 5% der mittleren Differenz zwischen RME und Dieselkraftstoff. Damit liegt kein signifikanter Einfluss der marktüblichen Qualitäten auf das Messsignal vor.

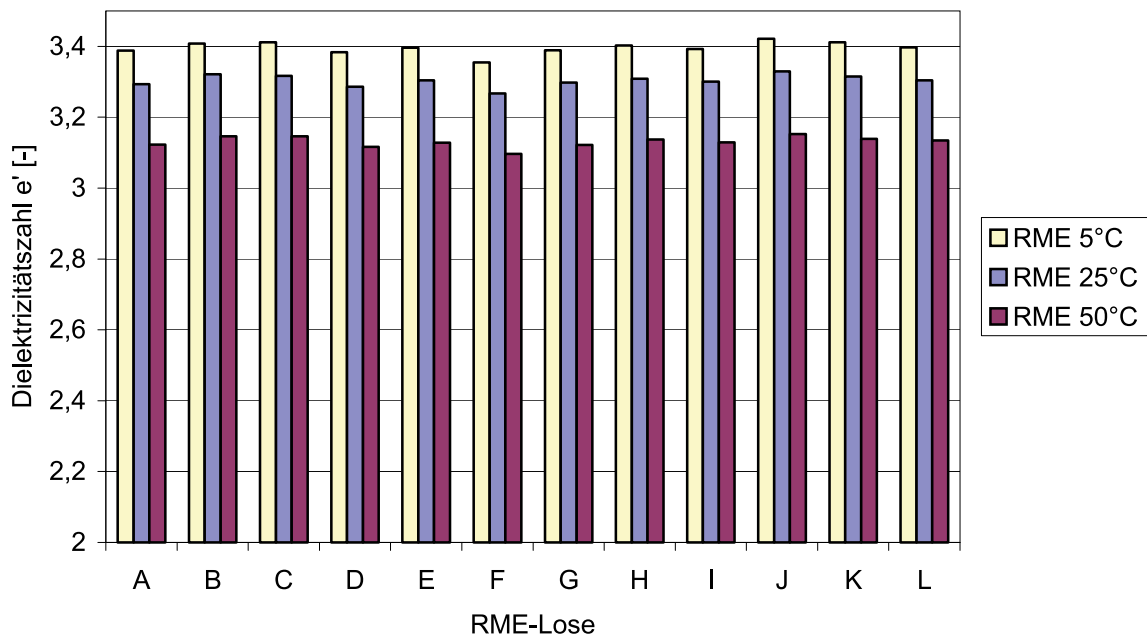


Abbildung 5.40: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Agilent-Messzelle)

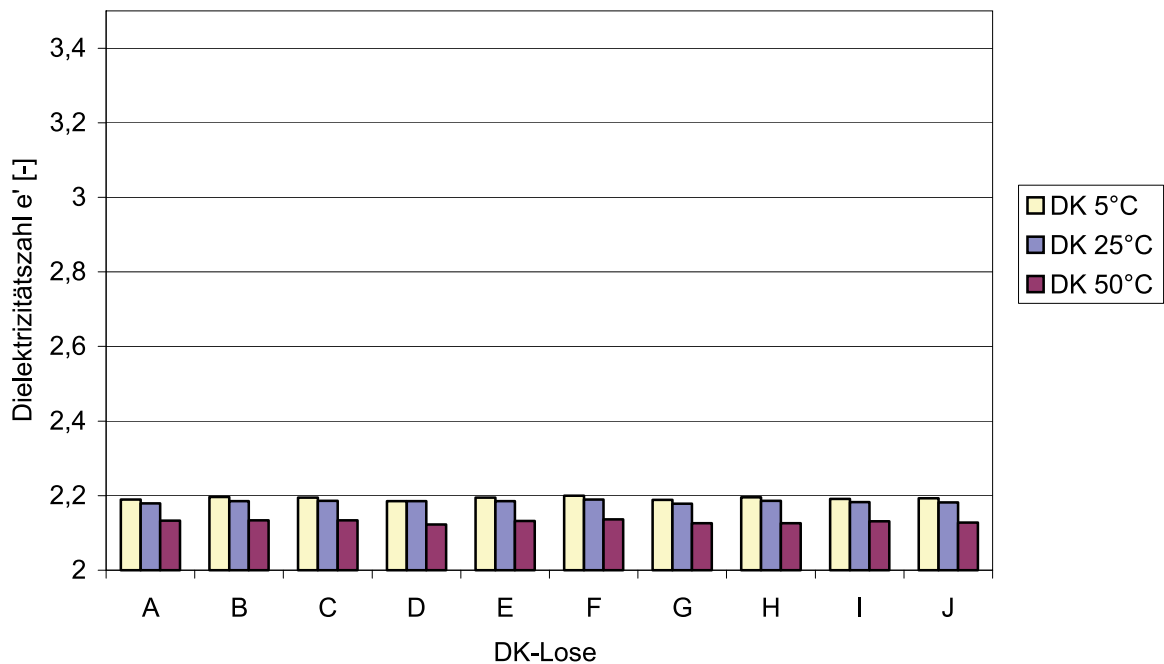


Abbildung 5.41: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Agilent-Messzelle)

Der Agilent-Sensor zeigt aufgrund der bereits beschriebenen Umgebungseffekte deutlich stärkere Streuungen; daher sind die Ergebnisse hier nicht aufgeführt. Wichtig ist jedoch, dass sich in dem großen Frequenzbereich des Sensors die jeweiligen Dielektrizitätszahlen nicht signifikant ändern.

Mit dem Öl-Sensor wurden ebenso wie mit den anderen Sensoren Dieselkraftstoff und Biodiesel von verschiedenen Bezugsquellen gemessen (Abbildungen 5.42 und 5.43). Das Messsignal für alle untersuchten Proben von RME beträgt ca. 4,8 V bei allen gemessenen Temperaturen (Sensorsignal in Sättigung). Für DK-Proben sind innerhalb einer Temperatur nur sehr geringe Unterschiede zu erkennen. Bei verschiedenen Temperaturen sind größere Abweichungen unter den Messwerten festzustellen als bei Biodiesel, was daran liegt, dass bei Biodiesel die Messwerte bereits im Sättigungsbereich des Sensorsignals liegen.

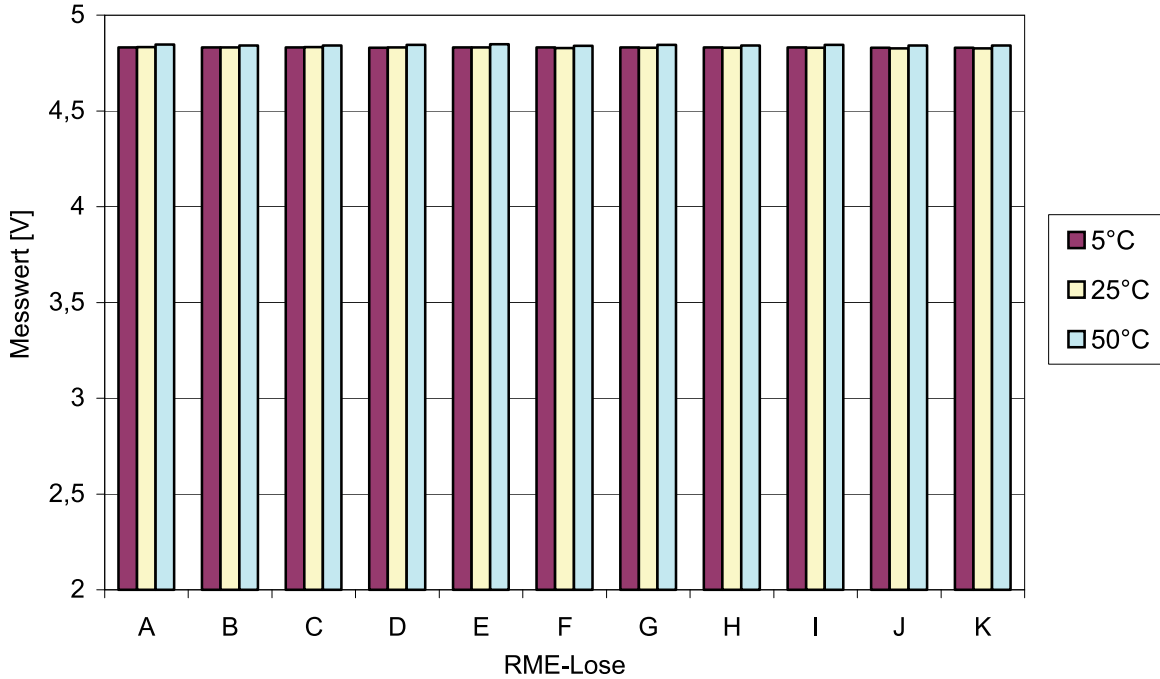


Abbildung 5.42: Gemessenes Signal bei verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Öl-Sensor)

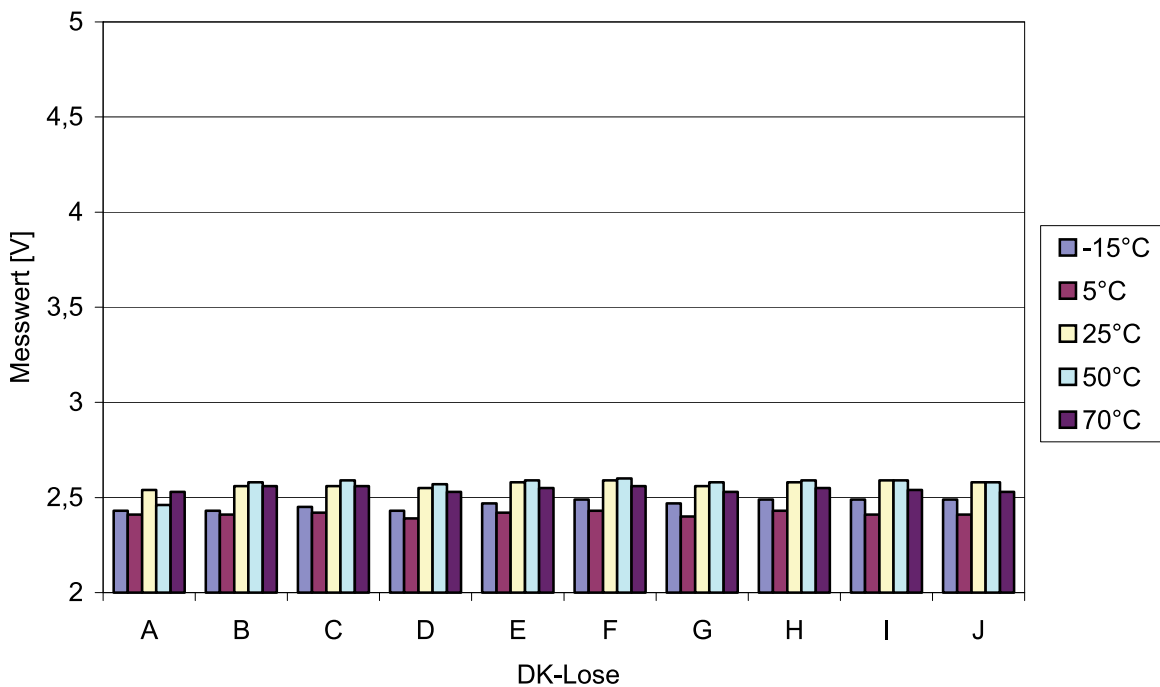


Abbildung 5.43: Gemessenes Signal bei verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Öl-Sensor)





Die mit dem Holland-Sensor ermittelten Werte für Biodiesel und Dieselkraftstoff unterschiedlicher Lose sind in den Abbildungen 5.44 und 5.45 dargestellt. Es ist deutlich aus der Abbildung 5.46 zu erkennen, dass die Dielektrizitätszahlen  $\epsilon'$  für verschiedene Biodieselp Proben ähnlich sind. Die Werte von  $\epsilon'$  innerhalb einer Temperatur weichen nur bis zu 0,1 voneinander ab.

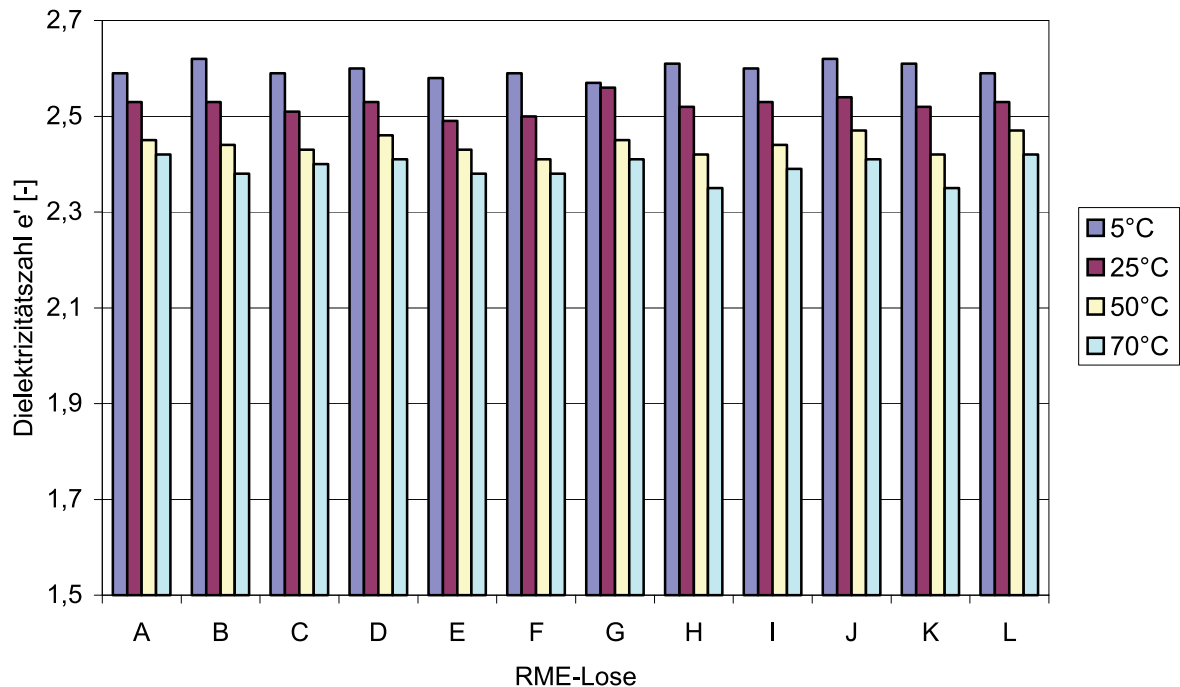


Abbildung 5.44: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von verschiedenen Losen von RME (Sommerqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Holland-Sensor)

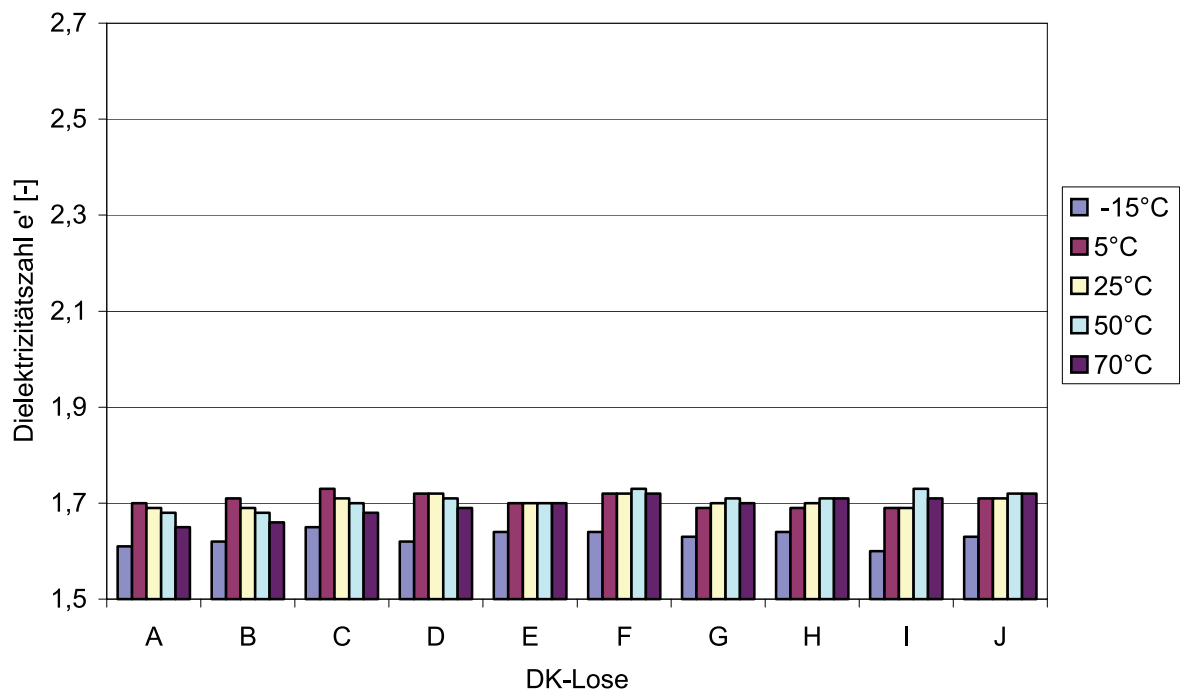


Abbildung 5.45: Dielektrizitätszahl  $\epsilon'$  von verschiedenen Losen von DK (Winterqualität) bei unterschiedlichen Temperaturen (Holland-Sensor)

Zusammenfassend kann für verschiedene Kraftstoff-Qualitäten gesagt werden, dass sie sich nicht wesentlich in ihrer jeweiligen Dielektrizitätszahl unterscheiden. Dies wird am besten mit der Agilent-Messzelle gezeigt. Durch Öl- und Holland-Sensor wird dies auch für tiefere Temperaturen bestätigt. Der Agilent-Sensor weist auch hier sehr starke Streuungen auf, jedoch konnte mit ihm gezeigt werden, dass sich die Dielektrizitätszahlen in seinem großen Frequenzbereich nicht ändern.

## 6 Praxisbezogene Messungen

Die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Dielektrizitätszahl zur Messung der Kraftstoffzusammensetzung gut geeignet ist. Daher sollte in einem weiteren Schritt sowohl ein Prüfstand aufgebaut werden, der die realen Bedingungen im Fahrzeug simuliert, als auch ein Sensor entwickelt werden, der unter diesen Bedingungen möglichst exakte Messergebnisse liefert und von den Kosten her für einen serienmäßigen Einbau in Kraftfahrzeuge geeignet ist. Im Folgenden werden Prüfstand und Sensor beschrieben. Dabei wurde der Sensor in verschiedenen Formen ausgeführt. Den Abschluss der Entwicklungsarbeiten im Rahmen dieses Projekts bildet der Test des Sensors im Fahrzeug.

### 6.1 Prüfstand für Kraftstoffsensoren

Um Arbeiten an praxistauglichen Kraftstoffsensoren durchzuführen, wurde ein Prüfstand aufgebaut, mit dem die Bedingungen im realen Fahrbetrieb simuliert werden können. Dazu war vor allem die Temperaturabhängigkeit der Messverfahren zu untersuchen. In Abbildung 6.1 sind die wesentlichen Komponenten dieses Standes schematisch dargestellt. Mit Hilfe eines Thermostaten werden die in den Experimenten gewünschten Temperaturen eingestellt. Der Thermostat ist mit einer Heizung und Kühlung versehen und hält den am Regler eingestellten Sollwert der Temperatur selbsttätig ein. Der Sollwert lässt sich als elektrisches Signal vorgeben. Über eine Kühlmittelpumpe wird die Kühl- bzw. Heizflüssigkeit des Thermostaten durch einen Wärmetauscher umgepumpt. Dieser übergibt die Wärme an den zu untersuchenden Kraftstoff. Der Kraftstoff wird mit der Kraftstoffpumpe aus einem Vorratsbehälter über den Wärmetauscher zu den im Test befindlichen Sensoren und dann zurück in den Vorratsbehälter gepumpt. In Abbildung 6.1 wird exemplarisch ein Durchflusssensor sowie ein Einschraubsensor am Prüfbehälter gezeigt. Zusätzlich befindet sich in der Darstellung im Kraftstoffkreis ein Referenzsensor. Auf das Messsignal dieses Sensors werden die Messwerte der Prüflinge bezogen. Auf den Referenzsensor wird später noch einmal eingegangen.

Der Prüfstand wird von einem PC aus gesteuert, wobei ein selbst entwickeltes Programm zum Einsatz kommt. Dieses ermöglicht die Ausgabe von Sollwertprofilen für den Temperaturverlauf der Prüfstandsversuche. Es speichert die gemessenen Daten und stellt diese online auf dem Bildschirm da. Eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) bildet die Schnittstelle zwischen PC und Prüfstand. Die aufgenommenen Daten werden später mit Hilfe geeigneter Standardprogramme weiterverarbeitet und ausgewertet.

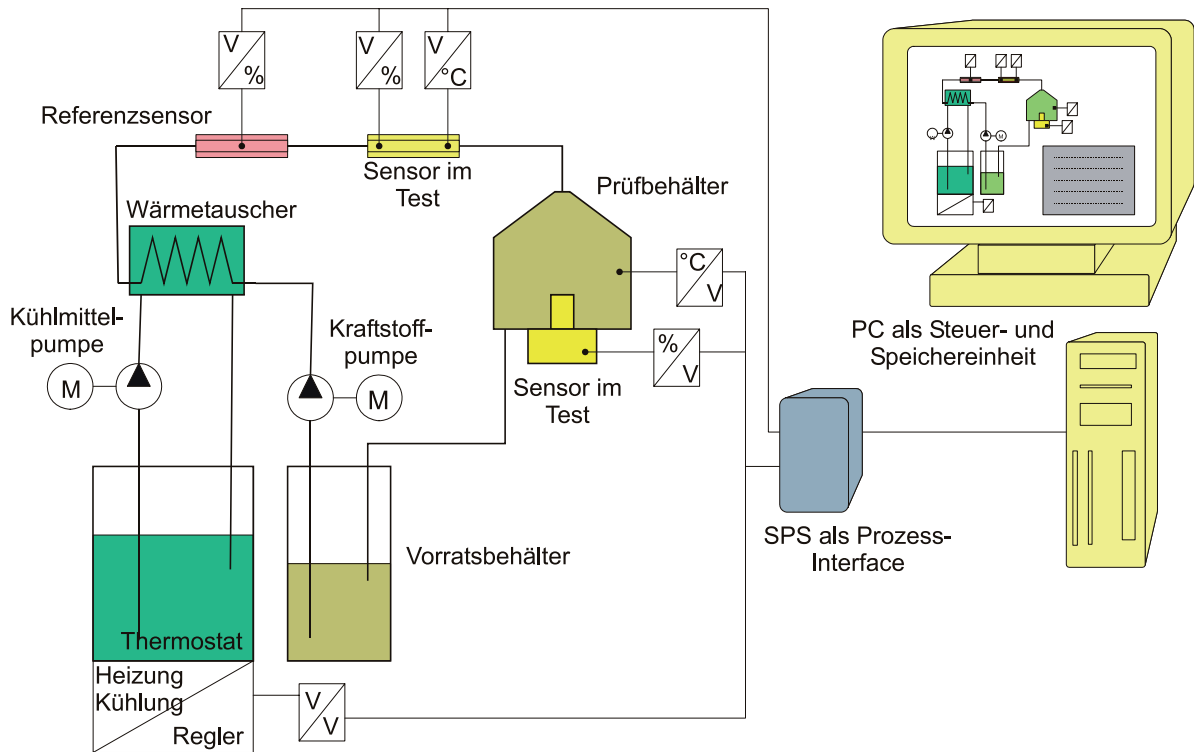


Abbildung 6.1: Schema des Prüfstandes für Kraftstoffsensoren

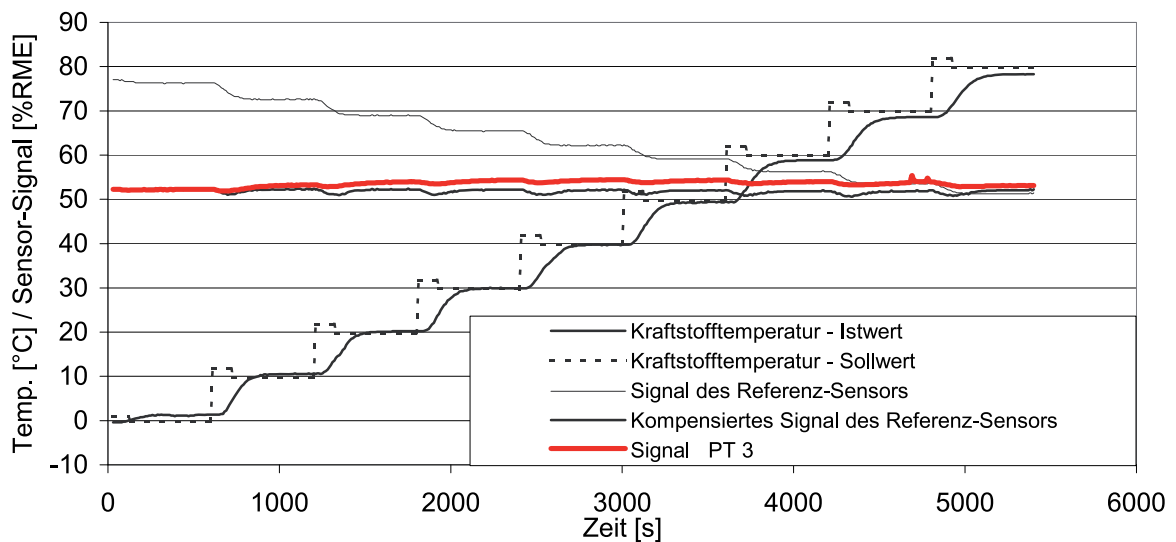


Abbildung 6.2: Zeitliche Verläufe der Messsignale bei einem Prüfstandsversuch

In Abbildung 6.2 wird der zeitliche Verlauf eines Prüfstandsversuches gezeigt, in dem das Temperaturverhalten eines Prototypen mit elektronischer Temperaturkompensation bei einer Kraftstoffmischung von 52 % RME und 48 % DK gemessen wurde. Die Abbildung gibt neben den Verläufen der Sollwert- und Istwertkurven der Kraftstofftemperatur die Signalverläufe der Kraftstoffsensoren wieder. Die im Signalverlauf des Prüflings (Signal PT 3) zu erkennenden Einbuchtungen während der Temperaturänderungen ergeben sich aus dem unter-

schiedlichen zeitlich dynamischen Verhalten des eigentlichen Konzentrationssensorelementes und des Temperatursensors – die Kompensationsschaltung arbeitet während der Zeit der schnellen Temperaturänderung fehlerhaft, da ihr erst verzögert das exakte Temperatursignal angeboten wird. Ebenfalls zeigt das Diagramm den Verlauf des Signals des Referenzsensors, bei dem deutlich das Temperaturverhalten mit einem negativen Temperaturkoeffizienten zu sehen ist. Dieses Signal wird mit Hilfe der Software im Steuerrechner kompensiert, wobei die Temperatur des Kraftstoffes mittels der Temperaturmessstelle im Prüfbehälter gemessen wird. Auch hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei dem Prüfling, was ebenfalls auf Unterschiede im Zeitverhalten zwischen Temperatursignal und Konzentrationssignal zurückzuführen ist.

## 6.2 Entwicklung eines Sensors

Zeitgleich mit dem Aufbau des Prüfstandes wurde ein Sensor zur Erkennung von Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff entwickelt. Die einzelnen Phasen der Entwicklung werden hier nicht dokumentiert, da sich der im Endergebnis entstandene Sensor nur jeweils in Einzelheiten von den Vorläufern unterscheidet.

Als Endergebnis wurden zwei Typen von Sensoren gebaut, deren Elektronik gleich ist, die sich aber in ihrer Form unterscheiden. Der erste Sensortyp ist ein Einschraubsensor, dessen Messkopf im Kraftstofffilter integriert werden kann. Der zweite ist als Durchflusssensor ausgelegt. Dieser Sensor wurde auch genauestens getestet und kalibriert und dient als Referenzsensor.

### 6.2.1 Prinzipieller Aufbau des Sensors

Bei dem hier entwickelten Sensor ist der Probenraum ein Kondensator, der mit Messflüssigkeit gefüllt ist. Bei konstanter Geometrie ändert sich die Kapazität dieses Kondensators im gleichen Verhältnis wie die Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit; aus der Kapazitätsmessung lässt sich also auf die Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit schließen.

Aufgrund der vorgegebenen kleinen Bauform des Sensorelements sowie der zur guten Durchströmung des Sensors auch bei hoher Viskosität der Flüssigkeit (bei tiefen Temperaturen des Kraftstoffs) erforderlichen Flüssigkeitsmindestquerschnitte ergibt sich eine Kapazität des Sensorelements von  $C_S \approx \epsilon_r \cdot 2 \text{ pF}$ . Die nachgeschaltete Messschaltung muss also in der Lage sein, Kapazitäten von 4 pF bis 9 pF linear zu messen. Die Linearität ist erforderlich, damit auch Gemische von RME und DK detektiert werden können. Eine Kapazität von über 160 pF (im Falle von  $\text{H}_2\text{O}$ ) muss die Schaltung ebenfalls sicher verkraften können und durch einen außerhalb des linearen Bereichs liegenden Ausgangssignalwert anzeigen. Das Sensorelement ist als Zylinderkondensator ausgeführt, so dass außen eine Abschirmung mit Massepotenzial vorliegt. Die Innenelektrode des Zylinderkondensators weist maximal Versorgungsspannung auf. Da die Messung kapazitiv erfolgt, sind isolierende Oberflächenbeschichtungen auf den Elektroden möglich. Ein elektrisch leitender Kontakt zwischen Elektroden und Flüssigkeit kann auf diese Weise vermieden werden, wenn dies für erforderlich gehalten wird.

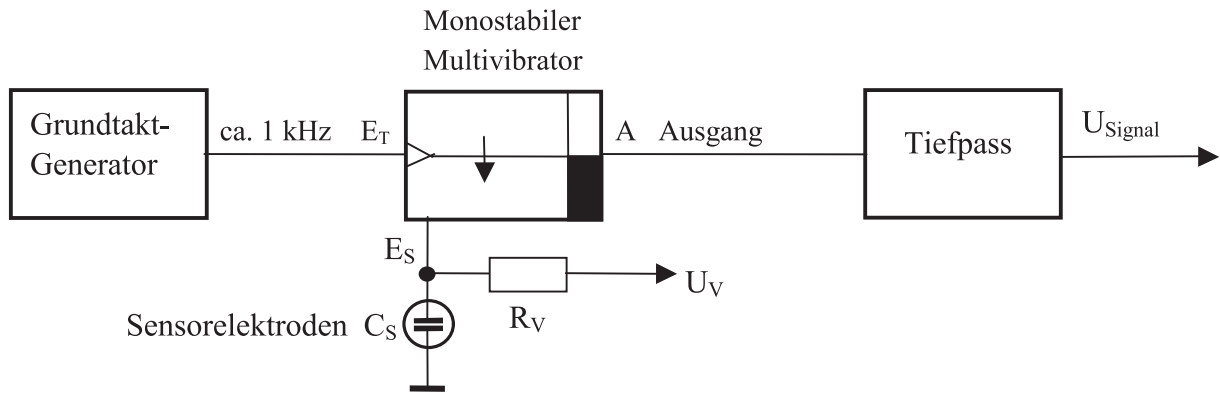


Abbildung 6.3: Grundprinzip der Messanordnung und deren wesentliche Elemente

Das Grundprinzip zur Messung der sehr geringen Sensorkapazität besteht in der Verwendung eines monostabilen Multivibrators (vgl. Abb. 6.3). Der Sensorelektroden-Eingang  $E_S$  befindet sich im Ruhezustand auf 0 V (Massepotenzial), d.h. die innere Sensorelektrode ist über den Eingang  $E_S$  niederohmig auf Massepotenzial gelegt. Beide Elektroden sind in diesem Zustand spannungsfrei. Zu Beginn jedes Grundtakts (ca. 1 kHz; aus Generator, der auf Eingang  $E_T$  des Multivibrators geführt ist) wird der Eingang  $E_S$  auf hochohmig geschaltet und damit ein Ladevorgang des Sensor-Kondensators  $C_S$  über den Vorwiderstand  $R_V$  gestartet, der an die Versorgungsspannung  $U_V$  der Schaltung angeschlossen ist. Gleichzeitig erhält der Ausgang A Versorgungsspannungspotenzial („high“). Der Ladevorgang wird abgebrochen, wenn die Spannung an der Sensor-Innenelektrode und damit am Signaleingang  $E_S$  einen Wert von 63,2% von  $U_V$  erreicht hat. Diese Spannung wird im Folgenden als Schwellenspannung bezeichnet. Gleichzeitig mit dem Abbruch des Ladevorgangs geht der Ausgang A wieder auf 0 V und die Sensor-Innenelektrode wird über  $E_S$  wieder niederohmig auf Massepotenzial gelegt, der Sensorkondensator wird also entladen. Damit ergibt sich eine Länge des Ausgangspulses von  $t_s = R_V \cdot C_S$ , also ein linearer Zusammenhang zwischen der Sensorkapazität und der Pulsdauer, wie folgende Rechnung zeigt:

$$\text{Ladespannung an } E_S: \quad E_S(t) = U_V \cdot (1 - e^{-t/R_V C_S}) \quad (6-1)$$

Abbruch der Aufladung bei Erreichen der Schwellenspannung zum Zeitpunkt  $t_s$ ; es gilt also

$$E_S(t_s) = 0,632 \cdot U_V : \quad (6-2)$$

$$0,632 = 1 - e^{-t_s/R_V C_S} \quad (6-3)$$

$$e^{-t_s/R_V C_S} = 0,368 \quad (6-4)$$

$$t_s = R_V C_S \cdot (-\ln 0,368) = R_V C_S \quad (6-5)$$

Anmerkung: Auch bei anderen Schwellenspannungen als  $U_V \cdot 0,632$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $t_s$  und  $R_V \cdot C_S$ . Allerdings gilt dann ein anderer Proportionalitätsfaktor als eins.

Die prinzipiellen Verläufe der Spannungen  $E_S$  und A sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei dem verwendeten Grundtakt von ca. 1 kHz beträgt der darin gezeigte Zeitausschnitt (normierte Zeit von 0 bis 5) folglich ca. 1,25 ms.

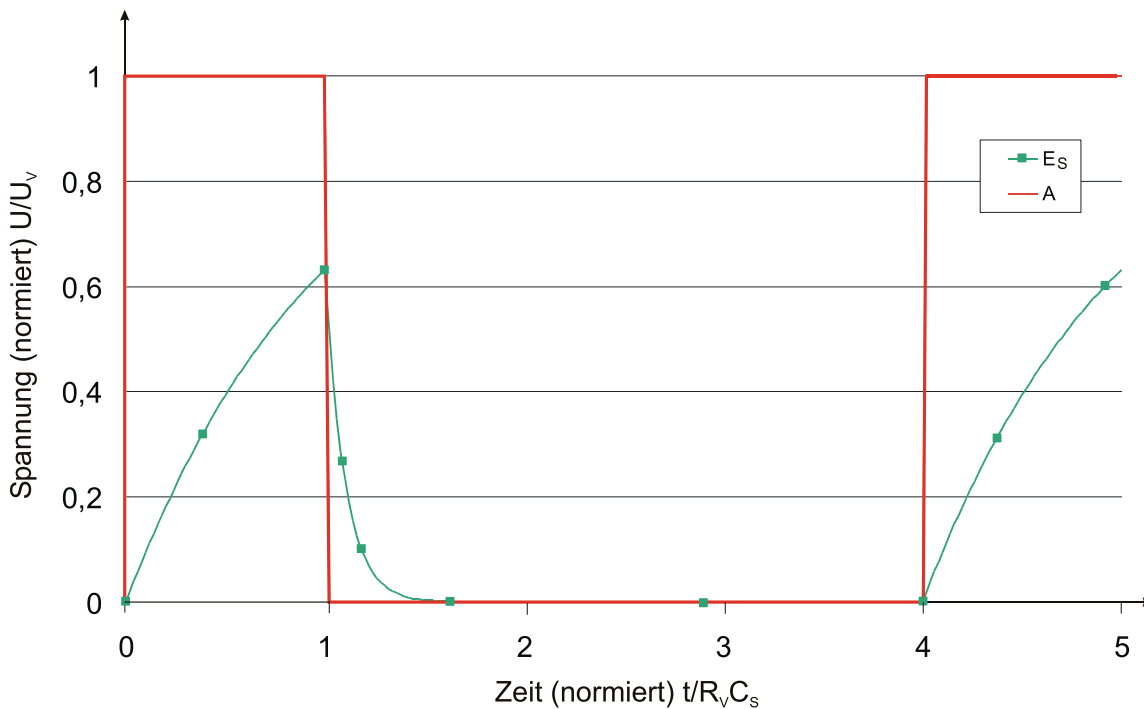


Abbildung 6.4: Normierte Spannungsverläufe am Sensor-Kondensator ( $E_s$ ) und am Ausgang des monostabilen Multivibrators (A)

Durch Tiefpassfilterung entsteht aus dem gepulsten Ausgangssignal des monostabilen Multivibrators eine linear mit der Kapazität  $C_s$  des Sensors veränderliche Spannung  $U_{\text{Signal}}$ , die lediglich noch in den gewünschten Spannungsbereich zu transformieren ist (Verstärkung, Offset-Korrektur).

Die Schaltung gemäß Abbildung 6.3 gestattet es, auf zweifache Weise Wasser zu detektieren.

- (1)  $H_2O$  besitzt, wie oben ausgeführt, eine sehr hohe Dielektrizitätszahl. Damit wird im Falle nicht elektrisch leitender Elektrodenoberflächen der vom monostabilen Multivibrator erzeugte Puls länger als die eingestellte Dauer des Grundtaktes, so dass der Ausgang A dauerhaft auf „high“ gehalten wird.
- (2) Im Falle leitfähiger Elektroden bewirkt die elektrische Leitfähigkeit des Wassers einen Kurzschluss der Elektroden. In diesem Falle wird die Schwellenspannung nie erreicht, so dass der Ausgang A ebenfalls dauerhaft auf „high“ gesetzt bleibt.

RME ist hygroskopisch, d.h. dass eine geringe Menge an Wasser ohne Phasentrennung eingelagert werden kann. Dieses Wasser führt nicht zu einer Veränderung der Sensoranzeige (vgl. Kap. 5.4).

Der Sensor besitzt zusammenfassend die folgenden *kennzeichnenden Eigenschaften*:

### ➤ Grundprinzip

Die Messungen zur Unterscheidung von Biodiesel und Dieselkraftstoff beruhen auf den unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen dieser Flüssigkeiten. Biodiesel und Dieselkraftstoff sind in





beliebigem Verhältnis mischbar; die Dielektrizitätszahl der Gemische zeigt einen linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis.

#### ➤ Elektronische Realisierung

Es wird ein monostabiler Multivibrator eingesetzt, dessen Taktlänge von der Kapazität eines in der Flüssigkeit befindlichen Zylinderkondensators bestimmt wird. Die Kapazität ist eine lineare Funktion der Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit und kann folglich zu deren Bestimmung genutzt werden.

Lediglich vier wesentliche Elemente sind zur Realisierung der Hauptfunktion erforderlich:

- Kondensator; Elektrodenaufbau in zylindrischer Bauform,
- Taktgenerator ( $f \approx 1 \text{ kHz}$ ) (CMOS-IC für Uhren mit Quarzoszillator),
- Monostabiler Multivibrator (CMOS-IC),
- Tiefpass (RC-Kombination).

#### ➤ Eigenschaften

- Elektroden und nachgeschaltete mikroelektronische Komponenten sind besonders einfach aufgebaut.
- Es wird lediglich ein einziger (analoger) Signalausgang benötigt.
- Prinzipiell liegt lineares Verhalten der Signalausgangsspannung in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl der Flüssigkeit zwischen den Sensorelektroden vor. Taktrate und Ausgangsspannungstransformation sind jedoch so eingestellt, dass dieses lineare Verhalten nur im Bereich der Reinkraftstoffe RME und DK wirksam wird;  $\text{H}_2\text{O}$  führt zu einem Ausgangssignal „am Anschlag“.
- Wasser kann sowohl durch seine hohe Dielektrizitätszahl als auch durch seine elektrische Leitfähigkeit detektiert werden.
- Es sind keine hohen Frequenzen erforderlich; damit sollte sich die Elektronik EMV-unkritisch verhalten.
- Durch die äußere auf Massepotenzial liegende Elektrode ist eine Abschirmung des Sensorelements sichergestellt; der Sensor weist damit prinzipiell gute Eigenschaften gegen elektrische Störungen auf.

#### ➤ Konstruktive Gestaltung, Erweiterung des Anwendungsbereichs und Patentierung

Die BERU AG, Ludwigsburg, hat die Entwicklungen bereits in der Anfangsphase begleitet. Aus diesem Hause wurde auch eine besonders einfache konstruktive Gestaltung der Elektroden in Form von in Kunststoff gelagerten gebogenen Blechen als Stanzteile für die Serienfertigung vorgeschlagen. Daher wurde im Hause BERU der Patentanspruch ausgearbeitet, und am 13. Dezember 2002 erfolgte die Anmeldung mit dem Titel „Verfahren und Schaltungsanordnung zum Erfassen und/oder Bestimmen der Beschaffenheit eines Mediums“. Als Erfinder wurden die Herren Bantzhaff, Marto (BERU AG), Krahl (STZ Coburg) und Munack (FAL) benannt (Patentanmeldung P 103 31 577).

### 6.2.2 Durchflusssensor (Referenzsensor)

Bei dem Referenzsensor handelt es sich um einen selbst entwickelten Prototypen eines Durchflusssensors, der zur Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung die dielektrischen Eigenschaften der Kraftstoffmischung misst. Abbildung 6.3 zeigt eine Skizze dieses Sensors, der aus einer Innenelektrode, einer Außenelektrode und einer elektronischen Schaltung besteht.



Der zu messende Kraftstoff durchströmt diesen Sensor zwischen Innen- und Außenelektrode. Für diesen Sensor wurden mittels umfangreicher Prüfstandsversuche die Kenndaten für die Temperaturkompensation ermittelt. Abbildung 6.4 zeigt das resultierende Temperaturverhalten mit und ohne Kompensation bei unterschiedlichen Kraftstoffmischungen. Für einen Temperaturbereich von 0 bis 78 °C liegt die maximale Abweichung des angezeigten Signals innerhalb von  $\pm 1,5\%$  RME. Schränkt man den Temperaturbereich auf 0 bis 70 °C ein, so reduziert sich die Abweichung auf  $\pm 0,75\%$  RME.

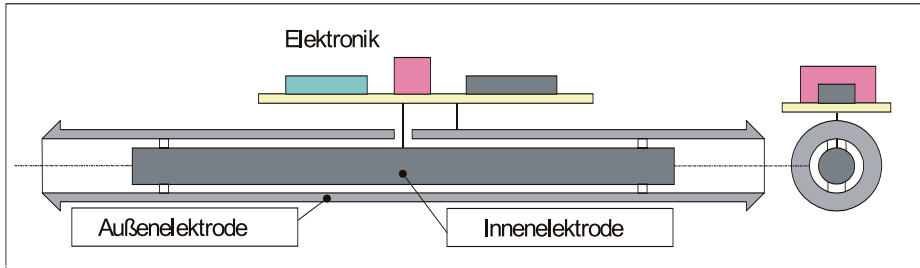


Abbildung 6.3: Skizze eines Durchflusssensors (Referenzsensor)

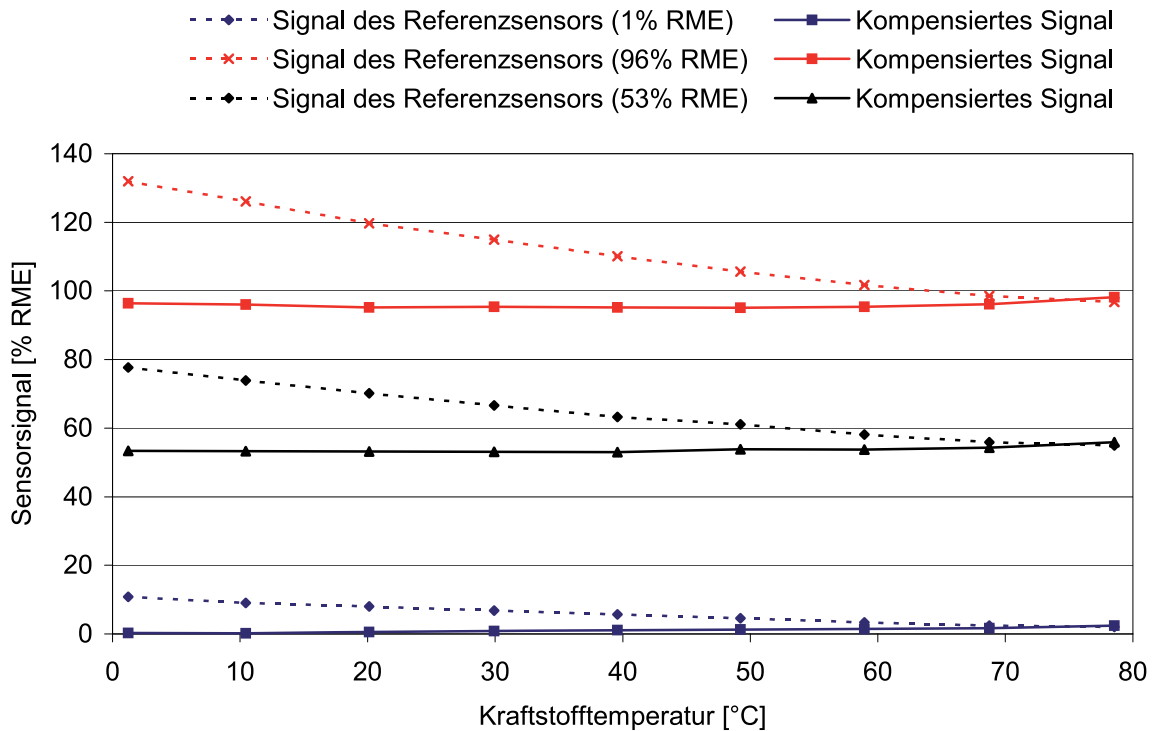


Abbildung 6.4: Temperaturverhalten des Referenzsensors

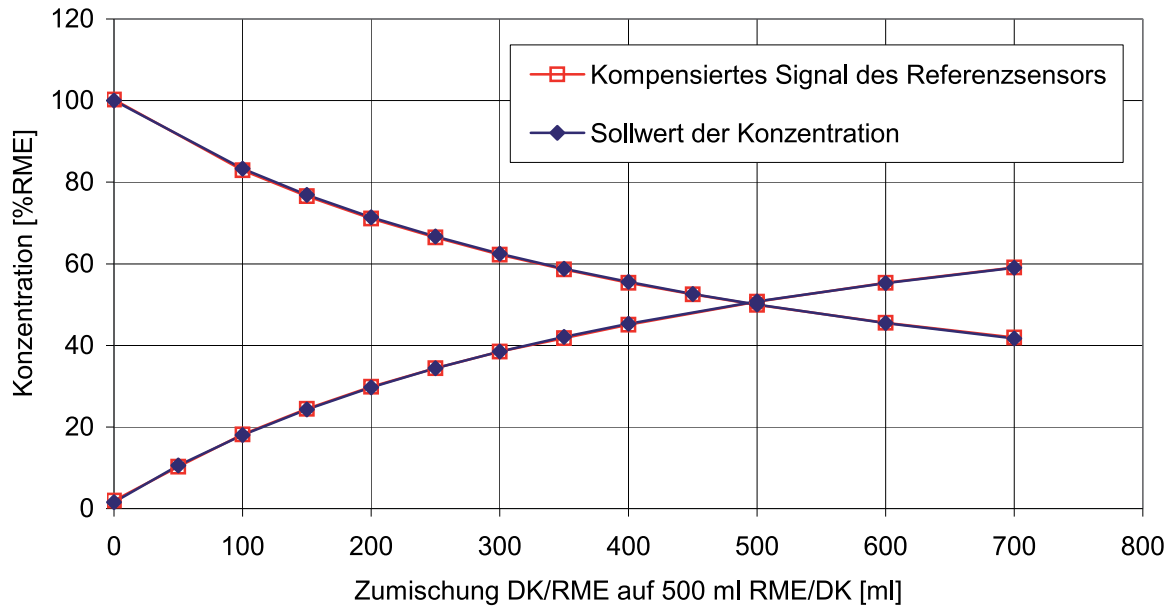


Abbildung 6.5: Angezeigte und Sollkonzentration als Funktion der Zumischung von RME/DK

In weiteren Versuchen wurde die Linearität des Sensors in Bezug auf die Kraftstoffzusammensetzung überprüft. Abbildung 6.5 zeigt die gemessenen Konzentrationen und die Sollkonzentrationen über der Zumischung von RME zu Dieseldieselkraftstoff bzw. Dieseldieselkraftstoff zu RME. Die Kurven sind nahezu deckungsgleich. Abbildung 6.6 gibt den Verlauf der angezeigten Konzentration über der Sollkonzentration sowie die Abweichung zwischen Soll- und gemessener Konzentration wieder; auch hier sind nur geringe Abweichungen ( $< \pm 0,5\%$  RME) festzustellen.

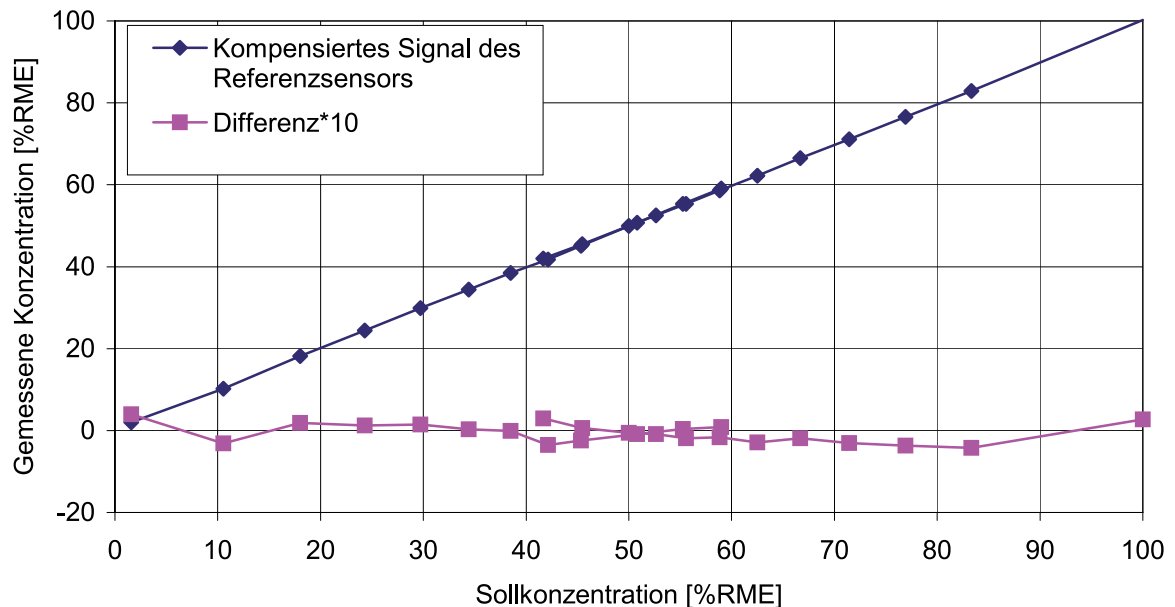


Abbildung 6.6: Angezeigte Konzentration als Funktion der Sollkonzentration

### 6.2.3 Einschraubsensor

Der Einschraubsensor ist elektrisch wie der Durchflusssensor aufgebaut. Er besteht aus einer Außenelektrode (Abb. 6.7), die mit einem Gewinde versehen ist, damit er von unten in ein Filtergehäuse eingeschraubt werden kann. Diese Außenelektrode ist am rechten Ende zu einem Gehäuse erweitert, das zur Aufnahme der Elektronik dient und die gleichzeitig eine Dichtfläche zum Filtergehäuse bildet. Die Innenelektrode ist in eine Bohrung des Gehäuses mit einer isolierenden Vergussmasse eingeklebt, die die Abdichtung zwischen Kraftstoff und Elektronik bildet. Die Querbohrung in der Außenelektrode sichert den Durchfluss des Kraftstoffes durch den Sensor.

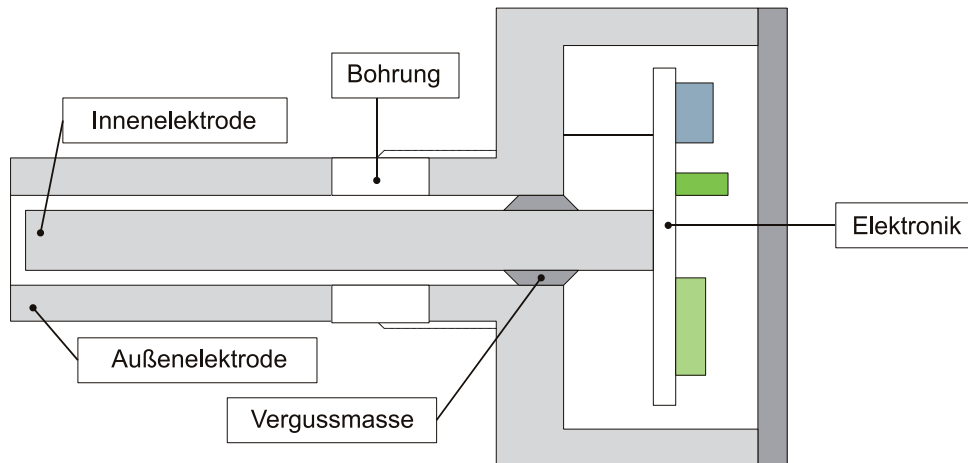


Abbildung 6.7: Skizze eines Einschraubensors

Für diesen Sensor wurden ebenfalls in Prüfstandsversuchen die Kenndaten für die Temperaturkompensation ermittelt. Abbildung 6.8 zeigt das Temperaturverhalten mit softwareseitiger Kompensation und ohne Kompensation. Die Toleranzen liegen für diesen Sensor etwas höher als bei dem Referenzsensor und betragen über einen Temperaturbereich von 0 bis 65 °C etwa  $\pm 3$  % RME.

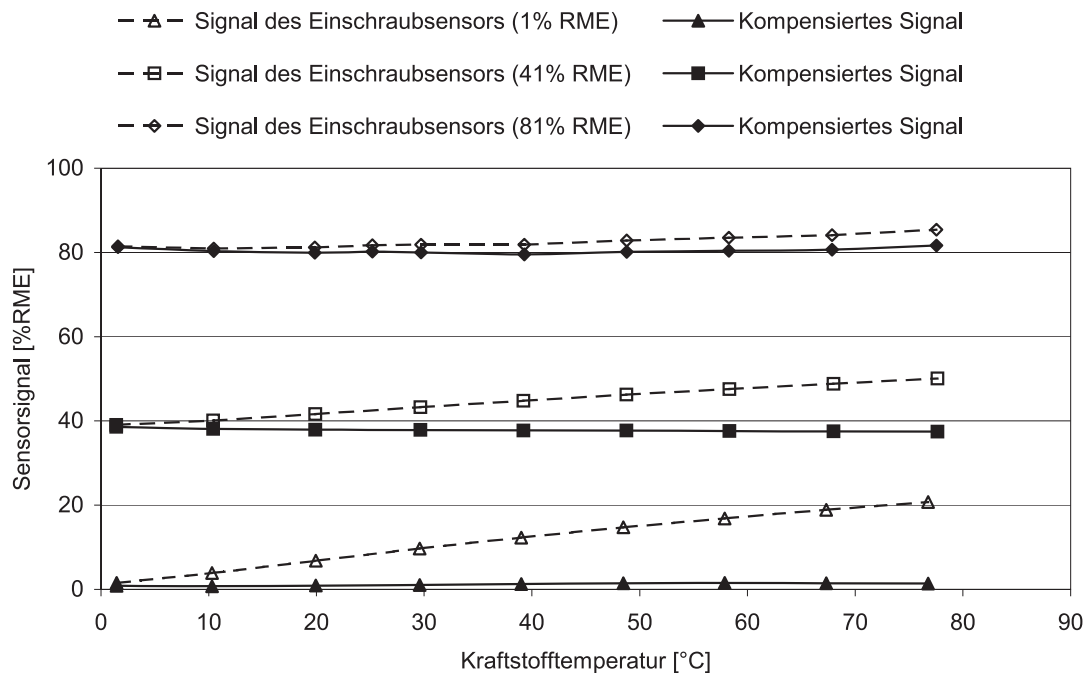


Abbildung 6.8: Temperaturverhalten des Einschraubensensors

Aufgrund des Aufbaus zeigt dieser Sensor ein anderes Temperaturverhalten als der Referenzsensor; die Durchführung der Innenelektrode ist wesentlich dicker (4 mm) und bildet mit der Vergussmasse und der Bohrung einen Kondensator, der das Temperaturverhalten des Kraftstoffes „überkompensiert“. Es zeigt sich für geringe RME-Konzentrationen ein positiver Einfluss, der bei hohen Konzentrationen nahezu verschwindet. Hinsichtlich der Linearität ergeben sich gleiche Bedingungen wie bei dem Referenzsensor. Zu beachten ist jedoch, dass dieser Einschraubensensor im Filtergehäuse wesentlich verzögerter auf Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung anspricht, da die Durchmischung im Filter langsamer vonstatten geht.

### 6.3 Einsatz der Sensoren im praktischen Betrieb

Im Verlauf der Jahre 2002 und 2003 wurden die Sensoren im praktischen Betrieb in einem von der Volkswagen AG bereitgestellten Versuchsfahrzeug Audi A4 1,9 TDI eingesetzt. Die Gesamtfahrleistung im Versuchszeitraum betrug ca. 50.000 km. Zur Aufnahme der Messdaten wurde das in Abbildung 6.9 gezeigte Datenerfassungssystem eingesetzt. Es besteht aus einem Notebook zur Aufnahme, Speicherung und Weitergabe der Daten. An das Notebook ist eine von der Firma DATA TRANSLATION erworbene USB-Box DT 9801 angeschlossen. Diese Box stellt acht Differenzeingänge zur Aufnahme der analogen Messsignale zur Verfügung. Von dieser Firma stammt auch die Software zur Steuerung der USB-Box und zur Abspeicherung der Daten. Das Programm erlaubt eine online-Darstellung der einlaufenden elektrischen Daten und die Ausgabe für die weitere Verarbeitung.

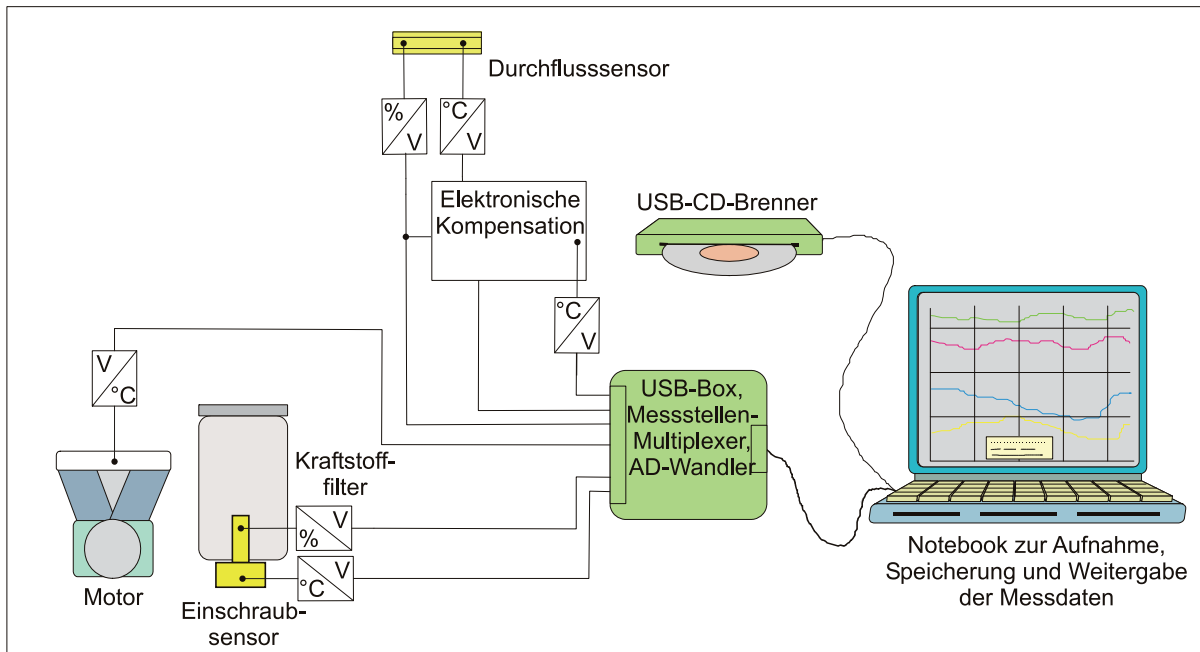


Abbildung 6.9: Skizze der Messeinrichtung im Versuchsfahrzeug

In der ersten Versuchsphase von Juni 2002 bis Oktober 2002 wurde die Einrichtung nur mit dem Einschraubsensor im Kraftstofffilter betrieben. Hier wurde die Kraftstoffkonzentration und die Temperatur im Filter gemessen. In einem zweiten Zeitraum von Dezember 2003 bis März 2003 wurde das Messsystem um den Durchflusssensor erweitert. Jetzt konnten zusätzlich ein zweiter Messwert der Konzentration (als Rohwert und in kompensierter Form über eine elektronische Kompensationsschaltung), sowie die Temperatur im Motorraum und in der elektronischen Messeinrichtung aufgezeichnet werden.

Die vom Notebook aufgezeichneten Daten werden mit Hilfe eines CD-Brenners stationären Rechnern zur Verfügung gestellt. Die weitere Auswertung erfolgt mit einem eigens für dieses Projekt entwickelten Programm, welches eine Umrechnung in physikalische Werte durchführt, die Verdichtung und schnelle Sichtung der Daten ermöglicht und diese in geeigneter Form für die Weiterverarbeitung mit Standardprogrammen wie Microsoft-Excel bereitstellt.

Die Abbildungen 6.10 bis 6.12 zeigen in einer Zusammenfassung den zeitlichen Verlauf der Messsignale in mehreren Fahrten. Enthalten sind der mit dem Einschraubsensor gemessene Temperaturverlauf, der Verlauf der unkompensierten RME-Konzentration sowie der Verlauf der softwareseitig kompensierten Konzentration. Die senkrechten Striche trennen die einzelnen Fahrtabschnitte. Dabei ist in Abbildung 6.10 nur eine Auswahl einiger Fahrten dargestellt. Ab dem zweiten Fahrtabschnitt wurde mehrmals DK getankt. Dabei fiel das Sensorsignal auf ca. 5 % RME. Danach wurde fünfmal hintereinander RME getankt. Dabei stieg das Signal stufenweise auf 100 % RME an.

Im letzten Abschnitt in Abbildung 6.10 steigt das Sensorsignal kurzzeitig von 5 % auf 20 % an. Diese Schwankung entsteht durch die Temperaturkompensation, da der Temperatursensor kurzzeitig einen Temperaturabfall anzeigt. Das unkompensierte Signal zeigt diesen Ausschlag nicht.

In Abbildung 6.10 bei 28000 s und 37000 s bzw. in Abbildung 6.11 bei 30000 s und 62000 s ist jeweils ein Tankvorgang zu sehen. Wird DK getankt, fällt das Sensorsignal nur langsam ab. Bei der Betankung mit RME ändert sich das Signal jedoch sofort. Dies könnte von der



unterschiedlichen Dichte der Kraftstoffe herrühren. RME hat eine größere Dichte und somit kann ein Gemisch mit höherem RME-Anteil ein Gemisch mit niedrigerem RME-Anteil leichter aus dem tiefliegenden Probenraum im Kraftstofffilter verdrängen als andersherum.

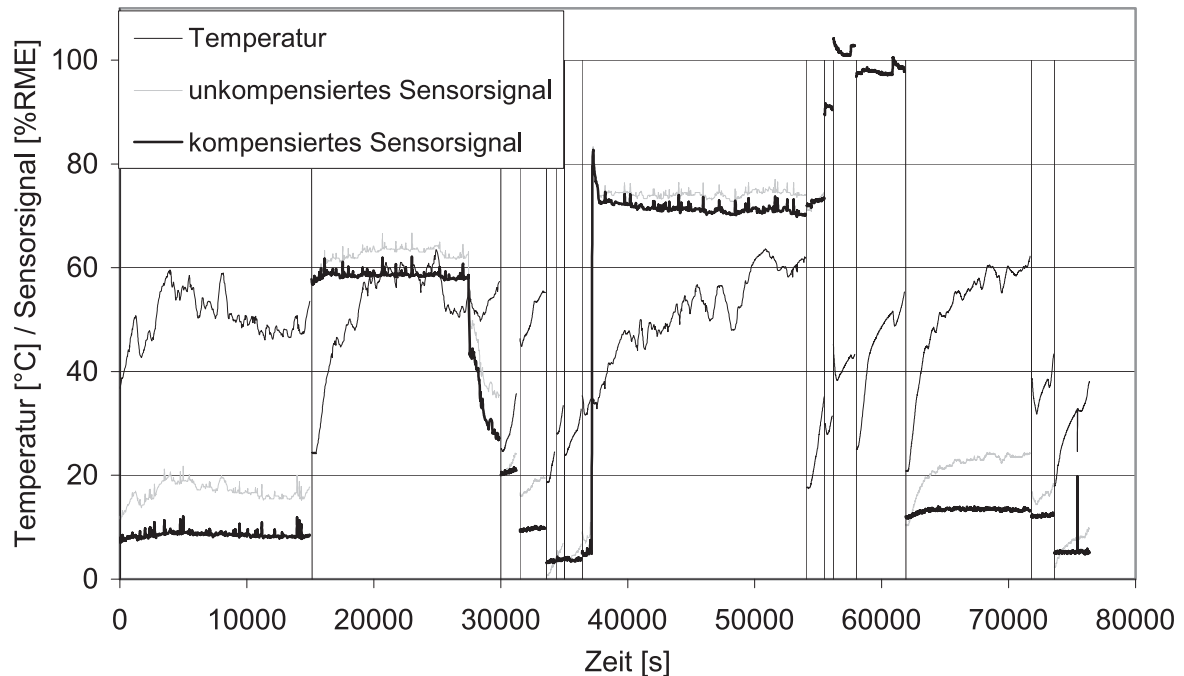


Abbildung 6.10: Messdaten über den Zeitraum vom 07.06.2002 bis zum 12.09.2002

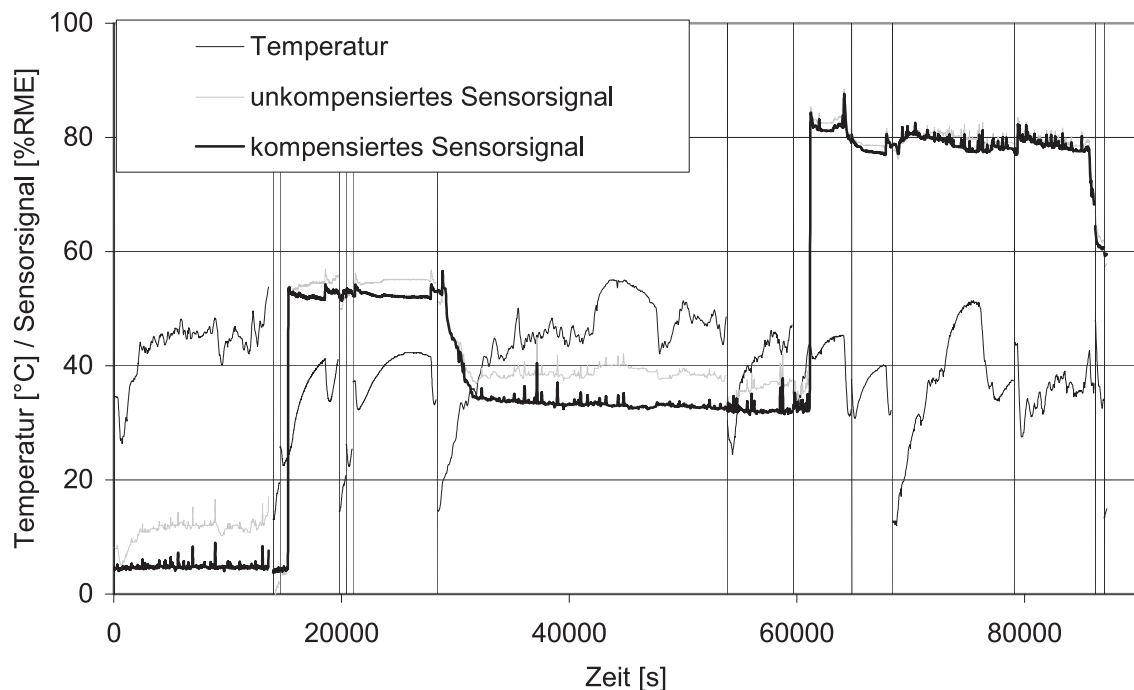


Abbildung 6.11: Messdaten über den Zeitraum vom 22.09.2002 bis zum 08.10.2002

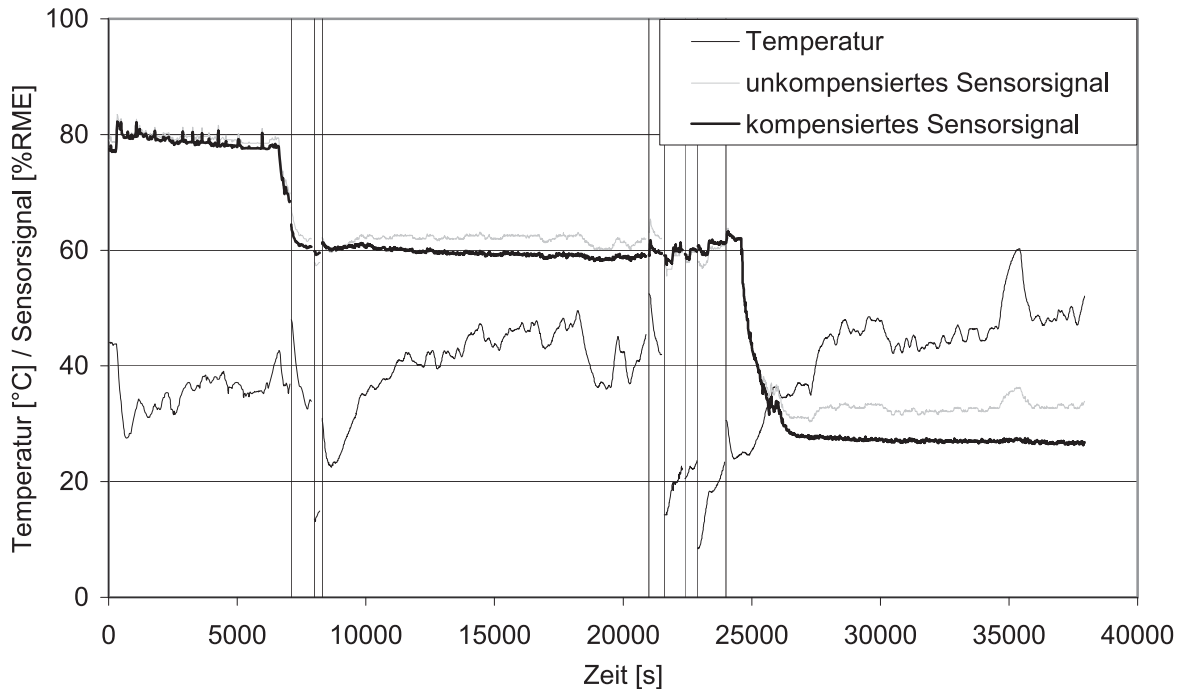


Abbildung 6.12: Messdaten über den Zeitraum vom 08.10.2002 bis zum 17.10.2002

Im weiteren Verlauf wurden sowohl Einschraubsensor als auch Durchflusssensor zur Ermittlung des RME-Anteils im Kraftstoff eingesetzt. Dabei wurden sechs verschiedene Signale aufgezeichnet:

1. Unkompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Durchflusssensor
2. Kompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Durchflusssensor
3. Unkompensiertes Signal der RME-Konzentration vom Einschraubsensor
4. Temperatur in der Elektronik (USB-Box)
5. Temperatur im Motorraum
6. Temperatur am Einschraubsensor im Kraftstofffilter

In Abbildung 6.13 sind exemplarisch die Temperaturverläufe an den verschiedenen Messstellen dargestellt. Wie dargestellt liegt sie typischerweise zwischen 0 °C (Außentemperatur) und 60°C. Bei extremeren Witterungsverhältnissen sind aber auch niedrigere bzw. höhere Temperaturwerte möglich. Die Elektronik ist selbst noch eine Wärmequelle, und somit kann ihre Temperatur oberhalb der Motorraumtemperatur liegen.

In den weiteren Abbildungen 6.14 bis 6.16 sind dann nur noch die softwareseitig kompensierten Messsignale des Einschraubensors und das elektronisch kompensierte Signal des Durchflusssensors sowie die Temperatur in der Elektronik in weiteren Testfahrten abgebildet. Das Temperatursignal des Durchflusssensors konnte bei der eingesetzten Kompensationschaltung nicht abgegriffen werden.

In Abbildung 6.14 sieht man, dass beim Tanken vom RME beide Sensoren das gleiche Ansprechverhalten haben; wird jedoch DK getankt, stellt sich nur beim Durchflusssensor sofort das neue Gemischverhältnis ein. Beim Einschraubsensor dauert der Austauschvorgang der Gemische aufgrund der Einbauposition länger.



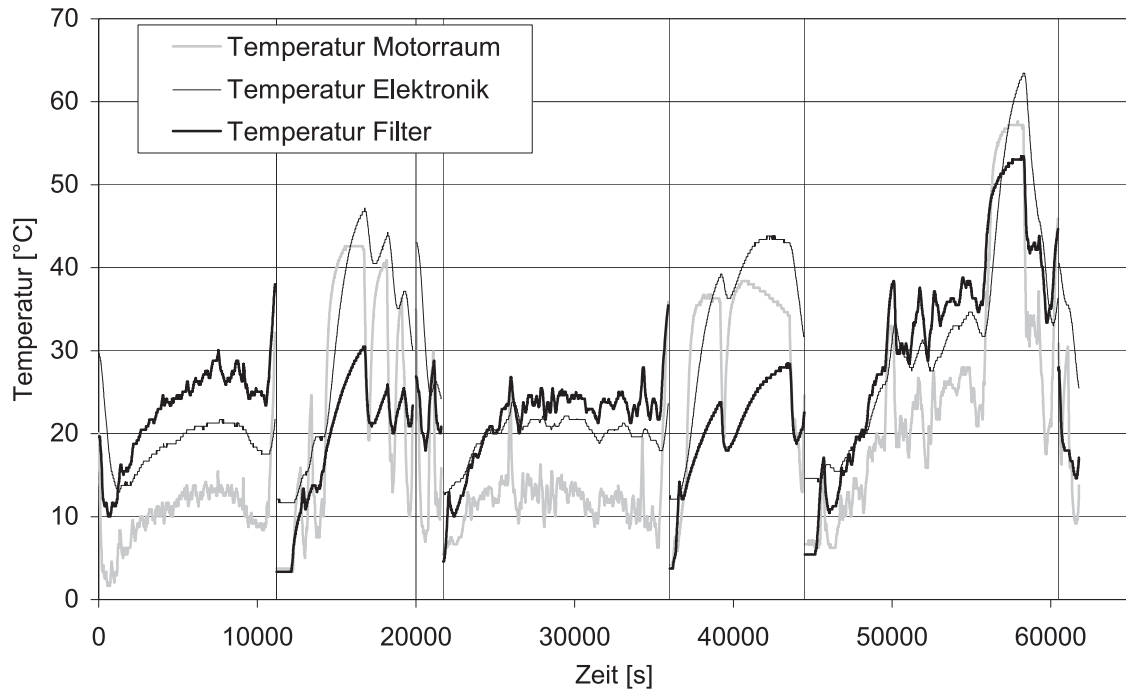


Abbildung 6.13: Temperaturverläufe an verschiedenen Messstellen

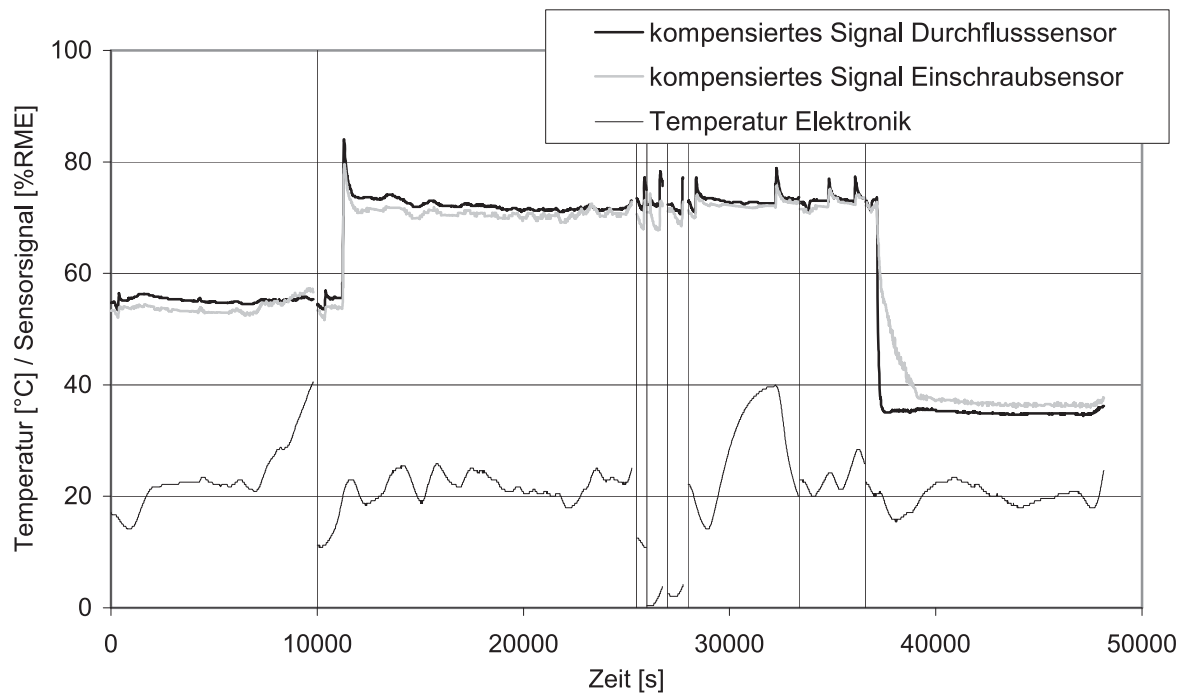


Abbildung 6.14: Messdaten über den Zeitraum vom 04.12.2002 bis zum 19.12.2002

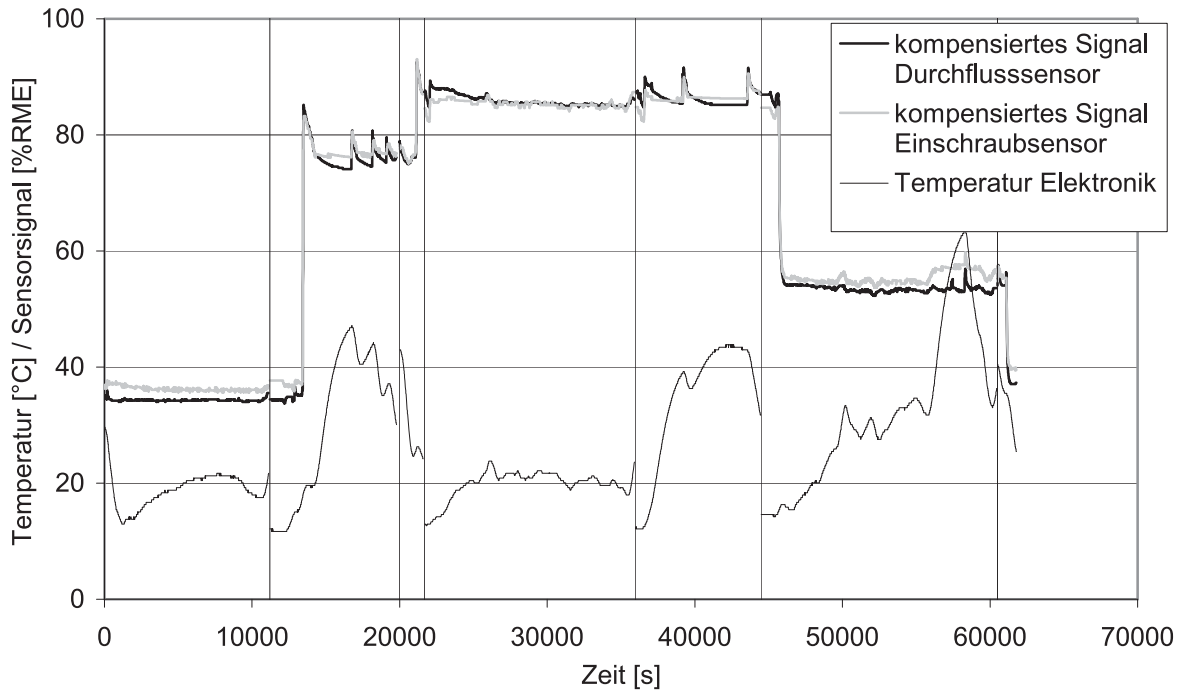


Abbildung 6.15: Messdaten über den Zeitraum vom 20.12.2002 bis zum 29.12.2002

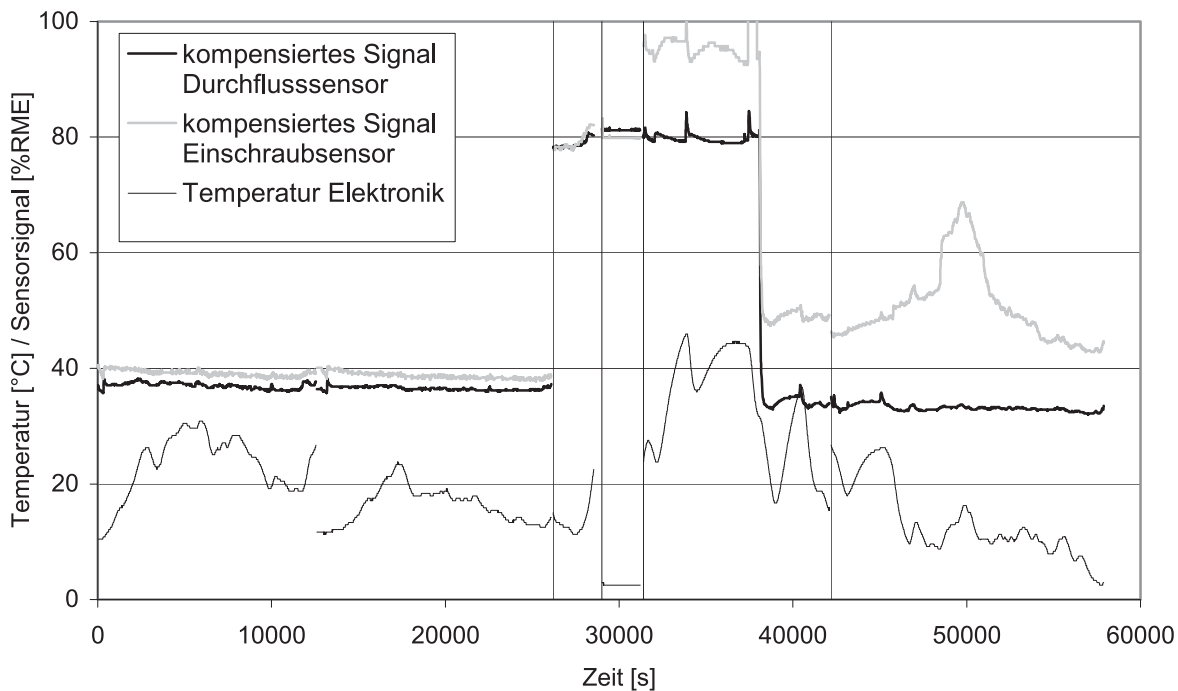


Abbildung 6.16: Messdaten über den Zeitraum vom 01.01.2003 bis zum 10.01.2003

Ein Vergleich der in Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15 angezeigten kompensierten Messsignale von dem Durchflusssensor und dem Einschraubsensor ergibt eine gute Übereinstimmung sowohl in der absoluten Höhe als auch im zeitlichen Verlauf. Dieses Verhalten setzt sich auch in Abbildung 6.16 fort. Hier ist jedoch ab dem fünften Fahrabschnitt (2. rechte Hälfte in der Abbildung) eine deutliche Abweichung der Signale festzustellen, was auf einen Aus-



fall des Einschraubensensors ab diesem Zeitpunkt hinweist. Aus diesem Grunde sind in den Darstellungen der folgenden Zeiträume die Messsignale des Einschraubensensors weggelassen.

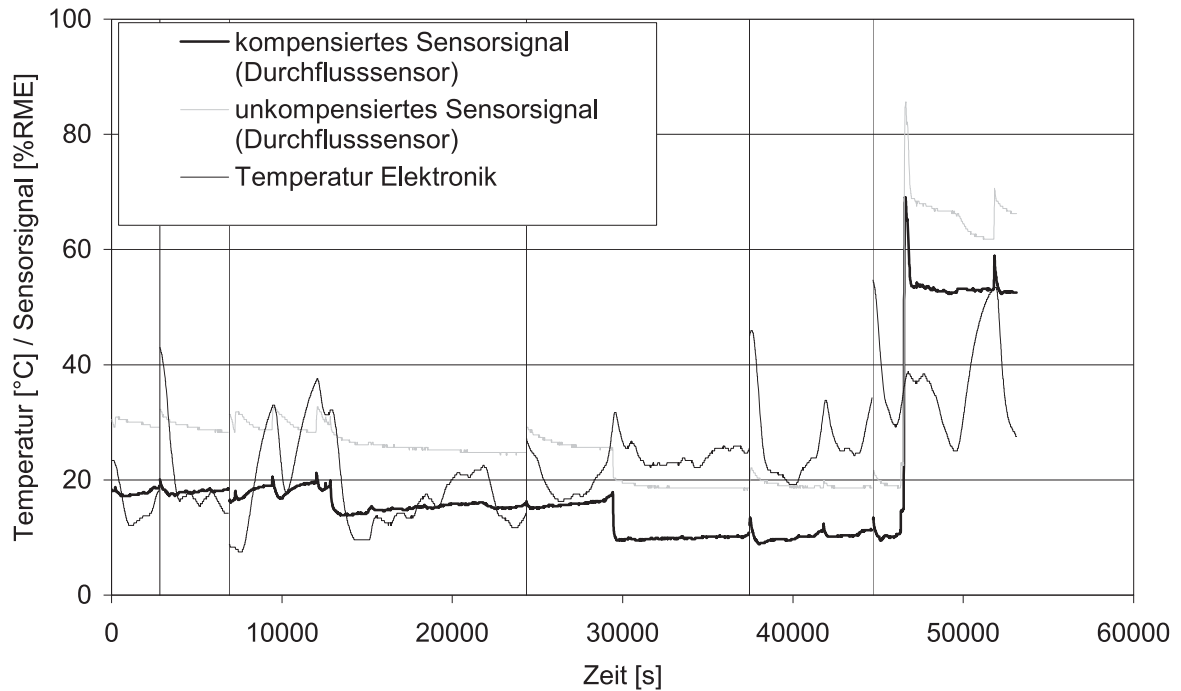


Abbildung 6.17: Messdaten über den Zeitraum vom 10.01.2003 bis zum 17.01.2003

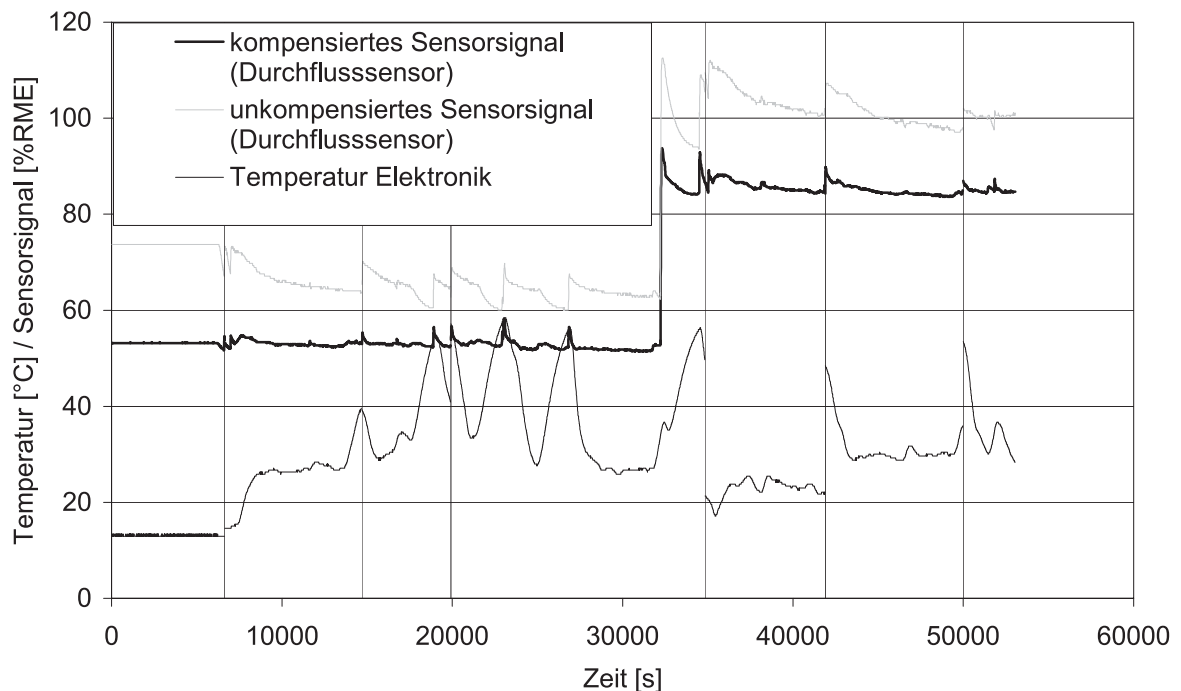


Abbildung 6.18: Messdaten über den Zeitraum vom 20.01.2003 bis zum 22.01.2003

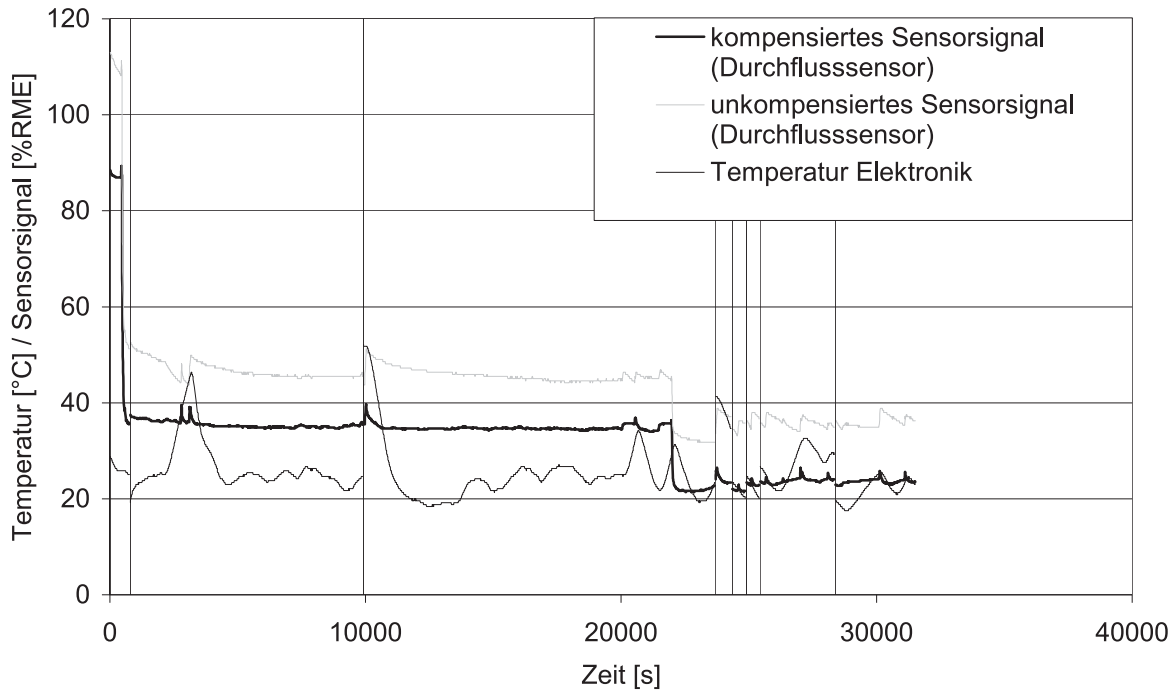


Abbildung 6.19: Messdaten über den Zeitraum vom 23.01.2003 bis zum 31.01.2003

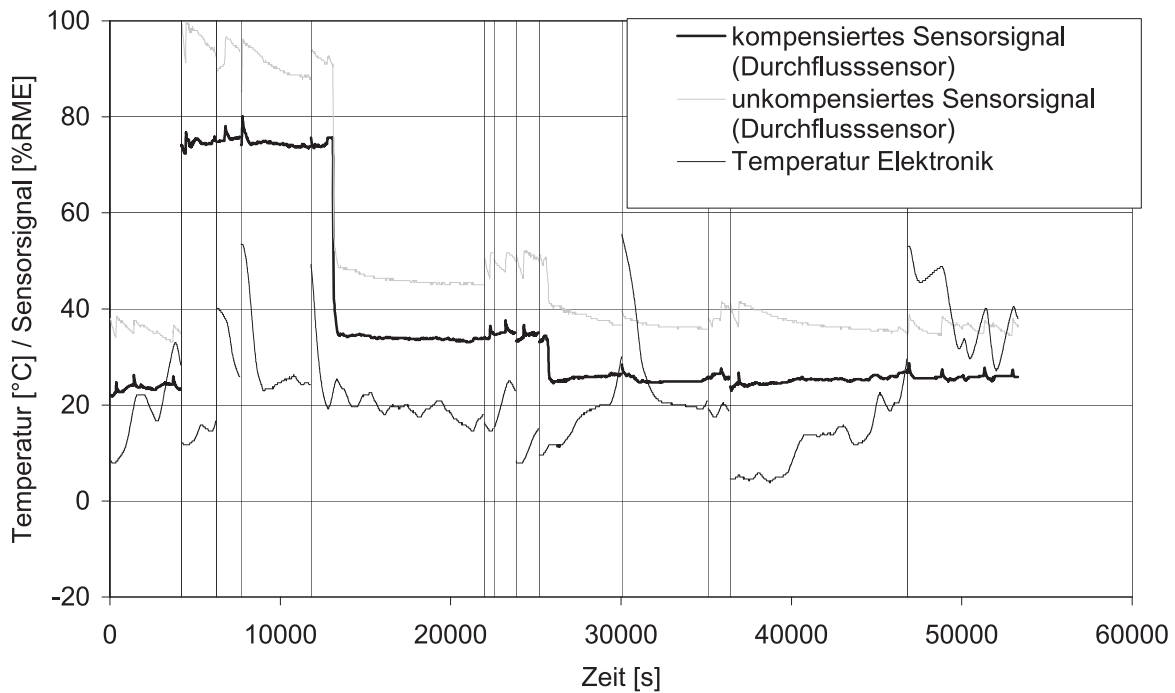


Abbildung 6.20: Messdaten über den Zeitraum vom 01.02.2003 bis zum 10.02.2003

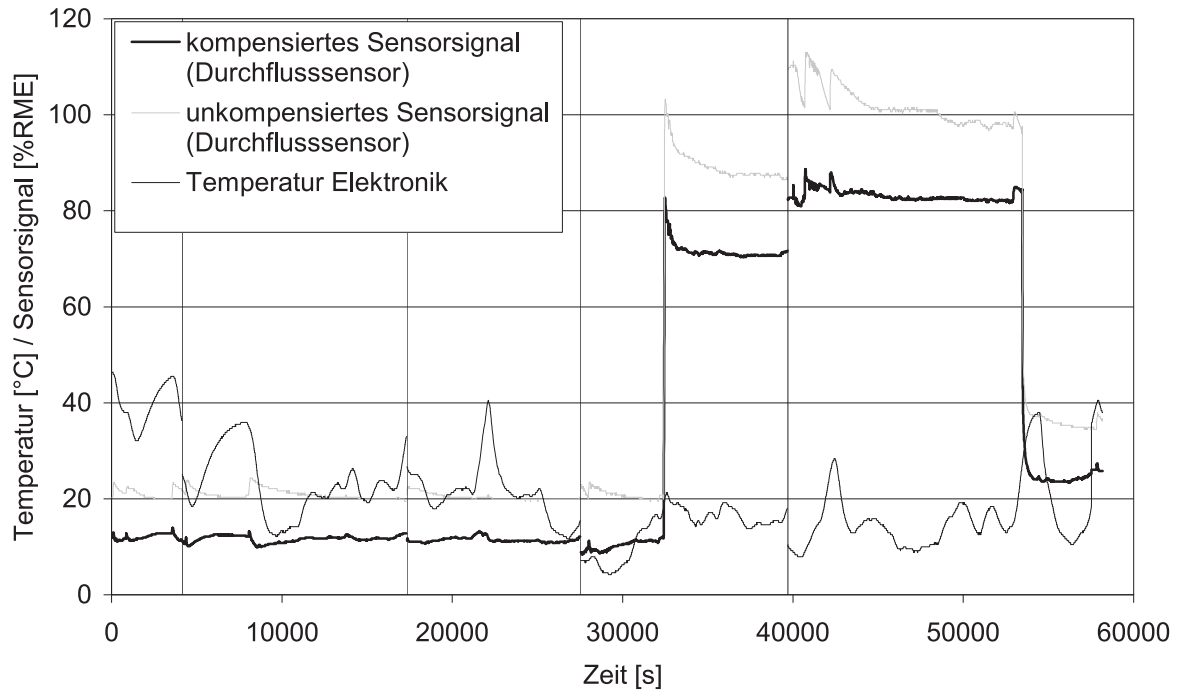


Abbildung 6.21: Messdaten über den Zeitraum vom 12.02.2003 bis zum 17.02.2003

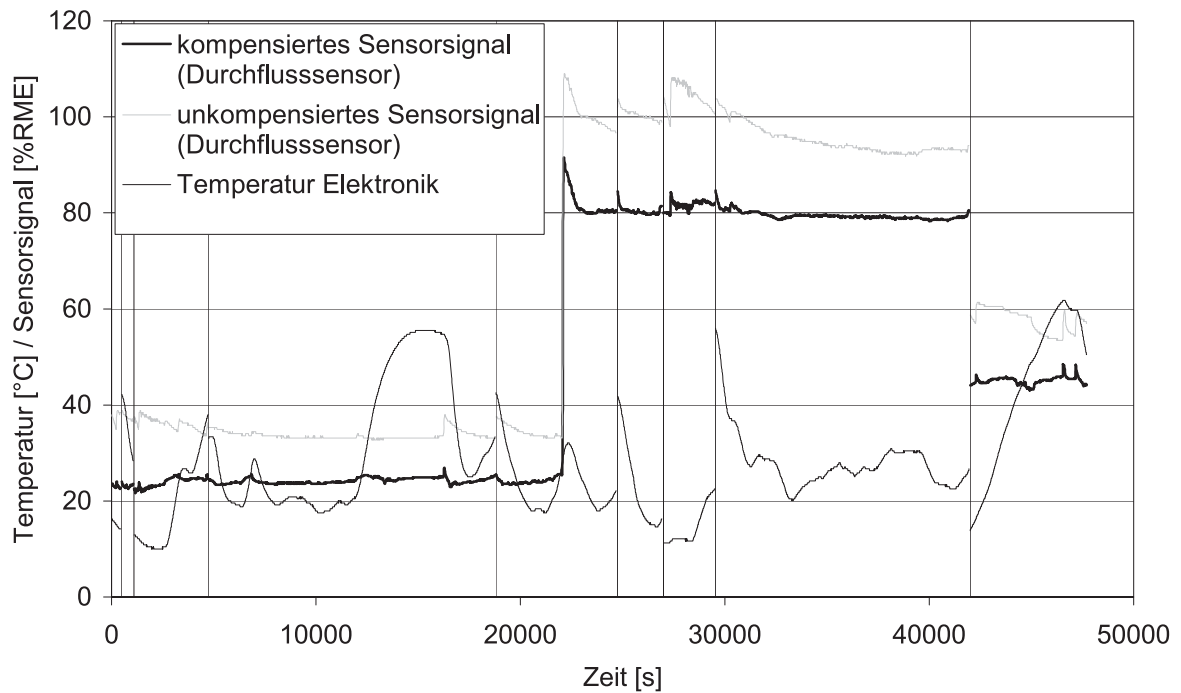


Abbildung 6.22: Messdaten über den Zeitraum vom 19.02.2003 bis zum 28.02.2003

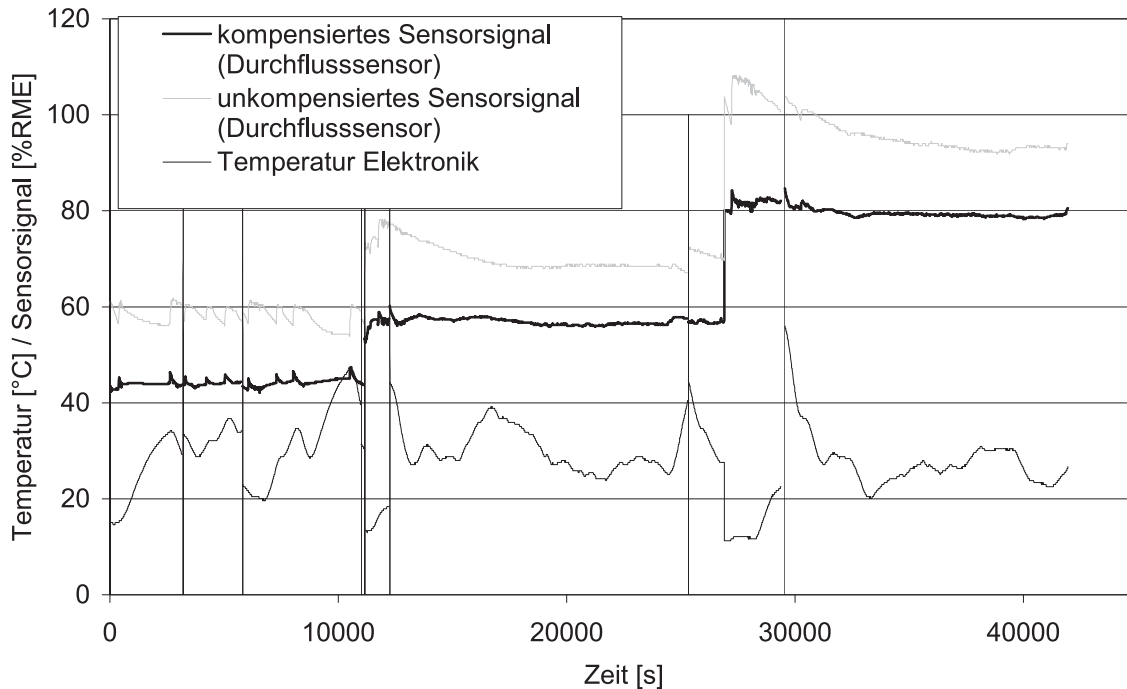


Abbildung 6.23: Messdaten über den Zeitraum vom 03.03.2003 bis zum 20.03.2003

#### 6.4 Überprüfung der Sensordaten

Ab dem 04.12.2002 wurden parallel zu den Messungen Proben des Kraftstoffes gezogen und mittels IR-Technik analysiert (Günzler und Bock 1990, Hesse et al. 1991).

Dabei kam ein Nicolet MagnaIR 550 mit einer Flüssigkeitsmesszelle zum Einsatz. Die Flüssigkeitsmesszelle hat eine Schichtstärke von 1 mm. Da die intensivste Esterbande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  bei dieser Schichtstärke das IR-Licht zu stark absorbiert, wurde eine schwächere Esterbande bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  zur Auswertung ausgewählt. Das Spektrometer wurde mit DK/RME-Mischungen in Abstufungen von 10% kalibriert.

Die Ergebnisse der Analysen und die zugehörigen Messwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Abgesehen von wenigen Ausreißern zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Die Probe 4A wurde nach nur wenigen Fahrkilometern aus dem Tank entnommen. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich noch keine vollständige Vermischung im Tank vollzogen. Daher weicht der Wert des Sensors stark von der IR-Analyse ab. Eine IR-Analyse von Kraftstoff aus der Kraftstoffleitung, der bei Wartungsarbeiten drei Tage später gewonnen wurde (das Fahrzeug wurde nicht bewegt), ergab jedoch eine Übereinstimmung der beiden Analysemethoden. Im folgenden Versuchsverlauf erfolgte daher die Beprobung immer erst nach einer deutlichen Fahrstrecke bzw. vor dem nächsten Tanken.



Tabelle 6.1: Vergleich von IR-Analyse und Kraftstoffsensor

Probe Nr.	Datum	Uhrzeit	IR-Analyse [% RME]	Zeitpunkt Sensormessung	Sensor [% RME]	Sensortyp, Bemerkungen
1	04.10.2002	..	33.5	04.10.02 9:38	34.0	Einschraubsensor
2	06.10.2002	..	47	..	..	..
3	17.10.2002	..	26	17.10.02 11:55	26.9	Einschraubsensor
4A	29.11.2002	..	15	..	55.0	Aus Tank
4B	02.12.2002	..	55.0	04.12.02 5:57	55.0	Aus Kraftstoffleitung Einschraubsensor
5	18.12.2002	07:30	72.5	16.12.02 16:28	73.2	Durchflusssensor
6	20.12.2002	18:00	38.0	20.12.02 14:52	34.4	Durchflusssensor.
7	24.12.2002	10:00	77.0	24.12.02 12:02	76.1	Durchflusssensor
8	28.12.2002	11:00	88.5	26.12.02 12:58	85.6	Durchflusssensor
9	29.12.2002	16:00	54.5	29.12.02 14:59	54.3	Durchflusssensor
10	02.01.2003	..	37.0	04.01.03 12:42	36.3	Durchflusssensor
11	07.01.2003	17:00	80.5	07.01.03 16:36	79.0	Durchflusssensor
12	09.01.2003	20:00	34.0	09.01.03 14:42	33.3	Durchflusssensor
13	09.01.2003	..	18.0	10.01.03 14:52	17.6	Durchflusssensor
14	10.01.2003	..	7.0	10.01.03 7:46	8.6	Durchflusssensor
15	18.01.2003	..	52.0	21.01.03 8:02	52.8	Durchflusssensor
16	23.01.2003	..	86.0	22.01.03 6:33	85.1	Durchflusssensor
17	30.01.2003	..	21.0	29.01.03 16:53	21.8	Durchflusssensor
18	04.02.2003	12:00	72.0	04.02.03 14:50	74.1	Durchflusssensor
19	07.02.2003	12:00	32.0	07.02.03 7:25	34.8	Durchflusssensor
20	09.02.2003	11:10	22.0	08.02.03 13:23	24.9	Durchflusssensor
21	13.02.2003	..	6.0	13.02.03 18:48	11.9	Durchflusssensor
22	15.02.2003	10:05	70.0	15.02.03 8:41	70.6	Durchflusssensor
23	16.02.2003	15:10	81.0	17.02.03 15:36	82.3	Durchflusssensor
24	19.02.2003	..	20.0	20.02.03 6:11	23.0	Durchflusssensor
25	15.03.2003	..	40.0	14.03.03 17:52	44.8	Durchflusssensor
26	21.03.2003	..	53.0	20.03.03 13:50	56.5	Durchflusssensor

Die ermittelten Analysewerte und die gemessenen Konzentrationen sind im folgenden Bild 6.24 grafisch dargestellt. Eingezeichnet sind auch die lineare Ausgleichsfunktion (durchgezogen) und die ideale Kennlinie (gestrichelt). Hier zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen analytisch gewonnen Daten und den elektrisch gemessenen Größen.

Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Durchflusssensor in dem Testzeitraum von vier Monaten stabil arbeitete.



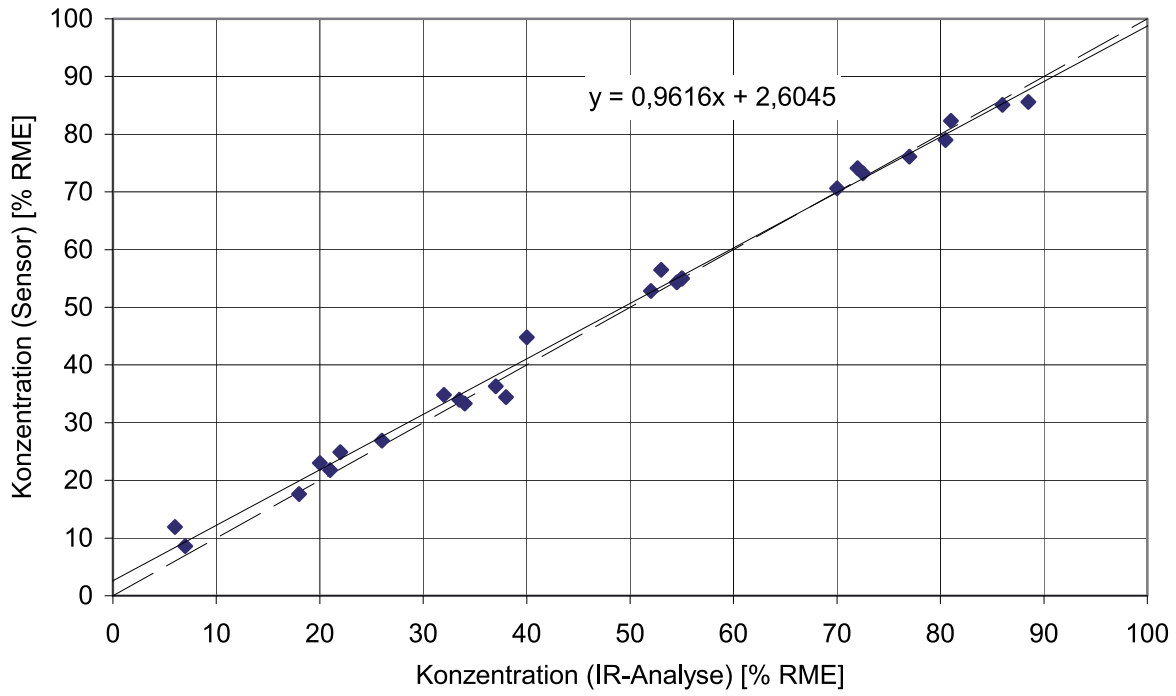


Abbildung 6.24: Gemessene Konzentrationen als Funktion der ermittelten Analysewerte; mit eingezeichnet sind die Ausgleichsgerade (durchgezogen) und die ideale Kennlinie (gestrichelt)



## 7 Literaturverzeichnis

AGQM (2001) Biodiesel – Marktentwicklung, Freigabensituation, Qualitätssicherung und Handlungsbedarf, Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. [online] [www.agqm-biodiesel.de/aktuell6.html](http://www.agqm-biodiesel.de/aktuell6.html)

Atkins P W (1991) Physical Chemistry, 4<sup>th</sup> ed. Oxford University Press. S. 646ff

Bockey D (2002) Die Produktion von Biodiesel, Stand- und Entwicklungsziele – Eine internationale Bestandaufnahme [online] [www.ufop.de/Biodieselproduktion.pdf](http://www.ufop.de/Biodieselproduktion.pdf)

Boughriet A, Wu Z, McCann H, Davis L E (1999) The measurement of dielectric properties of liquids at microwave frequencies using open-ended coaxial probes, 1<sup>st</sup> World Congress on Industrial Process Tomography, Buxton, Greater Manchester, April 14-17, 1999

D’Ans J, Lax E (1949) Taschenbuch für Chemiker und Physiker 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin, S. 1243ff

D’Ans J, Lax E (1992) Taschenbuch für Chemiker und Physiker 4. Aufl., Bd. 1 Physikalische und chemische Daten, Springer-Verlag Berlin, S. 556ff

Günzler H, Böck H (1990) IR-Spektroskopie, VCH-Verlag, Weinheim

Hass D D (1996) Dielectric sensing of ceramic particle suspensions, M.S. Thesis, University of Virginia

Hesse M, Meier H, Zeeh B (1991) Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, S. 29ff

Hilhorst M A (1997) Dielectric characterization of soil. Doctoral Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. Also available as: Publication no. 98-01, IMAG-DLO, Wageningen.

Krahl J (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung – Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungsziele – Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 233

Munack A, Krahl, J (2002) A sensor for decision between biodiesel and fossil diesel fuel. AgEng 2002, Paper Number 02-AE-003.

Munack A, Krahl J, Speckmann H (2002) A Fuel Sensor for Biodiesel, Fossil Diesel Fuel, and Their Blends. 2002 ASAE Annual International Meeting / CIGR XVth World Congress, Chicago IL, ASAE Paper No. 02-6081. St. Joseph, Mich.: ASAE.

Munack A, Krahl J, Marto A, Bantzhaff R (2003) Basic research on a sensor for detection of biodiesel and development of prototypes as well as mass production, Internationale VDI-Tagung Landtechnik 2003, VDI-Verlag, 6 Seiten

Paul W (2000) Permittivity measurements in soil for assessment of water flow, ion concentration and a pollution index. AgEng 2000, Warwick:pt. 2, pp. 367 - 368.

Patentanmeldung P 103 31 577 (2002) Sensor zum Bestimmen des Kraftstoffes eines Dieselmotors.

Schmitz G, Bartz R, Hilger U, Siedentop M (1990) Intelligent alcohol fuel sensor. SAE Paper No. 900231. Warrendale, Penn.: SAE.

Schröder O, Krahl J, Bünger J, Munack A (1999) Environmental and health effects caused by the use of biodiesel. SAE Paper 1999-01-3561, 13 S.

Tat M E, Van Gerpen J H (2001) Biodiesel blend detection using a fuel composition sensor. ASAE Paper No. 01-6052. St. Joseph, Mich.:ASAE.

Weast R C (1972) Handbook of chemistry and physics 53<sup>th</sup> ed. CRC Press, Cleveland S.43ff

Wijn H P J, Dullenkopf P, (1967) Werkstoffe der Elektrotechnik, Springer-Verlag Berlin



# Anhang XI

A. Munack, E. Capan, **O. Schröder**, H. Stein, J. Krahl

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselkraftstoff auf limitierte Emissionen"

Braunschweig: FAL, 2003

## Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf den Versuchsmotor und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau und Auswertung der limitierten Abgaskomponenten
- Interpretation der Ergebnisse



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

## **Untersuchung von Biodiesel und seinen Gemischen mit fossilem Dieselkraftstoff auf limitierte Emissionen**

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiter:

Dipl.-Chem. Emine Capan

Dipl.-Chem. Olaf Schröder

Dipl.-Chem. Hendrik Stein

sowie

Prof. Dr. Jürgen Krahl,

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Projektlaufzeit: 01.04.2003 – 30.10.2003

Gefördert durch die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.

Braunschweig und Coburg im Dezember 2003





# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	1
1 Aufgabenstellung.....	3
2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen .....	4
3 Material und Methoden .....	9
3.1 Motor und Motortestbedingungen .....	9
3.2 Analysenmethoden und Kraftstoffeigenschaften.....	10
3.2.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter .....	10
3.2.2 Kraftstoffeigenschaften .....	12
4 Ergebnisse.....	13
4.1 Kohlenmonoxidemissionen .....	14
4.2 Kohlenwasserstoffemissionen .....	15
4.3 Stickoxidemissionen.....	17
4.4 Partikelmasseemissionen .....	18
5 Zusammenfassung .....	20
6 Literaturverzeichnis.....	21
7 Anhang .....	24
7.1 Kraftstoffanalysen .....	24
7.2 Einzeldarstellung der Emissionswerte.....	26
7.2.1 Kohlenwasserstoffe (HC) .....	26
7.2.2 Kohlenstoffmonoxid (CO).....	28
7.2.3 Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) .....	30
7.3 Exemplarische Verläufe weiterer Parameter .....	32





# 1 Aufgabenstellung

Der Verbrauch von Biodiesel (RME, Rapsölmethylester) nahm in der Bundesrepublik Deutschland in den letzten Jahren deutlich zu. 2002 lag er bei 550.000 t und wird im Jahr 2003 voraussichtlich ca. 650.000 t erreichen (UFOP, 2003). Das sind ca. 2 % des deutschen Dieselkraftstoffverbrauchs.

In der Praxis werden Biodiesel und fossiler Dieselkraftstoff (DK) sowohl in reiner Form als auch im Mischbetrieb eingesetzt. Es erhebt sich die Frage, inwieweit Mischungen beider Kraftstoffe eine nichtlineare Änderung der Emission über dem Mischungsverhältnis zur Folge haben.

Wenn sich die Emissionen von Mischungen aus Biodiesel und DK nicht proportional zum Mischungsverhältnis ändern, steht bei erhöhten Emissionen das Zulassungsverfahren für Motoren bei Mischkraftstoffbetrieb in Frage; bei günstigeren Emissionen wäre die Entwicklung eines umweltfreundlicheren Kraftstoffs möglich.

Frühere Untersuchungen an der FAL haben am Beispiel eines im 5-Punkte-Test betriebenen Einzylinder-Versuchsmotors gezeigt, dass sich die Emissionen im Wesentlichen proportional zum Mischungsverhältnis ändern (Schröder et al., 1998). Testreihen mit einem Fendt-Schlepper in zwei Punkten des 13- bzw. 8-Stufen Tests ergaben hingegen bei  $\text{NO}_x$ , CO, HC und der organisch unlöslichen Partikelmasse deutliche Abweichungen von einer linearen Veränderung über dem Mischungsverhältnis (Krahl et al., 2000). Die Tests lassen jedoch keine generelle Aussage zu, da sich moderne Motoren deutlich von den Testmotoren unterscheiden und zudem nur wenige Lastpunkte betrachtet wurden.

Ziel des Vorhabens ist es, am Beispiel eines modernen Nutzfahrzeugmotors verschiedene Mischungen aus RME und DK mit Blick auf die limitierten Emissionen zu untersuchen.

## 2 Umweltrelevanz von Dieselmotoremissionen

Seit dem 2. Weltkrieg werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie im Bereich Transport und Verkehr eingesetzt. Neben ihrer guten energetischen Effizienz wurde zunächst auch auf die besondere Umweltverträglichkeit der Emissionen verwiesen, die bei CO und HC vergleichsweise niedrig sind. Mitte der 80er Jahre wurden mit Dieselmotoren betriebene Pkw daher steuerlich begünstigt.

In den letzten Jahren gelangte der Dieselmotor jedoch wegen seiner Emissionen in das Kreuzfeuer der Kritik. Dabei stehen insbesondere die NO<sub>x</sub>- und Partikelemissionen im Vordergrund. Während den gasförmigen Stickoxiden eindeutige Gesundheits- und Umweltwirkungen zugeschrieben werden können, gestaltet sich eine Beurteilung der Rußemissionen weit vielschichtiger.

Neben diesen Komponenten sind noch eine Vielzahl weiterer Substanzen im Abgas vorhanden, die für die Schädlichkeit von Dieselmotorabgasen verantwortlich sind. In diesem Projekt wird aufgrund der Aufgabenstellung jedoch nur auf die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile eingegangen.

### Kohlenwasserstoffe (HC)

Die Verbrennung von organischem Material verläuft idealerweise unter Bildung von Kohlendioxid und Wasser gemäß der Bruttoreaktionsgleichung



Bei der Verbrennung im Motor wird diese ideale Umsetzung des Kraftstoffs zu Wasser und Kohlendioxid nicht erreicht. Je nach Motor und Betriebsbedingungen (Lastpunkt, Motortemperatur etc.) können teiloxydierte Verbindungen entstehen oder unverbrannter Kraftstoff emittiert werden. Alle diese Komponenten werden als Summenparameter erfasst.

Kohlenwasserstoffemissionen können toxikologisch wenig relevant sein (z. B. Alkane oder Alkene) oder aber kanzerogen wirken wie z. B. Benzol. Darüber hinaus sind sie in der atmosphärischen Chemie (Sommersmogbildung) von Bedeutung. Eine Korrelation zwischen einem HC-Gesamtemissionswert und den daraus resultierenden Gesundheits- und Umweltschäden kann aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser Stoffgruppe nicht vorgenommen werden.

### Kohlenmonoxid (CO)

Wie bei den Kohlenwasserstoffen entsteht CO durch eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs. Neben motorischen Prozessen sind weitere Hauptemissionsquellen Verbrennungsprozesse in Haushalt und Industrie. Ein etwa ebenso großer Anteil wie aus Verbrennungsprozessen stammt aus der Oxidation von Methan in der Troposphäre. Außerdem wird es beim Abbau von Chlorophyll freigesetzt. In der Atmosphäre wird CO ständig über die Oxidation mit Hydroxylradikalen zu CO<sub>2</sub> umgesetzt oder aus der Atmosphäre durch Bodenbakterien eliminiert. Die mittlere Verweildauer in der Troposphäre ist kürzer als ein halbes Jahr. Durch den hohen Umsatz von CO in der Atmosphäre liegt die Hauptgefahr weniger im globalen als im lokalen Bereich und besonders in geschlossenen Räumen. Kohlenmonoxid ist ein farb- und geruchloses Gas. Es bindet sich um den Faktor 250 stärker an das Hämoglobin als Sauerstoff. Deshalb besteht bei einer erhöhten CO-Konzentration in



der Atemluft die Gefahr des Erstickens. Akute Vergiftungen treten ab 2000 ppm, subakute schon ab 500 ppm CO auf. Der MAK-Wert beträgt  $33 \text{ mg/m}^3$  (Marquardt und Schäfer, 1992; MAK-Liste, 1997).

Die durch die motorische Verbrennung entstehenden Kohlenmonoxidemissionen sind mit Blick auf die sonstigen durch den Kraftfahrzeugverkehr hervorgerufenen Umweltbelastungen ohne Bedeutung (Henschler, 1994).

### Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Die Stickstoffoxide NO und NO<sub>2</sub> sind Nebenprodukte der vollständigen Verbrennung. So entsteht Stickstoffmonoxid, das einen Anteil von über 90 % an der Gesamtstickoxidemission im Rohabgas hat, als sogenanntes "thermisches NO" in sauerstoffreichen Gebieten der Flamme bzw. in der Nachreaktionszone (Baumbach, 1993) gemäß



Die Reaktion setzt bei ca. 1300 °C in Folge der beginnenden Sauerstoffdissoziation ein. Im motorischen Bereich wird eine nennenswerte NO<sub>x</sub>-Bildung jedoch erst ab ca. 1900 °C festgestellt (Mattes et al., 1999).

Zum anderen entsteht das als "promptes NO" bezeichnete Stickstoffoxid, welches aus der Reaktion von CH-Radikalen mit Luftstickstoff und intermediär gebildeter Blausäure entsteht (Warnatz et al., 2001). Letzteres spielt quantitativ jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Eine inhomogene Gemischaufbereitung von Kraftstoff und Luft im Brennraum führt bei Dieselmotoren zwangsläufig zur Partikelbildung. Diese sind demnach als Produkte der unvollständigen Verbrennung zu betrachten, die durch hohe Temperaturen – allerdings zu Lasten einer erhöhten NO<sub>x</sub>-Emission – vermindert sind. Diese unausweichliche Gegenläufigkeit gilt derzeit als eines der größten Probleme direkt einspritzender Dieselmotoren und wird als sogenanntes "Diesel-Dilemma" bezeichnet. Es deutet sich jedoch erwartungsgemäß auch an, dass moderne direkt einspritzende Ottomotoren ein tendenziell analoges Verhalten zeigen (Lake et al., 1999). Zur Lösung dieses Problems werden simultan drei voneinander unterschiedliche Wege beschritten: die Feinabstimmung von Motor und Einspritzsystem, die Abgasnachbehandlung und die Optimierung von Kraftstoffen. Dabei sind die drei genannten jeweils aneinander anzupassen, um die Partikel- und Stickoxidemissionen gleichzeitig zu vermindern.

Charakteristisch für NO ist sein großes Bestreben, mit Sauerstoff – und besonders schnell mit Ozon – zu NO<sub>2</sub> zu reagieren. Dadurch wirkt NO "ozonzehrend". Reines NO besitzt keine Lungenreizwirkung, bildet aber, sofern keine Umwandlung zu NO<sub>2</sub> stattfindet, nach Resorption über den Atemtrakt Methämoglobin. NO ist ein endogener Modulator des Blutgefäßtonus und deshalb physiologisch-metabolisch eine gut untersuchte Substanz (Lenz et al., 1993).

Stickstoffdioxid ist ein Gas mit stechendem Geruch und rot-brauner Farbe. Es wirkt bereits bei geringen Konzentrationen als Lungenreizgas und ist schleimhautreizend. Als freies Radikal ist NO<sub>2</sub> grundsätzlich in der Lage, Wasserstoffatome von Fettsäuren zu abstrahieren und so die Lipidperoxidation einzuleiten. Diese Peroxidationen führen letztlich zum Funktionsverlust von biologischen Membranen. Die Membranzerstörung gilt als übergeordnetes Toxizitätsprinzip, wobei die Lipidperoxidation eine Initialreaktion darstellt. Diesem Prozess arbeiten in der lebenden Zelle jedoch Schutz- und Reparaturmechanismen entgegen,

so dass er erst bei extrem hohen, in der freien Atmosphäre kaum erreichbaren Konzentrationen von  $\text{NO}_2$  eintritt.  $\text{NO}_2$  disproportioniert in Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure ( $\text{HNO}_2$ ) oder ihre Salze können mit sekundären Aminen zu mutagenen Nitrosaminen reagieren. Nitrit in der Blutbahn kann das Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, wobei dann Kapazitäten für den Sauerstofftransport verloren gehen. Ebenso wirkt  $\text{NO}_2$  wahrscheinlich durch die entstehende Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) als Zellgift im Respirationstrakt. Eine Exposition gegenüber  $9 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$  (MAK-Wert) bewirkt eine verminderte Fluidität von Plasmamembranen. Veränderungen der Membranfluidität betreffen eine Reihe fundamentaler zellulärer Funktionen wie den transmembranen Transport, bestimmte Enzymaktivitäten und Rezeptor-Ligand-Interaktionen. Eine Aktivierung antioxidativer Enzyme und Lipidperoxidation werden nach Exposition gegenüber ca.  $0,7 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$  festgestellt (Marquart und Schäfer, 1994). Von Bedeutung ist darüber hinaus die Eigenschaft von  $\text{NO}_2$ , als Vorläufersubstanz für die Fotooxidantienbildung, insbesondere für Ozon, zu dienen. Der Austrag der Stickoxide aus der Atmosphäre erfolgt über gebildete salpetrige Säure oder Salpetersäure und deren anschließende nasse Deposition als sogenannter saurer Regen.

## Partikel

Eine allgemeine Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) sollen im Folgenden unter Partikeln alle Stoffe verstanden werden, die bei Temperaturen unter  $51,7 \text{ °C}$  (entsprechend  $125 \text{ °F}$ ) im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorhanden sind und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Durch die Begrenzung der Abgasprobentemperatur soll sichergestellt werden, dass alle höhersiedenden, eventuell gesundheitlich bedenklichen organischen Verbindungen an die Rußpartikel adsorbiert sind und bei der Analyse erfasst werden. Die Temperaturabsenkung der Abgasprobe soll dabei durch Vermischung mit Luft in einem Abgasverdünnungssystem erreicht werden. Auf diese Weise wird der Austritt der Abgase in die Umgebung simuliert.

Die emittierte Partikelmasse besteht aus einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen. Die Hauptbestandteile der organischen Substanzen sind Ruß (Kohlenstoff), unverbrannter oder nur unvollständig verbrannter Kraftstoff und Schmieröl. Zu den anorganischen Substanzen zählen Sulfate, Wasser und Metallverbindungen. Bei den Metallverbindungen handelt es sich sowohl um Späne und Rostpartikeln, die direkt aus dem Motor bzw. der Abgasleitung stammen, als auch um Überreste von Kraftstoff- und Schmierölderivaten. Der prozentuale Anteil dieser Stoffe an der gesamten Partikelmasse ist von vielen Parametern abhängig. Neben konstruktiven Parametern wie Brennraumform und Ausführung der Einspritzanlage gehören hierzu der Betriebspunkt (Last und Drehzahl), die Kraftstoff- und Schmierölqualität sowie der Verschleißzustand des Motors (Wachter und Cartellieri, 1987).

Die Partikelbildung wird durch die Rußbildung im Brennraum eingeleitet. Ruß entsteht, wenn Kraftstoff in eine Umgebung hoher Temperatur bei geringem Sauerstoffangebot gelangt. Die Reaktionen, die zur Ruß- bzw. Partikelbildung führen, sind quantitativ nur unvollständig geklärt. Als wahrscheinlichste Hypothese gilt die Acetylen-Theorie (Klingenberg et al., 1992). Hiernach stehen am Anfang der Rußbildung Crack- und Dehydrierungsreaktionen, die zur Zersetzung der langkettigen Kraftstoffmoleküle in kurzkettige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie das Acetylen führen. Durch Anlagerungsprozesse entstehen aus dem Acetylen unter weiterer Wasserstoffabspaltung zyklische und polyzyklische Kohlenwasserstoffe. Weitere Additions- und Dehydrierungsreaktionen führen zu einem Anwachsen des Kohlen-

stoffanteils in den Molekülen, bis schließlich erste Teilchen mit Durchmessern größer 0,001 µm entstanden sind, aus denen durch Koagulation die sogenannten Primärpartikel mit Durchmessern von 0,01 bis 0,08 µm gebildet werden. Die Gestalt, in der die Partikel den Brennraum verlassen, ist sehr vielfältig. Sowohl kleine Primärpartikeln als auch größere, aus Primärpartikeln zusammengesetzte Agglomerate in Form von teilweise räumlich sehr verzweigten Ketten und sphärischen Zusammenballungen wurden beobachtet (Lipkea und Johnson, 1978; Amann und Siegla, 1982; Jing et al., 1996).

Bei der Betrachtung der Partikelbildung wird grundsätzlich zwischen den Vorgängen im Brennraum, denen im Abgasstrang sowie denen bei der Vermischung von Abgas mit der Umgebungsluft beim Austritt ins Freie unterschieden.

Bei der Partikelbildung im Brennraum ist die praktisch gleichzeitig mit der Rußbildung einsetzende Rußoxidation von großer Bedeutung. Die Geschwindigkeiten der die Rußbildung einleitenden Crackreaktionen sowie der Oxidationsreaktionen sind stark von Druck, Temperatur und vom Luftverhältnis abhängig. Bei hohen Temperaturen und geringem Sauerstoffangebot (kleine Luftverhältnisse) ist die Geschwindigkeit der Crackreaktionen größer als die der Oxidationsreaktionen; somit wird mehr Ruß gebildet als oxidiert. Bei hohen Temperaturen und großen Luftverhältnissen ist hingegen die Oxidationsgeschwindigkeit größer, so dass eine nachträgliche Rußverbrennung möglich ist (Meurer, 1966; Hühn, 1970; Houben und Lepperhoff, 1990).

Als Dieselmotoremission (DME) gilt gemäß den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) nur der nach einem speziellen Analyseverfahren filtrierbare elementare Kohlenstoff des Partikelanteils (Bundesarbeitsblatt, 1996). Bei der coulometrischen Analyse kann dann zwischen dem elementaren Kohlenstoff und den organisch löslichen Kohlenstoffverbindungen unterschieden werden (Mayer et al., 1998). Die Verwendung des Begriffs Dieselmotoremissionen ist jedoch häufig weiter gefasst, weil er im Allgemeinen die Gesamtheit der aus Gas- und Partikelphase bestehenden Emissionen bezeichnet. Der TRK-Wert (Technische Richtkonzentration) für DME liegt derzeit bei 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

Die erbgutverändernden Eigenschaften (Mutagenität und Kanzerogenität) von DME sind seit geraumer Zeit bekannt. Obwohl ein sicherer Nachweis der krebsauslösenden Wirkung beim Menschen noch nicht geführt war, wurden 1987 in Deutschland DME aufgrund eindeutiger Untersuchungen in vitro und an Tieren (Heinrich et al., 1986; Ishinishi et al., 1986; Mauderly et al., 1987) als krebserregender Arbeitsstoff in die Gruppe III A2 der MAK-Liste eingestuft. Die International Agency for Research on Cancer (IARC, 1989), die Weltgesundheitsorganisation WHO (1996) und ebenso US-amerikanische Behörden stufte DME nach zusätzlichen Auswertungen epidemiologischer Studien als wahrscheinlich für den Menschen krebserregend ein (NIOSH, 1988; EPA 1998). Die kanzerogene Wirkung geht dabei von der Partikelphase mit den daran anhaftenden mutagenen Substanzen aus. Dabei sind vor allem polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe von Bedeutung (Scheepers und Bos, 1992; Health Effects Institute, 1995). Aber auch andere Gesundheitsgefahren, die vor allem den Atemtrakt und das Herz-Kreislaufsystem betreffen, wurden beobachtet (Health Effects Institute, 1995).

In Umweltstudien wurde beobachtet, dass kurzzeitige Anstiege der Partikelkonzentrationen in der Luft zum Anstieg von Krankenhauseinweisungen und Todesfällen bei Patienten mit Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen führten (Dockery and Pope, 1994; Samet et al., 1995; Katsouyanni et al., 1997). Langzeitstudien zeigten, dass in Ballungsgebieten mit hoher Partikelbelastung der Luft mehr chronische Atemwegs- und Herz-Kreislaufkrankungen auftraten als in ländlichen Regionen (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). Eine 1999 publizierte Untersuchung ergab Assoziationen eines Lungenkrebsrisikos mit Partikeln, aber auch mit Ozon und Schwefeldioxid (Abbey et al., 1999). Insgesamt ergibt sich aus den vor-



liegenden Daten, dass Partikelemissionen mit negativen Auswirkungen auf die Gesundheit vor allem von empfindlichen Personen (Kindern, alten und kranken Menschen) verbunden sein können. Eine Abschätzung des globalen Gesundheitsrisikos bei gleichbleibend steigender partikulärer Luftverschmutzung ergab für die Jahre 2000 bis 2020 weltweit 8.000.000 zusätzliche Todesfälle (Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion, 1997). In neuen Studien wird auch zunehmend die Partikelgrößenverteilung der Emissionen berücksichtigt, da es Hinweise gibt, dass feine ( $< 2,5\mu\text{m}$ ) und ultrafeine ( $< 0,1\ \mu\text{m}$ ) Partikel stärker mit Gesundheitsrisiken verbunden sein könnten, als die bisher meistens herangezogenen Partikelgrößen ( $< 10\ \mu\text{m}$ ) (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997).



### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten am Emissionsprüfstand des Institutes für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig. Dort steht ein moderner Mercedes Benz Motor OM 904 LA (125 kW) mit Turbolader und Ladeluftkühlung zur Verfügung (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Technische Daten des Mercedes Benz OM 904 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Anzahl Zylinder	4
Hubvolumen	4250 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	125 kW
Maximales Drehmoment	635 Nm bei 1380 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	17,4

Der Vierzylindermotor arbeitet mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung entspricht der Motor den nach EURO II geltenden Emissionsgrenzwerten. DaimlerChrysler verbaut das Aggregat überwiegend in der ATEGO-Lkw-Serie. Gekoppelt an eine Wirbelstrombremse können gemäß ECE-R 49 die geforderten Lastpunkte hintereinander automatisch angefahren werden (Abb. 3-1). Ein Verlauf des 13-Stufen-Tests ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

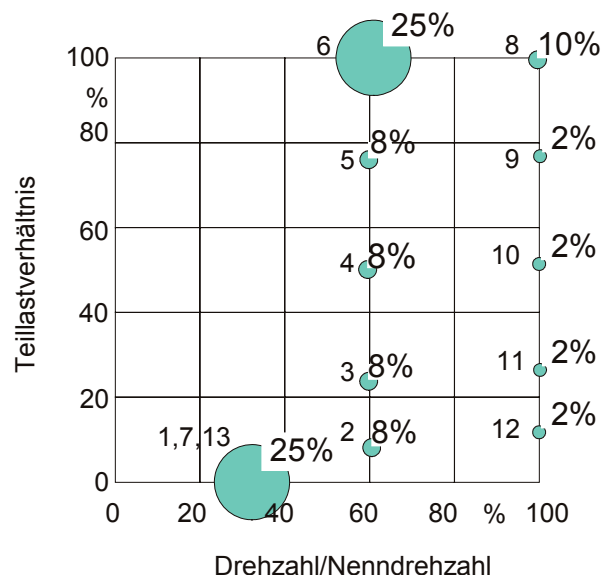


Abbildung 3-1: Motorbetriebspunkte des 13-Stufen-Tests nach ECE-R 49

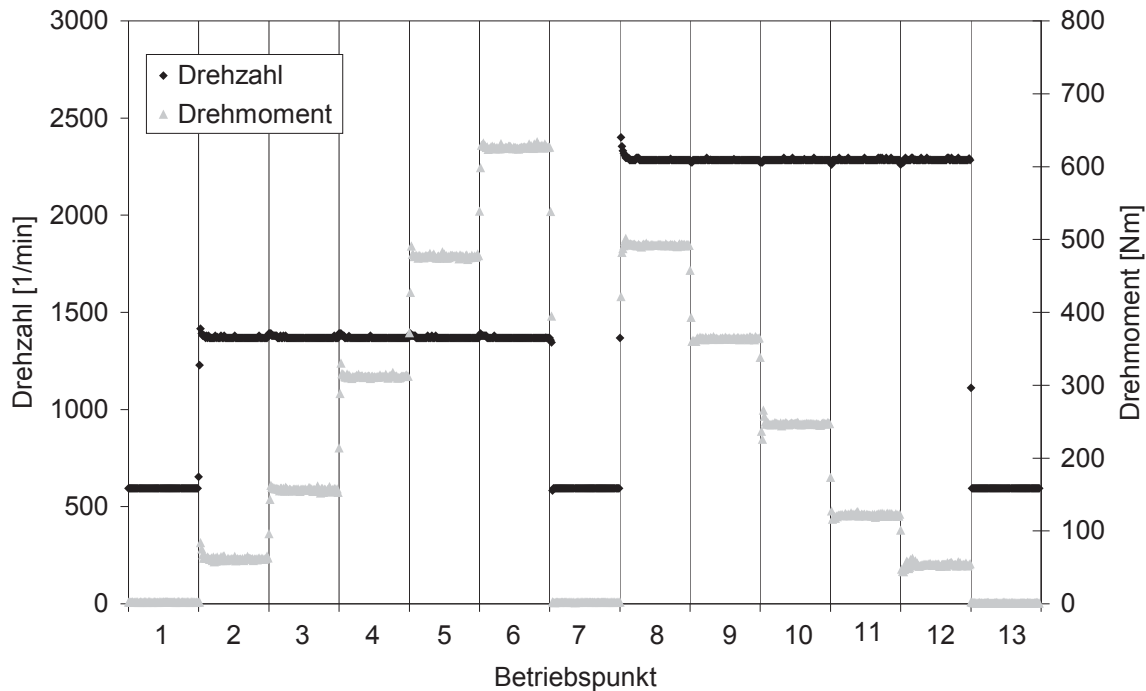


Abbildung 3-2: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des 13-Stufen-Tests nach ECE-R 49

## 3.2 Analysenmethoden und Kraftstoffeigenschaften

### 3.2.1 Gesetzlich limitierte Abgasparameter

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>) werden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt und ihre Werte alle fünf Sekunden aufgezeichnet. Aus den in der letzten Minute eines Betriebspunktes aufgezeichneten Werten wird ein Mittelwert gebildet.

Das Messgerät für CO arbeitet mit nicht dispersem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Es handelt sich dabei um einen Gasanalysator Multor 710 (Fa. Maihak). Der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom wird in zwei gleiche, jeweils durch eine Küvette fließende Teilströme geteilt. Eine dieser Küvetten wird mit infrarotem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenmonoxids abgestimmt ist. Dadurch erwärmt sich dieser Teilstrom, und es kommt in einem Verbindungskanal der beiden Küvetten zu einer Ausgleichsströmung, die durch einen Mikroströmungsfühler gemessen wird und ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt der Messkomponente CO ist. Kalibriert wird der Analysator mittels Prüfgas von 0,198 % CO in Stickstoff.

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Er arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID), wobei das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert wird, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 276 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führt 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 soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden.

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> etwa 10 % der NO<sub>2</sub>-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>) wird die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird. NO<sub>2</sub> wird als Differenz aus der Messung von NO<sub>x</sub> und NO errechnet. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O<sub>3</sub>) für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgasen von 838 ppm NO in Stickstoff.

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgt an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abb. 3-3), der das Abgas verdünnt und somit auf unter 51,7°C abkühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen wird. Dieser Teilstrom wird nach den Filtern durch einen Massendurchflussregler geführt und hat daher einen konstanten Volumenstrom. Das Gesamtvolumen V<sub>SAM</sub>, das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus der Vorgabe, dass bei jedem Betriebspunkt mindestens 30 Sekunden und höchstens 300 Sekunden der Filter belegt werden darf. Dazu wird für jeden Betriebspunkt die Verdünnung während des Testverlaufs errechnet und der Filter dann solange belegt, dass der geforderte Anteil des Betriebspunktes WF<sub>i</sub> am gesamten 13-Stufen-Test (Abb. 3.1) mit +/- 7 % eingehalten wird.

$$\frac{V_{SAM,i} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot q_i \cdot V''_{EDF,i}} = WF_i$$

mit

V<sub>SAM</sub>: Gesamtprobevolumen

V<sub>SAM,i</sub>: Probevolumen im Betriebspunkt i

V''<sub>EDF,i</sub>: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

WF<sub>i</sub>: Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

q<sub>i</sub>: Abgasverdünnungsverhältnis im Betriebspunkt i

Bei den Filtern handelt es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter (T60A20, Pallflex Products Corp.), deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage erfolgt (Sartorius M5P, ± 5µg Genauigkeit).

Die Partikelemission berechnet sich dann nach

$$PT = \frac{M_{PF} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot \sum_i (P_i \cdot WF_i)}$$

mit

PT: spezifische Partikelemission

M<sub>PF</sub>: Gesamtmasse auf den Partikelfiltern

V<sub>SAM</sub>: Gesamtprobevolumen

V''<sub>EDF,i</sub>: Abgasvolumenstrom im Betriebspunkt i

WF<sub>i</sub>: Wichtungsfaktor des Betriebspunktes i

P<sub>i</sub>: Leistung im Betriebspunkt i

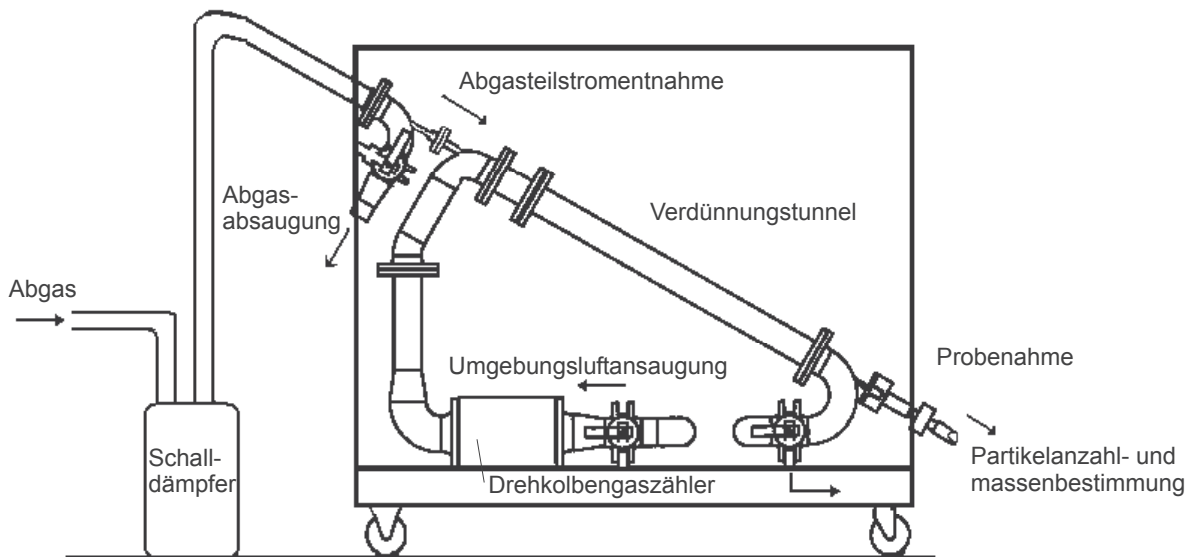


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Abgasverdünnungstunnels

### 3.2.2 Kraftstoffeigenschaften

Die gemäß den vorliegenden Analysen vergleichbaren Kraftstoffeigenschaften werden in Tabelle 3-2 wiedergegeben. Alle darüber hinaus zur Verfügung stehenden Parameter finden sich im Anhang.

Mineralischer Dieselmotorkraftstoff gemäß DIN EN 590 (DK) wurde von der Carl Büttner Mineralöl GmbH, Leer bezogen. Rapsölmethylester gemäß E DIN 51 606 (RME) wurde von der Oelmühle Leer Connemann GmbH & Co zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3-2: Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe

	Grenzwert nach DIN EN 14214	RME	Grenzwert nach DIN EN 590	DK
Dichte (15°C) [kg/m <sup>3</sup> ]	860-900	883	820-845	827,1
kin. Viskosität (40°C) [mm <sup>2</sup> /s]	3,5-5,0	4,55	2-4,5	2,434
Flammpunkt [°C]	min. 120	>170	> 55	69,0
C.F.P.P. [°C]	max. -20	-10	max. -20	-15
Schwefel [mg/kg]	max. 10,0	<10	max. 50	8
Koksrückstand [Gew.-%]	max. 0,30	<0,05	max. 0,30	<0,05
Cetanzahl [-]	min. 51	>55	min. 51	54,4
Wassergehalt [mg/kg]	max. 500	267	max. 200	20
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	max. 24	2	max. 24	<10
Kupfer Korrosion [-]	max. 1	1	max. 1	1
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	max. 0,5	0,173	max. 0,5	<0,05

## 4 Ergebnisse

Im Verlauf der Versuchsreihe wurden über 50 13-Stufen-Tests gefahren. Von diesen konnten jedoch nicht alle zur Auswertung herangezogen werden. Am Ende einer Serie trat ein Riss in der Kühlung der Ladeluft auf und verursachte einen starken Leistungsabfall des Motors. Da nicht genau bestimmt werden konnte, ab wann dieser Riss vorlag, wurden alle Versuche wiederholt. Am Ende dieser Wiederholung zeigte sich ein Fehler bei der Messung des Verdünnungsluftverhältnisses, das zur Partikelemissionsbestimmung notwendig ist. Somit wurden weitere Wiederholungsmessungen notwendig. Zudem war aufgrund von leicht schwankenden Verdünnungsverhältnissen zwischen verschiedenen Tests die Bestimmung der Partikelemissionen schwierig, so dass auch hier einzelne Tests wiederholt werden mussten. Aus der Vielzahl der Wiederholungen resultiert eine große, gut gesicherte Datengrundlage für die Emissionen von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen. Für die Bestimmung der Partikelemissionen stehen pro Gemisch die im Projektantrag geforderten zwei Testläufe zur Auswertung zur Verfügung. Jedoch wurden über die Anforderungen des Projektantrags hinaus auch die Partikelemissionen der Gemische mit 25 % und 75 % RME-Anteil bestimmt.

Der Versuchsmotor lief in den Versuchen weitgehend reproduzierbar und zuverlässig. Nur im Betriebspunkt 12 ist die Einstellung des geforderten Drehmoments schwer möglich, so dass hier oft größere Schwankungen auftreten (Abbildung 4-1). Da dieser Punkt jedoch nur mit 2 % zum Gesamtergebnis beiträgt, machen sich diese Schwankungen nicht bemerkbar.

Mit zunehmendem RME-Anteil ist eine Abnahme der Leistung in den Betriebspunkten 6 und 8 feststellbar. Das maximale Drehmoment verringert sich bei RME gegenüber DK um ca. 2-3 %, die maximale Leistung um ca. 1 %. Um jedoch einen vergleichbaren Testverlauf zu erzielen, werden alle anderen Punkte bei identischen Einstellungen gefahren und nicht auf das jeweils geringere Drehmoment von RME oder RME-Mischungen heruntergerechnet.

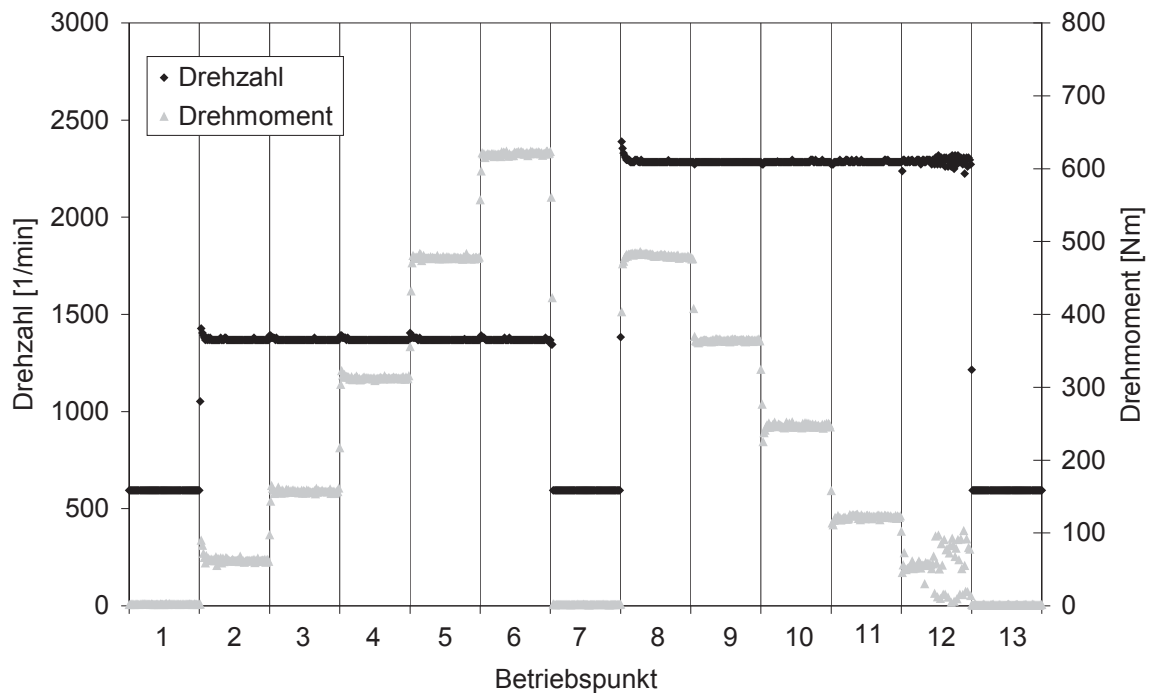


Abbildung 4-1: Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des 13-Stufen-Test mit extremen Schwankungen des Motors im Betriebspunkt 12

Während der 13-Stufen-Tests wurden noch zahlreiche weitere Motorparameter (z.B. Öldruck, Ansaugvolumenstrom, Abgastemperatur), Abgasbestandteile (z.B. Sauerstoffgehalt, Kohlendioxidgehalt) und Umgebungsparameter (z.B. Temperatur und relative Feuchte der Ansaugluft) aufgezeichnet. Für die Parameter, die sich während des 13-Stufen-Tests verändern, ist ein exemplarischer Verlauf im Anhang abgebildet.

#### 4.1 Kohlenmonoxidemissionen

Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft die Kohlenmonoxidemissionen im Verlauf des 13-Stufen-Tests. Insbesondere die Betriebspunkte 1, 6 und 12 weisen hohe Konzentrationen im Abgas auf. Die geringsten Konzentrationen sind in den Betriebspunkten 9, 10 und 11 zu erkennen.

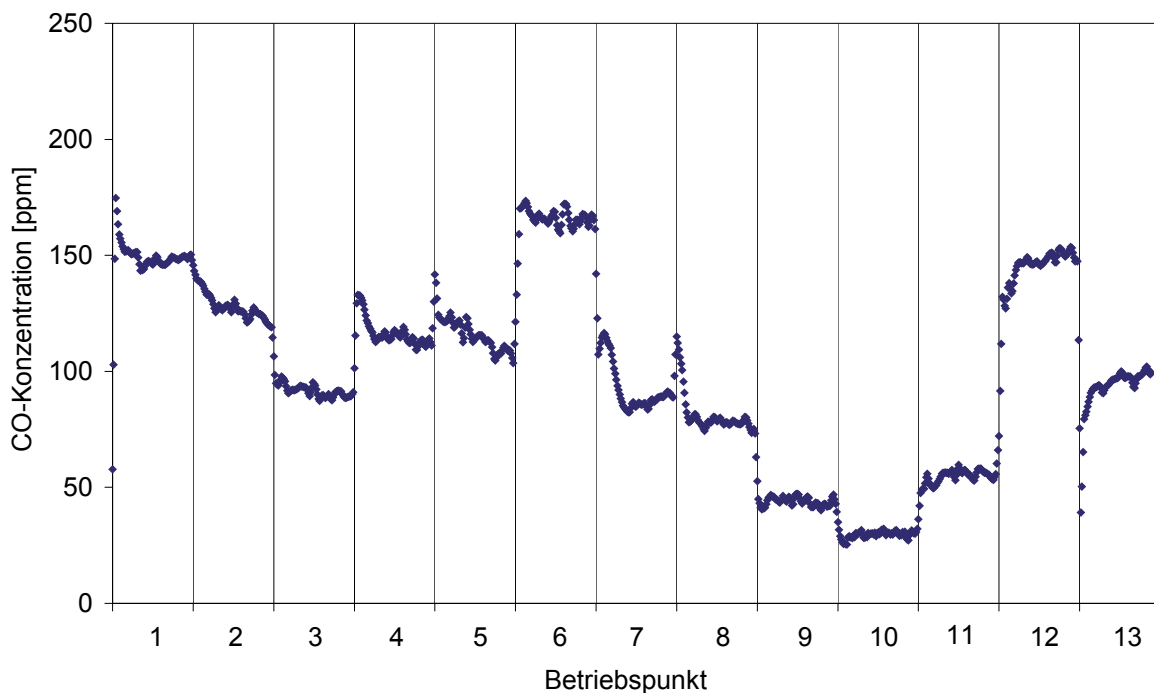


Abbildung 4-2: Exemplarischer Verlauf der Kohlenmonoxidkonzentration im Abgas im Verlauf des 13-Stufen-Tests

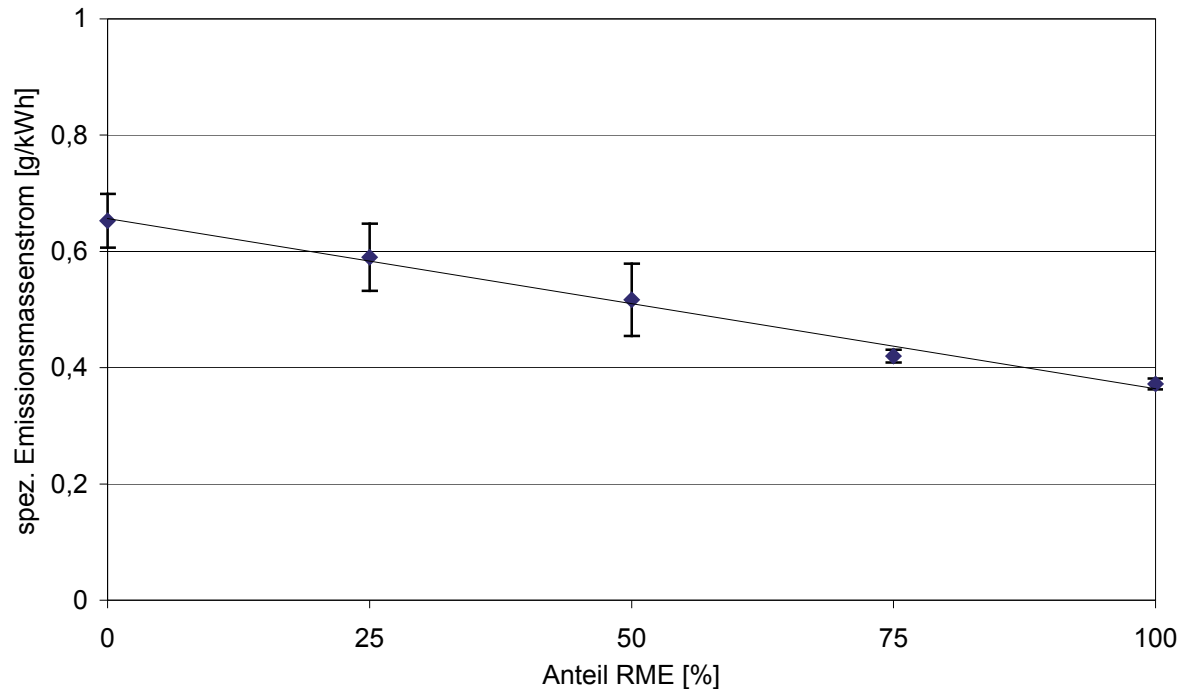


Abbildung 4-3: Spezifische CO-Emissionsmassenströme von verschiedenen RME/DK-Mischungen im 13-Stufen-Test

Sowohl DK als auch RME liegen deutlich unter dem Emissionsgrenzwert von 4,0 g/kWh (Abbildung 4-3). Mit zunehmendem RME-Anteil nimmt die Emission um ca. 40 % linear ab. Die relative Standardabweichung zwischen den einzelnen Ergebnissen des 13-Stufen-Tests beträgt etwa 10 %. Die je 6 ausgewerteten 13-Stufen-Tests bei 75 % bzw. 100 % zeigen im Ergebnis eine deutlich geringere Standardabweichung. Berechnet man die Standardabweichung aus den Standardabweichungen der Einzelpunkte mittels Fehlerfortpflanzung, ergibt sich auch bei den Mischungen von 75 % und 100 % eine mit den anderen Mischungen vergleichbare Standardabweichung von ca. 10 %. Die Ergebnisse der einzelnen 13-Stufen-Tests sind aufgeschlüsselt nach Betriebspunkten im Anhang 7.2.1 dargestellt.

Beim CO handelt es sich um ein Produkt unvollständiger Verbrennung und seine Entstehung ist im Wesentlichen auf Sauerstoffmangel zurück zu führen. Der durch die Esterbindungen im RME enthaltene Sauerstoff und die lineare Molekülgeometrie werden zum Teil für den beobachteten Minderungseffekt mit verantwortlich gemacht.

## 4.2 Kohlenwasserstoffemissionen

Ebenso wie für CO wird auch bei den HC-Emissionen die Anforderung der EURO II-Grenzwerte (1,1 g/kWh) für alle Reinkraftstoffe und Kraftstoffgemische erfüllt. Eine vergleichsweise hohe Emission ist im Leerlauf und den Schwachlastpunkten zu verzeichnen (Abbildung 4-4).

Die Emissionen nehmen über dem Mischungsverhältnis mit zunehmendem RME-Anteil um knapp 50 % ab. Diese Abnahme ist weitgehend linear (Abbildung 4-5).

Die Ergebnisse der einzelnen 13-Stufen-Tests sind aufgeschlüsselt nach Betriebspunkten im Anhang 7.2.2 dargestellt.



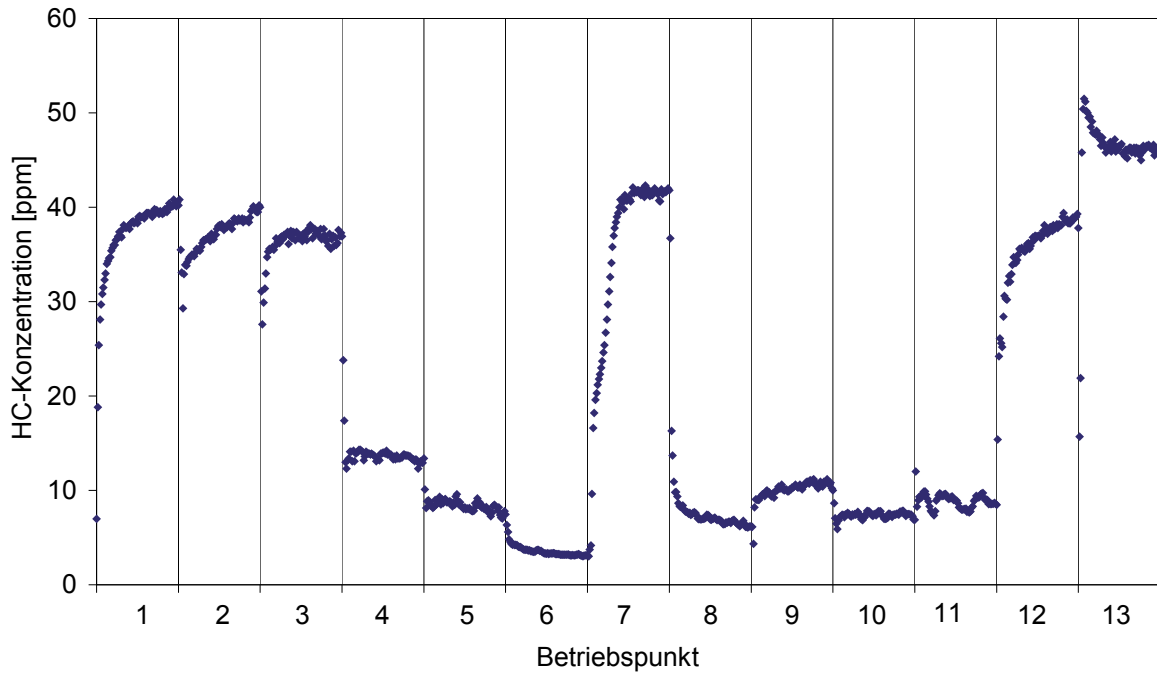


Abbildung 4-4: Exemplarischer Verlauf der Kohlenwasserstoffkonzentration im Abgas im Verlauf des 13-Stufen-Tests

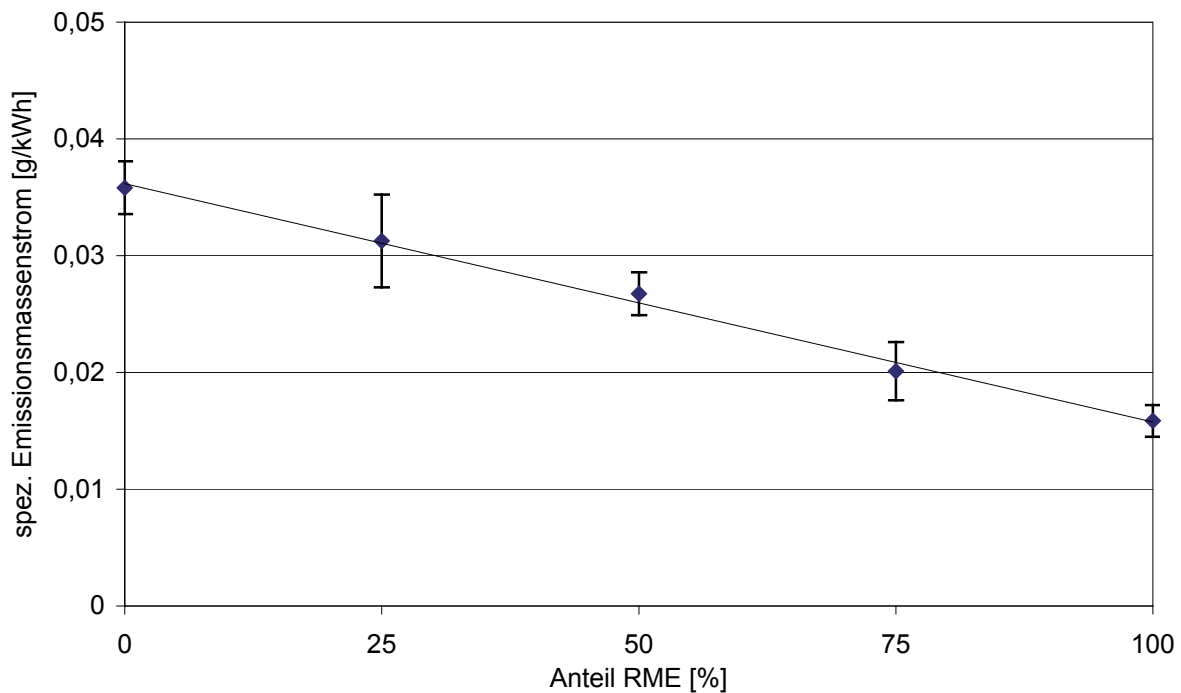


Abbildung 4-5: Spezifische HC-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

### 4.3 Stickoxidemissionen

Bei den Stickoxidemissionen unterschreiten die ermittelten Emissionsmassenströme nur knapp den vorgeschriebenen Grenzwert von 7,0 g/kWh. Dieses Ergebnis unterstreicht im Zusammenhang mit den weiter unten dargestellten Ergebnissen für die emittierte Partikelmasse, dass gerade diese beiden Schadstoffgruppen für den Dieselmotor ein Problem darstellen.

Mit steigendem RME-Anteil nehmen die Stickoxidemissionen linear zu. So zeigt RME gegenüber DK eine um ca. 10 % höhere Emission (Abbildung 4-7).

Abbildung 4-6 zeigt, dass nur im Leerlauf geringe NO<sub>x</sub>-Emissionen entstehen, da hier die notwendig hohe Verbrennungstemperatur für die Entstehung von thermischen NO<sub>x</sub> nicht erreicht wird. Zudem ist erkennbar, dass die Stickoxide zu über 90 % als NO emittiert werden; NO<sub>2</sub> nimmt nur einen geringen Anteil an den Emissionen ein.

Die Ergebnisse der einzelnen 13-Stufen-Tests sind aufgeschlüsselt nach Betriebspunkten im Anhang 7.2.3 dargestellt.

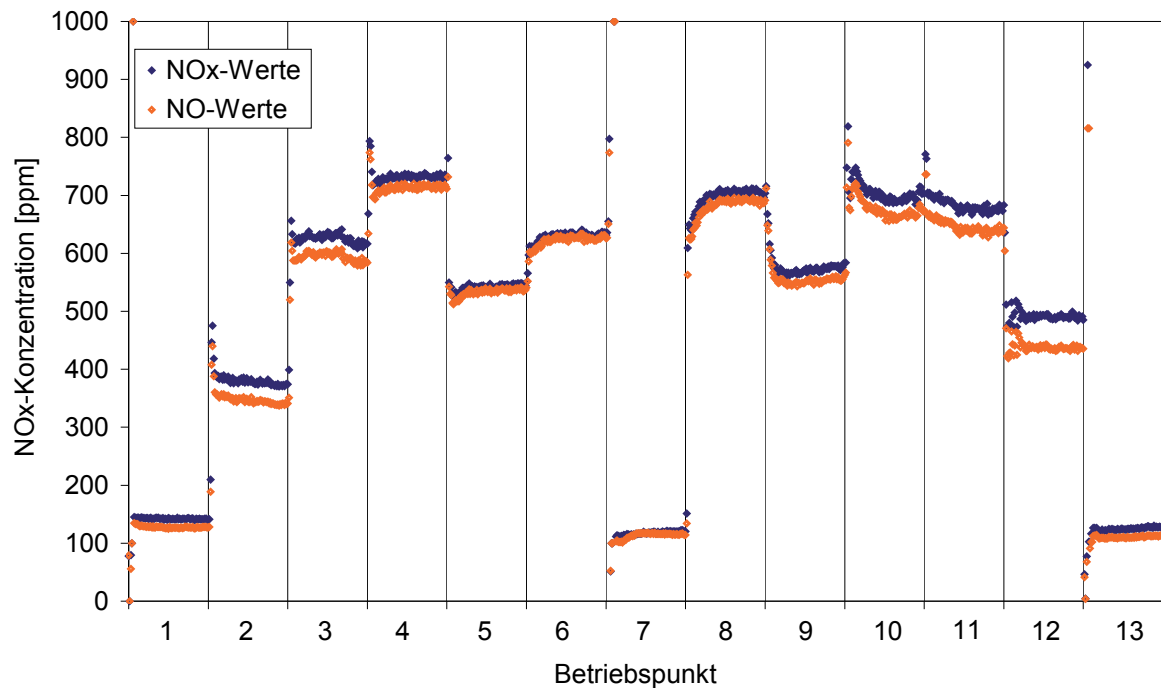


Abbildung 4-6: Exemplarischer Verlauf der Stickoxidkonzentration im Abgas im Verlauf des 13-Stufen-Tests

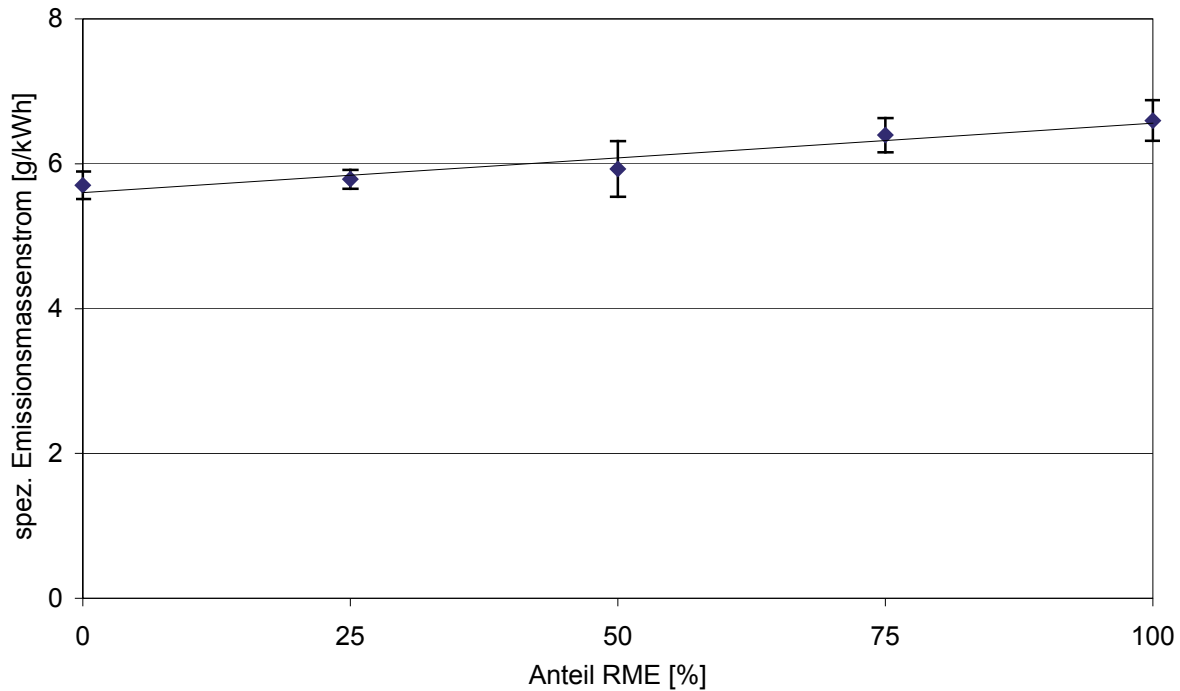


Abbildung 4-7: Spezifische Stickoxidmassenströme im 13-Stufen-Test

#### 4.4 Partikelmasseemissionen

Die Partikel werden im Verlauf des 13-Stufen-Tests auf einem Filter gesammelt. Daher kann keine Differenzierung nach einzelnen Betriebspunkten erfolgen. Für die Bestimmung der Emissionen der einzelnen Gemische konnten jeweils nur zwei Versuche ausgewertet werden. Daher ist hier die Datengrundlage deutlich kleiner als bei den anderen limitierten Abgas-komponenten. Dies macht sich in einer höheren Standardabweichung und einer schlechteren linearen Regression bemerkbar.

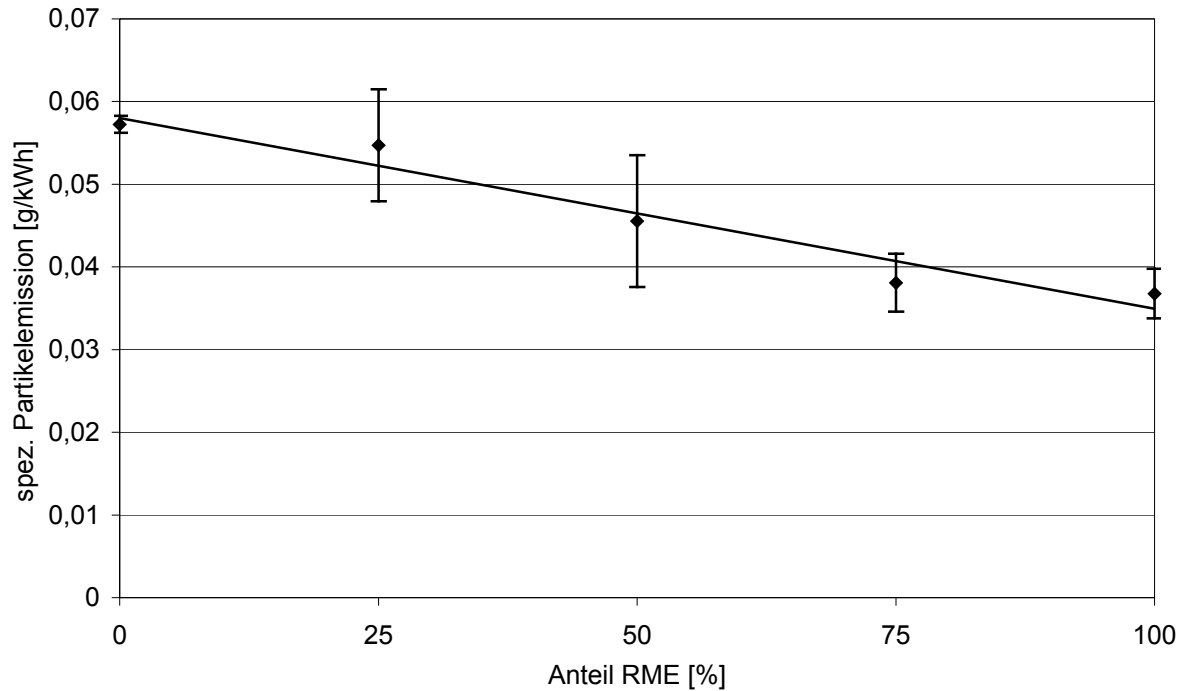


Abbildung 4-8: Spezifische PM-Emissionsmassenströme im 13-Stufen-Test

Die Verwendung von RME bewirkt eine Reduktion von ca. 40 % gegenüber DK. Die Gemische liegen zwischen den Werten von RME und DK. Eine lineare Regression ist hier aber nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den anderen Schadstoffen. Der Emissionsgrenzwert von maximal 0,15 g/kWh wird in jedem Fall eingehalten (Abbildung 4-8).

Die wesentlichen Voraussetzungen zur Bildung von PM-Emissionen sind Sauerstoffmangel und niedrige Verbrennungstemperaturen. Damit ist auch schon das Dilemma des Dieselmotors umschrieben. Denn diese beiden Parameter stehen im Gegensatz zu den Bedingungen, die für die  $\text{NO}_x$ -Bildung verantwortlich sind. Im vorliegenden Fall wurden herstellerseitig offensichtlich die Partikelmassen weitestgehend abgesenkt, und im Gegenzug konnten die Stickoxide nur knapp unterhalb des zulässigen Grenzwertes gehalten werden. Allerdings führt ein hoher Emissionswert für  $\text{NO}_x$  typischerweise zu einem niedrigen spezifischen Kraftstoffverbrauch und hat dadurch auch einen positiven Effekt aus der Sicht des Motorenherstellers und des Fahrzeughalters.

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen des hier vorgestellten Forschungsprojektes wurden die limitierten Emissionen von Dieselmotor, RME sowie deren Mischungen in dieselmotorischer Verbrennung untersucht.

Die Versuche wurden mit einem modernen direkteinspritzenden Motor des Typs Mercedes Benz (OM 904 LA) durchgeführt, der im 13-Stufen-Test (ECE-R 49) betrieben wurde.

Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen zum Emissionsverhalten verschiedener Mischungen von RME und DK zu gewinnen. Dazu wurden die Reinkraftstoffe und Mischungen von Dieselmotor mit 25 %, 50 %, und 75 % RME untersucht.

Zur Bestimmung von Kohlenmonoxid- (CO), Gesamtkohlenwasserstoff- (HC) und Stickoxid- (NO<sub>x</sub>) Emissionen wurden je Kraftstoffmischung zwischen vier und acht 13-Stufen-Tests gefahren. Dagegen wurden für die Partikelmasseemissionen nur je zwei 13-Stufen-Tests durchgeführt. Jedoch wurden auch die Partikelemissionen der Gemische mit 25 % und 75 % RME-Anteil, die nicht im Projektantrag gefordert wurden, bestimmt.

Die Emissionen lagen bei allen Versuchen unter den gesetzlich festgelegten Grenzwerten von EURO II. Die Stickoxidemissionen haben diesen Grenzwert nur knapp unterschritten. Für die Partikelemissionen und insbesondere für Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen lagen die ermittelten Werte weit unterhalb der Grenzwerte.

RME weist dabei gegenüber DK bei NO<sub>x</sub> eine um ca. 10 % höhere Emission auf. Eine Reduktion ist dagegen bei HC (50 %), CO (40 %) und der PM-Emission (40 %) zu verzeichnen.

Die Emissionen der Mischungen ändern sich weitgehend linear mit dem Anteil von RME im DK. Nur bei der Partikelmasse ist dieser Trend – wohl aufgrund der geringeren Versuchszahl – nicht so deutlich ausgeprägt.



## 6 Literaturverzeichnis

- Abbey D E, Nishino N, McDonnell W F, Burchette R J, Knutsen S F, Beeson L W, Yang J X (1999) Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 159, 373 – 382
- Amann C, Siegl D (1982) Diesel particulates – what they are and why. *Journal of Aerosol Science and Technology* 1, 73 – 101
- Bundesarbeitsblatt (BArbBl.) (1996) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 554): Dieselmotoremissionen (DME), Nr. 3, 69 – 77; geändert durch BArbBl. (1997) Nr. 4, 44 – 45 und BArbBl. (1998) Nr. 5, 58 – 63
- Dockery D W, Pope C A III, Xu X, Spengler J D, Ware J H, Fay M E, Ferris B G, Speizer F E (1993) An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329 (24), 1753 – 1759
- Dockery D W, Pope C A III (1994) Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107 – 132
- EPA (1998) Health assessment document for diesel emissions: SAB Review draft. EPA/8-90/057C. Office of Research and Development, Washington, DC, USA
- Health Effects Institute (1999) Diesel emissions and lung cancer: Epidemiology and quantitative risk assessment. Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Heinrich U, Muhle H, Takenaka S, Ernst H, Fuhst R, Mohr U, Pott F, Stöber W (1986) Chronic effects on the respiratory tract of hamsters, mice and rats after long-term inhalation of high concentrations of filtered and unfiltered diesel engine emissions. *Journal of Applied Toxicology* 6, 383 – 395
- Henschler D (1994) Persönliche Mitteilung. Universität Würzburg
- Houben L, Lepperhoff G (1990) Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. *Supplement Motortechn. Zeitschrift* 51, Anhang im Jahresband S. XI – XVI
- Hühn W (1970) Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *Motortechn. Zeitschrift* 31(3), 109
- IARC (1989) Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. *IARC Monographs*, Vol. 46
- Ishinishi N, Kuwahara N, Nagase S, Suzuki T, Ishiwata S, Kohno T (1986) Longterm inhalation studies on effect of exhaust from heavy and light duty diesel engines on F344 rats. In: Ishinishi N, Koizumi A, McClellan R O, Stöber W (eds.): *Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust. Developments in toxicology and environmental science*, Vol. 13, Elsevier, Amsterdam, 329 – 348
- Jing C, Forss A M, Bach C, Graf R, Eggenberger U (1996) Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Dieselabgasen. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 56, 139 – 145
- Katsouyanni K, Touloumi G, Spix C, Schwartz J, Balducci F, Medina S, Rossi G, Wojtyniak, Sunyer, J, Bacharova L, Schouten J P, Ponka A, Anderson H R (1997) Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *Air pollution and health: a European approach. British Medical Journal* 314 (7095), 1658 – 1663



- Klingenberg H, Lies K-H, Winneke H (1992) Dieselabgas – Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 – 21
- Krahl J, Baum K, Hackbarth U, Jeberien H E, Schütt C, Schröder O, Walter N (2000) Systematische Untersuchungen zur Bestimmung von Ozonvorläufersubstanzen im Abgas von Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester. Abschlussbericht; Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.), Braunschweig, 117 Seiten
- Lake T, Bending R G, Williams G P, Beanmont A J, Waburton A, Andersson J (1999) Entwicklung einer Regel- und Abgasnachbehandlungssysteme für einen GDI-Motor. MTZ Motortechn. Zeitschrift 60(12), 800 – 807
- Lenz H P, Pucher E, Kohoutex P, Rennenberg H, Hahn J, Elstner E F, Hippels S (1993) Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183
- Lipkea W, Johnson J (1978) The physical and chemical character of diesel particulate emissions - measurement techniques and fundamental considerations. *SAE-Paper* 780108
- MAK-Liste (1997) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 33: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Marquardt H, Schäfer S G (1994) Lehrbuch der Toxikologie, Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Mattes P, Remmels W, Sudmanns H (1999) Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. MTZ Motortechn. Zeitschrift 60(4), 234 – 243
- Mauderly J L, Jones R K, Griffith W C, Henderson R F, McClellan R O (1987) Diesel exhaust is a pulmonary carcinogen in rats exposed chronically by inhalation. *Fundamental and Applied Toxicology* 9, 208 – 221
- Mayer, A., Czerwinski, Scheidegger, W., Wyser-Heusi, M., Kieser, D., Weidhofer, J. (1998) VERT – Verminderung der Dieselemission im Tunnelbau. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 58 (1/2), 26 – 32
- Meurer S (1966) Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. *Motortechn. Zeitschrift* 27(4), 131 – 139
- NIOSH (1988) Carcinogenic effects of exposure to diesel exhaust. NIOSH Current Intelligence Bulletin 50. DHHS (NIOSH) Publication No. 88-116. Centers for Disease Control, Atlanta, GA, USA
- Peters A, Wichmann H E, Tuch T, Heinrich J, Heyder J (1997) Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 155, 1376 – 1383
- Pope C A III, Thun M J, Namboodiri M M, Dockery D W, Evans J S, Speizer F E, Heath C W (1995) Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 151, 669 – 674
- Samet J M, Zeger S L, Birhane K (1995) The association of mortality and particulate air pollution. In: *Particulate Air Pollution and Daily Mortality: Replication and Validation of Selected Studies. The Phase I. A Report of the Particle Epidemiology Evaluation Project.* Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Scheepers P T J, Bos R P (1992) Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 64, 163 – 177



- Schröder O, Krahl J, Munack A, Bünger J (1998) Einfluss von Gemischen von Dieselmotorenkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten, Fachtagung Biodiesel Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 190, 143-149
- Seaton A, MacNee W, Donaldson K, Godden D (1995) Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176 – 178
- UFOP (2003) Wachstumsmarkt Biodiesel, Broschüre, 8 S. Download unter [http://www.ufop.de/RZ\\_Biodiesel-Markt\\_280703.pdf](http://www.ufop.de/RZ_Biodiesel-Markt_280703.pdf)
- Wachter F, Cartellieri W P (1987) Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht Nr. 86, VDI-Verlag Düsseldorf, 206 – 239
- Warnatz J, Maas U, Dibble R W (2001) Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- WHO (1996) Diesel fuel and exhaust emissions: International program on chemical safety. World Health Organisation, Genf, CH
- Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion (1997) Short-term improvements in public health from global-climate policies on fossil-fuel combustion: an interim report. *Lancet* 350 (9088), 1341 – 1349

## 7 Anhang

### 7.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle 7-2: Biodiesel (RME) nach DIN EN 14214

Eigenschaft		Resultat	Grenzwert gemäß DIN EN 14214
Dichte (15°C)	[g/mL]	0,883	0,860-0,900
kin. Viskosität (40°C)	[mm <sup>2</sup> /s]	4,55	3,5-5,0
C.F.P.P.	[°C]	-10	max. -20
Schwefelgehalt	[mg/kg]	<10	max. 10,0
Aschegehalt	[Gew.-%]	<0,01	max. 0,02
Wassergehalt	[mg/kg]	267	max. 500
Flammpunkt	[°C]	>170	min. 120
Cetanzahl	[-]	>55	min. 51
Koksrückstand	[Gew.-%]	<0,05	max. 0,30
Gesamtverschmutzung	[mg/kg]	2	max. 24
Kupfer-Korrosion	[-]	1	max. 1
Oxidationsstabilität	[h]	7,42	min. 6,0
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]	0,173	max. 0,5
Methanol	[Gew.-%]	<0,3	max. 0,2
Monoglyceride	[Gew.-%]	0,39	max. 0,8
Diglyceride	[Gew.-%]	0,06	max. 0,2
Triglyceride	[Gew.-%]	0,04	max. 0,2
freies Glycerin	[Gew.-%]	<0,005	max. 0,02
Gesamtglycerin	[Gew.-%]	0,112	max. 0,25
Iodzahl	[-]	113	max. 120
Phosphorgehalt	[mg/kg]	<1	max. 10
Alkaligehalt	[mg/kg]	<1	max. 5

Tabelle 7-3: Dieseldieselkraftstoff (DK) nach DIN EN 590

<b>Eigenschaft</b>		<b>Resultat</b>	<b>Grenzwert gemäß DIN EN 590</b>
Dichte (15°C)	[kg/m <sup>3</sup> ]	827,1	820-845
kin. Viskosität (40°C)	[mm <sup>2</sup> /s]	2,434	2,00-4,50
C.F.P.P.	[°C]	-15	max. -22
Schwefelgehalt	[mg/kg]	8	max. 50
Aschegehalt	[Gew.-%]	<0,001	max. 0,01
Wassergehalt	[mg/kg]	20	max. 200
Polyaromatengehalt	[Gew.-%]	5,1	max. 11
Flammpunkt	[°C]	69,0	min. 59
Cetanzahl	[-]	54,4	min. 51,0
Koksrückstand	[Gew.-%]	<0,05	max. 0,30
Gesamtverschmutzung	[mg/kg]	<10	max. 24
Kupfer-Korrosion	[-]	1	max. 1
Oxidationsstabilität	[g/m <sup>3</sup> ]	<10,0	max. 25
Neutralisationszahl	[mg KOH/g]	<0,05	max. 0,20
Destillat bei 250°C	[Vol.-%]	45,5	max. 65
Destillat bei 350°C	[Vol.-%]	93,5	min. 85
95% Punkt	[°C]	357	max. 360
Cloudpoint	[°C]	-10	max. -7
Cetanindex	[-]	52,8	min. 46,0
Schmierfähigkeit (60°C)	[µm]	430	max. 460
pH-Wert	[-]	6,7	-
Chloride	[mg/kg]	<5	
Leitfähigkeit (20°C)	[pS/mm]	90	
Geruch	[-]	normal	-

## 7.2 Einzeldarstellung der Emissionswerte

### 7.2.1 Kohlenwasserstoffe (HC)

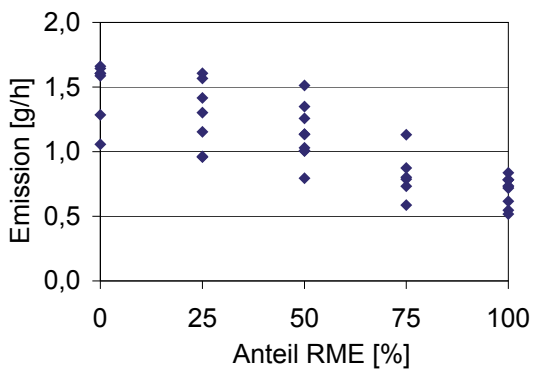


Abbildung 7-1:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 1

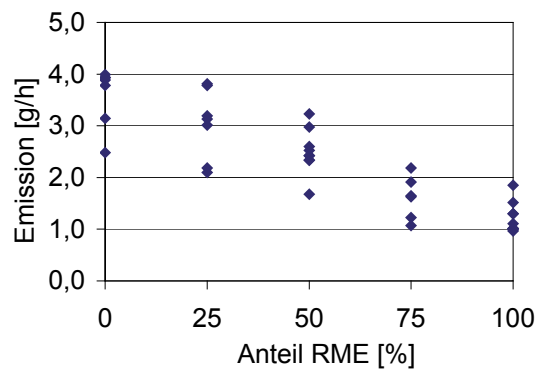


Abbildung 7-2:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 2

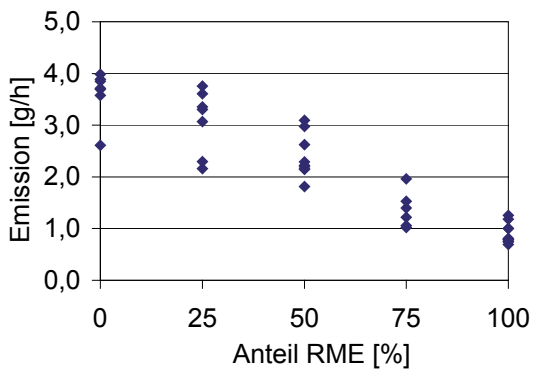


Abbildung 7-3:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 3

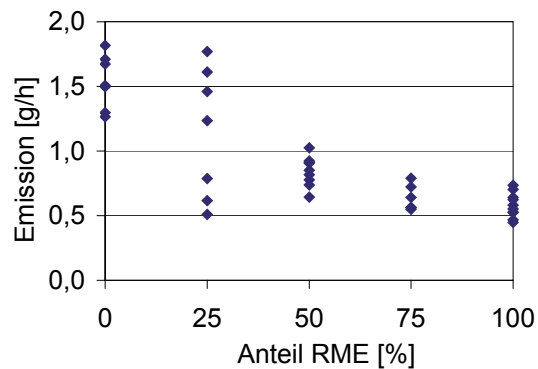


Abbildung 7-4:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 4

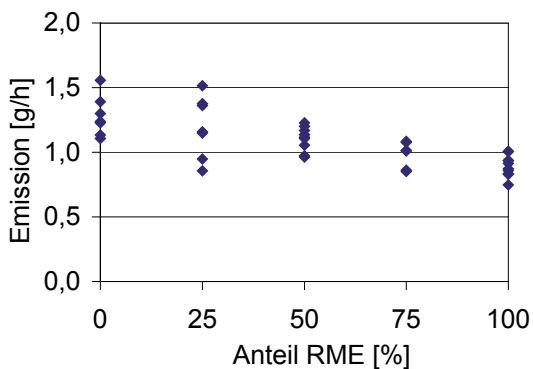


Abbildung 7-5:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 5

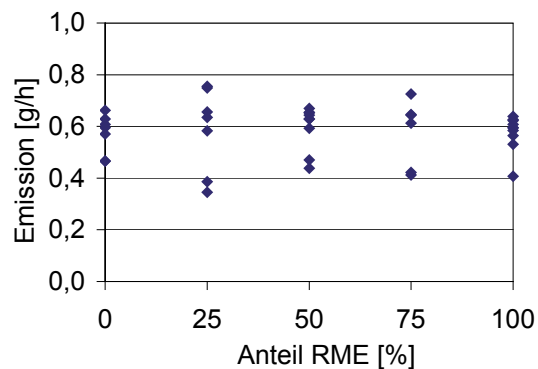


Abbildung 7-6:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 6

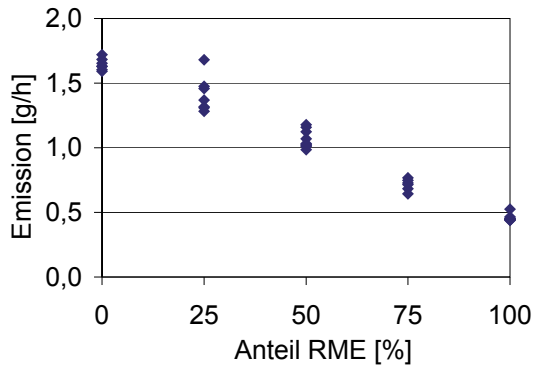


Abbildung 7-7:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 7

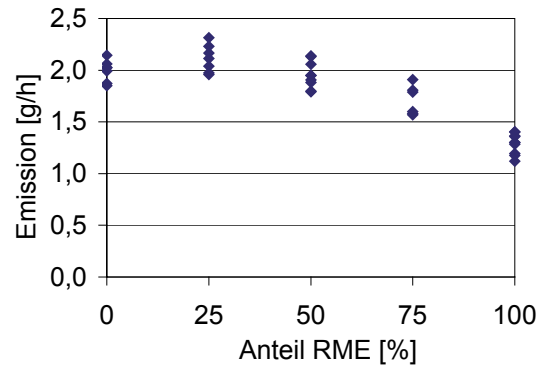


Abbildung 7-8:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 8

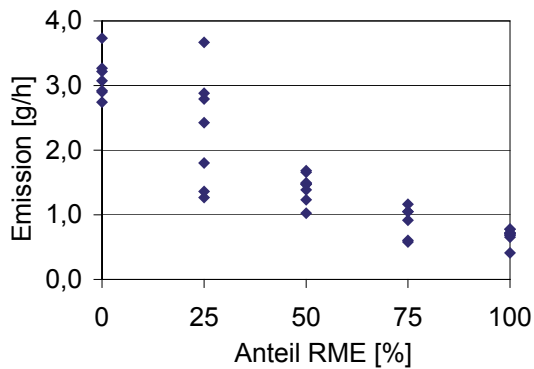


Abbildung 7-9:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 9

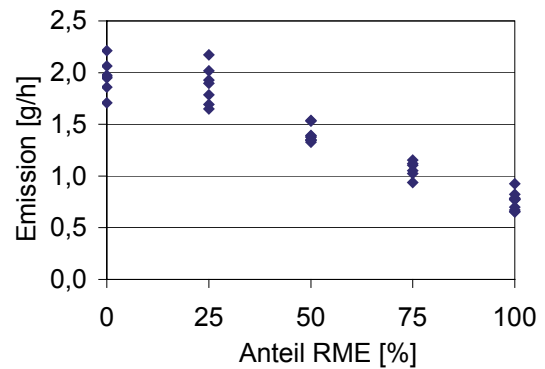


Abbildung 7-10:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 10

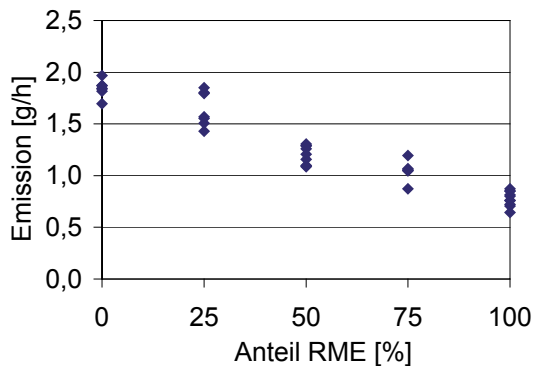


Abbildung 7-11:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 11

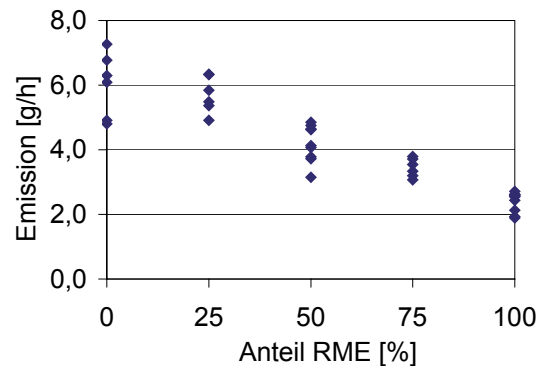


Abbildung 7-12:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 12

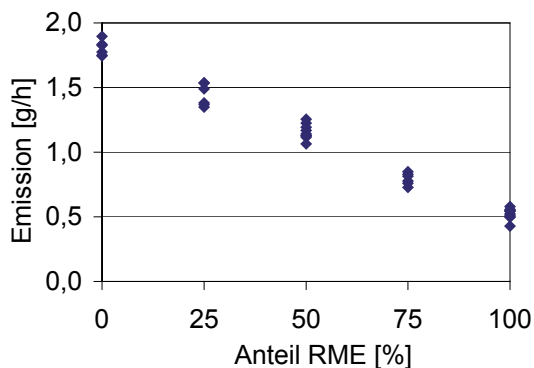


Abbildung 7-13:  
HC-Emissionen im Betriebspunkt 13

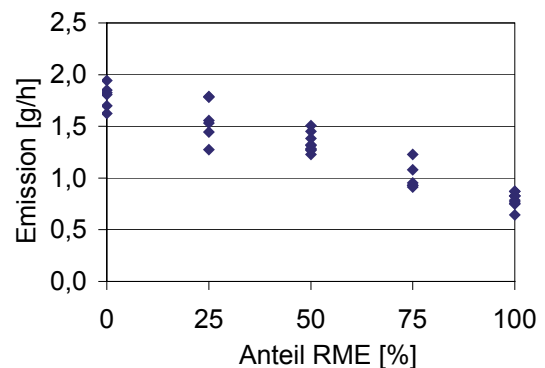


Abbildung 7-14:  
HC-Emissionen im 13-Stufen-Test

## 7.2.2 Kohlenstoffmonoxid (CO)

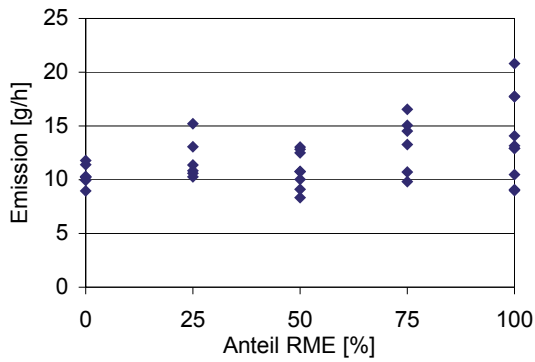


Abbildung 7-15:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 1

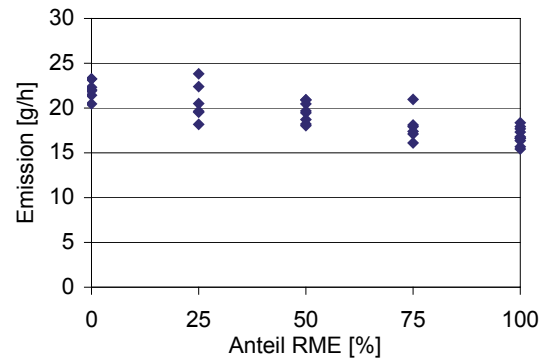


Abbildung 7-16:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 2

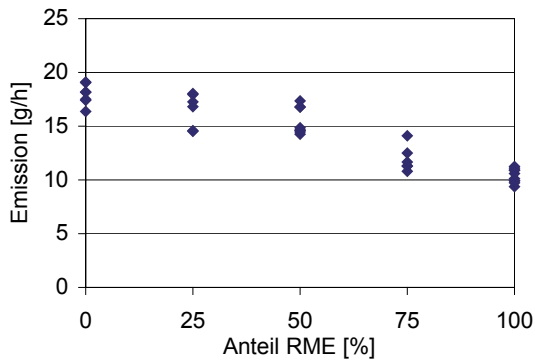


Abbildung 7-17:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 3

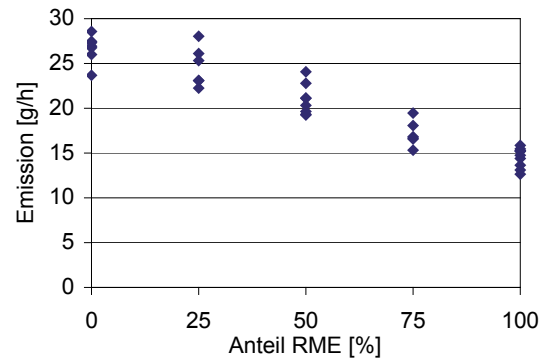


Abbildung 7-18:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 4

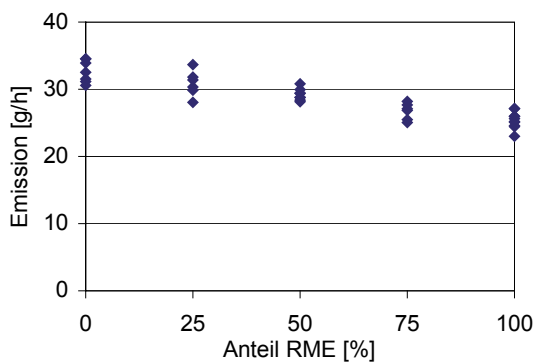


Abbildung 7-19:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 5

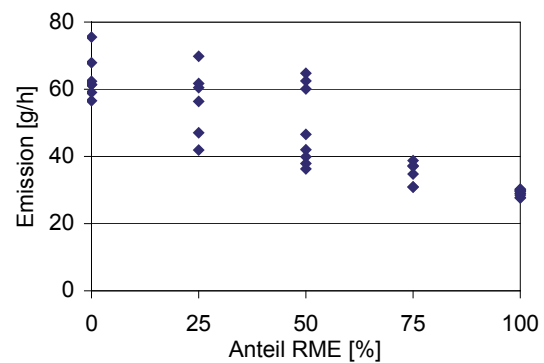


Abbildung 7-20:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 6

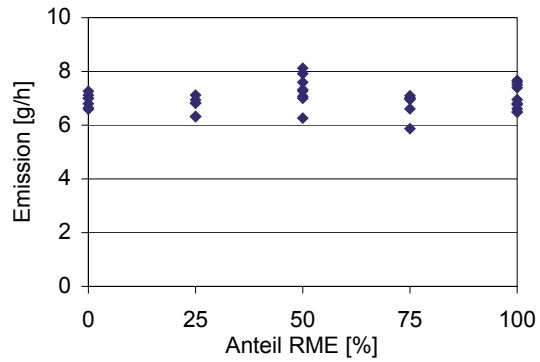


Abbildung 7-21:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 7

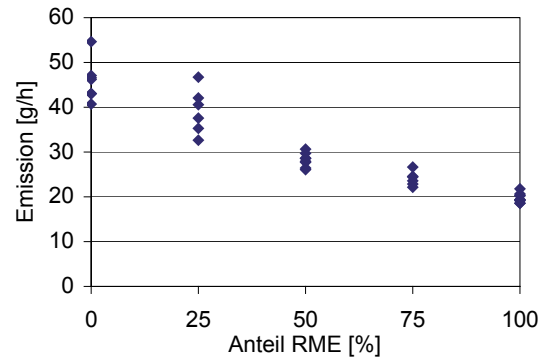


Abbildung 7-22:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 8

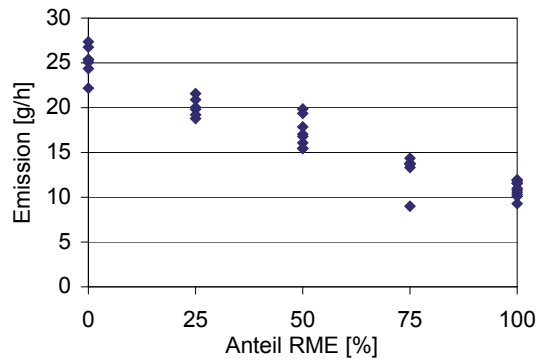


Abbildung 7-23:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 9

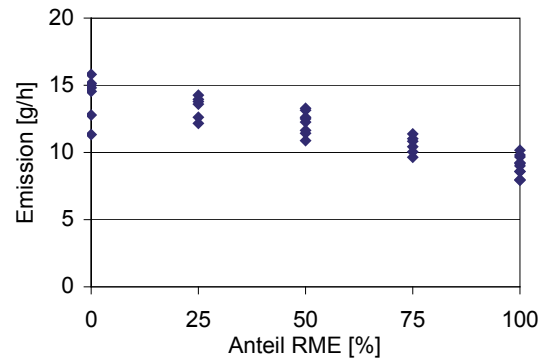


Abbildung 7-24:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 10

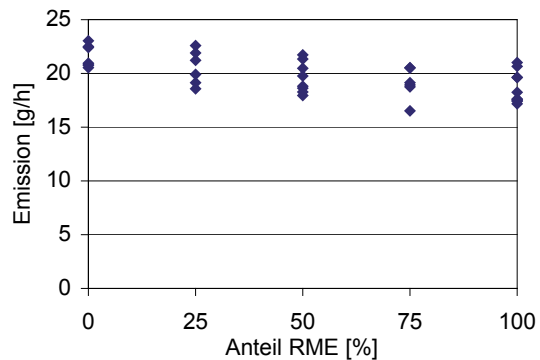


Abbildung 7-25:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 11

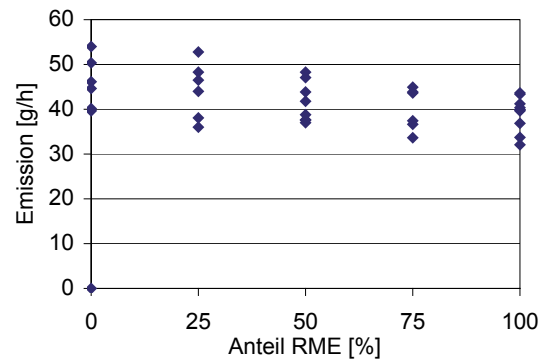


Abbildung 7-26:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 12

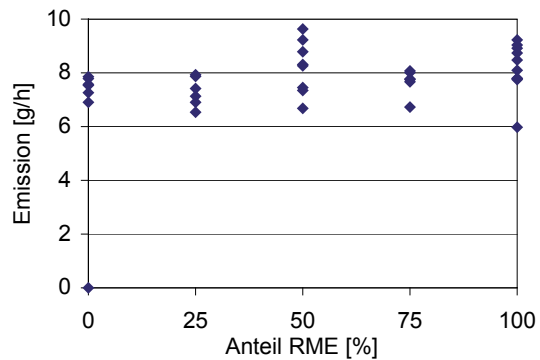


Abbildung 7-27:  
CO-Emissionen im Betriebspunkt 13

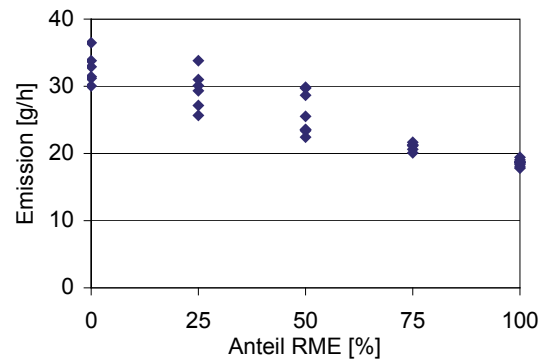


Abbildung 7-28:  
CO-Emissionen im 13-Stufen-Test



### 7.2.3 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

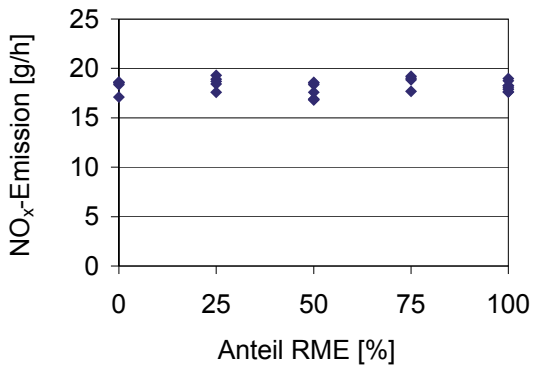


Abbildung 7-29:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 1

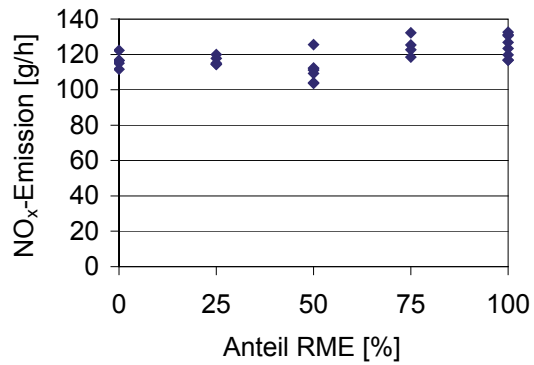


Abbildung 7-30:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 2

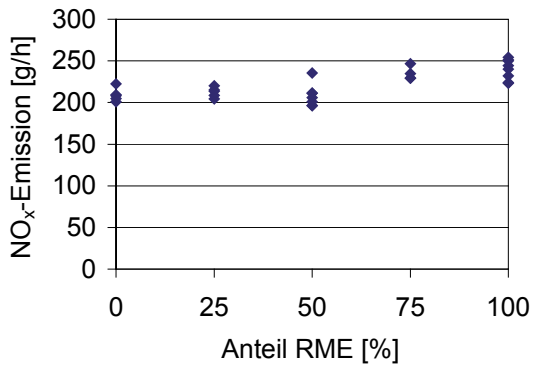


Abbildung 7-31:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 3

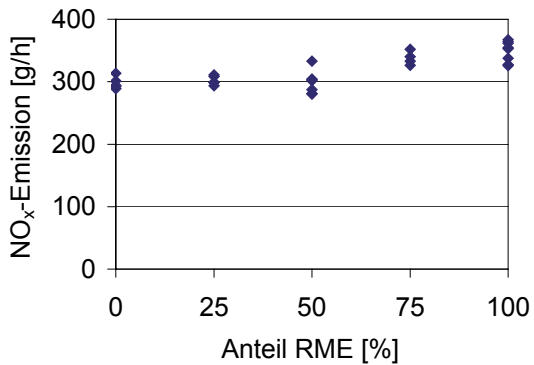


Abbildung 7-32:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 4

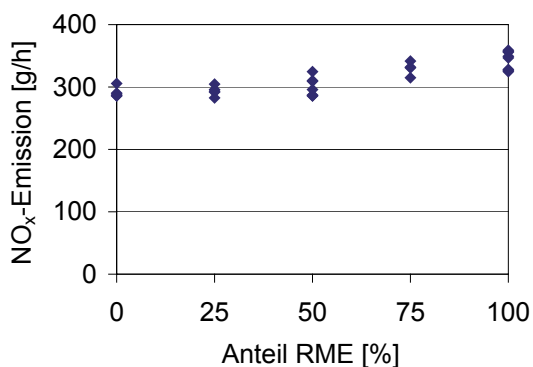


Abbildung 7-33:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 5

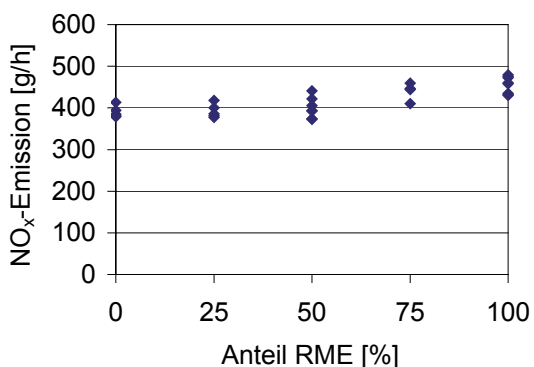


Abbildung 7-34:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 6

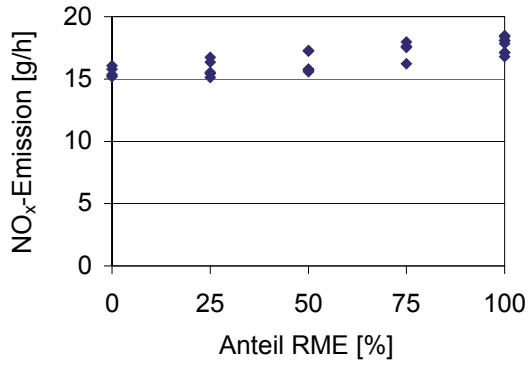


Abbildung 7-35:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 7

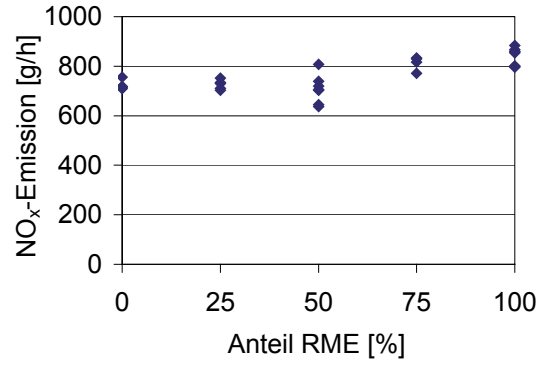


Abbildung 7-36:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 8

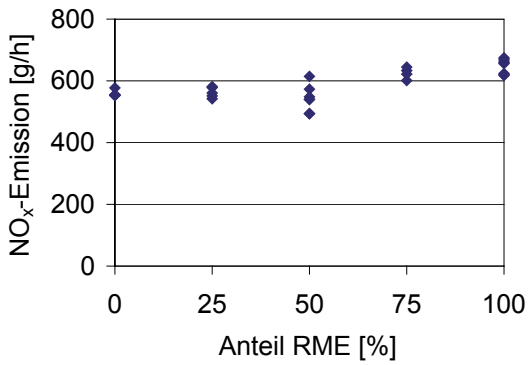


Abbildung 7-37:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 9

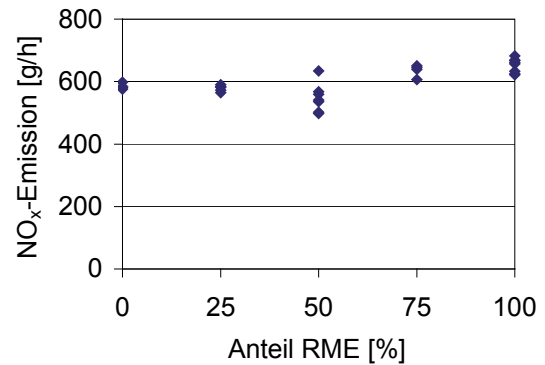


Abbildung 7-38:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 10

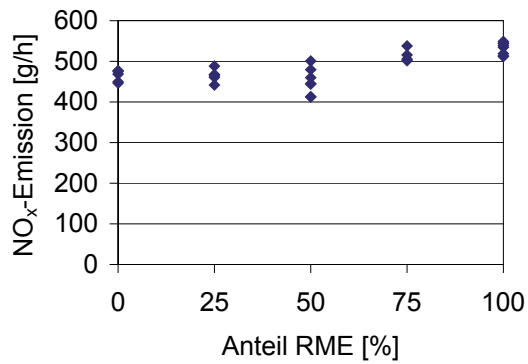


Abbildung 7-39:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 11

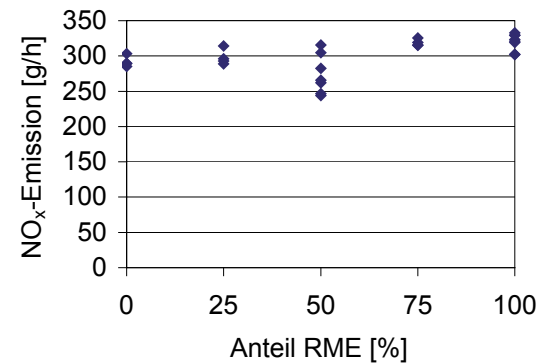


Abbildung 7-40:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 12

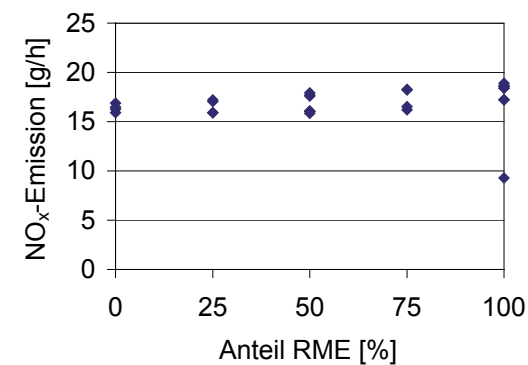


Abbildung 7-41:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im Betriebspunkt 13

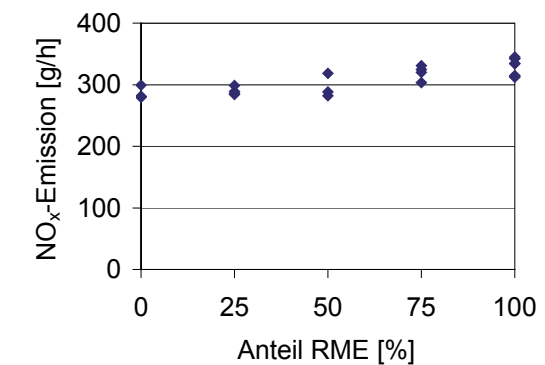


Abbildung 7-42:  
NO<sub>x</sub>-Emissionen im 13-Stufen-Test

### 7.3 Exemplarische Verläufe weiterer Parameter

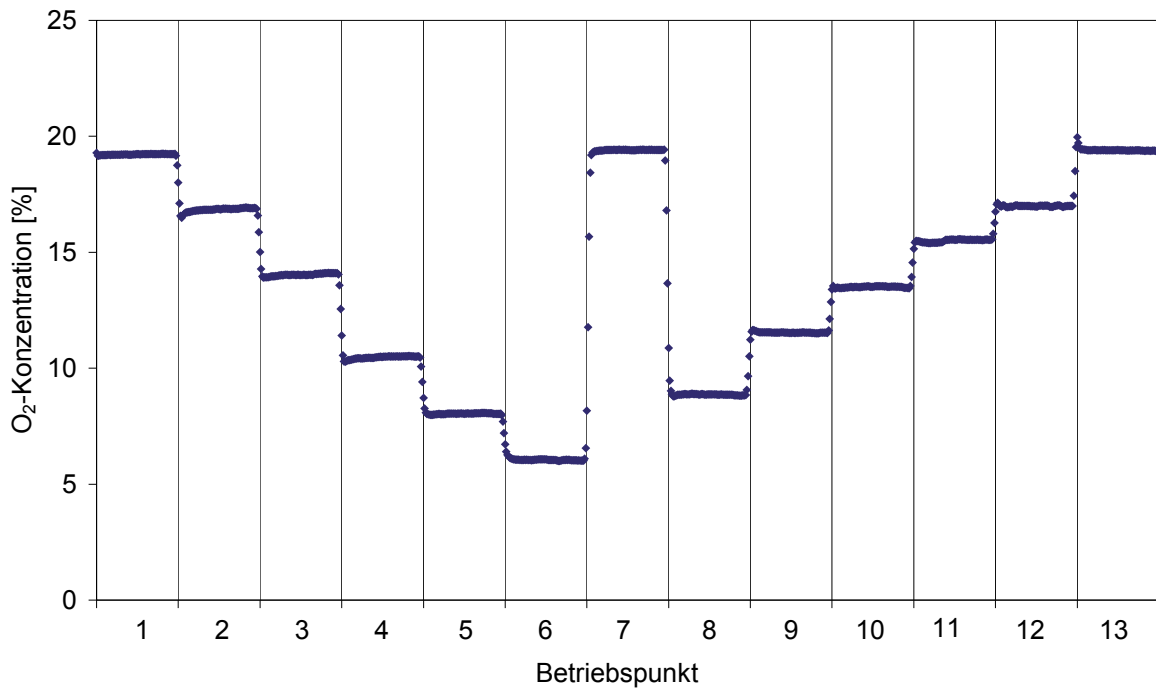


Abbildung 7-43: Exemplarischer Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Abgas im Verlauf des 13-Stufen-Tests

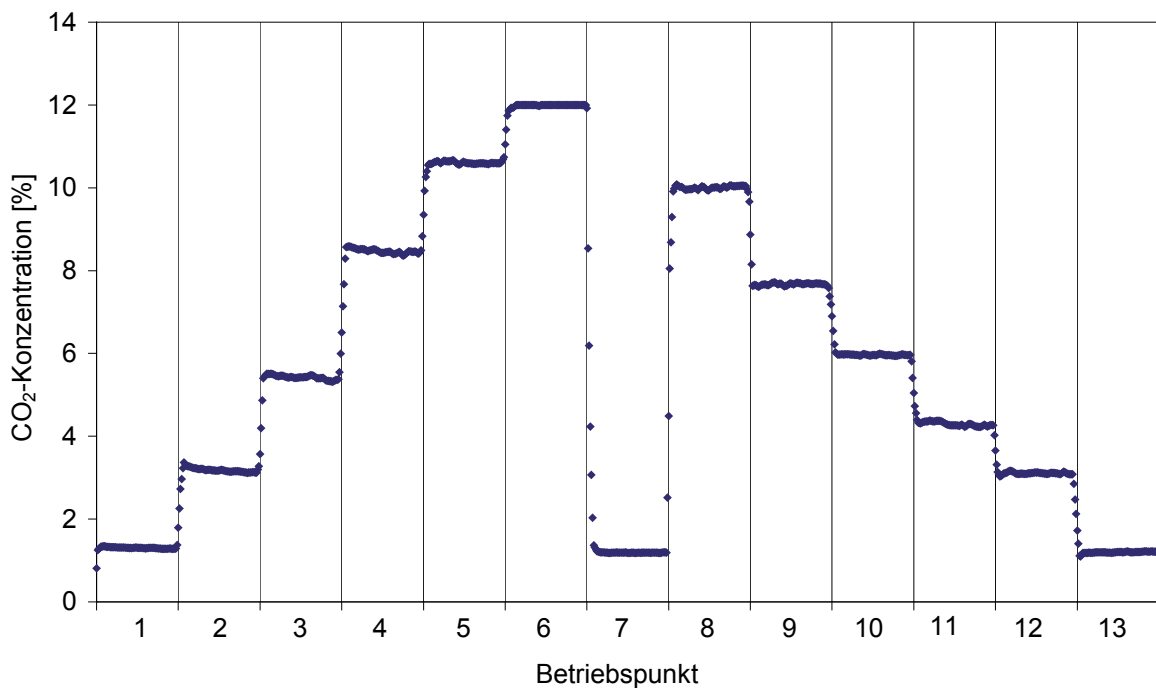


Abbildung 7-44: Exemplarischer Verlauf der Kohlenstoffdioxidkonzentration im Abgas im Verlauf des 13-Stufen-Tests

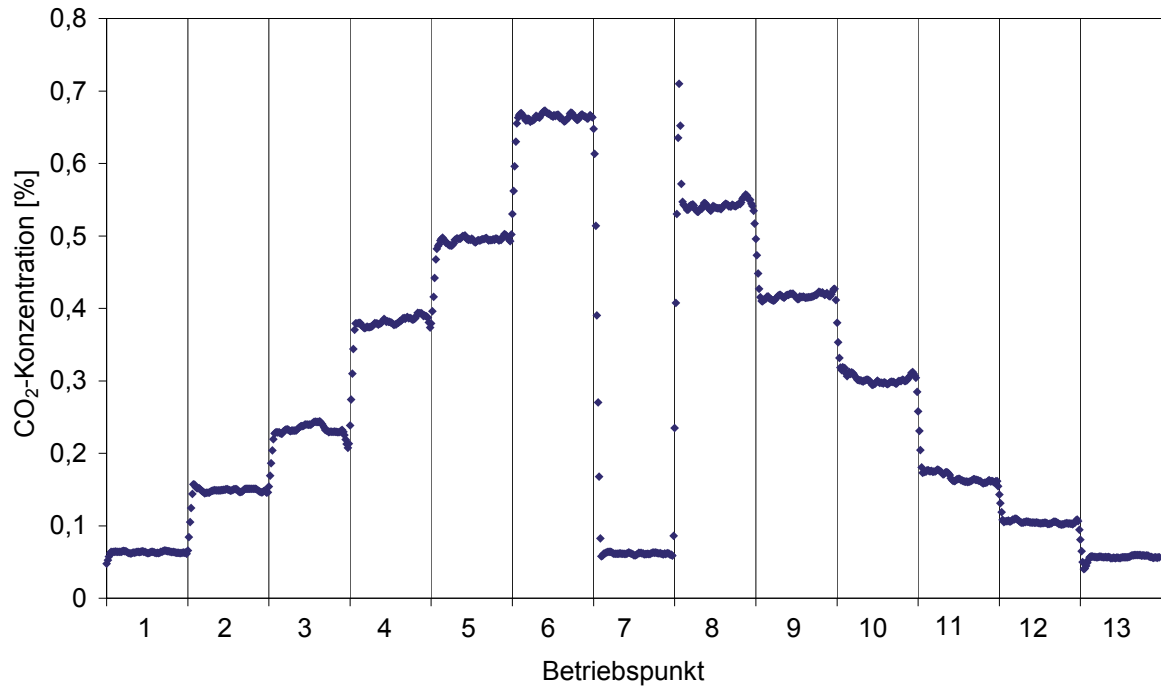


Abbildung 7-45: Exemplarischer Verlauf der Kohlenstoffdioxidkonzentration im Verdünnungstunnel im Verlauf des 13-Stufen-Tests

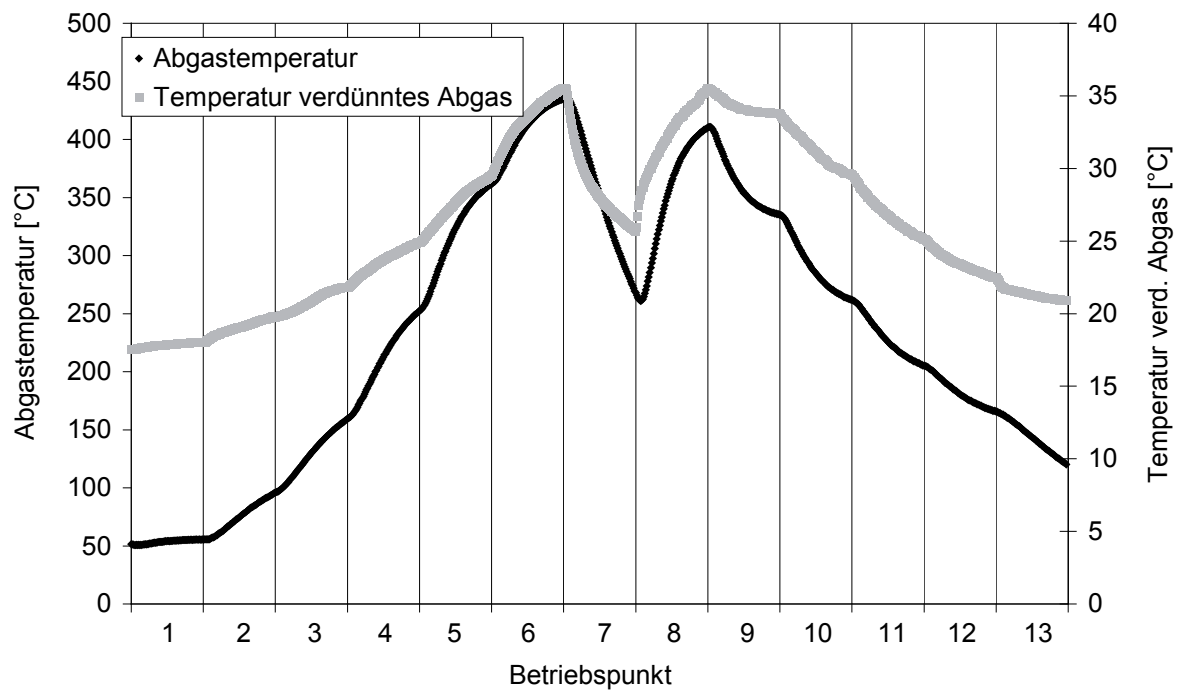


Abbildung 7-46: Exemplarischer Verlauf der Abgastemperatur und der Temperatur des verdünnten Abgases im Verdünnungstunnel im Verlauf des 13-Stufen-Tests

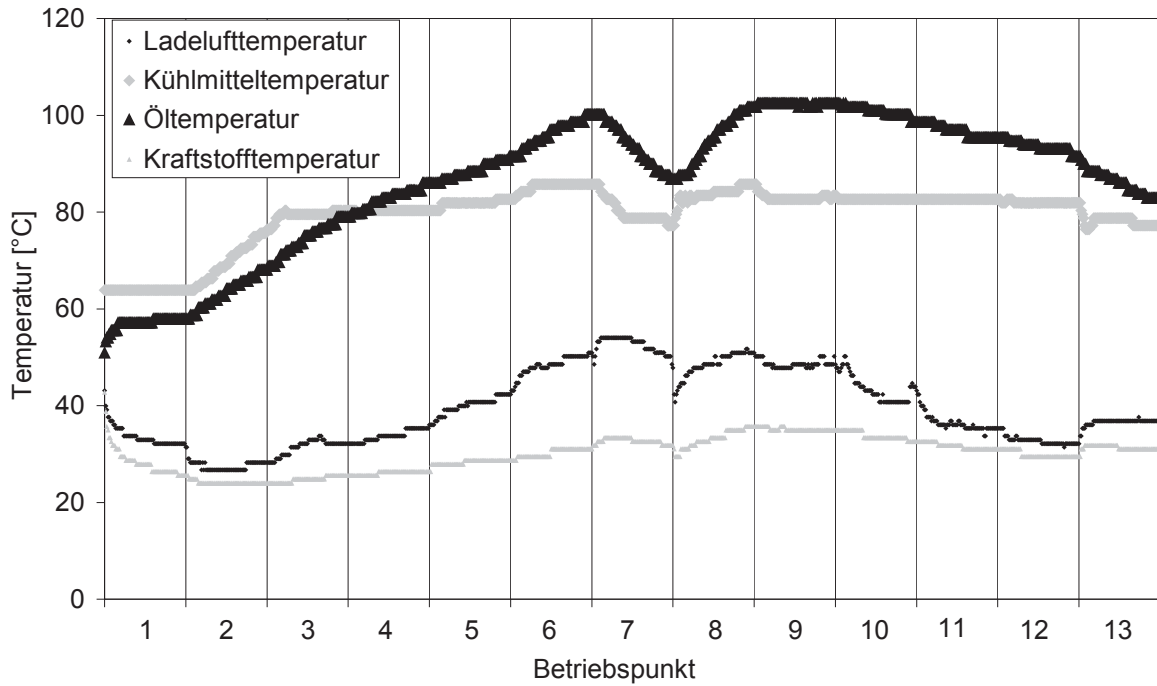


Abbildung 7-47: Exemplarischer Verlauf der Ladefluft-, Kühlmittel-, Öl- und Kraftstofftemperatur im Verlauf des 13-Stufen-Tests

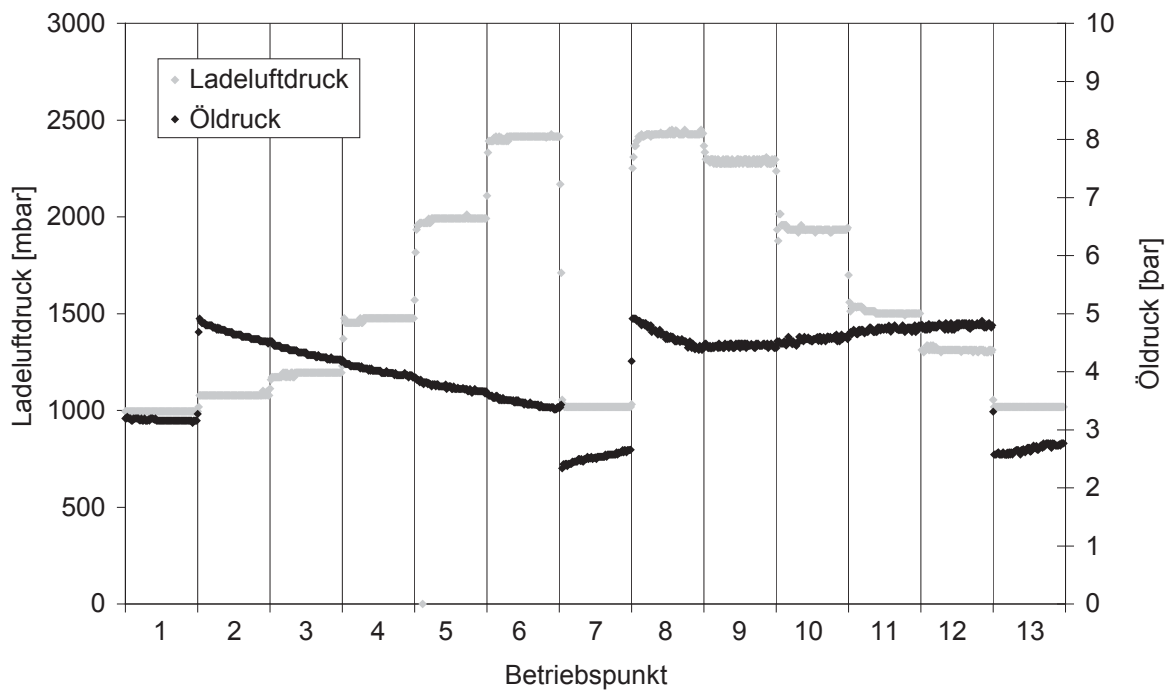


Abbildung 7-48: Exemplarischer Verlauf des Ladefluftdrucks sowie des Öldrucks im Verlauf des 13-Stufen-Tests

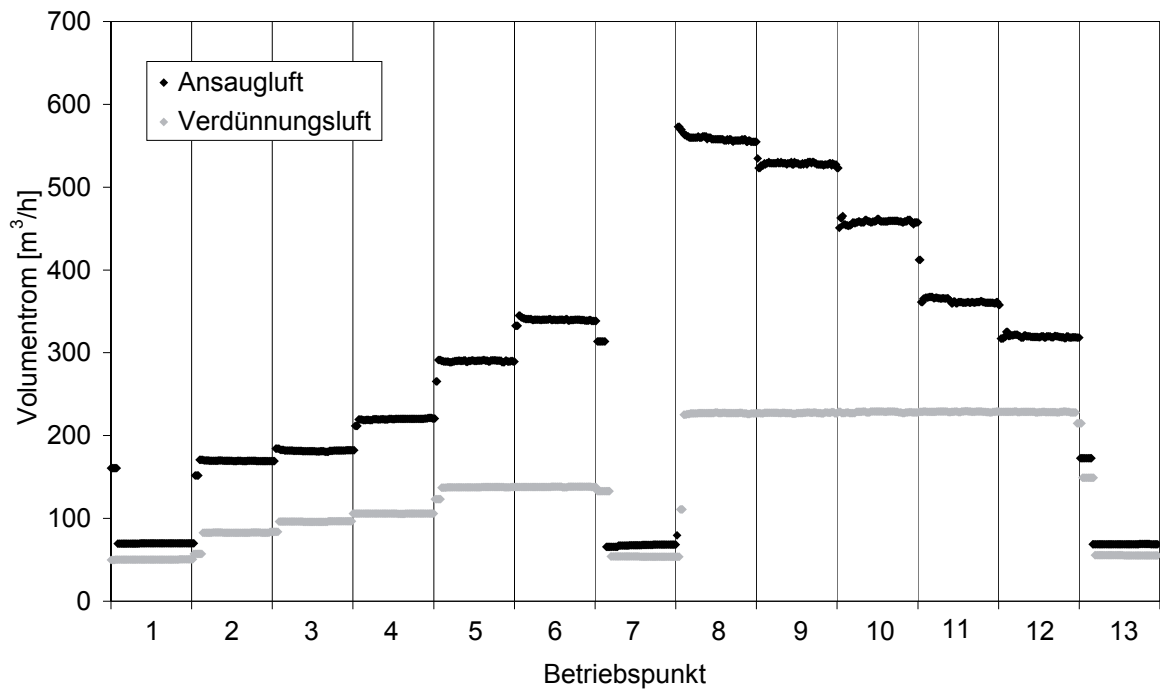


Abbildung 7-49: Exemplarischer Verlauf des Volumenstroms der Ansaugluft und der Verdünnungsluft im Verlauf des 13-Stufen-Tests

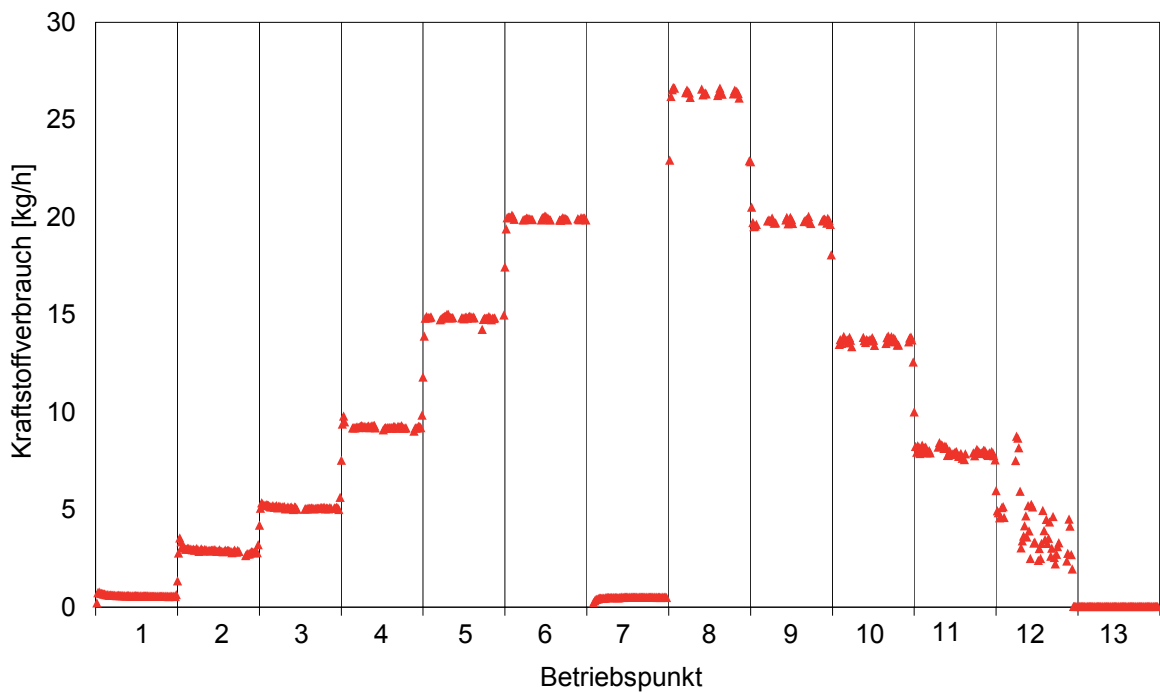


Abbildung 7-50: Exemplarischer Verlauf des Kraftstoffverbrauchs im Verlauf des 13-Stufen-Tests



## Anhang XII

A. Munack, C. Pabst, J. Schaak, L. Schmidt, **O. Schröder**, J. Krahl,  
J. Bünger

Fuel and technology alternatives for buses - measurements with NExBTL and  
Jatropha oil methyl ester in a Euro III heavy duty engine

Braunschweig: vTI, 2010

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf die Versuchsmotoren OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau und Messung der limitierten Abgaskomponenten
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität
- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen







Research Project Report

# **Fuel and Technology Alternatives for Buses – Measurements with NExBTL and Jatropha Oil Methyl Ester in a Euro III Heavy Duty Engine**

Project Director: Prof. Dr.-Ing. A. Munack

Participating Scientists:

Dipl.-Ing. (FH) C. Pabst, Dipl.-Chem. J. Schaak,  
Dipl.-Chem. L. Schmidt, Dipl.-Chem. O. Schröder  
Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering,  
Johann Heinrich von Thünen Institute, Braunschweig, Germany

as well as

Prof. Dr. J. Krahl,  
Coburg University of Applied Sciences, Coburg, Germany

and

Prof. Dr. J. Bünger,  
Steinbeis Transfer Center for Biofuels  
and Environmental Measurement Technology, Coburg, Germany

Project Time Frame: December 15, 2009 – June 14, 2010

Funded by the Advanced Motor Fuels Implementing Agreement (AMF)  
of the International Energy Agency (IEA)

Braunschweig, June 2010



## 0 Index

<b>0</b>	<b>Index</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>The Environmental Relevance of Diesel Engine Emissions</b>	<b>7</b>
2.1	Regulated Exhaust Gas Components	7
2.1.1	<i>Hydrocarbons (HC)</i>	7
2.1.2	<i>Carbon Monoxide (CO)</i>	7
2.1.3	<i>Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>)</i>	8
2.1.4	<i>Particulate Matter (PM)</i>	9
2.2	Non-Regulated Exhaust Gas Components	11
2.2.1	<i>Number of Particles and Particle Size Distribution</i>	11
2.2.2	<i>Mutagenicity of the Soluble Organic Fraction of the Particles</i>	12
2.2.3	<i>Aldehydes and Ketones</i>	13
2.2.4	<i>PAH from Diesel Engine Combustion</i>	15
<b>3</b>	<b>Materials and Methods</b>	<b>22</b>
3.1	Engine and Engine Testing Conditions	22
3.2	Fuels	24
3.3	Analytical Methods for Regulated Exhaust Gas Emissions	27
3.3.1	<i>Hydrocarbons</i>	27
3.3.2	<i>Carbon Monoxide</i>	27
3.3.3	<i>Nitrogen Oxides</i>	27
3.3.4	<i>Particulate Matter</i>	28
3.4	Analysis Methods for Non-regulated Exhaust Gas Emissions	29
3.4.1	<i>Number of Particles and Particle Size Distribution</i>	29
3.4.2	<i>Mutagenicity of the Soluble Organic Fraction of the Particles</i>	32
3.4.3	<i>Carbonyls</i>	33
3.4.4	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>	34
<b>4</b>	<b>Results</b>	<b>37</b>
4.1	Results for the Regulated Exhaust Gas Components	38
4.1.1	<i>Hydrocarbon Emissions</i>	38
4.1.2	<i>Carbon Monoxide Emissions</i>	40
4.1.3	<i>Nitrogen Oxides Emissions</i>	41



4.1.4	<i>Particulate Matter Emissions</i>	42
4.2	Results of the Non-regulated Exhaust Gas Components	43
4.2.1	<i>Particle Number and Particle Size Distribution</i>	43
4.2.2	<i>Carbonyl Emissions</i>	45
4.2.3	<i>PAH Emissions</i>	45
4.2.4	<i>Mutagenicity of the Organically Soluble Particle Fraction</i>	47
<b>5</b>	<b>Summary</b>	<b>49</b>
<b>6</b>	<b>References</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>Abbreviations</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>Appendix</b>	<b>60</b>
8.1	Exemplary Courses of Other Variables	60





# 1 Introduction

Since the middle of last century, diesel engines have been used in many branches of industry and in the fields of transportation and traffic. In addition to their good energy efficiency, the particular environmental compatibility of diesel engines was mentioned in this context, since the carbon monoxide and hydrocarbon emissions are comparably low. This led to a German tax advantage for vehicles running on diesel fuel in the mid 1980s. Advanced knowledge led to a new evaluation of diesel engines. At the forefront of these discussions are the significantly higher nitrogen oxide and particle emissions of diesel engines in comparison with the Otto engine. This is also of significance for the use of biogenic fuels.

Biodiesel originates from rapeseed oil in Europe and soybean oil in the USA, respectively, and is well established as renewable fuel. It is used as neat fuel or as blend compound to fossil diesel fuel. In the past years palm oil was established as a further source for production of the methyl ester. With increasing crude oil prices it became more profitable to produce biodiesel and two points became a great deal of discussion:

- should existing agricultural systems be used to produce food or raw material for bio-fuels, and
- how can it be avoided to clear rain forest land in order to create palm oil plantations?

One proposal for solution is to use jatropha oil for biodiesel production. The jatropha plant can be cultivated in arid regions which are barely suitable for food production and the jatropha oil is inedible for humans and farm animals.

Another problem with biodiesel is one of technical nature. To reduce particulate matter from passenger car exhaust, diesel particle filters are used in modern diesel vehicles. According to the filter concept, most filters have to be regenerated from time to time. For the regeneration a post-injection of fuel is performed. This fuel inflames in the oxidation catalyst before or inside the particle filter, heats up the filter, and burns also the collected particulate matter in the filter. If biodiesel is used as fuel, a part of the post-injected fuel condensates on the cylinder wall, and reaches the motor oil. In contrast to diesel fuel, biodiesel does not evaporate at high oil temperatures, and therefore biodiesel leads to motor oil dilution. Several technical concepts were developed, but due to additional cost they haven't been used in mass-produced vehicles. For using biogenic fuel further on, the biogenic fuel has to be adapted.

One alternative is hydrogenation of vegetable oil instead of transesterification. This hydrogenated vegetable oil (HVO) is more comparable to diesel fuel and therefore it should be better suitable for filter regeneration with fuel post-injection.

This project includes a comparison of emissions from the combustion exemplified at a Euro III heavy duty diesel engine of the new fuels NExBTL (hydrogenated vegetable oil) and jatropha oil methyl ester (JME) to those of fossil CEC reference diesel fuel (DF) and rapeseed



oil methyl ester (RME). In this report the legally regulated exhaust gas components, the particle number, particle size distribution in the exhaust gas, aldehydes and PAHs as well as the mutagenicity of organically soluble particle fractions are considered.





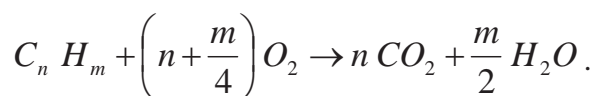
## 2 The Environmental Relevance of Diesel Engine Emissions

These individual exhaust gas components are briefly described in terms of their formation and effects on humans and the environment.

### 2.1 Regulated Exhaust Gas Components

#### 2.1.1 Hydrocarbons (HC)

The combustion of organic materials ideally takes place according to the following gross reaction equation under the creation of carbon dioxide and water



In real combustion processes, this ideal conversion of fuel to water and carbon dioxide is not achieved. Depending on the engine and its operating conditions (load level, engine temperature, etc.) partially oxidized compounds can develop or unburned fuels can be emitted. The sum of these components is called hydrocarbons, and is measured as a lumped parameter.

Through the multiplicity of substances belonging to this class of substances, no simple statement on the direct impact on humans is possible. Hydrocarbon emissions can sometimes be of low toxicological relevance (i.e., alkanes or alkenes), but they can also be carcinogenic (i.e., benzene). Furthermore, the hydrocarbons are of significance in atmospheric chemistry since some of these substances contribute to the development of summer smog. A correlation between a total hydrocarbon emission value and the resulting health and environmental damage cannot be undertaken due to the complex composition of this group of substances.

#### 2.1.2 Carbon Monoxide (CO)

Carbon monoxide is also the result of the incomplete combustion of fuels. In addition to these engine processes, household and industrial combustion processes, the oxidation of methane in the troposphere as well as the decomposition of chlorophyll can be named as sources of emissions. CO is constantly oxidized to CO<sub>2</sub> in the atmosphere or eliminated by soil bacteria. The average residence time in the troposphere is less than half a year. Through the high conversion of CO in the atmosphere, the main danger is less at the global level than at the local level, and particularly in closed rooms. Carbon monoxide is a colorless and odorless gas and links 250 times more strongly to hemoglobin than oxygen. With increased carbon monoxide concentrations in inhaled air, this suppression of oxygen leads to suffocation symptoms through to death. Acute poisoning occurs beyond 2,000 ppm, sub acute at just 500 ppm CO (Marquardt and Schäfer, 1994).



Overall, the carbon monoxide emissions occurring through engine combustion, in consideration of the other environmental pollution caused by vehicle traffic, are insignificant. Only 7.5% of CO emissions originated in 2002 from diesel vehicles (2.5 % from passenger cars and 5 % from heavy duty vehicles, VDA 2004). In future, the emissions will decrease. Furthermore, the major part of traffic CO emissions originates from spark ignition engines (VDA, 2008).

### 2.1.3 Nitrogen Oxides ( $NO_x$ )

The nitrogen oxides nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide ( $NO_2$ ) are in contrast to CO and HC by-products of complete combustion. Nitrogen monoxide results as so-called “thermic NO” in the oxygen rich parts of the flame, or in the subsequent reaction zone (Baumbach, 1993). The reaction mechanism is called Zeldovich reaction (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001) in accordance with:



The reaction begins at about 1300 °C as a consequence of the start of oxygen dissociation. In the engine a noteworthy NO level can first be seen beyond about 1900 °C (Mattes et al., 1999). In addition the nitrogen oxide known as “prompt NO” results from the reaction of HC radicals with air nitrogen and intermediary developed hydrocyanic acid. The latter plays only a minor quantitative role. Overall more than 90 percent of the total nitrogen oxide emissions are nitrogen monoxide. Characteristic of NO is its effort to react with oxygen – and particularly quickly with ozone – to form  $NO_2$ .

Pure nitrogen monoxide does not irritate the lungs, but if no conversion to  $NO_2$  occurs, it develops methemoglobin after resorption via the respiratory tract. NO is an endogenous modulator of the blood vessel tone and thus a well studied substance in terms of physiology and metabolism (Lenz et al., 1993).

Nitrogen dioxide is a gas with a piercing odor and red-brown color. It irritates the lungs and mucosa at a very low concentration. As a free radical,  $NO_2$  is basically in a position to abstract hydrogen from fatty acids and thus to cause lipid peroxidation. This peroxidation ultimately leads to a loss of function in biological membranes. The destruction of membranes is the higher-ranking toxicity principle, while the lipid peroxidation presents the initial reaction. Living cells counteract this process with protective and reparative mechanisms so that it first occurs by extremely high concentrations of  $NO_2$  which are hardly attainable in the free atmosphere. In the presence of water,  $NO_2$  disproportionates to nitrous acid and nitric acid. The nitrous acid ( $HNO_2$ ) or its salts can react with secondary amines to mutagenic nitrous amines.



Nitrite in the blood system can oxidize hemoglobin to methemoglobin through which the capacity to transport oxygen can be lost.  $\text{NO}_2$  works in the same way, probably through the nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) which develops as a cellular poison in the respiratory tract. Exposure to  $9 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$  causes reduced fluidity of plasma membranes. Changes in the fluidity of membranes affect a range of fundamental cellular functions such as transmembrane transport, certain enzyme activities and receptor-ligand interactions. An activation of anti-oxidative enzymes and lipid peroxidation were observed after exposure to about  $0.7 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_2$  (Marquardt and Schaefer, 1994). Nitrogen dioxide is a substance for which evidence of a carcinogenic effect can be found in in vitro and animal studies.

Of additional significance is the ability of  $\text{NO}_2$  to serve as a preliminary substance for photo oxidant development, particularly for ozone. The leaching of nitrous oxide from the atmosphere takes place through the formation of nitrous acid or nitric acid and their subsequent wet deposition as so-called acid rain.

The worldwide road traffic causes 17.5 % of anthropogenic nitrogen oxide emissions (Mollenhauer, 2002). In the year 2002, in Germany diesel passenger cars caused 9 % and heavy duty vehicles 53 % of  $\text{NO}_x$  emissions of all traffic emissions (VDA, 2004).

#### 2.1.4 Particulate Matter (PM)

In contrast to the concept “diesel engine emissions,” no general definition for diesel particles exists. According to the definition of the Environmental Protection Agency (EPA) in the U.S.A., particles shall be understood in the following as all substances present in diluted exhaust in solid or liquid form at a temperature of under  $51.7 \text{ }^\circ\text{C}$  (meaning  $125 \text{ }^\circ\text{F}$ ) and which can be deposited on a filter (Code of Federal Regulations). The exhaust gas sample temperature is limited to ensure that all organic compounds with higher boiling points that could be of concern for health reasons and which could be adsorbed on carbon particulate matter are documented by the analysis. The temperature reduction of the exhaust gas samples is achieved by mixing the exhaust gas with air in a dilution system. In this manner the exit of the exhaust gas into the environment is simulated.

The emitted particle mass consists of a multiplicity of organic and inorganic substances. The main constituents of the organic substances are unburned or only partially burned fuel and lubrication oil. The inorganic substances include soot (carbon), sulfates, water and metallic compounds. Shavings and rust particles originating directly from the engine or the exhaust gas system, as well as derivatives of organo-metallic fuel and lubricant additives, are included in the metallic compounds. The percentage of these substances in the total particle mass depends on many parameters. In addition to constructive parameters such as form of the combustion chamber and design of the injection system, the point of operation, or rather the overall load configuration, the fuel and lubricant quality as well as the wear of the engine show also an influence here (Wachter and Cartellieri, 1987; Bosch, 2007).



The development of particles is initiated by the soot development in the combustion chamber. Soot develops if the fuel enters an area with high temperature and low oxygen supply. The reactions leading to soot or particle formation are only incompletely clarified in a quantitative manner. The most probable hypothesis is the Acetylene Theory (Klingenberg et al., 1992). According to this theory, crack and dehydration reactions occur at the beginning of the soot development, which lead to the decomposition of long-chain fuel molecules into short-chain unsaturated hydrocarbons like acetylene. Through accumulation, with further hydrogen split off, acetylene develops cyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Further addition and dehydration reactions lead to an increase in the carbon portion of the molecules, until ultimately the first particles develop with a diameter of more than 0.001  $\mu\text{m}$ , from which the so-called primary particles coagulate with a diameter of 0.01 to 0.08  $\mu\text{m}$ . The form in which the particles leave the combustion chamber is very diverse. Both small primary particles as well as larger agglomerates that are composed of primary particles and partly form some spatially-branched chains and spherical clusters have been observed (Lipkea and Johnson, 1978; Amann and Siegl, 1982; Jing et al., 1996).

In the consideration of particle development it is always differentiated between the processes in the combustion chamber, those in the exhaust tract, and those in the mixing of exhaust gas with ambient air, i.e. at the exit into the atmosphere.

For the particle development in the combustion chamber, the soot oxidation that starts practically simultaneously to the soot formation is of great significance. The speed of the soot formation, initiated by crack reactions as well as oxidation reactions, is strongly dependent on pressure, temperature and air ratio. At high temperatures and low levels of oxygen (small air ratio) the speed of the crack reactions is higher than that of the oxidation reactions, which leads to an increased development of soot. At high temperatures and large air ratios, in contrast, the oxidation speed is higher so that a subsequent soot combustion is possible (Meurer, 1966; Hühn, 1970; Houben and Lepperhoff, 1990; Glassman, 1996; Burtscher, 2004).

A non-homogeneous mixed preparation of fuel and air in the combustion chamber always causes particle development in diesel engines. These can thus be considered products of incomplete combustion, which can be reduced through higher temperatures, but that at the cost of higher  $\text{NO}_x$  emissions. These inescapable conflicts are at the moment considered the greatest problem of direct injection diesel engines and are called the “diesel dilemma” or “ $\text{NO}_x$  / PM trade-off” (Bosch, 2007; Flynn et al., 1999). Publications show that even modern, direct injection Otto engines tend to show analogue behavior (Lake et al., 1999). To solve this problem, three different methods are used simultaneously: fine tuning of the engine and its injection system, the exhaust gas treatment, and the optimization of fuels. The three methods men-



tioned should be adjusted to each other in order to reduce the particle and nitrogen oxide emissions at the same time.

In environmental studies it was observed that short increases in particle concentration in the air led to an increase in the number of patients with respiratory and circulatory illnesses brought to hospitals or who die (Dockery and Pope, 1994; Samet et al., 1995; Katsouyanni et al., 1997; Samet et al., 2000; Wichmann et al., 2000; Li et al., 2008; Stöger und Schulz, 2004). Long term studies showed that in urban areas with high particle air pollution featured more chronic respiratory and circulatory diseases than in non rural areas (Dockery et al., 1993; Pope et al., 1995). A study published in 1999 found a link between a risk of lung cancer with particles but also with ozone and sulfur dioxide (Abbey et al., 1999). Overall the available data show that particle emissions could be linked to negative health impacts, above all for sensitive persons (children, older people and the sick). An estimate of the global health risks with consistently increasing particle air pollution resulted worldwide in 8 million additional deaths for the years 2000 to 2020 (Working Group on Public Health and Fossil Fuel Combustion, 1997).

In other studies, the particle size distribution of the emissions is considered since fine ( $< 2.5 \mu\text{m}$ ) and ultra-fine ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ) particles are more strongly linked to health risks than the particle sizes already used for evaluation ( $< 10 \mu\text{m}$ ) (Seaton et al., 1995; Peters et al., 1997; Schwartz und Neas, 2000; Oberdörster, 2001; Frampton et al., 2004).

## **2.2 Non-Regulated Exhaust Gas Components**

### *2.2.1 Number of Particles and Particle Size Distribution*

As an enhancement for the measurement of particle mass, the number of particles and the distribution of particle sizes were measured. As described above, very different types of particles exit the combustion chamber. In addition to ultra fine primary particles, agglomerates of these can also be found. Typically, most particles from today's diesel engine run on conventional diesel fuel have a diameter of between 10 and 300 nm.

The health impacts of particles are strongly dependent on their diameter, which makes the measurement of particle size distribution especially important. Epidemiological studies of different research institutes show that the impact of ultra fine particles (UFP) can possibly be stronger than the impact of larger particles. The reason for this is the possible penetration of these particles into the bronchioles and alveoles of the human lung and the subsequent entrance into the bloodstream.



How the UFP function in the body has only been partially clarified. The following characteristics have been observed and different impact mechanisms discussed (Marhold, 2003; Frampton et al., 2004):

- compared to larger particles, the deposition rate of the UFP is increased;
- UFP have a larger surface area in relation to their mass;
- the triggering of infection reactions is more clearly defined;
- UFP have a higher oxidative capacity;
- UFP are reabsorbed from the alveoles and transported through the circulatory system to other parts of the body.

This could lead to different negative health effects:

- increased susceptibility to infection
- infections of bronchial mucosa and the alveoles
- risk for heart and circulatory diseases (heart attack, stroke).

Particularly children and persons with respiratory and vascular diseases could be at higher risk for these effects. However in a study published in December 2004 on health volunteers and persons with mild asthma, only very weak acute symptoms were seen after exposure to carbon UFP (Frampton et al, 2004).

In the meantime, many epidemiologists, toxicologists and other related scientists are calling for a limit on the number of emitted fine and ultra fine particles in addition to the existing exhaust gas laws limiting particle emissions.

An example demonstrates how low the contribution of this particle fraction to the total mass is: If the density  $1 \text{ g/cm}^3$  and spherical geometry are assumed for the particles, then it holds that one particle of  $1 \text{ }\mu\text{m}$  has the same mass as 64,000 particles with a diameter of 25 nm.

### 2.2.2 *Mutagenicity of the Soluble Organic Fraction of the Particles*

For a health related assessment of different diesel fuels it is necessary not only to determine the exhaust gas emissions from diesel engines but also perform toxicological studies.

Combustion exhaust gases contain a multiplicity of different toxic elements that have not yet be conclusively studied. In the group of PAH-related compounds, far more than 150 individual substances have been identified, of which the larger portion shows a mutagenic or carcinogenic effect. Since chemical analytical proof of all substances in exhaust gas is not technically or financially feasible, and provides no statement on their toxic potency, a laboratory test method was searched for in order to document the genetic impacts of individual substances or mixtures of substances, such as, for example, combustion residues.





In 1973, Ames and his colleagues published the experimental instructions for an in vitro test system which showed the mutagenic characteristics of a broad spectrum of substances through a re-mutation of genetically manipulated *Salmonella typhimurium* strains. The study of bacterial mutations has in the meantime gained a permanent place as a scientific method for estimating the gene-toxicological and carcinogenic effects of working substances and chemical pollution of the environment (OECD Guideline 471). Between 80 and 90 percent of the carcinogenic substances have also been shown to be mutagenic (Maron and Ames, 1983).

In 1978, the ability of DEE to cause genetic damage was first shown in an Ames Test (Salmonella Microsome Test) by Huisinigh et al., and was then confirmed in further extensive studies (Clark and Vigil, 1980; Claxton and Barnes, 1981; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984).

### 2.2.3 Aldehydes and Ketones

Aldehydes and ketones result from incomplete fuel combustion in an engine. Complete oxidation of hydrocarbons to carbon dioxide and water is disrupted by the creation of aldehydes and ketones. Thus compounds remain that are only partially oxidized. The obvious relationship observed for Otto fuels between the aromatic content of the fuel and the carbonyl emissions is not measurable for diesel fuels (DF). Thus despite extensive studies, no certain information on the aldehyde creation in diesel engine emissions (DEE) is available (Prescher et al., 1997). Aldehydes and ketones generally have a penetrating, mucous-irritating odour. The best known representative of this class is formaldehyde, the negative impacts of which are well known on human health (Informationsschrift Umweltpolitik, 1992). Formaldehyde and acetaldehyde are, together with 1,3 butadiene, benzene and particle organic materials among the most relevant toxic air pollutants according to the US Clean Air Act (Gorse et al., 1991). In 1998, these so-called “air toxins” were expanded to include DEE.

Acrolein, which has proven to be characteristic in some engines running on rapeseed oil methyl ester (RME) (Wurst et al., 1990; Krahl, 1993; Schäfer et al., 1998), is also considered a potential carcinogen (Zhaohui et al., 2006; Office of Health and Environmental Assessment, 1990).

In the following, the effect of formaldehyde as a main component of aldehyde emissions of diesel engines will be explained more closely.





At room temperature, formaldehyde is a colourless gas with a penetrating odour. Under atmospheric conditions, including sunlight, formaldehyde is converted to, among other things, CO<sub>2</sub>. In the presence of NO<sub>2</sub>, it has a half-life period of 35 minutes, without NO<sub>2</sub>, of 50 minutes.

Formaldehyde is known longest for its use in medicine and science as a disinfectant, sterilizer and preservative. Today it is mainly used in plastic production as an adhesive and as a binding substance in wood processing and in the production of paper, textiles and paint. The main formaldehyde emissions are from motor vehicles (especially without catalysts) and the sites where formaldehyde is produced and used as well as heating systems (gas, oil, coal and wood), heating plants, refineries and airplanes. The formaldehyde concentrations in the ambient air are between 0.1 µg/m<sup>3</sup> (clean air areas, maritime regions) und 160 µg/m<sup>3</sup> (urban centres).

The perception level of the penetrating odour of formaldehyde is, depending on the test person, within the range of 0.06 to 0.22 mg/m<sup>3</sup>. Known effects of formaldehyde exposure are mucous irritations in the eyes and in the upper respiratory system. The effect threshold for irritations of the eyes is at 0.06 and for the respiratory system at 0.12 mg/m<sup>3</sup>. Asthmatics, but also healthy persons, can react to formaldehyde with respiratory problems. Here, concentrations are above those which already result in eye irritations. Due to the sensitising effects, a sub acute exposure at the workplace as well as in private interior areas can lead to asthmatic-type reactions. Long term exposure to formaldehyde in interior areas can lead to memory annoyance, concentration difficulties and sleeping problems (Marquardt und Schäfer, 1994).

The frequency of nasal and nasopharynx tumours in workers is attributed to the direct inhalation contact with formaldehyde. This frequency shows a direct dependence on exposure. The suspicion that formaldehyde also leads to leukaemia and tumours in the central nervous system has not been proven. In contrast to animals, for which the carcinogenicity has been classified as sufficiently secure, the carcinogenicity of formaldehyde in humans has not been sufficiently attested. According to the MAK List (2004), within the limits of a MAK value of 0.37 mg/m<sup>3</sup> no mentionable contribution to cancer risk is expected. This is in accordance with Category 4 of the cancer-causing substances. Acetaldehyde, 2-propenal, and 2-butenal are, in contrast, considered to belong to Category 3B of the cancer causing substances and are believed to cause cancer (MAK List, 2004). The International Agency for Research on Cancer (IARC) has until now found no aldehydes or ketones in diesel engine emissions classified as



cancerous to humans. Thus, one can in no case speak of a certain cancerous effect in humans by the aldehydes and ketones in diesel engine exhausts (Bünger et al., 2000).

The direct health damaging effects of formaldehyde are, however, not the sole reason for the environmental relevance of the carbonyl compounds emitted in motor exhaust fumes. These nonetheless show only short half-life periods in the atmosphere (Lofti et al., 1990). In addition it is significant that aldehydes and ketones have a great potential for building photo oxidants in the presence of  $\text{NO}_x$  (Carter and Bufalini, 1991; Carter, 2007).

The cytotoxicity of DEE is caused above all by aldehydes (National Research Council, 1982; WHO, 1996) and becomes evident through irritations of the mucous membranes in the eyes and upper respiratory system (Ulfvarson et al., 1987; Scheepers and Bos, 1992).

To measure these toxic effects, cell cultures of human and animal origin can be exposed against the DEE extracts. The amount of cell damage can then be determined with special dyes (neutral red) (Borenfreund and Puerner, 1984).

#### 2.2.4 PAH from Diesel Engine Combustion

Generally, compounds comprised of two or more condensed aromatic rings of carbon atoms are called polycyclic aromatic hydrocarbons. According to the currently valid version of the Diesel Fuel Norm DIN EN 590, up to 11 % (w/w) of polycyclic aromatic hydrocarbons may be present in fuels. Thus a possibility exists from the outset that PAH exhaust comes from the exhaust system of the diesel engine with non-combusted fuel. Principally PAHs always develop in combination with the incomplete combustion of organic materials. Consequently, there are numerous PAH sources in addition to diesel engines. Included here are also processes like the roasting of coffee or the smoking of a cigarette (Marquardt and Schäfer, 1994; Schauer et al., 2003). The main cause of PAHs are, in addition to the transportation sector, above all industrial facilities in which mineral oil processing takes place, steel works, paper plants, but also small combustion facilities as found in residential homes. The German Environmental Agency estimates the emissions of Benzo[a]pyrene, a very useful routing substance for PAHs, for the year 1994 at 14 t, whereby the contribution of the small furnace facilities is estimated to comprise 66 % (Umweltbundesamt, 2001). Studies by Larsen and Baker (2003) in the air surrounding Baltimore, determined the portion of various PAH emittants related to the gas and particle phase. There they calculated the contribution of diesel and Otto engines to

each be 16 to 26 %, the carbon combustion to 28 to 36 %, the oil combustion from 15 to 23 %, and the wood burning or other combustion processes from 23 to 35 %. Glaser et al. (2005) conducted PAH studies on soil close to and distant from roads for motor vehicles. There they found an average PAH load of between 1 and 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in areas far from vehicles, and two decimal powers higher near to particularly busy roads.

In the following, the creation process and the characteristics of PAHs originating from diesel engine combustion are explained in more detail.

### Formation Process of PAHs

The development of polycyclic aromatic hydrocarbons is linked very closely to diesel particles. Ultimately PAH occur at least as an interim synthesis step in the models of Bockhorn (1994) and Amann and Sieglä (1982). During the development of diesel particles, a portion of the available PAHs escapes in the gas phase and leaves the exhaust stream through later condensation on the particles. In the figure 2-1, Klingenberg et al. (1992) show a largely accepted reaction scheme for the development of PAHs, which takes acetylene as starting substance.

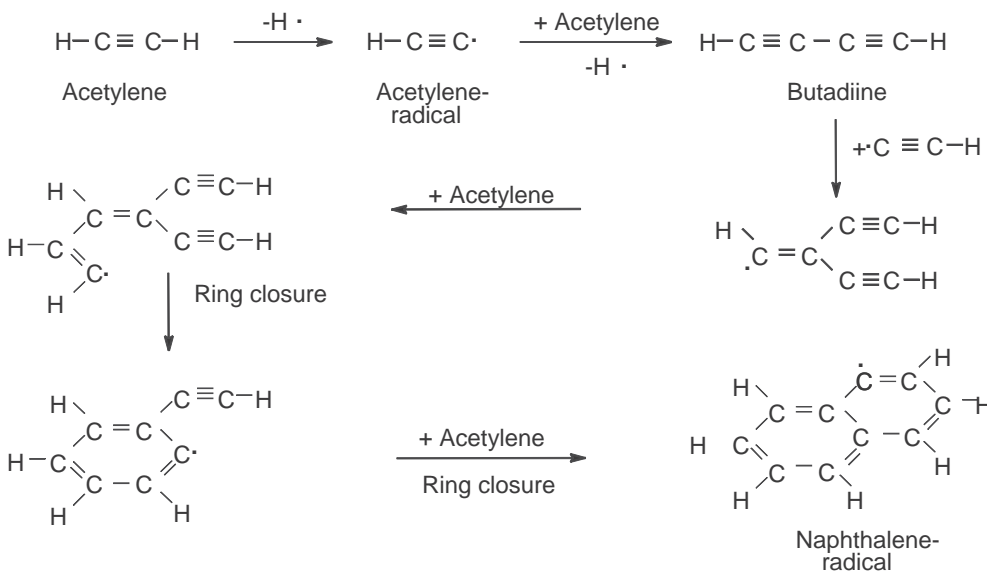


Figure 2.1: PAH development mechanism starting from acetylene (Klingenberg et al., 1992)

After acetylene becomes an acetylene radical through hydrogen abstraction, butadiene is created that, with other acetylene radicals or acetylene molecules, leads to cyclic and poly-



cyclic products. These products are the precursor of particle creation through coagulation. In the combustion heat, further surface growth occurs and then simultaneous graphitisation. Since the PAH development is a precursor to particle development, favourable combustion zones with a high fuel portion, high temperatures and low oxygen levels favour the creation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds, too.

As further important reaction mechanism is a method via condensation reactions of previously existing aromatic systems (Amann and Siegla, 1982). Unfortunately the exact processes have not been completely described with absolute certainty (Warnatz et al., 2001). The condensation mechanism, in view of the diesel engine combustion, leads to the simple assumption that the reduction in the aromatic content in fuel leads to a reduction in the PAH emissions in exhaust (Mi et al., 2000). In contrast, according to research results by Westerhol et al. (1988) more than half of the emitted PAHs are completely re-created during the combustion process.

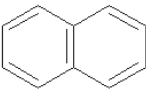
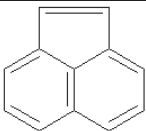
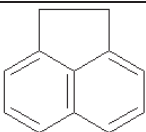
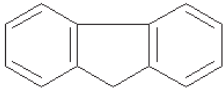
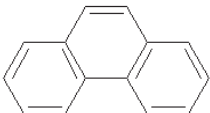
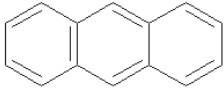
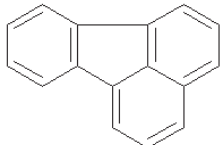
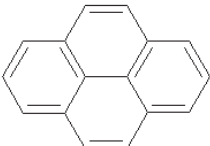
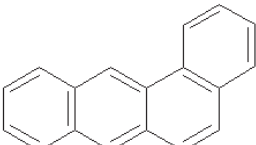
#### Characteristics of PAHs

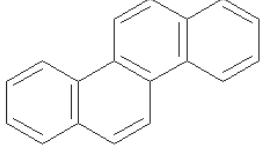
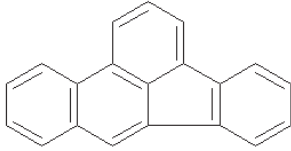
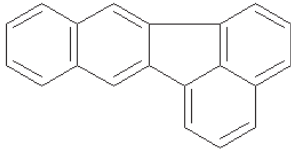
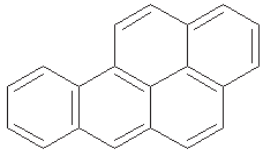
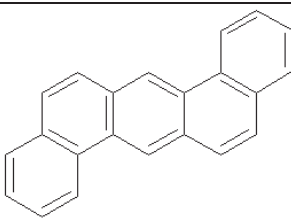
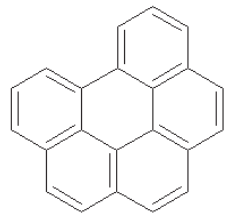
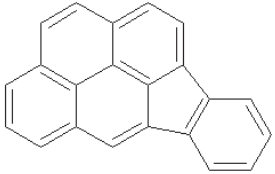
An enormous range of very different PAH molecules exists. In the air, more than 500 PAH types were found (Marquardt und Schäfer, 1994). Schauer et al. (2003) reported more than 100 particle-bonded PAHs and more than 150 PAHs bonded to cigarette smoke. Related to DEE, PAHs occur in both the gas and the particle phases. The selected sample conditions largely determine which PAHs take a gas form, and which are adsorbed at the particle phase of the diesel particles. Thus for example in exhaust studies with low pressure impactors only up to 10 % of the total emissions of the three ring compounds like phenanthren or anthracene could be detected on the impactor foils, while the other 90 % remained in the gas phase (von Borstel, 1993). Within the framework of the same study, von Borstel (1993) found retrieval rates of between 30 and 50 % for the four ring molecules like fluroanthene, pyrene, ben[a]anthracene and chrysene. Only the larger five ring molecules could be separated up to the missing rest of an average of 10 % quantitatively on the impactor foils. In the literature, above all PAHs beyond a size of four rings or rather 16 hydrogen atoms are regarded as particle-bonded PAH (Kweon, 2003; Larsen and Baker, 2003; Schauer et al., 2003; Zielinska et al., 2004).

In pure form and at room temperature, the compounds are often found as colourless crystalline bodies. Detailed physical information on the best known representative of this group can be found in Fiedler et al. (1997). Due to the enormous number of PAHs, for the practical chemical analysis, for example in the creation of the drinking water regulations in Germany or

for American environmental regulations (EPA) certain routing substances were found and a targeted representative selection was made. For the analysis of exhaust, the 16 PAHs in the following table 2-1 reflect the widely accepted analytes that go back to determinations by the EPA. In the framework of this report, the diesel particles were analysed for these substances. In the table, in addition to the names, the sum formulas, the structural formulas and the boiling points are also shown.

Table 2-1: Overview of the 16 EPA-PAHs according to the EPA 610 method

Name	Abbreviation	Molecular formula	Chemical structure	Boiling point [°C]
Naphthalene	Nap	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		218
Acenaphthylene	-	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		280
Acenaphthene	Ace	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		278
Fluorene	Flu	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		295
Phenanthrene	Phe	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		340
Anthracene	Ant	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		342
Fluoranthene	Fla	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		375
Pyrene	Pyr	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		387
Benz[a]anthracene	BaA	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		438

Name	Abbreviation	Molecular formula	Chemical structure	Boiling point [°C]
Chrysene	Chr	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		488
Benzo[b]fluoranthene	BbFla	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		481
Benzo[k]fluoranthene	BkFla	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		480
Benzo[a]pyrene	BaPyr	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		496
Dibenz[a,h]anthracene	DBAnt	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>		524
Benzo[ghi]perylene	BPer	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		543
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IPyr	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		522

Due to the low volatility of the PAHs, their distribution is linked to the presence of particles such as dust, soot or pollen. This also means that their distribution primarily takes place through the air. From an occupational medicine point of view, the main intake of polycyclic aromatic hydrocarbons is also via the respiratory system. Dependent on the size of the inhaled dust or particles, the PAHs adsorbed there enter into the bronchioles, where up to 70 % can be carried into the blood (GESTIS Materials Database, 2004). The skin resorption of PAHs is



only little known; related to the digestive tract, mean respiration rates of under 50 % have been found. Oral intake occurs above all via smoked or grilled foods and leafy greens like salad, spinach and cabbage (Larsen and Baker, 2003; Marquardt and Schäfer, 1994).

The acute toxicity of the PAHs is mostly considered to be small, and also the chronic toxicity, which can be seen in the respiratory system, the skin or the liver, doesn't play an important role. Solid knowledge is available here through animal studies. This is not true for results on cancerous effects. The most well known example is certainly smoking as a cause of lung cancer. Numerous epidemiological studies with chimney sweeps at the beginning of the 20<sup>th</sup> century quickly made the cancerous effects of soot and ashes obvious and at the same time named the polycyclic aromatic hydrocarbons as the cause (Marquardt and Schäfer, 1994). Additionally after exposure to PAHs genetic changes become apparent, too. Genotoxicity tests carried out for the main three, four and five ring systems provided weak to clear proof of significant mutagenic potential (GESTIS materials database, 2004). PAHs are the most frequent and well known genotoxic or rather carcinogenic chemical compounds in the atmosphere (Savela et al., 2003).

One part of the primary PAHs also reacts with parts of the air and exhaust to substituted PAHs, for example like Nitro PAH, Oxy PAH, Alkyl PAH, Thio PAH (IARC, 1989; Scheepers and Bos 1992; Winer and Busby, 1995). A well studied example for the increase of mutagenic potential of DEE through particle-associated PAH in the air is the development of Nitro PAH (Atkinson and Arey, 1994).

PAHs found in nature, or also during the analytical processes in an engine test bench, are subject to very different conditions which can contribute to degradation or artefact development. In particular gases like oxygen, ozone, nitrogen oxides and sulphur oxide or also the presence of light or the impact of high temperatures lead to a degradation of PAHs (Krahl, 1993; DIN ISO 11338-2, 2003). However, it is assumed that the half-life period of PAHs in soil or rather in water sediments can comprise months, years or even decades (Marquardt and Schäfer, 1994; Jacob et al., 2006).

The analytical characterisation of PAHs necessarily differs on the basis of the type of sample. In this context the sample preparation plays an especially important role. In the case of PAH emissions caused by diesel engines both gaseous as well as particle-tied PAH emissions occur. Numerous research groups take the particle mass filters, which are loaded with the well-defined diluted exhaust, as the basis for their studies, in order to ascertain the condensation of a large portion of highly volatile PAHs on the filter (Postulka and Lies, 1981; Kraft et al., 1982; von Borstel, 1997; Durbin et al., 2000). Alternatively the sampling of undiluted exhaust





is also used often (Kraft et al., 1982; Krahl, 1993; von Borstel, 1997; Claußen and Wollmann, 2003; Herbst, 2004).

Normally liquid and gas chromatographic measurement equipment is used for the analytical proof. Fluorescence detectors (FLD) and mass spectrometers (MS) are frequently used for detection. Gratz et al. conducted a ring study in 2000 with a high performance liquid chromatography (HPLC) with downstream FLD and, in comparison, a gas chromatography (GC) in combination with MS and found that both methods provide adequate resolution and sensitivity for the quantification of traces of PAH in complex environmental matrices. In the framework of this report a HPLC FLD method was applied, even though acenaphthylene could not be considered in the results, due to the lack of fluorescence characteristics.

### 3 Materials and Methods

#### 3.1 Engine and Engine Testing Conditions

The studies were carried out on an emissions test facility of the Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering at the Johann Heinrich von Thünen Institute in Braunschweig. A Mercedes-Benz engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler was used (Table 3-1).

Table 3-1: Technical data of the test engine OM 906 LA

Stroke of cylinder	130 mm
Bore of cylinder	102 mm
Number of cylinders	6
Stroke volume	6370 cm <sup>3</sup>
Normal rate of revolutions	2300 min <sup>-1</sup>
Rated power	205 kW
Maximum torque	1100 Nm at 1300 min <sup>-1</sup>
Exhaust gas standard	Euro III

This six cylinder engine works with a pump line injector system. The version mounted at the emissions test stand is the same as a motor in compliance with EURO III emission limits. Mercedes Benz builds this engine for their truck line ATEGO, for city busses and for UNIMOG, among others.

The crankshaft of the test engine is coupled with a controllable eddy-current brake AG 250 (Froude Hoffmann) which determines the engine load and thus enables an automatic drive to different load points. In the framework of this project all test processes were carried out in accordance with the regulation of the ESC Test Cycle (European Stationary Cycle). In Fig. 3-1 the preset torque and revolution rates, related to the maximal load or to the normal rate of revolutions, are presented graphically. The time course is given through the numbering of the individual operating points, the weighting is, in each case, denoted above the individual point. Fig. 3-2 shows the implementation of these requirements, meaning the actual course on the emission test stand of the institute. In order to document that this course was recorded at a single run, the number of the experiment and the fuel used are denoted in the figure caption.

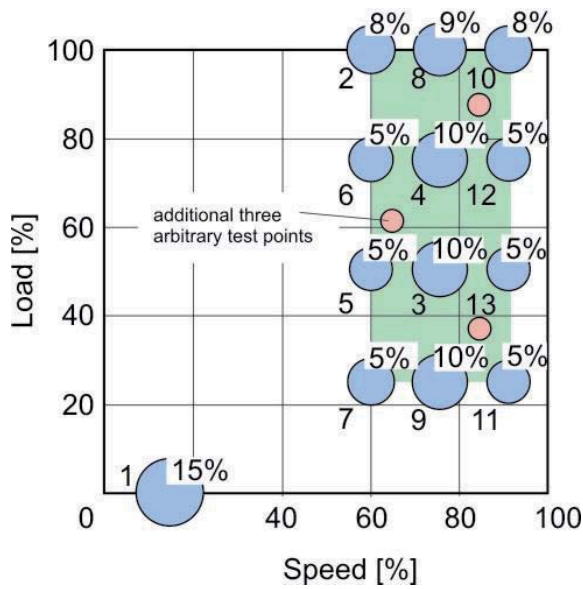


Fig. 3-1: ESC test cycle

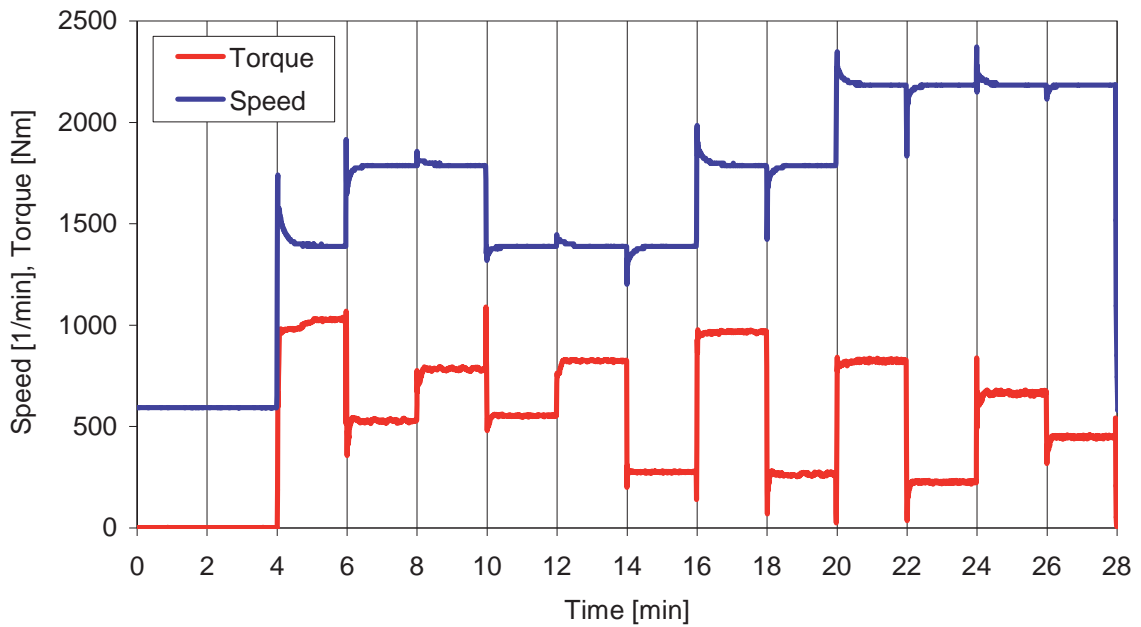


Fig. 3-2: Actual course of speed and torque (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

Further variables recorded during the ESC test are presented in the Appendix in Figures A-1 to A-4.

## 3.2 Fuels

In total, four fuels were studied. They can be found in the following table with the appropriate abbreviations.

Table 3-2: Studied fuels

Fuel appellation	Fuel
NExBTL	Hydrogenated Vegetable Oil
JME	Jatropha Oil Methyl Ester
RME	Rapeseed Oil Methyl Ester
DF	CEC Legislative Diesel Fuel

NExBTL Renewable Diesel was delivered by Neste Oil Ltd., Finland, jatropha oil methyl ester by NTEC (National Metal and Materials Technology Center), Thailand. The biodiesel RME was provided by ADM Hamburg AG, the DF from Haltermann Products Dow Olefinverbund GmbH in Hamburg, Germany. Fuel analyses are listed in Table 3-3 and 3-4. Fuels analyses for NExBTL and JME were performed by ASG, Augsburg, Germany. The analyses for DF and RME were delivered from the producers of the fuels.

Table 3-3: Fuel analyses for NExBTL and DF as well as limits acc. to DIN EN 590:2004

Property	Limits		Results	
	Min.	Max.	NExBTL	DF
Density (15 °C) [g/mL]	0.820	0.8450	0.780	0.8343
Kin. Viscosity (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	2.000	4.500	2.986	3.126
Cetane Number [-]	51.0		> 100	53.4
Flash Point [°C]	55		94.0	92
CFPP [°C]		0 / -20	-16	-17
HFRR [µm]		460	427	235
Water Content [mg/kg]		200	< 30	23
Oxidation Stability [mg/mL]		0.025	0.004	< 0.001
Acid Number [mg KOH/g]		0.02	n.d.	< 0.02
Sulfur Content [mg/kg]		10*	< 1	< 3
Carbon Residue [% wt]		0.30	0.02	< 0.01
Ash Content [% wt]		0.010	< 0.001	< 0.001



Property	Limits		Results	
	Min.	Max.	NExBTL	DF
Hydrogen Content [% wt]			n.d.	13.72
Carbon Content [% wt]			n.d.	86.28
Monoaromatics [% wt]			n.d.	15.4
Diaromatics [% wt]			n.d.	4.6
Triaromatics [% wt]			n.d.	< 0.1
Polyaromatics [% wt]		11.0	0.1	4.6
Total Aromatics [% wt]			n.d.	20.0
FAME Content [% vol]		5 (7**)	< 0.1	0***
Calorific Value MJ/kg [% wt]			n.d.	43.226

\* according to 10. BImSchV (2009), \*\* according to DIN 51628, \*\*\* none added

n.d.: not determined

Table 3-4: Fuel analysis for RME, JME and limits according to EN 14214

Property	Limits		Results	
	Min.	Max.	RME	JME
Density (15 °C) [g/mL]	0.875	0.900	0.8834	0.8812
Kin. Viscosity (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	3.50	5.00	4.430	4.364
Cetane Number [-]	51		> 51	57.1
Flash Point [°C]	120		170	170
CFPP [°C]		0	-16	0
Water Content [mg/kg]		500	203	385
Oxidation Stability [h]	6.0		> 8	12.8
Acid Number [mg KOH/g]		0.50	0.11	0.278
Sulfur Content [mg/kg]		10	< 10	1.6
Carbon Residue [% wt]		0.30	< 0.30	0.18
Ash Content [% wt]		0.02	< 0.01	< 0.01
Iodine Number [g Iod/100g]		120	114	95
Ester Content [% wt]	96.5		98.0	98.6
Linolenic acid methyl ester [% wt]		12	10.4	0.2
Monoglycerides [% wt]		0.80	0.59	0.68

Property		Limits		Results	
		Min.	Max.	RME	JME
Diglycerides	[% wt]		0.20	0.14	0.10
Triglycerides	[% wt]		0.20	0.07	0.22
Methanol	[% wt]		0.20	0.02	0.02
Free Glycerol	[% wt]		0.020	< 0.005	0.01

Figure 3-3 shows a GC/FID-Fingerprint of the fuels. These chromatograms can be used to predict the boiling curves of the fuels using the method of simulated distillation (Firor, 2009). In this method a higher retention time indicates a higher boiling point. The methyl esters have two main peaks at a retention times of 770 and 830 seconds, corresponding to C16 and C18 methyl esters. DF has a signal up to 900 seconds, which is attended by a widespread boiling range. NExBTL shows a smaller boiling range (signals from 550 to 750 seconds) with more discrete peaks. These peaks correspond to unbranched alkanes originating from the unbranched native oils.

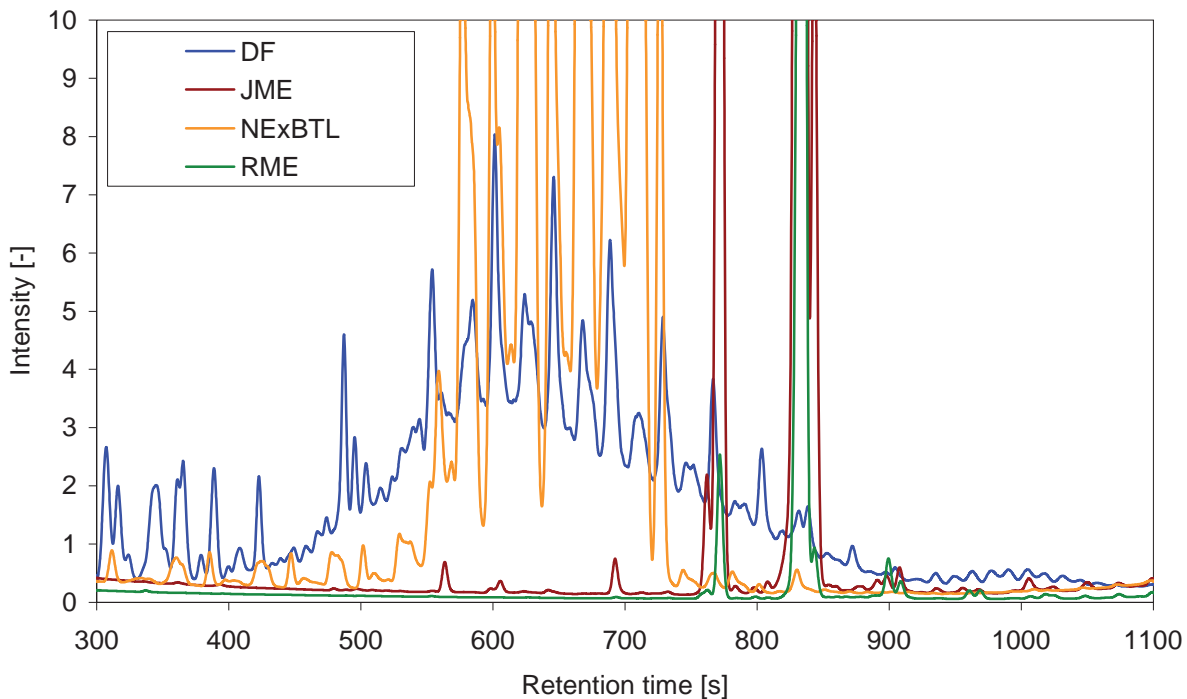


Fig. 3-3: GC/FID-fingerprint of the fuels



### 3.3 Analytical Methods for Regulated Exhaust Gas Emissions

The regulated exhaust gas components carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides were determined with a commercial gas analyzer and sampled each second. A mean was determined from the values sampled in the last minute of an operating point.

#### 3.3.1 Hydrocarbons

A gas analyzer from the Ratfisch Company (RS 55-T) was used to determine the hydrocarbons. This measurement instrument works with a flame ionization detector (FID). The test gas is led into a helium hydrogen flame which burns in an electrical field. The hydrocarbons contained in the test gas are ionized through the flame and thus lead to a change in the electrical field, through which the HC content is calculated. The hot and previously filtered exhaust gas is led to the HC analyzer through a pipe, heated to 190 °C and controlled by a thermostat. The purpose of the heated gas path is to prevent a premature condensation of the hydrocarbons with a high boiling point.

#### 3.3.2 Carbon Monoxide

The CO gas analyzer BA-5000 (Bühler Technologies) works with non dispersed infrared light (NDIR process). Here the test gas flow (filtered and cooled below its dew-point) is divided into two equal flows each flowing through a cuvette. One of the cuvettes is irradiated with an infrared light, the wavelength of which is tuned to the characteristic absorption of carbon monoxide. Thus this partial flow is heated and it leads in a canal connecting both cuvettes to a compensatory flow which is measured through a micro flow sensor and can be calibrated as a measure for the content of the component CO.

#### 3.3.3 Nitrogen Oxides

The nitrogen oxides are analyzed with a chemical luminescence detector (CLD) from the EcoPhysics Co. (CLD 700 EL ht). In the oxidation from NO to NO<sub>2</sub>, about 10 percent of the NO<sub>2</sub>-molecules reach an electronically stimulated condition, from which they immediately, and under the emanation of photons, return to a non stimulated condition (luminescence). These photons are identified and are a measure of the NO content. To determine the total content of NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>), a branch current of the hot and filtered sample is first led through a converter in which NO<sub>2</sub> is reduced to NO. The nitrogen dioxide content is calculated as the difference in the measured values of NO<sub>x</sub> and NO.



### 3.3.4 Particulate Matter

The taking of samples to determine particle mass takes place in an exhaust gas branch flow dilution tunnel (Fig. 3-4), which dilutes the exhaust gas and cools it down to under 51.7 °C. A branch flow stream is taken from the diluted exhaust gas and channeled through a two-stage filter, on which the particles are collected. With the help of a mass flow controller, a defined volume flow is achieved. The total volume  $V_{SAM}$  that is drawn through the filter, results from the ESC test requirement that the active filter sampling time for each testing phase must be at least 4 seconds per 0.01 weighting factor. This must also take place as late as possible and may not be terminated earlier than five seconds before the end of the phase. For the sample taking, a dilution factor is calculated for each operating point and the mass flow controller is set in such a manner that it is in accordance with the weighting in the ESC test. Each sample-taking then takes 60 seconds and ends three seconds before the end of the mode point. Here the dilution level is constantly monitored so that the exhaust gas sample volume can be corrected through a lengthening or shortening of the sample time as needed. The weighting factors which result from the following equation are acceptable only if they differ from the prescribed weighting factors by  $\pm 7\%$  or less each.

$$\frac{V_{SAM,i} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot q_i \cdot V''_{EDF,i}} = WF_i$$

with

$V_{SAM}$ :	Total volume of samples
$V_{SAM,i}$ :	Volume of sample in mode point i
$V''_{EDF,i}$ :	Volume flow of exhaust gas in mode point i
$WF_i$ :	Weighting factor of mode point i
$q_i$ :	Exhaust gas dilution factor i.

The filters are PTFE coated fiberglass filters (T60A20, Pallflex Products Corp.) for which the gravimetric analysis is conducted with a microgram scale (Sartorius M5P)

The particulate emission can then be calculated as

$$PT = \frac{M_{PF} \cdot \sum_i (V''_{EDF,i} \cdot WF_i)}{V_{SAM} \cdot \sum_i (P_i \cdot WF_i)}$$

with

PT:	Specific particulate emission
-----	-------------------------------

$M_{PF}$ :	Total mass on the particle filters
$V_{SAM}$ :	Total volume of samples
$V''_{EDF,i}$ :	Volume flow of exhaust gas in mode point i
$WF_i$ :	Weighting factor of mode point i
$P_i$ :	Power in mode point i.

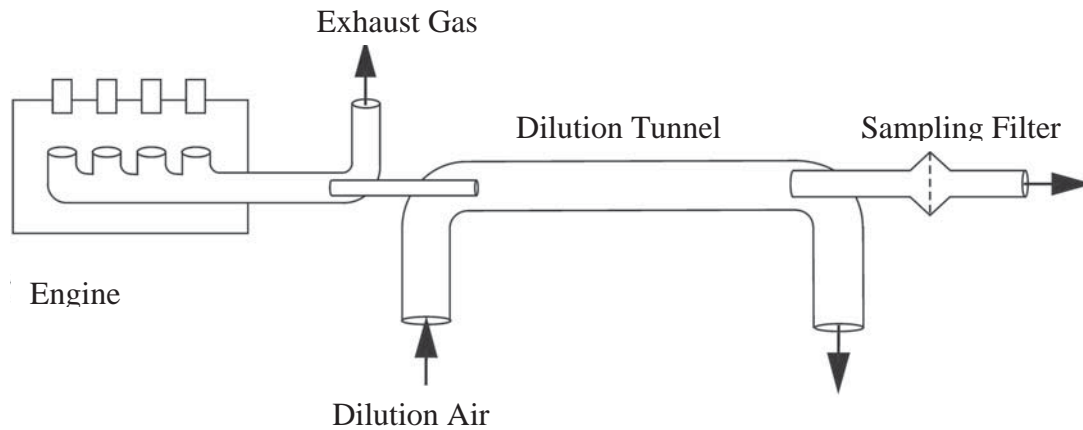


Fig. 3-4: Schematic presentation of the exhaust gas dilution tunnel

### 3.4 Analysis Methods for Non-regulated Exhaust Gas Emissions

#### 3.4.1 Number of Particles and Particle Size Distribution

##### *Determination with the SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)*

The determination of the particle distribution takes place after sampling with a multi-hole probe at the end of the exhaust gas dilution tunnel through a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) System 3934 from the TSI Inc. St. Paul, USA. But a secondary dilution by factor 10 with an additional mixing pipe is required to avoid overloading of the measurement instrument. The dilution air and the mixing pipe were heated to 200 °C to avoid agglomeration of particles and condensation of volatile organic compounds (Ruschel, 2010).

Principally the SMPS system consists of a size classifier (Differential Mobility Analyzer, DMA) and a condensation particle counter (CPC). Figures 3-5 and 3-6 show the schematic design of the system.

Particles above the SMPS limit are intercepted by a pre-impactor. The exhaust gas with the remaining particles is then passed into a neutralizer through which a load balance of the particles in the form of a bi-polar load division is achieved. The classifier itself consists of two concentrically mounted metal cylinders, the outer of which is grounded. The inner cylinder is

constantly surrounded with laminar circulating filtered air (encasing gas) and functions as central electrode to which a time varying negative voltage (20 to 10,000 Volts) is applied. The aerosol also flows laminarily into the classifier. In the electrical field of the two metal electrodes, the positively loaded particles are then accelerated to the central electrode according to their electrical mobility. On the bottom end of the inner electrode, a small slit is made through which only a specific particle size class from the poly-disperse aerosol can leave the classifier. The particle size classes created in this manner have an electrical mobility diameter of 10 to 300 nm. This electrical mobility diameter is determined by density, form and electrical characteristics and must not be identical to the geometrical diameter. The mono-disperse aerosol from the classifier is led into the CPC. There the particles are first enlarged according to the principle of a wet dust collector and then counted with a scattered light measurement technique. A differentiation between solid and liquid exhaust particles or, respectively, exhaust particles and droplets, is not possible with the SMPS equipment.

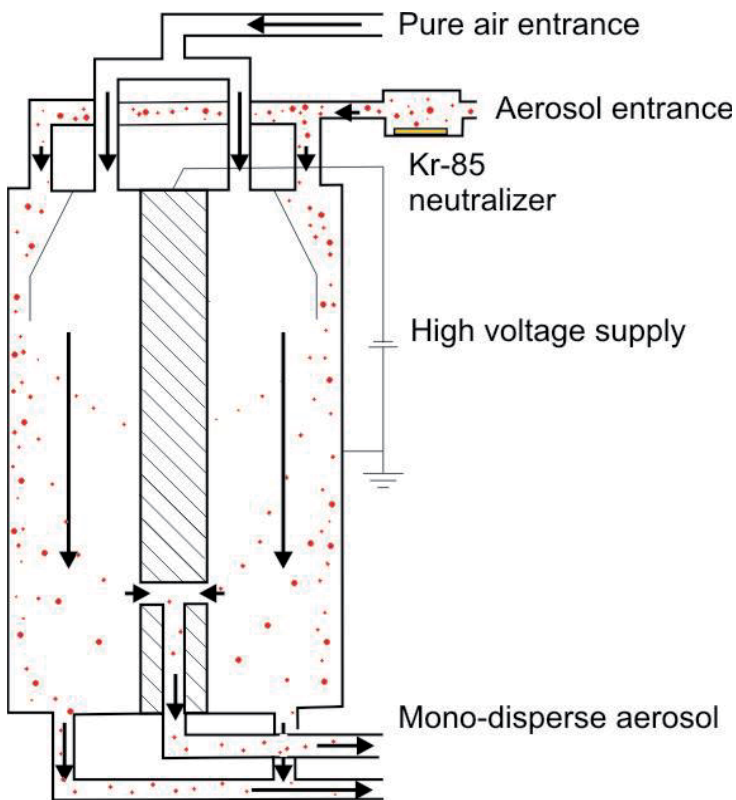


Fig. 3-5: Simplified presentation of a DMA

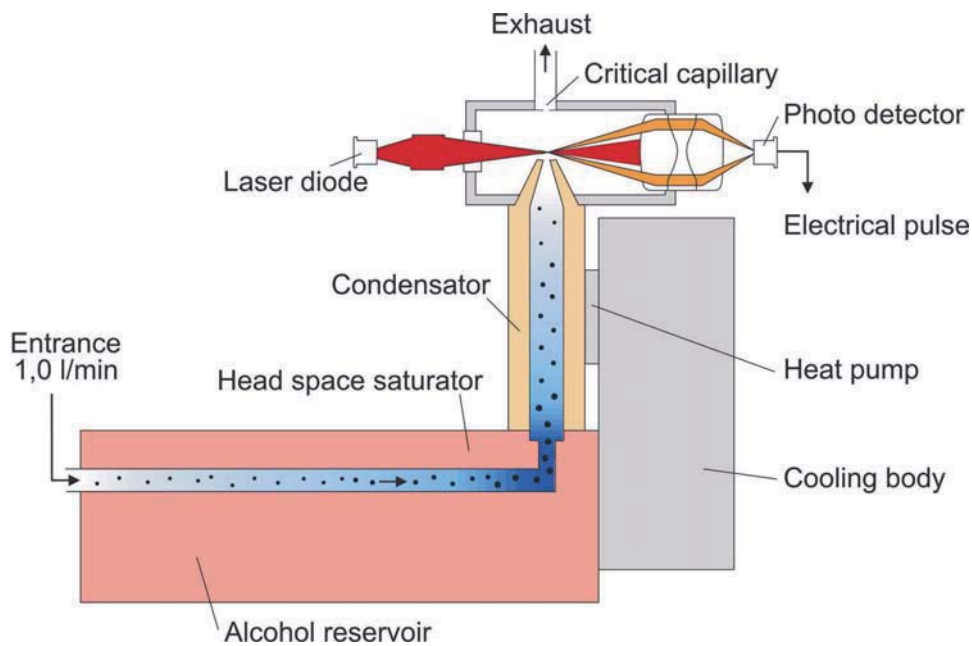


Fig. 3-6: Simplified presentation of a CPC

*Determination with ELPI (Electrical Low Pressure Impactor)*

As an alternative to the described SMPS, DEKATI Ltd. in Tampere, Finland, offers an “Electrical Low Pressure Impactor” (ELPI, Model 97 2E). This is a real time particle measurement instrument which covers a size range from 30 nm to 10 µm. To filter the particles, the ELPI uses a cascade impactor. This is built in 13 stages, of which the first stage works as a pre-filter and the twelve further stages are monitored electronically.

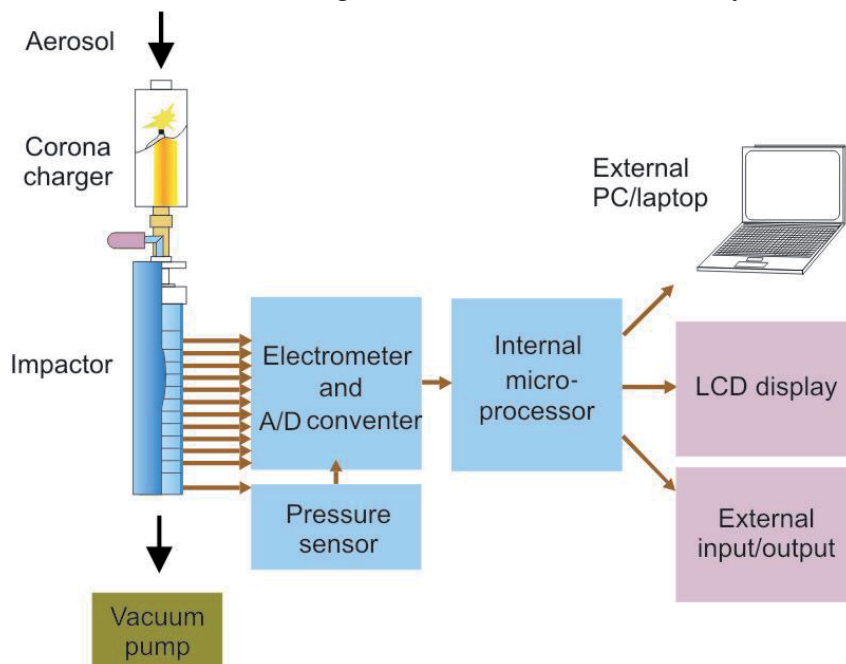


Fig. 3-7: Functioning principle of ELPI (Dekati, 2002)

Fig. 3-7 illustrates the measurement principle of the ELPI. The aerosol sample is taken via a multi-hole probe located at the end of the exhaust gas dilution tunnel, and first led through an antechamber. There the particles are unipolarly loaded by ions that are produced from a corona discharge. In the subsequent classification in the impactor the particles are then discharged at the appropriate impact stage. The resulting current flow is proportional to the number of particles and is measured by an electrometer. With knowledge of the loading efficiency, which is a function of particle size, and the separation characteristics of the cascade impactor, the current intensities of all single stages can be recalculated in a particle size distribution. This size distribution is always related to the aerodynamic diameter of the particles (Dekati, 2001). With the help of a computer and an evaluation software, which primarily serves to store the data, the results can be followed in real time during a measurement.

Since, depending on the measurement area, ELPI reacts very quickly (2 to 20 seconds) to changes in the aerosol composition, it is particularly well-suited for measuring transient processes. An additional advantage of the ELPI is the simultaneous measurement and presentation of results for all impactor stages. Thus for each particular time point in the measurements, the particle concentration for all size fractions is available.

### 3.4.2 *Mutagenicity of the Soluble Organic Fraction of the Particles*

#### *Sampling and processing of samples*

Particulate matter of each test cycle was collected from the undiluted exhaust part stream onto one glass fibre filter coated with PTFE (Teflon) (T60 A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, U.S.A.). Sampling proceeded from 2 to 28 minutes of the ESC test under the same motor conditions with a constant sampling flow of 25 L/min. According to VDI-Guideline 3872 part 1 the exhaust gas phase was cooled under 50 °C using an intensive cooler (Schott, Germany) and condensates were collected separately. Further condensed compounds were desorbed from the cooler with 100 mL methanol and added to the condensates. Every fuel was tested three times, resulting in 3 particle filters and 3 condensates for each fuel. The filters were conditioned (22° C, rel. humidity 45 %), weighed before and after sampling to determine the sampled particulate matter, and stored at -18° C.

The extraction takes place in a Soxhlet apparatus with 150 mL dichloromethane, since the greatest mutagenic activity can be gained with this solution (Siak et al., 1981). The length of extraction is 12 hours and amounts to 50 to 60 extraction cycles. The extracts as well as the condensates were reduced by rotary evaporation (Heidolph, Kehlheim, Germany) and dried under a stream of nitrogen. They were redissolved in 4 mL DMSO immediately before use.

#### *Mutagenicity assay*

Ames et al. (1975) developed the *Salmonella typhimurium*/mammalian microsome assay that detects mutagenic properties of single compounds as well as of complex mixtures by reverse

mutation of a series of *Salmonella typhimurium* tester strains, bearing mutations in the histidine operon. Depending on the tester strain different types of mutations can be detected. In this study tester strains TA98 and TA100 were used, detecting mutagens that cause frameshift mutations and base-pair substitutions. These strains were shown to be most sensitive to mutagens of organic extracts of diesel engine particles (DEP) (Clark and Vigil 1980, Claxton 1983). This study employed the revised standard test protocol (Maron and Ames 1983).

Extracts and condensates were tested in the following log 2 dilutions: 1.0, 0.5, 0.25, 0.125. Each concentration was tested both with and without 4 % S9 Mix. Every extract and condensate was at least tested in triplicate. Plates were incubated at 37° C for 48 h in the dark, and revertant colonies on the plates were counted using an electronically supported colony counting system (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Great Britain). The bacterial background lawn was regularly checked by microscopy, as high doses of the extracts proved toxic to the tester strains, resulting in a thinning out of the background.

In order to consider enzyme-caused changes in mutagenicity, the Tests were performed with and without metabolic activation by microsomal mixed-function oxidase systems (S9 fraction). Preparation of the liver S9 fraction from male Wistar rats was carried out as described by Maron and Ames (1983). Phenobarbital and  $\beta$ -naphthoflavone (5,6-benzoflavone) were used for induction of liver enzymes. These substances were proven to be safe and adequate substitutes for Arochlor 1254 (Matsushima et al. 1976). The mutagens methyl methanesulfonate (10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in distilled water), 2-aminofluorene (100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in DMSO), and 3-nitrobenzanthrone (1000  $\text{pg}/\text{mL}$  in DMSO), were used as positive controls.

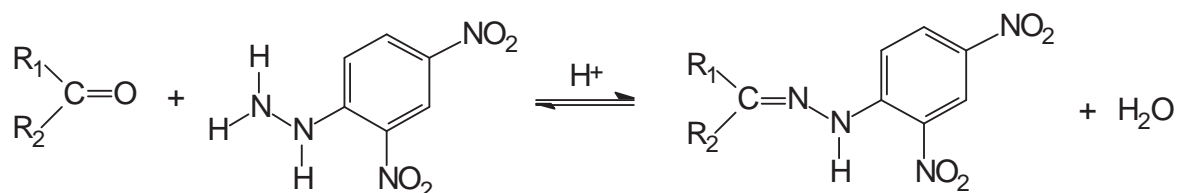
#### *Acceptance criteria and statistics*

Mutagenic response is classified positive if a reproducible, dose-dependent increase of the number of revertant colonies is observed (Krewski et al. 1992, Mortelmans and Zeiger 2000). Revertant numbers of the positive results (means  $\pm$  standard deviations) are estimated from the initial linear part of the dose-response curves by a linear regression model. Differences between the tested fuels are calculated for significance using Student's t-test for independent variables, two-sided.

#### *3.4.3 Carbonyls*

The concentrations of carbonyls were determined with DNPH cartridges. These cartridges contain 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) coated silica gel. Aldehydes and ketones react on the surface of the silica gel with DNPH according to following reaction:





$R_1$  and  $R_2$  = H or hydrocarbon chain

The sampling takes place out of the raw exhaust gas. The sample tube is heated to 80 °C to avoid condensation. DNPH and the reaction products, hydrazones, react with nitrogen dioxide. To minimize this reaction, potassium iodine cartridges are placed before the DNPH. This potassium iodine reacts with nitrogen dioxide without disturbing the carbonyl flow.

The sampling flow is set to 0.5 L/min. The sampling time at the end of each mode was set according to the exhaust gas volume flow and the weighting factor.

After sampling the hydrazones and excess DNPH were flushed with acetonitrile out of the cartridges into a 2 mL volumetric flask. This solution was analysed by HPLC with UV detection (370 nm)

#### 3.4.4 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

The sampling procedure for determination of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons was done according to VDI-Guideline 3872, Blatt 1. Particles were sampled on PTFE coated glass fibre filter (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Pall) from the raw exhaust gas. Sampling proceeded from 2 to 28 minutes of the ESC test under the same motor conditions with a constant sampling flow of 25 L/min. Gaseous compounds were cooled down using intensive cooler and collected in a 250 mL flask. After the test, the cooler was flushed with 100 mL methanol.

The filters were conditioned for 24 hours in a dark climate chamber (temperature 22 °C ± 1 °C humidity 45 % ± 8 %), re-weighted, and stored at -18 °C. The filters were extracted using an extractor fexIKA 50 (IKA, Germany) for four hours with toluene (HPLC grade, Roth, Germany) as extracting solvent. The extracts were reduced by rotary evaporation and dried under a stream of nitrogen while solving the extracts in acetonitrile (ultra gradient grade, Roth, Germany). Finally, they were filled into 2 mL volumetric flasks with acetonitrile for further use.

The condensates were extracted three times with 10 to 30 mL of toluene:dichloromethane (1:1, HPLC grade) for 5 minutes in an ultrasonic bath. The eluents were merged, and subsequently treated as the particulate extracts.

The extracted PAH were separated and quantified using a HPLC with fluorescence detection. The HPLC system is listed in Table 3-5. After accumulation of the PAH on a pre-column (ChromSpher Pi, Varian, Germany) using the effect of donor acceptor complex chromato-



phy (DACC), the PAH were dissolved by acetonitrile/water gradient, and separated by an analytical column.

Table 3-5: Parameters of the HPLC

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Auto sampler	Hitachi L-2200, volume: 0.1 mL
Pump	Hitachi L-2130, flow rate: 1.5 mL/min
Oven	Hitachi L-2350, temperature: 24 °C
Fluorescence detector	Hitachi L-2480, cell volume: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20.0 mm · 3.0 mm, Varian, Germany
Analytical column	Supelcosil LC-PAH, 25 cm · 4.6 mm, particle size 5 µm, Supelco
Eluent	Acetonitrile/water (HPLC grade)

Calibration of the HPLC system was done using a 16 PAH standard (LGC Promochem, Germany) in different dilution levels. The quantification of the PAH was performed by an internal standard (para-quaterphenyl, Fluka, Germany) with was added at the beginning of the extraction process.

The analysed PAH are listed below:

Table 3-6: 16 PAH according to EPA method 610

Name	Number of rings	Abbreviation
Naphthalene	2	Nap
Acenaphthylene	3	non fluorescent
Acenaphthene	3	Ace
Fluorene	3	Flu
Phenanthrene	3	Phe
Anthracene	3	Ant
Fluoranthene	4	Fla
Pyrene	4	Pyr
Benz[a]anthracene	4	BaA
Chrysene	4	Chr
Benzo[b]fluoranthene	5	BbFla
Benzo[k]fluoranthene	5	BkFla
Benzo[a]pyrene	5	BaPyr



Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt
Benzo[ghi]perylene	6	BPer
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6	IPyr

## 4 Results

For all evaluations at least six measurements were included (unless otherwise stated), whereby the average was created from all individual results.

The maximum torques at the different speeds for the ESC test were determined with diesel fuel. For the other fuels the maximum torque couldn't be reached, due to their lower volumetric energy content. Therefore, the average power during the ESC test was reduced (Figure 4-1). For all other modes, except those with maximum torque, the same torque was adjusted with all fuels.

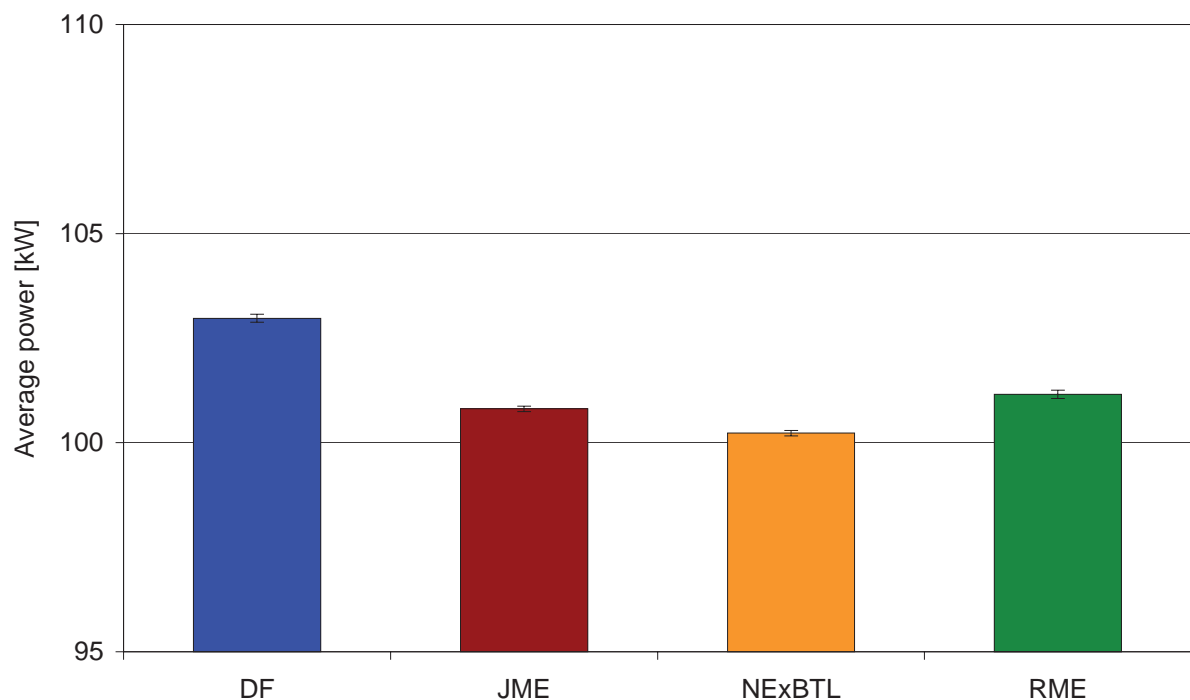


Fig. 4-1: Average power in the ESC test for different fuels (OM 906)

The specific consumption for DF and NExBTL was almost the same. The methyl esters have a lower specific energy content due to their oxygen content. Therefore, the specific consumption was about 15 % higher (Figure 4-2).

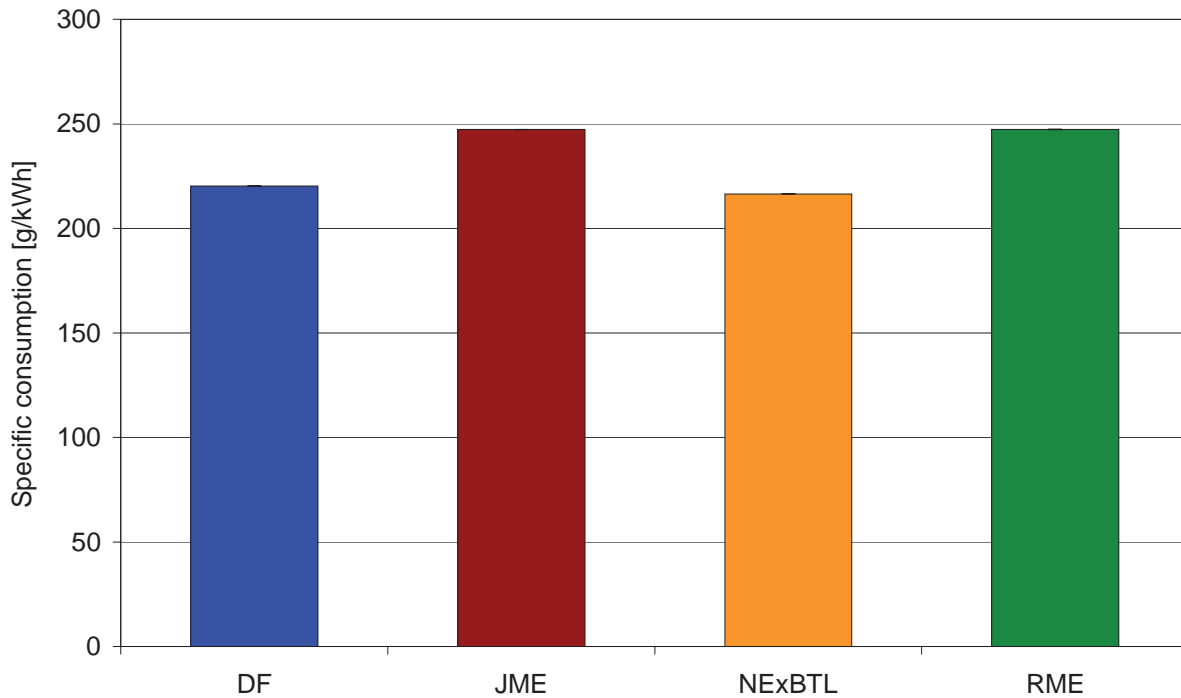


Fig. 4-2: Specific fuel consumption (ESC test, OM 906)

## 4.1 Results for the Regulated Exhaust Gas Components

### 4.1.1 Hydrocarbon Emissions

The limit for hydrocarbon emissions according to the Exhaust Gas Regulation EURO III is 0.66 g/kWh. The measured values were significantly lower for all types of fuel (Fig. 4-3). In addition an advantage for RME can be seen, whereas JME showed an HC emission level between DF and RME. The hydrocarbon emissions of DF and NExBTL were about the same emission level.

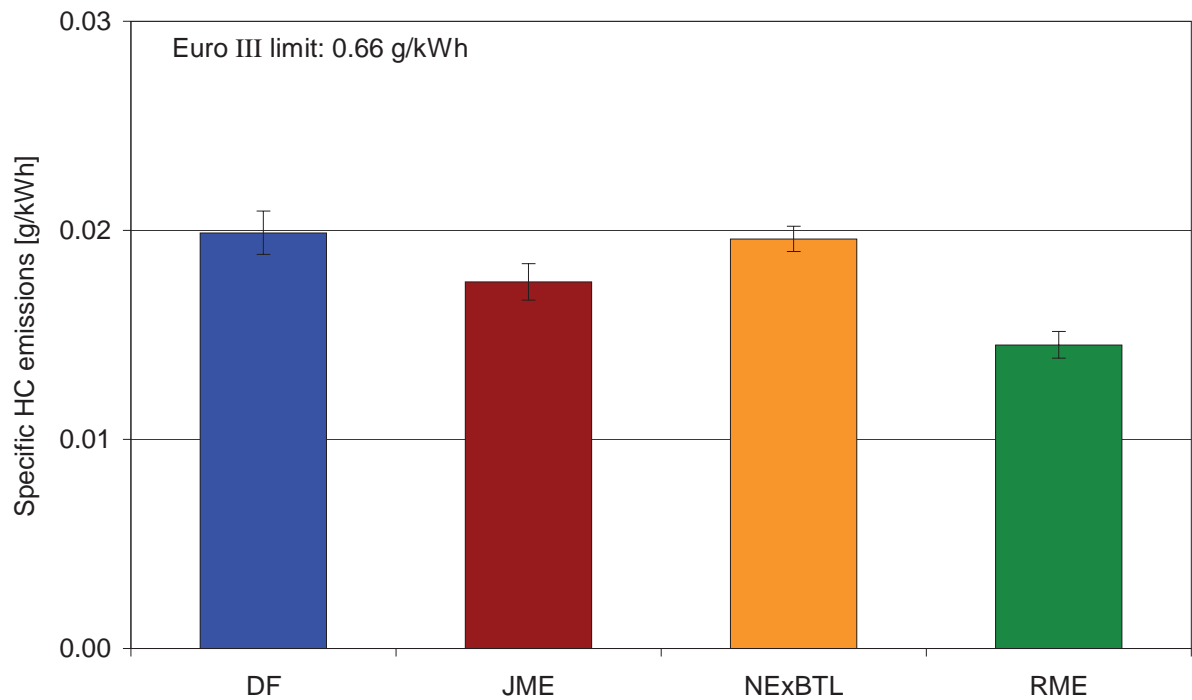


Fig. 4-3: Specific HC emissions (ESC test, OM 906)

Fig. 4-4 shows the exemplary pattern of the hydrocarbon concentration in exhaust gas in the course of time of the ESC test. A comparably high emission level can be seen in the weak load points (14 to 16 min, 18 to 20 min, and 22 to 24 min) and in the idling time. Emission peaks caused by load changes at 4 minutes remain unconsidered since for the evaluation only measurement values from the last minute of each mode are used.

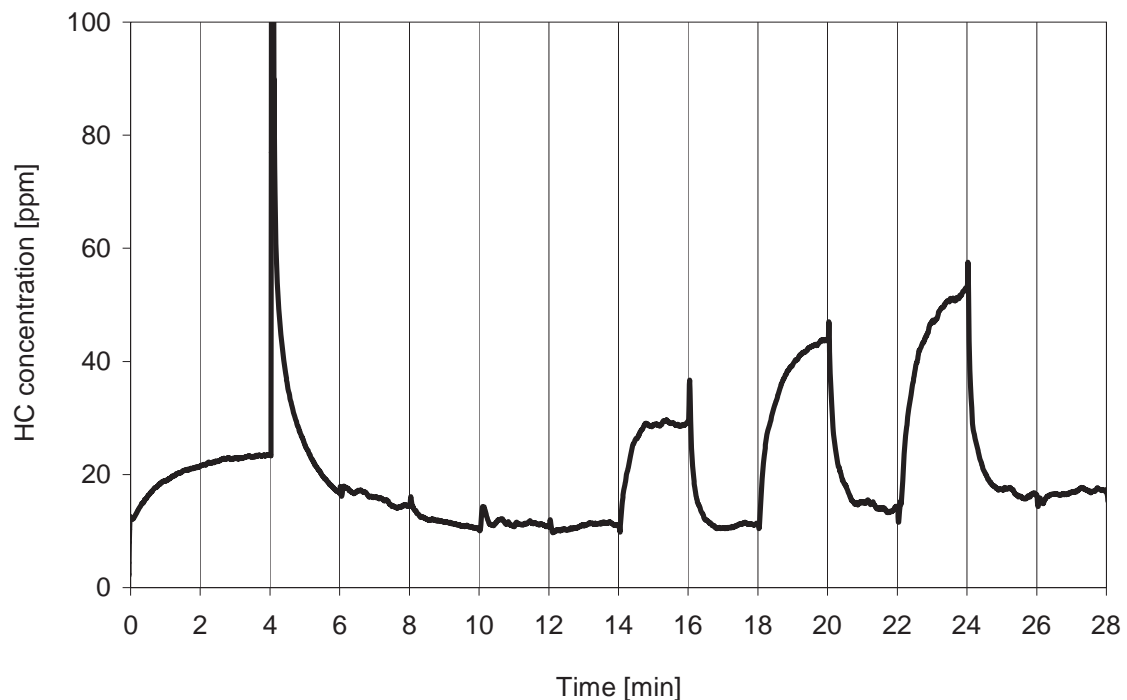


Fig. 4-4: Exemplary course of the HC concentration (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

### 4.1.2 Carbon Monoxide Emissions

The CO emissions for all fuels are by far under the limit of 2.1 g/kWh for Euro III engines. RME and JME show clear advantages. NExBTL and DF exhibit twice as much emissions, compared to RME (Fig. 4-5).

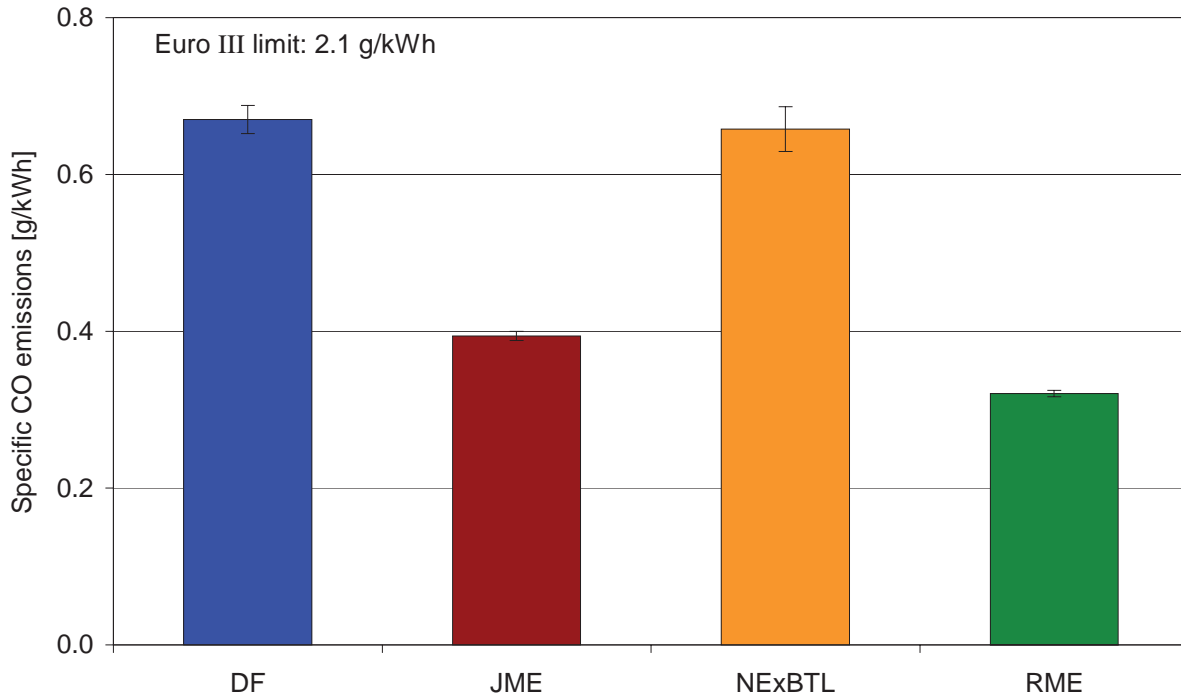


Fig. 4-5: Specific CO emissions (ESC test, OM 906)

The carbon monoxide concentration in the exhaust gas during the ESC test is presented in Fig. 4-6. Here, the peak emissions occurring at the first load point after idling (after 4 minutes of the test cycle) do not enter into the above results, too.

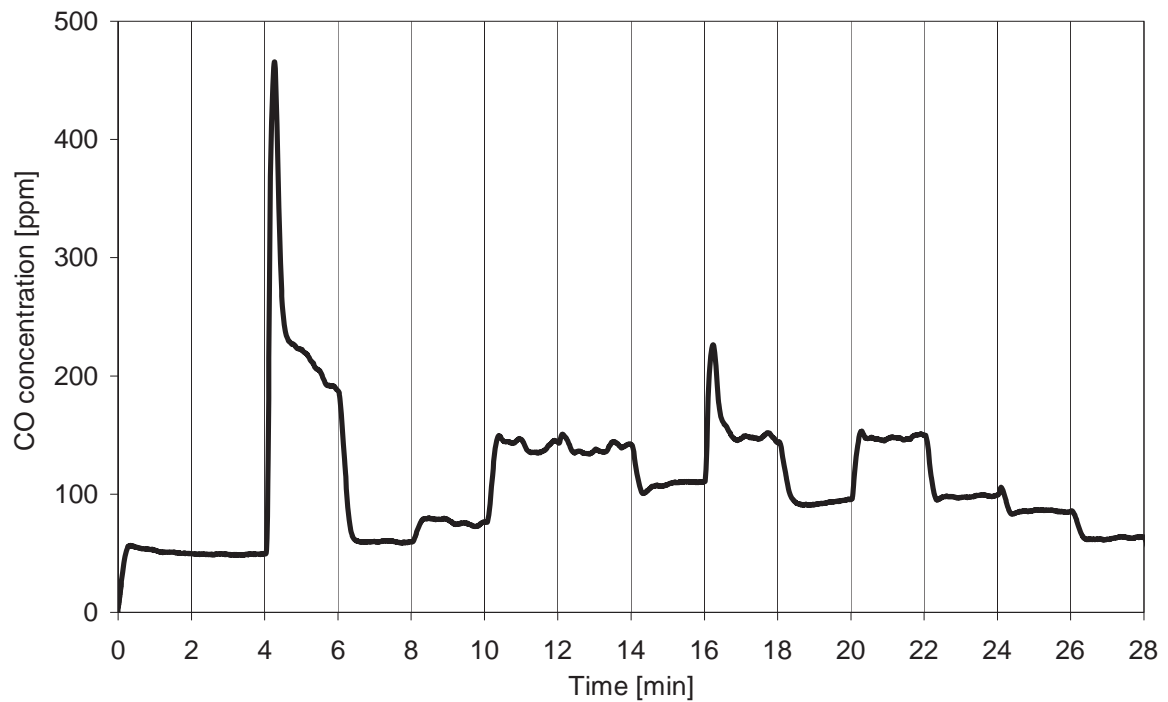


Fig. 4-6: Exemplary course of the CO concentration (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

#### 4.1.3 Nitrogen Oxides Emissions

The Euro III limit of 5.0 g/kWh was exceeded by RME and JME where JME was only 5 % over this limit. DF was just below the Euro III limit (Fig. 4-7). For NExBTL the emissions were 15 % less than for DF.

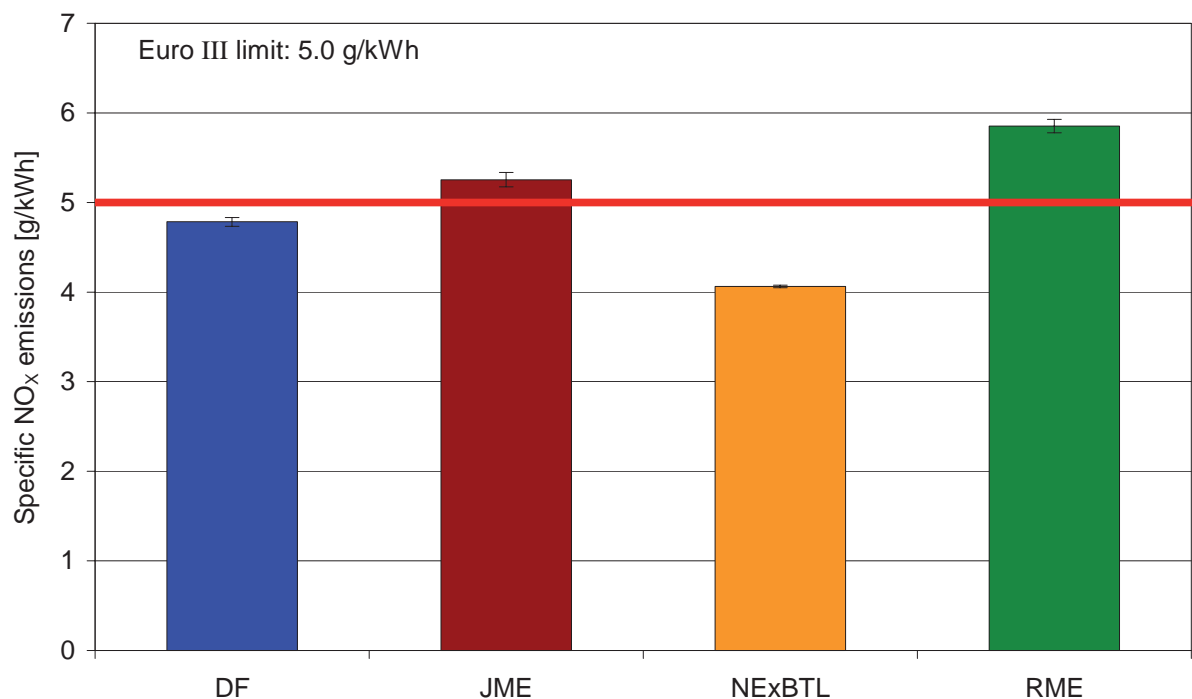


Fig. 4-7: Specific NO<sub>x</sub> emissions (ESC test, OM 906)



Figure 4-8 shows the exemplary course of nitrogen oxides concentrations in exhaust gas in the time course of the ESC test. The nitrogen oxides are primarily emitted as nitrogen monoxide; nitrogen dioxide, in comparison, only plays a minor role. In contrast to the HC and CO emissions, the heavy load points with accordingly high combustion temperatures are the cause of high emissions.

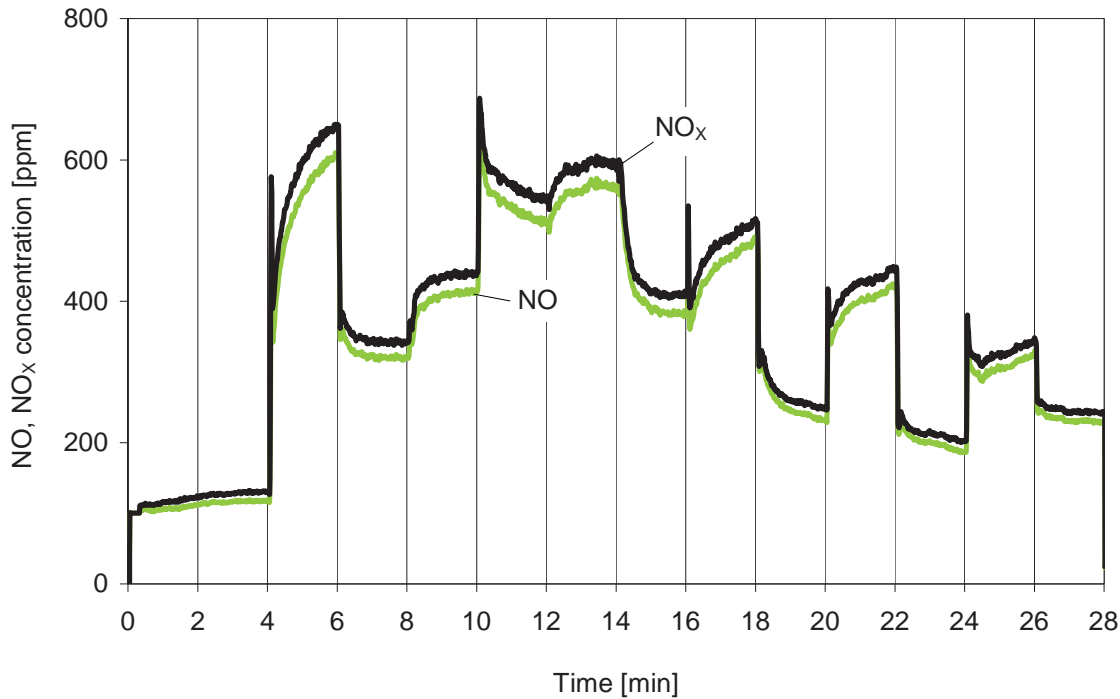


Fig. 4-8: Exemplary course of the NO and NO<sub>x</sub> concentrations (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

#### 4.1.4 Particulate Matter Emissions

The particles are collected on a filter during the ESC test, which is the reason why no differentiation can be made between individual operating points. The use of RME and JME causes a reduction of 35 % vs. DF. NExBTL also causes a small improvement of 8 % in comparison to DF. The emission limits of maximally 0.1 g/kWh are met by all fuels (Fig. 4-9).

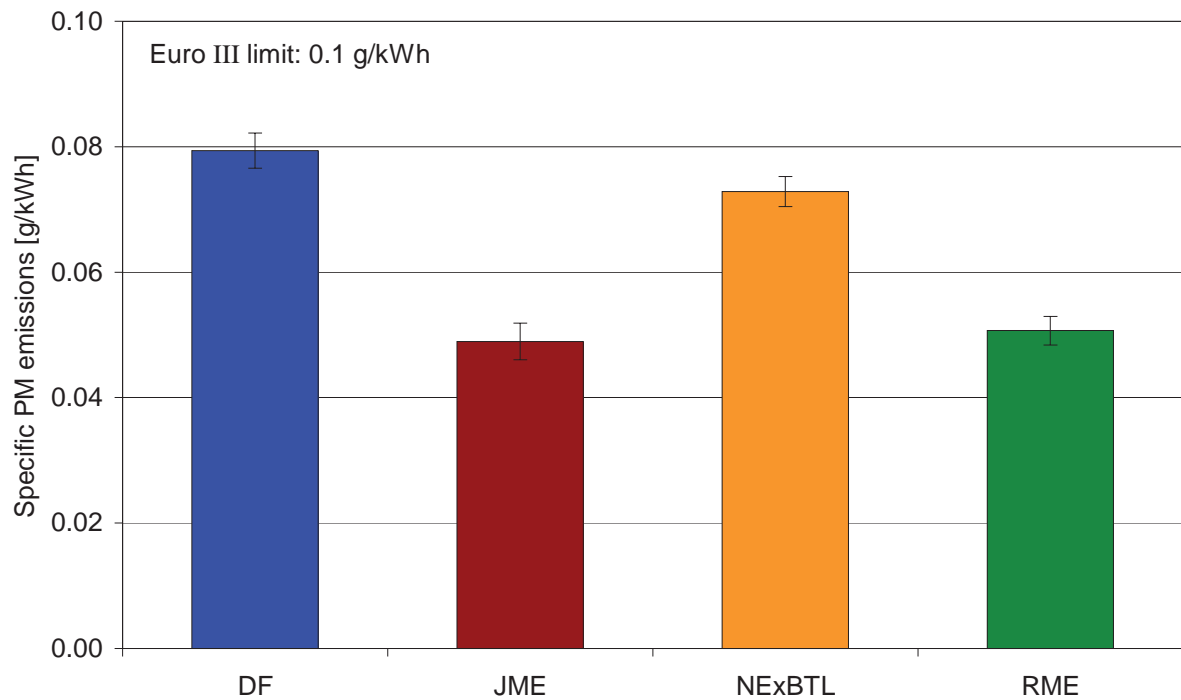


Fig. 4-9: Specific PM emissions (ESC test, OM 906)

## 4.2 Results of the Non-regulated Exhaust Gas Components

### 4.2.1 Particle Number and Particle Size Distribution

Figure 4-10 shows the particle number distribution measured by SMPS. The averages of at least five individual measurements are shown here. The SMPS results make clear that the fuels NExBTL and DF differ only slightly, where NExBTL emitted more particles. In contrast, RME caused less particles. JME had a particle number distribution between DF and RME. In the range of ultra fine particles JME is comparable to DF, but with increasing diameter the particle number attained values close to RME.

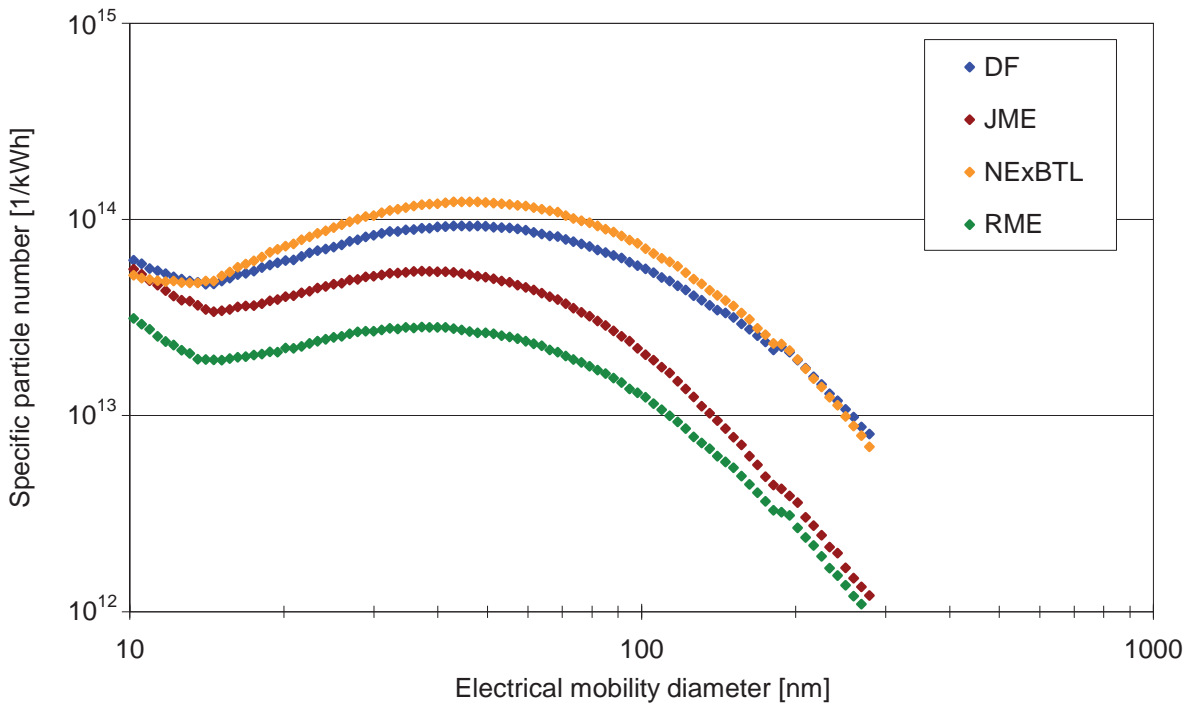


Fig. 4-10: Specific particle number distribution in crude exhaust gas (SMPS, ESC test, OM 906)

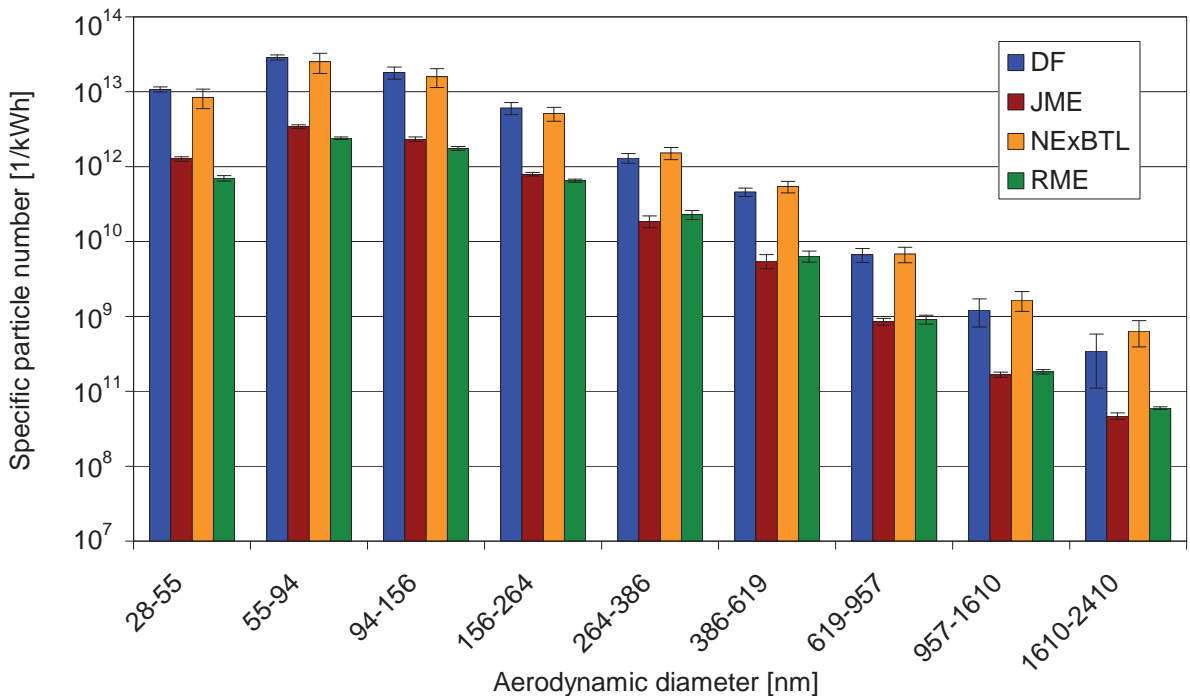


Fig. 4-11: Specific particle number distribution in raw exhaust gas (ELPI, ESC test, OM 906)

The ELPI results (Fig. 4-11) confirmed the comparable emission tendencies of NExBTL and DF that were already observed in the studies on particle size distribution via SMPS. JME caused the same particle number emissions as RME for particles larger than 156 nm. For the

first three stages up to 156 nm JME showed a higher particle number, which is also in correspondence to the SMPS results.

#### 4.2.2 Carbonyl Emissions

Most of the carbonyl emissions consist of formaldehyde, acetaldehyde and acrolein. Acetone couldn't be determined due to high background levels. NExBTL had for almost all components the highest emissions (Figure 4-12); however, the differences between the fuels are not significant.

2-butanone and n-butyraldehyde were determined together because of equal retention times. For m-tolualdehyde only small amounts could be detected. Slightly divergent retention times for this analyte could refer to other isomers of tolualdehyde.

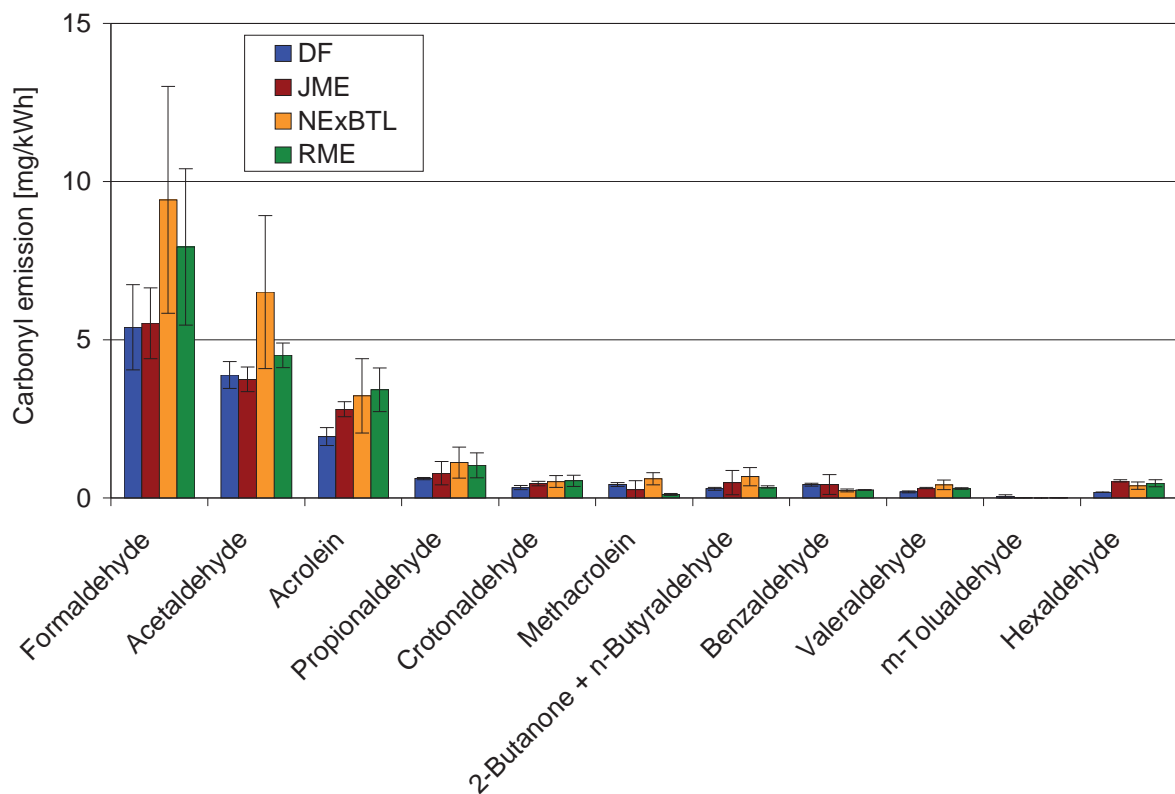


Fig. 4-12: Specific carbonyl emissions (ESC test, OM 906)

#### 4.2.3 PAH Emissions

PAH were sampled both, particle-bound on filters and in the condensate. Figures 4-13 and 4-14 show the separated results for the particle extract and the condensate. The lightweight PAH were mainly found in the condensate and the higher PAH were found in the filter fraction. DF had the highest emission of PAH with four or less rings (exclusive BaA). PAH with five or more rings (inclusive BaA) were found in the particle extracts of RME and JME in the same

extent as in DF but due to the content in the condensate, RME and JME had the highest emissions of those PAH. Compared to the other fuels, NExBTL showed the lowest PAH emissions in the particle extracts and the condensates.

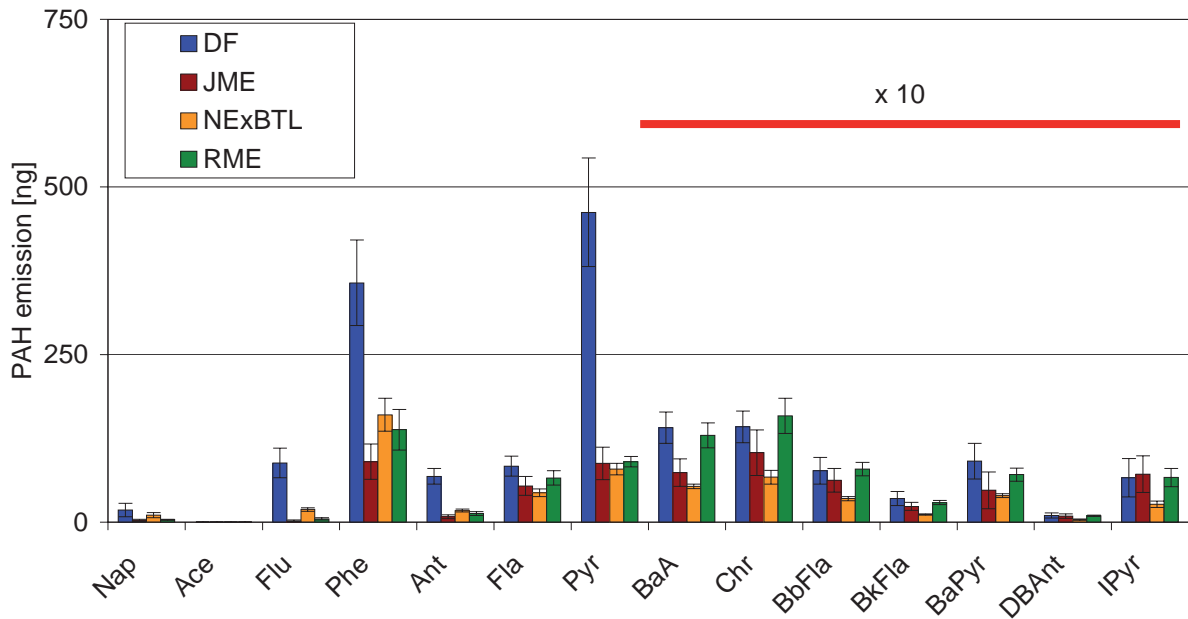


Fig. 4-13: PAH in particulate sampled during the ESC test (OM 906) [for the abbreviations of the compounds, cf. Table 3.6]

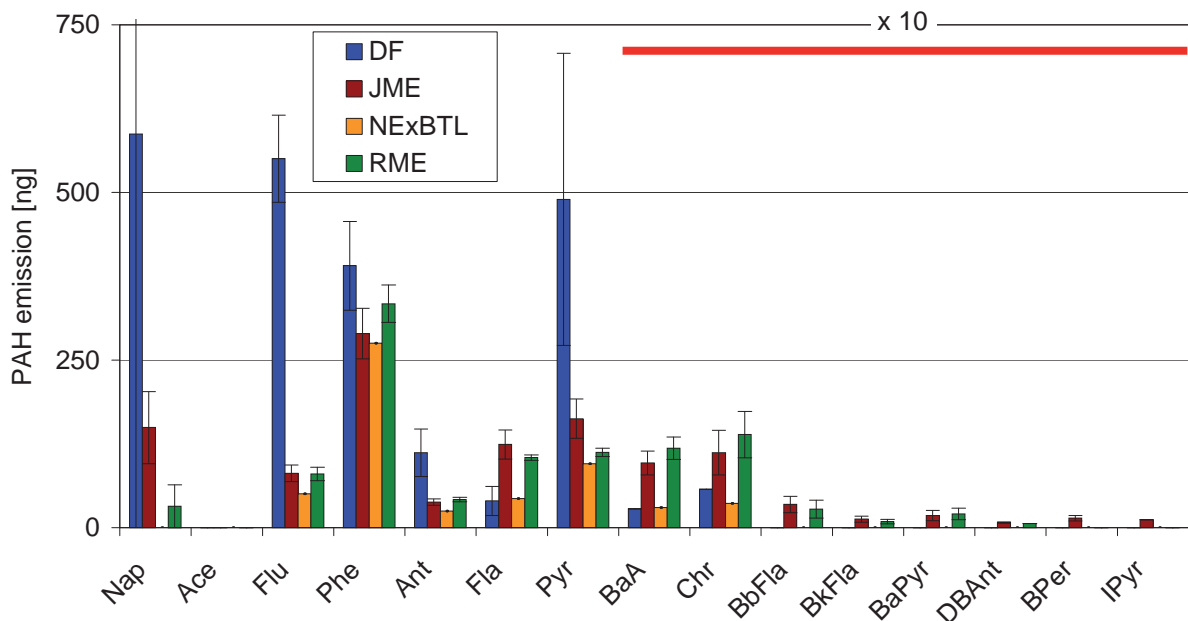


Fig. 4-14: PAH in condensate sampled during the ESC test (OM 906) [for the abbreviations of the compounds, cf. Table 3.6]

#### 4.2.4 Mutagenicity of the Organically Soluble Particle Fraction

The extraction of the particle filters, which was performed at the University of Bochum, resulted in similar relations for the total particle mass as the gravimetric determination in the Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering of the vTI in Braunschweig (Fig. 4-15). The lowest PM emissions were measured for RME and JME, the highest for DF. The percentage of organically soluble particle mass (SOF) varied strongly between the fuels. The methyl esters had a lower percentage of insoluble particle mass in comparison to DF and NExBTL, but a higher soluble particle mass, which is most probably caused by the emission of unburned fuel (Ruschel, 2010).

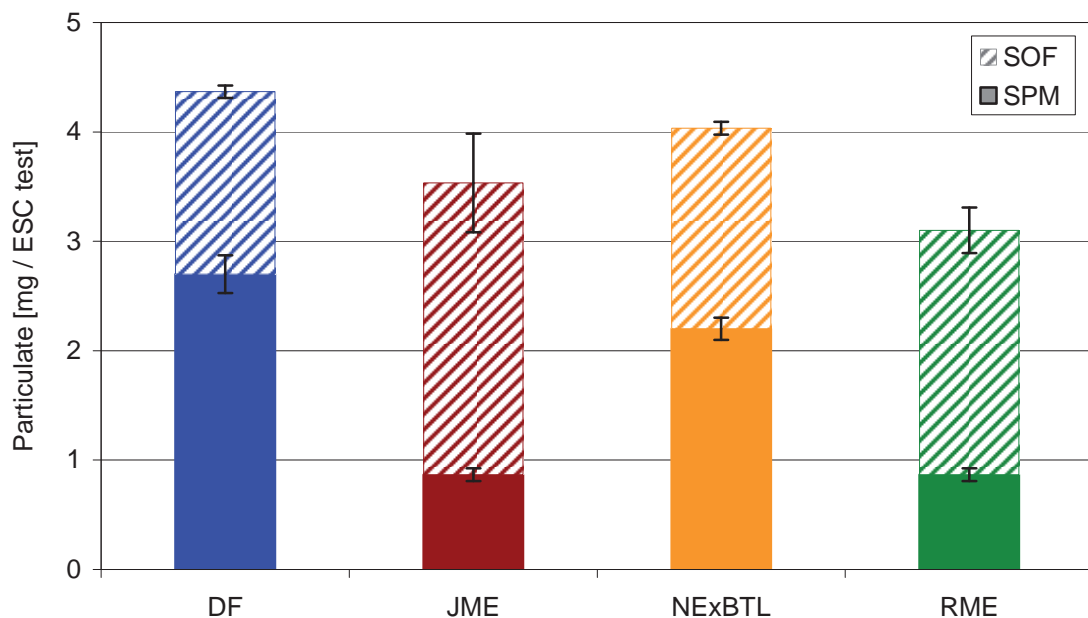


Fig. 4-15: Soluble (SOF) and insoluble (SPM) particulate matter fractions in raw exhaust gas (ESC test, OM 906)

In test strain TA98, the mutagenicity of NExBTL was significantly lower – compared to the three other fuels (Fig. 4-16). An unexpectedly high mutagenicity was found for RME, which showed much higher mutagenicity compared to DF. In previous studies with this engine always higher mutagenicities were found for DF in comparison to RME. The two methyl esters are quite comparable, with slightly better results for JME.

In all fuels the direct (-S9) mutagenicity is higher than the indirect (+S9) after metabolic activation of extracts by rat liver enzymes. This speaks for the theory that the largest part of the mutagenicity was caused by substituted PAH (for example, Nitro-PAH). These are mostly

direct mutagens while the native PAH require a metabolic activation through the formation of epoxides.

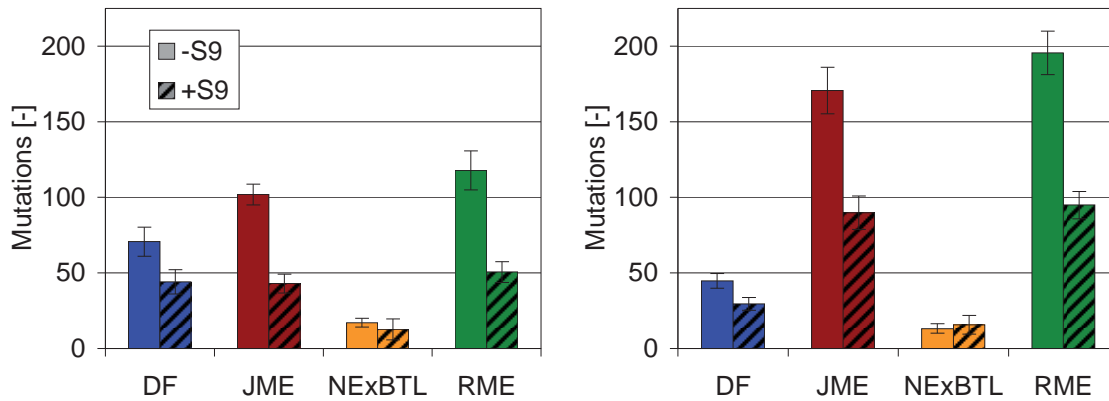


Fig. 4-16: Mutagenicity of PM extracts (left) and condensates (right) in strain TA98 (ESC test, OM 906)

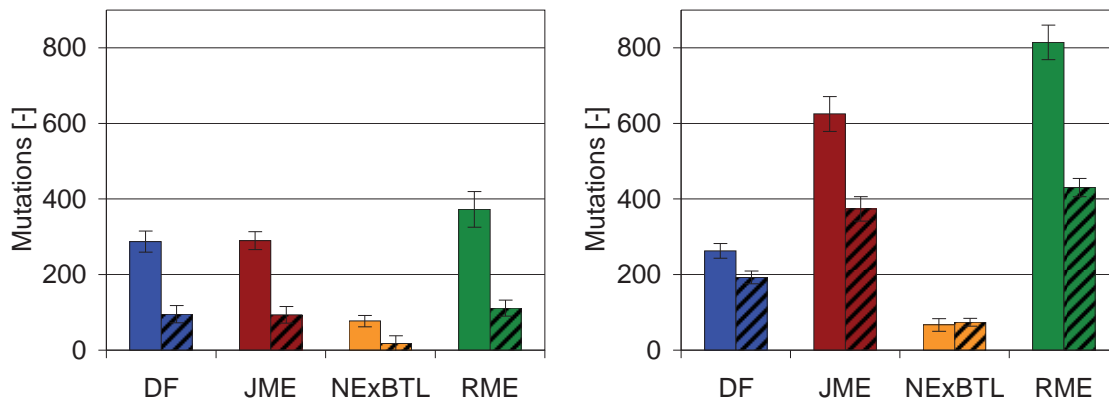


Fig. 4-17: Mutagenicity of PM extracts (left) and condensates (right) in strain TA100 (ESC test, OM 906)

The fewest mutations in the case of NExBTL were also found when using the somewhat less sensitive tester strain TA100 (Fig. 4-17). In comparison to DF the methyl esters proved less strongly mutagenic with TA100 than with TA98, but the higher mutagenicity is still visible in the condensates.



## 5 Summary

Emissions of two new renewable fuels were compared to the well known emissions of mineral diesel fuel (DF) and rapeseed oil methyl ester (RME).

One fuel is a methyl ester originating from jatropha oil (JME). This oil can be produced in arid areas and the production can be carried out in such a way that it is not in conflict with food production.

The second fuel is NExBTL, a hydrogenated vegetable oil. This fuel has a lower boiling curve than methyl esters, such that it is more similar to the boiling curve of DF. Therefore, it has an advantageous precondition to be suitable for engines with diesel particle filter, which are regenerated with post-injection.

Experiments were carried out on the test facilities of the Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering of the Johann Heinrich von Thünen Institute (vTI) in Braunschweig, Germany. As test engine, a heavy-duty diesel engine Mercedes-Benz OM 906 LA with EURO III certification was used. This is, of course, not the most modern engine available, but it still represents the state of many of the engines that are in practical use in transport today.

The emissions of JME showed in comparison to RME better results with respect to nitrogen oxides and carbonyl emissions and with respect to mutagenicity. In contrast, this fuel had a higher emission of hydrocarbons (HC) and carbon monoxide (CO) and a higher emission of particles smaller than 300 nm. These emission trends are comparable to those of palm oil methyl ester and may be caused by less double bonds in the fatty acids of the methyl ester and the smaller chain length (Munack et al., 2006). In contrast, due to the fatty acid characteristic, the cold filter plugging point (CFPP) is only 0 °C and therefore this fuel can only be used in warm climate.

NExBTL showed in comparison to DF similar or better results except for the carbonyl emissions. In particular, NExBTL exhibited a very low mutagenicity of the exhaust and had the lowest PAH emissions compared to the three other fuels. This trend of lower emissions had also been found for GTL fuel, which has comparable properties (Munack et al., 2005).



## 6 References

- Abbey D.E., Nishino N., McDonnell W.F., Burchette R.J., Knutsen S.F., Beeson L.W., Yang J.X. (1999). Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 159, 373 - 382
- Amann C., Siegl D. (1982). Diesel particulates - what they are and why. *Journal of 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
- Atkinson R., Arey J. (1994). Atmospheric chemistry of gasphase PAH: Formation of atmospheric mutagens. *Environ Health Perspect* 102 Suppl 4, 117 - 126
- Baumbach G. (1993). *Luftreinhaltung: Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Messtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- Belisario M.A., Buonocore V., De Marinis E., De Lorenzo F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutation Research* 135, 1 - 9
10. BImSchV (2009) Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen - 10. BImSchV)  
[online] [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv\\_10\\_2009/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/bimschv_10_2009/gesamt.pdf)  
(cited at 29.6.2010)
- Bockhorn H (1994) *Soot formation in Combustion - Mechanisms and Models*. Springer-Verlag, Berlin, 596 Seiten, ISBN 3-540-58398-X
- Bosch (2007). *Kraftfahrtechnisches Taschenbuch*. 26. Auflage, Vieweg Verlag, Wiesbaden
- Borenfreund E., Puerner J.A. (1984). A simple quantitative procedure using monolayer cultures for cytotoxicity assays. *Journal of Tissue Culture Methods* 9, 7-9
- 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
- Burtscher H. (2004). Eigenschaften von Verbrennungspartikeln. In: *Minimierung der Partikelemissionen von Verbrennungsmotoren*. Expert Verlag, Essen
- Carter W.P.L., Bufalini J.J. (1991). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. EPA-Bericht 600/3-91/050



- Carter W.P.L. (2007). Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales [online] <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/saprc07.pdf> (cited at 6. 1.2010)
- Clark C.R., Vigil C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicology and Applied Pharmacology* 56, 100 - 115
- Claußen M., Wollmann A. (2003). Particle size and composition measurements at modern engines and aftertreatment systems. In: 7<sup>th</sup> ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- 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. *Mutation Research* 88, 255 – 272
- Code of Federal Regulations. Title 40: Protection of Environment; Chapter I: Environmental Protection Agency, Part 86: “Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines: Certification and Test Procedures.” Federal Register, US Government Printing Office.
- Dekati (2001). ELPI - User Manual. Version 3.13, Tampere.
- Dekati (2002). Technical Brochures ELPI - Electronical Low Pressure Impactor, Tampere.
- DIN ISO 11338-2 (2003) Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von gasförmigen und partikelgebundenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Teil 2: Probenvorbereitung, -reinigung und Bestimmung. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 23 Seiten
- Dockery D.W., Pope C.A. III, Xu X., Spengler J.D., Ware J.H., Fay M.E., Ferris B.G., Speizer F.E. (1993). An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329 (24), 1753 - 1759
- Dockery D.W., Pope C.A. III (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health* 15, 107 - 132
- Durbin T.D., Collins J.R., Norbeck J.M., Smith M.R. (2000). Effects of biodiesel, biodiesel blends and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Journal of Environmental Science and Technology* 34(3):349-355
- Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. *Energy and Fuels* 20(1):376-382
- Fiedler H., Mertens C., Morgenstern M., Scheidt M., Hutzinger O. (1997). Stoffverhalten von gaswerkspezifischen PAK. *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle*, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 258 Seiten, ISSN 0944-3304
- Firor R L, (2009) Boiling Point Range of Fatty Acid Methyl Esters Using the 7890A Gas Chromatograph, Low Thermal Mass (LTM) System, and 7693A Tower and Tray. Application Note, Agilent Technologies, USA. [online] <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-3868EN.pdf> (cited at 6. 5.2010)



- Flynn P.F., Durett R.P., Hunter G.L., zur Loye A.O., Akinyemi O.C., Dec J.E., Westerbrook C.K. (1999). Diesel Combustion: an Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics, and Empirical Validation. SAE paper 1999-01-0509
- Frampton M.W., Utell M.J., Zareba W., Oberdörster G., Cox C., Huang L.S., Morrow P.E., Lee F.E., Chalupa D., Frasier L.M., Speers D.M., Stewart J. (2004). Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects with asthma. Research Report Health Effects Institute 126, 1 - 47
- GESTIS-Stoffdatenbank (2004). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (cited at 11.11.2004)
- Glaser B., Dreyer A., Bock M., Fiedler S., Mehring M., Heitmann T. (2005). Source apportionment of organic pollutants of a highway-traffic-influenced urban area in Bayreuth (Germany) using biomarker and stable carbon isotope signatures. *Journal of Environmental Science and Technology* 39(11):3911-3917
- Glassman I. (1996). Combustion. 3<sup>rd</sup> ed., Academic Press, San Diego
- Gorse R.A., Benson J.D., Burns K.R., Hochhauser A.M., Koehl W.J., Painter L.J., Reuter R.M., Rippon B.H. (1991). Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines. SAE-Paper 912324
- Herbst L. (2004). Bestimmung des PAK-Gehalts von mit Abgaspartikulat belegten Filtern mittels HPLC. Diplomarbeit, Fachbereich Physikalische Technik, Fachhochschule Coburg
- Houben L., Lepperhoff G. (1990). Untersuchungen zur Rußbildung während der dieselmotorischen Verbrennung. Supplement *Motortechnische Zeitschrift* 51, Anhang im Jahressband, XI – XVI
- 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: Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton L. (eds.): Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures. Plenum Press, New York, 383 - 418
- Hühn W. (1970). Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *Motortechnische Zeitschrift* 31(3), 109
- IARC (1989). Evaluation of carcinogenic risks to humans: Diesel and gasoline exhausts and some nitroarenes. IARC Monographs, Vol. 46
- Informationsschrift Umweltpolitik (1992). Auswirkungen der Luftverunreinigungen auf die menschliche Gesundheit. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- Jacob I., Krahl J., Gnuschke H. (2006). Einsatz der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie bei der Analyse partikelgebundener PAK. Abschlussbericht aus der Fachhochschule Coburg, 67 Seiten



- Jing C., Forss A.M., Bach C., Graf R., Eggenberger U. (1996). Umfassende, wirkungsorientierte Charakterisierung von Partikeln aus Diesellabgasen. *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* 56, 139 - 145
- Katsouyanni K., Touloumi G., Spix C., Schwartz J., Balducci F., Medina S., Rossi G., Wojtyniak, Sunyer J., Bacharova L., Schouten J.P., Ponka A., Anderson H.R. (1997). Short-term effects of ambient sulphur dioxide and particulate matter on mortality in 12 European cities: results from time series data from the APHEA project. *Air pollution and health: a European approach. British Medical Journal* 314 (7095), 1658 - 1663
- Klingenberg H., Lies K.-H., Winneke H. (1992). Diesellabgas - Entstehung, Messung und Gesundheitsgefahren. *VDI-Fortschrittberichte Reihe 12, Nr. 172, 1 - 21, VDI-Verlag, Düsseldorf*
- Kraft J., Hartung A., Schulze J., Lies K.-H. (1982). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in diluted and undiluted exhaust gas of diesel engines. *SAE Technical Paper Series 821219*
- Krahl J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Diesellabgas. *VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110, VDI-Verlag, Düsseldorf*
- 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.
- Kweon, C.-B., Okada, S., Foster, D.E., Bae, M.-S., Schauer, J.J. (2003). Effect of engine operating conditions on particle-phase organic compounds in engine exhaust of a heavy-duty direct-injection (D.I.) diesel engine. *SAE Technical Paper Series 2003-01-0342*
- Lake T., Bending R.G., Williams G.P., Beanmont A.J., Waburton A., Andersson J. (1999). Entwicklung eines Regel- und Abgasnachbehandlungssystems für einen GDI-Motor. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 60(12), 800 - 807
- Larsen R.K., Baker J.E. (2003). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: A comparison of three methods. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(9):1873-1881
- Lenz H.P., Pucher E., Kohoutex P., Rennenberg H., Hahn J., Elstner E.F., Hippels S. (1993). Emissionen, Immissionen und Wirkungen von Abgaskomponenten. *VDI-Fortschrittbericht, Reihe 12, Nr. 183*
- Li N., Aia T., Nel A.E. (2008). The Role of Oxidative Stress in Ambient Particulate Matter-Induced Lung Diseases and its Implications in the Toxicity of Engineered Nanoparticles. *Free Radical Biology and Medicine* 44, 1689-1699
- Lipkea W., Johnson J. (1978). The physical and chemical character of diesel particulate emissions – measurement techniques and fundamental considerations. *SAE-Paper 780108*
- Lofti C.F.P., Brentani M.M., Böhm G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the Salmonella typhimurium microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. *Environ. Research* 52, 225 - 230



- MAK-Liste (2004) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Mitteilung 40: MAK- und BAT-Werte-Liste. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Marhold H. (2003). Feinstaubproblematik in Linz. Grüne Reihe, Bericht Nr. 1/2003, Amt für Umwelt und Naturschutz, Linz
- Maron D.M., Ames B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Mutation Research* 113, 173 - 215
- Marquardt H., Schäfer S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Matsushima T., Sawamura M., Hara K., Sugimura T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system. In: Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM (eds) *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85 - 88
- Mattes P., Rimmels W., Sudmanns H. (1999). Untersuchungen zur Abgasrückführung am Hochleistungsdieselmotor. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 60(4), 234 - 243
- Meurer S. (1966). Der Wandel in der Vorstellung vom Ablauf der Gemischbildung und Verbrennung im Dieselmotor. *Motortechnische Zeitschrift* 27(4), 131 - 139
- Mi H.H., Lee W.J., Chen C.B., Yang H.H., Wu S.J. (2000). Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere* 41:1783-1790
- Mollenhauer K. (2002). Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, 1069 Seiten, ISBN 3-540-41239-5
- Mortelmans K, Zeiger E. The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res.* 2000 455:29-60
- Munack A., Herbst L., Kaufmann A., Ruschel Y., Schröder O., Krahl J., Bünger J. (2006) Comparison of Shell Middle Distillate, Premium Diesel Fuel and Fossil Diesel Fuel with Rapeseed Oil Methyl Ester. Final Report, FAL, Braunschweig, Germany
- Munack A., Capan E., Herbst L., Kaufmann A., Schröder O., Stein H., Krahl J. (2005) Pilotstudie zur Definition eines Referenzkraftstoffs für Pflanzenölmethylester. Final Report, FAL, Braunschweig, Germany
- National Research Council (1982). Formaldehyde: an assessment of its health effects. Washington, National Academy of Sciences
- Oberdörster G. (2001). Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 74, 1 - 8
- Office of Health and Environmental Assessment (1990). Health assessment document for acrolein. EPA/600/8-86/014 F
- Peters A., Wichmann H.E., Tuch T., Heinrich J., Heyder J. (1997). Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 155, 1376 - 1383





- Pope C.A. III, Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E., Heath C.W. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory Diseases and Critical Care Medicine* 151, 669 – 674
- Postulka A., Lies K.-H. (1981). Chemical characterization of particulates from diesel-powered passenger cars. SAE Technical Paper Series 810083
- Prescher K., Stieper K., Groth K., Stanev A., Lange J., Berndt S. (1997). Die Aldehydemission von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffqualität. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 58 (6), 318-325
- Ruschel Y. (2010). Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselkraftstoffen. Dissertation, Braunschweig,
- Samet J.M., Zeger S.L., Birhane K. (1995). The association of mortality and particulate air pollution. In: *Particulate Air Pollution and Daily Mortality: Replication and Validation of Selected Studies. The Phase I. A Report of the Particle Epidemiology Evaluation Project.* Health Effects Institute, Cambridge, MA, USA
- Samet J.M., Dominici F., Curriero F.C., Coursac I., Zeger S.L. (2000). Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine* 343, 1742-1749
- 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: 7<sup>th</sup> ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Schäfer A., Naber D., Gairing M. (1998). Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. *Mineralöltechnik* 43
- Schauer C., Niessner R., Pöschl U. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: Decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Journal of Environmental Science and Technology* 37(13):2861-2868
- Scheepers P.T.J., Bos R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 64, 163-177
- Schwartz J., Neas L.M. (2000). Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology*, 11, 6 - 10
- Seaton A., MacNee W., Donaldson K., Godden D. (1995). Particulate air pollution and acute health effects. *Lancet* 345, 176 - 178
- Siak J.S., Chan T.L., Lee P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environment International* 5, 243 – 248
- Stöger T., Schulz H. (2004). Schwellendosis für Nanopartikel: Partikel-Oberfläche bestimmt Grad der pulmonalen Entzündungsreaktion. *GSF-Jahresbericht*, 43-48



- von Borstel R. (1993). Vergleichende Untersuchung über verschiedene Probenahmetechniken zur Bestimmung von Partikeln und Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Abgas von Dieselmotoren. Diplomarbeit, Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Technische Universität Braunschweig
- von Borstel R. (1997). Auswahl ausgewählter Emissionen von Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung. Dissertation, Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger, 141 Seiten, ISBN 3-89720-076-7
- Wachter F., Cartellieri W.P. (1987). Wege zukünftiger Emissionsgrenzwerte bei LKW-Dieselmotoren. 8. Int. Wiener Motorensymposium 1987, VDI-Bericht Nr. 86, 206 - 239, VDI-Verlag Düsseldorf
- Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. (2001). Verbrennung - Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstofferkennung. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- Westerholm R., Alsberg T.E., Frommelin A.B., Strandell M.E., Winqvist U., Grigoriadis V., Egebäck K.-E. (1988). Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbon content on the emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fueled automobile. *Journal of Environmental Science and Technology* 22:925-930
- Wurst F., Boos R., Prey R., Scheidl K., Wörgetter M. (1990). Emissionen beim Einsatz von Rapsölmethylester an einem Prüfstandsmotor. *Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik*, Heft 22, Wieselburg
- Ulfvarson U., Alexandersson R., Aringer L., Svensson E., Hedenstierna G., Hogstedt C., Holmberg B., Rosen G., Sorsa M. (1987). Effects of exposure to vehicle exhaust on health. *Scandinavian Journal of Work and Environmental Health* 13, 505-512
- Umweltbundesamt (2001). Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland 2000, Erich-Schmidt Verlag ISBN 3-503-05973-3
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004). Auto Jahresbericht 2004. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 18.01.2005)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2008). Auto Jahresbericht 2008. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 22.03.2010)
- WHO (1996). Diesel fuel and exhaust emissions: International program on chemical safety. World Health Organisation, Genf, CH
- Wichmann H.E., Peters A. (2000). Epidemiological Evidence of Ultrafine Particle Exposure. *Philosophic Transactions of the Royal Society London A* 358, 2751-2769
- Winer A.M., Busby W.F. (1995). Atmospheric transport and transformation of diesel emissions; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 83 – 105
- Working Group on Public Health and Fossil-Fuel Combustion (1997). Short-term improvements in public health from global-climate policies on fossil-fuel combustion: an interim report. *Lancet* 350 (9088), 1341 – 1349



Zielinska B., Sagebiel J., Arnott W.P., Rogers C.F., Kelly K.E., Wagner D.A., Lightly J.S., Sarofim A.F., Palmer G. (2004) Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2557-2567

Zhaohui Feng, Wenwei Hu, Yu Hu, Moon-shong Tang (2006) Acrolein is a major cigarette-related lung cancer agent: Preferential binding at *p53* mutational hotspots and inhibition of DNA repair. *PNAS*, 103(42), 15404-15409



## 7 Abbreviations

Ace	Acenaphthene
Ant	Anthracene
BaA	Benz[a]anthracene
BaPyr	Benzo[a]pyrene
BbFla	Benzo[b]fluoranthene
BkFla	Benzo[k]fluoranthene
BPer	Benzo[ghi]perylene
CFPP	cold filter plugging point
Chr	Chrysene
CO	Carbon Monoxide
CO <sub>2</sub>	Carbon Dioxide
CPC	Condensation Particle Counter
DBAnt	Dibenz[a,h]anthracene
DF	Diesel Fuel
DEE	Diesel Engine Emissions
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
DNPH	2,4-dinitrophenylhydrazin
ELPI	Electronic Low Pressure Impactor
EPA	Environmental Protection Agency
FID	Flame Ionization Detector
Fla	Fluoranthene
FLD	Fluorescence detector
Flu	Fluorene
ESC	European Stationary Cycle
GC	Gas Chromatography
HC	Hydrocarbons



HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HNO <sub>2</sub>	Nitrous acid
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HVO	Hydrogenated Vegetable Oil
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
JME	Jatropha Oil Methyl Ester
MAK	German Guideline for Maximal Workplace Concentration
MS	Mass Spectrometer
Nap	Naphthalene
NO	Nitric Oxide, Nitrogen Monoxide
NO <sub>2</sub>	Nitrogen Dioxide
NO <sub>x</sub>	Nitrogen Oxides (NO + NO <sub>2</sub> )
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Phe	Phenanthrene
PM	Particulate Matter
PTFE	Polytetrafluoroethylene
Pyr	Pyrene
RME	Rapeseed Oil Methyl Ester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOF	Soluble Organic Fraction
SPM	Solid Particulate Matter
UV	Ultraviolet

## 8 Appendix

### 8.1 Exemplary Courses of Other Variables

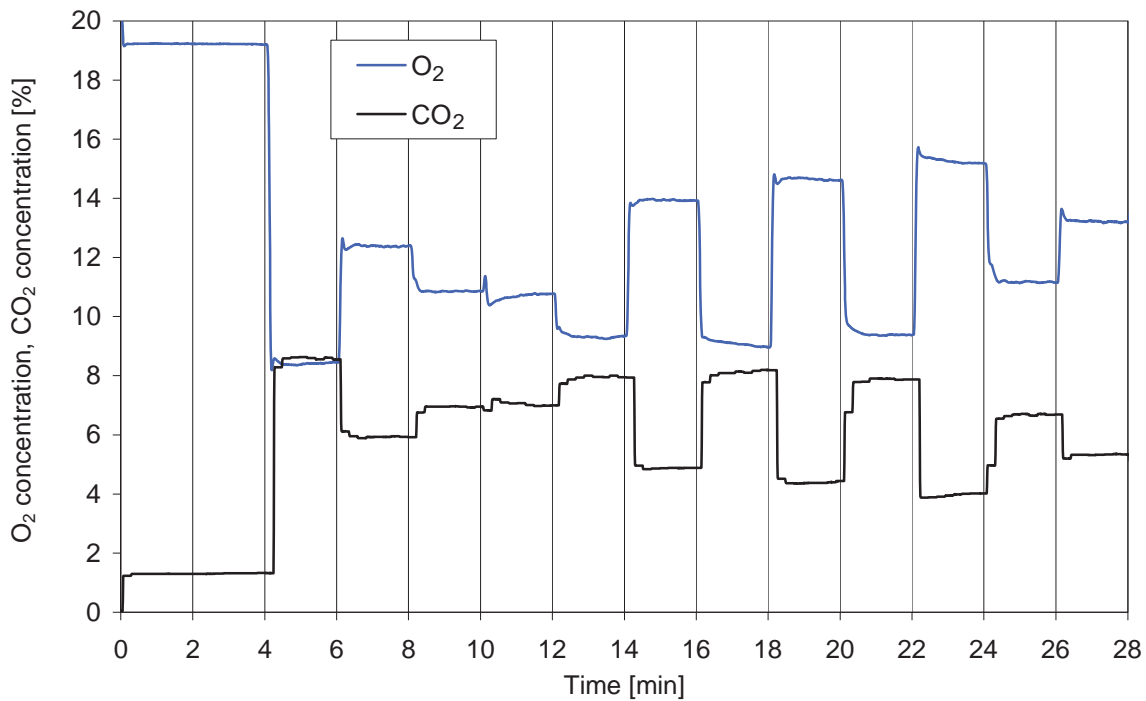


Fig. A-1: Exemplary course of oxygen and carbon dioxide concentration (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

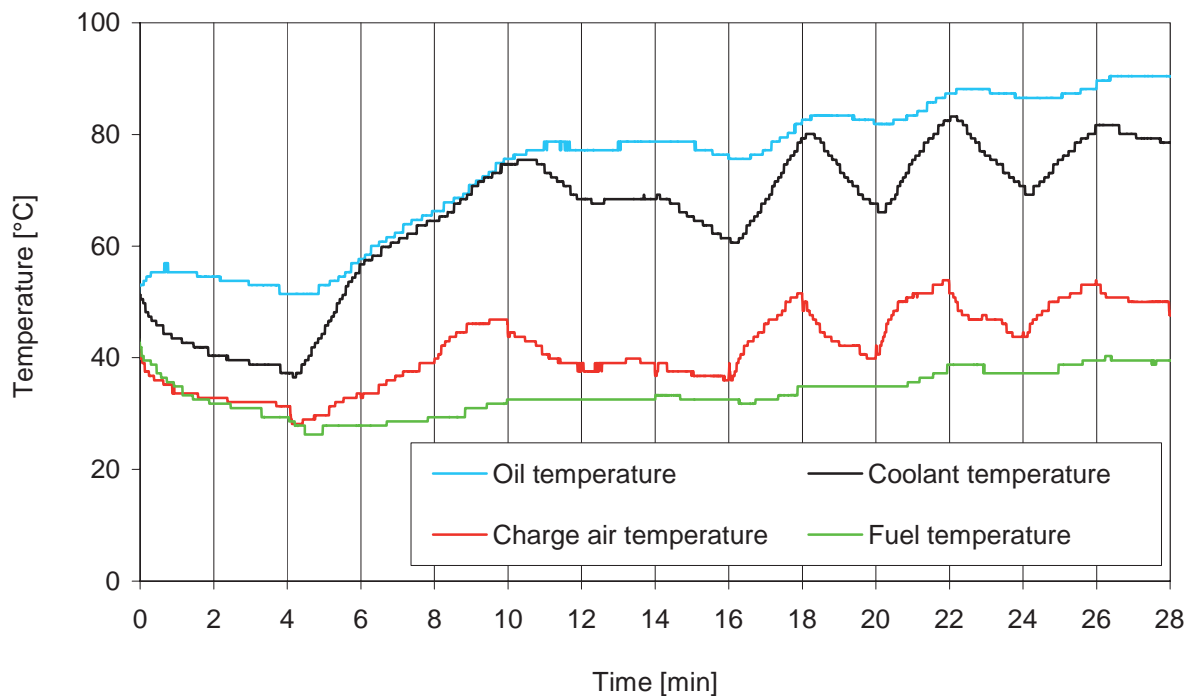


Fig. A-2: Exemplary course of the charge air, coolant, oil and fuel temperatures (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

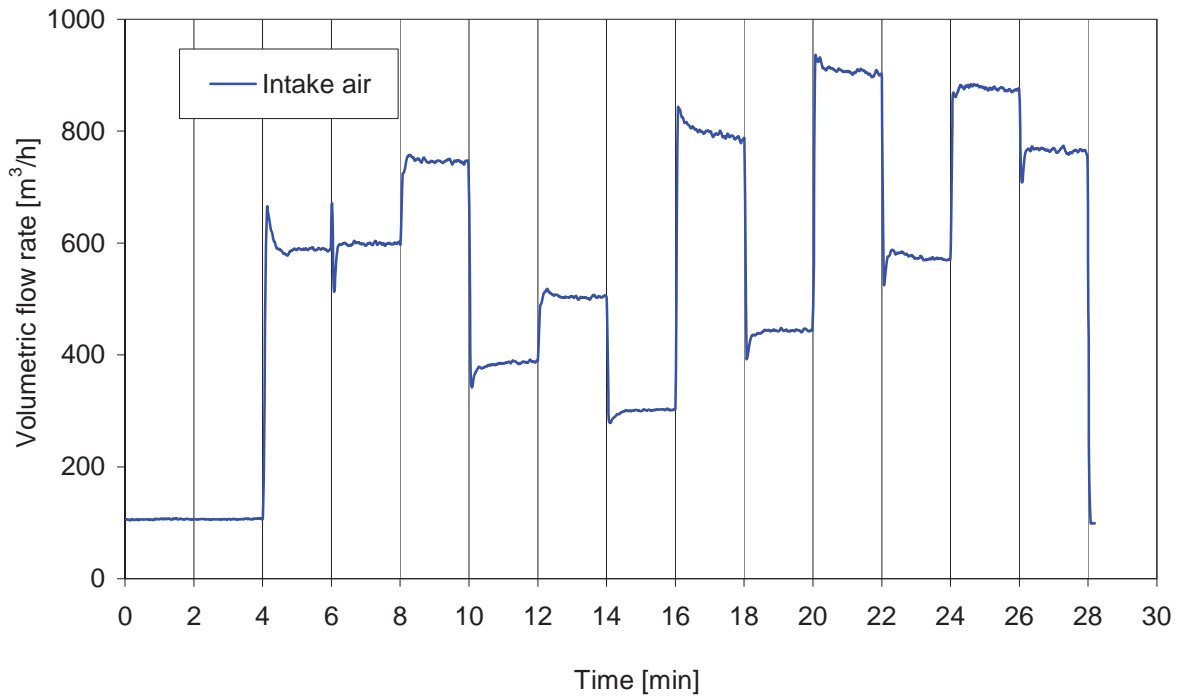


Fig. A-3: Exemplary course of the volume flow of intake air (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)

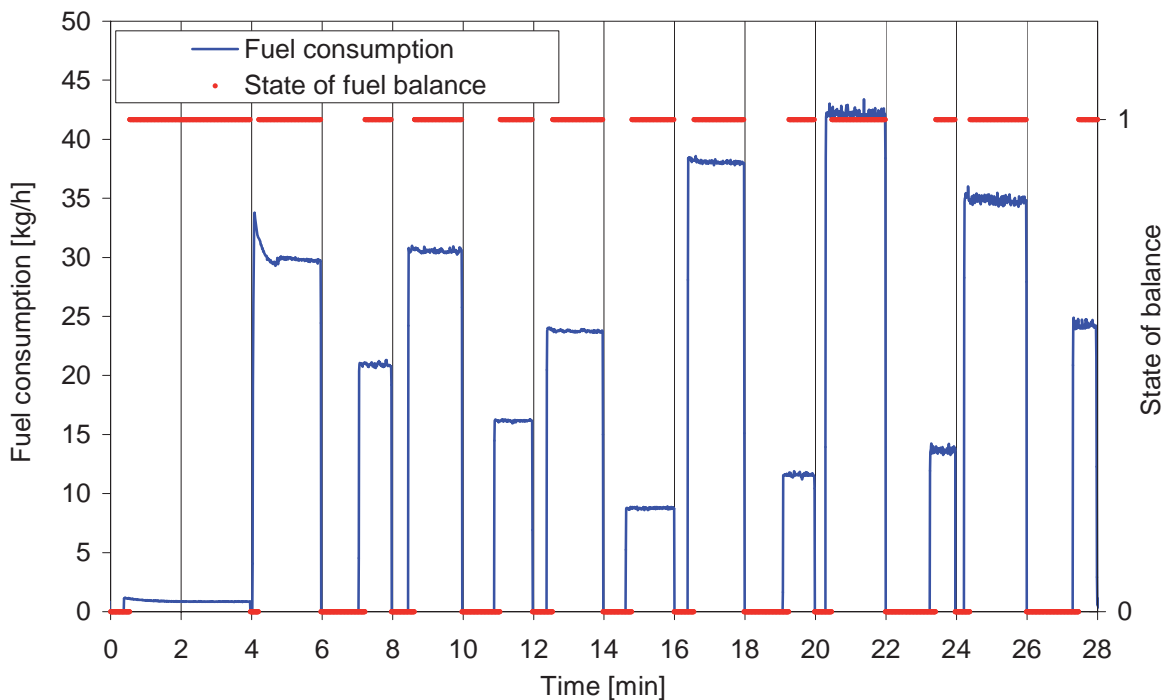


Fig. A-4: Exemplary course of the fuel consumption; measurements only take place during scale status “1,” at status “0” the scale is refilled. (ESC test, OM 906, Run OM676, NExBTL)







## Anhang XIII

**O. Schröder, A. Munack, J. Schaak, C. Pabst, L. Schmidt, J. Bünger, J. Krahl**

Emissions from diesel engines using fatty acid methyl esters from different vegetable oils as blends and pure fuel

Journal of Physics: Conference Series 364: 012017, 2012

### Anteil an der Veröffentlichung

- Adaption des Prüfstandes auf die Versuchsmotoren OM 906 und Einrichtung des Testverfahrens
- Aufbau und Messung der limitierten Abgaskomponenten
- Probenahme zur Bestimmung der Mutagenität
- Erstellung der analytischen Methode zur Messung der Aldehydemissionen
- Aufbau, Messung und Auswertung der Aldehydemissionen





## Emissions from diesel engines using fatty acid methyl esters from different vegetable oils as blends and pure fuel

O Schröder<sup>1</sup>, A Munack<sup>1</sup>, J Schaak<sup>1</sup>, C Pabst<sup>1</sup>, L Schmidt<sup>1</sup>, J Bünger<sup>2</sup> and J Krahl<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering, vTI, Bundesallee 50, D-38116 Braunschweig, Germany

<sup>2</sup>Institute for Prevention and Occupational Medicine, Institute of the Ruhr-Universität Bochum, Bürkle-de-la-Camp-Platz 1, D- 44789 Bochum, Germany

<sup>3</sup>Coburg University of Applied Sciences and Arts, Friedrich-Streib-Str. 2, D-96450 Coburg, Germany

E-mail: olaf.schroeder@vti.bund.de

**Abstract.** Biodiesel is used as a neat fuel as well as in blends with mineral diesel fuel. Because of the limited availability of fossil resources, an increase of biogenic compounds in fuels is desired. To achieve this goal, next to rapeseed oil, other sustainably produced vegetable oils can be used as raw materials. These raw materials influence the fuel properties as well as the emissions. To investigate the environmental impact of the exhaust gas, it is necessary to determine regulated and non-regulated exhaust gas components. In detail, emissions of aldehydes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), as well as mutagenicity in the Ames test are of special interest. In this paper emission measurements on a Euro III engine OM 906 of Mercedes-Benz are presented. As fuel vegetable oil methyl esters from various sources and reference diesel fuel were used as well as blends of the vegetable oil methyl esters with diesel fuel. PAH were sampled according to VDI Guideline 3872. The sampling procedure of carbonyls was accomplished using DNPH cartridges coupled with potassium iodide cartridges. The carbon monoxide and hydrocarbon emissions of the tested methyl esters show advantages over DF. The particle mass emissions of methyl esters were likewise lower than those of DF, only linseed oil methyl ester showed higher particle mass emissions. A disadvantage is the use of biodiesel with respect to emissions of nitrogen oxides. They increased depending on the type of methyl ester by 10% to 30%. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the results of mutagenicity tests correlate with those of the PM measurements, at which for palm oil methyl ester next to coconut oil methyl ester the lowest emissions were detected. From these results one can formulate a clear link between the iodine number of the ester and the emission behaviour. For blends of biodiesel and diesel fuel, emissions changed linearly with the proportion of biodiesel. However, especially in the non-regulated exhaust gas components, some deviations from this linear trend were detected.

### 1. Introduction

Biodiesel (in Germany usually rapeseed oil methyl ester, RME) is used as a neat fuel as well as in blends with mineral diesel fuel (DF). Thus, in 2008 in Germany a total of about 2.7 million tons (about 3.1 billion litres) of biodiesel were sold, of which 41 percent was used as a neat fuel and 59 percent in



blends. Since then, because of the tax regulations, the proportion of neat fuel in the total biodiesel sales fell to below 10%. Currently, a maximum of 7 percent biodiesel in diesel fuel is allowed (B7-Blend). The quality requirements for B7 are described in DIN 51628. Because of the limited availability of fossil resources, an increase of biogenic compounds in fuels is desired. To achieve this goal, next to rapeseed oil, other sustainably produced vegetable oils can be used as raw materials. These raw materials influence the fuel properties as well as the emissions. In blends, the emissions are not necessarily a reflection of the percentage emissions of the underlying pure fuels.

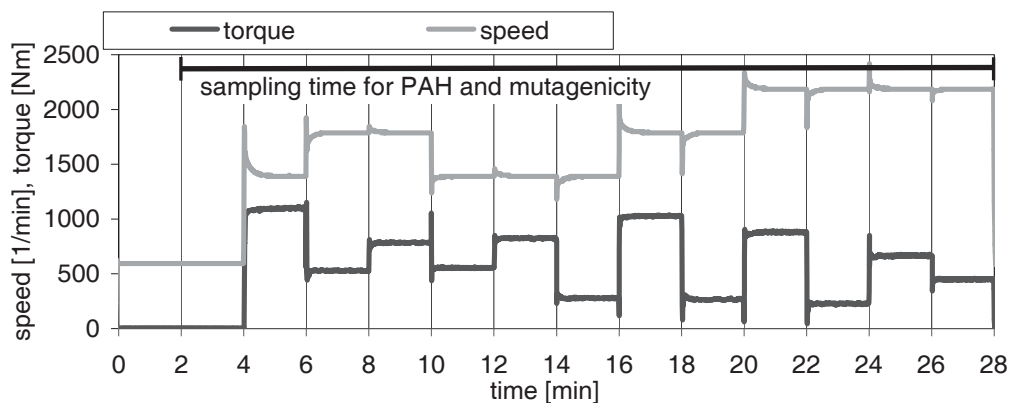
To investigate the environmental impact of the exhaust gas, it is necessary to determine next to the regulated exhaust gas components (nitrogen oxides, particulate matter, carbon monoxide and hydrocarbons) further non-regulated components. In detail, emissions of aldehydes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), as well as mutagenicity in the Ames test are of special interest. These emissions can not be derived from the regulated components.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Engine and Test Cycle

Engine tests were carried out at the emission test stand of the Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering at the Johann Heinrich von Thünen-Institut in Braunschweig. Emission tests were achieved, using a six-cylinder (6370 cm<sup>3</sup>) Mercedes-Benz engine OM 906 LA with turbocharger and intercooler. The engine has a rated power of 205 kW and a maximum torque of 1100 Nm at 1300 min<sup>-1</sup>. It is certified to the Euro III exhaust gas standard.

Exact engine load during test runs was accomplished by crank shaft coupling to a Froude Consine eddy-current brake. Engine test runs were in accordance with the guideline 2005/55/EG of the European Union in the European Stationary Cycle (ESC). This cycle starts with 4 minutes of idle, followed by 12 modes of 2 minutes duration each. Figure 1 shows the courses of speed and torque of the ESC test.



**Figure 1.** Speed and torque during the 13-mode ESC test.

Sampling of the limited compounds, aldehydes, and particle size distribution was achieved during the last minute of each mode of the ESC test. In contrast, the sampling of the material to determine PAH emissions and mutagenic effects was started after two minutes and was running continuously with a constant volume flow of 25 L/min till the end of the ESC cycle after 28 minutes. Due to this sampling procedure, also transient parts of the test were sampled and the weighting of the modes was moved to idle and light load modes (figure 1).

## 2.2. Fuels

Diesel fuel and 5 fatty acid methyl esters (FAME) were used. Their physicochemical properties are listed in table 1. The reference DF corresponded to the fuel standard DIN EN 590. The methyl esters originated from coconut oil, palm oil, rapeseed oil, soy bean oil, and linseed oil. They differed in the iodine number and the cold filter plugging point. The iodine number ranged from 26 g iodine/100 g for coconut oil methyl ester to 175 g iodine/100 g for linseed oil methyl ester. The range of the CFPP was from +1 °C (PME) to -17 °C (RME). The predominant chain length of the fatty acids was C18 for RME, SME, and LME. PME had a high amount of C16 chains, CME of C12.

RME met the DIN EN 14214 for biodiesel. CME had a lower viscosity (2.86 mm<sup>2</sup>/s) and a higher sulphur content (21 ppm) than required by the norm. Also the acid number of CME and PME (0.56 and 0.79 mg KOH/g) exceeded the limit of the norm. The iodine number of SME (129 g iodine/100 g) and LME (175 g iodine/100 g) and the oxidation stability of these esters didn't meet the norm, too.

**Table 1.** Physico-chemical properties of the fuels.

	Limits		RME	LME	SME	PME	CME	Limits		DF
	min.	max.						min.	max.	
Density (15°C) [g/L]	875	900	883	890.6	886.4	876.6	872.9	820	845	833.8
Kin. viscosity (40°C) [mm <sup>2</sup> /s]	3.5	5.0	4.42	3.378	4.297	4.678	2.86	2	4.5	3.20
Flashpoint [°C]	120	-	176	186.5	168	162	124	55	-	75
C.F.P.P. [°C]	-	0/-10/ -20	-21	-8	-7	+1	-10	-	0/-10/ -20	-27
Total sulphur [mg/kg]	-	10.0	1.5	1.1	1.7	<1	21	-	10	<1
Ash content [w/w %]	-	0.02	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	0.01	0.001
Carbon residue [w/w %]	-	0.3	0.06	0.05	0.19	0.15	<0.01	-	0.30	0.01
Cetane number [-]	51		51.3	48.8	51.1	65.9	59.9	49		53.2
Water content [mg/kg]	-	500	146	126	521	420	298	-	200	20
Copper corrosion [-]	-	1	1	1	1	1	1	-	1	1
Acid number [mg KOH/g]	-	0.5	0.04	0.066	0.135	0.793	0.557	-	-	-
Iodine number [g /100 g]	-	120	114	175	129	64	26	-	-	-
Polycyclics [w/w %]	-	-	-	-	-	-	-	4.3	-	4.4

## 2.3. Analytical Methods for Exhaust Gas Components

Hydrocarbons (HC) were determined with a gas analyzer RS 55-T (Ratfish, Poing, Germany), (FID). Carbon monoxide (CO) was measured by means of an analyzer BA 5000 (Bühler, Reute, Germany). Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) were analyzed with a CLD 700 EL ht chemical luminescence detector (Eco Physics, Munich, Germany).

Particulate matter (PM) was measured by use of a part-stream dilution tunnel. A dilution factor of about 10 was applied for determination. Dilution factors were calculated from separate recordings of CO<sub>2</sub> contents in fresh air and diluted exhaust gas. Particle mass was determined gravimetrically after sampling on teflon-coated glass fiber filters (T60A20, Pallflex, diam. 70 mm, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA), with sampling intervals according to individual weighting factors of each engine mode. Weights of fresh and sampled filters were determined to an accuracy of +/- 1 µg by means of a microbalance M5P (Sartorius, Göttingen, Germany) always preceded by at least 24 h of conditioning in a climate chamber held at 22 °C and 45% relative humidity.

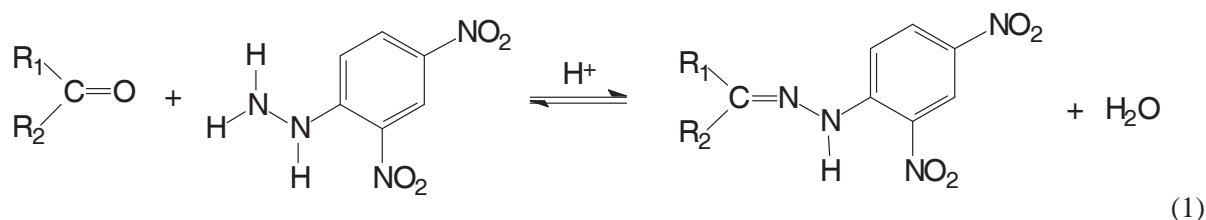
For the determination of mutagenic effects and PAH, particulate matter was collected from the undiluted exhaust stream onto a glass fiber filter coated with PTFE (Teflon) (T60A20, Pallflex Products Corp., Putnam, CT, USA). According to VDI-guideline 3872 part 1 the exhaust gas phase was cooled using an intensive cooler (Schott, Mainz, Germany) and condensates were collected separately. Further condensed compounds were desorbed from the cooler with 100 mL methanol and added to the condensates. Each fuel was tested three times. The filters were conditioned (22 °C, rel. humidity 45%), weighed before and after sampling to determine the total particulate matter, and stored at -18 °C.

To determine the mutagenicity, extraction of the soluble organic fraction (SOF) from the filters was performed with 150 mL dichloromethane in a Soxhlet apparatus (Brand, Wertheim, Germany) for 12 h in the dark (cycle time 20 min). The extracts as well as the condensates were concentrated by rotary evaporation and dried under a stream of nitrogen. They were redissolved in 4 mL dimethyl sulfoxide immediately before use.

Filters and condensates of PAH samples were extracted with toluene. The amount of PAH in the extracts was determined with HPLC after enrichment with donor-acceptor complex chromatography (DACC) <sup>[1]</sup>.

#### 2.4. Determination of aldehydes

To determine aldehydes from exhaust gas the DNPH method was used. In this method 2,4-dinitrophenylhydrazine reacts with the aldehydes to the corresponding hydrazones (1). These hydrazones were detected and quantified by HPLC <sup>[3]</sup>.



R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> = H or hydrocarbon chain

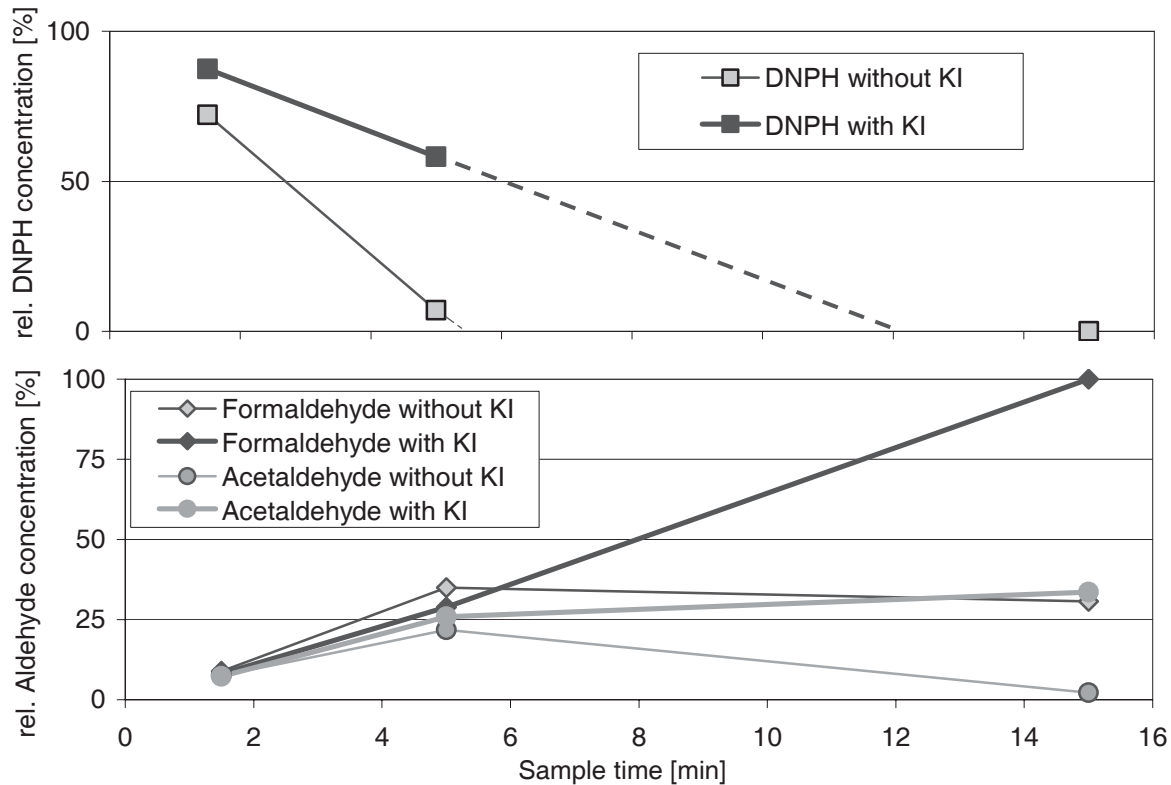
For sampling the aldehydes DNPH-Silica cartridges (Waters, Milford, USA) were used. These cartridges consist of silica coated, acidified DNPH (particle size between 0.5 to 1.0 mm). A sample flow of 0.5 L/min of raw exhaust gas was led over the cartridges, after cooling the exhaust gas to approximately 60 °C. The sampling time at the end of each load mode of the ESC test was calculated from flow rate of the exhaust gas and the weighting factor of each load mode.

After the test, the cartridges were washed with acetonitrile in a 2 mL volumetric flask. The flow rate was lower than 3 mL/min.

In first tests all DNPH was consumed and only a small amount of hydrazones was detectable by HPLC. The reason for the loss can be the reaction of nitrogen dioxide with DNPH <sup>[2]</sup>. This reaction can also be used to detect the nitrogen dioxide concentration in the exhaust gas quantitatively <sup>[4]</sup>. At too high concentration of nitrogen oxide in a DNPH solution, however, the freshly formed hydrazones can decompose. To avoid this undesired reaction, a potassium iodide cartridge was placed before the DNPH cartridge. So the nitrogen dioxide is reduced by potassium iodide and cannot interfere with DNPH or hydrazones anymore.

A closer look at different sampling times at constant engine load indicates that the loss of DNPH is primarily responsible for the low aldehyde values (figure 2). With DNPH overshoot nitrogen dioxides from the exhaust gas react with DNPH first. If all DNPH is spent, freshly formed hydrazones react with nitrogen dioxide. At 1.5 and 5 minutes DNPH is still available. The concentrations of formaldehyde and acetaldehyde are comparable with and without KI cartridge - even at 5 minutes, when all DNPH is nearly consumed. At 15 minutes all DNPH is consumed without KI cartridge. The

significant impact of the KI cartridge becomes clear: With KI cartridge formaldehyde shows a constant increase. However, at the end the acetaldehyde gradient was lower than expected.



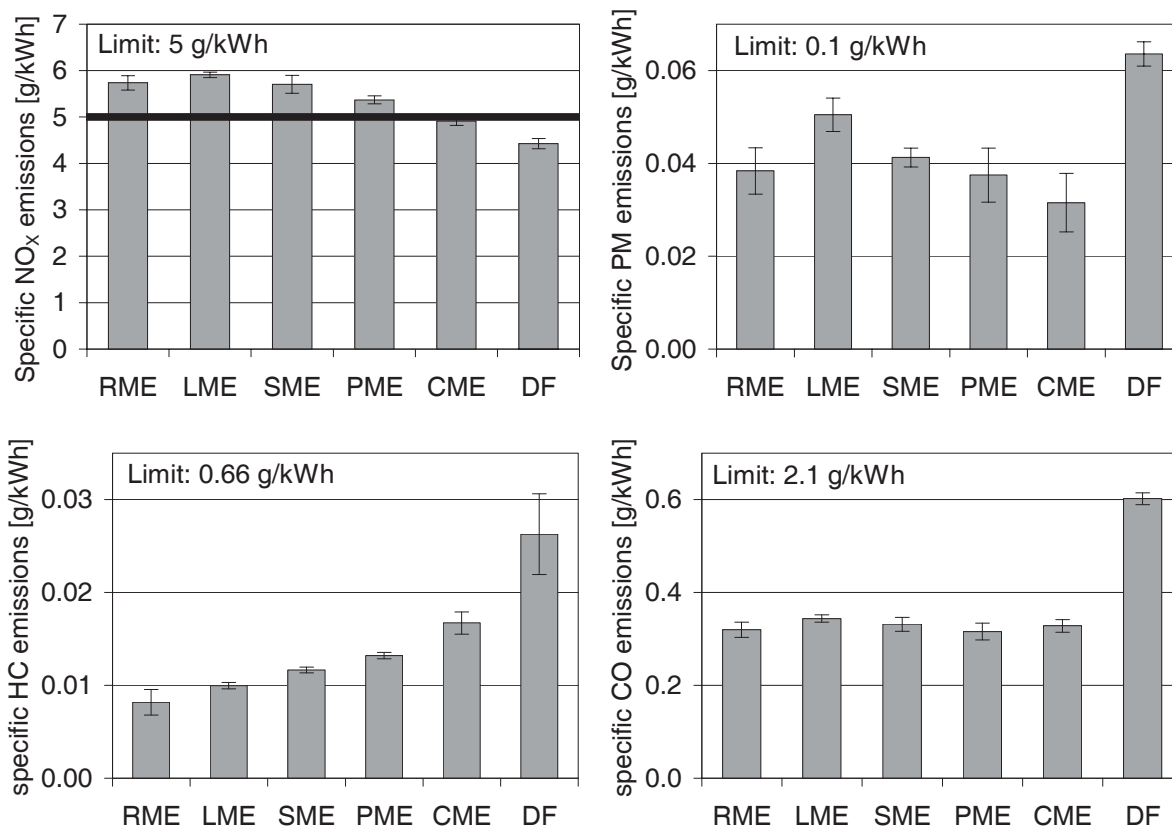
**Figure 2.** Relative DNPH concentration (upper part) and relative formaldehyde and acetaldehyde concentrations (lower part) with and without KI cartridge at different sampling times.

### 3. Results

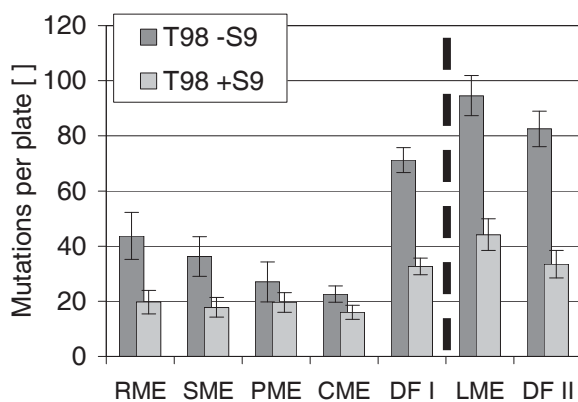
The carbon monoxide and hydrocarbon emissions of the tested methyl esters show advantages over DF. While the carbon monoxide emissions of the tested methyl esters show no differences, the hydrocarbon emissions of CME shows the highest value, LME and RME lowest emissions. This result corresponds to the chain length of the fatty acid methyl esters. The particle mass emissions of methyl esters were likewise lower than those of DF. Linseed oil methyl ester showed the highest particle mass emissions of the methyl esters (figure 3).

The emissions of nitrogen oxides increased using FAME instead of diesel fuel. With exception of coconut oil methyl ester, all other methyl esters exceeded the Euro III limit of 5 g/kWh. Linseed oil methyl ester showed the highest emissions. For coconut oil methyl ester and palm oil methyl ester the increase was more moderate (figure 3).

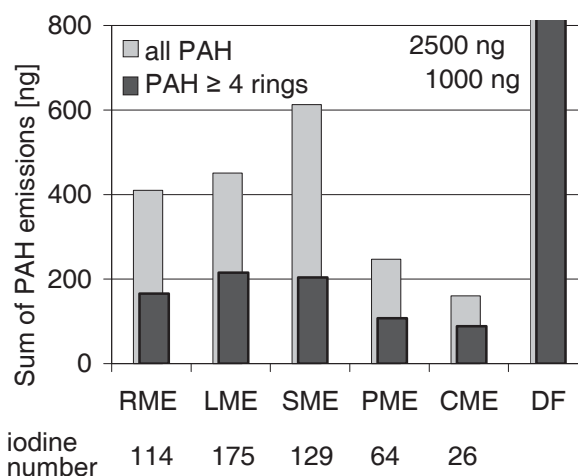




**Figure 3.** Regulated emissions of the Mercedes OM 906 engine and Euro III limits, ESC test.



**Figure 4.** Means and standard deviations of triplicate mutagenicity tests of DF and methyl esters using tester strain TA98 with (+S9) and without (-S9) metabolic activation by rat liver enzymes; OM 906, ESC.



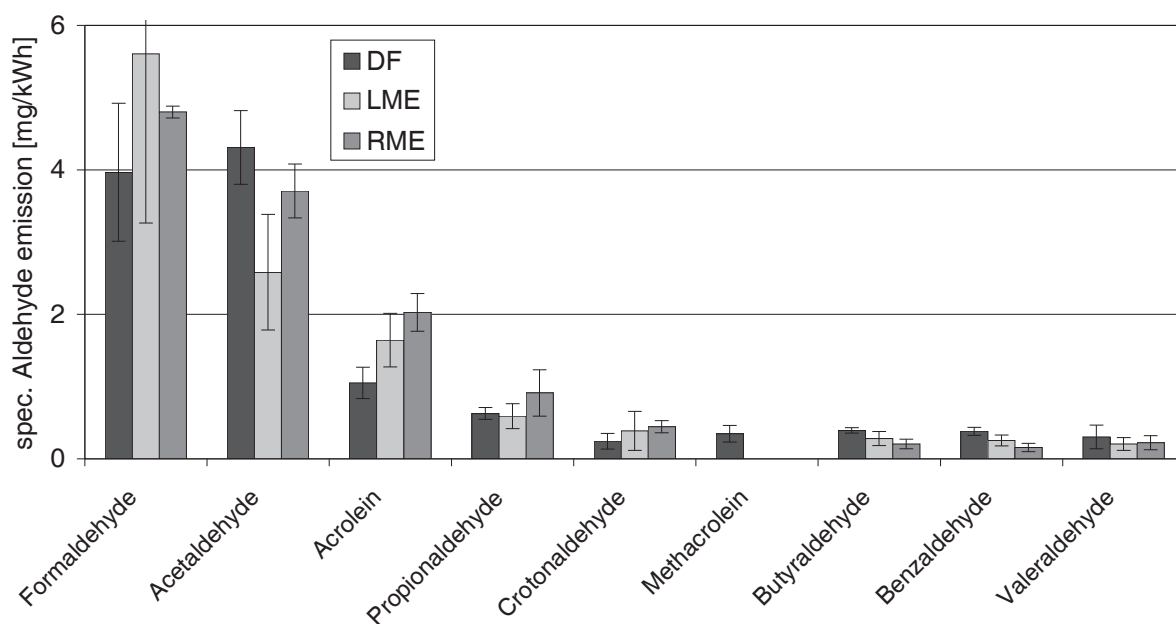
**Figure 5.** Sum of all PAH emissions and PAH with four or more rings of DF and methyl esters, OM 906, ESC and iodine number of the methyl esters.

To test the mutagenic potential of the fuels, two Ames-tests were performed. As the biological fitness of the Salmonella bacteria can differ from test to test, in both tests diesel fuel was used as reference. In the first test RME, SME, PME, and CME were compared to diesel fuel. All methyl esters

of the first test showed a lower mutagenic response than diesel fuel. Coconut oil methyl ester had the lowest mutagenicity of the esters. In the second test LME and diesel fuel were tested. In this test the mutagenic effect of LME exceeded the effect of diesel fuel by 80% (figure 4).

The sampling of PAH was identical to that one applied for sampling for mutagenicity testing. Diesel fuel emitted more than five times more PAH than the methyl esters. From the methyl esters SME emitted most PAH. RME and LME emitted two-thirds, PME and CME only one-third of the PAH amount from SME. If PAH with four or more rings were considered, LME had the highest emissions. These emissions decreased sequentially for SME, RME, PME, and CME. This series corresponds nicely to the iodine number (figure 5).

Aldehyde emissions of diesel fuel, linseed oil methyl ester and rape seed oil methyl ester are presented in figure 6. Formaldehyde and acetaldehyde contribute 85% to the total aldehyde emissions. Only acetaldehyde, butyraldehyde, and benzaldehyde were less emitted using methyl esters. But due to the high impact of formaldehyde to total emissions no advantage for any of the biofuels was found. Discordant results were reported by several authors<sup>[5],[6],[7]</sup>, who found an increase of aldehydes emissions using fatty acid methyl esters. On the other hand, Sharp et al.<sup>[8]</sup> found a substantial reduction in aldehyde emissions with SME.

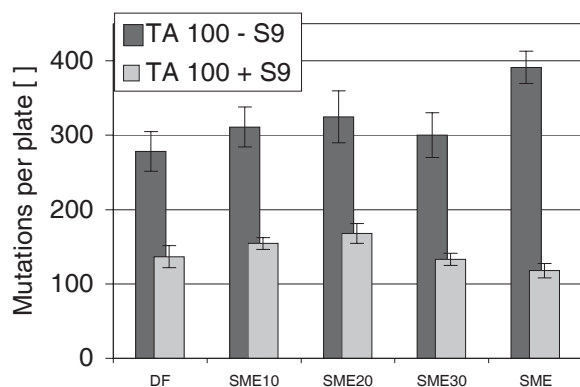


**Figure 6.** Aldehyde emissions of the Mercedes OM 906 engine, ESC test.

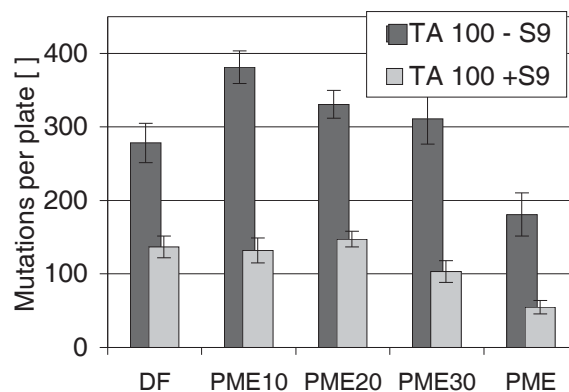
If fatty acid methyl esters were blended to diesel fuel, most of the emissions of the blend changed linearly with the ester content. However, some emissions showed a non-linear trend. It was found that RME blended to diesel fuel had a maximum of the mutagenic effect at 20% RME<sup>[9]</sup>. This effect was not found by blending SME to diesel fuel (figure 7). Only a small non significant local maximum was detected at 20% SME. In this test the exhaust from pure SME showed the highest mutagenic potential Using PME, a maximum of mutagenicity was found at 10% of methyl ester (figure 8). A maximum of PAH emissions was found for a 10% blend with PME by Lin at al.<sup>[10]</sup>, too.

Fang and McCormick<sup>[11]</sup> found a maximum of deposits in 20% blends that could be oligomers from biodiesel. These deposits can be re-dissolved in blends with a higher percentage of biodiesel. It can be assumed that these biodiesel oligomers may have a higher boiling point than biodiesel or may even boil under decomposition like neat vegetable oil. According to the hypotheses regarding the high

mutagenicity of neat vegetable oil<sup>[12]</sup>, possibly B20 exhaust could be more mutagenic because of a maximum of insoluble oligomer formation leading to a maximum of pyrolysis products in the exhaust.



**Figure 7.** Means and standard deviations of triplicate mutagenicity tests of 10%, 20%, and 30% blends of SME using tester strain TA100 with (+S9) and without (-S9) metabolic activation by rat liver enzymes, OM 906, ESC.



**Figure 8.** Means and standard deviations of triplicate mutagenicity tests of 10%, 20%, and 30% blends of PME using tester strain TA100 with (+S9) and without (-S9) metabolic activation by rat liver enzymes, OM 906, ESC.

#### 4. Conclusion

Regulated and non regulated emissions of a Euro III diesel engine OM 906 were measured. As fuel vegetable oil methyl esters from various sources (rapeseed oil, soybean oil, palm oil, coconut oil and linseed oil) and reference diesel fuel were used as well as blends of the vegetable oil methyl esters with diesel fuel.

The carbon monoxide and hydrocarbon emissions of the tested methyl esters show advantages versus DF. The particle mass emissions of methyl esters were likewise lower than those of DF, only linseed oil methyl ester showed higher particle mass emissions. A disadvantage of all tested biodiesel fuels was the increase of nitrogen oxides. This varied depending on the methyl ester from 10% to 30%.


Aldehyde emissions were tested for rapeseed oil methyl ester, linseed oil methyl ester, and diesel fuel. To optimize the analytical procedure and to avoid measuring errors, potassium iodide cartridges were used during the sampling to suppress the side reaction from nitrogen oxides. The aldehyde emissions didn't vary significantly between all fuels.

The Ames tests showed the lowest mutagenicity for palm oil methyl ester next to coconut oil methyl ester. The low numbers of double bounds, which are indicated by the low iodine numbers of these esters, seem to be responsible for this result.

For blends of biodiesel and diesel fuel, emissions changed linearly with the biodiesel percentage. However, especially for non-regulated emissions, some deviations from this linear trend were detected. For PME blends a maximum of mutagenicity in the range of B10 was observed.

#### References

- [1] Munack A, Pabst C, Ruschel Y, Schaak J, Schmidt L, Schröder O, Bünger J and Krahl J 2011 *Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends* (Braunschweig, Germany: vTI) Final Report, Johann Heinrich von Thünen-Institut 114p
- [2] Karst U, Binding N, Cammann K and Witting U 1993 Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent *Fresenius J Anal Chem* **345** 48–52

- 
- [3] Pötter W, Lamotte S, Engelhardt H and Karst U 1997 A non-porous silica for ultrafast reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of aldehyde and ketone 2,4-dinitrophenylhydrazones *Journal of Chromatography A* **786** 47–55
- [4] Grömping AHJ, Karst U and Cammann K 1993 Development of a method for simultaneous determinations of nitrogen oxides, aldehydes and ketones in air samples *Journal of Chromatography A* **653** 341–7
- [5] He C, Ge Y, Tan J, You K, Han X, Wang J, You Q and Shah AN 2009 Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel *Atmos. Env.* **43** 3657–61
- [6] Fontaras G, Karavalakis G, Kousoulidou M, Tzamkiozis T, Ntziachristos L, Bakeas E, Stournas S and Samaras Z 2009 Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles *Fuel* **88** 1608–17
- [7] Yuan CS, Lin YC, Tsai CH, Wu CC and Lin YS 2009 Reducing carbonyl emissions from a heavy-duty diesel engine at US transient cycle test by use of paraffinic/biodiesel blends *Atmos. Env.* **43** 6175–81
- [8] Sharp C, Howell S and Jobe J 2000. The effect of biodiesel fuel on transient emissions from modern diesel engines, Part II:unregulated emissions and chemical characterization. *SAE Technical Paper* 2000-01-1968.
- [9] Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O and Bünger J 2008 Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. *SAE Technical Paper* 2008-01-2508
- [10] Lin Y-C, Tsai C-H, Yang C-R, Wu CHJ, Wu T-Y and Chang-Chien G-P 2008 Effects on aerosol size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from the heavy-duty diesel generator fueled with feedstock palm-biodiesel blends *Atmos. Env.* **42** 6679–88
- [11] Fang HL and McCormick RL 2006 Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways *SAE Technical Paper* 2006-01-3300
- [12] Krahl J, Knothe G, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Westphal GA and Bünger J 2009 Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels *Fuel* **88** 1064–69





