

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 2

Jürgen Krahl, Anja Zimon, Olaf Schröder, Barbara Fey, Dieter Bockey

Diesel regenerativ

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



Cuvillier Verlag Göttingen



iesel regenerativ



Abschlussbericht zum Projekt



diesel regenerativ

Projektleiter: Prof. Dr. Jürgen Krahl (TAC)

Wissenschaftliche Bearbeiter:

Anja Zimon (TAC)
Olaf Schröder (vTI)
Barbara Fey (vTI)
Dieter Bockey (UFOP)

Beteiligte Projektpartner:

AUDI AG
Hochschule Coburg – Prof. Dr. Jürgen Krahl
OMV Deutschland GmbH – Wilhelm Lang
Neste Oil – Heli Salmenpohja / Sebastian Dörr
Volkswagen AG
Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) – Dieter Bockey
Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) – Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Laufzeit: 01.07.2010 – 31.08.2011



Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Gesundheit



Dieses Projekt wird von der Europäischen Union aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung und vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit kofinanziert.



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012

978-3-95404-174-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-174-9



Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzfassung	7
2.	Aufgabenbeschreibung	9
3.	Umfassende Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur	11
4.	Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden	17
5.	Planung und Ablauf der Arbeiten.....	18
6.	Zusammenstellung der Gesamtproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellung	20
7.	Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden	21
7.1	Limitierte Abgaskomponenten	22
7.2	Bestimmung der Aldehyde.....	24
7.3	Bestimmung der PAK	26
7.4	Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung	30
8.	Während der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	35
9.	Ausführliche Zusammenfassung	38
9.1	Kraftstoffanalysen	39
9.2	Limitierte Abgaskomponenten	41
9.3	Kraftstoffverbrauch.....	44
9.4	Ölanalysen.....	46
9.5	Aldehydmessungen.....	47
9.6	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	49
9.7	Partikelanzahl.....	51
9.8	Partikelanzahlverteilung	56
10.	Resümee.....	58
11.	Anhang	65
11.1	Fahrstrecken der Fahrzeuge im Vergleich.....	65
11.2	Kraftstoffanalysen	66
11.3	Limitierte Abgaskomponenten	68
11.4	Kraftstoffverbrauch.....	71
11.5	Motorölanalysen	74
11.6	Signalverläufe der Startmessung mittels CPC für alle Start-Messungen	79



1. Kurzfassung

Im Bereich des Kraftstoffdesigns gibt es derzeit zwei maßgebliche Aspekte, die die Kraftstoffforschung deutlich beeinflussen.

Einerseits strebt die Europäische Union mit ihrer Klimapolitik die Verminderung des Ausstoßes von Treibhausgasen an. Nach der Zielvereinbarung des Kyoto-Protokolls soll der CO₂-Ausstoß europaweit bis zum Jahr 2012 um acht Prozent gegenüber 1990 gesenkt werden (EurActiv, 2010). Auf diesem Protokoll beruht der Ratsbeschluss von 2007 zur Klimaschutzpolitik, der eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen von 20 % und zugleich einen Anstieg des Anteils an erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch auf 20 % bis zum Jahr 2020 vorsieht. Die 2009 in Kraft getretene europäische Richtlinie 2009/28/EG zur Einhaltung der Treibhausgasemissionen (Renewable Energy Directive; RED) fußt auf dem Ratsbeschluss und hat als Ziel den Anstieg auf 10 % für Energie aus erneuerbaren Quellen im Verkehrssektor bis zum Jahr 2020.

Andererseits stellt die Endlichkeit des weltweit bedeutendsten Energieträgers Erdöl eine globale Herausforderung dar. Nach den Ölkrisen der 1970er Jahre wurde verstärkt nach alternativen Kraftstoffen gesucht. Durch den technologischen Fortschritt nehmen die Erdölreserven zwar langsamer ab als zunächst angenommen, jedoch muss beachtet werden, dass die Ressourcen dennoch erschöpflich sind (GreenGear, 2011).

Unter der Vielzahl der möglichen Biokraftstoffe stellt mit Wasserstoff behandeltes Pflanzenöl (Hydrotreated vegetable oil – HVO) einen Weg dar, Dieselmotor teilweise zu ersetzen. Im vorliegend vorgestellten Projekt wurde HVO mit einer Biodieselbeimischung in Höhe von 2 bzw. 7% in zwei unterschiedlichen Fahrzeugflotten eingesetzt. Das verwendete HVO und der Biodiesel wurden aus heimischem Rapsöl hergestellt. Beide Kraftstoffe firmieren unter der Bezeichnung „Diesel regenerativ“.

Im Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit wurden vier Fahrzeuge mit 2%-iger Biodieselbeimischung im HVO betrieben (HVOB2). An der Hochschule Coburg liefen sieben Fahrzeuge mit HVOB7. Insgesamt legten die Fahrzeuge beider Flotten ohne kraftstoffbedingte Fahrerbeanstandungen über ein Jahr hinweg 207.677 Kilometer zurück.

Im Einzelnen dienten PKW der Abgasklassen Euro 3 bis Euro 6 als Versuchsträger, die zuvor jeweils unterschiedlich lange mit fossilem Dieselmotor betrieben worden sind. Alle Fahrzeuge wurden zu Beginn und am Ende der Projektlaufzeit auf limitierte Emissionen geprüft. Die aufwendigere Bestimmung der nicht limitierten Emissionen wurde lediglich an drei Fahrzeugen der Emissionsklassen Euro 3, Euro 5 und Euro 6 durchgeführt. Bei allen Fahrzeugen wurden über die Versuchslaufzeit Motorölproben entnommen und analysiert.

In Summe wurden für „Diesel regenerativ“ im Vergleich zu fossilem Dieselmotor (DK) Emissionsminderungen für Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und die Partikelmasse festgestellt. Die Stickoxidwerte waren jedoch für „Diesel regenerativ“ leicht erhöht. Dieser Anstieg war bisher nur bedingt durch paraffinische Kraftstoffabgase, wie z.B. GTL, in der Literatur bekannt. Vielmehr wurden für Nutzfahrzeuge Stickoxidabsenkungen bei reinem HVO versus DK publiziert. Alle Testfahrzeuge genügten im Betrieb mit „Diesel regenerativ“ und Dieselmotor den jeweiligen Emissionsanforderungen. Die Emissionen waren für Dieselmotor und für „Diesel regenerativ“ im zu erwartenden Rahmen.

Aufgrund der geringeren Energiedichte von „Diesel regenerativ“ im Vergleich zu DK stieg der Kraftstoffverbrauch der Flottenfahrzeuge um ca. 4 % an. Trotz höherem Kraftstoffverbrauch sind die CO₂-

Emissionen bei „*Diesel regenerativ*“ aus dem Auspuff (d.h. ohne CO₂-Einsparungen bei der Kraftstoffherstellung) um ungefähr 3 % geringer als bei fossilem Dieselkraftstoff.

„*Diesel regenerativ*“ zeigte eine deutliche Absenkung der Aldehydemissionen, wohingegen sich die Abgaswerte für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bei beiden Kraftstoffen kaum signifikant unterschieden. Mit Blick auf das aus den PAK-Werten abgeleitete Wirkpotenzial zeigten sich für „*Diesel regenerativ*“ keine eindeutigen Trends.

Die Partikelgrößenverteilung wurde durch „*Diesel regenerativ*“ nicht maßgeblich beeinflusst. Die Partikelanzahl nahm mit HVOB7 beim Euro 3- und Euro 6-Fahrzeug deutlich ab. Dagegen stieg sie beim Euro 5-Fahrzeug im Rahmen der Messgenauigkeit an. Es war im Projektrahmen nicht möglich, die Ursache dafür zu bestimmen.

Grundsätzlich ist jedoch zu beachten, dass sich für das Euro 5- und das Euro 6-Fahrzeug, die beide mit einem Dieselpartikelfilter ausgerüstet waren, das Messsignal über weite Strecken des Testzykluses kaum vom Untergrundsignal vor Beginn der Messungen unterschieden hat und zudem unterhalb des kalibrierten Bereiches lag.

Besondere Betonung muss der Tatbestand finden, dass im vorliegend vorgestellten Projekt Fahrzeuge verschiedener Emissionsklassen im Betrieb mit Dieselkraftstoff und „*Diesel regenerativ*“ (HVOB2 und HVOB7) untersucht wurden. Dabei wurden relative abgasseitige Trends für den Kraftstoffvergleich von DK mit „*Diesel regenerativ*“ ermittelt. Aus den Ergebnissen gleichzeitig auch Unterschiede zwischen den Fahrzeuggenerationen abzuleiten, ist aufgrund der Datenbasis und des Versuchsansatzes unzulässig.

Für zukünftige Bestrebungen, den Biogenitätsgehalt im Dieselkraftstoffs zu erhöhen, sollten im PKW-Segment – ausgehend von der maximalen Biodieselbeimischung in Höhe von 7% – die HVO- und DK-Anteile sowohl nach wirtschaftlichen, ökologischen und technischen Gesichtspunkten ausgewählt werden. Es sollte ein für alle Motorengenerationen tauglicher Kraftstoff gefunden werden, der innerhalb der geltenden Kraftstoffnorm Emissions- und Wirkungsvorteile zeigt und daher in Bereichen mit hoher Luftbelastung angeboten werden kann.

Das Projekt „*Diesel regenerativ*“ hat zusammenfassend gezeigt, dass Emissionsvorteile durch die Mischung aus HVO und Biodiesel zu erreichen sind. Andererseits wurde aufgezeigt, dass es z.B. bei den Stickoxiden noch Optimierungsbedarf gibt, an dessen Erreichung zukünftig zu arbeiten ist. Ein Weg zu diesem Ziel kann die on-board Kraftstofferkennung im Fahrzeug sein, die zu einer elektronischen Verbrennungsoptimierung führen muss.

Ein grundlegendes Ergebnis des Projektes ist – eingeschränkt durch die überschaubare Größe der Fahrzeugflotte – die sich andeutende Kompatibilität von „*Diesel regenerativ*“ mit unterschiedlichen Motorengenerationen.

2. Aufgabenbeschreibung

Wissenschaftliches Ziel des Projektes „*Diesel regenerativ*“ war es, einen neuen Kraftstoff unter Realbedingungen in einem Flottenversuch zu testen. Der Testkraftstoff setzte sich zusammen aus einem Biokraftstoff der 1. Generation (Biodiesel – Rapsölmethylester – RME) und einem weiterentwickelten Biokraftstoff, bestehend aus hydriertem Pflanzenöl (Hydrotreated vegetable oil – HVO). Als Pflanzenölrrohstoff diente Rapsöl aus heimischem Anbau, der in der Ölmühle in Rostock gepresst wurde. Im Projekt wurden zwei unterschiedliche Mischungen (Blends) untersucht. Um die aktuelle maximale Biodieselbeimischung in Deutschland mit 7 % Biodieselanteil im Dieselmotorkraftstoff nachzubilden, wurde zum einen ein Blend aus 93 % HVO und 7 % Biodiesel (HVOB7) erstellt. Zum anderen wurde ein Blend aus 98 % HVO und 2 % Biodiesel (HVOB2) hergestellt. Da HVO aus langkettigen unpolaren Molekülen besteht, war zu erwarten, dass eine ausreichende Schmierfähigkeit nicht mehr gegeben war. Biodiesel besitzt meist polare Moleküle, welche durch elektrostatische Adsorptionskräfte vom Metall angezogen werden. Es entsteht so die Funktion eines Verschleißminderers. Somit erfolgte durch die Beimischung von 2 % RME die Sicherstellung einer ausreichenden Schmierfähigkeit.

Im Rahmen des Projektes sollte geklärt werden, ob HVO-Biodiesel-Blends sowohl fahrzeugtauglich sind, als auch zu niedrigeren Emissionen, insbesondere hinsichtlich Stickdioxiden und Partikel führen. Es kamen zwei Fahrzeugflotten zum Einsatz, wobei die eine an der Hochschule in Coburg (7 % Biodiesel) und die andere am Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit (StMUG) (2 % Biodiesel) gefahren wurden. Im Projekt wurden bislang 207.677 Kilometer gefahren. Getestet wurden PKW verschiedener Emissionsklassen (Euro 3 bis Euro 6) auf limitierte und nicht limitierte Abgaskomponenten. Darüber hinaus wurden regelmäßig Motorölanalysen durchgeführt. Die im Versuch eingesetzten Fahrzeuge sind in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Eckdaten der Flottenfahrzeuge

HVOB7		Coburg							
Kennzeichen	Autotypen	Abgasklasse	Motorisierung	KW	Einspritz-technik	Getriebe	km-Stand Beginn	km-Stand Ende	gefahrte km im Projekt
CO-KK 93	Audi A 4 Avant quattro	Euro 3	2,5 L Diesel	132	VEP	Automatik	161.000	181.154	13.652
CO- HS 82	VW-Multivan T5	Euro 4	2,5 L Diesel	96	PD	6-Gang	65.000	96.274	11.547
ER-C 4174	Skoda Octavia	Euro 4	1,9 L Diesel	74	PD	5-Gang	92.000	130.911	32.480
WOB-VC 400	VW Golf VI	Euro 5	2,0 L Diesel	103	CR	6-Gang-DSG	11.810	26.569	15.182
WOB-VB 984	VW Golf VI	Euro 5	2,0 L Diesel	103	CR	6-Gang	11.811	33.790	19.308
WOB-VA 765	VW Passat B6 Blue TDI	Euro 6	2,0 L Diesel	105	CR	6-Gang-DSG	77.642	91.176	13.453
WOB-VC 144	VW Passat B6 Blue TDI	Euro 6	2,0 L Diesel	105	CR	6-Gang	89.572	108.145	18.935

HVOB2		München							
Kennzeichen	Autotypen	Abgasklasse	Motorisierung	KW	Einspritz-technik	Getriebe	km-Stand Beginn	km-Stand Ende	gefahrte km im Projekt
M-XY 9055	Audi A 6	Euro 5	2,7 TDi	140	CR	Automatik	17.170	42.377	25.207
M-PT 7043	Audi A 6	Euro 5	2,7 TDi	140	CR	Automatik	23.128	61.626	27.494
M-CH 7956	Audi A 6	Euro 5	2,7 TDi	140	CR	Automatik	16.251	50.211	24.066
BYL 12 - 17	Audi A 3	Euro 4	1,9 TDI	77	CR	Schaltung	27.630	36.835	6.353

VEP = Verteilereinspritzpumpe

PD = Pumpe-Düse-System

CR = Common Rail

Die Fahrzeuge des VW-Konzerns decken einen weiten Bereich an unterschiedlichen Motorkonzepten (hinsichtlich Zylinderzahl, Einspritztechnik sowie Abgasnachbehandlung) ab. Die von der Volkswagen AG zur Verfügung gestellten Erprobungsfahrzeuge der Typen Golf und Passat mit 2,0 L CR-Motor sowie 6-Gang-Schaltgetriebe bzw. 6-Gang-DSG sind für einen Großteil der in Deutschland verkauften Diesel-Pkw dieses Herstellers repräsentativ.

Die im Projekt erzeugten Daten werden in einem Parallelprojekt von Prof. Dr.-Ing. Norbert Metz im Zuge einer ökobilanziellen Bewertung (well-to-wheel) ausgewertet und mit Hilfe einer tank-to-wheel-Untersuchung näher betrachtet. Die Ergebnisse sind nicht Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

Das Projekt „*Diesel regenerativ*“ beschäftigte sich zusätzlich mit Literaturstudien. Dabei fiel die Veröffentlichung von Kuronen und Mikkonen (2007) auf. Die Autoren beschreiben, dass ein Kraftstoff aus reinem hydriertem Pflanzenöl beim Test mit zwei schweren Nutzfahrzeugen und zwei Stadtbussen der Abgasklasse Euro IV eine geringere Rußbildung und längere Regenerationsintervalle des Dieselpartikelfilters (DPF) aufgewiesen hat (Kuronen und Mikkonen, 2007). Dieser Aspekt ist besonders wichtig für beanspruchte Zonen, wie für Innenstädte, in denen Umweltzonen zur Verbesserung der Luftqualität eingerichtet wurden. Durch geringere Emissionen (z.B. Stickstoffdioxid, Partikel) soll in diesen Zonen die Luftqualität verbessert werden.

In einigen deutschen Großstädten sind diese Zonen bereits eingeführt und durch Zusatzschilder gekennzeichnet. Bisher regeln diese Schilder das Einfahren von Fahrzeugen bestimmter Schadstoffgruppen in die Umweltzonen (Rebler und Scheidler, 2009). Sollte „*Diesel regenerativ*“ die Ergebnisse der Untersuchungen von Kuronen und Mikkonen mit geringeren Emissionen belegen, wäre dies ggf. ein möglicher Weg zur Schaffung eines Innenstadtkraftstoffes.

3. Umfassende Dokumentation und wissenschaftliche Auswertung der verwendeten Literatur

Aus Sicht der Diversifizierung von Primärenergie und der notwendigen CO₂-Reduktion besteht ein steigendes Interesse an der Nutzung von Kraftstoffen aus Biomasse. Die Art der Gewinnung von FAME (Fatty Acid Methyl Ester) aus Pflanzenöl mit Hilfe von Umesterungsreaktionen ist bereits bekannt und dient zur Herstellung von Biodiesel (Kaltschmitt et al., 2009). Aus diesem Grunde und um eine neue Technologie zur Herstellung hochwertiger Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen zu entwickeln, beschäftigen sich verschiedene Unternehmen mit der Gewinnung von biogenen Kraftstoffen durch Hydrierungsprozesse.

Die finnische Neste Oil Corporation ist eines der ersten Unternehmen, das hydriertes Pflanzenöl (HVO oder NExBTL) herstellen konnte und dieses seit dem Jahr 2007 in einem größeren Maßstab im finnischen Porvoo und seit 2010 in Singapur (≈ 380.000 t/a) produziert. Im Jahr 2011 entsteht eine dritte Anlage im niederländischen Rotterdam. Nach Inbetriebnahme der Anlage wird Neste Oil mit seinen Anlagen zur Biokraftstofferzeugung über eine Produktionskapazität von rund zwei Millionen Tonnen NExBTL pro Jahr verfügen. Das Unternehmen behandelt den Hydrierungsprozess von pflanzlichen Ölen, in der Regel Palmöl, und tierischen Fetten. Neste Oil untersuchte die Eigenschaften des biogenen Kraftstoffes und stellte zusammenfassend fest, dass hydriertes Pflanzenöl schwefel-, sauerstoff-, stickstoff- und aromatenfrei ist und eine sehr hohe Cetanzahl ($\approx 84\text{...}99$) aufweist. Somit schlussfolgerte das Unternehmen, dass dieser Kraftstoff mit den vorhandenen Fahrzeugflotten kompatibel ist (Mikkonen, 2005).

Auch die japanische Nippon Oil Corporation beschäftigt sich mit dem Hydrierungsprozess von Palmöl. Im ersten Schritt der Verarbeitung von Palmöl wird das Öl vorbehandelt (entfärbt, entschleimt etc.). Anschließend wird das Palmöl aufwändig bei hohen Reaktionstemperaturen ($\approx 360^\circ\text{C}$) und einem sehr hohen Druck (6 MPa - 10 MPa) unter Einsatz eines Hydrodesulfurierungs-Katalysators hydriert.

Die Analyse (z.B. Gaschromatographie) des hydrierten Palmöls, welches der bekannten Zusammensetzung von synthetischen Kraftstoffen, wie z.B. GTL und BTL, ähnelt, zeigte, dass die Gasölfraction weitgehend geradkettige Kohlenwasserstoffe von C15 bis C18 aufweist, die aus dem rohen Palmöl stammen. Es werden beim Hydrierverfahren Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffanzahl von C15 und C17 gebildet, wobei der Anteil der C15- und C17-Verbindungen mit der Reaktionstemperatur steigt. Dieses Ergebnis erklärte die Nippon Oil Corporation durch das Fortschreiten der Dekarbonisierung in der Hydrodesoxygenierungsreaktion. In der Dekarbonisierungsreaktion wurde daher Sauerstoff in Form von CO₂ eliminiert, was die Kohlenstoffanzahl des hydrierten Öls um eins senkte. Dadurch konnten geradkettige Kohlenwasserstoffe mit einer Länge von C15 und C17 entstehen (Koyama et al., 2006).

Nachfolgend werden zwei Herstellungsarten von hydrierten Pflanzenölen beschrieben, die sich an Kaltschmitt et al., 2009 orientieren.

Die Hydrierung von Pflanzenölen und anderen organischen Fetten, wie z.B. tierischen Fetten, in Mineralölraffinerien erfolgt zunächst aus der Verarbeitung mit mineralischem Rohöl. Hierzu werden aus dem mineralischem Rohöl in einer Mineralölraffinerie durch Entsalzung, atmosphärische Destillation und Vakuumdestillation sowie weitere Bearbeitungsschritte (z. B. Hydrierung, Cracken) u. a. die Hauptprodukte Benzin und Mitteldestillat (d. h. Heizöl und Dieselkraftstoff) hergestellt. In einer Zwischenstufe entsteht nach Entsalzung, atmosphärischer Destillation und Vakuumdestillation des Rückstandes sogenanntes Vakuumgasöl. In Anteilen mit bis zu 30 % können diesem Vakuumgasöl Raps- oder andere Pflanzenöle beigemischt werden.

Dieses Verfahren basiert auf zwei Verfahrensschritten, dem Hydrotreating und dem Hydrocracking. Die Heteroatome des Pflanzenöls werden im sogenannten Hydrotreater unter Einbindung von Wasserstoff (Hydrierung) aus den Molekülen entfernt. Die neben den gasförmigen Rückständen (H_2S , H_2O , NH_3) entstandenen Kohlenwasserstoffe werden anschließend im Hydrocracker wiederum unter Wasserstoffeinbindung in kleinere Strukturen gespalten (gecrackt).

In einem neueren Verfahren wird auf den Einsatz eines Hydrocrackers verzichtet. Stattdessen wird nach der Zumischung von Rapsöl ein Verfahrensschritt angehängt – die Mitteldestillatentschwefelung (MDE) im Hydrotreater – der die Triglycerid-Moleküle crackt. Im Endprodukt können so Kraftstoffe mit einem Rapsölanteil von bis zu 30 % hergestellt werden. HVO liegt dabei in Form von gesättigten Kohlenwasserstoffketten (Paraffine) vor.

Die zweite Herstellungsart von HVO wird ausschließlich für die Hydrierung von Pflanzenölen verwendet, die in speziellen Anlagen abläuft und für die Herstellung des Testkraftstoffes im Projekt „*Diesel regenerativ*“ zum Einsatz kam. Mit dem sogenannten NExBTL-Verfahren können Kraftstoffe beispielsweise aus verschiedenen Arten von pflanzlichen oder tierischen Ölen bzw. Fetten mit vergleichsweise günstigeren Eigenschaften (höhere CZ bei niedriger Viskosität oder eine gute Kältestabilität) hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden bei Bedarf in einer ersten Verfahrensstufe zunächst Feststoffe und Wasser aus dem Pflanzenöl abgeschieden. Im Anschluss wird das Pflanzenöl erwärmt und in Hydrotreating-Reaktoren gepumpt. Es werden für diesen Prozess üblicherweise Festbettreaktoren verwendet, die bei einem Temperaturniveau von ca. 350 bis 450 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 48 bis 152 bar arbeiten. Der im Kreislauf gefahrene Wasserstoff muss abhängig von den Eigenschaften des eingesetzten Rohmaterials entschwefelt werden. Dabei kommen Standardkatalysatoren (z. B. auf Basis von Kobalt- oder Nickelmolybdän) zum Einsatz. Der massespezifische Wirkungsgrad wird dabei mit 81 % angegeben (1,23 t Rohmaterial für 1 t Kraftstoff). Als Nebenprodukt entsteht nutzbares Brenngas (Propan). Der so hergestellte Kraftstoff weist ähnliche Eigenschaften wie synthetisch hergestellter Dieselkraftstoff auf und ist frei von Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Aromaten (Kaltschmitt et al., 2009).

Im Folgenden sind einige Beispiele für die physikalischen Eigenschaften dreier Kraftstoffe (DK, RME und HVO) im Vergleich mit „*Diesel regenerativ*“ (HVOB7) grafisch dargestellt.

Bei der Messung der kinematischen Viskosität (Abbildung 1) eines reinen Dieselkraftstoffes, der von Haltermann zur Verfügung gestellt wurde, konnten 3 mm²/s gemessen werden. Zahlreiche Feldbeobachtungen, wie z.B. der „SGS world wide fuel survey“ zeigen, dass beim Dieselkraftstoff das gesamte Spektrum der Norm ausgenutzt wird. Der vorliegende Haltermann – Kraftstoff entspricht stellt eine mittlere Qualität der in Europa eingesetzten Dieselkraftstoffe dar. Dieser Wert liegt im Grenzwertbereich von 2–4 mm²/s, nach der europäischen Norm DIN EN 590 für fossilen Dieselkraftstoff. Auch der Biodiesel, welcher von ADM Hamburg kam, lag mit einem Wert von 4,5 mm²/s im Bereich der Norm DIN EN 14214 (3,5–5 mm²/s) für Biodiesel. Sowohl beim reinen HVO als auch beim Testkraftstoff „*Diesel regenerativ*“ (HVOB7) wurden Werte von 3 mm²/s gemessen. Abbildung 1 zeigt die Werte für die kinematische Viskosität der Testkraftstoffe mit den Grenzwerten für DK und RME nach den jeweiligen Normen, die rot eingezeichnet sind.

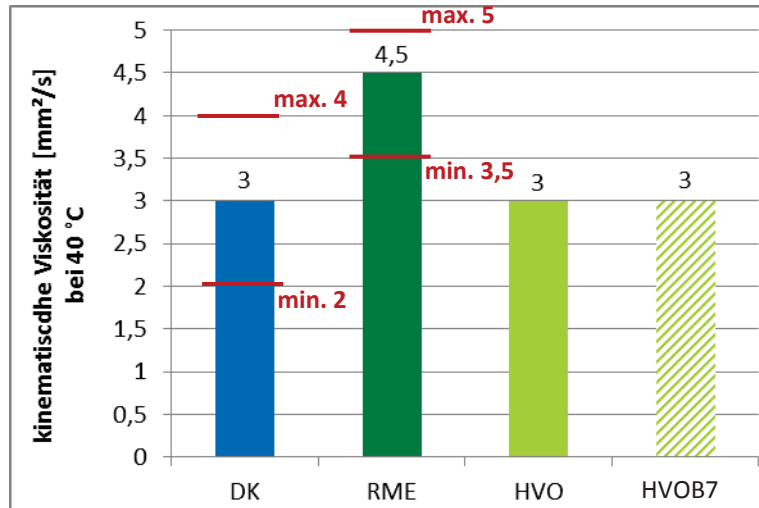


Abbildung 1: Kinematische Viskositäten von DK, RME und HVO im Vergleich mit „Diesel regenerativ“ (HVOB7)

Werden die einzelnen Dichten der Beispielkraftstoffe betrachtet, wird auch hier deutlich, dass sowohl DK (834 kg/m^3) als auch RME (884 kg/m^3) in den jeweiligen Grenzbereichen nach den Normen DIN EN 590 und DIN EN 14214 liegen. Für HVO wurde eine Dichte von 780 kg/m^3 gemessen und für „Diesel regenerativ“ (HVOB7) die Dichte 786 kg/m^3 . Auch in dieser Abbildung sind die Grenzwerte rot eingezeichnet.

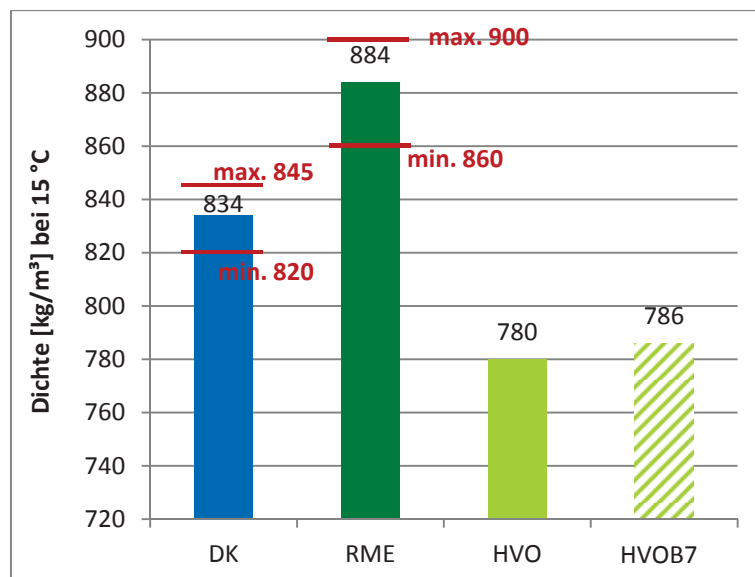


Abbildung 2: Dichte von DK, RME und HVO im Vergleich zu „Diesel regenerativ“ (HVOB7)

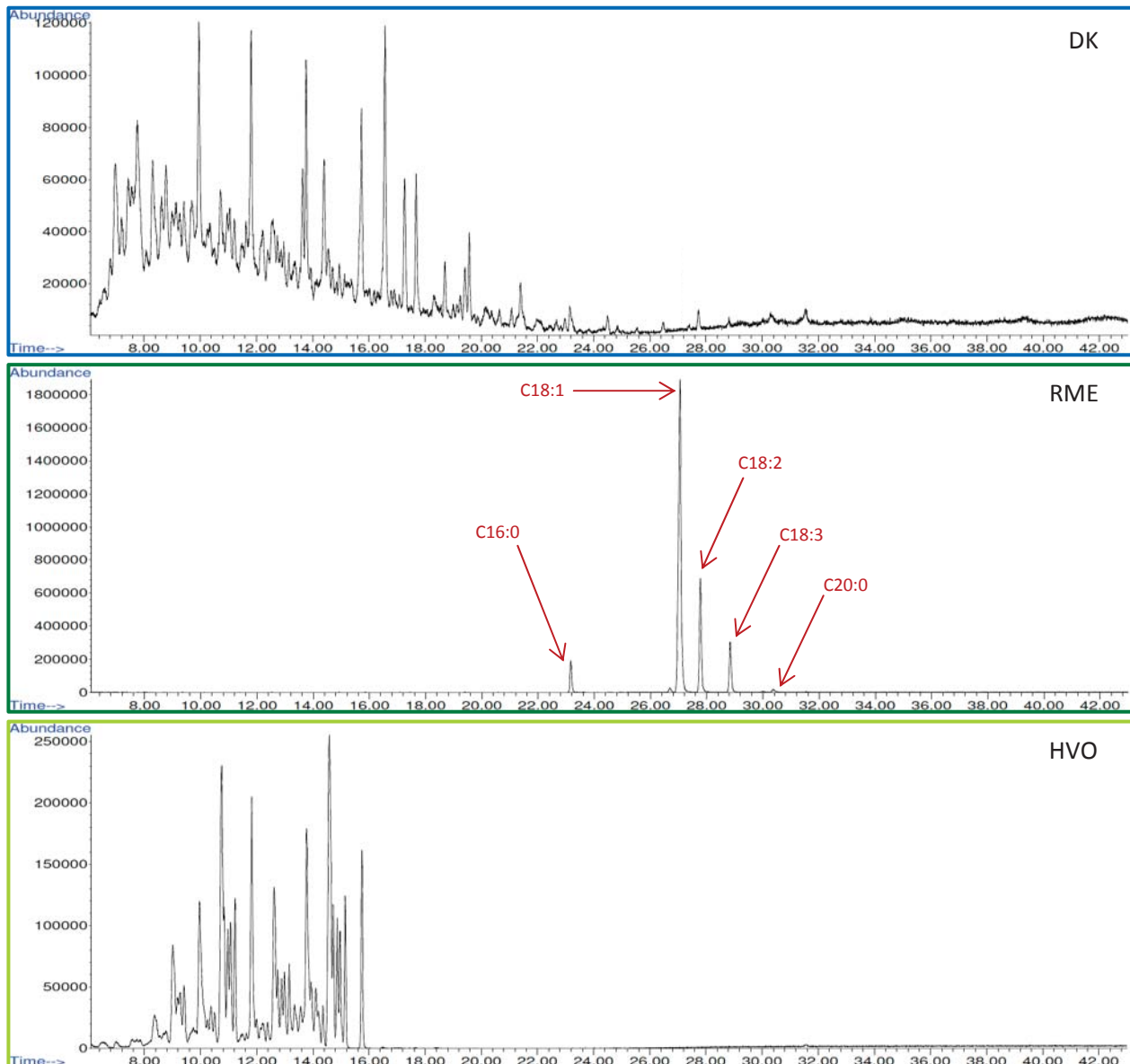


Abbildung 3: Chromatogramme von DK, RME und HVO im Vergleich (GC-Aufnahme)

Abbildung 3 zeigt die typischen Gas-Chromatogramme für Dieseldieselkraftstoff, Biodiesel und hydriertes Pflanzenöl im Vergleich. Das obere Chromatogramm (DK) zeigt sehr viele maximale Signale bei kleinen Retentionszeiten, die ineinander übergehen. Das ist typisch für die vielen unterschiedlichen Bestandteile im Dieseldieselkraftstoff (z.B. Aromaten oder Alkane).

Das mittlere Chromatogramm ist charakteristisch für Biodiesel mit seinen langkettigen Estern (C16 und C18), die bei hohen Retentionszeiten sehr deutlich herausstechen.

Im unteren Chromatogramm (HVO) ist, wie bei DK, ein Gemisch zu erkennen. Dieses Gemisch besteht hauptsächlich aus langkettigen und gesättigten Alkanen. Die einzelnen maximalen Signale, die bei niedrigen Retentionszeiten auftreten, sind dabei besser voneinander getrennt als bei DK. Dies deutet auf eine geringere Anzahl an Komponenten im Kraftstoff hin.

Bei der Betrachtung des Siedeverhaltens der Kraftstoffe mittels SimDist in Abbildung 4 wird ersichtlich, dass sich das Siedeverhalten von HVO bzw. „Diesel regenerativ“ und Dieselkraftstoff im Gegensatz zu Biodiesel sehr ähneln. Der maximale zulässige Wert für das Siedeverhalten von Kraftstoffen liegt bei ca. 360 °C. Abbildung 4 zeigt einen Anstieg der Siedelinien bei 95 % bis auf 400 °C, was auf die SimDist-Norm zurückzuführen ist, die nur bis 95 % Daten liefert (ASTM, 2006).

Die SimDist ist eine qualitative Analyseverfahren zur Bestimmung von Siedelinien verdampfbarer Stoffe. Durch eine Kalibrierung mit Hilfe eines so genannten Boiling Point Standards werden die Siedepunkte bekannter Alkane mit den Retentionszeiten einer Gaschromatographie verknüpft. Anhand dieser Kalibrierdaten kann auf die Siedepunkte und damit auf den Siedeverlauf von unbekanntem Stoffen geschlossen werden.

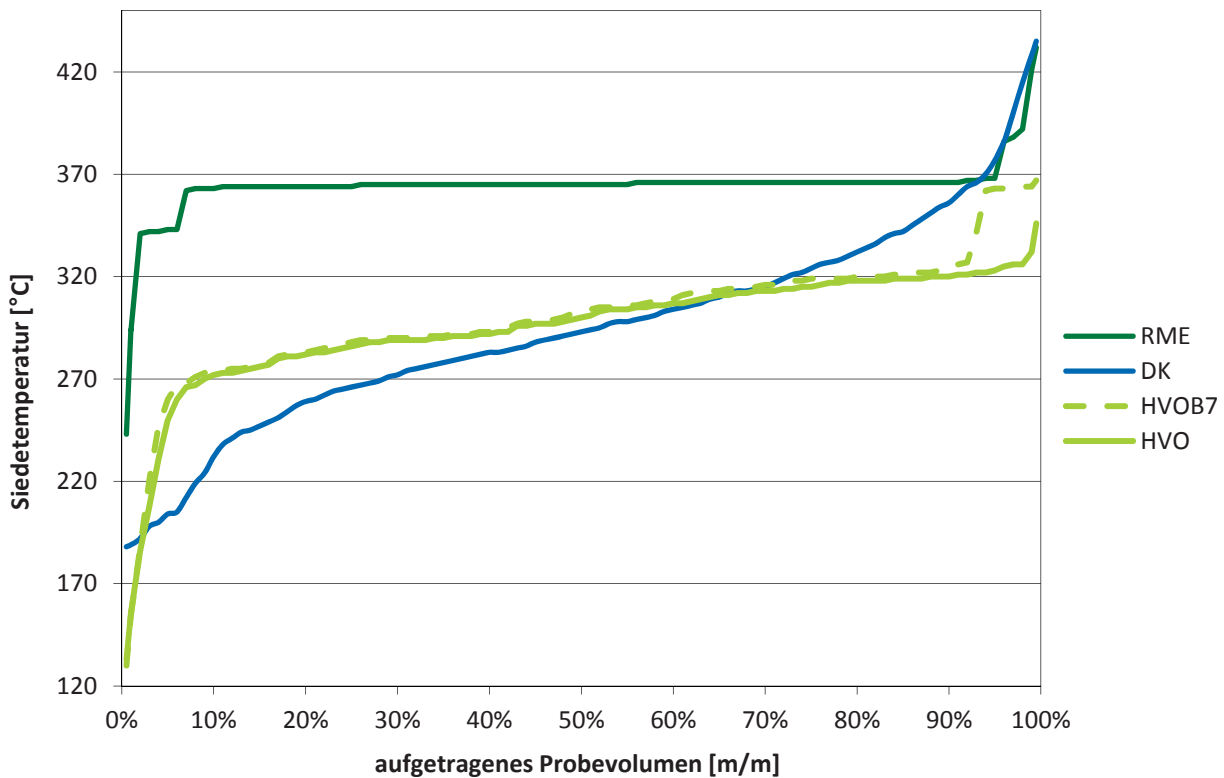


Abbildung 4: Siedeverhalten von DK, HVO, HVOB7 und RME (SimDist-Aufnahme)

Es ist außerdem bekannt, dass durch den Eintrag von Kraftstoff ins Motoröl dieses verdünnt wird. Abbildung 5 zeigt die Ölverdünnung für Dieselkraftstoff, Biodiesel und HVO in Abhängigkeit der Fahrleistung. Es wird deutlich, dass sich hierbei HVO und Dieselkraftstoff gleich verhalten.

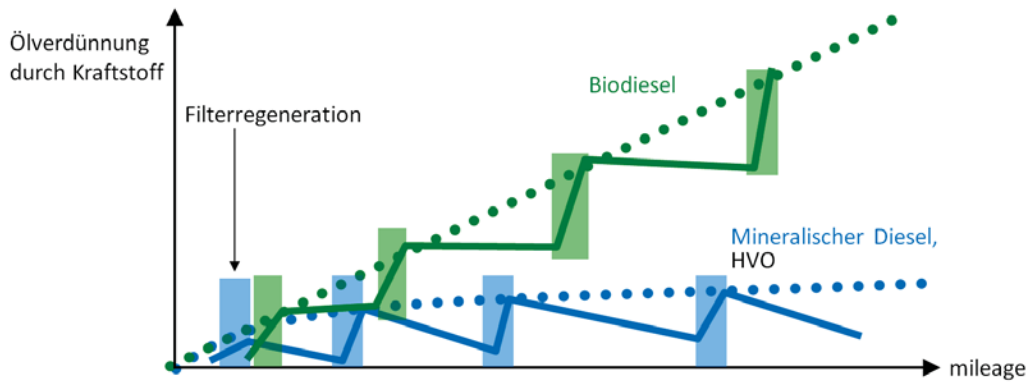


Abbildung 5: Motorenölverdünnung bei Einsatz unterschiedlicher Kraftstoffe (Dorenkamp et al., 2010)

Die Neste Oil Corporation bearbeitete im Jahr 2007 ein Projekt mit zwei schweren Nutzfahrzeugen und zwei Stadtbussen mit Motoren der Abgasklasse Euro IV. Für die Messungen wurden zwei Arten von Kraftstoffen verwendet. Zum einen wurde fossiler Dieselmotorkraftstoff nach der europäischen Spezifikation EN 590 von 2004 und zum anderen hydriertes Pflanzenöl (HVO) der Neste Oil Corporation getestet. Im Ergebnis der Analysen folgte die Neste Oil Corporation, dass hydriertes Pflanzenöl aufgrund reduzierter schädlicher Abgasemissionen im Projekt (z.B. -14 % NO_x) im Gegensatz zu DK als Kraftstoff in Stadtbussen eingesetzt werden könnte (Kuronen und Mikkonen, 2007). Abbildung 6 zeigt verschiedene Emissionsuntersuchungen von HVO im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff. Es sind für Nutzfahrzeuge geringere Emissionen im Vergleich zu fossilem Dieselmotorkraftstoff (100 %) festzustellen.

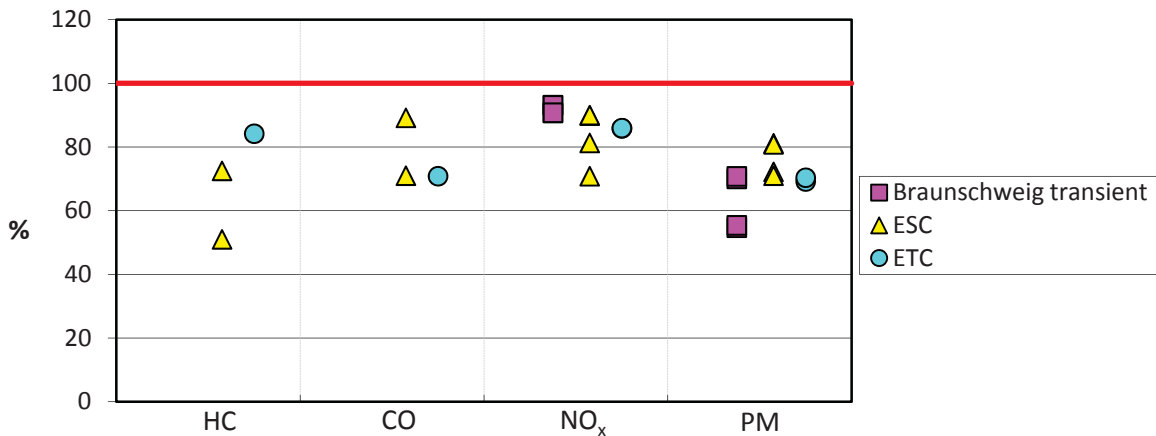


Abbildung 6: Emissionen limitierter Komponenten bei Nutzfahrzeugen von HVO relativ zu DK (vTI, 2011)

Diese Voruntersuchungen sowie Literaturstudien legten den Schluss nahe, dass ein Kraftstoff, zusammengesetzt aus HVO und Biodiesel, aufgrund seiner geringeren Emissionswerte für Innenstädte geeignet ist. Ausgehend von dieser These wurde im Projekt „Diesel regenerativ“ der Testkraftstoff, im Realversuch getestet. Ziel dieser Studie ist der Vergleich der Emissionen und deren biologische Wirkungen im Vergleich zu herkömmlichen schwefelarmen Diesel mit 7 % Biodieselanteil.

4. Voraussetzungen, unter denen die Arbeiten durchgeführt wurden

Die Projektpartner AUDI AG, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Neste Renewable Fuels Oy, OMV Deutschland GmbH, Volkswagen AG, Union für Oel- und Proteinpflanzen e. V., Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg und Hochschule Coburg haben sich entschlossen, auf dem Gebiet der alternativen Kraftstoffforschung vertieft zusammen zu arbeiten. Gemeinsam wurde daher das Projekt „*Diesel regenerativ*“ ins Leben gerufen und in einer gemeinsamen Arbeit durchgeführt.

Das Bayerische Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit (StMUG) finanzierte die Forschungsarbeiten der Wissenschaftspartner TAC und vTI im Projekt. Das TAC war dabei für die finanztechnische Abwicklung mit der Unterstützung vom vTI für die Jahre 2010 und 2011 zuständig. Der Projektantrag für die Förderung wurde durch das TAC mit Datum vom 28. Mai 2010 gestellt. Die antragsgemäße Bewilligung erfolgte mit Bescheid vom 29. Juni 2010. Aufgrund weiterer Untersuchungen, denen ein Fahrzeug der Testflotte unterzogen werden musste, erschien im späteren Projektverlauf eine Verlängerung der Projektlaufzeit um zwei Monate mit Blick auf die Ergebnissicherung zielführend. Somit wurde am 4. Juni 2011 ein Antrag auf Projektverlängerung bis zum 31. August 2011 gestellt, der durch das StMUG am 21. Juni bewilligt wurde.

Entsprechend den im Projektantrag und Kooperationsvertrag definierten Vorgaben zur Planung der Zeit und Arbeit erbrachten die Projektpartner die jeweiligen Arbeiten. Dabei war jeder Partner für die Beschaffung der für ihn erforderlichen Ausrüstungen verantwortlich. Die im Projekt anfallenden Kosten für die Durchführung der vertragsgegenständlichen Arbeiten trugen die Vertragspartner nach der im Kooperationsvertrag festgelegten Regelung selbst.

In Bezug auf den Vertragsgegenstand unterrichteten sich die Projektpartner stets gegenseitig über den Fortgang der Arbeiten und die erzielten Ergebnisse. Außerdem wurde über jeden Austausch zum Projekt ein Bericht verfasst, der anschließend an alle Projektpartner versandt wurde. Für die jeweils benötigten Forschungsarbeiten im Rahmen der Kooperation haben sich die Projektpartner zur Verfügung gestellt. Die im Gesamtarbeitsplan vorgesehenen Termine wurden stets von allen Projektpartnern wahrgenommen.

Jeder Projektpartner benannte einen Ansprechpartner für die jeweiligen Zuständigkeitsbereiche im Verbundprojekt und einen Stellvertreter. Die einzelnen Aufgaben bei der Durchführung des Projektes konnten somit schnell durch die zuständigen Personen übernommen und im Sinne des Gesamtarbeitsplans durchgeführt werden.

Die Projektkoordination wurde vom Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC) übernommen und regelte die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern und die Vorbereitung der vorgesehenen Arbeitssitzungen mit den dazugehörigen fristgerechten Einladungen und der Erstellung der Berichte und Dokumentationen.

5. Planung und Ablauf der Arbeiten

Der zur Herstellung des Testkraftstoffs benötigte Anteil an hydrierten Pflanzenölen wurde aus Rapsöl gewonnen. Der dafür benötigte Raps stammte ausschließlich aus deutschem Anbau und erfüllte die Nachhaltigkeitskriterien der Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung.

Aus dem gleichen Ausgangsstoff (im Projekt: Rapsöl) werden durch unterschiedliche Herstellungsverfahren verschiedene Biokraftstoffe gewonnen. Die genauen Produktionsprozesse mittels Hydrotreater bzw. Umesterungsreaktion werden in Kapitel 7 genauer beschrieben.

Im Projekt waren zwei Fahrzeugflotten im Einsatz, die in Coburg und München betrieben wurden. Die Laufzeit der Fahrzeuge war zunächst jeweils auf sechs Monate beschränkt, wobei die Gesamtlaufzeit des Projektes zwölf Monate betrug und zusätzlich um zwei Monate verlängert wurde.

Die beiden Testkraftstoffe für die Coburger und Münchner Flotten wurden von Neste Oil hergestellt. Ein Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Qualität der Kraftstoffe gelegt. Für die Abgas- und Wirkungsuntersuchungen dient CEC-Referenz-DK als Referenzkraftstoff.

Der Volkswagenkonzern (VW) stellte der Hochschule Coburg für dieses Projekt vier Fahrzeuge mit Motoren der Abgasstandards Euro 5 und Euro 6 zur Verfügung. Zusätzlich zu den PKW von VW nahmen außerdem ein Skoda Euro 4 mit nachgerüstetem DPF, ein VW-T5 Bus Euro 4 und ein Audi A4 Euro 3 am Projekt teil. Die Münchner Flotte bestand aus vier PKW der AUDI AG mit den Abgasstandards dreimal Euro 5 und einmal Euro 4. Im kraftstoffbedingten Schadensfall sicherte die AUDI AG die volle Übernahme der Garantie für die Fahrzeuge des StMUG zu. Außerdem wurden dem StMUG für die Zeit der Abgasmessungen angemessene Ersatzfahrzeuge zur Verfügung gestellt.

Alle Fahrzeuge der beiden Flotten wurden ausschließlich mit dem jeweiligen Testkraftstoff betrieben. Für alle Fahrzeuge wurde ein lückenloses Fahrtenbuch geführt.

Die OMV, welche den Testkraftstoff über Neste Oil bezog, versorgte die Flottenfahrzeuge mit dem Kraftstoff HVOB2 in München und HVOB7 in Coburg. An den Tankstellen wurden separate, mit Schlüssel gesicherte Zapfsäulen eingerichtet. Die Münchner Flotte tankte in der Cosimastraße in der Nähe des StMUG und die Coburger in der Niorter Straße an der Lauterer Höhe.

VW unterzog zu Projektbeginn alle Fahrzeuge einer Inspektion mit Ölwechsel, sodass jeder PKW mit dem gleichen Motoröl ausgestattet war. Alle 2.000 km wurde den Fahrzeugen 100 mL Öl entnommen und der VW AG für Ölanalysen zugeschickt. Außerdem wurden die Flotten-PKW am Anfang und am Ende des Projektes sowohl mit Dieselmotorkraftstoff als auch mit der jeweiligen HVO-Mischung einem Abgastest auf limitierte Schadstoffe im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) unterzogen (Abbildung 9 in Kapitel 7).

Limitierte Abgasemissionen bestimmte VW auf den eigenen Rollenprüfständen. Zusätzlich zu den limitierten Abgastests wurde bei drei Fahrzeugen der Coburger Flotte, welche mit HVOB7 fuhr, eine differenziertere Abgasanalyse durchgeführt. Die Probenahme für diese Analysen erfolgte ebenfalls zu Beginn und am Ende der Laufzeit.

Bei diesen drei Fahrzeugen mit Abgasstandard Euro 3, Euro 5, und Euro 6 wurden jeweils zusätzlich die nicht limitierten Komponenten Aldehyde- und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestimmt. Außerdem führte das vTI eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Partikelanzahl durch.



Im Projekt wurden am vTI bei den Aldehyden in erster Line Form- und Acetaldehyd gemessen. Weiterhin wurden Acrolein, Aceton, Propionaldehyd, Crotonaldehyd, Methacrolein, 2-Butanon, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Valeraldehyd, m-Tolualdehyd und Hexaldehyd untersucht, von denen in der Regel sehr wenig bis gar nichts in den Proben enthalten ist. Die Charakterisierung der Partikelgrößen wurde ebenfalls vom vTI mittels ELPI (Electronic Low Pressure Impactor) im Größenbereich von 0,007 bis 10 µm und CPC (Condensation Particle Counter) im Größenbereich von 20 nm bis 2,5 µm gemäß Richtlinie 83 zur Verordnung EG 692/2008 der EU vom 18.07.2008 durchgeführt.

6. Zusammenstellung der Gesamtsproblematik und bisher bekannt gewordener Ergebnisse auf dem Gebiet der Aufgabenstellung

Aufgrund der notwendigen Ergänzung zu fossilem Kraftstoff erlangen regenerative Kraftstoffe, wie Biodiesel, Pflanzenöl und Bioethanol immer höhere Beachtung. Eine weitere Motivation zum Einsatz von Biokraftstoffen geht zum einen auf die wirtschaftliche Nutzung landwirtschaftlicher Überproduktion und die Erschließung von Einkommensalternativen im ländlichen Raum zurück. Zum anderen verringert der Einsatz von biogenen Kraftstoffen die CO₂-Emissionen im Verkehrssektor. Die Jahresmittelwerte für Partikelmasse (PM) in Innenstätten (Immissionen) liegen meist zwischen 20 und 35 µg/m³ (Baumann, 2010). Der seit dem 1. Januar 2005 geltende Grenzwert für den Tagesmittelwert beträgt 50 µg/m³ und hat 35 zugelassene Überschreitungen im Kalenderjahr. Dieser Wert sowie der Jahresmittelwert für die Feinstaubbelastung von 40 µg/m³ werden nicht überall eingehalten. Bei der Überschreitung der Grenzwerte nach einem Stichtag müssen sogenannte Aktionspläne aufgestellt werden. Diese Pläne sollen kurzfristige Maßnahmen beinhalten, die zum Einhalten der Grenzwerte dienen sollen (Umweltbundesamt, 2005). Die Feinstaubverordnung 1999/30/EG sieht daher eine Reduzierung des Grenzwertes von aktuell 2,5 µm großen Partikeln (PM_{2,5}) um 20 % bis zum Jahr 2020 vor. Es gilt ein Zielwert für die Feinstaubbelastung von 25 µg/m³ als Jahresmittel. Dieser Wert gilt ab dem 11. Juni 2010, ist allerdings vorerst ein angestrebter Wert, der bis 2015 als verbindlicher PM_{2,5}-Grenzwert innerhalb der EU-Mitgliedstaaten greifen wird (Umweltbundesamt, 2009).

7. Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

Im Produktionsprozess (Hydrotreater) wurde das Rapsöl massenbilanziell eingesetzt. Er läuft nach folgendem Schema ab.

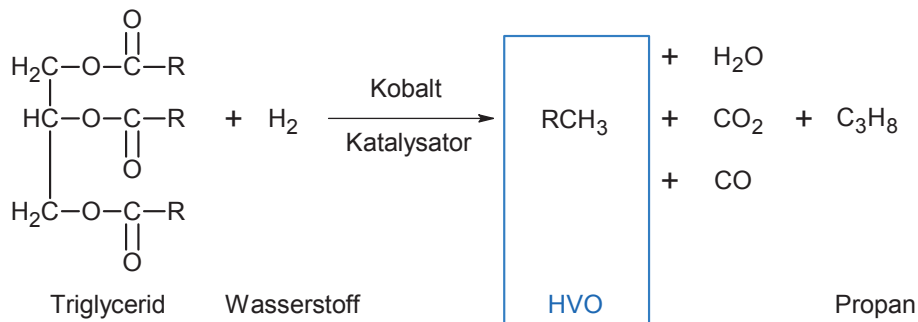


Abbildung 7: Reaktion des Herstellungsprozesses von HVO

Für diese Reaktion musste das Rapsöl zu Beginn vorbehandelt werden, um Feststoffe und Wasser abzuscheiden. Das Hydrotreating-Verfahren erfolgte unter Einsatz eines Kobalt- oder Nickelmolybdän-Katalysators bei Temperaturen von 350 bis 450°C und einem Wasserstoffpartialdruck von 48 bis 152 bar. Bei einem Einsatz von 1,23 t Rapsöl wird 1 t Kraftstoff gewonnen, was einem Wirkungsgrad von 81 % entspricht. Im Ergebnis entsteht somit aus Triglycerid, durch welches Wasserstoff geströmt wird, neben dem HVO auch Propangas. Dieses Gas kann im Anschluss verflüssigt und z.B. zu Brenn- oder Heizgas bei PKW als Autogas oder für Heißluftballons weiterverarbeitet werden.

Um die Blends für die beiden Testkraftstoffe herstellen zu können, wurde der Rapsölmethylester (Biodiesel) nach folgendem Schema gewonnen:

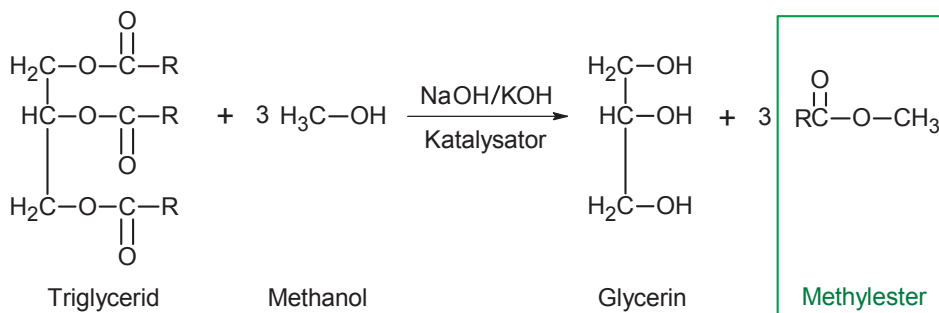


Abbildung 8: Reaktion des Herstellungsprozesses von RME

Auch bei diesem Herstellungsprozess wird das Rapsöl vorbehandelt, indem es entschleimt, gefiltert und anschließend getrocknet wird. Danach wird das Triglycerid mit Methanol umgeestert, wobei eine Base als Katalysator fungiert. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Glycerin, das vielseitig (z. B. für die Herstellung von Seife) weiterverwendet werden kann. Nach einer Aufarbeitung durch Abtrennung von Glycerin und überschüssigem Methanol entsteht im Produkt Biodiesel mit einem Wirkungsgrad von rund 100 % (Kaltschmitt et al., 2009).

7.1 Limitierte Abgaskomponenten

Basierend auf dem NEFZ (Neuer Europäischer Fahrzyklus) nach der Richtlinie 80/1268/EWG, geändert durch 93/116/EG, werden in der Europäischen Union der Kraftstoffverbrauch und die Schadstoffemissionen für Kraftfahrzeuge ermittelt. Es wird dabei ein synthetischer Fahrzyklus mit klar abgegrenzten Beschleunigungs-, Konstantfahrt- und Bremsphasen auf einem Teststand verwendet. Die Fahrzeuge mit Handschaltgetriebe müssen zusätzlich die gefahrenen Gangstufen abfahren.

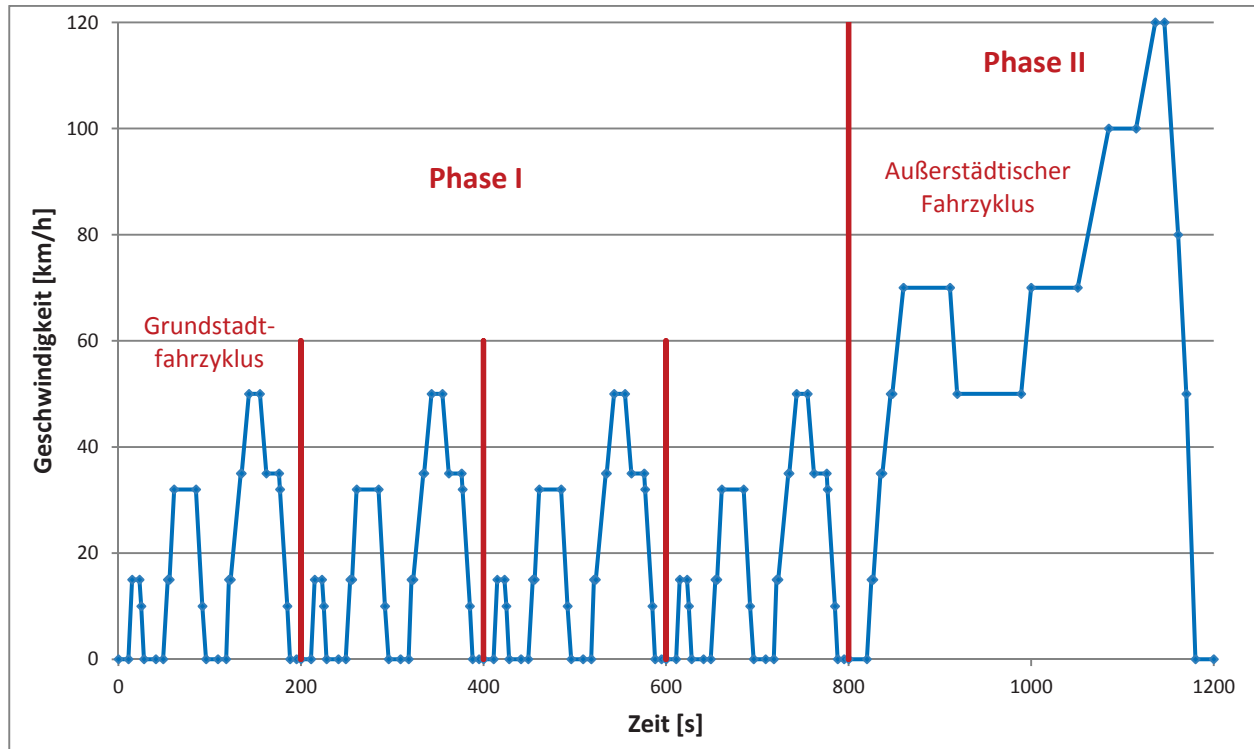


Abbildung 9: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)

Dieser Zyklus besteht aus vier gleichen Grundstadtfahrzyklen (Phase 1) und einem außerstädtischen Fahrzyklus (Phase 2). Es werden Insgesamt 11,007 km in 1.180 Sekunden zurückgelegt, was einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 33,6 km/h entspricht. Zur Ermittlung von CO₂-Emissionen und ECE-Verbrauch dient dieser Zyklus als Grundlage für die Messungen (EU-Richtlinie 93/116/EWG).

Der Lastzustand wird dort durch eine gebremste E-Maschine, die die Fahrwiderstände und in Beschleunigungsphasen die Massenträgheit simuliert, eingestellt, die Motorkühlung durch den Fahrtwind mit einem Gebläse simuliert und das Abgas vor der Probenahme mit gereinigter Luft in einem Verdünnungstunnel mit konstantem Volumenstrom verdünnt. Der Fahrer liest auf einem Monitor das zu fahrende Geschwindigkeitsprofil ab und kann somit unterschiedliche Fahrzyklen durchführen. Während des Prüflaufes werden die gesetzlich limitierten Emissionen wie Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) - bestehend aus NO und NO₂ und Partikelmasse (PM) automatisch erfasst. Der schematische Aufbau und Ablauf der limitierten Emissionsmessungen ist in folgender Abbildung dargestellt (Abbildung 10).

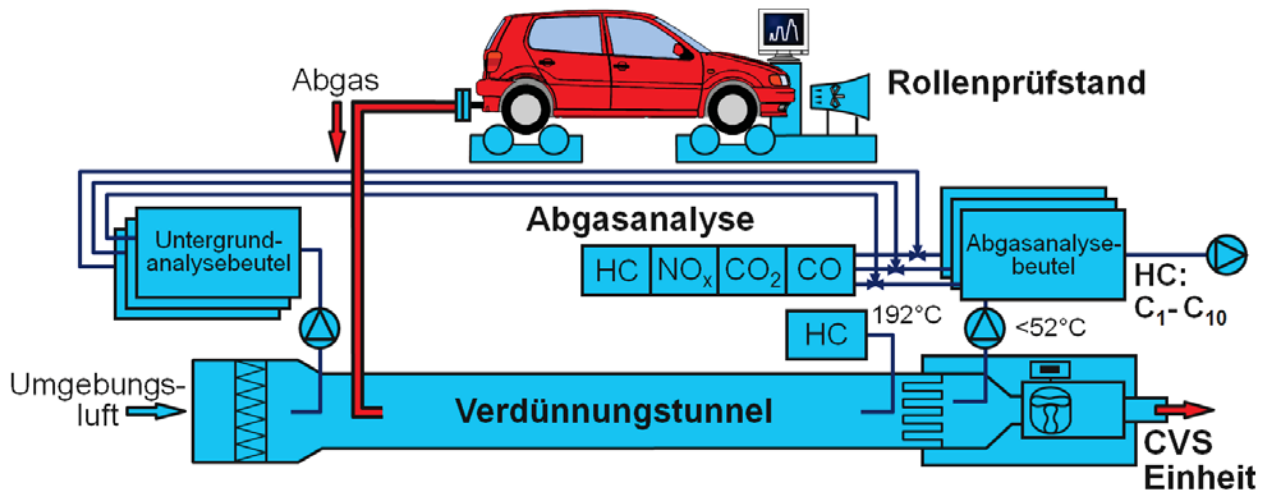


Abbildung 10: Schema: Rollenprüfstand und Probenahmesystem (VW, 2011)

In der Regel wird das gesamte Abgas in den Verdünnungstunnel geleitet, woraus die limitierten Emissionen ermittelt werden. Parallel dazu können nicht limitierte Emissionen gemessen werden. Im Projekt erfolgte die Probenahme von nicht limitierten Emissionen durch das vTI auf Prüfständen von Volkswagen. Bestimmt wurden dabei Aldehyde, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und die Partikelgrößenverteilung.

Da zu Beginn der Messungen keine Aussage darüber getroffen werden konnte, ob eine Beprobung aus dem verdünnten Abgas ausreichend ist, wurden immer zwei Testzyklen hintereinander gefahren. Der erste Zyklus war ein Kaltstart und entsprach damit den gesetzlichen Vorgaben zur Bestimmung der limitierten Komponenten (93/116/EG). Aus dem verdünnten Abgas wurden sowohl die limitierten als auch die nicht limitierten Komponenten gemessen. Bei dem zweiten Zyklus (Warmstart) erfolgte die PAK-Probenahme aus dem Rohabgas. Da so nur ein Teil des Rohabgases zur Bestimmung der limitierten Emissionen verwendet werden konnte und ein Zurückrechnen auf das gesamte Abgas nicht möglich ist, war eine exakte Bestimmung der limitierten Parameter bei diesen Messungen nicht möglich.

7.2 Bestimmung der Aldehyde

Die Emissionen von Aldehyden und Ketonen wurden mit DNPH-Kartuschen bestimmt. Diese Kartuschen enthalten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Werden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstehen die analogen Hydrazone nach folgender Reaktion (Wollrab, 2009):

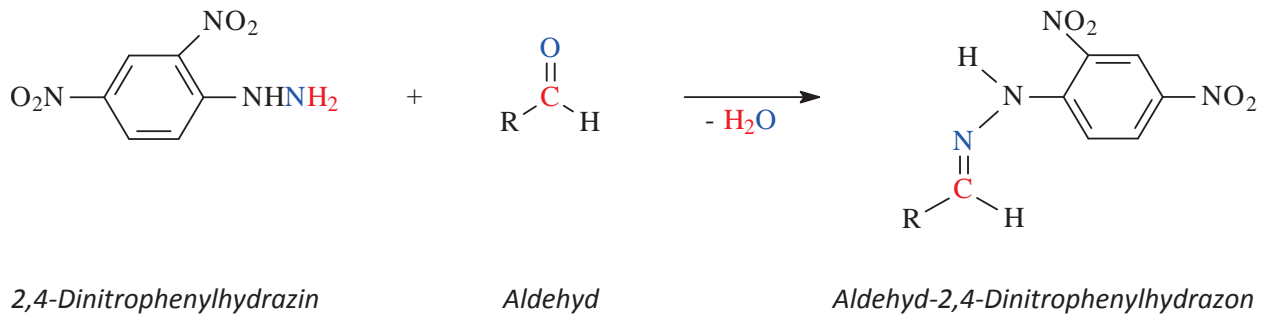


Abbildung 11: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazone

Die Probenahme erfolgte aus dem verdünnten Abgas. Dabei wurde der Testzyklus in zwei Phasen unterteilt und gleichzeitig auch die Hintergrundkonzentration in der Verdünnungsluft bestimmt. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug im Normalfall 1,3 L/min. Die gebildeten Hydrazone wurden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen. Diese Lösung wurde mittels HPLC analysiert.

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor der Firma VWR. Das DAD-Spektrum diente zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in Tabelle 2 angegeben sind. Aceton wurde wegen der möglichen Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben.

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

Tabelle 2: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

Elutionsreihenfolge	Analyt
1	Formaldehyd-DNPH
2	Acetaldehyd-DNPH
3	Acrolein-DNPH
4	Aceton-DNPH
5	Propionaldehyd-DNPH
6	Crotonaldehyd-DNPH
7	Methacrolein-DNPH
8 + 9	2-Butanon-DNPH und n-Butyraldehyd-DNPH
10	Benzaldehyd-DNPH
11	Valeraldehyd-DNPH
12	m-Tolualdehyd-DNPH
13	Hexaldehyd-DNPH

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

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 µL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradient)
Fluss	0,5 mL/min

7.3 Bestimmung der PAK

Die Probenahmeeinrichtung für die Bestimmung partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas im Verlauf des durchgeführten Tests. Um in der Gasphase verbliebene PAKs mit zu erfassen wurde hinter den Filter noch eine Kartusche mit Amberlite XAD-2 eingesetzt. Das zugrunde liegende Verfahren ist generell für an Partikel gebundene PAK mit 4 bis 7 Ringen im Siedebereich von 385 °C (Fluoranthen) bis über 500 °C (Coronen, Dibenzopyrene) geeignet. Dabei sind Reaktionen der PAK (z.B. die Oxidation oder Nitrierung) und auch Ablaseffekte vom Filter minimiert, sodass die Zusammensetzung des PAK-Gemisches erhalten bleibt (Invarianz des PAK-Profiles; VDI, 1989). Weitere gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -18 °C als Kondensat gesammelt und in einem 250-mL-Kolben abgeschieden.

Filterextraktion:

Nach 24-stündiger Konditionierung in der Klimakammer (relative Luftfeuchtigkeit 45 Prozent \pm 8 Prozent, Temperatur 22 °C \pm 1 °C) und Rückwiegen des belegten Haupt- und „Back up“-Filters wurden diese bis zur Extraktion bei -18 °C gelagert. Die Extraktion erfolgte paarweise mit einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA) für vier Stunden. Als Extraktionsmittel wurde Toluol (HPLC-Qualität) verwendet. Zur Kontrolle der Arbeitsschritte wurde para-Quaterphenyl (pQ) in Toluol als interner Standard (IS) zugesetzt. Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde durch Lagerung der Proben in Aluminiumfolie sowie durch Extraktion und Aufarbeitung in einem abgedunkelten Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

Nach Abschluss der Extraktion wurde mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 2 mL eingeeengt, in einen 10-mL-Kolben umgefüllt und unter gelindem Stickstoffstrom in Acetonitril umgelöst. Ein restloses Eindampfen der Probe war im Hinblick auf die Bestimmung von PAK mit drei bzw. vier Ringen wie Fluoranthen und Pyren unbedingt zu vermeiden (VDI, 1989). Der eingeeengte Extrakt wurde mit einer Spritze aufgenommen, durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 μ m) in einen 2-mL-Kolben gegeben und mit Acetonitril aufgefüllt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde in eine silanisierte Kurzgewindeflasche überführt, mit einem UltraClean[®]-Septum verschlossen und mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor untersucht.

Für die Aufarbeitung der Kondensatproben wurde die Probenahme direkt nach Laufende mit 100 mL Methanol (HPLC-Qualität) gespült. Nach dem Abtropfen des Methanols von den Kühlerwandungen wurde der Kolben entfernt, umgehend verschlossen, in Aluminiumfolie gewickelt und bis zur weiteren Aufarbeitung bei -18 °C gelagert.

Zur Extraktion wurde das Kondensat zunächst in einen Scheidetrichter überführt und der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Je nach Polarität und Volumen des Kondensats wurden 20 bis 25 mL einer 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan (jeweils HPLC-Qualität) verwendet. Gegebenenfalls wurde so viel Wasser (HPLC-Qualität) zugesetzt, wie zur Phasentrennung nötig war. Es wurde fünf Minuten bei Raumtemperatur in einem Ultraschallbad extrahiert und danach ausgeschüttelt. Der Vorgang Lösemittelezugabe, Extraktion im Ultraschallbad sowie Ausschütteln wurde insgesamt dreimal durchgeführt und der Extrakt nach Ausschütteln in einen Rundkolben überführt. Der gesammelte Extrakt wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren für die Extraktion der Filterproben behandelt, wobei die Probe vor dem

Abblasen mit Stickstoff am Rotationsverdampfer auf ca. 2 mL eingengt und zusätzlich durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 μm) geleitet wurde.

Die Kartuschen mit Amberlite XAD-2 wurden nach Decker et al. (1996) aufgearbeitet. Dabei wurde das XAD-2 einer dreifachen je dreißigminütigen Ultraschallextraktion mit DCM unterzogen, anschließend wurde der interne Standard (para-Quaterphenyl) zugegeben. Die Proben werden danach am Rotationsverdampfer eingengt, mit Stickstoff in Acetonitril umgelöst und mit einem PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 μm) filtriert.

Für die PAK-Belastung einer Probe wird häufig der Satz von 16 Einzelsubstanzen mit zwei bis sechs anellierten Ringen im Molekulargewichtsbereich 128 bis 278 herangezogen, wie er von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA für verschiedene Messverfahren festgelegt und in der *priority pollutant list* enthalten ist. Die 16 Einzelsubstanzen sind mit ihrer im Bericht gebräuchlichen Abkürzung in Tabelle 4 aufgeführt. Wegen der fehlenden Fluoreszenzfähigkeit von Acenaphthylen konnten mit dem Fluoreszenzdetektor nur 15 Substanzen untersucht werden.

Tabelle 4: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610

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

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR/Hitachi verwendet. Die entsprechenden Geräteparameter sind in Tabelle 5 angegeben. Nach der Anreicherung der PAK auf eine Vorsäule (ChromSpher Pi, Fa. Varian) durch Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) erfolgte die Ablösung der Substanzen mittels Gradientenelution durch ein Acetonitril/Wasser-Gemisch. Zur Auftrennung der Analyten diente eine Chromatographiesäule der Firma Supelco. Der Nachweis erfolgte mit einem Fluoreszenzde-

tektor. Als Referenz (Urstandard) wurde ein EPA-16-PAK-Standard der Firma LGC Promochem verwendet para-Quaterphenyl (Fluka) jeweils in Toluol angesetzt. Aus den Urstandards wurden Kalibrierstandards zur Bestimmung der Probenmassen erstellt.

Tabelle 5: Geräteparameter zur Bestimmung der PAK

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: max. 100 µL
Pumpe	Hitachi L-2130, Fließgeschwindigkeit: 1,5 mL/min
Ofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 24 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20,0 mm...3,0 mm, Fa. Varian
Säule	Supelcosil LC-PAH, 250 mm...4,6 mm, Porendurchmesser 5 µm, Fa. Supelco
Verwendete Lösemittel	Acetonitril und Wasser (jeweils HPLC-Qualität); Mischung aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 1:3 zur Anreicherung der DACC

Für jede Substanz wurden im Detektor die empirisch ermittelten optimalen Werte für die Anregungs- und Emissionswellenlänge angesteuert, d. h. diejenigen Wellenlängenpaarungen, bei denen die größte Fluoreszenzausbeute erreicht wurde. Über einen Sekundärelektronenvervielfacher (*photo multiplier tube*, PMT) wurde die zu einem Fluoreszenzsignal gehörige Maximalfläche bzw. -höhe angepasst. Da es systembedingt zu leichten Schwankungen der Retentionszeit kommen konnte, musste gegebenenfalls eine Anpassung der Schaltzeiten durch Messungen des EPA-16-PAK-Standards erfolgen. Unter Berücksichtigung der vorgeschalteten fünfminütigen Anreicherung ergab der Schaltzeitenplan des FLD die in Tabelle 6 beispielhaft angegebene Form.

Tabelle 6: Anregungs (λ_{ex})/Emissionswellenlängen (λ_{em}) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Zeitfenster

Retentionszeitbereich	$\lambda_{ex} / \lambda_{em}$	Für Substanz(-en)	PMT-Verstärkung
Start bis 13,6 min.	219 / 335 nm	Nap	Low
13,6 bis 16,6 min.	220 / 313 nm	Ace, Flu	Low
16,6 bis 18,7 min.	247 / 364 nm	Phe	Medium
18,7 bis 20,6 min.	247 / 394 nm	Ant	Low
20,6 bis 22,4 min.	280 / 460 nm	Fla	Medium
22,4 bis 24,1 min.	235 / 387 nm	Pyr	Medium
24,1 bis 26,6 min.	270 / 390 nm	BaA, Chr	Medium
26,6 bis 34,7 min.	295 / 420 nm	BbFla, BkFla, BaPyr, DBAnt, BPer	High
34,7 bis 36,2 min.	296 / 500 nm	IPyr	High
36,2 bis 51,0 min.	285 / 409 nm	pQ (IS)	High



Generell musste auf die Darstellung der Ergebnisse von BPer bei den Filterproben verzichtet werden, weil bei den parallel durchgeführten Extraktionen von Blindfiltern zum Teil bedeutende BPer-Konzentrationen festgestellt wurden. Die Blindfilter zeigten für die anderen PAK meist Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze oder darunter. Gleiches galt für die Bestimmung aller 15 PAK in den Kondensatblindproben. Die Angabe der Ergebnisse erfolgte in Elutionsreihenfolge von der analytischen Säule, beginnend mit Nap und endend mit IPyr.

7.4 Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung

Im Projekt wurde die Partikelanzahl mit einem Kondensationszähler (CPC) bestimmt. Die Messung der Partikelanzahlverteilung erfolgte mit einem elektronischen Niederdruckimpaktor (ELPI), wobei aus der Summe der Partikel in den Größenklassen auch die Partikelanzahl bestimmt werden kann.

Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter – CPC)

Ein Grenzwert für die Partikelanzahl wurde mit der „Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission vom 18. Juli 2008 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge“ eingeführt. Die Durchführung der Messung ist in Richtlinie 83 festgelegt.

Dabei werden nur feste Partikel mit einer Größe von etwa 20 nm bis 2,5 µm gezählt. Flüchtige Partikel werden vor der Zählung eliminiert, Grobpartikel durch einen Abscheider entfernt und kleine Partikel durch das Messverfahren nicht detektiert. Der CPC wird mit einer Nullpunktgrade zwischen 2000 und 10000 cm⁻³ kalibriert.

In Abbildung 12 ist der Versuchsaufbau der Partikelanzahlmessung gemäß R 83 dargestellt.

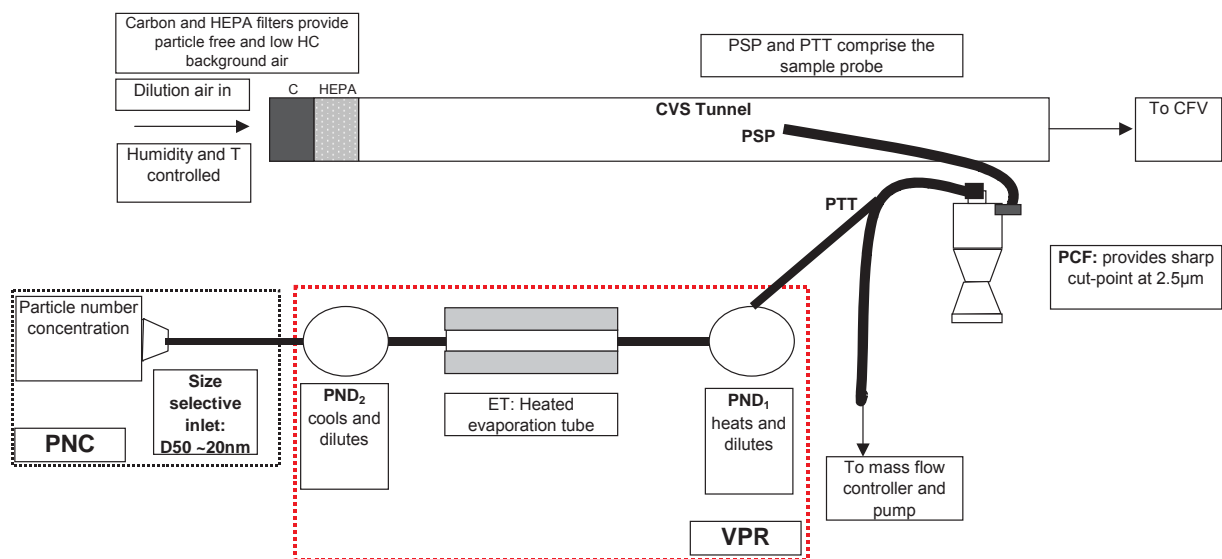


Abbildung 12: Versuchsaufbau Partikelanzahlmessung (ECE, 2007)

Die Eigenschaften und Eckdaten zu den einzelnen Stationen des Versuchsaufbaus der Partikelanzahlmessung (Abbildung 12) mittels CPC sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Bedeutung Abkürzungen ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Erklärung der Abkürzungen zu Abbildung 12

CVS	Verdünnungstunnel mit konstantem Volumen (Constant Volume Sampling)
HEPA	(High-Efficiency Particulate Air)
C	Aktivkohlefilter (Carbon filter)
PSP	Probenahmesonde (Particulate Sampling Probe)
PTT	Partikelprobenahmeleitung (Particle Transfer Tube)
CFV	Venturi Düse (Critical Flow Venturi)
PCF	Partikelvorimpaktor zum Entfernen großer Partikel (Particle pre-Classifier)
VPR	Einheit zum entfernen flüchtiger Partikel (Volatile Particle Remover)
PND	Verdünnungseinheit (Particle Number Dilution)
ET	Verdampfungsrohr (Evaporation Tube)
PNC	Partikelanzahlmessgerät (Particle Number Concentration measurement)

Tabelle 8: Eigenschaften und Eckdaten zum Versuchsaufbau der Partikelanzahlmessung (Abbildung 12)

	Eigenschaften/Eckdaten	
Verbindung: CVS-Tunnel-PCF	$\varnothing \geq 8 \text{ mm}$ $Re = < 1700$	Verweilzeit $\leq 3 \text{ s}$
PCF	$2.5 \mu\text{m} < D50 < 10 \mu\text{m}$	
PND ₁ , PND ₂ und HEPA	HEPA Filter Klasse H13	Effektivität $\geq 99.95 \%$
PND ₁	$150 \text{ °C} - 400 \text{ °C}$ Verd: $\sim 10 - 200$	Fehler max 10 %
ET	$\varnothing = 6 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ $T \geq T_{PND1} \pm 20 \text{ °C}$ oder $\geq 300 \text{ °C} \pm 20 \text{ °C}$ $T_{\text{max}} = 400 \text{ °C}$	Verweilzeit: $0.2 \text{ s} \pm 0.05 \text{ s}$ Blindwert $\leq 5 \text{ cm}^{-3}$ Verlust: max. 20% bei 30 / 50 / 100 nm
PND ₂	$T_{\text{max}} = 35 \text{ °C}$ Verdünnung: $\sim 10 - 30$	Anzahl $\leq 104 \text{ cm}^{-3}$ Fehler max 10 %
Size selective inlet	Verweilzeit: $\leq 0.8 \text{ s}$	$\varnothing \geq 4 \text{ mm}$
Verbindungen: PND ₁ -ET-PND ₂ -PNC	Vermeidung statischer Ladung durch Verwendung leitfähiger Materialien	
PNC	$D50 \pm 12 \% = 23 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ $D90 \pm 12 \% = 41 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ Nullpunkt: $\leq 0.2 \text{ cm}^{-3}$ (mit HEPA-Filter $>99.95 \%$) $r^2 \geq 0.97$ Auflösung 0.1 cm^{-3}	Datenaufzeichnung $> 0.5 \text{ Hz}$ Mittelwertbildung für 1 – 6 s $T90 \text{ Response} \leq 5 \text{ s}$ über den Messbereich $0 - 104 \text{ cm}^{-3}$ Max. Fehler: $\pm 10 \%$ bei $1 - 104 \text{ cm}^{-3}$
gesamt	Verweilzeit $< 20 \text{ s}$ Σ : Max Verlust 50 % bei 30 nm 55 % bei 50 nm	60 % bei 100 nm Reduktion flüchtiger Partikel $> 99.0 \%$ C40-Alkane mit $\varnothing = 30 \text{ nm}$

Das Funktionsprinzip des Kondensationspartikelzählers (CPC) ist in Abbildung 13 dargestellt. Er besteht aus einem Alkohol-Reservoir, einem Kondensator und einer Laserdiode.

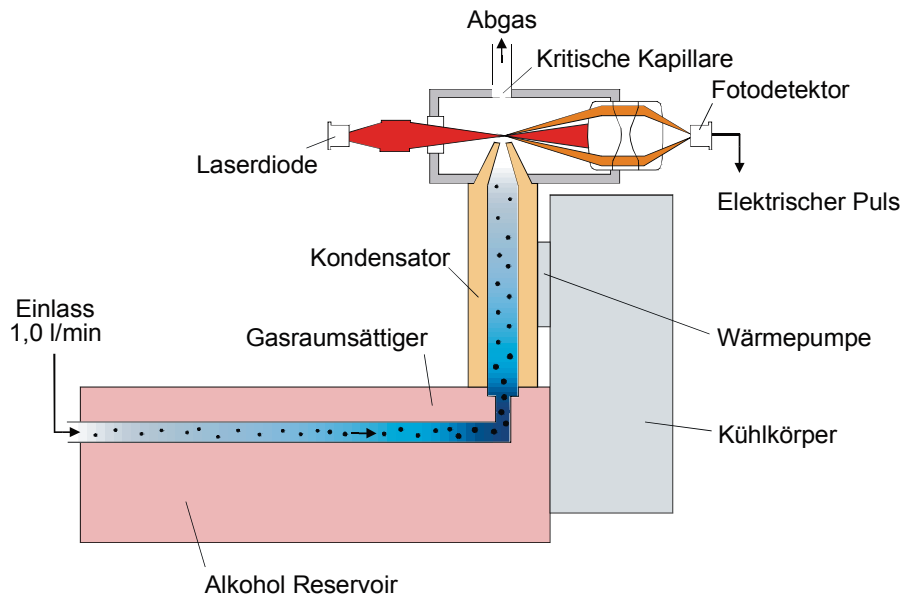


Abbildung 13: Schematische Darstellung des CPC (vTI, 2009)

Die Partikel gelangen aus dem VPR durch den Einlass in das Alkohol-Reservoir, wo sie mit einem Dampf, z.B. Butanol, vermischt werden. Durch das folgende Abkühlen des erzeugten Partikel/Dampf-Gemisches kondensiert der Arbeitsdampf auf jedem einzelnen Partikel. So entstehen Tröpfchen mit einigen Mikrometern im Durchmesser, welche dann optisch durch Laserlichtstreuung nachgewiesen werden können. Es können somit Partikel, welche aufgrund ihrer geringen Größe optisch direkt nicht nachweisbar sind, mit Hilfe des Kondensationsvorganges bequem und in Echtzeit erfasst und deren Anzahlkonzentration (Anzahl pro Volumeneinheit) gemessen werden (Gazsó et al., 2007).

Die abschließende Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Zählung von Streulichtpulsen (bei niedriger Konzentration) oder durch Messung der Streulichtintensität (bei hoher Konzentration) (BUWAL) (vTI, 2009).

Niederdruckimpaktor (Electrical Low Pressure Impactor – ELPI)

Zum anderen wurde mit einem elektronischen Niederdruckimpaktor (Electrical Low Pressure Impactor – ELPI) der Firma Dekati Ltd. gemessen, der den aerodynamischen Äquivalentdurchmesser bestimmt und im Folgenden näher erläutert wird. Der elektrische Niederdruckimpaktor (ELPI) bietet die Möglichkeit das Partikelemissionsverhalten eines Motors zeit- und größen aufgelöst zu erfassen. Der entscheidende Unterschied zum Berner-Impaktor besteht darin, dass das Aerosol vor Eintritt in den Impaktor elektrisch geladen wird, alle Impaktor-Stufen voneinander elektrisch isoliert sind und jeweils mit einem hochpräzisen Elektrometer verbunden sind, welches Ströme im Femto-Amperebereich messen kann. Im Gegensatz zur CPC-Messung werden flüchtige Partikel und kleine Partikel ab einer Größe von 7 nm erfasst. Treffen geladene Partikel auf eine Impaktorstufe, so fließt ein Strom, der detektiert werden kann. Durch die ELPI-Software werden diese Ströme zum Beispiel in Partikelanzahlverteilungen umgerechnet. Generell können mit dem hier verwendeten ELPI Partikel im Größenbereich von 0,007 bis 10 µm detektiert werden. Die Klassierung der Partikel erfolgt wie beim Berner-Impaktor nach dem Prinzip der Trägheitsabscheidung und somit nach deren aerodynamischen Durchmessern in dreizehn Größenklassen. Von den dreizehn Impaktorstufen werden nur zwölf elektrisch ausgewertet. Die oberste Stufe mit der Nummer 13 hat die Funktion eines Vorabscheiders und wird deshalb nicht mit berücksichtigt. Abbildung 14 gibt den schematischen Aufbau des ELPI wieder.

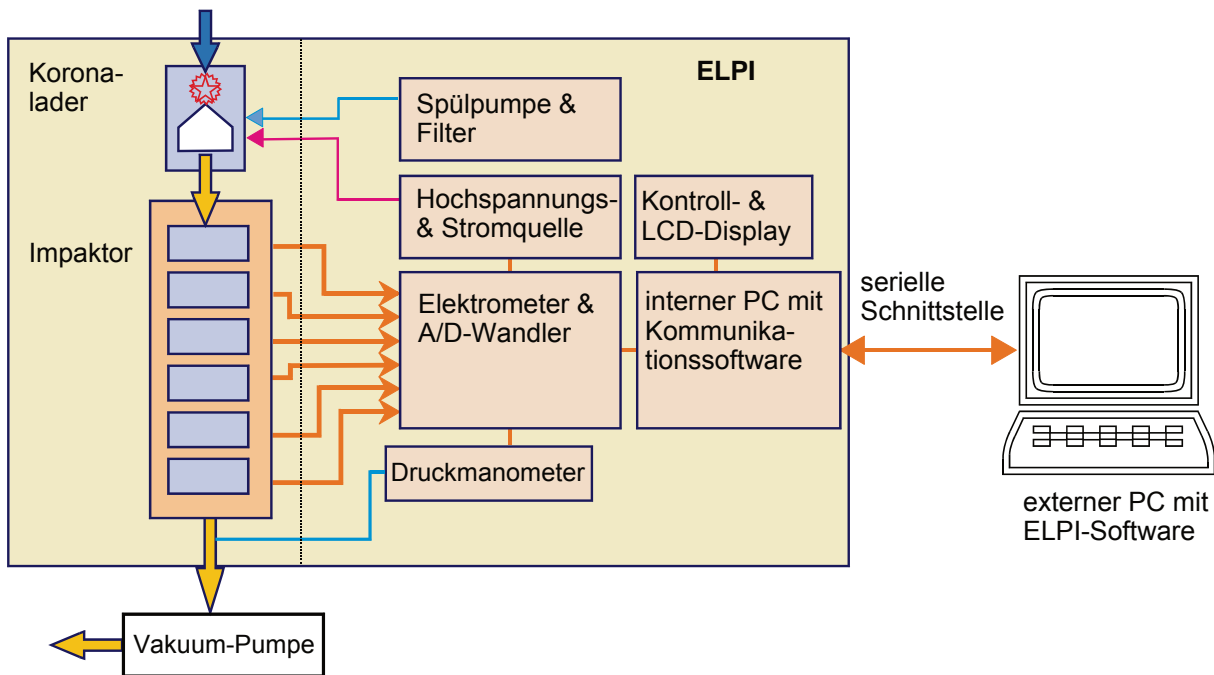


Abbildung 14: ELPI-Schema (Dekati Ltd., 2001)

Angezogen durch eine Vakuumpumpe gelangt die partikelbeladene Luft zuerst in einen Koronalader. Im Zentrum ist eine Koronanadel aus Wolfram (0,1 mm Durchmesser, 10 mm Länge) installiert. Sie wird mit einer Hochspannung von 5 kV versorgt, wodurch positiv geladene Ionen erzeugt werden. Diese Ionen werden mit einer durchschnittlichen Feldstärke von 1 kV/cm in Richtung Laderwand bewegt. Das so entstandene Koronafeld tritt in Wechselwirkung mit der einströmenden Probe. Partikel kleiner als unge-

fähr 2 μm kollidieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung mit Ionen und werden unipolar aufgeladen (Diffusionsladung). Größere Partikel werden demgegenüber durch Feldladungsprozesse in den geladenen Zustand versetzt (Moisio, 1999). Es schließt sich eine Ionenfalle an, deren Spannung mit 400 V auf diese Partikelgrößenklasse abgestimmt ist. Die geladenen Partikel dringen in den Impaktor ein und werden gemäß ihrem Trägheitsverhalten klassiert. Jede der dreizehn Impaktorstufen besteht aus einer Düsen- und einer Prallplatte. Innerhalb des ELPI-Impaktors wird eine Beschleunigung des Probenahmestroms durch eine Druckabsenkung bis auf 10,00 kPa bewirkt. Tabelle 9 zeigt die Trenndurchmesser der einzelnen Impaktor-Stufen sowie den aerodynamischen Äquivalentdurchmesser der einzelnen Impaktor-Stufen.

Da die Elektrometer beim Durchfluss durch das Messgerät nie den Wert Null anzeigen, wird das Gerät vor Beginn der Messungen über einen kurzen Zeitraum betrieben, um das Untergrundsignal zu erfassen und von den Messwerten abziehen zu können. Das Untergrundsignal lag bei den durchgeführten Messungen bei etwa $1200 \pm 300 \text{ 1/cm}^3$.

Tabelle 9: Technische Daten des ELPI-Impaktors

Stufe	Aerodynamic D 50 % [μm]	Aerodynamischer Äquivalentdurchmesser d_{ae} [μm]
Einlass	-	-
13	9,428	-
12	3,796	5,982
11	2,272	2,937
10	1,524	1,861
9	0,902	1,861
8	0,583	1,172
7	0,321	0,725
6	0,214	0,433
5	0,098	0,145
4	0,050	0,070
3	0,031	0,039
2	0,024	0,027
1	0,007	0,018

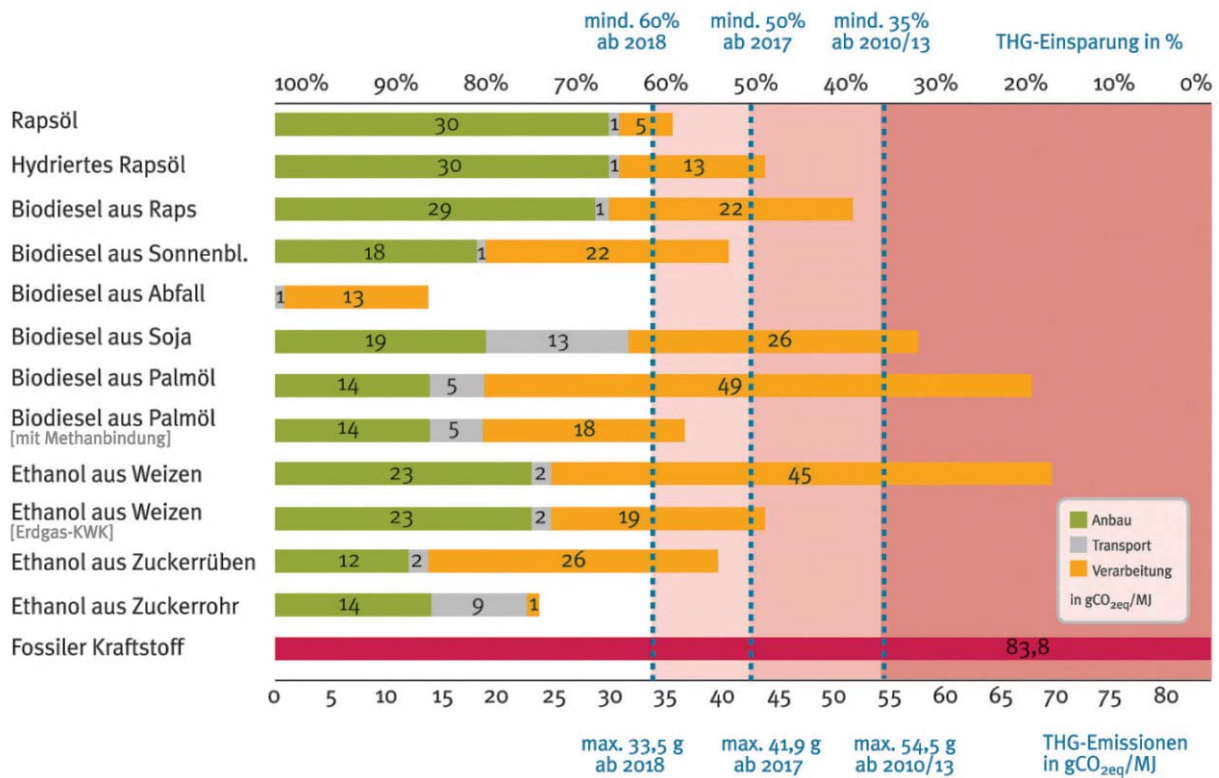
8. Während der Durchführung bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Das technische nationale Umweltforschungsinstitut für Wasser, Luft und Bodenverschmutzung in Nagpur (Indien) untersuchte 2010 im Labormaßstab die Vorbehandlung von Industrieabwasser mit hydriertem Pflanzenöl. Der Reaktor wurde bei 35 °C betrieben, was zu einer Abscheideleistung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich von 98,9 und 80,1 % bei einer organischen Belastung von 1,33 und 10 kg/m³ CSB pro Tag führte. Die spezifische Methanausbeute variierte dabei zwischen 0,295 und 0,345 m³/kg. Um den Einfluss der Betriebsparameter auf die Reaktorleistung zu untersuchen, wurden verschiedene Parameter variiert. Dabei sank der Methangehalt mit zunehmender Belastungsgeschwindigkeit des Substrates (Shastry et al., 2010).

Die Chalmers University of Technology veröffentlichte 2011 die ökobilanzielle Betrachtung von hydrobehandeltem Pflanzenöl. Untersucht wurden Raps-, Palm- und Jatropaöl und wurden von der Volvo Technology Corporation und Volvo Penta Corporation in Auftrag gegeben. Ziel war es ein besseres Verständnis für die ökologischen Auswirkungen der künftigen flüssigen biobasierten Kraftstoffe zu erhalten. Der Lebenszyklus umfasst die Herstellung von Pflanzenöl aus Raps, Ölpalmen oder Jatropa, den Transport des Öls zu der Produktionsstätte, die Produktion des HVO aus dem Öl, und die Verbrennung des HVO. Die funktionelle Einheit der Studie ist 1 kWh Energie aus dem Motor eines schweren Lkw. Die betrachteten Kategorien für ökologische Auswirkungen umfassen das Treibhausgaspotenzial, die Versauerung, das Eutrophierungspotential und die fossile Produktionsenergie. Die Ergebnisse zeigen, dass das HVO aus Palmöl kombiniert mit der Energie aus Biogas aus der Palmölmühle die geringsten Umweltauswirkungen der Einsatzstoffe aufweist. Außerdem wird deutlich, dass Emissionen aus dem Boden durch mikrobielle Aktivitäten und Leckage den größten Beitrag zu den meisten Umweltwirkungen verursachen. Eine Sensitivitätsanalyse zeigt, dass die Unterschiede im Ertrag und die Lachgasemissionen auf die mikrobiellen Aktivitäten im Boden zurückzuführen sind und somit wesentliche Änderungen der Ergebnisse verursachen können (Arvidsson et al., 2011).

Das spanische Ministerium für Wissenschaft und Innovation hat die Prozesse Hydrierung und Umesterung von Pflanzenölen im Hinblick auf die Einhaltung der Richtlinie 2009/28/EG miteinander verglichen. Diese Richtlinie sieht bereits jetzt eine Treibhausgaseinsparung von 35 % vor. Dieser Wert soll sich ab dem Jahr 2017 auf 50 % erhöhen. Nachfolgende Tabelle 10 zeigt die Treibhausgasemissionen für verschiedene Biokraftstoffe und die festgelegten Anforderungen ab den Jahren 2017 und 2018. Beim Vergleich der beiden Verfahren wurde festgestellt, dass das Hydrierungsverfahren eine bessere summarische Bewertung der Treibhausgasemissionen (THG) lieferte. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, HVO mit der bestehenden Infrastruktur in z.B. Ölraffinerien herzustellen. Allerdings sollten die Reaktoren im Hinblick auf die Hydrierungsreaktionen optimiert werden, da bei der chemischen Reaktion CO und CO₂ entstehen. Der Prozess der Hydrierung von Pflanzenöl ist derzeit die neueste Technologie, um Biokraftstoffe aus Pflanzenöl zu produzieren. Das spanische Ministerium hat berechnet, dass die festgelegten Werte der europäischen Richtlinie 2009/28/EG für die Treibhausgasemissionen eingehalten werden können. (Garrain et al., 2010).

Tabelle 10: Standard - THG - Emissionen für Biokraftstoffe (UFOP 2011)



Das Institut für Umwelt und Gesundheit in Finnland untersuchte die toxikologischen Auswirkungen der Emissionen fossiler Kraftstoffe und Biodiesel. Getestet wurde die toxikologische Aktivität der Partikelemissionen eines „Off-Highway“-Dieselmotors. Dieser Motor wurde einerseits mit konventionellem Dieselkraftstoff (EN590) und andererseits mit zwei biogenen Kraftstoffen (RME und HVO) betrieben. Außerdem wurde zum einen mit und zum anderen ohne Katalysator (DOC/ POC) getestet. Die Feinstaubproben aus dem Verdünnungstunnel wurden dabei mit einem Kaskadenimpaktor aufgefangen. Diese Proben wurden auf Ionen, Elemente und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) hin untersucht. Anschließend wurden sie mit Makrophagen behandelt und 24 Stunden stehen gelassen. Im Anschluss wurde auf Entzündungsmediatoren, Zytotoxizität, Genotoxizität, und oxidativen Stress (reaktive Sauerstoffspezies) getestet. Im Ergebnis zeigten alle Proben meist dosisabhängige toxische Aktivitäten. Dabei wiesen fossile Dieselkraftstoffe und hydrierte Pflanzenöle größere Entzündungsreaktionen als Biodiesel auf. Mit dem Katalysator wurde dieser Effekt verstärkt. Bei den zytotoxischen Reaktionen zwischen den Kraftstoffen und dem Katalysator gab es keine wesentlichen Unterschiede. Genotoxische Reaktionen aller partikulären Proben lagen annähernd gleich. Eine Ausnahme war bei der Biodieselprobe mit Katalysator zu verzeichnen. Insgesamt konnte geschlussfolgert werden, dass bei biogenen Kraftstoffen unter Verwendung eines Katalysators die Partikelemissionen im Vergleich zu fossilem Kraftstoff verringert waren (Jalava et al., 2010).

Im Jahr 2010 untersuchte das Johann Heinrich von Thünen-Institut in Braunschweig Kraftstoffe und alternative Technologien für Busse. Es wurden Messungen mit zwei neuen erneuerbaren Kraftstoffen durchgeführt. Untersucht wurden NExBTL und Jatropaölmethylester bei einem Euro III LKW-Motor in Vergleich mit mineralischem Dieselkraftstoff (DK) und Biodiesel (RME). Die Emissionen von JME zeigten im Vergleich zu RME bessere Ergebnisse in Bezug auf Stickstoffoxide und Carbonyl-Emissionen und in Bezug auf Mutagenität. Im Gegensatz dazu hatte der Kraftstoff höhere Emission von Kohlenwasserstoff-



fen (HC) und Kohlenmonoxid (CO) und höhere Emission von Partikeln, die kleiner als 300 nm waren. Diese Emissionstrends sind vergleichbar mit denen von Palmölmethylester und werden durch weniger Doppelbindungen im Fettsäuremethylester verursacht (Munack et al., 2005). NExBTL zeigte im Vergleich zu DK ähnliche oder bessere Ergebnisse mit Ausnahme der Carbonyl-Emissionen. Insbesondere zeigte NExBTL sehr niedrige Mutagenität der Abgase und hatte die niedrigsten PAK-Emissionen der getesteten Kraftstoffe. Dieser Trend der geringeren Emissionen wurde auch bei GTL-Kraftstoff, der vergleichbare Eigenschaften hat, gefunden (Munack et al., 2005).

9. Ausführliche Zusammenfassung

Die im Projekt insgesamt zurückgelegte Fahrstrecke der elf Flottenfahrzeuge lag bei 207.677 km und das verbrauchte Kraftstoffvolumen bei ca. 16.560 Litern, was einen Flottendurchschnittswert von 7,97 L/100 km ergibt. Bei der Auswertung der Fahrtenbücher wurden unterschiedliche Fahrtenprofile (Stadt/ Überland/ Autobahn) erfasst. Mit Ausnahme eines Fahrzeugs in München, welches 6.353 km zurücklegte, bewegten sich die einzelnen Fahrzeuge zwischen 11.547 und 32.480 km Gesamtfahrstrecke (Anhang 1).

Die Kurzstreckenfahrzeuge sind an einer hohen Anzahl von Fahrten bei gleichzeitig kurzer Fahrstrecke pro Fahrt zu erkennen. In Abbildung 15 und Abbildung 16 werden die durchschnittlichen Fahrstrecken der Fahrzeuge mit der durchschnittlichen Anzahl der Fahrten pro Monat verglichen. Aus dem Vergleich kann somit geschlussfolgert werden, dass die Fahrzeuge mit einer durchschnittlichen Fahrstrecke über 200 km (CO-KK 93 sowie die Ministeriumsfahrzeuge in München) überwiegend auf Langstrecken bewegt wurden, wohingegen Fahrzeuge unter 61 km größtenteils als Stadtfahrzeuge im Kurzstreckenbetrieb genutzt wurden. Bei einer Kilometerzahl zwischen 61 und 200 km sind die Flotten-PKW in einem gemischten Fahrprofil eingesetzt worden (Autobahn, Landstraße und Stadtfahrt).

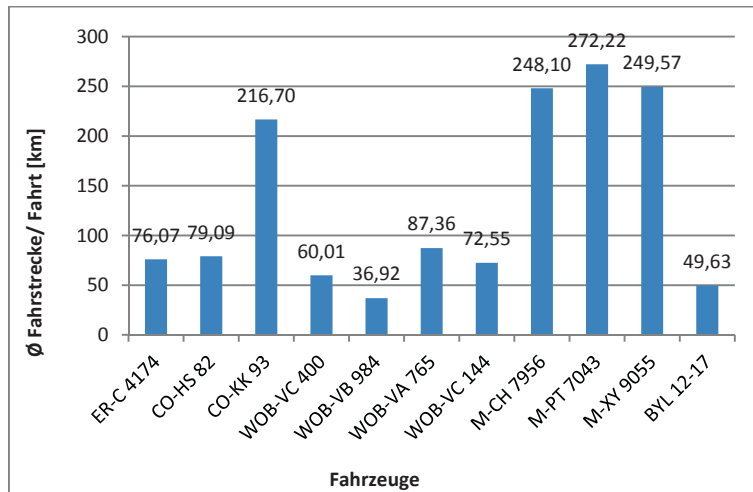


Abbildung 15: Durchschnittliche Fahrstrecken pro Fahrt im Vergleich

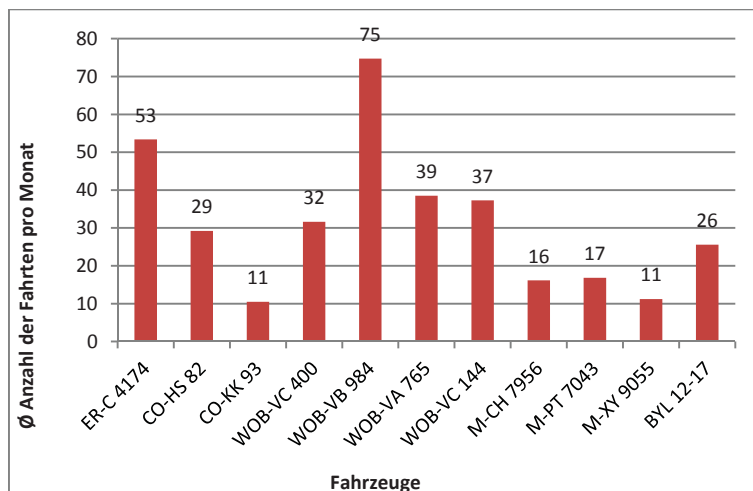


Abbildung 16: Durchschnittliche Anzahl der Fahrten pro Monat

9.1 Kraftstoffanalysen

Um die Kraftstoffqualität zu überprüfen wurde der Testkraftstoff der beiden Flotten in Labortests analysiert. Die Tabelle aller Messergebnisse ist im Anhang in Kapitel 11.2 dargestellt. Es wurden regelmäßige Proben von den Tankstellen in Coburg und München entnommen. Bei jeder Probe wurden die Dichte, der Wassergehalt, die Oxidationsstabilität sowie der FAME-Gehalt analysiert.

Wird das Diagramm der Dichte in Anhang 3 betrachtet, so ist deutlich ersichtlich, dass sich die Dichte beim HVOB7 und HVOB2 mit der Zeit kaum verändert hat. Der Unterschied zwischen HVOB7 und HVOB2 ist auf den erhöhten Biodieselgehalt zurückzuführen, der die Dichte des Kraftstoffes erhöht. Alle Dichtemessungen liegen im Bereich der Lieferspezifikationen von OMV und Neste Oil (770-790 kg/m³).

Auch der Wassergehalt, der eine Lieferspezifikation von maximal 200 mg/kg hat, lag zwischen 21 mg/kg und 80 mg/kg deutlich unterhalb der Spezifikation von OMV und Neste Oil.

OMV untersuchte außerdem die Kälteeigenschaften der Kraftstoffe, die im Winter eine große Rolle spielen. Die Werte bei beiden Kraftstoffen lagen um -19 °C, was die Anforderungen von Neste Oil mit -10 °C deutlich unterschritt, jedoch die Spezifikation von OMV mit -20 °C nicht ganz erfüllte.

Der erhöhte Schwefelgehalt (16,1 mg/kg) bei der HVOB7-Probe vom 24.08.11, der die Lieferspezifikationen von maximal 5 mg/kg bzw. maximal 10 mg/kg überschritten hat, ist ein Ausreißer. Die Anfangswerte zeigen einen geringen Schwefelgehalt von 1 mg/kg bzw. 2 mg/kg, sodass eine Erhöhung des Schwefels auf 16,1 mg/kg sehr unwahrscheinlich wäre. Aus diesem Grund wurde am 21.09.11 eine neue Probe gezogen und auf den Schwefelgehalt untersucht. Im Ergebnis war ein Schwefelgehalt von 1 mg/kg gemessen worden, was den Ausreißer vom 24.08.11 ebenfalls erklärt.

Die Anforderungen an den Testkraftstoff mit 7 % bzw. 2 % Biodieselanteil sind im Projekt größtenteils erfüllt. Wie in Abbildung 17 dargestellt, ergaben sich im Projekt kleine Schwankungen beim Anteil des Biodieselgehaltes. Die Abweichung bei der Probe vom 10.01.11 mit 7,5 % Biodieselanteil im HVOB7 ist die größte Abweichung, allerdings noch akzeptabel. Jedoch ist die Genauigkeit der Testmethode eingeschränkt, sodass Schwankungen in der Nachkommastelle vorkommen können.

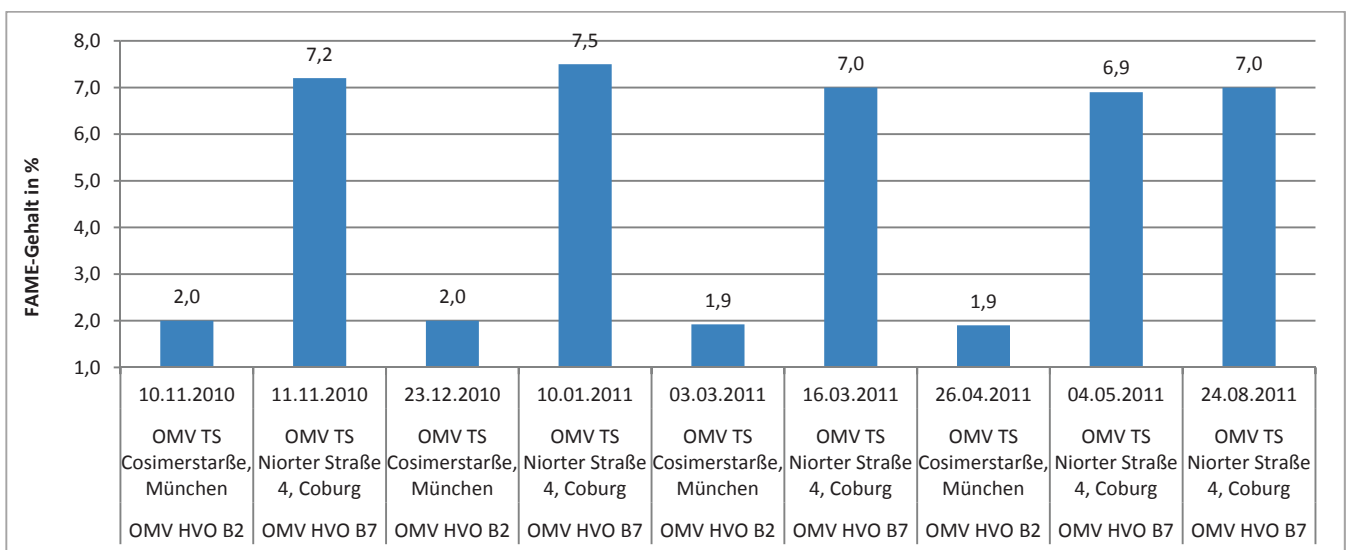


Abbildung 17: FAME-Gehalt der Kraftstoffproben

Die Analysen der Oxidationsstabilität zeigten deutliche Schwankungen auf (Abbildung 18). Einerseits wurde die Mindestanforderung der OMV mit 20 h drei Mal nicht erfüllt. Andererseits lagen drei Messungen über 40 h. Beim HVOB7 Kraftstoff verringert sich die Oxidationsstabilität mit der Zeit, was ein natürlicher Prozess ist, da sich die Stabilisatoren im Kraftstoff verbrauchen. Es ist jedoch ein Anstieg von 10,7 h auf 31,1 h deutlich, der nicht klar nachvollziehbar ist. Bei dem Wert von 31,1 h könnte es sich um einen Ausreißer handeln, da der folgende Wert bei 11,8 h liegt. Wird die Oxidationsstabilität der HVOB2 Flotte betrachtet, so ist ein stetiger Anstieg der Oxidationsstabilität zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für diese Werte ist die Analyse mittels Rancimat-Test-Methode nach EN 15751. Diese Methode ist ausschließlich für FAME und FAME-Blends ausgelegt und bestimmt die antioxidativen Eigenschaften von FAME. Das Prinzip beruht auf der künstlichen Alterung der FAME bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger kontinuierlicher Messung dessen flüchtiger Abbauprodukte. Es werden am Ende der Induktionsmethode erhebliche Mengen an niedermolekularen, flüchtigen Säuren gebildet, die konduktometrisch gemessen werden können [Parmentier 9/2011]. Durch den geringen Anteil (2 %) an Rapsölmethylester beim HVOB2 können möglicherweise bei der Analyse mittels Rancimat-Test keine flüchtigen Säuren entstehen, was als Folge keine eindeutigen Werte liefern kann. Somit müssten die Werte erneut vermessen werden, was aber aufgrund der langen Lagerung nicht möglich ist, da dieser Umstand die Werte verfälschen würde.

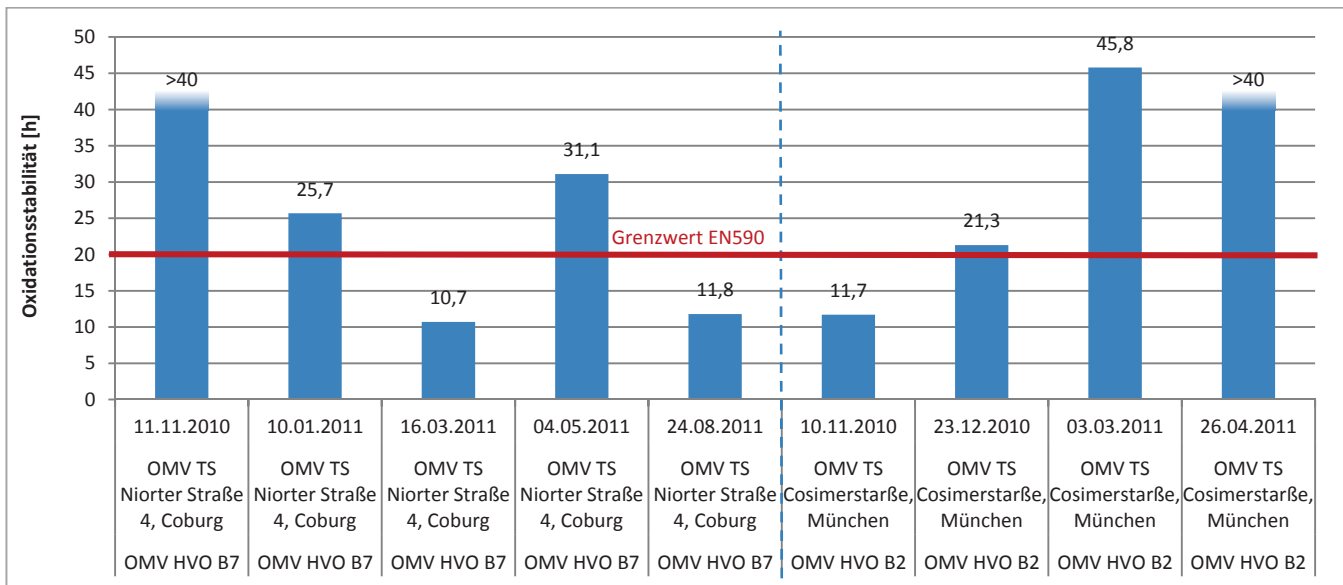


Abbildung 18: Oxidationsstabilität der Kraftstoffproben

9.2 Limitierte Abgaskomponenten

Bei der Betrachtung der limitierten Abgaskomponenten ist in den folgenden drei Abbildungen (Abbildung 19 bis Abbildung 21) an Beispielen unterschiedlicher Abgasklassen ein Rückgang zwischen 35 % und 90 % der unverbrannten Bestandteile (HC, CO) sichtbar (restliche Emissionsdiagramme sind in Kapitel 11.3 zu finden). Dieser Effekt ist auf die bessere Zündfähigkeit des paraffinischen hydrierten Pflanzenöls, wie in Kapitel 3 bei der Darstellung der Eigenschaften von HVO bereits erläutert, zurückzuführen. Der Vergleich von HC- und CO-Emissionen zeigt eine geringere Reduktion der HC-Emissionen. Quellen der Kohlenwasserstoff-Emissionen sind unverbrannter Kraftstoff in Folge des Löschens der Flamme (z.B. an kalten Brennraumwänden) sowie des Ausdampfens des Kraftstoffes aus dem Totvolumen der Einspritzdüse (Majewski und Khair 2006). Letzterer Anteil bleibt nahezu gleich und ist durch die Einspritzkomponenten vorgegeben.

Es ist auch bei Kohlenstoffdioxid-Emissionen eine Reduzierung bei der Messung mit HVOB7 um bis zu 5 % zu verzeichnen; dies ist durch das unterschiedliche C/H/O-Verhältnis zu begründen. HVOB7 hat im Gegensatz zu DK einen kleineren Kohlenstoffanteil.

Im Vergleich der NO_x -Emissionen von HVOB7 und DK ist eine geringe Steigerung (bis zu 10 %) der Emissionen zu erkennen, was bereits aus anderen Quellen bekannt ist, die paraffinische Kraftstoffabgase untersuchten, wie z.B. GTL. Dieser Effekt konnte bisher allerdings noch nicht eindeutig begründet werden.

Die Emissionswerte aller am Projekt teilgenommenen Fahrzeuge sind in Abbildung 22 als Mittelwertdarstellung aufgeführt und zeigen den Trend der Werte im Relativvergleich.

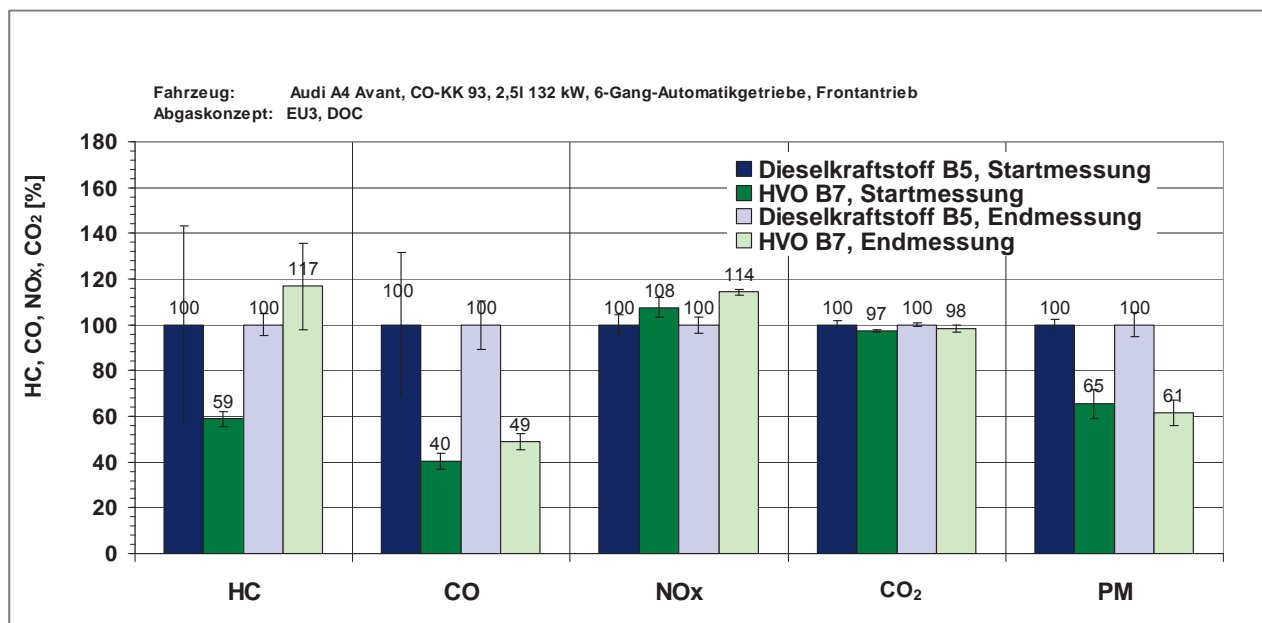


Abbildung 19: Limitierte Emissionen beim CO-KK 93 (Euro 3); normiert auf den Dieseldkraftstoffwert im Betrieb mit Dieseldkraftstoff B5

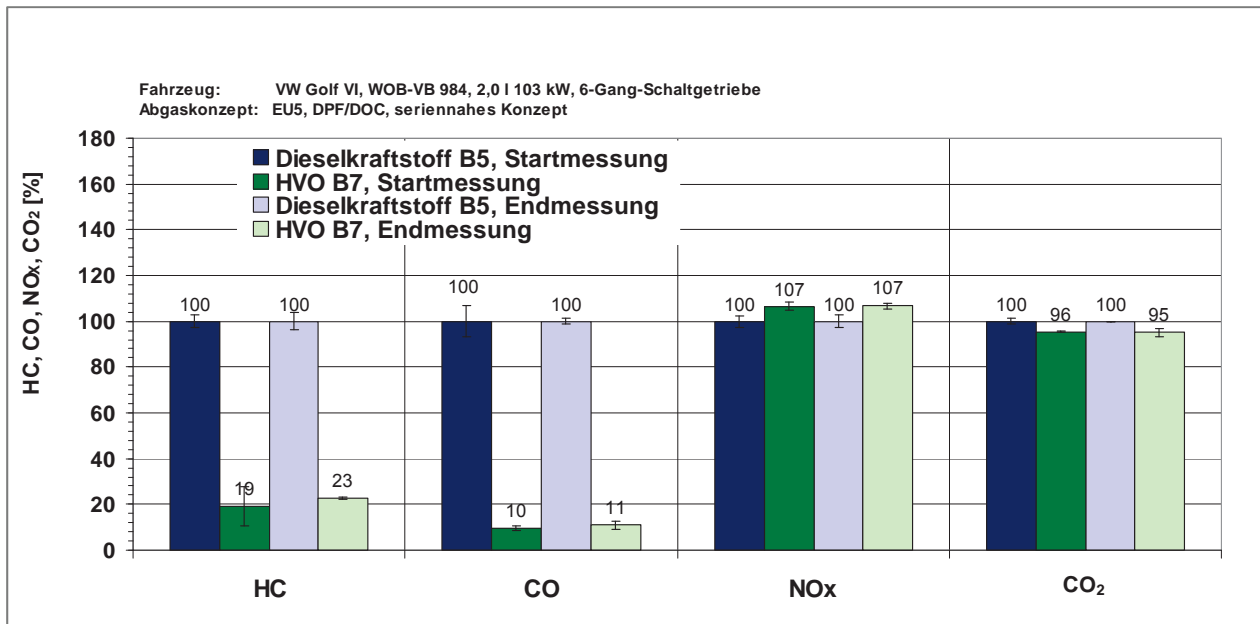


Abbildung 20: Limitierte Emissionen beim WOB-VB 984 (Euro 5); normiert auf den Dieselmesswert im Betrieb mit Dieselmesswert B5

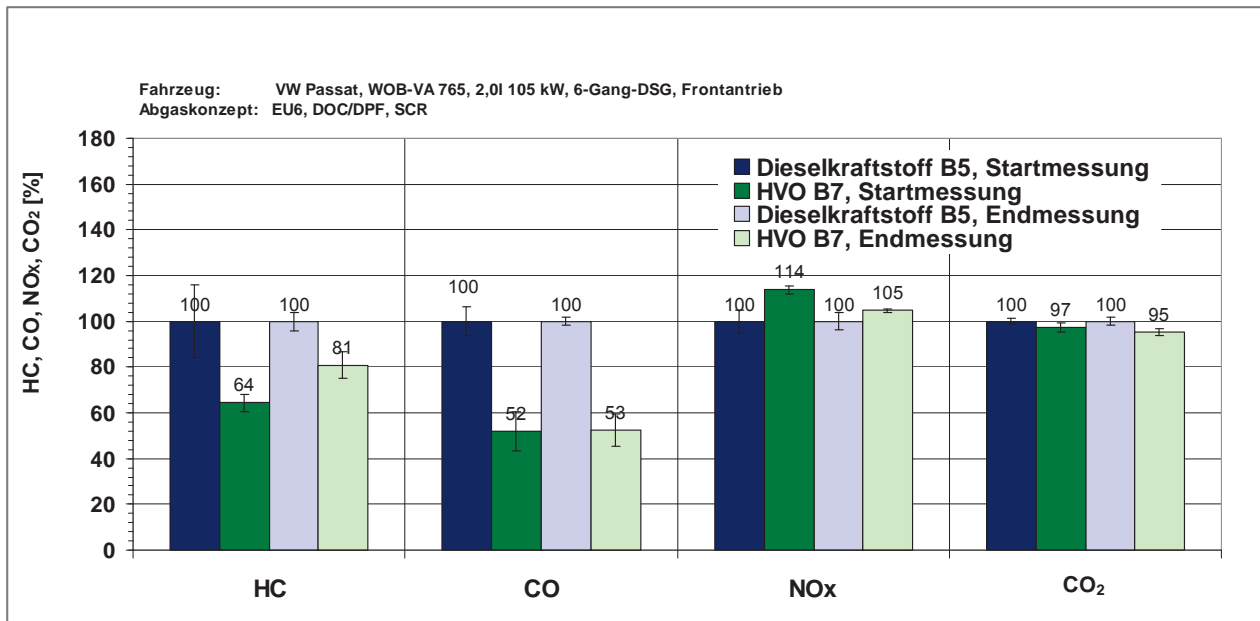


Abbildung 21: Limitierte Emissionen beim WOB-VA 765 (Euro 6); normiert auf den Dieselmesswert im Betrieb mit Dieselmesswert B5

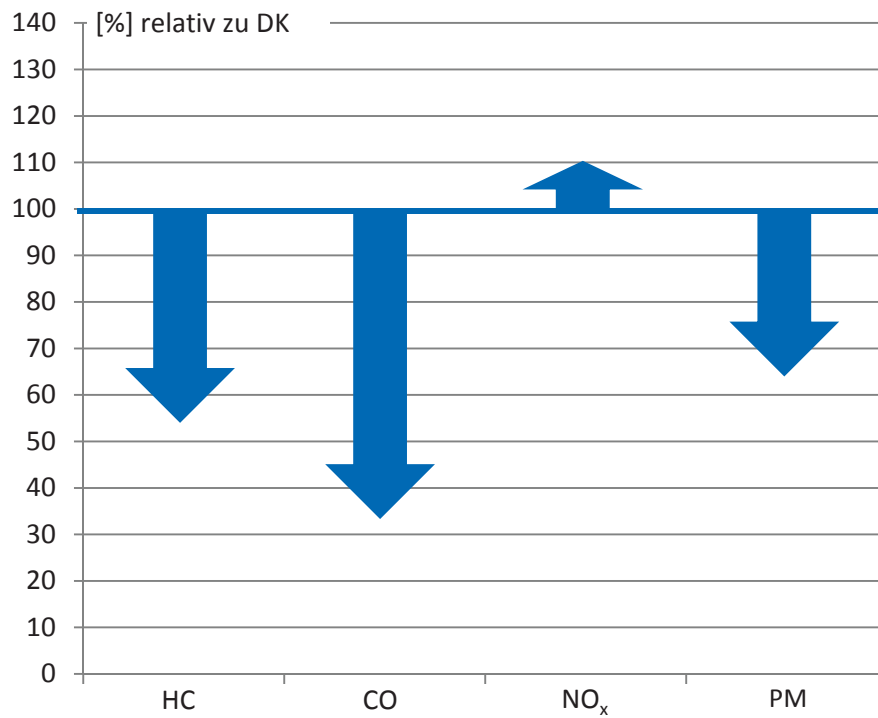


Abbildung 22: Relativübersicht für alle limitierten Emissionen

In dem PM-Trendwert sind lediglich Fahrzeuge ohne Dieselpartikelfilter (DPF) einbezogen. Bei Fahrzeugen mit DPF ließen sich kaum Partikelmassen bestimmen. Die Messwerte lagen hierbei nahe null.

9.3 Kraftstoffverbrauch

An zwei Beispielen in den folgenden Abbildungen (Abbildung 23 und Abbildung 24) ist der Kraftstoffverbrauch von HVOB7 gegenüber DK dargestellt (restliche Diagramme sind in Kapitel 11.4 zu finden). Bei allen Fahrzeugen ist ein geringer Anstieg (durchschnittlich 4 % gemessen) des Verbrauchs von HVOB7 im Vergleich zu DK zu verzeichnen. Dieser Effekt ist auf die geringere volumetrische Energiedichte von HVO im Gegensatz zu DK (HVOB7=34,28 MJ/L; DKB5=35,85 MJ/L) zurückzuführen.

Dieser Anstieg des Kraftstoffverbrauchs von HVOB7 war bei allen Fahrzeugen zu verzeichnen, wobei auch die jeweilige Phase des Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) keinen Einfluss darauf hatte. Phase 1, der Grundstadtfahrzyklus im NEFZ, zeigte genau wie der Außerstädtische Fahrzyklus (Phase 2) einen Anstieg des Kraftstoffverbrauchs. Somit muss die Messgenauigkeit der ermittelten Werte bedacht werden, da hierbei geringere Abweichungen entstehen können. Ebenso lässt sich zwischen den einzelnen Emissionsklassen kein eindeutiger Trend zu einer effizienteren Verbrennung feststellen, da die Werte aller Fahrzeuge bei einem Anstieg des Kraftstoffverbrauchs zwischen 1,0 und 7,7 % liegen. Es muss jedoch beachtet werden, dass alle Ergebnisse bezüglich des Kraftstoffverbrauchs auf einer Länge von ca. 11 km ermittelt wurden.

Im Flottenmittelwert (NEFZ) ergibt sich für HVOB7 im Vergleich zum EU5-Referenzkraftstoff ungeachtet des höheren volumetrischen Kraftstoffverbrauchs durch die unterschiedlichen C/H-Verhältnisse beider Kraftstoffe eine Verringerung des CO₂-Ausstoßes („tank-to-wheel“). Der CO₂-Vorteil beträgt ca. 7,1 %. Somit sinkt für die Flottenfahrzeuge im NEFZ die CO₂-Emission um durchschnittlich etwa 2,8 % bei einem um ca. 4,4 % erhöhten Kraftstoffverbrauch. Eine ökobilanzielle Betrachtung wurde im Parallelprojekt von Prof. Dr. Norbert Metz bearbeitet. Diese Ergebnisse sind nicht Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

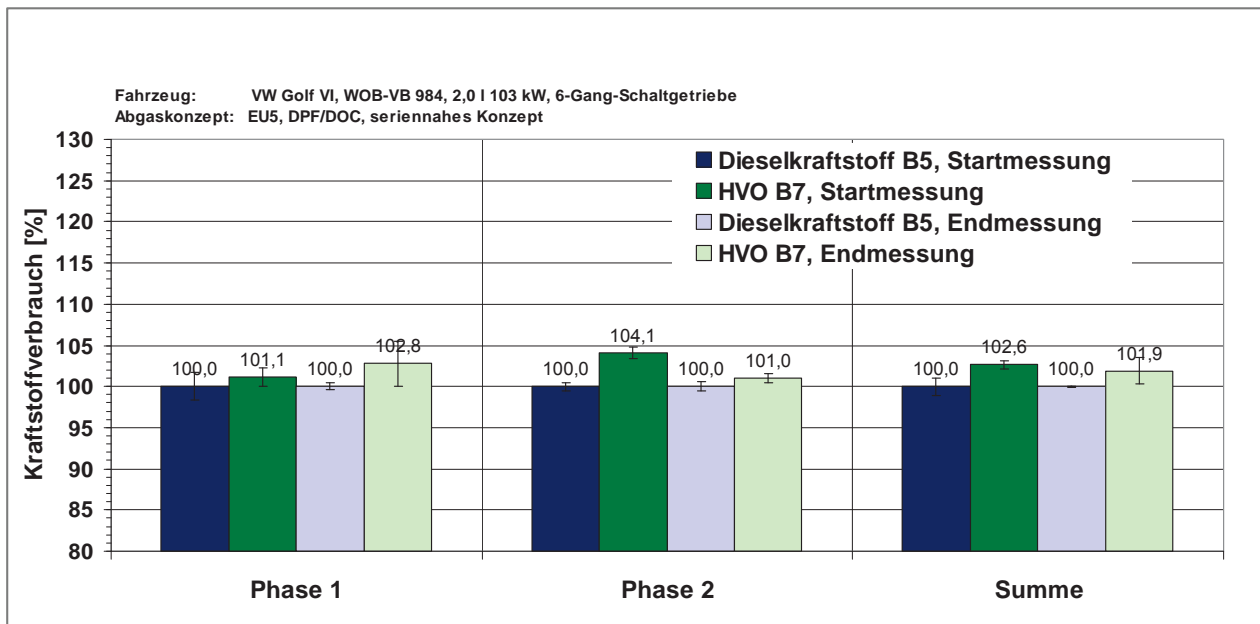


Abbildung 23: Kraftstoffverbrauch WOB-VB 984 (Euro 5); normiert auf den Diesekraftstoffwert im Betrieb mit Diesekraftstoff B5

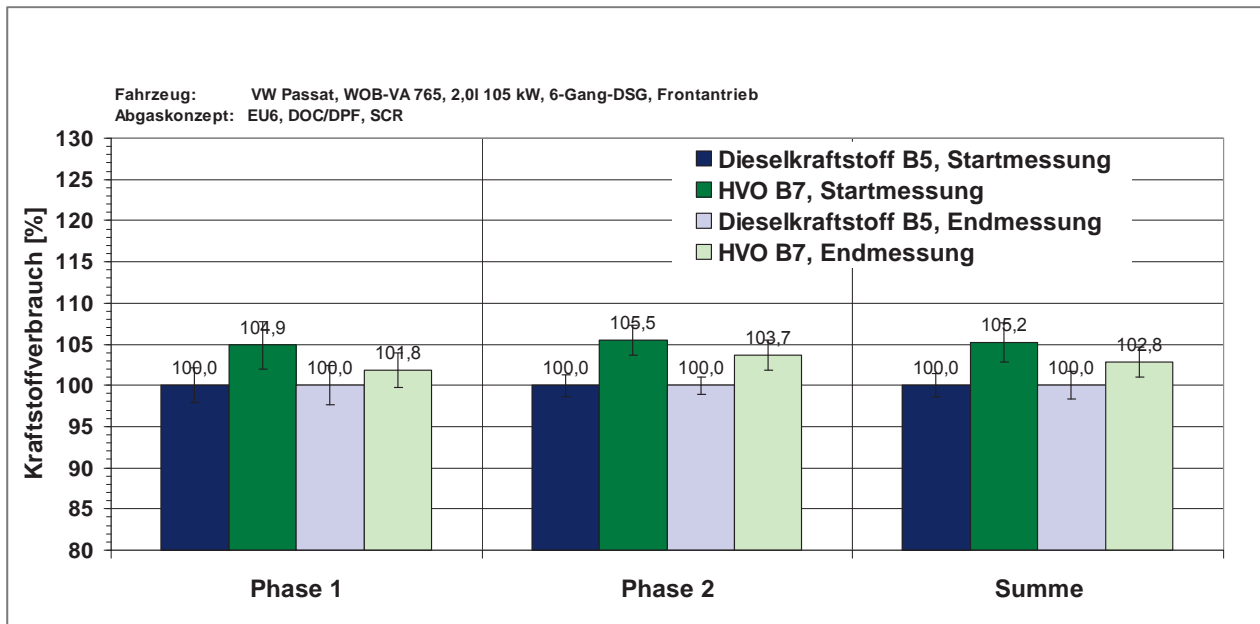


Abbildung 24: Kraftstoffverbrauch WOB-VA 765 (Euro 6); normiert auf den Dieselmesswert im Betrieb mit Dieselmesswert B5

9.4 Ölanalysen

Von der Auswertung der Ölanalysen wurde das Fahrzeug CO-HS 82 (T5 Multivan) ausgenommen, da offensichtlich eine Erstbefüllung mit dem falschen Motoröl vorgenommen wurde, was die Analysen verfälschen würde. Die Grafiken zu den folgenden Interpretationen sind im Kapitel 11.5 dargestellt.

Der Kraftstoffgehalt im Motoröl liegt bei den meisten Fahrzeugen unter 4 %. Das Fahrzeug WOB-VB 984 erreicht abhängig vom Fahrprofil und der Regenerationshäufigkeit des Dieselpartikelfilters einen Kraftstoffgehalt von max. 7 % im Motoröl. Diese Werte sind als unbedenklich für die Motormechanik einzustufen. Bei allen Proben wurde kein FAME-Gehalt im Motoröl festgestellt.

Der Verlauf der kinematischen Viskosität folgt in erster Näherung der Kraftstoffverdünnung. Das Motoröl des Fahrzeugs WOB-VB 984 verfügt hier über geringere Viskositäten, die zum Ende hin auf Grund des sinkenden Kraftstoffgehalts ansteigen. Eine Eindickung des Motoröls durch Ruß im Motoröl ist auf Grund des geringen Rußgehalts nicht festzustellen.

Der Rußgehalt liegt bei allen Proben zu Versuchslaufende noch im unkritischen Bereich deutlich unter 1 % (m/m). Auffällig ist der höhere Rußgehalt bei beiden EU6-VW Passat. Möglicherweise ist dieser durch eine höhere Rußkonzentration im Brennraum, hervorgerufen durch die Absenkung der Stickoxidrohmission zur Erfüllung des EU6-Grenzwerts, verursacht.

Der höhere Rußgehalt schlägt sich im Eisengehalt des Motoröls, der den allgemeinen Verschleißzustand des Motors angibt, nieder. Auch hier liegen die Werte für die beiden VW Passat höher als diejenigen der anderen Fahrzeuge. Die Verschleißerhöhung durch Ruß im Öl ist in der Literatur bekannt, Ursachen werden u. a. in Bölker, 2010 untersucht. Alle Werte liegen unter dem vom Volkswagen-Konzern intern festgelegten Grenzwert für Gebrauchtöle.

Der Abrieb von Aluminium zeigt deutliche Unterschiede zwischen CR-Motoren in den VW Golf und VW Passat, bei denen die Nockenwelle ohne Lagerschalen im Aluminium-Zylinderkopf läuft und den restlichen Fahrzeugen, die auf Grund höherer und ungleichmäßigerer Antriebskräfte der Einspritzelemente (VEP oder PD) über separate Nockenwellenlager verfügen.

Die Additivelemente Zink, Phosphor und Schwefel, welche hauptsächlich auf Zinkdialkyldithiophosphate (ZDDP) als Verschleißschutz- und Antioxidanzadditive zurückzuführen sind, bleiben über die Öllaufzeit nahezu konstant, es findet kein messbarer Verbrauch statt. Ebenso verhält sich Calcium als Hauptbestandteil von basischen Detergentien.

9.5 Aldehydmessungen

Aldehyde und Ketone entstehen aufgrund der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoff im Motor. Eine vollständige Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Kohlenstoffdioxid und Wasser wird bei der Entstehung von Aldehyden und Ketonen vorzeitig abgebrochen. Somit bleiben Verbindungen zurück, die nur teilweise oxidiert sind.

Die hauptsächlich im Dieselmotorabgas vorkommenden Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein und Propionaldehyd. Form- und Acetaldehyd zählen neben 1,3-Butadien, Benzol und partikulärem organischem Material gemäß dem US Clean Air Act zu den relevantesten luftgetragenen toxischen Komponenten (Gorse et al., 1991). 1998 wurden diese sogenannten „airtoxics“ um DME (Dieselmotoremissionen) erweitert. Für Formaldehyd und Acetaldehyd besteht der Verdacht auf kanzerogene Wirkung beim Menschen (IFA 2010, IARC 2006). Acrolein, das sich bei einigen Motoren im Betrieb mit Rapsöl-methylester (RME) als charakteristisch erwiesen hat, gilt ebenfalls als potenzielles Kanzerogen (Wurst et al., 1990; Krahl, 1993; Schäfer et al., 1998; Office of Health and Environmental Assessment, 1990).

Im Folgenden werden die Wirkungen von Formaldehyd als Hauptbestandteil der Aldehydemissionen eines Dieselmotors näher erläutert. Formaldehyd ist bei Raumtemperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas. Unter atmosphärischen Bedingungen einschließlich Sonnenlicht wird Formaldehyd u. a. in CO_2 umgewandelt. In Gegenwart von NO_2 hat es eine Halbwertszeit von 35 Minuten, ohne NO_2 von 50 Minuten. Die Formaldehydkonzentrationen in der Außenluft liegen zwischen $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Reinluftgebiet, maritim) und $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ballungszentrum).

Die Wahrnehmungsschwelle des stechenden Geruchs von Formaldehyd liegt je nach Proband im Bereich von $0,06$ bis $0,22 \text{ mg}/\text{m}^3$. Bekannte Effekte durch Formaldehydeinwirkungen sind Schleimhautreizungen am Auge und im Bereich der oberen Atemwege. Die Wirkungsschwelle für Reizungen am Auge liegt bei $0,06$ und die der Atemwege bei $0,12 \text{ mg}/\text{m}^3$. Asthmatiker, aber auch gesunde Menschen, können auf Formaldehyd mit Atemwegsbeschwerden reagieren. Dabei handelt es sich dann um Konzentrationen, die ohnehin zu Reizerscheinungen der Augen führen. Aufgrund seines sensibilisierenden Effekts kann eine subakute Exposition am Arbeitsplatz sowie im privaten Innenraumbereich zu asthmaartigen Anfällen führen, die bei wiederholter Exposition erneut auftreten können. Bei längerfristiger Exposition gegenüber Formaldehyd in der Innenraumluft kann es zur Beeinträchtigung des Gedächtnisses, der Konzentrationsfähigkeit und des Schlafverhaltens kommen (Marquardt und Schäfer, 1994).

Die direkt gesundheitsbeeinträchtigenden Effekte von Formaldehyd sind jedoch nicht allein ausschlaggebend für die Umweltrelevanz der im Motorabgas emittierten Carbonylverbindungen, die ohnehin nur eine kurze Halbwertszeit in der Atmosphäre aufweisen (Lofti et al., 1990). Wesentlich ist darüber hinaus, dass Aldehyde und Ketone in Gegenwart von NO_x über ein großes Potenzial zur Bildung von Fotooxidantien verfügen (Carter und Bufalini, 1991; Carter, 2007).

Die längerkettigen Aldehyde sind nur im geringen Maße vorhanden und wurden nicht mit in die graphische Auswertung übernommen. In Abbildung 25 sind Grafiken der drei Fahrzeuge dargestellt, welche zusätzlich auf ihre Aldehydemissionen untersucht wurden (Euro 3, Euro 5 und Euro 6).

Der Einsatz des HVOB7-Kraftstoffes ergibt gegenüber fossilem Dieselmotor bei den Startmessungen eine Verringerung bis zu 75 %. Während die Emissionen über den Testverlauf bei Dieselmotor nahezu gleich bleiben, steigen sie bei HVOB7-Kraftstoff wieder leicht an. Die Emissionen des Euro 6-Fahrzeugs liegen deutlich unter denen des Euro 5-Fahrzeugs. Bemerkenswert sind jedoch die geringen Emissionen des Euro 3-Fahrzeugs.

Die niedrigen Werte bei der Aldehydmessung von HVOB7 sind auch bei den Kohlenwasserstoffemissionen zu beobachten. Somit korrelieren die Aldehydmessungen von HVOB7 und DK mit denen der limitierten Kohlenwasserstoffemissionen.

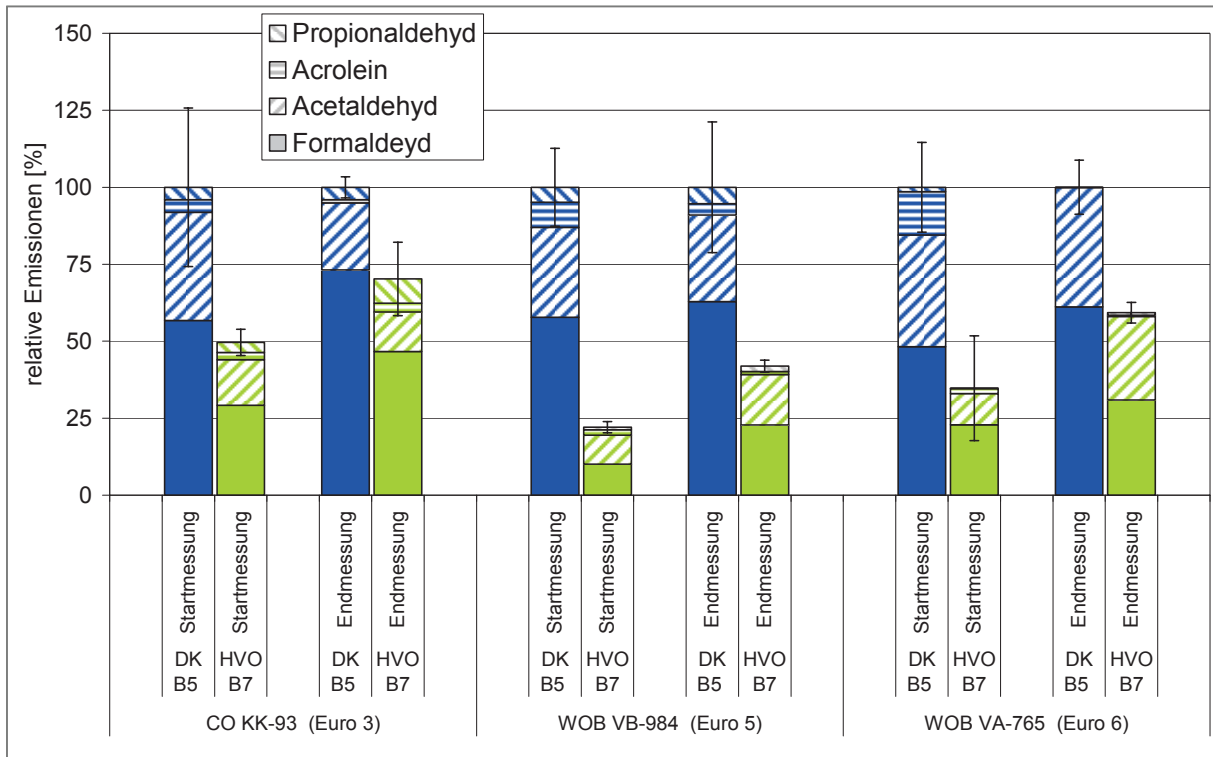


Abbildung 25: relative Aldehydemissionen von drei Fahrzeugen unterschiedlicher Emissionsklassen

Eine Ursache für den Anstieg der Aldehyde zwischen Start- und Endmessung beim EU5- und EU6-Fahrzeug könnte auf die Alterung des Katalysators zurückzuführen sein. Diese Annahme wird durch die erhöhten HC- und CO-Emissionen zwischen Start- und Endmessung der EU5- und EU6-Fahrzeuge unterstrichen.

9.6 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Emissionen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sind genauso wie die limitierten Kohlenwasserstoffe und die Aldehyde Produkte unvollständiger Verbrennung sowie Bestandteile des unverbrannt emittierten Kraftstoffs. Daher war zu erwarten, dass beim Betrieb mit HVOB7 weniger PAK emittiert werden.

Abbildung 26 zeigt jedoch, dass bei HVOB7 gegenüber DK ein größeres Wirkpotential an PAK emittiert werden kann. Dies ist hauptsächlich auf die Emission von Acenaphthylen (unterster Teil der Balken) zurückzuführen.

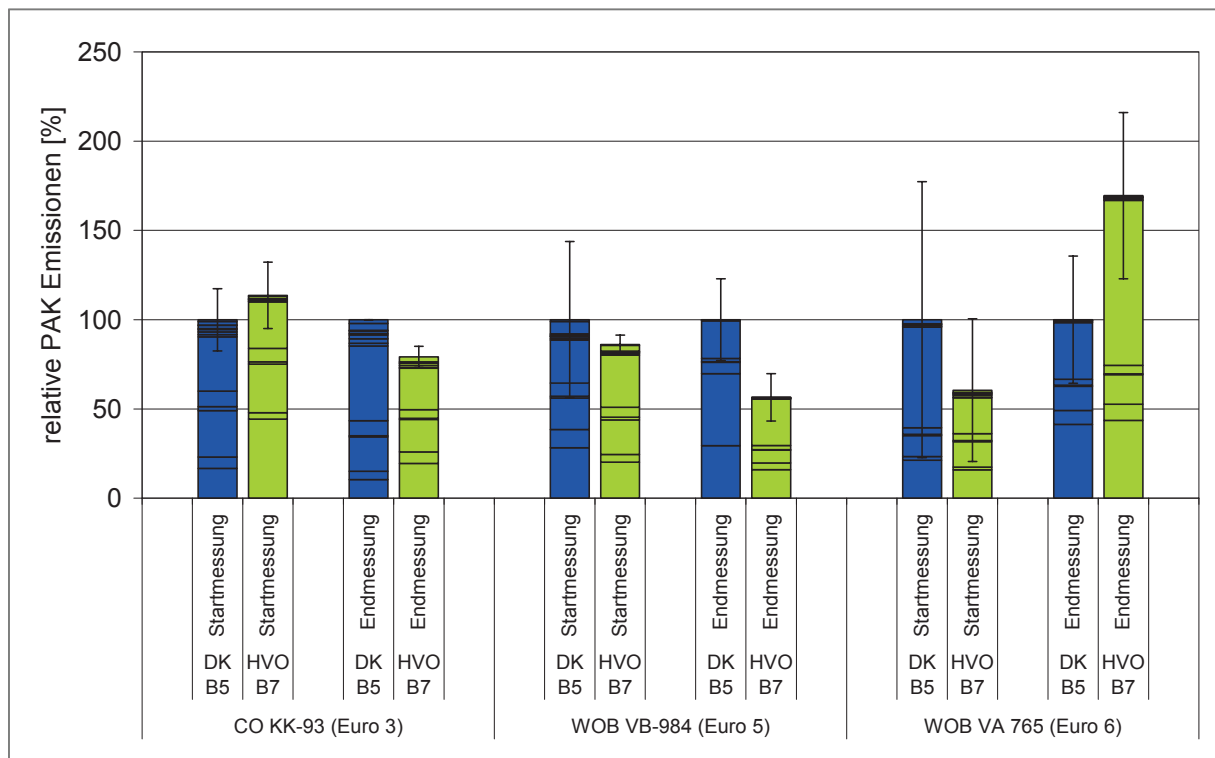


Abbildung 26: PAK-Emissionen von drei Fahrzeugen unterschiedlicher Emissionsklassen

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sind gesundheitsschädlich. Sie besitzen jedoch unterschiedliche Wirkpotenziale. Acenaphthylen hat gegenüber anderen PAK ein relativ geringes Wirkpotenzial. Eine bessere Deutung der PAK-Emissionen gelingt daher durch die Berechnung der Wirkungsäquivalente. Dabei wird dem Benzo[a]pyren als Leitsubstanz der Wirkäquivalentfaktor 1,0 zugeordnet. Für die anderen PAK ergeben sich meist deutlich geringere Wirkäquivalentfaktoren. Sie sind in Tabelle 11 aufgeführt (Jacob und Seidel, 2002). Diese Wirkäquivalentfaktoren werden mit den Massen der einzelnen PAK multipliziert, so dass sich als Ergebnis ein Wirkpotential ergibt, dessen Einheit Wirkäquivalent ng Benzo[a]Pyren ist.

Tabelle 11: Wirkäquivalentfaktoren für PAK

PAK	Wirkäquivalentfaktor
Naphthalin	0,001
Acenaphthen	0,001
Fluoren	0,001
Phenanthren	0,001
Anthracen	0,01
Fluoranthen	0,001
Pyren	0,001
Benz(a)anthracen	0,1
Chrysen	0,01
Benzo(k)fluoranthen	0,1
Benzo(b)fluoranthen	0,1
Benzo(a)pyren	1
Dibenz(a,h)anthracen	1
Benzo(ghi)perylen	0,01
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1

Die so errechneten Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt. Hier zeigt sich bei dem Euro 3-Fahrzeug eine deutlich geringere Wirkung beim HVOB7-Betrieb. Bei dem Euro 5-Fahrzeug kann dagegen kein deutlicher Trend angegeben werden. Bei dem Euro 6-Fahrzeugen ist die Wirkung im HVOB7-Betrieb höher. Das ist auf die relativ hohe Konzentration der besonders mutagenen PAK Benzo[a]pyren und Dibenz[a,h]anthracen zurückzuführen. Diese PAK liegen jedoch in Konzentrationen vor, die sich nahe der Bestimmungsgrenze befinden und weisen daher eine hohe Standardabweichung auf.

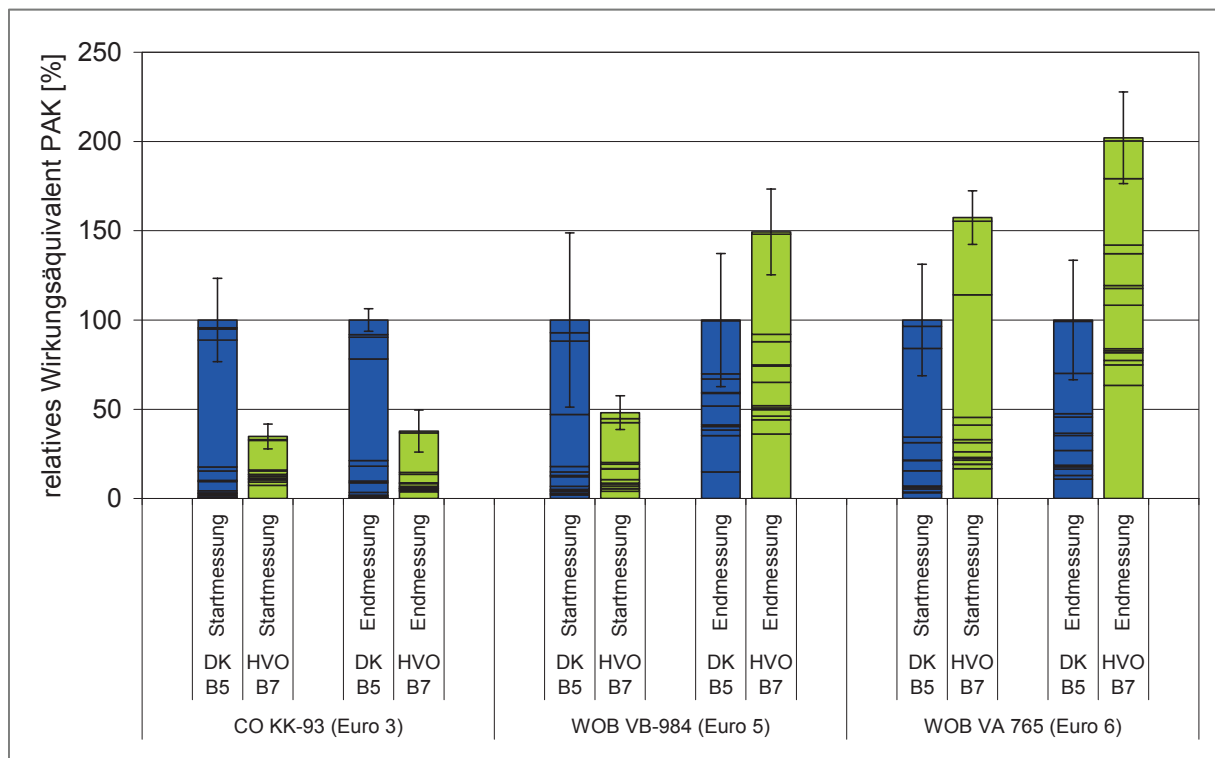


Abbildung 27: Wirkäquivalent von PAK von drei Fahrzeugen unterschiedlicher Emissionsklassen

9.7 Partikelanzahl

Die Partikelanzahl wurde mit dem CPC bestimmt. Gleichzeitig wurde die Partikelanzahl auch aus den Größenklassen von 28 bis 500 nm aus den Ergebnissen der ELPI-Messungen berechnet. Verfahrensbedingt werden bei den ELPI-Messungen höhere Messwerte erzeugt als bei den CPC-Messungen.

Bei einem Vergleich der Messsysteme zeigt das CPC eine um den Faktor 10 geringere Partikelanzahl als das ELPI. Für den Vergleich CPC mit ELPI ist es nicht relevant, ob beim ELPI alle Impaktorstufen oder nur der Bereich 20 – 500 nm berücksichtigt wird. Die Werte des ELPI unterscheiden sich dadurch untereinander bei allen Messungen nicht signifikant.

In Abbildung 28 bis Abbildung 30 sind exemplarisch die Signalverläufe der Partikelanzahlmessungen mittels CPC für HVOB7 dargestellt (Siedeverläufe für die DK B5-Messungen sind in Kapitel 11.6 dargestellt). Bei dem EU3-Fahrzeug (CO-KK 93) wurde der CPC mit einer Verdünnung von 1:1980 betrieben. Bei den beiden anderen Fahrzeugen EU5 (WOB-VB 984) und EU6 (WOB-VA 765) wurde die minimal zulässige Verdünnung von 1:99,3 gewählt. Man erkennt, dass bei den EU5- und EU6-Fahrzeugen praktisch alle Messwerte unterhalb des kalibrierten Bereiches liegen. Auch beim EU3-Fahrzeug liegen viele Messwerte außerhalb des kalibrierten Bereiches trotz geeigneter Wahl der Verdünnung.

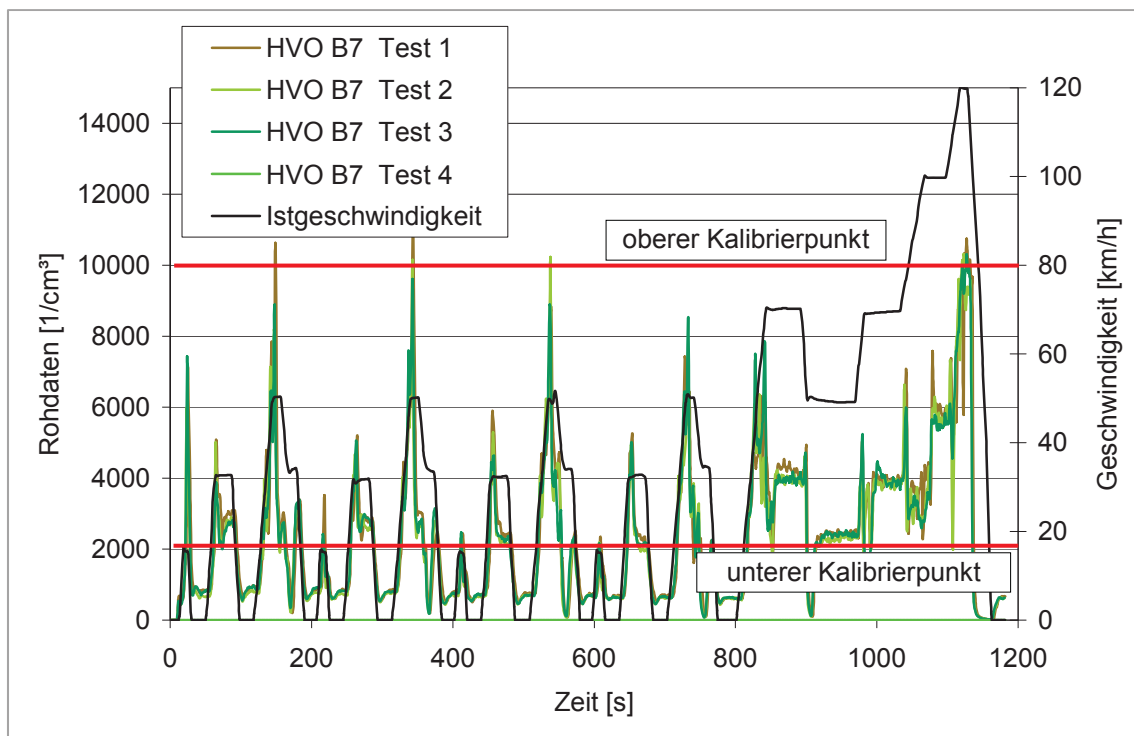


Abbildung 28: Signalverlauf der Startmessung des CPC für CO-KK 93 (EU3) mit HVOB7

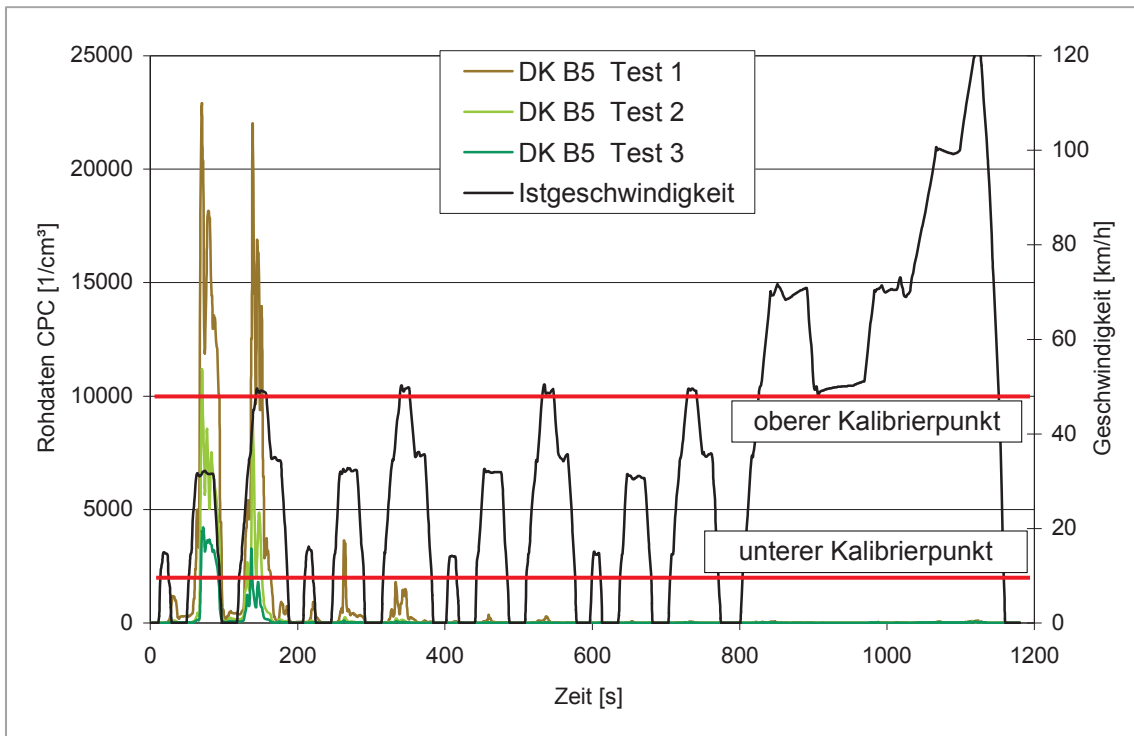


Abbildung 29: Signalverlauf der Startmessung des CPC für WOB-VB 984 (EU5) mit HVOB7

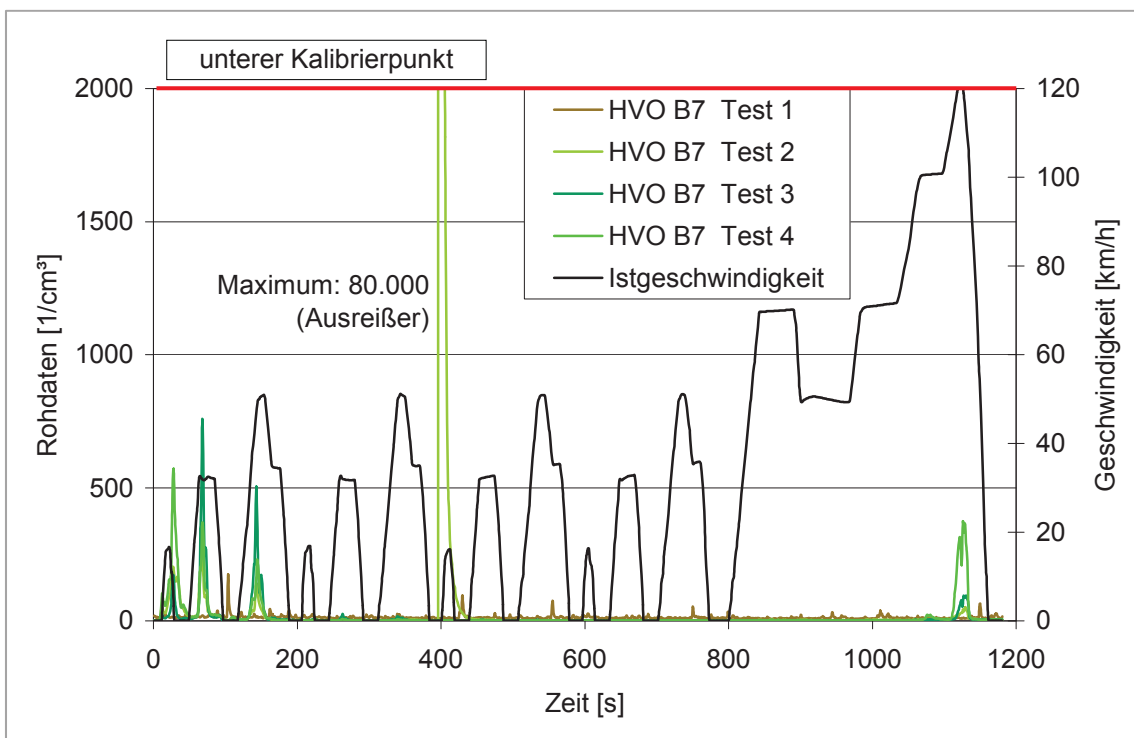


Abbildung 30: Signalverlauf der Startmessung des CPC für WOB-VA 765 (EU6) mit HVOB7

Für die CPC-Messung gibt es nach DIN3264 „Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze“ mehrere Möglichkeiten, die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu ermitteln:

- anhand einer Kalibriergerade
- durch einen kalibrierten Bereich
- aus dem Grundrauschen

Die Bestimmung anhand der Kalibriergerade konnte leider nicht erfolgen, da die Einzelwerte der Kalibrierung bei einem Dienstleister gespeichert sind, auf dessen Daten nicht zugegriffen werden konnte. Der kalibrierte Bereich liegt zwischen 2.000 und 10.000 cm⁻³. Für alle untersuchten Fahrzeuge befinden sich die meisten Messwerte außerhalb dieses Bereiches, sodass demnach alle Messungen ergebnislos wären.

Das Grundrauschen liegt bei sämtlichen Messungen bei etwa 2.0 ± 0.5 cm⁻³. Anhand folgender Formeln lassen sich Nachweisgrenze (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) aus dem Rauschen (X) und der Standardabweichung des Rauschens s(X) ermitteln:

$$NG = X + 3s(X)$$

$$BG = X + 6s(X)$$

Demnach liegen die Nachweisgrenze bei etwa 3.5 cm⁻³ und die Bestimmungsgrenze bei etwa 5.0 cm⁻³. Diese Werte müssen mit den Verfahrenskenngrößen (Verdünnung am PND1 und 2, CVS-Volumen und gefahrene Strecke) verknüpft werden, um die Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Gesamtverfahrens zu ermitteln.

Für die beim EU5- und EU6-Fahrzeug gewählte niedrigste mögliche Verdünnung am CPC (100) und einem CVS-Volumen von 150 m³ während einer Messung ergibt sich eine Nachweisgrenze von etwa 4.8E + 09 km⁻¹ und eine Bestimmungsgrenze von etwa 6.8E + 09 km⁻¹. Für die Messung am EU3-Fahrzeug ergibt sich bei einer Verdünnung von 2.000 eine Nachweisgrenze von etwa 9,6E + 10 km⁻¹ und eine Bestimmungsgrenze von etwa 1.4E + 11 km⁻¹. Der letzte Wert liegt bei 25 % des zulässigen EU5- und EU6-Grenzwertes.

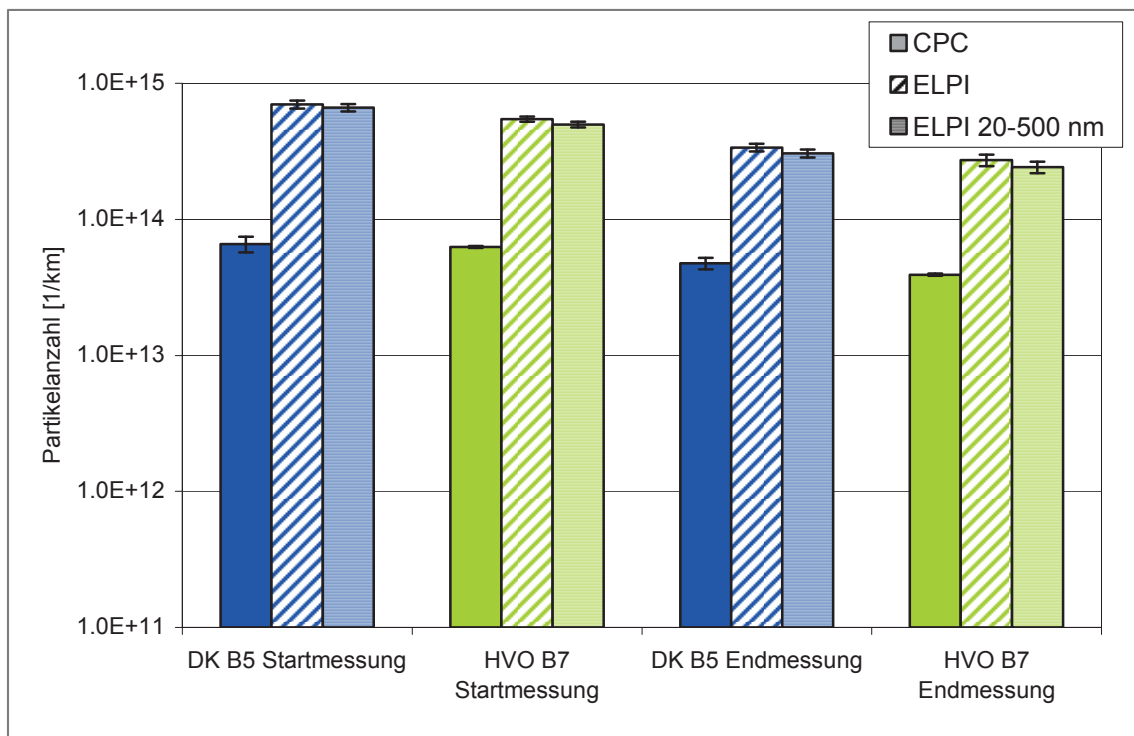


Abbildung 31: Partikelanzahlmessung beim CO-KK 93 (EU3)

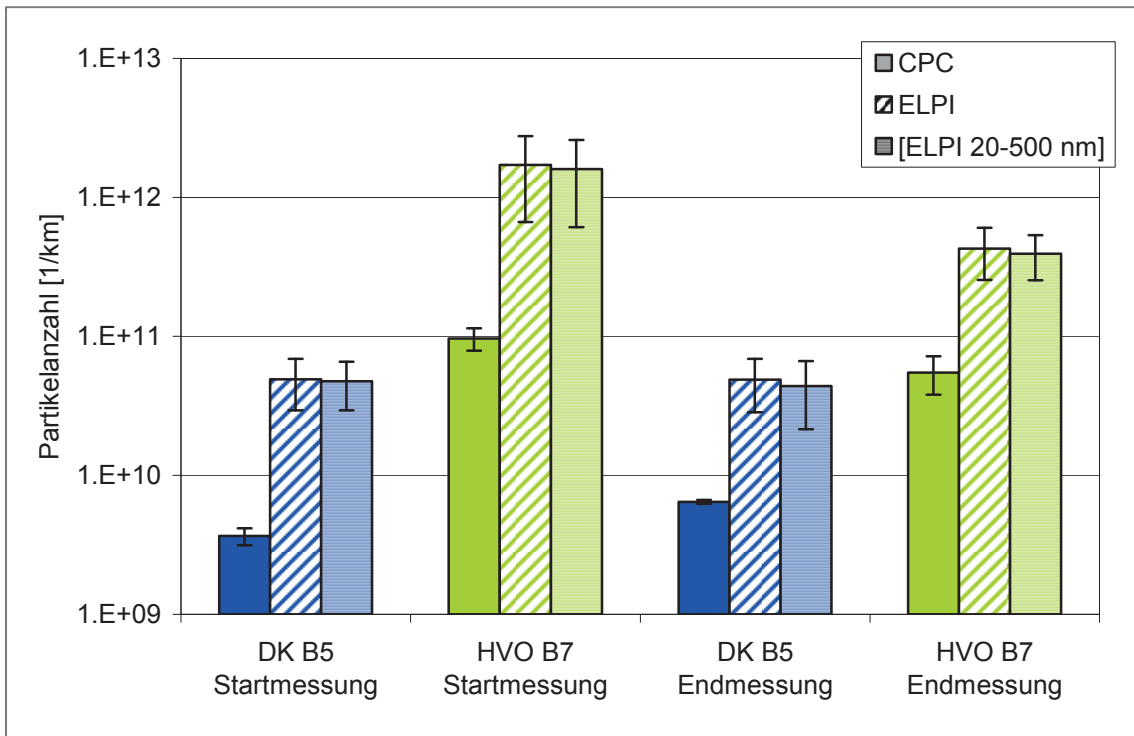


Abbildung 32: Partikelanzahlmessung beim WOB-VB 984 (EU5)

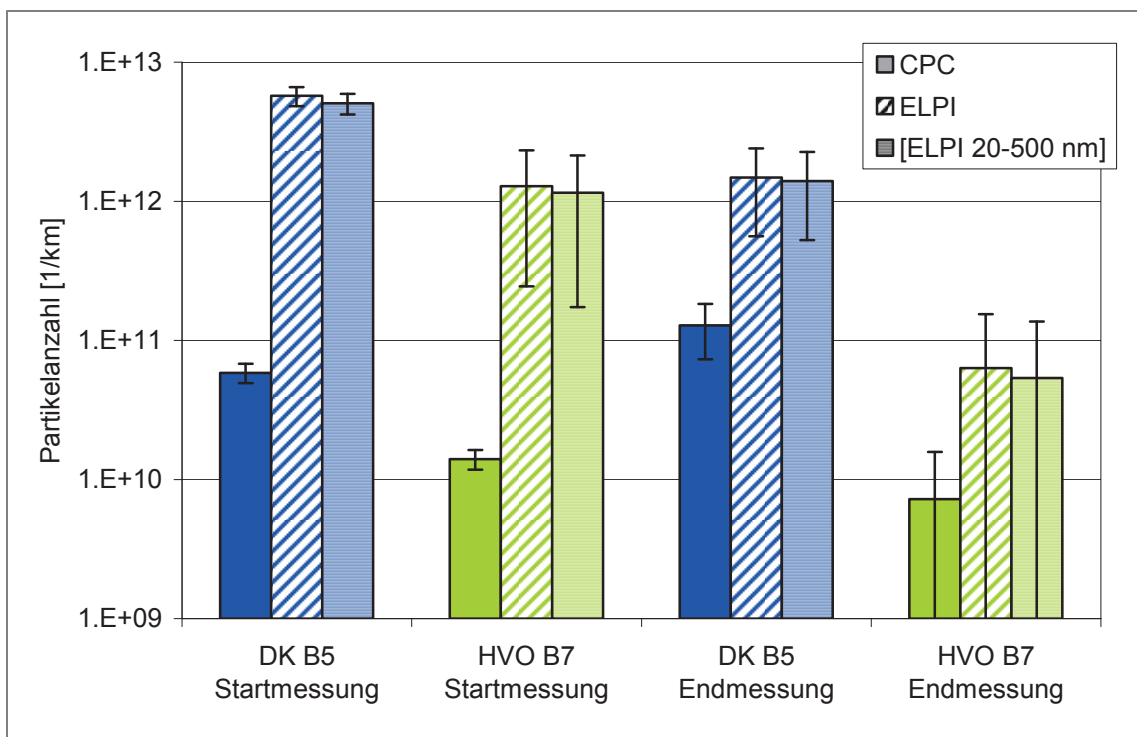


Abbildung 33: Partikelanzahlmessung beim WOB-VA 765 (EU6)

Beim EU3-Fahrzeug ohne DPF lagen die Werte erwartungsgemäß weit oberhalb der Werte der beiden Fahrzeuge mit DPF. Bei der Eingangsmessung konnte mit dem CPC kein Unterschied zwischen den beiden untersuchten Kraftstoffen festgestellt werden. Mit dem ELPI wurden beim Betrieb mit HVOB7 etwa 25 % weniger Partikel gemessen als beim Betrieb mit Dieselkraftstoff.

Beim EU5-Fahrzeug misst der CPC bei der Startmessung mit HVOB7 etwa um den Faktor 30 mehr Partikel als beim Betrieb mit Dieselkraftstoff. Dadurch kommt es jedoch zu keiner Grenzwertüberschreitung (CPC). Bei der Endmessung reduziert sich der Unterschied auf Faktor 10. Mit dem ELPI wird der gleiche Effekt gemessen, jedoch bei abweichenden Messwerten. Auffällig ist hier die starke Streuung der Messwerte bei der Startmessung. Die Werte nehmen über die vier Messungen kontinuierlich ab. Dies deutet auf Einlaufeffekte mit dem neuen Kraftstoff hin. Bei der Endmessung ist kein Trend in den Messungen zu erkennen. Die Partikelemission bleibt mit HVOB7 immer noch deutlich über der von DK.

Beim EU6-Fahrzeug misst der CPC bei der Startmessung im Betrieb mit HVOB7 75 % weniger Partikel als beim Betrieb mit Dieselkraftstoff. Bei der Endmessung werden sogar mehr als 90 % weniger Partikel beim Betrieb mit HVOB7 gemessen. Im Betrieb mit Dieselkraftstoff treten beim ELPI-Verfahren Grenzwertüberschreitungen auf. Die "Grenzwertüberschreitungen" bei der Partikelanzahl am EU6-Fahrzeug beziehen sich auf das (nicht gesetzeskonforme) ELPI-Verfahren, welches um den Faktor 10 erhöhte Werte produziert. Die CPC-Messungen (die in der Zulassung verwendet werden) zeigen keine Grenzwertüberschreitung.

9.8 Partikelanzahlverteilung

In den Abbildung 34 bis Abbildung 36 sind exemplarisch die Signalverläufe der ELPI-Messungen dargestellt. Beim Euro 5-Fahrzeug treten mit Dieseldienststoff kaum Partikelemissionen auf. Beim Euro 6-Fahrzeug treten die Partikelemissionen besonders in der Startphase auf. Zudem ist bei der Maximalgeschwindigkeit am Ende des Testlaufs ein weiteres Maximum zu erkennen. Oft unterscheidet sich das Signal bei den Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen kaum vom Untergrundsignal vor Beginn der Messungen, da die Euro 5- und Euro 6-Fahrzeuge mit einem Dieselpartikelfilter ausgestattet sind. Beim Euro 3-Fahrzeug liegen die Messwerte deutlich oberhalb des Untergrundrauschens.

Für die ELPI-Messung werden Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze aus dem Rauschen des Untergrundsignals ermittelt. Bei einem Rauschen von etwa $1200 \pm 300 \text{ cm}^{-3}$ und einem CVS-Volumen von 150 m^3 während einer Messung ergibt sich eine Nachweisgrenze von etwa $2,9 \cdot 10^{10} \text{ km}^{-1}$ und eine Bestimmungsgrenze von etwa $4,1 \cdot 10^{10} \text{ km}^{-1}$. Bei den Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen liegen die Emissionen über weite Strecken der Messungen unterhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenze, so dass die ermittelten Ergebnisse fehlerbehaftet sein können.

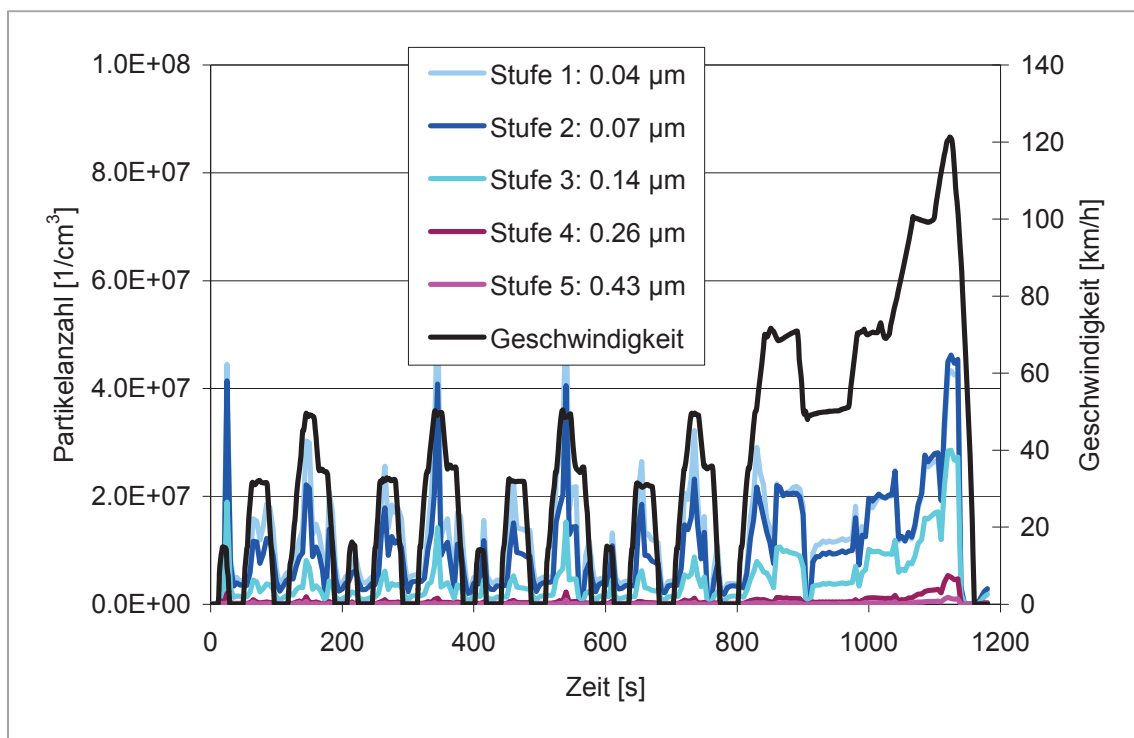


Abbildung 34: Exemplarischer Verlauf der Partikelanzahlverteilung vom CO-KK 93 (EU3; HVOB7)

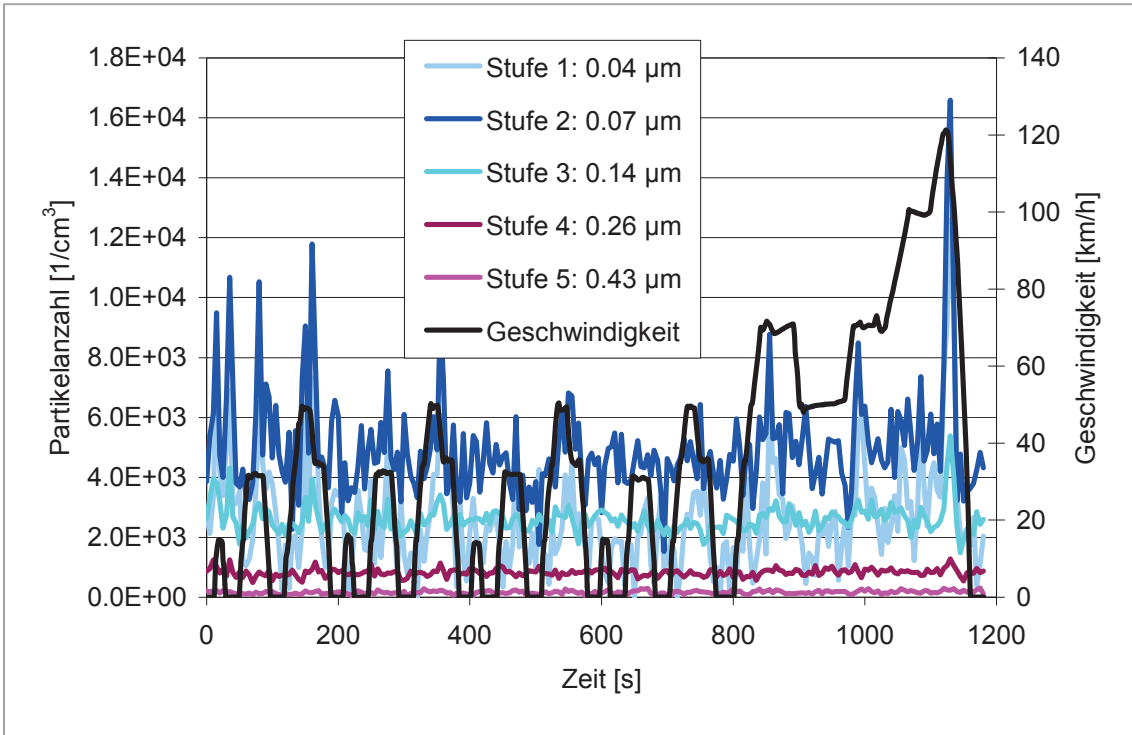


Abbildung 35: Exemplarischer Verlauf der Partikelanzahlverteilung vom WOB-VB 984 (EU5; DK)

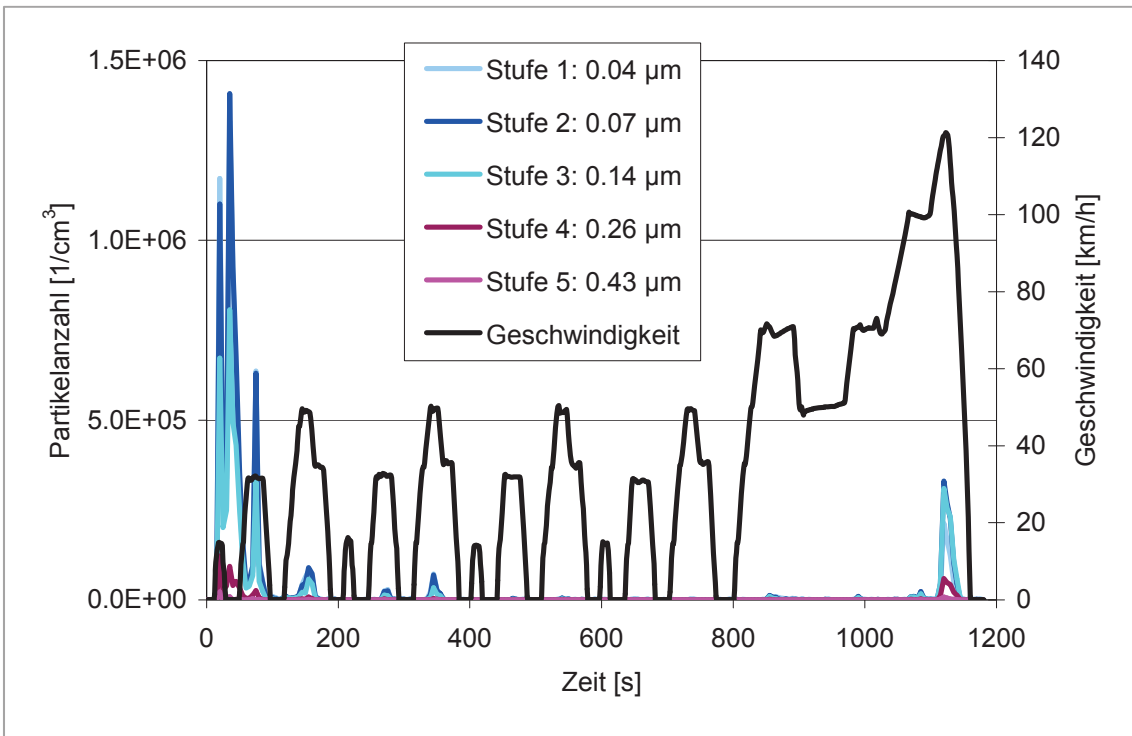


Abbildung 36: Exemplarischer Verlauf der Partikelanzahlverteilung vom WOB-VA 765 (EU6; DK)

10. Resümee

Bei einer insgesamt zurückgelegten Strecke von 207.677 km und einem verbrauchten Kraftstoffvolumen von ca. 16.560 Litern konnten Ergebnisse zu den limitierten und den nicht limitierten Abgaskomponenten mit Fahrzeugen unterschiedlicher Emissionsklassen erzielt werden.

Die Kraftstoffanalysen, welche von der OMV durchgeführt wurden, zeigten - bis auf wenige Abweichungen sowie die Oxidationsstabilitätsuntersuchung - Werte, die die Spezifikationen der OMV und Neste Oil erfüllten. Bei der Oxidationsstabilität wird davon ausgegangen, dass die Analysemethode mittels Rancimat-Test für den Testkraftstoff nicht geeignet ist. Die Messmethode mittels Rancimat-Test wurde auf FAME-Kraftstoffe und FAME-Blends $\geq 2\%$ ausgelegt und weist gerade bei HVOB2 einen gegenläufigen Effekt der Oxidationsstabilität (Anstieg) auf.

Werden die limitierten Emissionen (HC, CO, NO_x, PM) näher betrachtet, ist ein Rückgang von 35 % bis zu 90 % der unverbrannten Bestandteile HC und CO zu erkennen, was auf die bessere Zündfähigkeit des paraffinischen hydrierten Pflanzenöls zurückzuführen ist.

Im Vergleich zum Rückgang der limitierten Emissionen steigt der Kraftstoffverbrauch von HVOB7 um bis zu 4 % an. Dieser Effekt ist auf die geringere volumetrische Energiedichte von HVOB7 gegenüber DK zurückzuführen.

Da Formaldehyd und Acetaldehyd sowie Acrolein von der MAK-Kommission als kanzerogene Risikostoffe der Kategorien B1 (Formaldehyd), B2 (Acetaldehyd) (B: wahrscheinlich krebserzeugend für Menschen) und C (Acrolein) (C: möglicherweise karzinogen für Menschen) eingestuft wurden, mussten diese Aldehyde besonders kritisch betrachtet werden. Bei der Auswertung der Aldehydemissionen fällt auf, dass die Messwerte des HVOB7 gegenüber denen des DK bei den Startmessungen eine 75-%ige Verringerung aufweisen. Im weiteren Testverlauf bleiben diese Werte bei DK nahezu gleich, wohingegen sie beim HVOB7 wieder leicht ansteigen. Werden hierbei die drei ausgewählten Emissionsklassen (EU3, EU5 und EU6) miteinander verglichen, ist erkennbar, dass die Emissionen des Euro 6-Fahrzeugs deutlich unter denen des Euro 5-Fahrzeugs liegen. Auffällig sind die geringen Emissionen des Euro 3-Fahrzeugs. Ein Grund dafür könnte die andere Katalysatortechnologie sein.

Die Emissionen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zeigen jedoch kaum Unterschiede von „Diesel regenerativ“ im Vergleich zu DK. Durch die Berechnung der Wirkungsäquivalente konnte eine bessere Interpretation der PAK-Emissionen erlangt werden. So ist bei dem Euro 3-Fahrzeug eine deutlich geringere Wirkung im HVOB7-Betrieb zu verzeichnen. Die Wirkungsäquivalente der Euro 5- und Euro 6-Fahrzeuge lagen nahe der Bestimmungsgrenze und wiesen eine sehr hohe Standardabweichung auf. Bei dem Euro 6-Fahrzeug ergab sich trotzdem ein höheres Wirkpotential im Betrieb mit HVOB7.

Werden die Partikelanzahlen miteinander verglichen, fällt auf, dass beim Euro 3-Fahrzeug ohne DPF die Werte wie erwartet oberhalb derjenigen der beiden anderen Fahrzeuge mit DPF lagen. Mit dem CPC konnte bei den Eingangsmessungen kein Unterschied zwischen den beiden Kraftstoffen festgestellt werden. Der ELPI hat beim Betrieb mit HVOB7 im Vergleich zu DK etwa 25 % weniger Partikel detektiert. Beim Euro 5-Fahrzeug messen sowohl der CPC als auch der ELPI bei der Startmessung mit HVOB7 mehr Partikel (Faktor 30 beim CPC) als mit DK. Der Unterschied ist bei der Endmessung geringer (Faktor 10 beim CPC). Die Partikelemissionswerte nehmen über die vier Messungen kontinuierlich ab, was auf Einlaufeffekte mit den Kraftstoffen deutet. Zusammenfassend bleiben die Partikelemissionen beim EU5 mit HVOB7 immer noch deutlich über denen von DK. Dieser Effekt tritt beim Euro 6-Fahrzeug nicht ein. In diesem Fall sind die Partikelemissionen der Startmessung im Betrieb mit HVOB7 75 % geringer als im Betrieb mit DK. In der Endmessung werden mit HVOB7 sogar mehr als 90 % weniger Partikel als mit DK gemessen.

Bei der Betrachtung der Partikelanzahlverteilung fällt auf, dass sich bei den mit DPF ausgestatteten Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen die Partikelanzahlverteilung oft kaum vom Untergrundsignal unterscheidet. Diese Wirkung ist auf den in den Fahrzeugen befindlichen Dieselpartikelfilter zurückzuführen. Der ELPI hat beim Euro 3-Fahrzeug deutliche Werte mit einem Maximum der Größenverteilung zwischen 40 und 50 nm sowohl für den HVOB7- als auch für den DK-Betrieb gemessen. Beim Euro 5-Fahrzeug lag das Maximum der Größenverteilung im HVOB7-Betrieb bei der Startmessung zwischen 50 und 60 nm und bei der Endmessung bei etwa 40 nm. Im DK-Betrieb lagen die Messwerte deutlich niedriger und somit dichter an der Nachweisgrenze, sodass Interpretationen fehlerbehaftet sein können. Es wurden Maxima bei der Startmessung zwischen 80 und 90 nm und bei der Endmessung zwischen 40 und 50 nm festgestellt. Für das Euro 6-Fahrzeug wurden im HVOB7-Betrieb Maxima bei etwa 130 nm in der Startmessung und in der Endmessung bei etwa 40 nm ermittelt. Im DK-Betrieb wurden Maxima bei 120 nm bei der Startmessung und ca. 60 nm während der Endmessung erlangt. Zu beachten ist hier ebenfalls, dass sich die Messwerte im Bereich der Nachweisgrenze befinden, was wiederum zu Fehlinterpretationen führen kann.

Die Alterung des Motoröls von Dieselmotoren umfasst u. a. den Eintrag von sauren Verbrennungsprodukten, die Absenkung der Viskosität durch Kraftstoffeintrag, Rußeintrag, Oxidation sowie die zunehmende Belastung mit Abriebteilchen.

Die im Flottenversuch erhaltenen Daten für die Ölqualität zeigen, dass mit dem Kraftstoff „*Diesel regenerativ*“ keine Beeinträchtigung der Länge des Ölwechselintervalls entsteht. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Ölqualität deutlich vom Fahrprofil sowie der Motorbetriebsstrategie (abhängig von Einspritzsystem, Motorsoftwarestand u. a. Randbedingungen) beeinflusst wird. Durch die vielen verschiedenen Motorkonzepte und die geringe Anzahl von Fahrzeugen pro Konzept ist diese Flotte als nicht statistisch abgesichert anzusehen.

Ohne eine Anpassung des Motors auf den Kraftstoff „*Diesel regenerativ*“ kann das Ölwechselintervall nicht verlängert werden, da der FAME-Gehalt im Vergleich zu EN 590-Dieselmotoröl mit 7 % gleich bleibt, woraus sich gleiche Effekte auf Viskosität und FAME-bedingte Motorölalterung ergeben. Der Vorteil geringerer Rußemissionen kann bei den mit DPF ausgestatteten Fahrzeugen auf Grund der modellgestützten Regenerationsschwelle des DPF nicht in verlängerte Regenerationsintervalle umgesetzt werden. Weiterhin bleibt die thermische Belastung des Motoröls und der Eintrag von NO_x ins Motoröl nahezu konstant.

Bei Motoren, die auf den Kraftstoff „*Diesel regenerativ*“ ausgelegt werden, könnten die geringeren Rußemissionen in verlängerte DPF-Regenerationsintervalle theoretisch umgesetzt werden. Dadurch verringert sich die Häufigkeit der mit dem Kraftstoffeintrag verbundenen DPF-Regenerationszyklen. Die Parameter Kraftstoffgehalt und Rußgehalt im Öl können also verbessert werden. Jedoch muss sichergestellt werden, dass andere Ölwechselgrenzen (z. B. Versauerung, Oxidation, Metallabrieb) nicht überschritten werden.

Ausblickend erscheint eine Fortsetzung des Projektes zielführend. Aufbauend auf diesem Projekt sollte ein Kraftstoff entwickelt werden, der der Norm EN 590 für Dieselmotoröle entspricht und dann auch von Verbrauchern erworben werden kann. Das in Planung befindliche Folgeprojekt mit dem Titel „*Diesel R33*“ zielt auf die Markterprobung und eine sich eventuell anschließende Markteinführung in begrenztem und kontrolliertem Umfang ab. Um die Anpassung an die Norm zu erreichen, muss der Biogenitätsgehalt durch HVOB7 abgesenkt werden. Es wird vorgeschlagen, im Rahmen zukünftiger Untersuchungen „*Diesel R33*“ mit einem Anteil von 7 % Biodiesel und 26 % HVO sowie einem qualitativ hochwertigen Dieselmotoröl zu testen.





Literaturverzeichnis

- Arvidsson R., Persson S., Froeling M., Svanstroem M.; Life cycle assessment of hydrotreated vegetable oil from rape, oil palm and Jatropha; Environmental Systems Analysis; Chalmers University of Technology; Goeteborg (Schweden); Journal of Cleaner Production; 19(2-3); S. 129-137; 2011
- Baumann E.; Biokraftstoffe in Deutschland: Marktübersicht und Entwicklungstendenzen; Urban-Verlag Hamburg/Wien GmbH; Erdöl Erdgas Kohle 126. Jg. 2010, Heft 1
- Bölter, J.: Auswirkungen von Ruß im Schmieröl von DI-Dieselmotoren auf das tribologische Verhalten und Tribomutationen von hochbelasteten Motorkomponenten, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2010
- 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. (2000). Zu finden unter <<http://www.cert.ucr.edu/~carter/absts.htm>> [zitiert am 14.09.2009]
- Decker et al., 1996; Decker G., Beyersdorf J., Schulze J., Wegener R., Weidmann K., Das Ozonbildungspotential unterschiedlicher Fahrzeug- und Kraftstoffkonzepte, ATZ, 98, 280-289, 1996
- Dekati Ltd.; ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere: 2001
- DIN 51628; Deutsche Norm; Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Anforderungen und Prüfverfahren - Dieselmotoren - Kraftstoff B7; 2008
- DIN EN 590; Deutsche Norm; Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren; Beuth Verlag GmbH Berlin; 2010
- DIN EN 14214; Deutsche Norm; Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren; Beuth Verlag GmbH Berlin; 2010
- Dorenkamp et al., 2010; Dorenkamp R., Garbe T., Schumacher S., Zickmann S.; Einfluss biodieselhaltiger Mischkraftstoffe auf moderne Motoren; Niedrigst-Emissions-Motoren und Abgasnachbehandlung, Volkswagen AG, Wolfsburg; 2010
- ECE/TRANS/WP.29/GRPE/2007/8/Rev.1, Stand Nov. 2007
- Esmailzadeh A., Azadbakht L.; Different kinds of vegetable oils in relation to individual cardiovascular risk factors among Iranian women; Department of Nutrition, School of Public Health; Isfahan University of Medical Sciences; Esfahan (Iran); British Journal of Nutrition; 105(6); S. 919-927; 2011
- EurActiv; Die Klimapolitik der EU; <http://www.euractiv.com/de/nachhaltige-entwicklung/klimapolitik-eu/article-155363>; Veröffentlicht 06. Dezember 2007; Aktualisiert 02. Dezember 2010; Zitiert am 08. Juni 2011; 11:30 Uhr
- Fang H. L., McCormick R. L.; Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE Technical Paper Series 2006-01-3300; SAE Global Mobility Database 2006

- Garbe T.; Die Rolle der Volkswagen AG in dem Projekt „*Diesel regenerativ*“; Vortrag Pressekonferenz 4. April 2011; Coburg 2011
- Gazsó A., Greßler S., Schiemer F.; Nano; Chancen und Risiken aktueller Technologien; Springer-Verlag Wien New York; 2007; S. 29 ff.
- Garrain D., Herrera I., Lago C., Lechon Y., Saez R.; Renewable diesel fuel from processing of vegetable oil in hydrotreatment units: theoretical compliance with European directive 2009/28/EC and ongoing projects in Spain; Spanish Ministry of Science and Innovation, Energy Department, Energy Systems Analysis Unit; Madrid (Spain); Smart Grid and Renewable Energy; 1(2); S. 70-73; 2010
- 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
- GreenGear; Notwendigkeit des Fortschritts – Erdölknappheit; <http://www.greengear.de/notwendigkeit-oelknappheit/>; Zitiert am 7.6.2011 um 17 Uhr
- IARC 2006. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 88
- IFA 2010. Liste der krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffe (KMR-Liste). Herausgeber: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)
- Jacob J., Seidel A.; "Zur Problematik der Verwendung von Benzo[a]pyren als Leitkomponente für das PAH-bedingte karzinogene Potenzial in Umweltmatrices", Gefahrstoffe - Reinhalt. Luft 62 (2002), 239
- Jalava P., Tapanainen M., Kuusalo K., Markkanen A., Hakulinen P., Happonen M. S., Pennanen A. S., Ihalainen M., Yli-Pirilä P., Makkonen U., Teinilä K., Maeki-Paakkanen J., Salonen R. O., Jokiniemi J., Hirvonen M.-R.; Toxicological effects of emission particles from fossil- and biodiesel-fueled diesel engine with and without DOC/POC catalytic converter; Department of Environmental Health; National Institute for Health and Welfare; Kuopio (Finland); Inhalation Toxicology; 22(Suppl. 2); S. 48-58; 2010
- Kaltschmitt M., Hartmann H., Hofbauer H.; Energie aus Biomasse; Grundlagen, Techniken und Verfahren; 2. Auflage; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2009; S. 746-748; Kapitel: Hydrierung
- Koyama A., Hideshi I., Yasutoshi I.; Central Technology Laboratory, Nippon Oil Corporation; Applicability of Hydrogenated Palm Oil for Automotive Fuels; 16th Saudi Arabia-Japan Joint Symposium; Dhahran, Sudi Arabia; November 5-6; 2006
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110, VDI-Verlag, Düsseldorf
- Kuronen und Mikkonen 2007; Kuronen M.; Mikkonen S.; Neste Oil; Hydrotreated vegetable oil as fuel für heavy dutydiesel engines; 2007-01-4031



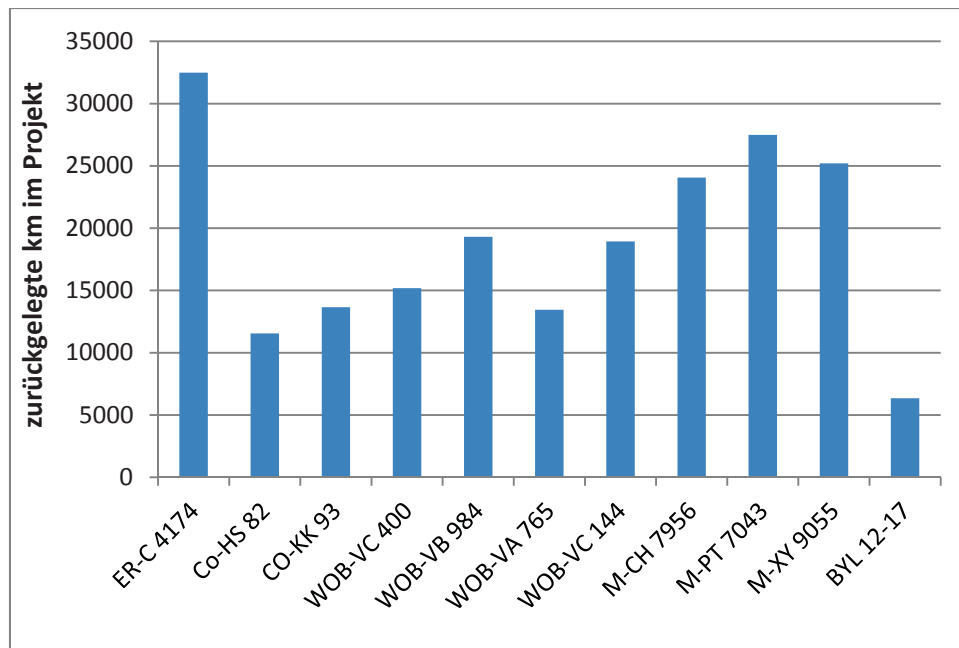
- Lofti, C.F.P., Brentani, M.M., Böhm, G.M. (1990). Assessment of the mutagenic potential of ethanol auto engine exhaust gases by the Salmonella typhimurium microsomal mutagenesis assay, using a direct exposure method. Environmental Research 52, 225-230
- Majewski W. A., Khair M. K.; Diesel Emissions and their control; SAE R-303; 2006
- Marquardt, H., Schäfer, S.G. (1994). Lehrbuch der Toxikologie. Wissenschaftsverlag Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich
- Mikkonen S.; Neste Oil Corporation; Präsentation; New Biofuel Technology Developments; IFQC Biofuels Technology & Policy Briefing; Brüssel; 26. Mai; 2005
- Mikkonen S.; NExBTL – Premium Quality 2nd Generation Hydrogenated Renewable Diesel Fuel; Neste Oil Corporation Finland; 2007 JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting; July 23 – 26, 2007; Kyoto, Japan
- Moisio M.; Real time size measurement of combustion aerosols. Doktorarbeit der Tampere University of Technology, 233 Seiten, ISBN 952-15-0328-9; 1999
- Munack A., Krahl J., Capan E., Herbst L., Kaufmann A., Schröder O., Stein H., Bünger J.; Neue Dieselmotoren: Emissionen und Optimierungspotenziale; Agrartechnische Forschung II; Heft 3; S. 43-48; 2005
- Office of Health and Environmental Assessment (1990). Health assessment document for acrolein. EPA/600/8-86/014 F
- Parmentier; <http://www.parmentier.de/gpf/decanox.pdf>; Mixed Tocopherols Concentrate Decanox; Zitiert am 20.09.2011
- Rebler A., Scheidler A.; Umweltzonen als Mittel zur Feinstaubbekämpfung in Innenstädten; Umwelt- und Planungsrecht; Band 29 (2009) Heft 11/12; Seite 436-440; 2009
- Schäfer, A., Naber D., Gairing, M. (1998). Biodiesel als alternativer Kraftstoff für Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Mineralöltechnik 43
- Schmitz G.; <http://www.5-takt-motor.com/de/Fahrzyklus.html>; Belgien 2010; zitiert am 6. Mai 2011
- Shastri S., Nandy T., Wate S. R., Kaul S. N.; Hydrogenated Vegetable Oil Industry Wastewater Treatment using UASB Reactor System with Recourse to Energy Recovery; National Environmental Engineering Research Institute; Nagpur, India; Water, Air, & Soil Pollution; 2010
- UFOP; http://www.ufop.de/downloads/RZ_THG_Emissionen_300_rgb.jpg; zitiert am 14.12.11
- Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt; Hintergrundpapier zum Thema Staub/Feinstaub (PM); Berlin; Januar 2005
- Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt; Feinstaubbelastung in Deutschland; Hintergrundpapier; Dessau-Roßlau; Mai 2009
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure); Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -



- Dieselmotoren/Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin; 1989
- vTI; Seminar und Praktikum; Abgasmesstechnik an modernen Motoren für Chemiker und Ingenieure; Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) Braunschweig; 21.09.09 – 25.09.09
- vTI; Auswertung von Emissionsergebnissen unterschiedlicher Literaturquellen in einer eigens angelegten Emissionsdatenbank mit aktuellen Ergebnissen für HVO; 2011
- VW; Labor Betriebsstoffe; Chassis Dynamometer an Sampling Systems; TAZ; QS Technik- und Analyse-Zentrum; 2011
- Wollrab A.; Organische Chemie; 3. Auflage; Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten; Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2009
- Wurst, F., Boos, R., Prey, R., Scheidl, K., Wörgetter, M. (1990). Emissionen beim Einsatz von Rapsölmetylester an einem Prüfstandsmotor. Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Heft 22, Wieselburg
- Bildnachweis für Buchumschlag: photocase.com / owik2, gordenBelow (U1), Markus Gann (U4); Umgestaltung: Franka Krüger, Dipl.-Designerin (FH); 2012

11. Anhang

11.1 Fahrstrecken der Fahrzeuge im Vergleich



Anhang 1: Fahrstrecken der elf Flottenfahrzeuge im Projekt



11.2 Kraftstoffanalysen

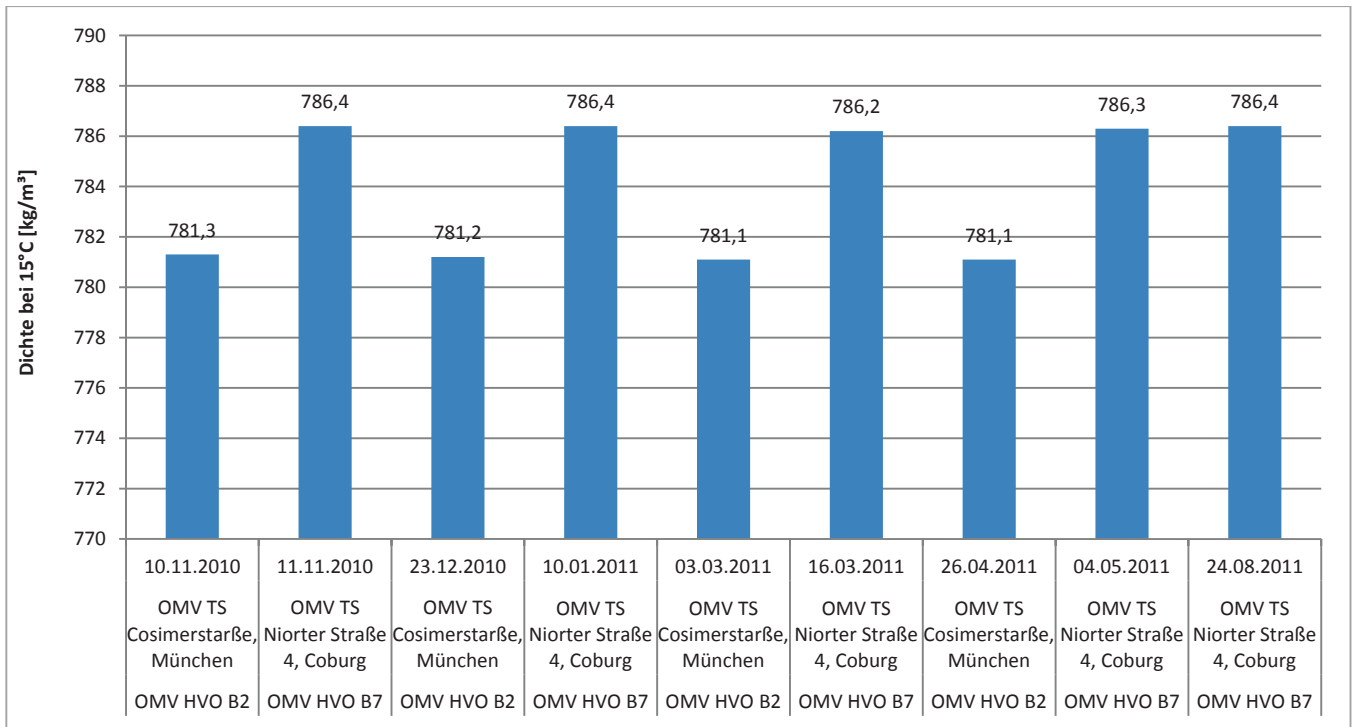
Anhang 2: Tabelle der Kraftstoffanalysen der OMV

Probenahme stelle Probenahmetermin LKM	OMV	Neste Oil	OMV HVO B2		OMV HVO B7		OMV HVO B2		OMV HVO B7		OMV HVO B2		OMV HVO B7		OMV HVO B2		OMV HVO B7		OMV HVO B7	
			OMV TS Costmesstraße, München 20/10/05/36/75	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 20/10/05/42/15	OMV TS Costmesstraße, München 23.12.2010	OMV TS Coburg 10.01.2011	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 10.01.2011	OMV TS München 03.03.2011	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 16.03.2011	OMV TS München 28.04.2011	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 04.05.2011	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 24.08.2011	OMV TS Nörner Straße 4, Coburg 21.09.2011	* OMV TS Coburg 21.09.2011						
Dichte bei 15°C	EN ISO 11218 / EN ISO 3675	NEBTL 770 - 790	781,3	786,4	781,2	786,4	781,1	786,2	781,1	786,2	781,1	786,3	786,4							
Siedeanalyse	EN ISO 3405																			
Siedebeginn	°C		212,1	216,8																206,6
Siedende	°C		304,1	322,5																323,6
Dest. Verlust	°C		1,0	0,6																0,6
Dest. Rückstand	°C		1,3	1,3																1,3
10% (VVV)	°C		268,0	268,9																268,9
20% (VVV)	°C		274,0	274,7																275,4
30% (VVV)	°C		276,7	277,3																278,3
40% (VVV)	°C		278,8	279,6																280,8
50% (VVV)	°C		280,8	281,9																282,8
60% (VVV)	°C		283,1	284,1																285,1
70% (VVV)	°C		285,5	287,4																288,2
80% (VVV)	°C		288,6	292,2																293,1
90% (VVV)	°C		293,2	299,6																300,8
95% (VVV)	°C		298,4	308,9																311,1
E250	°C		max. 360°C	max. 320																2,0
E50	%(VVV)		<65	FBP max.300																78,5
Cloudpoint	%(VVV)		min. 85	2,3																-20
GFP	°C	EN 23015 / ASTM D 5773	S 0°C / W -20°C	S 0°C / W -10°C																-18,7
Cetanzahl	°C	EN ISO 5165 / pEN 15195 (Q3)	S 0°C / W -20°C	S 0°C / W -10°C																-19
Cetanzahl	min. 70		min. 70	min. 70																-18
Cetanzahl	>74,8		>74,8	>74,8																>74,8
Aromatenbestimmung	EN ISO 4284																			
Mononatrien	EN 12916																			
Diatonatrien	%(MM)		0,2	0,1																0
Polynatrien	%(MM)		<0,1	<0,1																0
Gesamtriatrien	%(MM)		max. 0,1	max. 0,1																0
Viskosität bei 40°C	%(MM)		max. 1	max. 1																0
HFR-Lubricity-test bei 60°C	mm ² /s	EN ISO 3104	2,0 - 4,0	2,95 - 3,00																3,00
HFRR-Lubricity-test bei 60°C	µm	EN ISO 12156-1	max. 460	266																192
Schmelzgrad	max. 10	EN ISO 20946 / EN ISO 20884	max. 5	1																16,1
Elekt. Leitfähigkeit/Messstemperatur	mg/kg	ASTM D 2824 / ISO 6297	max. 5	1																1
Flammpunkt	°C	EN ISO 22846 / EN ISO 20884	580 / 22°C	565 / 22°C																78,5
Wassergehalt nach K.F.	über 60°C	EN ISO 2719	77	79																78,5
Oxidationsstabilität Ranzimat	mg/kg	EN ISO 12937	max. 200	max. 200																78
Wassergehalt nach K.F.	h	EN 15751	min. 20	max. 200																78
Oxidationsstabilität Ranzimat	1	EN ISO 2160	max. 0,1	max. 0,1																13
Kohlensstoffstand (8h bei 50°C)	%(MM)	EN ISO 10370	max. 0,1	max. 0,1																0,028
Kohlensstoffstand (10% Dest./Rückstand)	%(MM)	EN ISO 6245	max. 0,01	max. 0,001																0
Asphengehalt	mg/kg	EN 12862	max. 24	max. 10																2,6
Gesamtschwefelbestimmung	%(VVV)	ON EN 14078	max. 2,0 / max. 7,0	max. 10																7,0
FAHE Gehalt	max. 2,0 / max. 7,0	ON EN 15195	77	72																7,0
Abgeleitete Cetanzahl ACZ			2,0	7,2																7,0
Zunüberzug			2,57	2,55																2,84

* Wurde erneut bennuster., wegen zu hoher Schwefelwerte am 24.08.2011

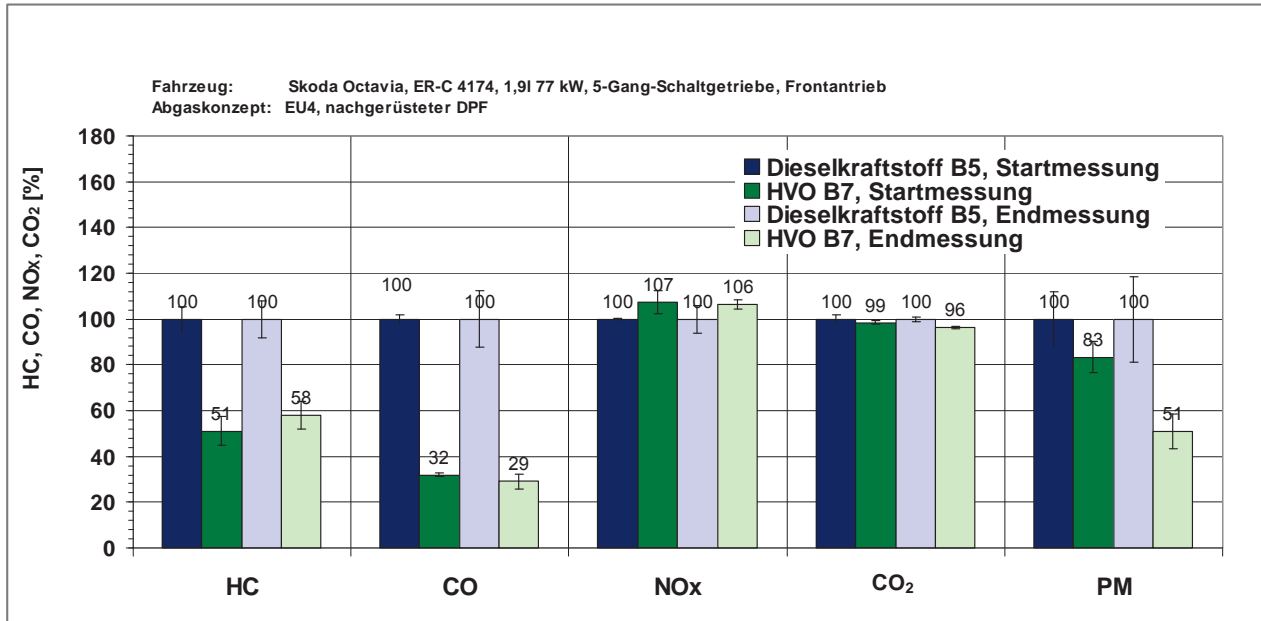


Anhang 3: Dichteanalysen der Kraftstoffproben

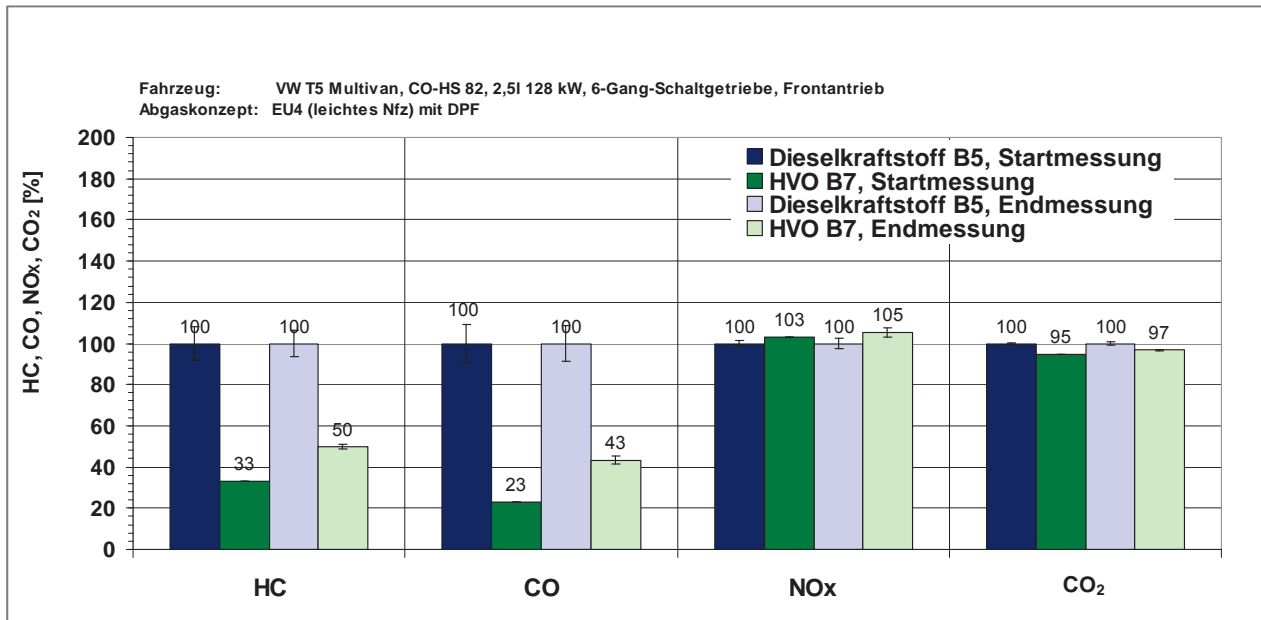


11.3 Limitierte Abgaskomponenten

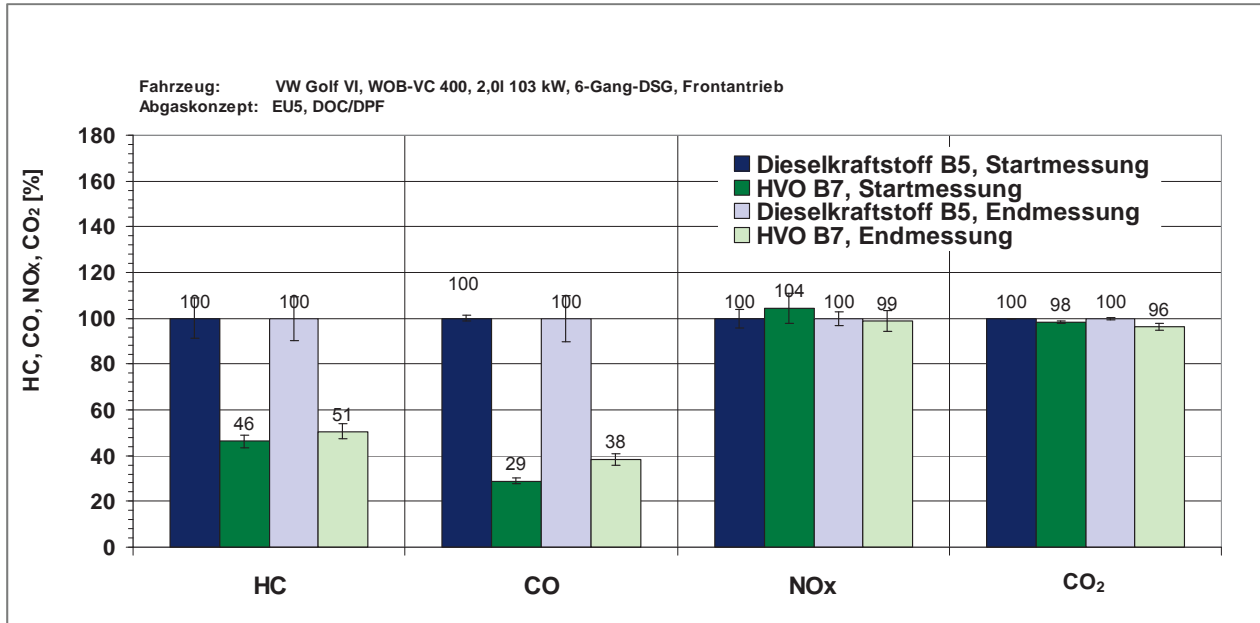
Anhang 4: Limitierte Emissionen beim ER-C 4174 (EU4) <- wird noch in Relativansicht umgeändert



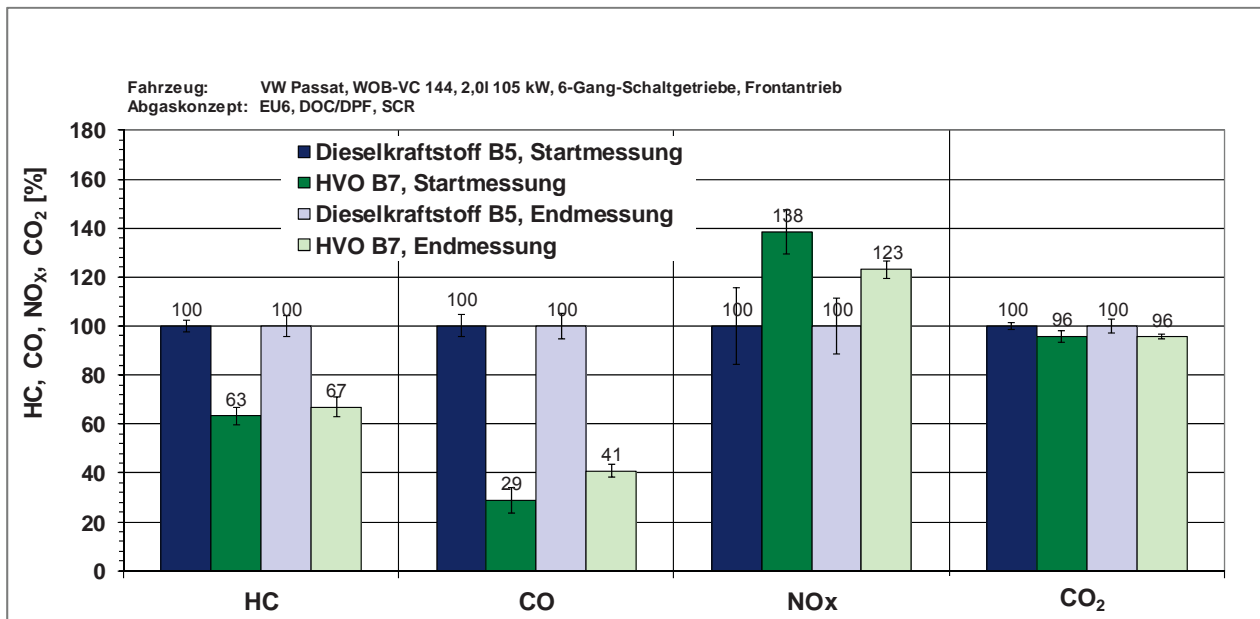
Anhang 5: Limitierte Emissionen beim CO-HS 82 (EU4)



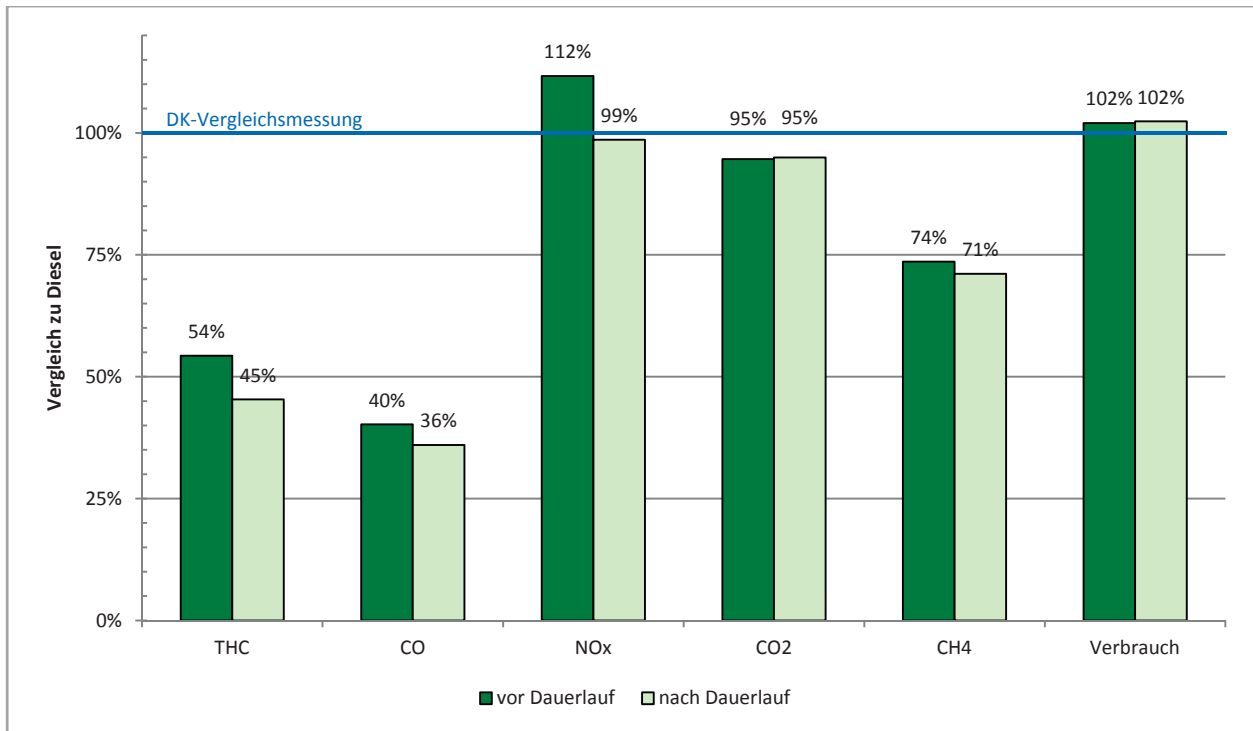
Anhang 6: Limitierte Emissionen beim WOB-VC 400 (EU5)



Anhang 7: Limitierte Emissionen beim WOB-VC 144 (EU6)

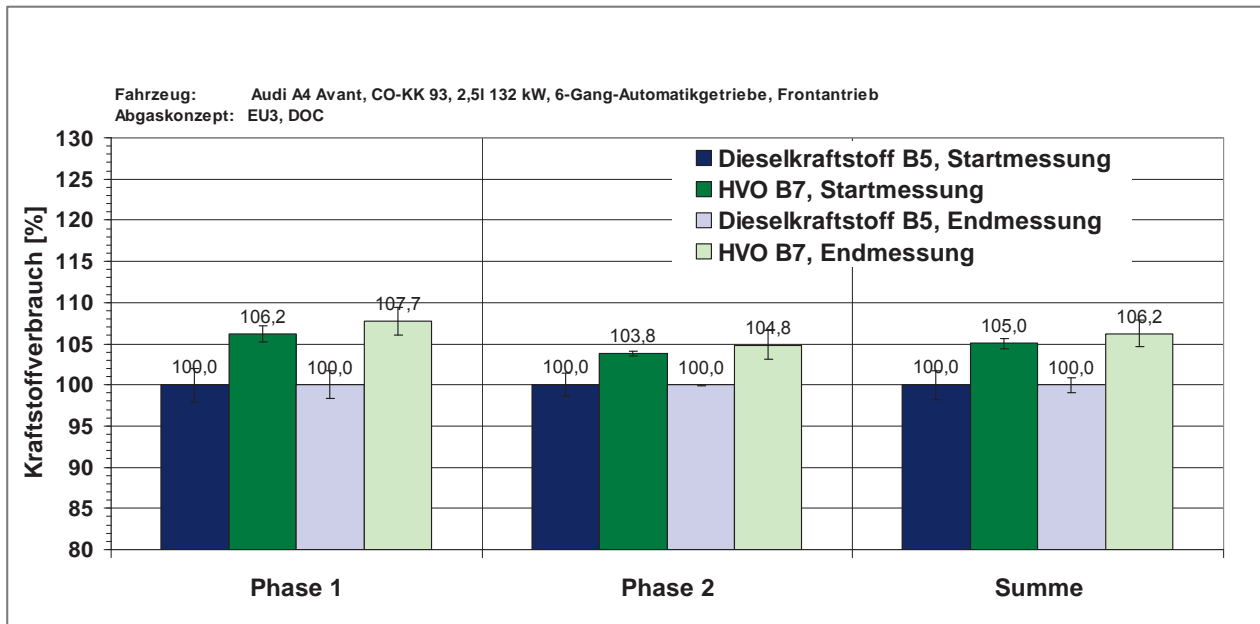


Anhang 8: Mittelwerte der Audi-A6-Fahrzeuge im Vergleich zu DK

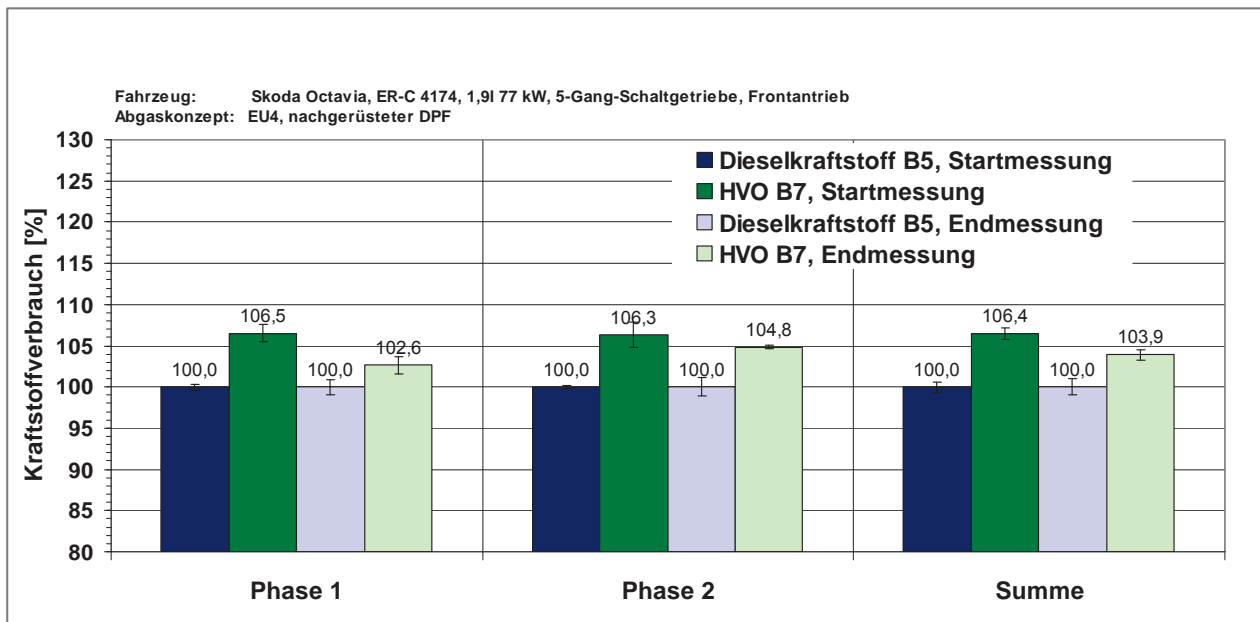


11.4 Kraftstoffverbrauch

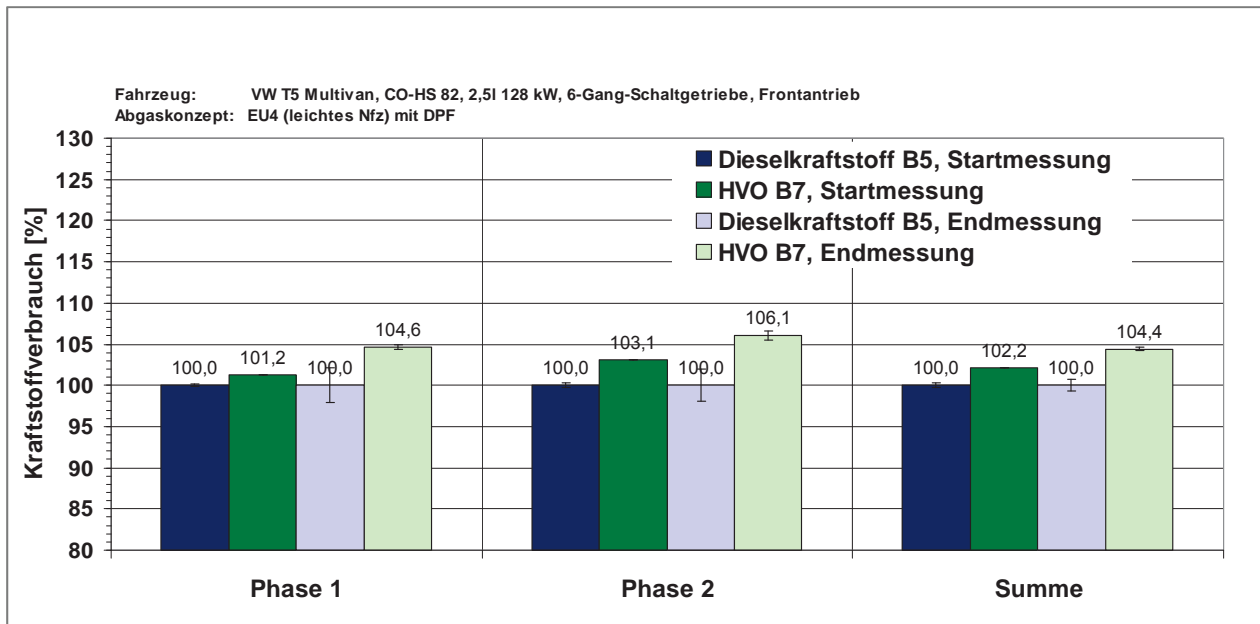
Anhang 9: Kraftstoffverbrauch des CO-KK 93 (EU3)



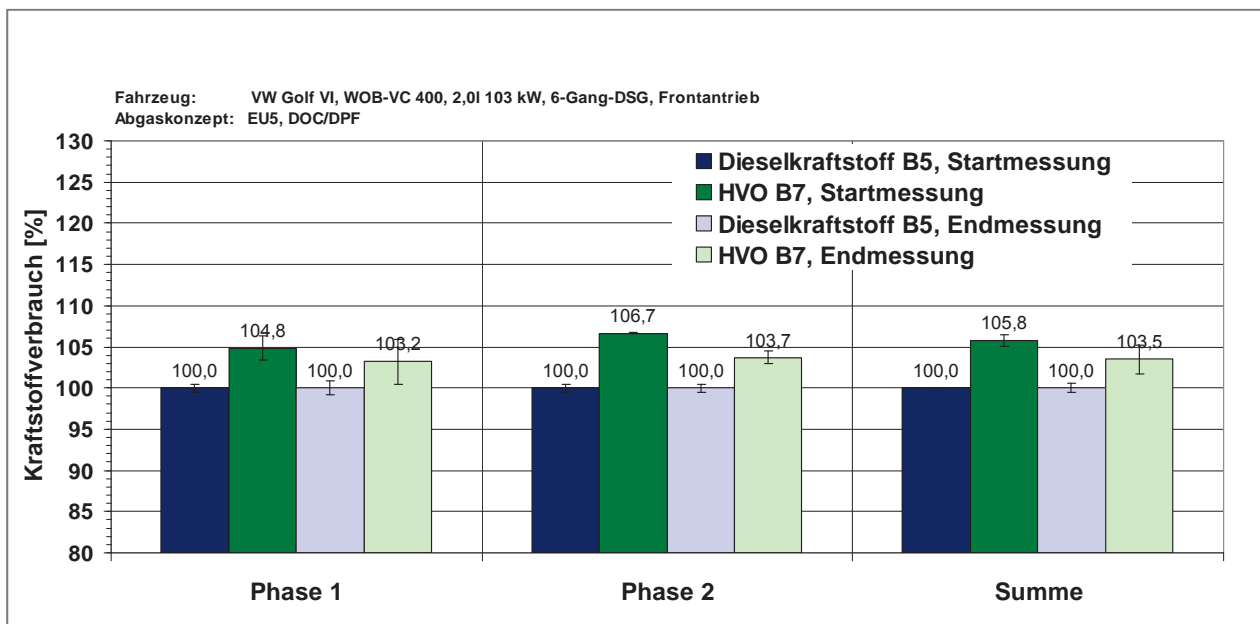
Anhang 10: Kraftstoffverbrauch des ER-C 4174 (EU4)



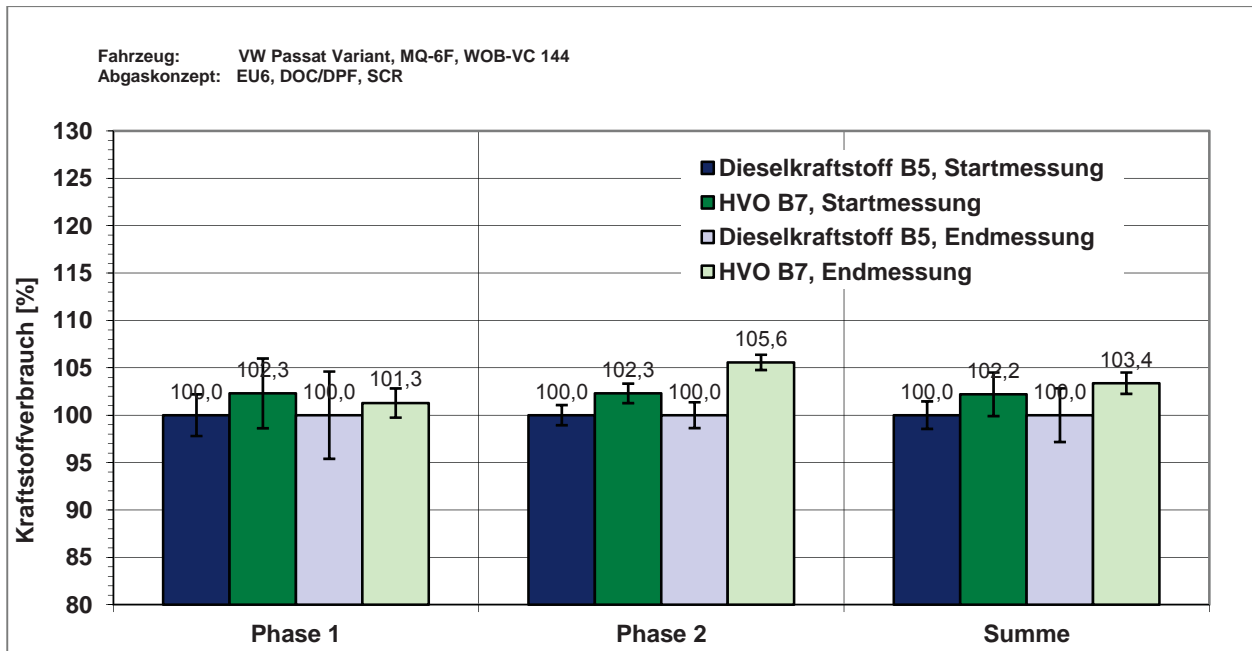
Anhang 11: Kraftstoffverbrauch des CO-HS 82 (EU4)



Anhang 12: Kraftstoffverbrauch des WOB-VC 400 (EU5)

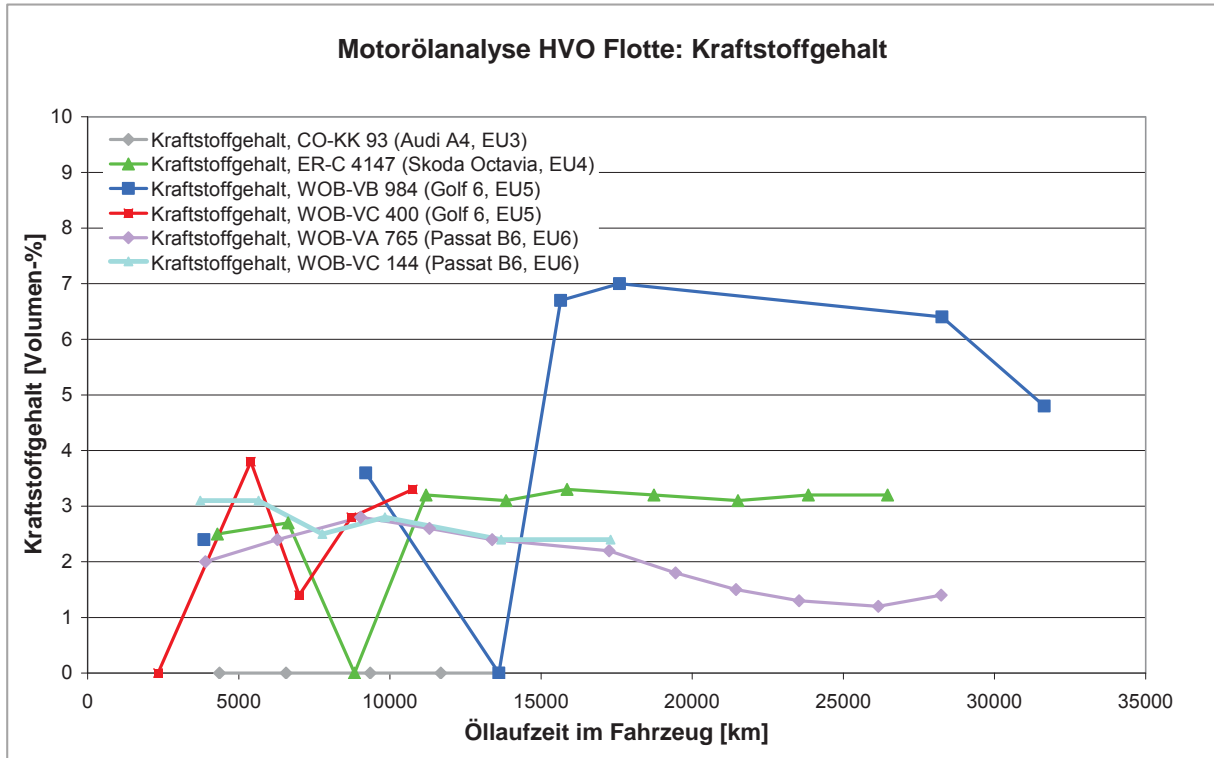


Anhang 13: Kraftstoffverbrauch des WOB-VC 144 (EU6) <- wird noch in Relativansicht geändert

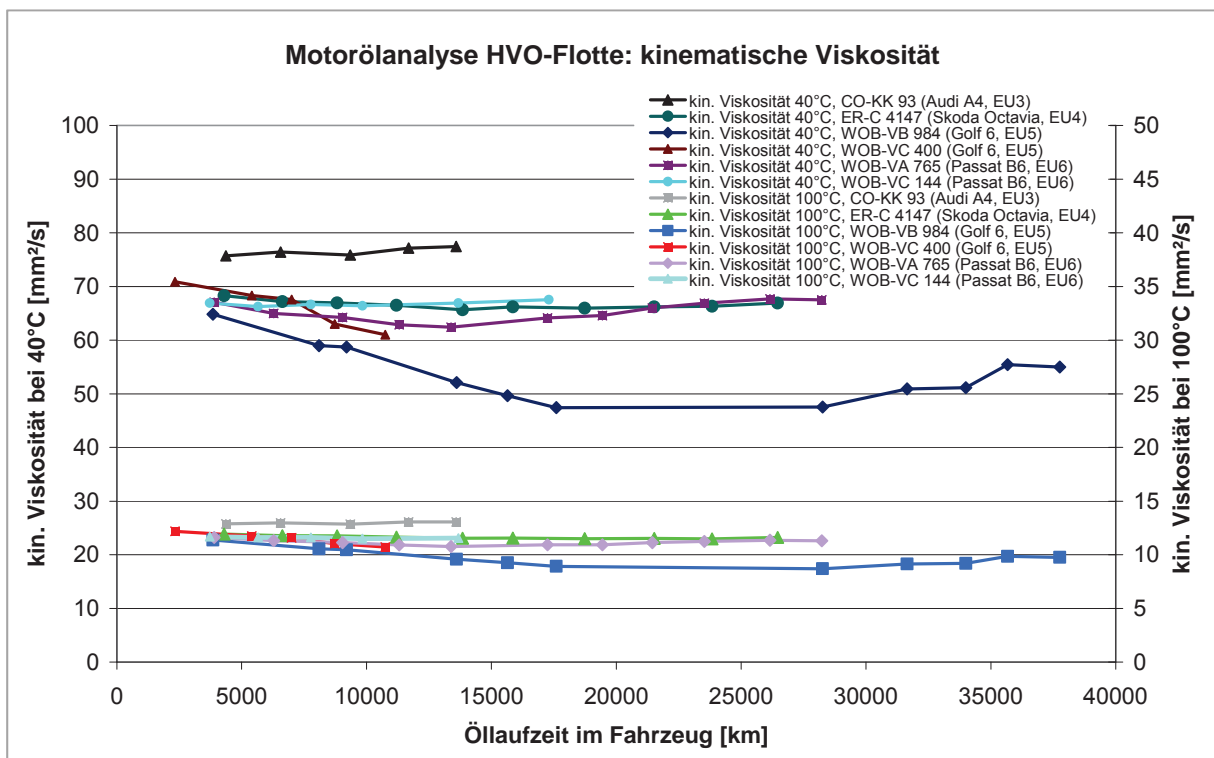


11.5 Motorölanalysen

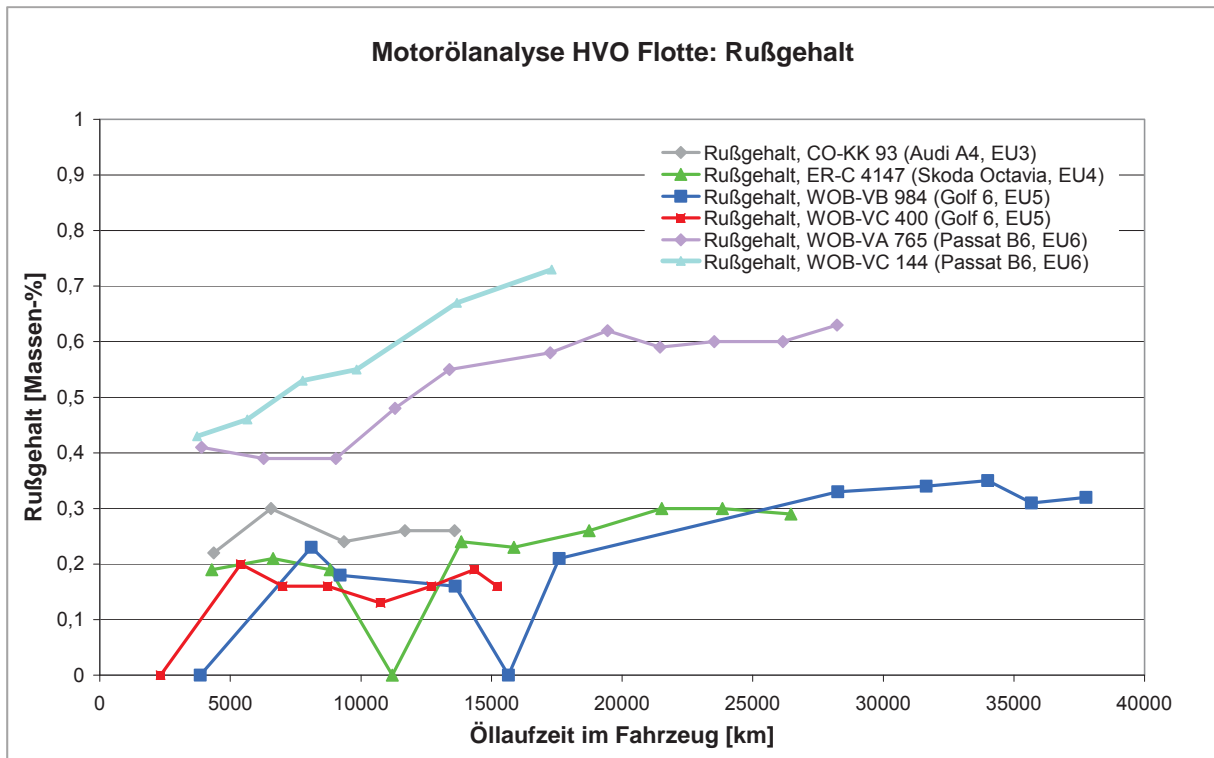
Anhang 14: Motorölanalysen in Bezug auf den Kraftstoffgehalt



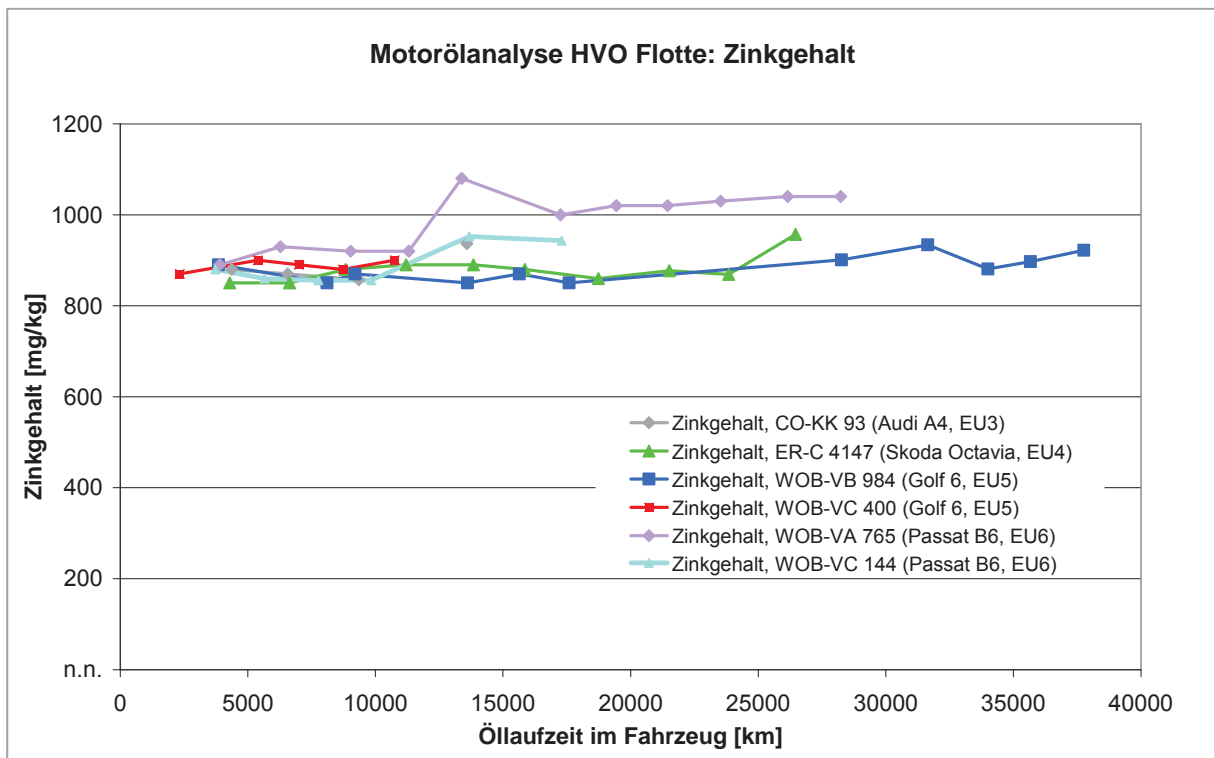
Anhang 15: Motorölanalysen in Bezug auf die kinematische Viskosität



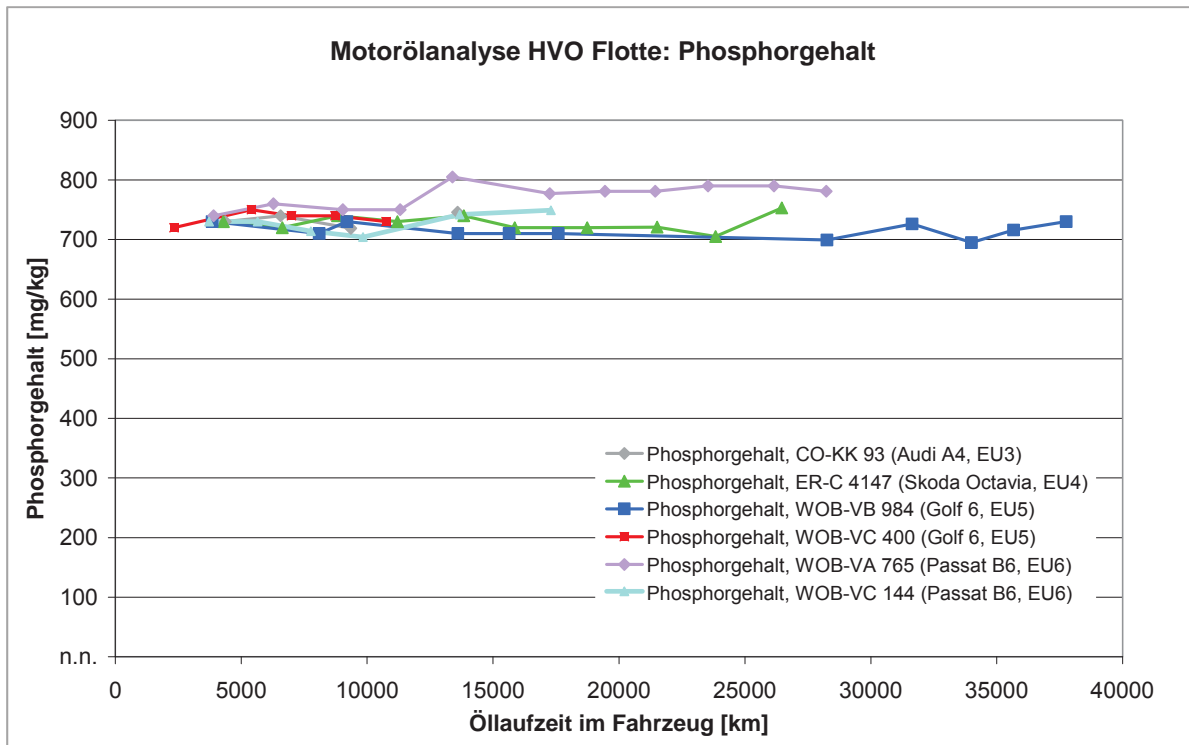
Anhang 16: Motorölanalysen in Bezug auf den Rußgehalt



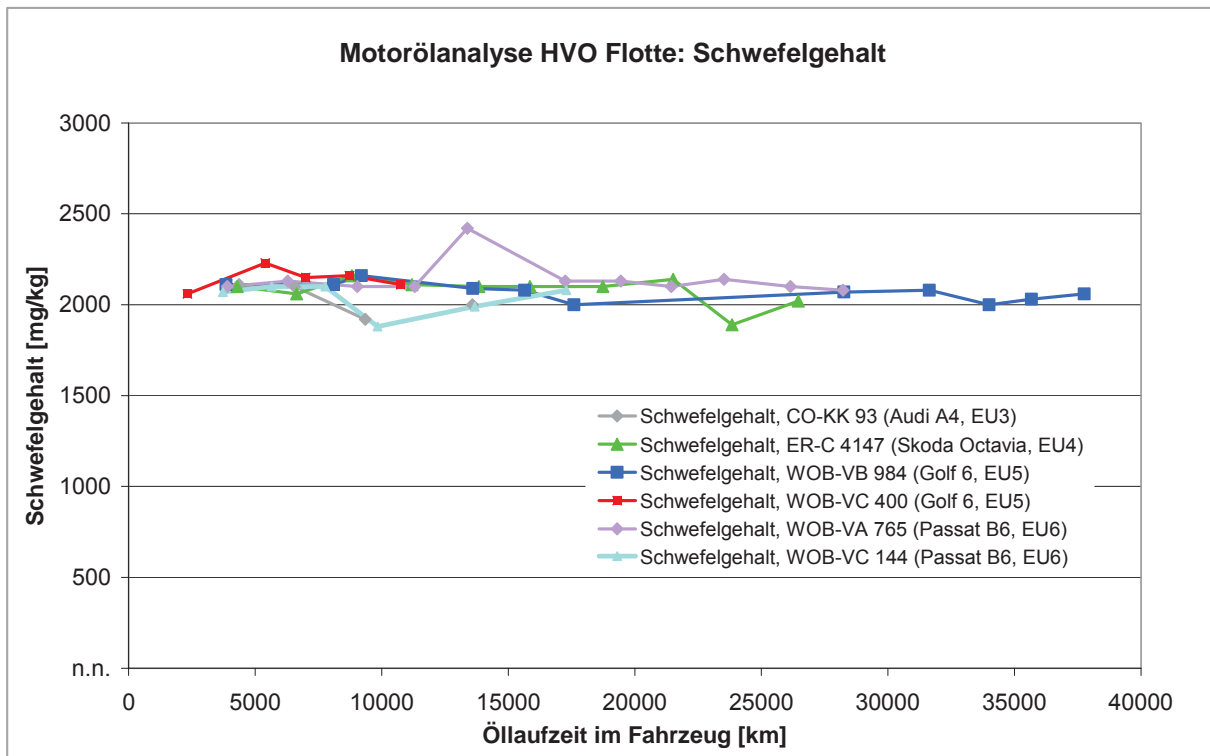
Anhang 17: Motorölanalysen in Bezug auf den Zinkgehalt



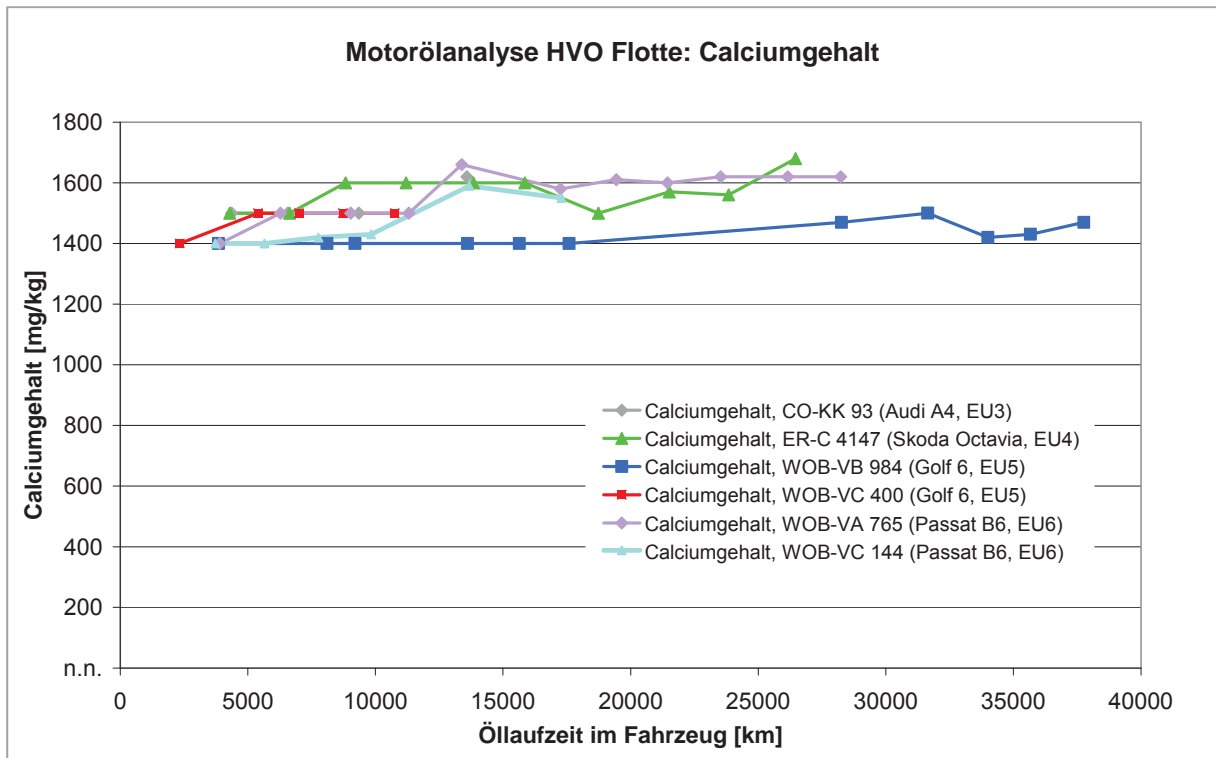
Anhang 18: Motorölanalysen in Bezug auf den Phosphorgehalt



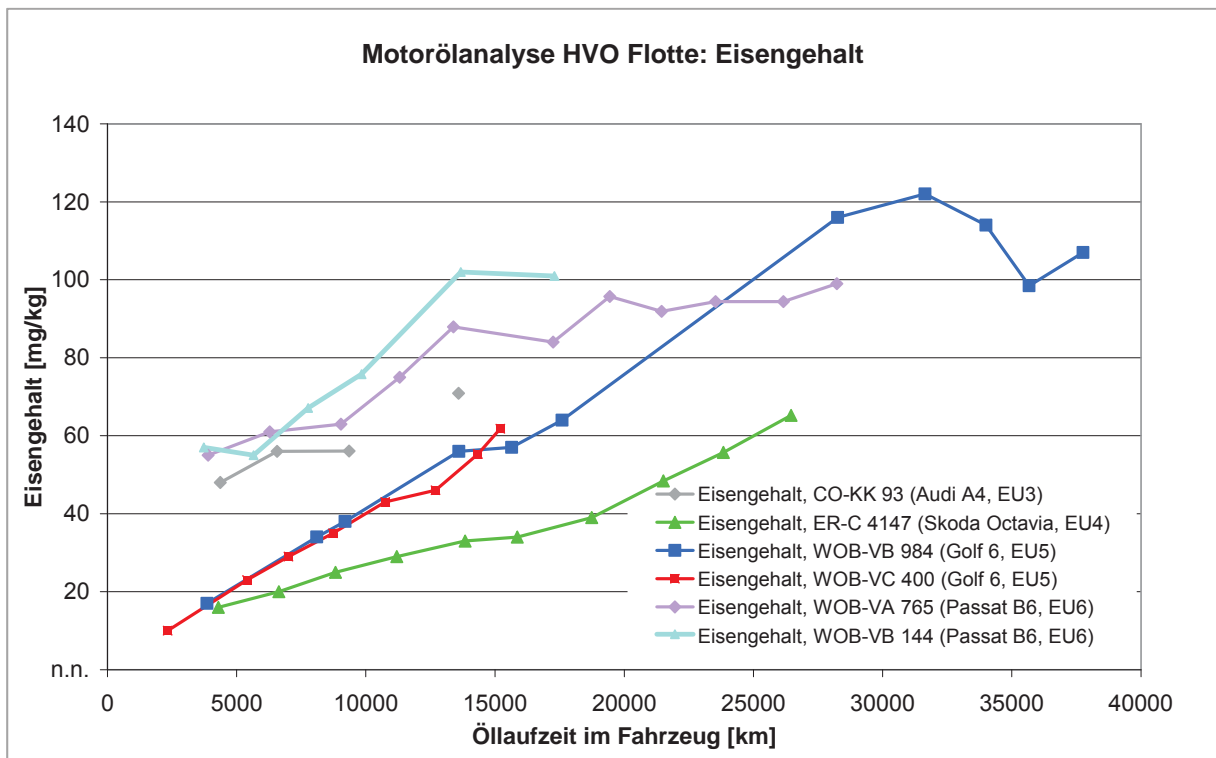
Anhang 19: Motorölanalysen in Bezug auf den Schwefelgehalt



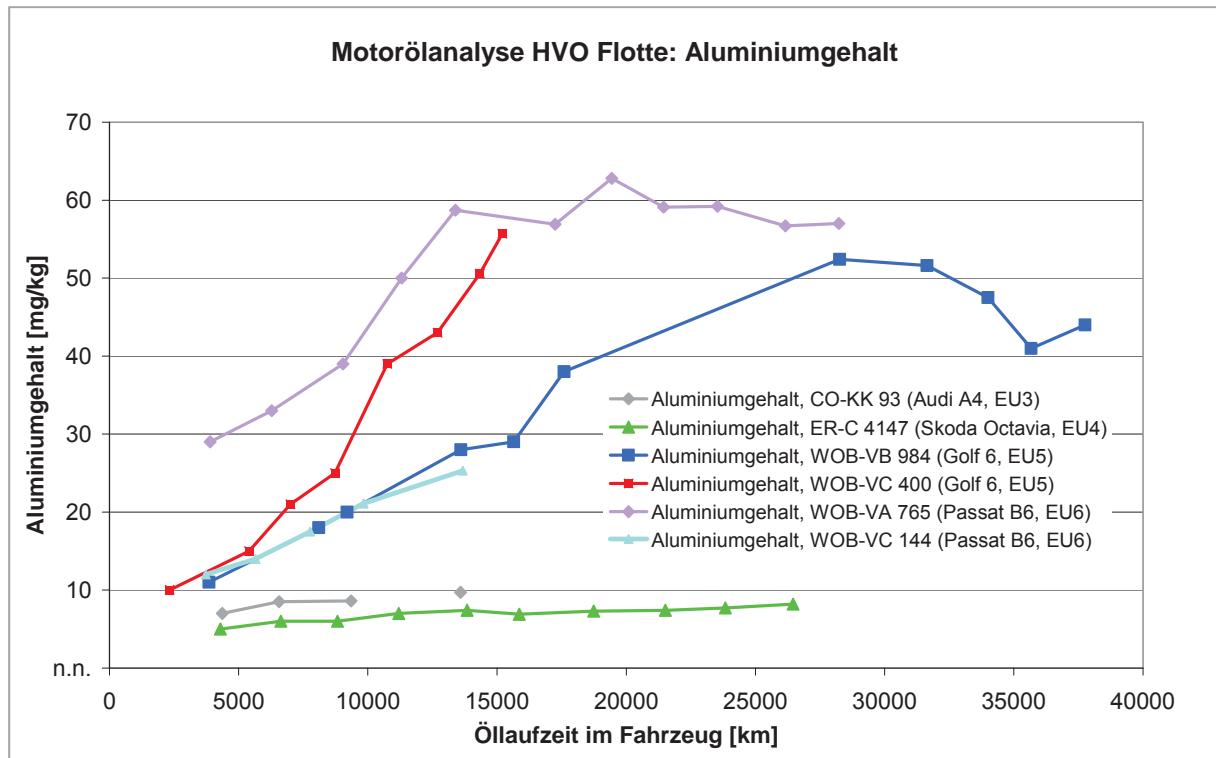
Anhang 20: Motorölanalysen in Bezug auf den Calciumgehalt



Anhang 21: Motorölanalysen in Bezug auf den Eisengehalt



Anhang 22: Motorölanalysen in Bezug auf den Aluminiumgehalt

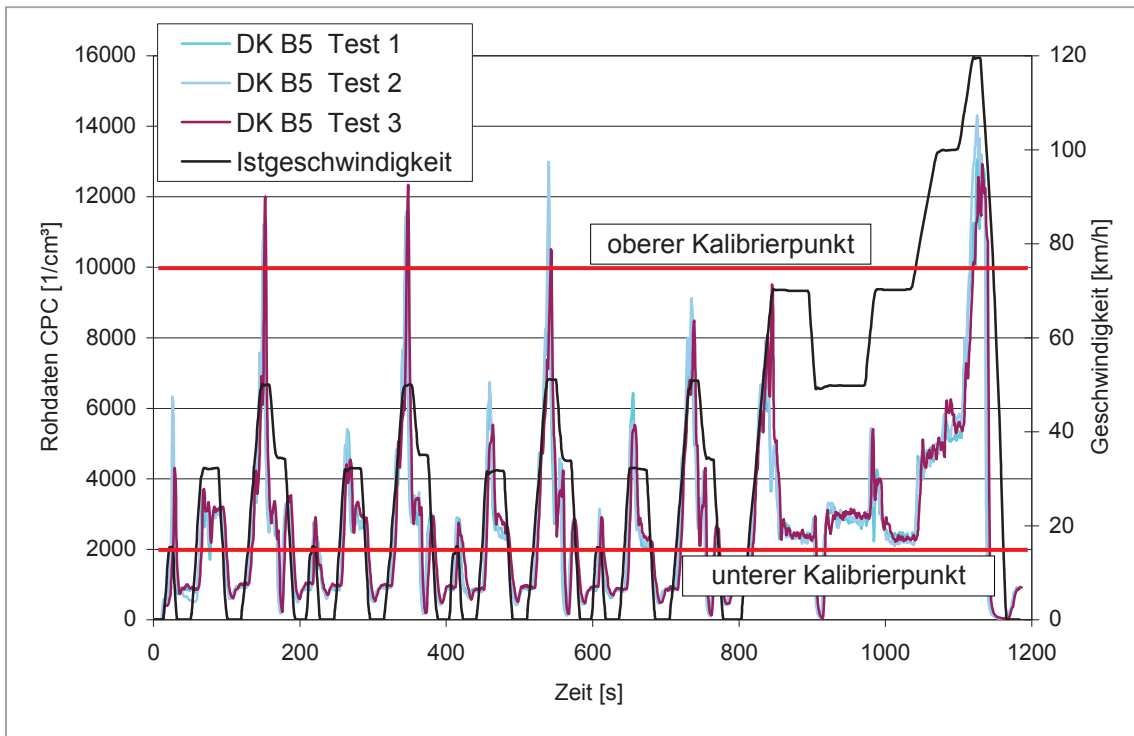


11.6 Signalverläufe der Startmessung mittels CPC für alle Start-Messungen

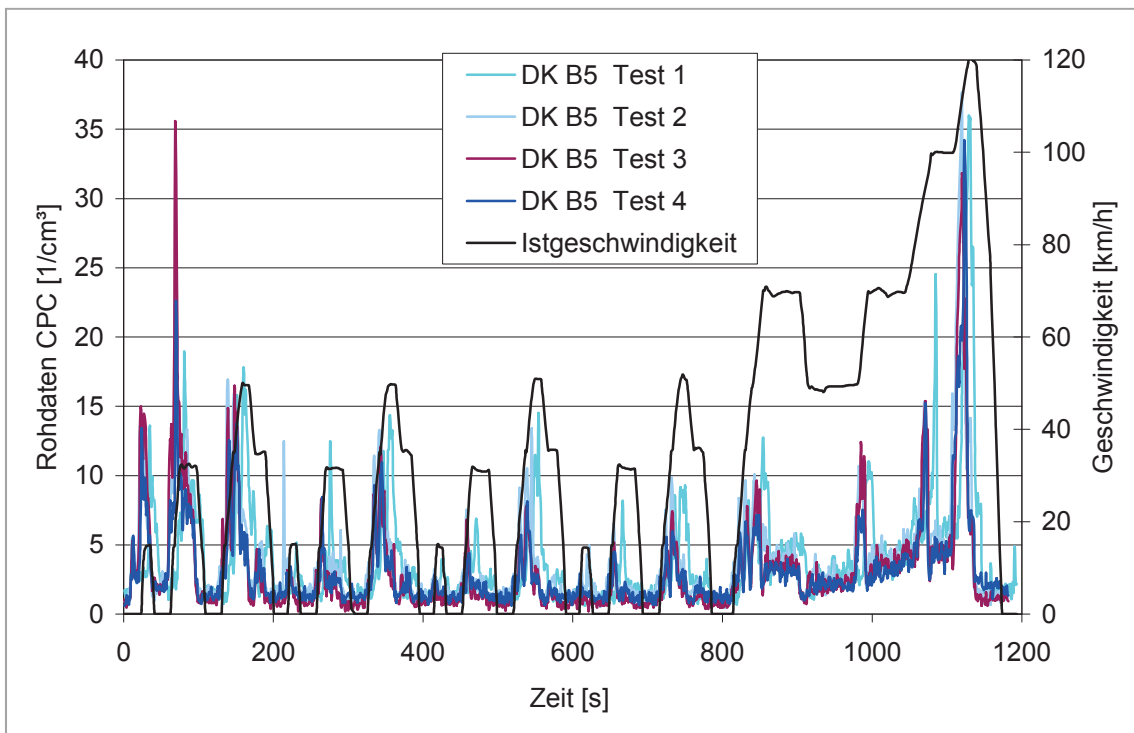
Anhang 23: Tabelle mit Kalibrierparametern für den CPC

		Min	Max
Nullpunkt	Mittelwert über 12 h	0	0,001
Untere Messgrenze	23 nm	38%	62%
	41 nm	90%	0%
Linearitätstest Geradensteigung		90%	110%
Lineare Regression	r^2	0,97	-
	bei 2000 1/cm ³	-10%	10%
	bei 4000 1/cm ³	-10%	10%
	bei 6000 1/cm ³	-10%	10%
	bei 8000 1/cm ³	-10%	10%
	bei 10000 1/cm ³	-10%	10%

Anhang 24: Signalverlauf der Startmessung des CPC für CO-KK 93 (EU3) mit DK B5



Anhang 25: Signalverlauf der Startmessung des CPC für WOB-VB 984 (EU5) mit DK B5



Anhang 26: Signalverlauf der Startmessung des CPC für WOB-VA 765 (EU6) mit DK B5

