

Texte

03/2022

# Auswirkungen von Additiven für Kraftstoffe auf Abgasnachbehandlungssysteme, Emissionen sowie Umwelt und Gesundheit

## Abschlussbericht



TEXTE 03/2022

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für Umwelt,  
Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz

Forschungskennzahl 3717 57 102 0  
FB000578

# **Auswirkungen von Additiven für Kraftstoffe auf Abgasnachbehandlungssysteme, Emissi- onen sowie Umwelt und Gesundheit**

Abschlussbericht

Von

Dr. Svetlana Crusius, Dr. Martin Müller, Susanne Seehack,  
Dr. Nils-Christopher Meyer  
ERC Additiv GmbH, Buchholz in der Nordheide

Dr.-Ing. Hajo Hoffmann, Dr.-Ing. Klaus Lucka  
TEC4FUELS GmbH, Herzogenrath

Prof. Dr.-Ing. Gennadi Zikoridse, Oliver Boblest, Claus-  
Gunter Kummer, Dr. rer. nat. Uwe Hofmann  
Argomotive GmbH – Institut für effiziente und umweltver-  
trägliche Antriebstechnologien, Dresden

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

## Impressum

### Herausgeber

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
[buergerservice@umweltbundesamt.de](mailto:buergerservice@umweltbundesamt.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

### Durchführung der Studie:

Argomotive GmbH – Institut für effiziente und umweltverträgliche Antriebstechnologien  
Gutzkowstraße 30  
01069 Dresden

ERC Additiv GmbH  
Bäckerstraße 11-13  
Buchholz in der Nordheide

TEC4FUELS GmbH  
Kaiserstraße 100  
52134 Herzogenrath

### Abschlussdatum:

Februar 2021

### Redaktion:

Fachgebiet I 2.2 Schadstoffminderung und Energieeinsparung im Verkehr  
Dr. Philipp Eichler

Dessau-Roßlau, Januar 2022

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

### **Kurzbeschreibung: Auswirkungen von Additiven für Kraftstoffe auf Abgasnachbehandlungssysteme, Emissionen sowie Umwelt und Gesundheit**

Additive sind chemische Zusätze, die in geringen Konzentrationen dosiert einem Produkt Eigenschaften verleihen sollen, die aus regulatorischen, ökologischen oder anwendungstechnischen Gründen als notwendig oder sinnvoll erachtet werden. In der Mineralölindustrie werden solche Zusätze seit über einhundert Jahren eingesetzt. Die Vielfalt der Produkte hat sich über die Jahre durch fortlaufende Anpassung an umweltrelevante und technische Entwicklungen immer weiter vergrößert und stellt heute auch wirtschaftlich eine signifikante Komponente bei der Formulierung moderner Kraft- und Brennstoffe dar. Diese Studie soll den Markt der Kraftstoffadditivierung im Bereich der Straßenverkehrsanwendung und die Additive hinsichtlich ihrer Wirkung auf Emissionen, Abgasnachbehandlungssysteme, Umwelt und Gesundheit beleuchten sowie anwendungstechnisch zumindest einige der im Bericht getroffenen Aussagen anhand von Messungen an einem Referenzmotor überprüfen.

Erfordernisse sowie Vorzüge und Nachteile des Einsatzes von Kraftstoffadditiven werden umfangreich in der Literaturrecherche erörtert. Sie beinhalten in den Einschätzungen auch eine Vielzahl von praktischen Erprobungsergebnissen der Hersteller, die während der Genehmigungs- und Zulassungsverfahren für Kraftstoffzusätze bereits vor Markteinführung zu erbringen sind.

Theoretisch ist es denkbar, aus einem Rohöl und zugelassenen biogenen Komponenten einen normkonformen Kraftstoff ohne jegliche zusätzlichen Additive herzustellen. Praktisch setzen alle Raffinerien allerdings Additive ein, um in ihren Produktströmen die Normkonformität sicherzustellen. Die über diese sogenannte „Raffinerie-Additivierung“ hinausgehende „Premium-Additivierung“ hat im Langzeiteinsatz positive Auswirkungen auf die Motorfunktion und kann dadurch das Emissionsverhalten positiv beeinflussen. Von einer signifikanten Gefährdung von Umwelt und Gesundheit durch den Einsatz von Additiven ist nach aktuellem Stand des Wissens nicht auszugehen.

### **Abstract: Impact of additives from road transportation on exhaust gas treatment systems, vehicle emissions, and the environment health**

Additives are chemical compounds that, in small concentrations, are intended to impart properties to a product that are considered necessary or useful for regulatory, ecological or application-related reasons. Such additives have been used in the mineral oil industry for over a hundred years. The variety of products has increased over the years as a result of continuous adaptation to environmental and technical developments. Today they represent a significant component in the formulation of modern fuels, also from an economic point of view. The purpose of this study is to shed light on the market for fuel additives in road transport applications and on additives regarding their effect on emissions, exhaust gas aftertreatment systems, the environment, and health. Measurements on a reference engine are performed as well in order to back up at least some of the statements made in the report in terms of application technology.

Potential requirements as well as advantages and disadvantages of the use of fuel additives have been extensively discussed in the literature research conducted here. The assessments also include a large number of practical test results from the manufacturers, which have to be provided during the approval and authorization procedures for fuel additives. Theoretically, it is conceivable to produce a standard-compliant fuel from a crude oil and approved biogenic components, without any additional additives. In practice, however, all refineries use additives to ensure conformity to the standard in their product streams. However, even "premium additives" that go beyond this so-called "refinery additivation" can have a positive effect on engine function and thus on emission levels in long-term use. According to the current state of knowledge, the use of additives does not pose any significant risk to the environment or health.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungsverzeichnis.....	12
Zusammenfassung.....	16
Summary.....	25
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>33</b>
1.1 Motivation und Zielstellung.....	33
1.2 Methodik.....	34
1.2.1 Allgemeine Informationsquellen.....	34
1.2.2 Anfragen an Firmen.....	34
1.2.3 Anfragen an Verbände.....	34
1.2.4 Weitere Recherchen.....	35
1.2.5 Abgasmessungen (Motorentests).....	35
1.3 Allgemeine Konventionen.....	35
<b>2 Pre-Sales-Markt.....</b>	<b>37</b>
2.1 Übersicht über die aktuell verwendeten Wirkstoffkomponenten.....	37
2.1.1 Additive, die hauptsächlich zur Gewährleistung der Normparameter verwendet werden.....	38
2.1.2 Additive, die zur Gewährleistung der legislativen Anforderungen verwendet werden.....	38
2.1.3 Additive, die hauptsächlich zum „Branding“ verwendet werden.....	39
2.2 Qualitätsanforderungen an die Additive.....	40
2.3 Zusammensetzung von üblichen Additivpaketen.....	41
2.3.1 Lösungsmittel und Lösungsvermittler.....	42
2.3.2 Lösungsmittel Solvent Naphtha.....	42
2.3.3 Lösungsvermittler Ethylhexanol.....	43
2.4 Wirkungsweise der Wirkstoffgruppen im Hinblick auf mögliche Auswirkungen auf die Motoren, die verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme und auf deren Langzeitverhalten sowie das Abgas der Fahrzeuge.....	43
2.4.1 Auswirkungen der einzelnen Wirkstoffgruppen.....	43
2.4.1.1 Stabilisatoren / Antioxidantien (AO).....	44
2.4.1.2 Markier- und Farbstoffe.....	46
2.4.1.3 Cetanzahlverbesserer.....	46
2.4.1.4 Odorierungsmittel.....	47

2.4.1.5	Leitfähigkeitsverbesserer.....	48
2.4.1.6	Oktanzahlverbesserer .....	49
2.4.1.7	Schmierfähigkeitsverbesserer .....	51
2.4.1.8	Fließverbesserer (MDFI + WASA).....	53
2.4.1.9	Biozide.....	54
2.4.1.10	Reibungsmindernde Additive (Friction Modifier).....	55
2.4.1.11	Buntmetallschutz .....	56
2.4.1.12	Korrosionsschutz.....	57
2.4.1.13	Demulgatoren (engl.: Dehazer) .....	58
2.4.1.14	Schaumminderer .....	60
2.4.1.15	Detergentien / Deposit Control Additives (DCAs) .....	61
2.4.1.16	Ventilschutzadditive und kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren.....	62
2.4.2	Allgemeine Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme.....	62
2.4.2.1	Abgasnachbehandlungssysteme – Diesel/ Otto .....	62
2.4.2.2	Überblick über mögliche Deaktivierungsmechanismen von katalytischen Beschichtungen.....	65
2.4.2.3	Chemische Deaktivierung am Dieseloxidationskatalysator .....	66
2.4.2.4	Chemische Deaktivierung von Dieselpartikelfiltern .....	67
2.4.2.5	Chemische Limitationen für SCR-Beschichtungen .....	68
2.4.2.6	Chemische Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren.....	69
2.5	Bekannte Auswirkungen der Additive auf Umwelt und Gesundheit.....	70
2.5.1	Unvollständige Verbrennung und Kaltlauf.....	72
2.5.2	Polymere .....	73
2.5.3	Schlussfolgerung .....	73
2.6	In Deutschland und in der EU zum Einsatz kommende Mengen an Additiven .....	73
3	After-Sales-Markt .....	76
3.1	Übersicht über die am After-Sales-Markt angebotenen Kraftstoffadditive .....	76
3.2	Wirkungsweise der After-Sales-Additive .....	78
3.2.1	Werkstattprodukte .....	78
3.2.2	Funktionsspezifisch angewendete Produkte .....	78
3.2.2.1	Ventilschutzadditive .....	79
3.2.2.2	Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren .....	80
3.2.3	Produkte für Sonderanwendungen .....	82
3.2.4	Produkte von unklarer oder unbelegter Wirkung, Produkte mit potenziell unerwünschten Effekten sowie bekannter Fehleinsatz von Additiven .....	83

3.3	Verkaufszahlen.....	84
4	Abgasmessungen.....	86
4.1	Auswahl von relevanten Additiven und Definition der Prüfprozedur .....	86
4.2	Durchführung der Abgasmessungen am Motorenprüfstand in quasistationären Betriebspunkten unter Kaltstart- und Warmlaufbedingungen .....	87
4.3	Ergebnisdiskussion Motorversuch .....	94
4.3.1	Vergleich der gasförmigen Emissionen.....	95
4.3.2	Vergleich der Partikelemissionen PM .....	97
4.3.3	Vergleich Partikelemissionen PN .....	101
4.3.4	Vergleich Kraftstoffverbrauch.....	104
4.3.5	Auswirkungen einer additivbedingten Emission auf das AGN-System.....	105
4.4	Schlussfolgerung Motorversuch .....	107
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	108
6	Quellenverzeichnis .....	110
A	Übersichtstabelle der umwelt- und gesundheitsrelevanten Eigenschaften der Wirkstoffen nach ECHA/ CLP .....	116
B	Technische Spezifikationen der Additive .....	117
B.1	Stabilisatoren / Antioxidantien (Aminisch) .....	117
B.2	Stabilisatoren / Antioxidantien (phenolisch) .....	118
B.3	Makier- und Farbstoffe .....	119
B.4	Cetanzahlverbesserer .....	120
B.5	Odorierungsmittel.....	121
B.6	Leitfähigkeitsverbesserer .....	122
B.7	Oktanzahlverbesserer .....	123
B.8	Schmierfähigkeitsverbesserer.....	124
B.9	Fließverbesserer (MDFI / Middle Distillate Flow Improver) .....	125
B.10	Fließverbesserer (Wax-Anti-Settling- Additive WASA) .....	126
B.11	Biozide (MBO) .....	127
B.12	Reibungsminderer.....	128
B.13	Buntmetallschutz (Metalldeaktivatoren).....	129
B.14	Buntmetallschutz (Metallpassivatoren).....	130
B.15	Korrosionsschutz .....	131
B.16	Demulgatoren .....	132
B.17	Schaumminderer.....	133
B.18	Detergentien / Deposit Control Additives (DCAs).....	134

B.19	Ventilschutzadditive.....	135
B.20	Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren.....	136

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Historische Entwicklung der Kraftstoffadditive .....	33
Abbildung 2:	Radikalkettenabbruch durch ein häufig verwendetes Antioxidans: BHT (Butyl-Hydroxyphenol) nach Totten .....	45
Abbildung 3:	Stickstoffgehalt im Kraftstoff in Abhängigkeit von der 2-EHN-Konzentration; Messreihe (259 Proben aus EU inkl. Deutschland) nach SGS „Worldwide Fuels Survey“ Winter 14/15 und Sommer 2015 .....	47
Abbildung 4:	Strukturen von Odorierungsmitteln .....	48
Abbildung 5:	Chemische Strukturen der metallorganischen und metallfreien Oktanzahlbooster .....	51
Abbildung 6:	Beispiel für Strukturen für säurebasierte Schmierfähigkeitsverbesserer .....	52
Abbildung 7:	Glycerolmonoeladinat als Reibungsminderer .....	55
Abbildung 8:	Struktur eines Cu-N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan Komplexes (Salpn).....	56
Abbildung 9:	Schematische Darstellung für Korrosion .....	57
Abbildung 10:	a) Struktur für Dodecenylnbernsteinsäure b) Schematische Darstellung einer monomolekularen Schicht auf Metalloberfläche .....	58
Abbildung 11:	Abgasnachbehandlungssystem - Dieselmotor .....	62
Abbildung 12:	Abgasnachbehandlungssystem - Ottomotor.....	64
Abbildung 13:	Regenerationsstrategien für Partikelfiltersysteme .....	81
Abbildung 14:	Typische Lastverteilung einer RDE-Fahrt für einen Diesel-PKW.....	89
Abbildung 15:	Definition eines Lastprogramms für die Untersuchungen am Motorenprüfstand .....	90
Abbildung 16:	Fahrprofil innerhalb eines Lastzyklus .....	91
Abbildung 17:	Eingesetzte Messtechnik am Motorenprüfstand .....	92
Abbildung 18:	Versuchsplanung zur Variation der Kraftstoffqualität.....	93
Abbildung 19:	Endrohremission NO <sub>x</sub> im Vergleich aller Messzyklen .....	95
Abbildung 20:	Endrohremission CO und THC im Vergleich aller Messzyklen.....	96
Abbildung 21:	Schema für die vertiefende Partikelanalyse .....	98
Abbildung 22:	Übersicht zum Ergebnis der PM-Emission nach AGN für alle Testreihen .....	99
Abbildung 23:	Zusammenfassung der Partikelanalysen aller Tests ohne Regenerationseinfluss .....	100
Abbildung 24:	Partikelanzahlkonzentration in allen Lastzyklen 1 und 2 .....	102
Abbildung 25:	Partikelanzahlkonzentration in allen stationären Zuständen in den Tests 1A .....	103
Abbildung 26:	Ergebnisse der Partikelanzahlkonzentration in den stationären Punkten .....	104
Abbildung 27:	Ergebnisse zum Kraftstoffverbrauch in den stationären Motorzuständen .....	105

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Begriffskonvention .....	35
Tabelle 2:	Übersicht über die identifizierten Wirkstoffkomponenten für den Kraftstoffbereich.....	37
Tabelle 3:	Beispiele der Anforderungen der WWFC an Diesel, Kategorie 4 .....	39
Tabelle 4:	Beispiele der Anforderungen der WWFC an Ottokraftstoff, Kategorie 4.....	39
Tabelle 5:	Weltweit eingesetzte Antiklopfmittel .....	50
Tabelle 6:	Zeitlicher Verlauf der Schwefelreduktion für Dieselmotoren und Heizöl (HEL) .....	52
Tabelle 7:	Nach DIN EN 590 bestimmten CP und CFPP von Dieselmotoren .....	53
Tabelle 8:	Komponenten, Funktion und Beschichtungen in der Abgasnachbehandlung Dieselmotor .....	63
Tabelle 9:	Komponenten, Funktion und Beschichtungen in der Abgasnachbehandlung Ottomotor.....	64
Tabelle 10:	Deaktivierungsmechanismen von Katalysatoren .....	66
Tabelle 11:	Chemische Alterung häufig eingesetzter SCR-Beschichtungen.....	68
Tabelle 12:	Übersicht Hauptdeaktivierungsmechanismen von Cu-SSZ-13 Zeolithen .....	69
Tabelle 13:	Abschätzung der abgesetzten Mengen an Additiven in Deutschland, Europa und weltweit im Jahr 2015 .....	74
Tabelle 14:	Aufschlüsselung der eingesetzten Messtechnik am Motorenprüfstand.....	92
Tabelle 15:	Versuchsmatrix .....	93
Tabelle 16:	Auswertung der Partikelmasse aus allen Tests .....	94
Tabelle 17:	Auswertung der gasförmigen Emissionen und von Motorenparametern aller Tests.....	94
Tabelle 18:	Anzahl an Ergebnissen für die Partikelanzahl, die gasförmige Emission und andere Motorparameter aus den Einzellastpunkten in den Zyklen 1A.....	95
Tabelle 19:	Ergebnis aus den Kraftstoffanalysen .....	98
Tabelle 20:	Vergleich Partikelzusammensetzung mit und ohne Additiv relativ zum Basiskraftstoff .....	101

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Ausgeschrieben (Erläuterung)
<b>AGR</b>	Abgasrückführung
<b>AGQM</b>	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V.
<b>AHC</b>	aromatische Kohlenwasserstoffe (Messgröße FTIR)
<b>AO</b>	Antioxidans / Antioxidantien
<b>ASC</b>	Ammoniak Sperrkatalysator
<b>BHT</b>	Butylhydroxytoluol (ein Antioxidans)
<b>10. BImSchV</b>	Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen)
<b>BRD</b>	Bundesrepublik Deutschland
<b>BTEX</b>	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service (internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe)
<b>cDPF</b>	catalysed Diesel Particulate Filter (katalytisch beschichteter Dieselpartikelfilter)
<b>CEFIC</b>	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (Wirtschaftsverband der europäischen chemischen Industrie)
<b>CFPP</b>	Cold Filter Plugging Point (Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit)
<b>CI</b>	Corrosion Inhibitor (Korrosionsschutz)
<b>CH<sub>4</sub></b>	Methan
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	Ethin
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	Ethen
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	Ethan
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	Propen
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	Propan
<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub></b>	1,3 Butadiene
<b>CLP</b>	Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures (Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen)
<b>CNG</b>	Compressed Natural Gas (komprimiertes Erdgas)
<b>CO</b>	Kohlenstoffmonoxid
<b>CO<sub>2</sub></b>	Kohlenstoffdioxid
<b>COS</b>	Carbonylsulfid
<b>CP</b>	Cloudpoint (Trübungspunkt)
<b>CRT®</b>	Continuously Regenerating Trap (kontinuierlich regenerierender Partikelfilter)
<b>CSF</b>	Catalysed Soot Filter (katalytisch beschichteter Rußpartikelfilter)
<b>DCA</b>	Deposit Control Additive (Reinigungsadditive, Detergentien)

Abkürzung	Ausgeschrieben (Erläuterung)
DGMK	Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V.
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	Diesel Oxidation Catalyst (Diesel Oxidationskatalysator)
DPF	Diesel Particulate Filter (Dieselpartikelfilter)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
ECHA	European Chemicals Agency (Europäische Chemikalien Agentur)
EHN	2-Ethylhexylnitrat (ein Cetanzahlverbesserer)
EPA	United States Environmental Protection Agency (US Umweltbehörde)
ETBE	Ethyl-tert-butylether (eine oktanzahlverbessernde Biokraftstoffkomponente)
EU	Europäische Union
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (ein Fließverbesserer)
FBC	Fuel Borne Catalyst (im Kraftstoff gelöster Katalysator)
FI	Flow Improver (Fließverbesserer)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer bzw. Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
GC	Gaschromatograph
HC (THC)	Hydrocarbon (Kohlenwasserstoff); (total Hydrocarbon)
HCHO	Formaldehyd
HCN	Cyanwasserstoff
HCOOH	Ameisensäure
HNCO	Isocyansäure
HEL	Heizöl Extra Leicht
HVO	Hydrogenated oder Hydrotreated Vegetable Oil (Hydriertes Pflanzenöl)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ISF	Insoluble Fraction (unlösliche Partikelfraktion)
KW	Kohlenwasserstoffe aus Kraftstoff oder Öl stammend
LI	Lubricity Improver (Schmierfähigkeitsverbesserer)
LPG	Liquified Petroleum Gas (Flüssiggas oder Autogas)
MBO	3,3'-methylen-bis [5-methyloxazolidin] (ein Biozid)
MC	Massenspektroskopie
MDFI	Middle Distillate Flow Improver (Fließverbesserer für Mitteldestillate)
MECHO	Acetaldehyd
MMT	Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (ein Oktanzahlverbesserer)
MTBE	Methyl-tert-butylether (ein Oktanzahlverbesserer)
NC8	n-Oktan
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NH <sub>3</sub>	Ammoniak

<b>Abkürzung</b>	<b>Ausgeschrieben (Erläuterung)</b>
<b>NO</b>	Stickstoffmonoxid
<b>NO<sub>2</sub></b>	Stickstoffdioxid
<b>N<sub>2</sub>O</b>	Distickstoffmonoxid
<b>NO<sub>x</sub></b>	Stickoxide (Summe aus NO und NO <sub>2</sub> , also Stickstoffmono- und dioxid)
<b>NSK</b>	NO <sub>x</sub> -Speicherkatalysator
<b>OEM</b>	Original Equipment Manufacturer (Fahrzeughersteller)
<b>OFM</b>	organic friction modifier (organische, reibungsmindernde Additive)
<b>OICA</b>	Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles (Internationale Automobilherstellervereinigung)
<b>OPF</b>	Ottopartikelfilter
<b>PHEV</b>	Plug-in hybrid electric vehicle (Plug-In-Hybrid-Fahrzeug)
<b>PM</b>	Particulate mass (Partikelfracht)
<b>PN</b>	Particulate number (Anzahl an Partikeln)
<b>PtL</b>	Power-to-Liquid (Technologie zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe mithilfe von elektrischer Energie)
<b>REACH</b>	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe)
<b>SCR</b>	Selective Catalytic Reduction (selektive katalytische Reduktion)
<b>SDB</b>	Sicherheitsdatenblatt
<b>SDPF</b>	Selective Catalytic Diesel Particle Filter (Dieselpartikelfilter mit selektiver katalytischer Beschichtung)
<b>SO<sub>2</sub></b>	Schwefeldioxid
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Siliziumdioxid
<b>SIOF</b>	Soluble inorganic Fraction (unlösliche organische Partikelfraktion)
<b>SOF</b>	Soluble organic Fraction (lösliche organische Partikelfraktion)
<b>TAME</b>	Tert-Amylmethylether (ein Anti-Klopfmittel)
<b>TEB</b>	Tetraethylblei
<b>THC</b>	Total hydrocarbon (emissions), Gesamtkohlenwasserstoff(emissionen)
<b>TWC</b>	Three Way Catalytic Converter (Drei-Wege-Katalysator)
<b>UFP</b>	Ultrafeine Partikel
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry (Internationale Union für reine und angewandte Chemie)
<b>UNITI</b>	Bundesverband mittelständischer Mineralölunternehmen e. V.
<b>WAFI</b>	Kombination aus WASA (Wax-Anti-Settling-Additive) + MDFI (Middle Distillate Flow Improver)
<b>WASA</b>	Wax-Anti-Settling-Additive (Additiv, welches das Absinken von Wachskristallen verzögert/verhindert)
<b>WHG</b>	Wasserhaushaltsgesetz
<b>WLTP</b>	Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure (weltweit einheitliches

<b>Abkürzung</b>	Ausgeschrieben (Erläuterung)
<b>WWFC</b>	World Wide Fuel Charter (Qualitätsanforderungen an Kraftstoffe der weltweit organisierten Automobilverbände)

## Zusammenfassung

Additive sind chemische Zusätze, die in geringen Konzentrationen dosiert einem Produkt Eigenschaften verleihen sollen, die aus regulatorischen, ökologischen oder anwendungstechnischen Gründen als notwendig oder sinnvoll erachtet werden. In der Mineralölindustrie werden solche Zusätze seit über einhundert Jahren eingesetzt. Die Vielfalt der Produkte hat sich über die Jahre durch fortlaufende Anpassung an umweltrelevante und technische Entwicklungen immer weiter vergrößert und stellt heute auch wirtschaftlich eine signifikante Komponente bei der Formulierung moderner Kraft- und Brennstoffe dar. Diese Studie soll den Markt der Kraftstoffadditivierung im Bereich der Straßenverkehrsanwendung und die Additive hinsichtlich ihrer Wirkung auf Emissionen, Abgasnachbehandlungssysteme, Umwelt und Gesundheit beleuchten sowie anwendungstechnisch zumindest einige der im Bericht getroffenen Aussagen anhand von Messungen an einem Referenzmotor überprüfen.

Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Übersicht über die aktuell verwendeten chemischen Wirkstoffe, die als Additiv zum Einsatz kommen, erstellt und versucht, die in Deutschland und der Europäischen Union zum Einsatz kommenden Additivmengen abzuschätzen. Es wurden die Wirkungsweisen der Wirkstoffe der Additive und mögliche Auswirkungen auf das Abgas der Fahrzeuge, Auswirkungen auf den Motorbetrieb, die verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme und auf deren Langzeitverhalten abgeschätzt und Auswirkungen auf die Gesundheit betrachtet.

Die Datenbeschaffung zur Erstellung des vorliegenden Berichtes erfolgte auf verschiedenen Pfaden. Der wichtigste Teil umfasste die Literaturrecherche, mit deren Hilfe die dargelegten Informationen und Einschätzungen anhand der öffentlichen Quellen nachvollziehbar sind. Darüber hinaus wurden nicht-öffentliche Quellen in Form von Anfragen an Firmen und Verbände genutzt. Die Literaturrecherche sollte wesentlich als Grundlage für die Entscheidung dienen, welche Art von Untersuchungen am Motor zur direkten Datenerfassung bzw. -überprüfung sinnvoller Weise durchgeführt werden sollten.

Die Beschaffung von Marktzahlen gestaltete sich, auch aufgrund des Kartellrechts, als schwierig. Die direkten Anfragen an Firmen und Verbände der Branche liefen insofern auch weitestgehend ins Leere. Bei der Einschätzung der veröffentlichten Zahlen ergeben sich hingegen Herausforderungen bei deren Deutung, da unterschiedliche Quellen oder teilweise auch unklare Zahlen vorlagen. Ist beispielsweise mit „Additivmenge“ die Menge des reinen Wirkstoffs oder die Menge des einmischfertig formulierten Produktes, also inklusive Lösungsvermittler, gemeint? Sind die Mengen einzelner Komponenten separat oder zusätzlich zu den Additivpaketen zu verstehen? Weitere Unterschiede ergeben sich in den Aussagen zu den Additivmengen nach Markt, mal sind alle Additive (Brenn-, Kraft-, Treib- und Schmierstoffadditive) referenziert, in einer anderen Quelle wiederum nur Kraftstoffadditive.

Das ATC („Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe“) ist ein technischer Ausschuss der Mineralöladditivproduzenten Europas. Im ATC sind 13 Firmen vertreten und somit die Produzenten „nahezu aller Brenn- und Kraftstoffadditive [in Europa]“ [ATC 13]. Das ATC schätzt die in der EU27 produzierte Additivmenge auf 200.000 t/a.

Der Additivmarkt lässt sich in zwei Bereiche unterteilen. Der sogenannte „Pre-Sales-Markt“ ist durch die Zugabe von Additiven zum Kraftstoff bei der Herstellung und Konfektionierung (dem „Branding“) in der Raffinerie oder im Tanklager definiert. Der Name beinhaltet, dass die Additive bereits vor dem Verkauf an den Endkunden im Kraftstoff vorhanden sind und nicht durch den Kunden nachträglich eingemischt werden. Endkunden kommen also nicht mit den Additiven als

Reinsubstanzen in Kontakt, sondern ausschließlich in verdünnter Form im fertigen Produkt, dem Kraftstoff.

Im After-Sales-Markt werden Additive direkt an den Endkunden verkauft, die dieser selbst in seinen Kraftstoff einmischt. Für einige Anwendungsbereiche ist dies mitunter die einzige Möglichkeit, für den Anwendungsfall geeignete Kraftstoffe zu erhalten. Als Beispiel seien hier Oldtimeradditive, wie z. B. Bleiersatzstoffe, genannt. Es handelt sich bei diesen Additiven allgemein um eine Mischung von Wirkstoffkomponenten mit einem Lösungsmittel. Mit dem Lösungsmittel wird zugleich eine einfach handhabbare Einmischkonzentration (z. B. 1:10 oder 1:1000) des Additivs (also der Mischung aus Wirkstoff und Lösungsmittel) eingestellt.

Bei diesem direkten Handel mit dem Endkunden sind im Verhältnis zum gewerblichen Handel zusätzliche Anforderungen zu erfüllen. Diese sich aus dem Chemikaliengesetz ergebenden Inverkehrbringenvorschriften schränken den Handel mit besonders gesundheitsgefährdenden Chemikalien ein. Sowohl die Europäische Union (EU) als auch die Bundesrepublik Deutschland (BRD) haben Gesetze erlassen, die vor dem unkontrollierten Gebrauch von gefährlichen Stoffen schützen sollen. In der EU sind das die REACH-Verordnung (REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) mit ihren Anhängen sowie die „CLP-Verordnung“ (CLP - Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures). In der BRD werden diese ergänzt durch das Chemikaliengesetz (ChemG) und diverse Verordnungen, wie z. B. die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) oder die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV).

Neben dieser Einteilung nach Markt (Pre-Sales und After-Sales), also dem Einsatzort bzw. Zeitpunkt der Zumischung der Additive, lässt sich auch eine Unterteilung nach Einsatzzweck der Additive vornehmen. Dies sind:

1. Additive, die hauptsächlich zur **Gewährleistung der Normparameter** der Kraftstoffe verwendet werden. Die entsprechenden Stoffströme aus der Raffinerie erfüllen nicht immer ohne Additive sämtliche Freigabekriterien der Kraftstoffnorm. Dies betrifft zum Beispiel die Schmierfähigkeit, die Stabilität, die Cetanzahl oder die Kälteeigenschaften.
2. Additive, die zur Gewährleistung der **legislativen Anforderungen** verwendet werden. Hier handelt es sich um Markier- und Farbstoffe, die zur Kennzeichnung steuerbegünstigter Kraft- oder Brennstoffe genutzt werden können. Während sich diese Additive in Deutschland eher auf Heizöl beschränken, kommen in anderen europäischen Ländern auch Kennzeichnungen steuervergünstigter Kraftstoffe zum Einsatz. Ferner wird Autogas („Liquified Petrol Gas“-LPG) mit Odorierungsmitteln zur Geruchswahrnehmung bei Gasaustritt verkauft.
3. Additive, die hauptsächlich zum „**Branding**“ verwendet werden. Diese Additive werden zur Bereitstellung einer über die Normanforderung hinausgehenden „verbesserten Qualität“ von Kraftstoffen eingesetzt. Maßstab für die Definition einer „Verbesserung“ ist hierbei meist eine Reihe von Qualitätsanforderungen, die von einem Zusammenschluss der weltweit organisierten Automobilverbände (federführend Europa, Amerika, Japan) zusammengestellt worden ist und abhängig vom technischen Entwicklungsfortschritt der Motorentechnologien in der „World Wide Fuel Charter“ (WWFC) regelmäßig fortgeschrieben wird.

Im After-Sales-Markt ergeben sich darüber hinaus weitere Einsatzzwecke:

4. **Werkstattprodukte:** Im Werkstattbereich werden teilweise Reinigungsadditive in erhöhter Konzentration eingesetzt, um das Kraftstoffsystem in einer kurzen Anwendungsdauer aufzureinigen.

5. **Funktionspezifisch angewendete Produkte:** Hierunter fallen z. B. Additive, die eine bestimmte Funktion erfüllen sollen. Wichtige Vertreter sind Additive, die die Rußabbrandtemperatur im Dieselpartikelfilter senken und somit zur Unterstützung der Rußpartikelfilterregeneration eingesetzt werden. Ventilschutzadditive als Bleiersatz sind ein weiteres Beispiel dieser Gruppe. Die zusätzliche Funktion, für die der Kraftstoff hierdurch ertüchtigt wird, ist hier die Abgrenzung zu den übrigen Additiven, die eher die Eigenschaften des Kraftstoffs verbessern als ihm eine neue Funktion zu verleihen
6. **Produkte für Sonderanwendungen:** Hierunter fallen beispielsweise Additive für Saisonfahrzeuge, die eine längere Kraftstofflagerung und Korrosionsschutz ermöglichen, oder Additive für Notstrommotoren.
7. **Produkte von unklarer, unbelegter oder unerwünschter Wirkung:** Hierunter fallen zum einen Additive, deren Einsatz unerwünschte (schädliche) Nebenwirkungen hat. Aber auch Additive, deren prospektversprochene Wirkweise technisch nicht nachvollziehbar ist, widersprüchliche Auswirkungen haben soll oder unrealistisch hohe Wirksamkeit verspricht, sind dieser Gruppe zuzuordnen.

Bei der Zumischung von Additiven im Pre-Sales-Markt muss die erzeugte Mischung aus Additiv und Kraftstoff immer noch der jeweiligen Kraftstoffnorm entsprechen. Andernfalls wäre ein Inverkehrbringen dieser Kraftstoffe aufgrund des Verstoßes gegen die 10. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchV) nicht zulässig. Ferner gibt es eine nicht verpflichtende, aber allgemein anerkannte Übereinkunft, dass Additive und Kraftstoffkomponenten dahingehend voneinander abgegrenzt werden, dass man nur bis zu einer Zumischung von 1 % (10.000 mg/kg) von einem Additiv und bei höherem Verhältnis von einer Kraftstoffkomponente spricht.

Ein Additiv besteht jedoch nicht nur aus seiner Wirkstoffkomponente. Additivpakete werden häufig als Mischungen von Wirkstoffen, gelöst in organischen Lösungsmitteln, angeboten. Eventuelle Inkompatibilitäten der Löslichkeiten werden mit Hilfe von sogenannten Lösungsvermittlern („Cosolvents“) vermieden [Evonik 20]. Bei der Zusammenstellung des eigentlichen Additivs, der sogenannten Formulierung, muss in jedem Fall darauf geachtet werden, dass zwischen den Wirkstoffkomponenten keine chemische Reaktion erfolgt. Andernfalls entstünde eine „neue Chemikalie“, die den Registrierungs- und Akkreditierungsvorschriften der Europäischen Chemikalienverordnung unterläge. Dennoch ergeben sich hinsichtlich der Wirkungsweise Synergismen oder Antagonismen, also gegenseitige Beeinflussungen unterschiedlicher Additive untereinander, die sowohl zum Positiven als auch zum Negativen ausschlagen können.

Es wurden 16 Wirkstoffgruppen in dieser Studie beschrieben. Dies sind im Einzelnen:

1. **Stabilisatoren/Antioxidantien:** Es handelt sich dabei überwiegend um Radikalfänger, durch deren Zugabe die mögliche Lagerdauer von Kraftstoffen erhöht und die Kraftstoffalterung verlangsamt wird.
2. **Markier- und Farbstoffe:** Es sind hierbei zum Beispiel Farbmarker für steuerlich vergünstigten Brenn- bzw. Kraftstoff gemeint.
3. **Cetanzahlverbesserer:** Dies sind Additive, die die Zündwilligkeit von Dieselmotoren erhöhen.
4. **Odorierungsmittel:** Sie werden im Allgemeinen bei brennbaren Gasen wie LPG (Autogas) als Sicherheitsmaßnahme hinzugefügt, um die geruchslosen Gase wahrnehmbar zu machen.

5. **Leitfähigkeitsverbesserer:** Aufgrund der inneren Reibung von Fluiden können sich Kraftstoffe, die in der Regel nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen, beim Umpumpen statisch aufladen. Da eine statische Entladung mit Funkenflug eine erhöhte Brandgefahr bedeutet, wird dem entgegengewirkt indem leitfähigkeitsverbessernde Additive beigemischt werden.
6. **Oktananzahlverbesserer:** Die Oktanzahl ist bei Ottomotoren ein wichtiger Parameter zur Vermeidung von sogenanntem Motorklingeln. Früher wurden dem Kraftstoff bleihaltige Oktanzahlverbesserer zugemischt („bleihaltiges Benzin“). Aufgrund der Umweltbelastung ist dies in der BRD seit 1988 und in der gesamten EU seit 2000 verboten. Als Oktanzahlverbesserer werden heutzutage vorwiegend metallfreie organische Stoffe wie ETBE (Ethyl-tert-butylether) und MTBE (Methyl-tert-butylether) eingesetzt. Die Zumischung liegt hierbei jedoch im Prozentbereich und es wird insofern eher von einer Kraftstoffkomponente als von einem Kraftstoffadditiv gesprochen.
7. **Schmierfähigkeitsverbesserer:** Ein unerwünschter Nebeneffekt der Reduzierung des Schwefelgehaltes in den Kraft- und Brennstoffen im Laufe der 1990er Jahre war die deutliche Verschlechterung ihrer Schmierfähigkeit. Das hatte zur Folge, dass die Zugabe von Schmierfähigkeitsverbesserern raffinerieseitig notwendig wurde.
8. **Fließverbesserer:** Dieseldieselkraftstoffe bestehen u.a. aus Paraffinen (langkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe). Diese neigen bei Abkühlung dazu, aus dem Dieseldieselkraftstoff auszufallen und dabei Verengungen an Kraftstoffleitungen, Filterblockaden und anderes herbeizuführen.
9. **Biozide:** Werden in der Mineralölindustrie seit Jahrzehnten zur Dekontamination biologisch befallener Mitteldestillat-Tanks verwendet. Ein prophylaktischer Einsatz ist im Europäischen Umland teilweise üblich, in Deutschland seitens der Mineralölindustrie aber eher unerwünscht. Meist lassen sich die mikrobiellen Befälle auch durch ein umsichtiges „Housekeeping“, bei dem Vorräte auf freie Wasserphase geprüft und diese bei Auftreten abgepumpt werden, vermeiden.
10. **Reibungsmindernde Additive:** Erlangen zunehmende Bedeutung im Zusammenhang mit Maßnahmen zur Senkung des Kraftstoffverbrauchs durch Verringerung der Reibungsverluste.
11. **Buntmetallschutz:** Im Kraftstoff gelöste Buntmetall-Ionen (insbesondere Kupfer) wirken katalytisch bei der oxidativen Alterung der Kraftstoffe und sollten bei längeren Kraftstofflagerzeiten dringend vermieden werden. Additivseitig können die gelösten Ionen eingebunden und deaktiviert werden oder die Buntmetalloberflächen passiviert werden, um das Lösen von Buntmetall-Ionen zu verhindern.
12. **Korrosionsschutz:** Bei Lagerung, Transport und Umladung der Kraftstoffe lässt sich ein Eintrag von Wasser nicht vollständig verhindern. Ein Korrosionsschutzadditiv ist eine Verbindung, die die Bildung von Rost verzögert.
13. **Demulgatoren (Dehazer):** Das Vorhandensein von Wasser in Form von Trübungen oder Emulsionen in Kraftstoffen hat technisch negative Folgen und begünstigt mikrobielles Wachstum. Demulgatoren vermindern die Wasserlöslichkeit, wodurch das Wasser abgeschieden werden kann.
14. **Schaumminderer:** Schaummindernde Additive werden bei Dieseldieselkraftstoffen eingesetzt, um die Gefahr eines Überlaufens des Diesels während des Betankungsvorgangs weitestgehend zu verhindern.

15. **Detergentien / Deposit Control Additive:** Sie haben die Funktion, das Kraftstoff- und Einspritzsystem frei von Ablagerungen zu halten („Keep-clean-Effekt“) bzw. in ungünstigen Betriebsarten entstandene Beläge wieder zu entfernen („Clean-up-Effekt“).
16. **Ventilschutzadditive und kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren:** Sind in Kraftstoffen im Tankstellennetz nicht vertreten und werden den Kunden ausschließlich als sogenannte After-Sales-Additive angeboten. **Ventilschutzadditive** ersetzen den Verlust der Schmierfähigkeit des bleihaltigen oktanzahlverbessernden Additivs und werden bei Oldtimern eingesetzt. **Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren** sind in der Lage Ruß bei weit geringeren Temperaturen zu oxidieren, als es ohne ihre Anwesenheit möglich wäre. Sie finden Einsatz in der Rußpartikelfilter-Regeneration.

Für jede dieser Additivklassen oder Wirkgruppen wurde in dieser Arbeit die chemische Struktur dargestellt, die Wirkung beschrieben und die Emissionsrelevanz abgeschätzt. Zudem wurden im Anhang der Studie Produktdatenblätter zusammengestellt, in denen die anwendungstechnischen Eigenschaften, die gemäß ECHA veröffentlichten, gesundheitlichen und toxikologischen Daten sowie die erwarteten Wirkungsweisen bei der Verbrennung und in Hinblick auf das Emissionsverhalten des Motors dargestellt sind. Die Reinchemikalien, die bei der Additivformulierung zum Einsatz kommen, sind in der Regel gesundheitsschädlich. Endkunden kommen jedoch nicht mit den Reinchemikalien in Kontakt, sondern nur mit den geringen im Kraftstoff gelösten Mengen im ppm-Bereich (parts per Million, also Konzentrationen typischerweise zwischen 3 und 1.000 ml je 1.000 l). Hierdurch ist das Auftreten einer toxischen Konzentration ausgeschlossen. Im After-Sales-Markt (Endkundenmarkt) verhindern wiederum, wie bereits zuvor erwähnt, gesetzliche Vorgaben den ungewünschten Kontakt zum Endverbraucher.

Die in der ECHA öffentlich zugänglichen Daten können jedoch nicht das Verbrennungsverhalten der Additive und insbesondere die Einflüsse der Verbrennung auf Schadstoffemissionen beschreiben. Eine Verbrennung im Allgemeinen und die sehr schnell unter extremen Bedingungen ablaufende motorische Verbrennung im Besonderen sind sehr komplexe Vorgänge. Relevant sind hierbei die tatsächlichen Emissionen am Endrohr, also nach Durchlaufen der Abgasnachbehandlung, eines Fahrzeuges, die überwiegend gesetzlich limitiert sind und nicht die Rohemissionen direkt am ZylinderAusgang. Der überwiegende Teil der Additive besteht aus Verbindungen von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O), viele enthalten ferner Stickstoff (N). Aufgrund der aktuellen Abgasnachbehandlungstechnologien, die sich an den jeweiligen Emissionsvorschriften ausrichten, ist von einem fast vollständigen Umsatz dieser Verbindungen auszugehen. Der im Kraftstoff selbst enthaltene Stickstoff bildet zwar auch Stickoxide (NO<sub>x</sub>), jedoch haben diese einen signifikant geringeren Anteil gegenüber dem aus Luftstickstoff thermisch gebildete NO<sub>x</sub>. Hinsichtlich möglicher Schadstoffemissionen bedeutender sind insofern die Additive, die weitere Elemente als die genannten enthalten. Odorierungsmittel und Leitfähigkeitsverbesserer können so z. B. zusätzlich Schwefel enthalten. Dieser erhöht letztendlich den Kraftstoffschwefelgehalt, liegt bei üblicher Dosierung aber bei deutlich weniger als 1 ppm. Dies ist zwar angesichts des Grenzwertes von derzeit 10 ppm Schwefel im Kraftstoff nach EN 590 sehr wenig, bleibt aber in verschiedener Hinsicht schädlich. So wird u. a. die negative Wirkung auf die Abgasnachbehandlung (Katalysatorgift) als noch vertretbar hingenommen. Odorierungsmittel können hingegen den Schwefelgehalt im Kraftstoff um bis zu 5 ppm erhöhen. Sie werden allerdings ausschließlich in Flüssiggas („Autogas“) eingesetzt und dienen der Sicherheit. An einem schwefelfreien Ersatzadditiv wird zwar gearbeitet, jedoch hat der schwefelige Geruch den Vorteil, dass er in der Bevölkerung weithin erkannt wird und mit austretendem Gas assoziiert wird. Schaumminderer enthalten Silizium und gelten als Aschebildner. Von Ihnen geht insofern die Gefahr einer zusätzlichen und dauerhaften Beladung des Rußfilters aus. Bei üblicher Dosierung von 2 – 10 ppm Wirkstoff wird weniger als 1 ppm Silizium in den Kraftstoff eingebracht. Nach

Stand der Technik ist davon auszugehen, dass die Filterbeladung durch Entschäumungsadditive keinen signifikanten Einfluss auf die Filterlebensdauer bzw. auf dessen Reinigungsintervall erfährt. Diese Einschätzung gilt insbesondere im Hinblick auf den als deutlich größer nachgewiesenen Einfluss der eingesetzten Schmieröladditive. Bestrebungen, mit anderen Verbindungen einen vergleichbaren Entschäumungseffekt zu erzielen, werden intensiv verfolgt, waren jedoch bislang nicht erfolgreich. Einem Verzicht auf Entschäumungsadditive steht eine deutlich höhere Gefahr von Übersäumen beim Betanken entgegen, was zu einem Eintrag von Reinkraftstoff in die Umwelt und der Gefahr des Einatmens von Aerosolen durch den Betankenden führen würde.

Kritische Additive fanden sich in der Vergangenheit bei den Oktanzahlverbesserern. Ein sehr effizienter Oktanzahlverbesserer ist Tetraethylblei, das jedoch in der EU seit 2000 verboten ist. MMT enthält Mangan, wird jedoch in Europa praktisch nicht mehr eingesetzt. Aktuell werden als Oktanzahlverbesserer überwiegend ETBE und MTBE verwendet, die teilweise erneuerbar hergestellt werden können.

Insgesamt konnte im Rahmen der Literaturrecherche kein in Deutschland im Pre-Sales-Markt im Einsatz befindliches Additiv identifiziert werden, durch dessen Einsatz eine signifikante gesundheits- oder umweltschädigende Wirkung oder eine negative Beeinträchtigung des Motors nach Stand des Wissens bekannt oder zu erwarten ist. Dies ist insofern wenig überraschend, als dass in der Vergangenheit der Einsatz solcher Komponenten nach Bekanntwerden ihrer unerwünschten oder schädlichen Wirkung konsequent stark eingeschränkt oder vollständig verboten worden sind (Bsp. Tetraethylblei). Umgekehrt wurden Additivklassen beschrieben, die für die Einhaltung regulatorischer Anforderungen an Kraftstoffe unabdingbar geworden sind (z. B. Markierstoffe, Schmierfähigkeitsverbesserer, Oktanzahlverbesserer u.a.). Darüber hinaus ist auch die positive (Langzeit-) Wirkung insbesondere von Reinigungsadditiven (Detergentien / DCA) beschrieben worden. Der Einsatz dieser Additive ist aufgrund der positiven Wirkung in den USA durch die US-Umweltbehörde EPA sogar vorgeschrieben. Es handelt sich hierbei jedoch um beobachtbare Auswirkungen im Langzeitbetrieb, nicht um einen kurzfristig messbaren Effekt.

Ein differenzierteres Bild ergibt sich im Feld der After-Sales-Additive. Hier werden zum großen Teil Additive angeboten, die aufgrund der spezifischen Anwendung Kraftstoffeigenschaften verbessern können, die über die „normale“ Anwendung von Standard- oder Premium-Kraftstoffen hinausgehen. So werden z. B. Additivpakete zur Verbesserung der Lagerstabilität (z. B. bei saisonal betriebenen Motoren bis hin zu Netzersatzanlagen), zur Reinigung des Kraftstoffsystems (z. B. bei Motoren mit häufigen Start-Stopp-Verhalten) oder dem Erhalt der Systemfunktionalität (z. B. Systemschutz bei mit LPG betriebene Motoren oder zur Regeneration von Rußfiltern) eingesetzt. Die enthaltenen Wirkstoffe entsprechen überwiegend den Wirkstoffen, die auch im Pre-Sales-Bereich eingesetzt werden (Stabilisatoren, Detergentien, ...) bzw. in ihren ökotoxikologischen Eigenschaften und Auswirkungen den im Pre-Sales-Bereich dargestellten Eigenschaften ähneln. Darüber hinaus gibt es aber auch vereinzelt Additive, deren (avisierter) Wirkungen derart deutlich jenseits des technisch Erklärbaren liegen, dass in Extremfällen die mit dem Angebot verbundenen Werbeaussagen gerichtlich untersagt worden sind. Der Absatz solcher Produkte ist jedoch gering und es ist nach Stand des Wissens mit entweder einer deutlich geringeren, als der versprochenen, Wirkung oder mit gar keiner Wirkung zu rechnen. Eine negative Auswirkung auf die Umwelt oder die Gesundheit konnte allerdings auch hier nicht identifiziert werden. Solche Additive sind daher eher aus dem Blickwinkel des Verbraucherschutzes, nicht jedoch zwingend aus dem Blickwinkel des Umwelt- und Gesundheitsschutzes auffällig.

Es sind im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen ferner auch Tests am Realmotor durchgeführt worden. Dabei ist versucht worden, den Additiveinfluss auf das Emissionsverhalten an einem Serienmotor mit vollständiger und originalgetreuer Abgasnachbehandlung eines Realfahrzeuges, das den aktuellen Zulassungsstandard widerspiegelt, in einem Versuch am Mo-

torenprüfstand abzubilden. Bezüglich der negativen Effekte von Einzelkomponenten war zu erwarten, dass die geringen Additivkonzentrationen dazu führen, dass die zu erwartende Emissionsbeeinflussung im Vergleich zu den Emissionen der eigentlichen Verbrennung sehr gering sein wird. Positive Auswirkungen von einzelnen Additiven, wie beispielsweise eine Stabilisierung der Lagerfähigkeit, eine Verbesserung der Schmierfähigkeit, eine Erhöhung der Cetanzahl oder die Reinhaltung/Reinigung des Einspritzsystems sind in der Literatur hinreichend belegt. Derartiges ließ sich jedoch im Rahmen der in diesem Vorhaben zur Verfügung stehenden Testkapazität nicht abbilden und nachweisen. Der Aufbau von Ablagerungen an der Einspritzdüse beispielsweise braucht in der Regel mehrere tausend Kilometer Fahrtstrecke, um zu messbaren Leistungs- und auch Funktionseinbußen des Motors zu führen. Zeitraffende, diesbezügliche Maßnahmen, wie sie z. B. durch gezielte Dosierung von Verunreinigungen im Kraftstoff erzielt werden können, sollten an dieser Stelle nicht zum Einsatz kommen. Eine derartige Vorgehensweise lässt oft den Bezug auf die realen Verhältnisse vermissen, womit die Ergebnisse angreifbar bleiben. Die zu erwartenden Einflüsse eines Additiveinsatzes auf das Emissionsverhalten limitierter Schadstoffe des Fahrzeuges sollten bei modernen Motoren sehr gering sein. Wenn vorhanden, werden sie von im Fahrzeug verbauter Sensorik detektiert und durch geeignete Reaktionen in der Einspritzsteuerung und/ oder der Abgasnachbehandlung weitestgehend kompensiert. Ein positiver Effekt, der sich aus einer Ablagerungsvermeidung oder deren Entfernung ableiten kann, ist in der Regel ebenfalls in einem realitätsnahen Kurzversuch nicht erfassbar. Gleiches gilt auch für einen Nachweis von einer schmierfähigkeitsverbessernden (Verschleißschutz) und korrosionsmindernden Wirkung von Additiven. In all diesen Fällen bedarf es einer systematischen, langwierigen Betrachtung der zu erwartenden Effekte. Es bedarf dazu geeigneter Referenzversuche, bei denen zur sicheren Nachweisführung der Additivwirkung ggf. auch die serienmäßige Motorapplikation umgangen werden muss. Auch solche Veränderungen schienen im Rahmen dieser Untersuchung nicht zielführend zu sein, da sie den Projektrahmen gesprengt hätten.

Es wurde final für den in dieser Betrachtung begleitenden Motortest entschieden, zwei marktübliche Premium-Additivpakete aus dem Pre-Sales-Markt heranzuziehen. Diese Additivpakete enthalten stellvertretend die Auswahl an Wirkstoffen, die eingesetzt wird, um die Anforderungen der Kategorie 4 der WWFC (mit Ausnahme des FAME-Gehaltes) an eine Premium-Dieselqualität zu erfüllen. Ein Premium-Additivpaket zeichnet sich demnach dadurch aus, dass ein damit versetzter Kraftstoff Anforderungen erfüllt, die deutlich über denen der DIN EN 590 liegen. Zur Überprüfung wurde im Rahmen dieser Untersuchungen so vorgegangen, dass die gewählten Additiv-Pakete in einen weitestgehend unadditivierten B7-Sonderkraftstoff, der gleichzeitig als Referenzkraftstoff diente, eingemischt worden sind. Die so erhaltenen unterschiedlichen Kraftstoffe wurden getrennt in eigens definierten Tests am Motorenprüfstand untersucht und deren Emissionsergebnisse gegenübergestellt. Bei den Additivpaketen kamen ein „Sommerpaket“ und ein „Winterpaket“ zum Einsatz, wodurch auch eine Varianz der enthaltenen Inhaltsstoffe sichergestellt wurde.

Folgende Fragestellungen sind für die ergänzende Untersuchung am Motorenprüfstand herausgearbeitet worden. Sie sollten auch einige, in der vorangestellten Studie gemachte Aussagen überprüfen bzw. bekräftigen.

Die Fragen sind:

- ▶ Hat ein dem Kraftstoff zugesetztes Additivpaket unter Berücksichtigung des Einsatzes eines AGN-Systems nach Stand der Technik überhaupt eine unmittelbare, messbare Auswirkung auf die gasförmigen Abgasemissionen am Endrohr des Fahrzeugs?

- ▶ Gibt es eine Veränderung der Partikelemission in PM und/oder PN am Endrohr und ist diese additivbasiert?
- ▶ Gibt es eine Beeinflussung der Funktionalität der einzelnen Abgasnachbehandlungstechnologien sowie deren Komponenten durch den Einsatz eines Additivpaketes?

Es geht bei den aufgeworfenen Fragen damit entsprechend der Aufgabenstellung des hier bearbeiteten Projektes vordergründig um die potenziellen Auswirkungen von Additiven auf die Abgasnachbehandlungssysteme, auf die Abgasemissionen selbst sowie auf die Umwelt und die Gesundheit. Zur Beantwortung der genannten Fragestellungen wurde im Rahmen der zur Verfügung stehenden Mittel eine Messkampagne am Motorenprüfstand für einen modernen PKW-Motor aufgesetzt. Dabei ist im Ergebnis der vorangestellten Studie bereits herausgearbeitet worden, dass es sich bei den Motortests nur um eine stichprobenartige, im zeitlichen Umfang begrenzte Betrachtung handeln konnte. Schlussendlich kam ein Dieselmotor und dafür vorgesehene Additivpakete zur Auswahl, da diese Konstellation in Sachen Emissionsverhalten gegenüber einem Motor mit Fremdzündung (Benziner) aussagekräftiger zu sein schien.

Bei dem für die Prüfstandsuntersuchung ausgewählten Diesel-Motor handelte es sich um einen aufgeladenen 4-Zylinder-Direkteinspritzer mit 2 Liter Hubvolumen und 90 kW Leistung, wie er in den zum Zeitpunkt der Untersuchung modernsten PKW oder Kleintransportern verbaut ist. Die Motor- und Abgasnachbehandlungs-Applikation blieb im gesamten Betrieb am Motorenprüfstand ohne jegliche Veränderung am serienmäßigen Soft- und Hardwarestand. Mit ihr wird der Emissionsstandard Euro 6d TEMP AP erfüllt. Diese Modifikation der Abgasnorm Euro 6 ist zutreffend für Typ- und Erstzulassungen für Diesel-PKW im Zeitraum ab 01.09.2019 bis 31.12.2021. Als Prüfprogramm für den Motorenprüfstand wurde ein mehrstufiges, quasistationäres Wechsellastprogramm genutzt, das sich an real durchgeführten RDE-Fahrten mit einem Fahrzeug ähnlicher Motorisierung orientiert.

In Auswertung der Ergebnisse aller am Motorenprüfstand durchgeführten Versuche konnte die aus der Studie abgeleitete Erwartungshaltung bestätigt werden. Weder ein positiver noch ein negativer Additiveinfluss auf das Emissionsverhalten, auf die AGN-Funktionalität oder auf die Relevanz hinsichtlich Umwelt- und Gesundheitsbeeinträchtigung konnten im Rahmen der gemachten Untersuchungen nachgewiesen werden. In keinem der Versuchsergebnisse ist eine signifikante Additivabhängigkeit aufzuzeigen gewesen. Diese Einschätzung hat insbesondere Gültigkeit für die Betrachtung des Emissionsverhaltens am Endrohr eines Fahrzeuges, sofern es mit einem allumfassenden AGN-System ausgestattet ist, das den heutigen strengen Emissionsvorschriften folgen kann. Ob es eine Beeinflussung des Motorverhaltens selbst und damit auch des Rohemissionsverhaltens gibt oder ob sich auch markante Auswirkungen auf das Funktionsverhalten des AGN-Systems in Sachen erhöhtes Ascheaufkommen abzeichnen, konnte im Rahmen des absolvierten Versuchsumfangs am Motorenprüfstand nicht ermittelt werden. Die dafür notwendig gewordenen, zusätzlichen Untersuchungen hätten den Rahmen der eigentlichen Aufgabenstellung gesprengt.

Potenzielle Erfordernisse sowie Vorzüge und Nachteile des Einsatzes von Kraftstoffadditiven sind umfänglich in der hier angestellten Literaturrecherche erörtert worden. Sie beinhalten in den Einschätzungen auch einer Vielzahl von praktischen Erprobungsergebnissen der Hersteller, die während der Genehmigungs- und Zulassungsverfahren für Kraftstoffzusätze bereits vor Markteinführung zu erbringen sind.

Theoretisch ist es denkbar, aus einem Rohöl und zugelassenen biogenen Komponenten einen normkonformen Kraftstoff, ohne jegliche zusätzlichen Additive, herzustellen. Aufgrund der stetigen Weiterentwicklung sowohl der Kraftstoffe als auch der Norm ist dies jedoch in der Praxis

nur mit einem Bruchteil der aktuell hergestellten Raffinerieerzeugnisse möglich. Praktisch setzen alle Raffinerien, abhängig von der Rohölqualität und dem Raffinerieprozesses, Additive ein, um in ihren Produktströmen die Normkonformität sicherzustellen.

Die über diese sogenannte „Raffinerie-Additivierung“ hinausgehende „Premium-Additivierung“ hat im Langzeiteinsatz positive Auswirkungen auf die Motorfunktion und kann dadurch auch das Emissionsverhalten positiv beeinflussen.. Von einer signifikanten Gefährdung von Umwelt und Gesundheit durch den Einsatz von Additiven ist nach aktuellem Stand des Wissens insofern nicht auszugehen.

## Summary

Additives are chemical compounds that, in small concentrations, are intended to impart properties to a product that are considered necessary or useful for regulatory, ecological or application-related reasons. Such additives have been used in the mineral oil industry for over a hundred years. The variety of products has increased over the years as a result of continuous adaptation to environmental and technical developments. Today they represent a significant component in the formulation of modern fuels, also from an economic point of view. The purpose of this study is to shed light on the market for fuel additives in road transport applications and on additives regarding their effect on emissions, exhaust gas aftertreatment systems, the environment and health. Measurements on a reference engine are performed as well in order to back up at least some of the statements made in the report in terms of application technology.

To this end, an overview of the chemical active groups currently used as additives was first compiled, and an attempt was made to estimate the quantities of additives used in Germany and the European Union. The modes of action of the active groups of the additives and possible effects on the exhaust gas of the vehicles, effects on the engine operation, the various exhaust gas aftertreatment systems and on their long-term behavior were estimated and effects on health were considered.

The data acquisition for the preparation of this report was carried out in different ways. The most important part comprised the literature research, with the help of which the presented information and assessments can be validated based on the public sources. In addition, non-public sources were used in the form of inquiries to companies and associations. The literature research was to serve essentially as a basis for the decision, which kind of investigations at the engine for the direct data procurement and/or - examination should be meaningfully accomplished.

Obtaining market figures proved to be difficult, in part due to antitrust laws. Direct inquiries to companies and associations in the industry therefore largely came to nothing. The assessment of the published figures, on the other hand, presented challenges in terms of their interpretation, as different sources or, in some cases, unclear figures were available. For example, does "additive quantity" mean the quantity of the pure active ingredient or the quantity of the product formulated ready for mixing, i.e., including solubilizers? Are the quantities of individual components to be understood separately or in addition to the additive packages? There are further differences in the statements on additive quantities by market; sometimes all additives (combustion, fuel and lubricant additives) are referenced, while in another source only fuel additives are.

The ATC ("Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe") is a technical committee of petroleum additive producers in Europe. Thirteen companies are represented in the ATC and thus the producers of "almost all fuel additives [in Europe]" [ATC 13]. The ATC estimates that the volume of additives produced in the EU27 is 200,000 t/a.

The additives market can be divided into two segments. The so-called "pre-sales market" is defined by the addition of additives to fuel during production and packaging (the "branding") at the refinery or tank farm. The name implies that the additives are already present in the fuel before it is sold to the end customer and are not subsequently blended in by the customer. End customers therefore do not come into contact with the additives as pure substances, but only in diluted form in the finished product, the fuel.

In the after-sales market, additives are sold directly to end customers, who mix them into their fuel themselves. For some applications, this is sometimes the only way to obtain fuels suitable for the application. An example of this is vintage car additives such as lead substitutes. Such ad-

ditives are a mixture of active ingredient components with a solvent. The solvent is also used to set an easy-to-handle mixing concentration (e.g. 1:10 or 1:100).

In contrast to commercial trade, additional requirements must be met in this direct trade with the end customer. These marketing regulations, which are based on the Chemicals Act, restrict trade in chemicals that are particularly hazardous to health. Both the European Union (EU) and the Federal Republic of Germany have enacted laws designed to protect against hazardous substances. In the EU, these are the REACH Regulation (REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) with its annexes and the "CLP Regulation" (CLP - Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures). In the Federal Republic of Germany, these are supplemented by the Chemicals Act ("Chemikaliengesetz", ChemG) and various ordinances, such as the Hazardous Substances Ordinance ("Gefahrstoffverordnung", GefStoffV) or the Chemicals Prohibition Ordinance ("Chemikalienverbotsverordnung", ChemVerbotsV).

In addition to this classification according to market (pre-sales and after-sales), i.e. the place of use or time of admixture of the additives, a subdivision can also be made according to the purpose of use of the additives. These are:

1. additives that are mainly used to **ensure the standard parameters**. The corresponding material streams from the refinery do not always meet all the release criteria of the fuel standard without additives. This concerns, for example, lubricity, stability, cetane number or cold properties.
2. additives used to **guarantee legislative requirements**. These are marking and coloring agents that can be used to identify tax-privileged fuels. While in Germany these additives tend to be limited to heating oil, other European countries also use markings for tax-privileged transportation fuels. Furthermore, liquefied petroleum gas (LPG) is sold with odorants to detect odors when the gas escapes.
3. additives used mainly for "**branding**". These additives are used to provide an "improved quality" of fuel relative to the standard. The benchmark for defining an "improvement" is usually a set of quality requirements compiled by an association of globally organized automotive associations (led by Europe, America, Japan) and regularly updated depending on the technical progress of engine technologies: the "World Wide Fuel Charter" (WWFC).

In the after-sales market, there are also further applications:

4. **workshop products**: In the workshop sector, cleaning additives are sometimes used in increased concentrations to clean up the fuel system within a short period of application.
5. **function-specific products**: This includes, for example, additives that are intended to fulfill a specific function. Important representatives are additives that reduce the soot burn-off temperature in the diesel particulate filter and are thus used to support soot particulate filter regeneration. Valve protection additives as lead substitutes are another example of this group.
6. **products for special applications**: These include, in particular, additives for seasonal vehicles involving longer fuel storage and corrosion protection or, for example, additives for emergency power backup engines.
7. **products with unclear or undocumented or undesirable effect**: this includes additives whose use has undesirable (harmful) side effects or which are not even approved for use in road traffic. But additives whose promised mode of action is technically in-

comprehensible, additives which are claimed to have contradictory effects or promises unrealistically high efficacy can also be assigned to this group.

When admixing additives in the pre-sales market, the mixture of additive and fuel must still comply with the respective fuel standard. Otherwise, it would not be permissible to place these fuels on the market due to the violation of the 10th "Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes" (BImSchV, Federal Immission Control Ordinance). Furthermore, there is a non-binding but generally accepted agreement that additives and fuel components are distinguished from each other in that one speaks of an additive only up to an admixture of 1% (10,000 mg/kg) and of a fuel component for higher admixtures.

However, an additive consists not only of its active component. Additive packages are often offered as mixtures dissolved in organic solvents. Possible incompatibilities of the solubilities are avoided with the aid of so-called solubilizers ("cosolvents") [Evonik 20]. In any case, care must be taken during formulation to ensure that no chemical reaction takes place between the groups of active ingredients. Otherwise, a "new chemical" would be created, which would be subject to the registration and accreditation requirements of the European Chemicals Regulation. Nevertheless, with regard to the mode of action, synergisms or antagonisms, i.e. mutual influences of different additives on each other, may result, both positively and negatively.

Sixteen additive effect groups were described in this study. These are in detail:

1. **stabilizers/antioxidants:** these are mainly radical scavengers, the addition of which increases the possible storage life of fuels and slows fuel aging.
2. **markers and colorants:** these are, for example, color markers for tax-privileged fuel.
3. **cetane improvers:** additives that increase the ignitability of diesel fuels.
4. **odorants:** generally added to flammable gases such as LPG (autogas) as a safety measure to make the odorless gases perceptible.
5. **conductivity improvers:** due to the internal friction of fluids, fuels, which generally have very low electrical conductivity, can become statically charged during pumping. Since a static discharge with flying sparks means an increased fire hazard, this is counteracted by mixing in conductivity-improving additives.
6. **octane boosters:** in gasoline engines, the octane number is an important parameter for preventing engine ringing. In the past, octane boosters containing lead were mixed into the fuel ("leaded gasoline"). Due to the environmental impact, this has been banned in Germany since 1988 and in the EU since 2000. Nowadays, mainly metal-free organic substances such as ETBE and MTBE are used as octane improvers. However, the admixture here is in the percentage range, and the term "fuel component" is therefore used rather than "fuel additive".
7. **Lubricity improvers:** An undesirable side effect of the reduction of the sulfur content in fuels during the 1990s was the significant deterioration of their lubricity. As a result, the addition of lubricity improvers became necessary on the refinery side.
8. **flow improvers:** diesel fuels consist, among other things, of paraffines (long-chain, saturated hydrocarbons). These tend to precipitate out of the diesel fuel on cooling, causing line constrictions, filter blockages, etc.
9. **biocides:** have been used in the petroleum industry for decades to decontaminate biologically infested middle distillate tanks. Prophylactic use of biocides is common practice in some European countries, but is rather undesirable in Germany today on the part of

the mineral oil industry. In most cases, microbial infestations can also be avoided by prudent "housekeeping", in which supplies are checked for free water phases and these are pumped out if they occur.

10. **friction-modifiers:** are becoming increasingly important in connection with measures to reduce fuel consumption by reducing friction losses.
11. **non-ferrous metal protection:** non-ferrous metal ions (especially copper) dissolved in the fuel have a catalytic effect on the oxidative aging of fuels and should be avoided at all costs during longer fuel storage periods. On the additive side, the dissolved ions can be bound and deactivated or the non-ferrous metal surfaces can be passivated to prevent the dissolution of non-ferrous metal ions.
12. **corrosion inhibitors:** during storage, transport and transshipment of fuels, water ingress cannot be completely prevented. An anti-corrosion additive is a compound that delays the formation of rust.
13. **demulsifiers (dehazers):** the presence of water in the form of turbidity or emulsions in fuels has technically negative consequences and promotes microbial growth. Demulsifiers reduce the solubility of the water, which allows it to be separated.
14. **Anti-foam additives:** foam-reducing additives are used in diesel fuels to prevent the risk of diesel overflowing as far as possible during the refueling process.
15. **detergents / deposit control additives:** have the function of keeping the fuel and injection system free of deposits ("keep-clean effect") or removing deposits formed in unfavorable operating modes ("clean-up effect").
16. **valve protection additives and fuel-dissolved combustion catalysts:** are not present in fuels in the service station network and are offered to customers exclusively as so-called after-sales additives. Valve protection additives replace the loss of lubricity of the leaded octane-enhancing additive and are used in classic cars. Fuel-soluble combustion catalysts are capable of oxidizing soot at much lower temperatures than would be possible without their presence. They are used in soot particle filter regeneration.

For each of these additive classes or active groups, the chemical structure was presented in this work, the effect described and the emission relevance estimated. In addition, product data sheets were compiled in the appendix of the study, showing the application properties, the health and toxicological data published according to ECHA, and the expected modes of action during combustion and regarding the emission behavior of the engine. The pure chemicals used in additive formulation are generally harmful to health. However, end customers do not come into contact with the pure chemicals, but only with the small quantities dissolved in the fuel in the ppm range (parts per million, i.e. in the order of 3-200 ml per 1,000 l). This rules out the occurrence of toxic concentrations. "In the after-sales" (end-customer) market, in turn, legal requirements, such as the REACH Regulation, the Chemicals Act (ChemG) and the Chemicals Prohibition Ordinance (ChemVerbV), prevent undesirable contact with the end consumer. However, the data publicly available at ECHA cannot describe the combustion behavior of the additives and, in particular, the influences of combustion on pollutant emissions. Combustion in general and engine combustion in particular, which takes place very quickly under extreme conditions, are very complex issues. What is relevant here are rather the actual emissions at the tailpipe, i.e. after passing through the exhaust gas aftertreatment system, of a vehicle, which are mainly limited by law. The raw emissions directly at the cylinder outlet on the other hand are of low relevance. The majority of additives consist of compounds of carbon (C), hydrogen (H) and oxygen (O); many also contain nitrogen (N). Due to the exhaust gas aftertreatment, which is aligned with

the emission regulations, a complete conversion of these compounds is to be expected. The nitrogen contained in the fuel does form nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), but these form in a significantly smaller proportion than the NO<sub>x</sub> formed thermally from atmospheric nitrogen. More interesting in this respect are the additives that contain elements other than those mentioned. Odorants and conductivity improvers can thus contain additional sulfur. This increases the fuel sulfur content by considerably less than 1 ppm at the usual dosage. This is, however, very little in view of the limit value of currently 10 ppm sulfur in fuel according to EN 590, but is still accepted as acceptable despite the negative effect on exhaust gas treatment (catalyst poison). Odorants, on the other hand, can increase the sulfur content in fuel by up to 5 ppm. However, they are used exclusively in liquefied petroleum gas and serve safety purposes. A sulfur-free substitute additive is being worked on, but the sulfurous odor has the advantage of being widely known by the public and associated with leaking gas. Foam reducers contain silicon and are considered to be ash formers. In this respect, they pose the risk of additional and permanent loading of the soot filter, even though they introduce less than 1 ppm silicon into the fuel due to the usual dosage of 2 – 10 ppm active ingredient. According to the state of the art, it can be assumed that filter loading by defoaming additives has no significant influence on filter service life or on its cleaning interval. This assessment applies in particular with regard to the influence of the lubricating oil additives in use, which has been shown to be significantly greater. Efforts to achieve a comparable defoaming effect with other compounds are being intensively pursued, but have not yet been successful. Leaving out the defoaming additives is opposed by a significantly higher risk of overfoaming during refueling, which would lead to a discharge of pure fuel into the environment and the risk of inhalation of aerosols by the refueler.

Critical additives in the past were found in the field of octane boosters. A very efficient octane improver is tetraethyl lead, but this has been banned in the EU since 2000. MMT contains manganese but is practically no longer used in Europe. Currently, ETBE and MTBE are mainly used as octane number enhancers, some of which can be produced renewably.

Overall, the literature search did not identify any additive still in use on the pre-sales market in Germany whose use is known or expected to have a significant adverse effect on health or the environment or to have a negative impact on the engine. This is hardly surprising considering that in the past the use of such components has been consistently severely restricted or completely banned after their undesirable or harmful effects became known (e.g. tetraethyl lead). Conversely, additive classes have been described that have become indispensable for compliance with regulatory requirements for fuels (e.g. markers, lubricity improvers, cetane/ octane boosters, etc.). In addition, the positive (long-term) effect of cleaning additives (detergents / DCA) in particular has also been described. Due to their positive effect, the use of these additives is even prescribed in the USA by the US Environmental Protection Agency (EPA). However, these are observable effects in long-term operation, not a measurable effect in the short term.

A more differentiated picture emerges in the field of after-sales additives. For the most part, additives are offered here which, due to their specific application, can improve fuel properties that go beyond the "normal" application of standard or premium fuels. For example, additive packages are used to improve storage stability (e.g. in seasonally operated engines through to emergency power backup systems), to clean the fuel system (e.g. in engines with frequent start-stop behavior), or to maintain system functionality (e.g. system protection in engines operated with LPG or to regenerate soot filters). The active ingredients correspond predominantly to the active ingredients that are also used in the pre-sales area (stabilizers, detergents, ...) or are similar in their ecotoxicological properties and effects to the properties presented in the pre-sales area. In addition, there are also some additives whose (promised) effects are so far beyond what can be technically explained that, in extreme cases, the advertising claims associated with the offer

have been prohibited by the courts. However, sales of such products are low and, according to the current state of knowledge, either a significantly lower effect than promised or no effect at all is to be expected. A negative effect on the environment or health could not be identified here either. Such additives are therefore more conspicuous from the point of view of consumer protection, but not necessarily from the point of view of environmental and health protection.

Tests were also carried out on real engines as part of the investigations presented here. An attempt was made to map the influence of additives on the emission behavior of a production model engine with the complete exhaust gas aftertreatment of a real vehicle, in accordance with the current approval standard. With regard to the negative effects of individual components, it was expected that the low additive concentrations would mean that the expected influence on emissions would be very small compared with the emissions from the actual combustion process. Positive effects of individual additives, such as a stabilization of the storability, an improvement of the lubricity, an increase of the cetane number or cleanliness/cleaning of the injection system are sufficiently documented in the literature. However, it was not possible to map and demonstrate such effects within the scope of the test capacity available in this project. The buildup of deposits on the injection nozzle, for example, usually requires several thousand kilometers of driving to lead to measurable losses in engine performance and functionality. Time-lapsing measures in this respect, such as those that can be achieved by targeted doping of impurities into the fuel, should not be used at this point. This approach often lacks reference to the real conditions, leaving the results open to challenge. The expected influence of an additive application on the emission behavior of the vehicle will be very small in modern engines. If they exist, they will be detected by sensors installed in the vehicle and largely compensated for by suitable reactions in the injection control and/or exhaust gas aftertreatment. A positive effect that can be derived from the avoidance or removal of deposits is also generally not detectable in a realistic short test. The same applies to the proof of a lubricity-improving (wear protection) and corrosion-reducing effect of additives. In all these cases, a systematic, protracted examination in suitable reference tests is required. In these tests, the production model engine application may also have to be bypassed in order to reliably demonstrate the additive effect. Such changes also did not appear to be expedient in the context of this study.

It was therefore decided to use two standard premium additive packages from the pre-sales market for the engine test accompanying this analysis. These additive packages represent the selection of active ingredients used to meet the requirements of Category 4 of the WWFC (with the exception of the FAME content) for premium diesel quality. Accordingly, a premium additive package is characterized by the fact that a fuel blended with it meets requirements that are significantly higher than those of DIN EN 590. In concrete terms, these tests involved blending the selected additive packages into a largely unadditivated B7 special fuel, which also served as a reference fuel. The resulting different fuels were examined separately in specially defined tests on the engine test bench and their emission results were compared. A "summer package" and a "winter package" were used for the additive packages, which also ensured a variance in the ingredients contained in the packages.

The following questions were elaborated for a supplementary investigation on the engine test bench. They were also intended to verify or confirm some of the statements made in the preceding study.

These questions are:

- ▶ Does an additive package added to the fuel, taking into account the use of a state-of-the-art exhaust gas treatment system, have any direct effect at all on the gaseous exhaust emissions at the tailpipe of the vehicle?

- ▶ Is there a change in particulate emissions in PM and/or PN at the tailpipe and is this additive based?
- ▶ Is there an impact on the functionality of the individual exhaust aftertreatment technologies as well as their components due to the use of an additive package?

In accordance with the task of the project being worked on here, the questions raised are thus primarily concerned with the potential effects of additives on exhaust gas aftertreatment systems, on exhaust gas emissions and on the environment and health. In order to answer the above-mentioned questions, a measurement campaign was set up on the engine test bench for a modern passenger car engine within the framework of the available resources. The results of the preceding study have already shown that the engine tests could only be a random sample, limited in time. In the end, a diesel engine and the additive packages provided for it were selected, as this constellation seemed to be more meaningful in terms of emission behavior than a spark-ignition engine (gasoline engine).

The diesel engine selected for the bench test was a turbocharged 4-cylinder direct injection engine with a displacement of 2 liters and an output of 90 kW, as installed in the most modern passenger cars or vans at the time of the study. The engine and exhaust aftertreatment application remained unchanged from the standard software and hardware throughout operation on the engine test bench. It meets the Euro 6d TEMP AP emissions standard. This modification of the Euro 6 emission standard is applicable for type and first registrations for diesel passenger cars in the period from 01.09.2019 to 31.12.2021. A multi-stage, quasi-stationary alternating load program was used as the test program for the engine test bench, which is based on real-world RDE runs with a vehicle of similar engine size.

In evaluating the results of all tests performed on the engine test bench, the expectations derived from the study were confirmed. Neither a positive nor a negative additive influence on the emission behavior, on the exhaust gas treatment functionality or on the relevance with regard to environmental and health impact could be proven within the scope of the investigations made. No significant additive dependency was found in any of the test results. This assessment is particularly valid when considering the emission behavior at the tailpipe of a vehicle, provided that it is equipped with an all-encompassing AGN system capable of complying with today's stringent emission regulations. Whether there is an influence on the engine behavior itself and thus also on the raw emission behavior or whether there are also striking effects on the functional behavior of the exhaust gas treatment system in terms of increased ash generation could not be determined within the scope of the completed test on the engine test bench. The additional investigations required for this would have gone beyond the scope of the actual task.

Potential requirements as well as advantages and disadvantages of the use of fuel additives have been extensively discussed in the literature research conducted here. The assessments also include a large number of practical test results from the manufacturers, which have to be provided during the approval and authorization procedures for fuel additives even before they are launched on the market.

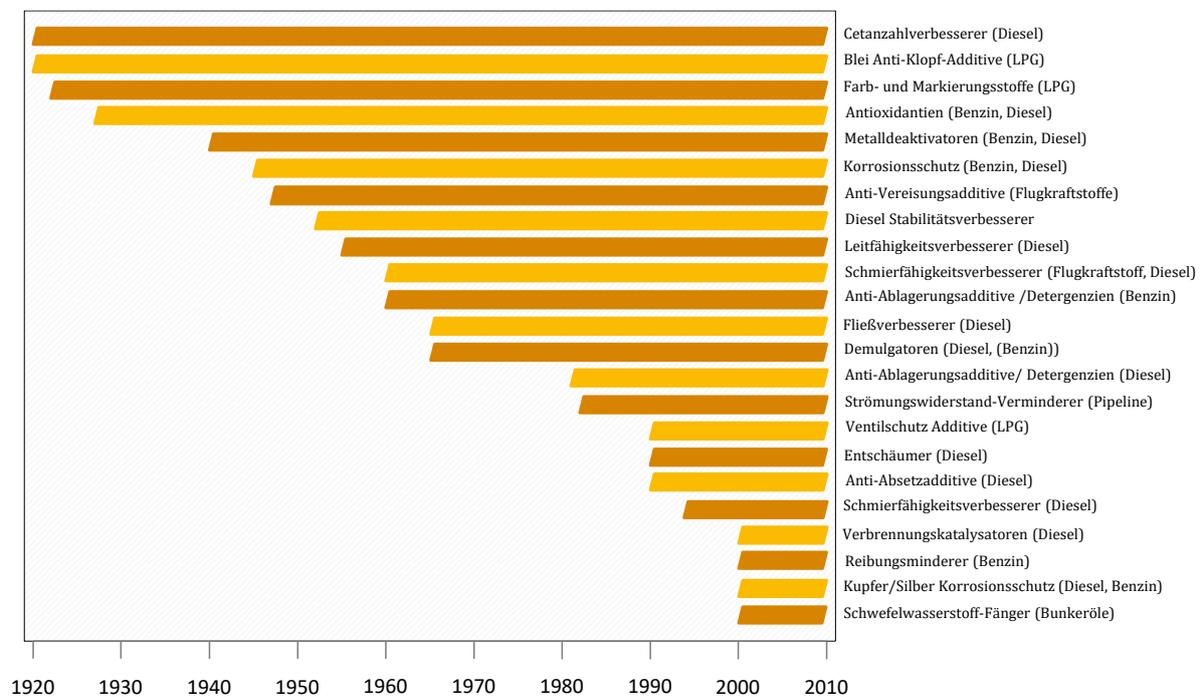
Overall, it is concluded that no commercial fuel currently fully meets all normative and legal requirements without the use of additives. Theoretically, it is conceivable to produce a standard-compliant fuel from a crude oil and approved biogenic components, without any additional additives. However, due to the continuous development of both fuels and the standard, this is only possible in practice with a fraction of the refinery products currently produced. In practice, all refineries use additives - depending on the crude oil quality and the refinery process - to ensure conformity to the standard in their product streams. However, even "premium additives" that go

beyond this so-called "refinery additives" can have a positive effect on engine function and thus on emission levels in long-term use. According to the current state of knowledge, the use of additives does not pose any significant risk to the environment or health.

# 1 Einleitung

Die Zugabe von Additiven zu Kraftstoffen zur Qualitätskorrektur und Eigenschaftsverbesserung hat eine mittlerweile jahrhundertalte Tradition. Seit Anfang des 20. Jahrhunderts werden den Kraftstoffen zur Anpassung an technologische oder legislative Veränderungen Additive zugesetzt [ATC 13].

**Abbildung 1: Historische Entwicklung der Kraftstoffadditive**



Quelle: Eigene Übersetzung nach [ATC 13]

Ein großer Teil dieser Additive wird heute noch bei der Formulierung anforderungsgerechter Kraftstoffe verwendet. Mit der Weiterentwicklung der Motorentechnologie und der Veränderung der Kraftstoffzusammensetzung (Biodiesel, Ethanol, HVO<sup>1</sup>, PtL<sup>2</sup>-Kraftstoffe...) kommen regelmäßig auch neue Additivkategorien hinzu.

## 1.1 Motivation und Zielstellung

Additive sind chemische Zusätze, die in geringen Konzentrationen dosiert einem Produkt Eigenschaften verleihen sollen, die aus regulatorischen, gesundheitlichen, ökologischen oder anwendungstechnischen Gründen als notwendig oder sinnvoll erachtet werden. In der Mineralölinindustrie werden solche Zusätze seit über einhundert Jahren eingesetzt. Die Vielfalt der Produkte hat sich über die Jahre durch fortlaufende Anpassung an umweltrelevante und technische Entwicklungen immer weiter vergrößert. Die Produkte stellen heute auch wirtschaftlich signifikante Komponenten bei der Formulierung moderner Kraft- und Brennstoffe dar. Diese Studie soll den Markt der Kraftstoffadditivierung im Bereich des Straßenverkehrs und die Additive hinsichtlich ihrer Wirkung auf Emissionen, Abgasnachbehandlungssysteme, Umwelt und Gesundheit beleuchten sowie anwendungstechnisch – anhand von Messungen an einem Referenzmotor – überprüfen.

<sup>1</sup> Hydrogenated bzw. Hydrotreated Vegetable Oil, hydriertes Pflanzenöl, ein Biokraftstoff

<sup>2</sup> Power-to-Liquid, ein Oberbegriff für strombasierte flüssige Kraftstoffe die aus Wasserstoff (idealerweise erneuerbar aus Elektrolyse von Wasser) und CO<sub>2</sub> synthetisiert werden

Zu diesem Zweck wird zunächst eine Übersicht über die aktuell verwendeten chemischen Wirkgruppen, die als Additiv zum Einsatz kommen, für den Pre-Sales-Markt (Additive, die bereits beim Verkauf im Kraft-/ bzw. Brennstoff enthalten sind) erstellt und die in Deutschland und der EU zum Einsatz kommenden Additivmengen abgeschätzt. Es werden die Wirkungsweisen der Wirkgruppen der Additive und mögliche Auswirkungen auf das Abgas der Fahrzeuge, Auswirkungen auf die verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme und auf deren Langzeitverhalten abgeschätzt und Auswirkungen auf die Gesundheit betrachtet.

Im zweiten Teil wird der Markt der dem Verbraucher zusätzlich angebotenen Additive („After-Sales-Markt“, also Additive, die nach dem Verkauf des Kraft- oder Brennstoffs zugefügt werden) beleuchtet. Auch hier werden die beschriebenen Wirkungsweisen und möglichen Wirkstoffkombinationen und die möglichen Auswirkungen auf Emissionen sowie Gesundheit und Motor beschrieben.

In einem dritten Teil werden mit einem handelsüblichen „Premium-Additivpaket“, also einer gängigen Mischung von mehreren Wirkstoffen zur Verbesserung von Kraftstoffeigenschaften über die Normanforderungen hinaus, überprüfende Motorentests durchgeführt und ausgewertet. Hierzu wird ein Basiskraftstoff ohne Premium-Additive als Referenz eingesetzt und sowohl ohne als auch mit zwei unterschiedlichen Additivpaketen vergleichend untersucht.

## **1.2 Methodik**

Die Datenbeschaffung zur Erstellung des vorliegenden Berichtes erfolgte auf verschiedenen Pfaden. Der wichtigste Teil umfasste die Literaturrecherche, mit deren Hilfe die dargelegten Informationen und Einschätzungen anhand der öffentlichen Quellen nachvollziehbar sind. Darüber hinaus wurden nicht-öffentliche Quellen in Form von Anfragen an Firmen und Verbände genutzt. Die Literaturrecherche diente wesentlich als Grundlage für die Entscheidung, welche Art von Untersuchungen am Motor zur direkten Datenbeschaffung bzw. -Überprüfung durchgeführt werden sollten. Die einzelnen Methoden der Informationsbeschaffung werden im Folgenden näher erläutert.

### **1.2.1 Allgemeine Informationsquellen**

Eine Literaturrecherche sowohl in Fachpublikationen als auch in allgemeineren Internetquellen (z. B. Webseiten von Herstellern und Verkäufern) war die Hauptinformationsquelle für Additivklassen, ihre gängigen Wirkstoffe, etc. Bezüglich bekannter Risiken für Gesundheit und Umwelt wurde auch in den entsprechenden Gefahrstoffdatenbanken recherchiert.

### **1.2.2 Anfragen an Firmen**

In diesem Punkt konnte zum Teil auf Informationen des Kooperationspartners ERC zurückgegriffen werden, die ihrerseits ihre Lieferanten befragten. Die direkte Abfrage von Absatzzahlen und dergleichen bei einzelnen Firmen war jedoch nicht zielführend. Hier hindern vertraulichkeits-, wettbewerbliche, aber auch kartellrechtliche Aspekte einen umfassenden Zugriff auf entsprechende Daten. Es wurden international 37 Firmen angeschrieben. Von 9 Firmen erfolgte eine Rückmeldung. Die Antworten reichten von Absagen über Verweise auf Verbändeinformati- onen bis hin zum Abschluss internationaler Geheimhaltungsverträge.

### **1.2.3 Anfragen an Verbände**

Es wurde ein Anschreiben mit einem standardisierten Informationspaket auf Deutsch und Englisch erstellt. Dieses wurde an die relevanten Verbände und Interessengruppen versandt, die ihrerseits ihre Mitglieder befragten und die Antworten sammelten und anonymisiert übermit-

ten konnten. Hierdurch sollten die Hemmnisse bei direkten Anfragen umgangen werden. Die Rückmeldungen waren dennoch verhalten.

Durch diese Anfragen wurden deutschlandweit alle relevanten Additivfirmen im Pre-Sales-Bereich berücksichtigt. Da alle in Deutschland aktiven Firmen groß und international tätig sind, wurden nach Schätzung der Autoren europaweit ca. 90 % aller im Pre-Sales-Bereich aktiven Firmen erreicht. Im After-Sales-Bereich gibt es viele sehr kleine Anbieter, daher ist die Abdeckung (nach Zahl der Hersteller, nicht nach Verkaufsmengen) hier deutlich geringer.

Hierdurch wurde der größte Teil der im Umfeld der Kraftstoffqualitäts-relevanten Marktteilnehmer in die Studie einbezogen.

#### 1.2.4 Weitere Recherchen

Zur Recherche der Marktdaten wurde die Studie „Global Fuel Additives Market Analysis & Trends – Industry Forecast To 2025“ von „Accuray Research“ [Accur. 18] käuflich erworben. Diese Studie wurde gesichtet und ausgewertet. Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Systematik der Informationsgewinnung der Studie gelegt, um die Verlässlichkeit der Daten qualifiziert einzuschätzen. Die innerhalb der Studie zur Verfügung gestellten Informationen erlauben keine Bewertung der Verlässlichkeit. Ein Abgleich mit anderen verfügbaren Zahlen, etwa dem ATC-Dokument[ATC 13], ist ebenfalls nicht zielführend, da unterschiedliche Betrachtungen vorgenommen werden (Gesamtadditivmarkt gegenüber Kraftstoffadditivmarkt etc.).

#### 1.2.5 Abgasmessungen (Motorentests)

Die Motorentests wurden im Anschluss an die Phase der theoretischen Vorbetrachtung durchgeführt. Das primäre Ziel der Durchführung von Motortests war es, im Rahmen der Literaturrecherche erzielte (theoretische) Erwägungen praktisch zu überprüfen. Die Durchführung der Tests inklusive der Beschaffung geeigneter Motoren erfolgte durch die Argomotive GmbH. Nähere Informationen finden sich in Kapitel 4.

### 1.3 Allgemeine Konventionen

Die vorliegende Studie behandelt Kraftstoffadditive. Auf andere Additive, wie z.B. Schmierstoffadditive, wird nicht näher eingegangen. Additive allgemein bestehen in der Regel aus einem Wirkstoff und einem Lösungsvermittler. Ferner können verschiedene Wirkungen in einem „Additivpaket“ gebündelt werden. Sofern dieses Paket die Qualität des Kraftstoffs über die Normanforderungen hinaus verbessert, spricht man von einem Premium-Additivpaket. Additive, die benötigt werden, um die Anforderungen in den Kraftstoffnormen DIN EN 590 (Dieselkraftstoff) bzw. DIN EN 228 (Ottokraftstoff) zu erfüllen, werden bereits in der Raffinerie zugegeben und dementsprechend „Raffinerieadditive“ genannt. Eine Ausnahme bilden hierbei die Farbmarker, zum Beispiel zur Kennzeichnung steuerlich vergünstigter Brenn- oder Kraftstoffe. Diese sind zwar nicht zur Erfüllung der Normparameter notwendig, dienen aber auch nicht zur weiteren Verbesserung der Kraftstoffqualität. Sie zählen daher nicht zu den Raffinerieadditiven. Tabelle 1 bietet einen Überblick über die Begriffe.

**Tabelle 1: Begriffskonvention**

Begriff	Kurzdefinition
Wirkstoff	Die wirksame Komponente eines Additivs
Additiv	Das einmischfertige Produkt, also Wirkstoff und Lösungsvermittler.

Begriff	Kurzdefinition
<b>Additivpaket</b>	Ein Additiv, das mehrere Wirkstoffe enthält
<b>Premium-Paket</b>	Ein Additivpaket, das im Pre-Sales markt zugegeben wird, um den Kraftstoff über die Anforderungen in den Kraftstoffnormen (DIN EN 59 und 228) hinaus zu verbessern.
<b>Raffinerieadditive</b>	Additive, die Bereits in der Raffinerie hinzugegeben werden. Es sind i.d.R. Additive, die benötigt werden, damit der Kraftstoff überhaupt die Normanforderungen nach DIN EN 590/ 228 erfüllt oder sicherheitsrelevante Additive wie Leitfähigkeitsverbesserer

---

Ferner werden im Dokument des Öfteren Konzentrationen in % angegeben. Die in der Chemie üblichere Angabe sind hierbei Masseprozent (% m/m). Insofern werden Volumenprozent gesondert gekennzeichnet (% v/v), während mit einer reinen Angabe in Prozent stets Masseprozent gemeint ist.

## 2 Pre-Sales-Markt

Der sogenannte „Pre-Sales-Markt“ ist durch die Zugabe von Additiven zum Kraftstoff bei der Herstellung und Konfektionierung in der Raffinerie oder im Tanklager definiert. Der Name beinhaltet, dass die Additive bereits vor dem Verkauf an den Endkunden im Kraftstoff vorhanden sind und nicht durch den Kunden nachträglich eingemischt werden. Endkunden kommen also nicht mit den Additiven als Reinsubstanzen in Kontakt, sondern ausschließlich in gelöster Form im fertigen Produkt, dem Kraftstoff.

### 2.1 Übersicht über die aktuell verwendeten Wirkstoffkomponenten

Im Pre-Sales-Bereich konnten die folgenden Wirkstoffkomponenten gemäß Tabelle 2 für den Kraftstoffbereich (Diesel, Benzin, LPG; Kennung: D, B, L) identifiziert werden.

**Tabelle 2: Übersicht über die identifizierten Wirkstoffkomponenten für den Kraftstoffbereich**

Wirkstoffkomponente	Diesel (D) Benzin (B) LPG (L)	Aufgabe
Stabilisatoren / Antioxidantien (AO)	D, B	verhindern/ verzögern die Oxidation von Kraftstoffkomponenten durch Wärme oder Luftsauerstoff; erhöhen die Kraftstoffstabilität, auch bei Zugabe von erneuerbaren Kraftstoffkomponenten
Markier- und Farbstoffe	D, B, L	Unterscheidungsmerkmal
Cetanzahlverbesserer	D	verbessern die Zündwilligkeit des Dieselmotors
Odorierungsmittel	L	Erkennungsmerkmal
Leitfähigkeitsverbesserer	D	verhindern das statische elektrische Aufladen während Pump- und Tankvorgängen
Oktanzahlverbesserer	B	erhöhen die Oktanzahl bei Ottomotoren; Antiklopfmittel
Schmierfähigkeitsverbesserer (LI – lubricity improver)	D, L	vermindern den frühzeitigen Verschleiß von bewegten Teilen (Pumpen, Ventile, Injektoren)
Fließverbesserer (MDFI + WASA)	D	behindern bei Kälte ausgefallene Paraffine beim Wachsen und Sedimentieren im Dieselmotor; Kraftstoff bleibt länger pumpfähig
Biozide	D	töten oder verhindern biologische Verkeimung
Reibungsmindernde Additive (FM - friction modifier)	B	vermindern Reibungsverluste im kraftstoffbenetzten Bereich des Motors
Buntmetallschutz	D, B	schützen Buntmetalle vor Korrosion und den Kraftstoff vor katalytisch induzierter Alterung
Korrosionsschutz (CI – corrosion inhibitor)	D, B	schützt Eisen vor Korrosion
Demulgatoren (dehazer)	D	verhindern das Emulgieren von Wasser im Kraftstoff/ Kraftstoffsystem
Schaumwinderer	D	vermindern das Aufschäumen des Dieselmotors (bei

Wirkstoffkomponente	Diesel (D) Benzin (B) LPG (L)	Aufgabe
Detergentien / "Deposit Control Additives" (Reinigungsadditive)	D, B, L	Betankungsvorgängen) vermindern Ablagerungen an Ventilen, am und in den Injektoren sowie im Brennraum; Reinigungsadditive
Ventilschutzadditive	L	schützen die Ventil-Ventilsitz-Paarung vor Verschleiß
Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren	D	senken die Ruß-Oxidationstemperatur bei DPF-Systemen

Quellen: ERC Additiv GmbH, [Merced. 18; Total 18]

Diese verschiedenen Wirkstoffkomponenten lassen sich hinsichtlich ihres Zwecks in drei verschiedene Anwendungskategorien unterteilen:

### 2.1.1 Additive, die hauptsächlich zur Gewährleistung der Normparameter verwendet werden

Diese Wirkstoffkomponenten sind in der Tabelle 2 fett gedruckt hinterlegt. Theoretisch ist es denkbar, aus einem Rohöl und zugelassenen biogenen Komponenten einen normkonformen Kraftstoff, ohne jegliche zusätzlichen Additive, herzustellen. Aufgrund der stetigen Weiterentwicklung sowohl der Kraftstoffe (Tiefenschwefelung) als auch der Norm ist dies jedoch in der Praxis nur mit einem Bruchteil der aktuell hergestellten Raffinerieerzeugnisse möglich. Praktisch setzen alle Raffinerien – abhängig von der Rohölqualität und dem Raffinerieprozesses - Additive ein, um in ihren Produktströmen die Normkonformität sicherzustellen. Diese in Tabelle 1 genannten Produkte können insofern in jedem Kraftstoff vorhanden sein und werden auch zur Formulierung der in der Automobilindustrie für Motorentests verwendeten Kraftstoffe hilfsweise eingesetzt [Keller 99].

### 2.1.2 Additive, die zur Gewährleistung der legislativen Anforderungen verwendet werden

Hier handelt es sich um Markier- und Farbstoffe, die zur Kennzeichnung steuerbegünstigter Kraft- oder Brennstoffe genutzt werden können. Sie sind in Tabelle 2 gleichfalls durch Fettdruck gekennzeichnet. Während sich diese Additive in Deutschland eher auf die Anwendung bei Heizöl beschränken, kommen in anderen europäischen Ländern auch Kennzeichnungen steuerbegünstigter Kraftstoffe zum Einsatz. So wird zum Beispiel steuerbegünstigter Diesel für die Landwirtschaft farblich gekennzeichnet und LPG mit Odorierungsmitteln zur Geruchswahrnehmung bei Gasaustritt verkauft. Die DIN 51622 „Flüssiggase“ führt hierzu aus: „Das Gas muss nach dem in Anhang A beschriebenen Prüfverfahren bei 20 % der unteren Entflammbarkeitsgrenze einen charakteristischen Geruch (d. h. spezifisch und unangenehm) aufweisen. Der Geruch kann durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die im Flüssiggas enthalten sind, oder durch die Zugabe von Geruchsstoffen bewirkt sein.“ Gemäß der Vorschrift G 280 des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches wird hierzu in der Raffinerie häufig Ethylmercaptan in einer Konzentration von 10 mg/kg (bezogen auf den Schwefelgehalt) eingesetzt, um unter Berücksichtigung von Verlusten in der Logistikkette sicher zu gehen, dass die minimal notwendige Menge von 4 mg/kg beim Kunden gewährleistet werden kann.

Wenngleich die maximale Konzentration des odorierten „Autogases“ in der Norm auf max. 30 mg/kg Schwefel begrenzt werden soll, bestehen insbesondere seitens der Automobilindustrie aufgrund der negativen Wechselwirkungen des Schwefels mit den nachgeschalteten Aggrega-

ten (Katalysator) Bestrebungen, diesen Schwefelgehalt weiter abzusenken und auch weiterhin Alternativen zum bestehenden Odorierungsmittel zu entwickeln.

### 2.1.3 Additive, die hauptsächlich zum „Branding“ verwendet werden

Die nicht fett gedruckten Klassen in Tabelle 2 stellen Additive dar, die hauptsächlich zur Bereitstellung einer im Verhältnis zur Norm „verbesserten Qualität“ von Kraftstoffen eingesetzt werden. Maßstab für die Definition einer „Verbesserung“ ist hierbei meist eine Reihe von Qualitätsanforderungen, die von einem Zusammenschluss der weltweit organisierten Automobilverbände (federführend Europa, Amerika, Japan) zusammengestellt wurde und abhängig vom technischen Entwicklungsfortschritt der Motorentechnologien in der „World Wide Fuel Charter“ (WWFC) [OICA 13] regelmäßig fortgeschrieben wird.

In dieser WWFC werden je nach Entwicklungsstand der Kraftstoffqualitäten sowie der Motorentechnologien fünf verschiedene Kraftstoffqualitätsanforderungen definiert, die in den Augen der Automobilindustrie die Voraussetzung für einen langfristig störungsfreien Betrieb der in den jeweiligen Märkten vorhandenen Motorentechnologien gewähren. Für Europa werden die Qualitäten der Kategorie 4 für Diesel und Benzin gefordert. Tabelle 3 zeigt Beispiele der Anforderungen an Diesel der Kategorie 4, die von der Norm gar nicht oder nur unzureichend gewährleistet werden und durch zusätzliche Additivierung eingestellt werden können.

**Tabelle 3: Beispiele der Anforderungen der WWFC an Diesel, Kategorie 4**

Parameter	WWFC (Kat. 4)	DIN EN 590	Einheit/ Bemerkung
Cetanzahl	Min. 55	Min. 51	
Aschegehalt	Max. 0,001	Max. 0,01	% (m/m)
Schmierfähigkeit (Kalottendurchmesser @ 60°C)	Max. 400	Max. 460	µm
Viskosität @ 40 °C	Max. 4,0	Max. 4,5	mm <sup>2</sup> /s
Injektorsauberkeit	85/2	./.	% XUD9 / DW10
Eisenkorrosion	Leichter Rost	./.	gem. Skala
Koksrückstand	Max. 0,20	Max. 0,30	% (m/m)
Gesamtsäuregehalt	Max. 0,08	Max. 0,20	mg KOH/g
Oxidationsstabilität	Min. 35	Min. 20	h (Rancimat)
Oxidationsstabilität	Max. 0,12	./.	mg/g Delta TAN
Schaumverhalten	Max. 100; 15	./.	ml; s

Quelle: ERC Additiv GmbH nach [DIN EN 590; OICA 13]

**Tabelle 4: Beispiele der Anforderungen der WWFC an Ottokraftstoff, Kategorie 4**

Parameter	WWFC (Benzin, Kat. 4)	DIN EN 228	Einheit / Bemerkungen
Blei	max. 1	5	mg/kg
Dichte	715-770	720-775	kg/l

Parameter	WWFC (Benzin, Kat. 4)	DIN EN 228	Einheit / Bemerkungen
E70 (Siedeverlauf Übergang bis 70°C)	25-50	20-48(Sommer) 22-50 (Winter)	% vol. (Klasse D)
E100 (Siedeverlauf Übergang bis 100°C)	55-70	46-71(Sommer) 46-71(Winter)	% vol. (Klasse D)
Injektorsauberkeit	max. 5	./.	% Durchflussminderung
Sauberkeit der Einlassventile	max. 30	./.	mg im Ventil
Brennraumablagerungen	max.2500	./.	mg im Motor
Mangan	max. 1	max. 2	mg/kg

Die Anforderungen für die Cetanzahl, den Aschegehalt, die Schmierfähigkeit, die Viskosität, den Koksrückstand, die Säurezahl und die Oxidationsstabilität sind hier verschärft. Zusätzliche Anforderungen an die Injektorsauberkeit, das Schaumverhalten und weitere Anforderungen an die Oxidationsstabilität werden gefordert.

Die Mineralölindustrie kommt diesen Erwartungen der WWFC nach, indem sie neben einer „normalen“ Qualität auch eine Premium-Qualität anbietet, die durch Additivierung in Form von Premium-Additivpaketen den größten Teil der Anforderungen erfüllt oder übererfüllt. Meist werden diese, auf kundenspezifische Anforderungen formulierten Additive dann nicht mehr als Einzelsubstanzen, sondern als Mischung verschiedener Wirkstoffe, ggf. vorgelöst in geeigneten Lösungsmitteln, zugegeben.

Grundsätzlich haben Additive die Funktion, einen langfristig störungsfreien Betrieb der Motoren zu gewährleisten oder überhaupt zu ermöglichen. Insofern haben sie (mit wenigen Ausnahmen, bspw. Marker/Odorierungsmittel und Farbstoffe/Kennzeichnungsmittel) die Funktion, positiv auch auf das Emissionsverhalten des Motors zu wirken. Dennoch muss beim Zusammenwirken der verschiedenen Wirkstoffe darauf geachtet werden, dass sich diese nicht hinsichtlich ihrer Wirkung behindern oder negativ beeinflussen. So konkurrieren z. B. oberflächenaktive Wirkstoffe untereinander um die Oberfläche (antagonistischer Effekt). Betrifft dies zwei unterschiedliche Wirkstoffkomponenten, beispielsweise ein Detergent und ein reibungsminderndes Additiv, so kann das oberflächenaktivere Additiv das schwächere verdrängen, das hierdurch seine Wirkung verliert oder schmälert. Im Rahmen der Additivformulierung müssen daher diese Effekte untereinander berücksichtigt und hinsichtlich der qualitativen wie auch quantitativen Gewichtung aufeinander abgestimmt werden. Insofern bedarf es umfassender Erfahrungen bei der Formulierung der Additivpakete, um alle im Rahmen der WWFC geforderten Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen. Der Markt solcher Premium-Additiv-Produzenten ist daher verhältnismäßig klein (geschätzt weniger als zehn Formulierer in Europa). Auch positive „Nebeneffekte“ können auftreten. So bietet die häufig eingesetzte Tallölfettsäure einerseits eine gute Schmierfähigkeit des Kraftstoffes, trägt aber gleichzeitig auch zur Minderung der Korrosionseigenschaft von Kraftstoffen bei, was dann einer möglichen Konzentrationsabsenkung des Korrosionsschutzadditivs zugutekommt.

## 2.2 Qualitätsanforderungen an die Additive

Bei der Zumischung von Additiven im Pre-Sales-Markt muss die Mischung aus Additiv und Kraftstoff immer noch der jeweiligen Kraftstoffnorm entsprechen. Andernfalls wäre ein Inver-

kehrbringen dieser Kraftstoffe aufgrund des Verstoßes gegen die 10. BImSchV nicht zulässig. Das heißt, dass durch die Zumischung des Additivs die Anforderungen der Kraftstoffnorm nicht verletzt werden dürfen. Zudem beschränkt die 10. BImSchV die Beimischung von Nicht-Mineralölerzeugnissen auf 30 Prozent in Otto- und Diesekraftstoffen (§1 (2) und §1 (3)) [BRD 10]. Die 10. BImSchV untersagt ferner die Einbringung von Chlor- und Bromverbindungen (§2) [BRD 10]. Für die Herstellung von Premium-Kraftstoffqualitäten fordert die Mineralölindustrie seitens der Additivzusammensetzung darüber hinaus die Einhaltung der verschärften Anforderungen der WWFC [OICA 13]. Dies bedeutet insbesondere:

- ▶ Einhaltung des Aschegehaltes (0,001 %; Benzin 1 mg/l)
- ▶ Keine Metalle (Cu, Fe, Mn, Na, P, Pb, Si und Zn < 1 mg/kg)
- ▶ Keine Metall-basierten Additive
- ▶ Kein Chlor (in Übereinstimmung mit 10. BImSchV)

Ferner gibt es dort eine nicht verpflichtende, aber allgemein anerkannte Übereinkunft, dass Additive und Kraftstoffkomponenten dahingehend voneinander abgegrenzt werden, dass man nur bis zu einer Zumischung von einem Prozent (10.000 mg/kg) von einem Additiv und bei höheren Zumischungen von einer Kraftstoffkomponente spricht.

Die Additive müssen neben ihrem Wirkungsnachweis (meist über die in den Normen DIN EN 228 (Benzin), DIN EN 590 (Diesel) und DIN EN 589 (Autogas) angegebene Messmethode) eine Reihe von Qualitätsnachweisen erbringen. Hier lehnt man sich an die seitens der DGMK – „Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle“ (und bei Biodiesel der AGQM – „Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel“) erarbeiteten sogenannten „No-Harm-Kriterien“-Kataloge an [AGQM 17; DGMK 20]. Im Rahmen der No-Harm-Kriterien-Kataloge wurde für einzelne Wirkstoffgruppen eine Auswahl von Eigenschaften der Additive definiert, die eine negative Beeinflussung der Kraftstoffqualitäten verhindern sollen [AGQM 17; DGMK 20].

Durch die sogenannten „Blow-By Gase“ oder auch durch Maßnahmen zum Thermomanagement der Abgasnachbehandlung (AGN) kommt es während des Motorbetriebes auch zu Wechselwirkungen zwischen Motoröl- und Kraftstoffkomponenten. Um auch hierbei unerwartete negative Reaktionen zwischen den Kraftstoffadditiven und den Motoröl-Additiven zu vermeiden, wird hinsichtlich der Wirkstoffkomponenten, wo irgend möglich, strukturell auf Substanzen zurückgegriffen, die auch im Motoröl, dort allerdings in deutlich höherer Konzentration, eingesetzt werden [Ciba 04]. Die im Motoröl im Prozentbereich eingesetzten Wirkstoffe liegen im Kraftstoff meist in Konzentrationen zwischen 3 und 500 mg/kg<sup>3</sup> vor.

Zur Beurteilung der Premium-Additive werden zusätzlich zu den oben genannten Methoden die in der WWFC beschriebenen Wirksamkeitsnachweise gefordert [OICA 13]. Hier werden neben Laboranalysen auch umfangreiche Motorentest-Untersuchungen aufgeführt.

### **2.3 Zusammensetzung von üblichen Additivpaketen**

Die reinen Additive zur Erfüllung der Normanforderungen in den Raffinerien werden in der Regel als Einzelsubstanzen oder zur vereinfachten Verarbeitung bei höherviskosen oder festen Wirkstoffen in geeigneten Lösungsmitteln versetzt eingesetzt. Als Lösungsmittel kommen in der Regel Mitteldestillatschnitte zum Einsatz, die sich einerseits problemlos mit den Kraftstoffdestil-

---

<sup>3</sup> Wissensstand ERC.

laten mischen, aber andererseits auch eine gute Löslichkeit der aufgrund funktioneller Molekülgruppen eher polaren Wirkstoffe gewährleisten.

### 2.3.1 Lösungsmittel und Lösungsvermittler

Additiv-Pakete für den Endkunden-Bereich werden häufig als Mischungen in dem Lösungsmittel Solvent Naphtha (s. 2.3.2) gelöst angeboten, aber auch andere Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Biodiesel werden mitunter verwendet. Eventuelle Inkompatibilitäten der Löslichkeiten werden mit Hilfe von sogenannten Lösungsvermittlern („Cosolvents“), beispielsweise mit Ethylhexanol, vermieden [Evonik 20]. Diese Verdünnung erfolgt vor allem in Hinsicht auf die Dosierbarkeit und Handhabbarkeit des Paketes.

Bei der Formulierung muss in jedem Fall darauf geachtet werden, dass zwischen den Wirkstoffgruppen keine chemische Reaktion erfolgt. Andernfalls entstünde eine „neue Chemikalie“, die den Registrierungs- und Akkreditierungsvorschriften der Europäischen Chemikalienverordnung unterläge. Dennoch ergeben sich hinsichtlich der Wirkungsweise Synergismen oder Antagonismen, siehe hierzu auch Kap. 2.1.3, letzter Absatz.

### 2.3.2 Lösungsmittel Solvent Naphtha

Ein klassischer Vertreter für Additivgemische wird unter dem Namen „Solvent Naphtha“ vertrieben. Hierunter summieren sich Mitteldestillate verschiedener Zusammensetzung aus der Erdöl-Raffination. „Solvent Naphtha“ ist kältestabil, besitzt gute Lösungseigenschaften (und lässt damit hohe Wirkstoffkonzentrationen zu), einen hohen Flammpunkt besitzt (> 61 °C) und verändert aufgrund der chemischen Identität sowie der geringen Dosierkonzentration den Kraftstoff nicht messbar [Evonik 20]. Im gewerblichen Bereich wird bevorzugt das sogenannte „Solvent Naphtha Heavy Aromatic“ verwendet, weil seine sehr guten Lösungseigenschaften hohe Wirkstoffkonzentrationen bei gutem Kälteverhalten gewährleisten<sup>4</sup>. Die zu erwartende Konzentration im Kraftstoff hängt stark von der notwendigen Lösungsmittelkonzentration ab, sollte aber in der Regel den Gehalt an Wirkstoffen selbst eher unter- als überschreiten (d.h. Anteil der Wirkstoffkonzentrationen im Additivpaket liegt bei mehr als 50 Prozent). Insofern ist mit Kraftstoffkonzentrationen im Bereich von einigen 100 mg/kg auszugehen. Der Aromatengehalt des Kraftstoffes (Benzin / Diesel) wird hierdurch nicht messbar verändert. Der Grenzwert für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Dieselmotorkraftstoff ist nach DIN EN 590 beispielsweise 8 %, also 80.000 mg/kg.

Seit einigen Jahren gibt es von Solvent Naphtha zwei unterschiedliche Qualitäten, die sich durch ihren Naphthalin Gehalt voneinander unterscheiden. Naphthalin steht unter dem Verdacht einer krebserzeugenden Wirkung und wird je nach Sensibilität der Kunden zunehmend gemieden. Allerdings sind nach wie vor Wirkstoffe verbreitet, die bereits in Solvent Naphtha vorgelöst sind, das bereits höhere Naphthalin Gehalte enthält.

Im Endverbraucher-Markt, also im After-Sales-Verkauf an Kunden, in dem die Wirkstoffkonzentrationen häufig deutlich geringer sind als im gewerblichen Bereich, werden diese hocharomatischen Lösungsmittel aus Umwelt-, Gesundheits- aber auch Kostengründen durch weitere, meist mineralölstämmige Lösungsmittel mit deutlich geringeren Aromatengehalten ergänzt. Häufig lässt sich hierdurch auch eine durch den Endkunden bevorzugtere Gefahren-Kennzeichnung erzielen.

---

<sup>4</sup> Quelle: Interne technische Spezifikation, ERC Additiv GmbH

### **2.3.3 Lösungsvermittler Ethylhexanol**

Die Wirkstoffkonzentration lässt sich mitunter zusätzlich erhöhen, wenn den Produkten sogenannte Lösungsvermittler zugegeben werden. Solche Produkte wirken durch ihre Kombination von polaren und unpolaren Bestandteilen im Molekül als zusätzliche Stabilisatoren der funktionellen Gruppen in Lösung. Dadurch werden die Wirkstoffmischungen vor allem hinsichtlich der Kristallisationsneigung bei niedrigeren Temperaturen stabilisiert. Es wird in den Additivgemischen gewöhnlich in Konzentrationen von 0,5 bis 10 % eingesetzt.

Ein typischer Vertreter dieser Stoffgruppe ist das „Ethylhexanol“, bei dem der Hexanrest die Stabilisierung sowohl im Lösungsmittel als auch im Kraftstoff verbessert und der Ethanolrest die Löslichkeit der Wirkstoffe erhöht.

Ethylhexanol verbrennt als paraffinischer Alkohol, ähnlich wie Ethanol oder Biodiesel, im Vergleich zu den mineralischen Kraftstoffen deutlich rußärmer.

## **2.4 Wirkungsweise der Wirkstoffgruppen im Hinblick auf mögliche Auswirkungen auf die Motoren, die verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme und auf deren Langzeitverhalten sowie das Abgas der Fahrzeuge**

Im Wesentlichen sollen sämtliche eingesetzten Additive die Betriebseigenschaften der Kraftstoffe erweitern. Dem Kraftstoff werden damit Funktionseigenschaften übertragen, die über dessen ursprüngliche Aufgabe als Energielieferant hinausgehen. Die Additive können im Gesamtsystem Verbrennungsmotor bestimmte Eigenschaften verbessern und/oder unerwünschte Eigenschaften unterdrücken oder minimieren. Sie tragen zur Steigerung der Funktionalität, ausreichend guter Dauerhaltbarkeit sowie zur Sauberkeit von Motoren, Abgasreinigungs- und Kraftstoffsystemen bei.

Andererseits können aus dem Einsatz von Additiven auch Nachteile erwachsen und es bedarf von Fall zu Fall jeweils der Abwägung von Vor- und Nachteilen, bevor deren Einsatz erfolgt.

### **2.4.1 Auswirkungen der einzelnen Wirkstoffgruppen**

Im Folgenden werden die einzelnen Wirkstoffgruppen aus Tabelle 2 einzeln beschrieben. Jede Wirkgruppe wird kurz vorgestellt, ferner wird die Wirkweise kurz erörtert und die Emissionsrelevanz bewertet. Der chemische Hintergrund wird ebenso beleuchtet. Im Anhang A dieses Berichtes findet sich eine Übersichtstabelle, in der zur schnellen Referenz die wesentlichen Informationen des ECHA CLP Inventory zu den Wirkstoffen wie CAS-Nr., Signalwort, H-Sätze, Wassergefährdungsklasse und CLP Einstufung zusammengefasst sind. Im Anhang B „Technische Spezifikationen der Additive“ finden sich vertiefende Übersichtsblätter zu den Wirkgruppen.

#### **Emissionsrelevanz:**

Die Emissionsrelevanz von Additiven erstreckt sich einerseits auf die möglichen Emissionen beim Umgang und bei der Applikation der reinen Additive, zum anderen aber auch auf den möglichen Einfluss der Additive auf die Rohgasemissionen im stationären oder instationären Motorbetrieb.

In den folgenden Unterkapiteln wird unter dem jeweiligen Absatz „Emissionsrelevanz“ das erwartete Verbrennungsverhalten der jeweiligen Additive abgeschätzt, wobei hinsichtlich der Verbrennungsneigung von der Reihenfolge

- ▶ Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindungen > Kohlenwasserstoffe mit Heteroatomen > Aliphatische Kohlenwasserstoffe > Aromatische Kohlenwasserstoffe (mit Monoaromaten) > Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

ausgegangen wird.

Die im Kraftstoff im %-Bereich enthaltenen mono- und polyaromatischen Kohlenwasserstoffe tragen bei unvollständiger Verbrennung, zum Beispiel unter Kaltstartbedingungen, am stärksten zur Ruß- und Kohlenwasserstoffemission bei. Aufgrund ihrer zwar dem Kraftstoff ähnlichen, aber funktionalisierten chemischen Struktur sind die Additive eher den Kohlenwasserstoffen mit der höheren Verbrennungsneigung zuzurechnen und leisten auch aufgrund ihrer geringen Konzentration im Kraftstoff zu dieser unvollständigen Verbrennung keinen messbaren Beitrag. Weitere Einzelheiten hierzu finden sich auch in Kapitel 2.5.

Im Anhang B findet sich ergänzend zu jedem beschriebenen Additiv eine zusammenfassende technische Spezifikation. Wo möglich (mit Ausnahme der Polymere; diese werden dort nicht erfasst), findet sich dort auch ein Link zur ECHA-Plattform, auf der für eine jeweilige Beispielsubstanz die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die toxikologischen und Umwelteigenschaften sowie Hinweise zum Umgang detailliert zusammengetragen sind.

#### **2.4.1.1 Stabilisatoren / Antioxidantien (AO)**

Antioxidantien werden in Kraftstoffen bereits seit den 1930er Jahren eingesetzt [OICA 13]. Mit der zunehmend komplexeren Raffination von Rohöl, gekennzeichnet durch die Einführung thermischer bzw. katalytischer Crackprozesse, entstanden Produktströme, die hochreaktiv waren. Durch sogenanntes „Hydrofining“ konnten die enthaltenen instabilen Produktinhaltsstoffe zwar zu einem großen Teil durch Absättigung stabilisiert werden, jedoch ist bis heute die zusätzliche Stabilisierung durch Antioxidantien in Europa nach wie vor gängige Praxis.

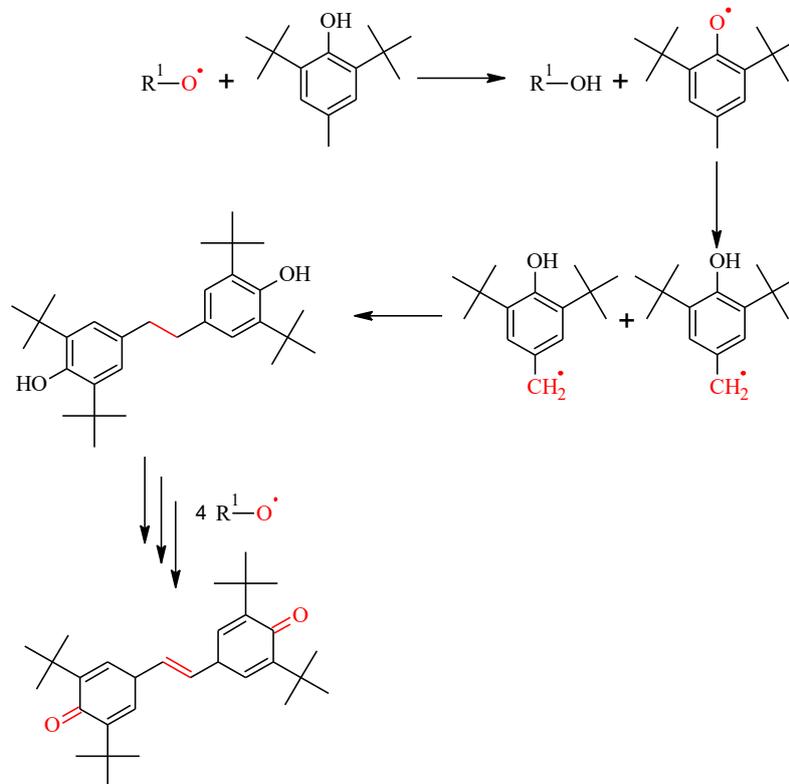
Mit dem Einzug von Biodiesel in den Dieselmotor hat die Thematik Stabilisierung noch einmal zusätzliche Bedeutung gewonnen, da man feststellen musste, dass die Zugabe von Biodiesel zu einem Mitteldestillat Alterungsprozesse beschleunigen kann [Müller 09]. Hieraus entstand unter Federführung der „Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel“ (AGQM) eine anspruchsvolle Qualitätsnorm, die auch die Stabilitätsanforderungen von Biodiesel definiert. Diese Stabilität wird heute routinemäßig durch geeignete Additivierung von Antioxidantien erzielt, welche vor Einsatz einer Reihe ebenfalls von der AGQM erstellten „No-Harm-Tests“ unterzogen werden [AGQM 20]. Diese Tests sollen mögliche, unerwünschte Nebenwirkungen auf die Kraftstoffqualität prüfen und aufzeigen. Bestehen Antioxidantien die „No-Harm-Tests“, werden sie auf einer von der AGQM gepflegten Liste geführt. In der Regel orientieren sich Ölmühlen und die Mineralölwirtschaft beim Kauf von Antioxidantien an den bei der AGQM gelisteten Produkten.

Generell kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil der in der EU und in Deutschland gehandelten Kraftstoffe in gewissen Mengen Antioxidantien als Stabilisatoren enthalten (geschätzte Bandbreite zwischen 20 und 200 mg/kg).

Chemisch handelt es sich bei den genannten Antioxidantien um Radikalfänger. Aufgrund ihrer Struktur sind sie in der Lage, mit Radikalen (meist durch Sauerstoffangriff gebildete Peroxide) zu reagieren, wobei sie selbst zu Radikalen umgewandelt werden, die jedoch deutlich stabiler sind als die Kohlenwasserstoff-Radikale und insofern eine Kettenreaktion zu höhermolekularen, polaren und schwerlöslichen Alterungsprodukten unterbinden.

Als Radikalfänger haben sich in erster Linie phenolische, aminische und/oder chinoide Molekülstrukturen als effektive Reaktionspartner erwiesen. Eine Reaktionsgleichung für einen typischen phenolischen Vertreter ist nachfolgend beispielhaft skizziert.

**Abbildung 2: Radikalkettenabbruch durch ein häufig verwendetes Antioxidans: BHT (Butyl-Hydroxyphenol) nach Totten**



Quelle: [Totten 06]

### Emissionsrelevanz:

Im Allgemeinen erfolgt die Stabilisierung der gebildeten Radikale über eine Resonanzstabilisierung des aromatischen Molekülgerüsts. Beim Einsatz von Aromaten sollte auch deren Rußbildungstendenz bei der Verbrennung bewertet und berücksichtigt werden. Da jedoch die aktivierten funktionellen Molekülgruppen (Phenol, Chinon, Amin) zu einer erhöhten Reaktionsfreudigkeit (es reagiert schnell mit den Peroxidstrukturen) führen, zerfallen sie in der Verbrennung auch schneller als die im Kraftstoff enthaltenen Aromaten. Darüber hinaus sind die Konzentrationen der Antioxidantien im Verhältnis zu den bereits im Kraftstoff enthaltenen aromatischen Verbindungen vernachlässigbar klein.

Des Weiteren vermindern Stabilisatoren entsprechend ihrer gewünschten Wirkweise die Bildung fester und klebriger Beläge im Kraftstoffsystem, die ansonsten das Emissionsverhalten des Motors beeinträchtigen könnten. Somit ist in der Gesamtbilanz von einer Verminderung unerwünschter Emissionen durch den Einsatz von Stabilisatoren auszugehen.

Die Zündung des Kraftstoffes im Motor führt zu einer sofortigen und bevorzugten Umsetzung des beigemischten Moleküls bei der Verbrennung. Die Elementarzusammensetzung (C, H, O und N) ergibt bei vollständiger Verbrennung die Abgasbestandteile  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $NO_x$ . Von einer negativen Auswirkung auf das Abgasnachbehandlungssystem ist insofern nicht auszugehen, da weder Katalysatorgifte (siehe Kap. 2.4.2.3 bzw. 2.4.2.6) noch Aschebildner vorliegen (siehe Kapitel 2.4.2.6).

#### 2.4.1.2 Markier- und Farbstoffe

In Kraftstoffen werden Farbstoffe, die keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Kraftstoffes haben, nur noch in geringem Umfang (vor allem als Diebstahlschutz bei Dieselmotorkraftstoffen) zur Markierung eingesetzt. Dazu werden zum Beispiel blaue Farbstoffe auf Anthrachinobasis verwendet. Diese Farbstoffe werden in sehr geringen Konzentrationen von ca. 10 mg/kg verwendet.

##### **Emissionsrelevanz:**

Die Zündung im Motor führt zu einer sofortigen und bevorzugten Umsetzung des Farbstoffmoleküls bei der Verbrennung. Die Elementarzusammensetzung (C, H, O und N) ergibt die Abgasbestandteile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>. Damit ergeben sich beispielhaft für das Solvent Blue 79 (ein Gemisch verschiedener Reaktionsprodukte mit C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) bei einer max. Einsatzkonzentration von 10 mg/kg rechnerisch eine zusätzliche NO<sub>x</sub> Rohgasemission von 0,8 mg NO<sub>x</sub> pro kg Kraftstoff. Dies liegt unterhalb der Nachweisgrenze der üblich eingesetzten Messtechnik/Sensorik. Ein negativer Einfluss auf den Motorbetrieb oder die Abgasnachbehandlung ist nicht bekannt und auch nicht zu erwarten.

#### 2.4.1.3 Cetanzahlverbesserer

Die Raffination von Rohöl führt, abhängig von der Rohöl-Provenienz, zu Mitteldestillat-Schnitten, die sich hinsichtlich ihrer Zündwilligkeit unterschiedlich verhalten. Werden im Rahmen der Raffination Schnitte erzeugt, die hinsichtlich ihrer Zündwilligkeit nicht der Norm entsprechen, dann wird die Differenz zum Normwert, der sogenannten „Cetanzahl“, durch Zugabe von Cetanzahlverbesserern ausgeglichen. Hier kommt europaweit fast ausschließlich das Molekül 2-Ethylhexyl-Nitrat (kurz: 2-EHN) zum Einsatz.

Im Mittel lässt sich die Cetanzahl eines Mitteldestillates mit einer Konzentration von etwa 150 - 300 mg/kg Kraftstoff um einen Punkt verbessern. Dieser verhältnismäßig schwache Effekt der EHN-Zugabe auf die Cetanzahl, gekoppelt mit einer starken Streuung der in der Norm festgeschriebenen Messmethode, hat zur Folge, dass sehr hohe Konzentrationen an 2-EHN in Kraftstoffen zum Einsatz kommen können. Dies wird durch die erhöhten Anforderungen an die Zündwilligkeit von Premium-Dieselmotorkraftstoffen in der WWFC noch verstärkt, sodass in Premium-Kraftstoffen 2-EHN-Konzentrationen von über 1000 mg/kg gemessen werden konnten.

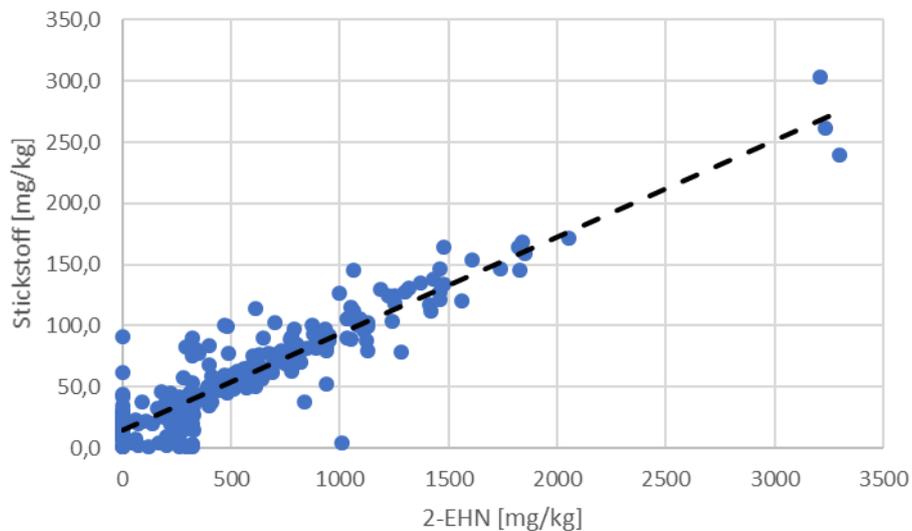
Chemisch handelt es sich bei 2-EHN um ein organisches Nitrat, das unter Druck und Temperatur zur spontanen Zersetzung (Explosion) neigt und dadurch die Selbstzündung des Kraftstoffes beschleunigt. Diese Eigenschaft verlangt hinsichtlich der Verarbeitung besondere Vorsichtsmaßnahmen, die in einer gemeinsamen „Best-Practice-Vorlage“ durch die CEFIC festgeschrieben wurden [ATC 04]. Der gewerbliche Umgang mit dem reinen Produkt sowie mit 2-EHN-enthaltenden Additiven orientiert sich an diesen Vorgaben.

##### **Emissionsrelevanz:**

Die Zündung im Motor führt zu einer sofortigen und bevorzugten Umsetzung des Moleküls bei der Verbrennung. Die Elementarzusammensetzung C, H, O und N ergibt die Abgasbestandteile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>.

NO<sub>x</sub> ist insofern das einzige Zersetzungsprodukt mit nennenswerter Emissionsrelevanz. In Verbindung mit der hohen Einsatzkonzentration ergibt sich ein messbarer Einfluss der 2-EHN-Konzentration auf den Stickstoffgehalt im Kraftstoff. In Abbildung 3 ist der Stickstoffgehalt im Kraftstoff aus 259 Proben über der 2-EHN Konzentration aufgetragen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang.

**Abbildung 3: Stickstoffgehalt im Kraftstoff in Abhängigkeit von der 2-EHN-Konzentration; Messreihe (259 Proben aus EU inkl. Deutschland) nach SGS „Worldwide Fuels Survey“ Winter 14/15 und Sommer 2015**



Quelle: SGS „Worldwide Fuels Survey“ Winter 14/15 und Sommer 2015

Die Werte schwanken im 2-EHN-freien Kraftstoff zwischen  $< 10$  und  $100$  mg/kg und steigen bei hohen Konzentrationen 2-EHN auf bis zu  $300$  mg/kg an. Der Mittelwert aller Proben liegt bei  $59$  mg/kg. Die N-Konzentrationen sind in Diesel und Ottokraftstoff normativ nicht reguliert. Dennoch beschreibt die Grafik aufgrund der verhältnismäßig hohen N-Konzentration im Additivmolekül, gekoppelt mit einer verhältnismäßig hohen notwendigen Dosierkonzentration im Kraftstoff, eine „Worst Case Betrachtung“ des allgemeinen Einflusses von Additiven auf den Stickstoffgehalt in modernen Kraftstoffen.

Im Dieselmotorkraftstoff wird das durch den Stickstoffgehalt entstehende zusätzliche Stickoxid in der Regel über die in modernen Fahrzeugen eingebauten Entstickungskatalysatoren zu  $N_2$  reduziert. Insofern ist im Ergebnis nicht mit einer spürbaren Beeinträchtigung der Emissionen hinter dem Auspuff zu rechnen. Ebenfalls ist dabei zu in Rechnung zu stellen, dass der überwiegende Teil der  $NO_x$ -Emissionen im Abgas nicht mit dem im Kraftstoff gebundenen Stickstoff, sondern mit Stickstoff aus der Luft gebildet wird. Hier sind gerade hohe Verbrennungstemperaturen der Treiber für erhöhte  $NO_x$ -Emissionen, denen durch Motorenkonzepte (zum Beispiel Abgasrückführung) entgegengewirkt wird [Pucher 17].

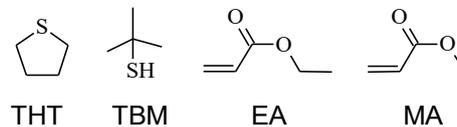
Ein negativer Einfluss auf den Motorbetrieb oder die Abgasnachbehandlung ist nicht bekannt und auch nicht zu erwarten.

#### 2.4.1.4 Odorierungsmittel

Odorierungsmittel werden im Allgemeinen bei brennbaren Gasen wie LPG (Autogas) als Sicherheitsmaßnahme hinzugefügt, um die von Haus aus geruchslosen Gase wahrnehmbar zu machen. Laut DIN EN 589 muss LPG bei einer Konzentration in der Luft von  $>20$  % der Entflammbarkeitsgrenze einen charakteristisch unangenehmen bzw. spezifischen Geruch haben. Dazu werden Odorierungsmittel verwendet, die schon in geringer Konzentration als unangenehm wahrgenommen werden. Bis heute sind das hauptsächlich schwefelhaltige Verbindungen, die als Odorierungsmittel Einsatz finden. Diese ergeben den „typischen“ Geruch, welchen die meisten Menschen mit Brenngas in Verbindung bringen. Es werden verschiedene organische Schwefelverbindungen, wie Thiole und Thioether, eingesetzt. Beispielhaft sind in Abbildung 4 Tetrahyd-

rothiophen (THT) als zyklischer Thioether sowie *t*-Butyl-mercaptan als Thiol (TBM) gezeigt. Daneben gibt es Neuentwicklungen von schwefelfreien Odorierungsmitteln auf Basis von Ethylacrylat (EA) und Methylacrylat (MA) (Abbildung 4), welche ebenso wahrnehmbar sind wie die schwefelhaltigen Verbindungen, jedoch nicht den typischen „Gasgeruch“ haben.

**Abbildung 4: Strukturen von Odorierungsmitteln.**



Quelle: Eigene Darstellung (ERC Additiv GmbH)

### **Emissionsrelevanz :**

Die Zündung im Motor führt zu einer sofortigen und bevorzugten Umsetzung des Moleküls bei der Verbrennung des Kraftstoffluftgemisches. Die Elementarzusammensetzung (C, H, O und S) ergibt die Abgasbestandteile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>.

Im allgemein werden schwefelbasierte Odorierungsmittel mit 10 mg/kg bezogen auf den Schwefelanteil dosiert, um eine Wahrnehmbarkeit sicherzustellen. Daher ergeben sich für THT und TBM mit jeweils 35 % Schwefelgehalt, eine Dosierung von ca. 35 mg/m<sup>3</sup> THT bzw. 15 mg/kg. Daraus resultiert auch der negative Aspekt einer entsprechenden Emission von SO<sub>2</sub> im Rohgas. Schwefel gilt als Katalysatorgift und kann zu einer Verminderung der Leistungsfähigkeit der Abgasnachbehandlung führen, was einen negativen Einfluss auf die Emissionen nach Abgasnachbehandlung haben kann (siehe Kapitel 2.4.2.3).

#### **2.4.1.5 Leitfähigkeitsverbesserer**

Bei der Bewegung von Kraftstoffen mit sehr geringer intrinsischer Leitfähigkeit durch Rohrleitungen und Schläuche entwickelt sich eine elektrische Ladung innerhalb des Kraftstoffes (triboelektrischer Effekt). Die aufgebaute statische Ladung kann sich unter Funkenbildung entladen, was eine erhöhte Brandgefahr in sich birgt [Hu 13]. Diese Gefahr hat sich durch die Reduktion des Schwefelgehaltes in Dieselmotoren erhöht, da dieser im Vergleich zu schwefelhaltigem Diesel eine deutlich geringere intrinsische Leitfähigkeit besitzt (<10 pS/m) [Srivastava 13]. Um der Entzündungsgefahr entgegenzuwirken, werden normalerweise verschiedene Maßnahmen, wie Erdung, Limitierung der Pumpraten und Relaxationszeiten der Kraftstoffe, durchgeführt.

Einer elektrischen Entladung lässt sich auch auf chemischem Wege mit Hilfe von sogenannten Leitfähigkeitsverbesserern deutlich entgegenwirken. Bei den Leitfähigkeitsverbesserern handelt es sich um Verbindungen, die im Kraftstoff ionisch/polarisiert vorliegen (Mischungen von polymergebundenen Salzen von Carbon- bzw. Sulfonsäuren, quaternäre Ammonium-Salze, früher Schwermetallkomplexe). Durch diese Additive erhöht sich die Leitfähigkeit innerhalb des Kraftstoffes, so dass die entwickelte Aufladung an die Umgebung zurückgeführt werden kann. Diese Additive werden im Bereich 0,5-5 mg/l normalerweise schon in der Raffinerie zugegeben. Hierdurch kann die minimal geforderte Leitfähigkeit von >50 pS/m (ISO6297:1997) erreicht werden.

Ein als Leitfähigkeitsverbesserer sehr häufig eingesetztes Produkt ist eine Kombination von Dinonylnaphtylsulfonsäure (max. 15 %) und Quaternäre Ammoniumsalze (max. 3 %) als aktive Wirkstoffe in aromatischen Lösungsmitteln [Dacre 98].

### **Emissionsrelevanz :**

Die Elementarzusammensetzung der eingesetzten Stoffe enthalten, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch Stickstoff und Schwefel, welche bei der Verbrennung zu Emissionen von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$  führen können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Dinonylnaphtylsulfonsäure, welche für den Schwefelgehalt verantwortlich ist, zu 7 % Schwefel enthält. Da die Sulfonsäure zu max. 15 % im fertigen Additiv enthalten ist, ergibt sich ein Schwefelgehalt von ca. 1 % für das verwendete Additiv. Damit ergibt sich für das Additiv bei der max. vorgegebenen Dosierung von 6 mg/kg ein Schwefelgehalt von 0,06 mg/kg im Kraftstoffgemisch. Dies ist gering im Vergleich zum beispielsweise im Diesekraftstoff enthaltenen Schwefel von derzeit bis zu 10 mg/kg in Deutschland (nach DIN EN 590). Obwohl Schwefel ein Katalysatorgift ist (Kap. 2.4.2.3), ist aufgrund der geringen Konzentration kein signifikanter negativer Einfluss auf die Abgasnachbehandlung zu erwarten.

#### **2.4.1.6 Oktanzahlverbesserer**

Oktanzahlverbesserer (oder Oktanbooster, Antiklopfmittel oder Antidetonzusätze) sind Additive, die Kraftstoffen (besonders Vergaserkraftstoffen) in geringen Mengen zugesetzt werden, um das bei unregelmäßiger Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemisches auftretende „Klopfen“ oder „Klingeln“ in Benzinmotoren entweder entscheidend zu mildern oder ganz zu unterdrücken. Oktanzahlverbesserer sind in der Mineralölindustrie seit ca. 1920 bekannt [ATC 13; Eckhar. 62]. Als Maß für die Klopfbarkeit wurde die so genannte Oktanzahl festgelegt. Als Oktanzahl bezeichnet man den Gehalt (% v/v) von Isooktan in einer Isooktan/n-Heptan-Mischung, die sich unter genormten Bedingungen in einem Standardmotor hinsichtlich seines Klopfverhaltens genauso verhält, wie der zu prüfende Kraftstoff. Dem n-Heptan ordnet man die Oktanzahl = 0, dem Isooktan = 100 zu, so dass durch Mischen dieser beiden Stoffe eine lückenlose Skala erstellt werden kann. Die Mindestoktanzahl, die ein Kraftstoff haben muss, um in einer beliebigen Maschine gerade noch klopfreien Betrieb zu gewährleisten, heißt Oktanzahlbedarf des Motors.

Zur Messung der Oktanzahl wird der sogenannte CFR-Motor verwendet, welcher vom „Cooperative Fuel Research Committee of the American Society of Automotive Engineers“ konstruiert wurde. Man unterscheidet zwischen ROZ (Research-Oktanzahl) und MOZ (Motor-Oktanzahl). ROZ bietet mildere Bedingungen, daher ist der Wert immer um einige Einheiten höher als MOZ.

Lange Zeit wurde zur Oktanzahlverbesserung das Tetraethylblei (TEB) eingesetzt. Diese Substanz wird immer noch als Benchmark für die Effektivität der Oktanzahlverbesserer gesehen und auch für die Herstellung der Referenzmischungen für die Oktanzahlen > 100 verwendet. TEB ist wie alle Bleiverbindungen extrem giftig, wird als Metalloxid aus dem Abgas abgetrennt und belastete somit die Umwelt mit Schwermetallen (in der Schweiz um 1960 rechnete man mit 300-400 t Blei) [Eckhar. 62].

In den 1970er wurde der Einsatz von TEB in KFZ-Benzin beginnend mit den USA weltweit reduziert. Neben der Toxizität des TEB war auch die Einführung des Katalysators ein weiterer Grund dafür.

Seit dem Beginn der 1980er Jahre wurde in Deutschland „bleifreies“ Benzin angeboten. Durch den flächendeckenden Einsatz von Katalysatoren in den Autos ist es seit Mitte der 1980er überall verfügbar. Das Verbot von verbleitem Normalbenzin wurde in Deutschland 1988 umgesetzt und 1996 folgte dann auch noch das verbleite Superbenzin. [Seyfer. 03].

Ein EU weites Verbot für verbleites Benzin trat am 1. Januar 2000 in Kraft. Für historische Autos, deren Motoren bauartbedingt ursprünglich TEB benötigten, sind heute Bleiersatzmittel auf Kalium- und Natrium-Basis separat im Handel erhältlich. Für Hochleistungsflugmotoren (Ottomotoren), die eine Oktanzahl von über 100 für einen reibungslosen Betrieb benötigen, wird verbleites

Benzin in verschiedenen Qualitätsstufen und unterschiedlichen Bleigehalten unter den Namen AvGas weiterhin angeboten.[Filella 17].

#### Typen der Oktanzahlverbesserer und Dosierungen:

Neben den beschriebenen metallhaltigen Oktanzahlverbesserern gibt es auch metallfreie organische Verbindungen, die gute Antiklopfeigenschaften aufweisen. Allerdings müssten sie in wesentlich höheren Konzentrationen eingesetzt werden (1-15 %). Alkohole und Aromaten weisen generell eine gute Klopfestigkeit auf, jedoch können diese aus verschiedenen Gründen nicht in beliebiger Konzentration eingesetzt werden. Diese sind:

- ▶ Alkohole haben einen niedrigen Brennwert und sind nicht immer unbegrenzt mischbar mit Benzin.
- ▶ Aromatische Kohlenwasserstoffe sind durch die Norm EN 228 wegen ihrer hohen Toxizität begrenzt.

Aufgrund der im Vergleich zu den metallorganischen Oktanzahlverbesserern hohen Zuzusatzung betrachtet man diese beiden Stoffgruppen auch nicht als Additive, sondern eher als Drop-In-Komponenten.

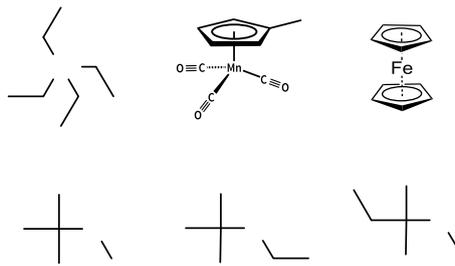
Eine dritte Gruppe an Oktanzahlverbesserern bilden metallfreie, organische Stoffe wie N-Methylanilin, MTBE (Methyltertbutylether) und ETBE (Ethyltertbutylether), die mit 1-15 % dem Benzin beigemischt werden. Die nachfolgende Tabelle 5 und Abbildung 5 geben eine Übersicht über die weltweit eingesetzten Oktanzahlverbesserer. Bei den hohen Zuzusatzquoten von über 1 % handelt es sich auch hier nach gängiger Definition nicht mehr um ein Additive, sondern um Kraftstoffbestandteile (s. Kapitel 2.2).

**Tabelle 5: Weltweit eingesetzte Antiklopfmittel**

Antiklopfmittel		
Metallorganische Verbindungen	Metallfreie, organische Verbindungen	Kraftstoffe mit hoher Oktanzahl
Dosierung: 8-150 mg/kg bezogen auf Metallkonzentration	Dosierung: 1 -15 % Vol. (nach Definition kein Additiv)	Dosierung: im % (v/v)-Bereich (nach Definition kein Additiv)
Tetraethylblei (TEB)	n-Methylanilin	Aromaten
Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (MMT)	ETBE	Ethanol
Dicyclopentadienyleisen (Ferrocen)	MTBE	andere Alkohole
Eisenpentacarbonyl („Motalin“ – zeitlang in Deutschland verkauft)	tert-Amylmethylether (TAME)	Isooktan (USA: früher Bestandteil von Flugbenzinen)

Quelle: Eigene Zusammenfassung (ERC Additiv GmbH)

### Abbildung 5: Chemische Strukturen der metallorganischen und metallfreien Oktanzahlbooster



Quelle: Eigene Darstellung (ERC Additiv GmbH)

#### Emissionsrelevanz:

Der Einfluss von Oktanzahlverbesserern auf die Abgasnachbehandlungssysteme und Emissionen ist je nach Substanzgruppe unterschiedlich.

Tetraethylblei (TEB) und Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (MMT) werden in Europa heute praktisch nicht mehr eingesetzt. Die Verwendung von Ferrocen erfolgt noch im After-Sales-Markt, jedoch dort überwiegend zur Reduktion der Rußbildung im Dieselmotorbereich (s. Kapitel 3.2.2). Der Einsatz von Aschebildnern wird vermieden, da eine übermäßige Beladung mit Aschen die Leistungsfähigkeit von Rußpartikelfiltern verringern kann (siehe Kapitel 2.4.2.5).

MTBE verbrennt aschefrei und beeinflusst keine Emissionen direkt. Es zeigt insofern keine Auswirkungen auf die Abgasnachbehandlungssysteme. Insbesondere aufgrund der Gefahr von Grundwasserverunreinigung wird der Einsatz von MTBE eingeschränkt [Yacobi. 06]. Hauptursache der Grundwasserverunreinigungen waren undichte Erdtanks, weswegen die Beimischung in mehreren US-Bundesstaaten verboten ist [Yacobi. 06]. Da in Deutschland Kraftstofflagerung an Tankstellen in der Regel in doppelwandigen Erdtanks erfolgt, wird die Grundwassergefährdung hierzulande weniger streng betrachtet. Die Auswirkungen von MTBE auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt werden unter REACH seit 2014 im Rahmen der Stoffbewertung von Frankreich geprüft. Aktuell (Stand Mai 2020) liegt diesbezüglich noch kein Ergebnis vor.

In Deutschland verdrängt ETBE auf Basis vom biomassestämmigen Ethanol das rein fossile MTBE<sup>5</sup>. Bei der Verbrennung entstehen ebenfalls keine aschebildenden Substanzen, die negative Auswirkungen auf die Abgasnachbehandlung haben könnten.

#### 2.4.1.7 Schmierfähigkeitsverbesserer

Im Rahmen der Reduzierung des Schwefelgehaltes in den Kraft- und Brennstoffen im Laufe der 1990er Jahre [EU 93; EU 99] hat sich ihre Schmierfähigkeit deutlich verschlechtert. Das hatte zur Folge, dass die Zugabe von Schmierfähigkeitsverbesserern raffinerieseitig notwendig wurde.

Die Tabelle 6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwefelreduktion für Dieselmotorkraftstoff und Heizöl EL (HEL):

<sup>5</sup> <http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/qualitaet.html> (besucht am 25.05.2021)

**Tabelle 6: Zeitlicher Verlauf der Schwefelreduktion für Dieselkraftstoff und Heizöl (HEL)**

Dieselkraftstoff		Heizöl EL (HEL)	
Jahr	Schwefelgehalt max. (mg/kg)	Jahr	Schwefelgehalt max. (mg/kg)
2001	350		
2006	50		
2009	10	2013	50

Quelle: Eigene Zusammenstellung (ERC Additiv GmbH)

Dieselmotoren mit sehr niedrigem Schwefelgehalt führen bei den kraftstoffgeschmierten Einspritzpumpen, insbesondere bei den modernen Common-Rail Dieseleinspritzmotoren, zu hohem Verschleiß. Hierfür ist nicht nur der fehlende Schwefel als solcher verantwortlich, sondern auch verschleißmindernde polare Substanzen, die bei der Entschwefelung mit entfernt werden [Tschöke 18].

Die erforderliche Schmierfähigkeit wird durch die Additivierung bereits in den Raffinerien gewährleistet. Die Schmierfähigkeitsverbesserer, oder Lubricity Improver, sind polare Substanzen mit einer langen Kohlenwasserstoffkette, um eine gute Löslichkeit im Diesel sowie die gewünschte Oberflächenaktivität zu erreichen.

Die Schmierfähigkeit wird in einem Kurztest an einer Apparatur ermittelt, welche als HFRR (engl. High Frequency Reciprocating Rig) bezeichnet wird. Die Durchführung ist in den Methoden EN ISO 12156-1 und ASTM D 6079 festgehalten.

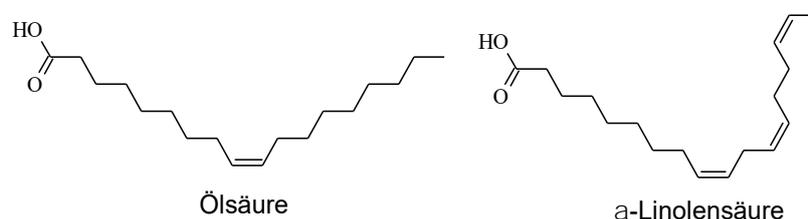
#### Typen der Schmierfähigkeitsverbesserer:

Die aktuell am Markt erhältlichen Schmierfähigkeitsverbesserer lassen sich in 2 Arten unterteilen:

1. Säurebasierte Schmierfähigkeitsverbesserer

Chemisch gesehen sind dies Fettsäuren verschiedener Herkunft. Durch ihre Struktur bilden sie einen Film auf der Oberfläche der Metallbauteile und verbessern somit das Gleiten übereinander. Die nachfolgende Abbildung 6 zeigt beispielhaft die Strukturformel dieser Wirkstoffe:

**Abbildung 6: Beispiel für Strukturen für säurebasierte Schmierfähigkeitsverbesserer**



Quelle: (ATC, 2013)

2. Esterbasierte Schmierfähigkeitsverbesserer

Durch Zugabe der säurebasierten Schmierfähigkeitsverbesserer wurden teilweise einige unerwünschte Effekte beobachtet, wie:

- Erhöhung des Säuregehaltes α-Linolensäure

► Wechselwirkungen mit anderen Additiven

Diesen Nebeneffekten kann mit neutral reagierenden, esterbasierten Schmierfähigkeitsverbesserern entgegengewirkt werden. Chemisch gesehen handelt es sich um teilverestertes Glycerin. Hergestellt werden diese aus Fetten tierischer oder pflanzlichen Herkunft, meistens aus Rest- oder Abfallfetten.

Die Schmierfähigkeitsverbesserer werden in einem breiten Konzentrationsbereich von 25 bis 400 mg/kg (in der Regel mit 50-250 mg/kg) eingesetzt. Aufgrund der schmierfähigkeitsverbessernden Eigenschaften von Biodiesel (FAME) benötigen Biodiesel enthaltende Kraftstoffe keine zusätzlichen Schmierfähigkeitsverbesserer.

**Emissionsrelevanz:**

Die Schmierfähigkeitsverbesserer werden in der Regel aus Abfällen der Holzindustrie oder aus Abfallfetten und -ölen pflanzlicher oder tierischer Herkunft hergestellt. Sie beinhalten keine weiteren Elemente außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Sie führen daher zu keine SO<sub>x</sub>- oder NO<sub>x</sub>-Emissionen. Sie verbrennen aschefrei. Es ist insofern von keiner Beeinträchtigung der Abgasnachbehandlungssysteme auszugehen.

**2.4.1.8 Fließverbesserer (MDFI + WASA)**

Dieseldieselkraftstoffe bestehen u.a. aus Paraffinen (langkettige, gesättigte Kohlenwasserstoffe). Während man ihre hohe Energiedichte bei der motorischen Verbrennung schätzt, neigen sie bei Abkühlung aus dem Dieseldieselkraftstoff auszufallen und dabei Leitungsverklebungen, Filterblockaden u.a.m. herbeizuführen.

Die beiden für Kraftstoffe charakteristischen Messwerte zur Definition des Kälteverhaltens nennt man „Cloudpoint“ (CP) und „Cold Filter Plugging Point“ (CFPP). Als Cloud Point wird die Temperatur definiert, bei der das Ausfallen der ersten Paraffinkristalle zu einer Trübung (=Wolkenbildung=Cloud Point) führt. Zur Bestimmung des CFPP wird eine Probe unter Abkühlung so lange über ein Metallfilter definierter Maschengröße gesogen, bis die ausgeschiedenen Paraffinkristalle den Durchfluss so weit verringern, dass ab einer bestimmten Proben temperatur, dem CFPP, der Testabbruch erreicht ist.

Für gemäßigte Klimazonen, zu denen auch die Bundesrepublik Deutschland zählt, sind dabei die in Tabelle 7 aufgeführten Grenzwerte festgelegt.

**Tabelle 7: Nach DIN EN 590 bestimmten CP und CFPP von Dieseldieselkraftstoffen**

	Norm	DIN EN 590	
	Produkt	Dieseldieselkraftstoff (mit/ohne Biokomponente)	
Jahreszeit	Datum	CFPP (in °C)	CP (in °C)
Sommer	15.04. - 30.09.	max. 0	*
Übergang	01.10. - 15.11.	max. -10	
Winter	16.11. - 28.02.	max. -20	
Übergang	01.03. - 14.04.	max. -10	

\*für Dieseldieselkraftstoff nicht genormt; je nach jahreszeitlichen CFPP Anforderungen liegt der CP erfahrungsgemäß zwischen +5 bis -10 °C.

Quelle: Eigene Aufstellung nach [DIN EN 590]

Um die Anforderungen der Norm hinsichtlich des Diesel-Kälteverhaltens zu erfüllen, wird in der Raffinerie darauf geachtet, dass das Mitteldestillat einen begrenzten Paraffinanteil enthält. Üblicherweise ist der Paraffinanteil in etwa so hoch, dass ein Ausfallen erster Paraffinkristalle um die 0°C erfolgt (saisonale Schwankungen: +5°C (Sommer) bis -10 °C (Winter)).

Um die Normanforderungen in der Übergangszeit (CFPP: -10 °C) und im Winter (CFPP: -20°C) zu erfüllen, werden bereits seitens der Raffinerie Fließverbesserer („Middle Distillate Flow Improver“; MDFI) zugegeben, die verhindern, dass die gebildeten Paraffinkristalle Kraftstofffilter bereits bei der ersten Paraffinausscheidung blockieren. Hierdurch lässt sich eine Filterblockade (gemessen im Labor) um bis zu 25 °C unterhalb des CP verschieben. Chemisch handelt es sich hierbei häufig um Ethyl-Vinyl-Acetate, sogenannte „EVAs“. Bei Abkühlung fallen sie gemeinsam mit den Paraffinen aus und behindern diese dadurch an der Bildung großer Kristalle. Der Kraftstoff bleibt dadurch filtergängig.

Mit Hilfe des MDFI lässt sich zwar die Filtrierfähigkeit verbessern, die Neigung der Paraffine, sich auf dem Boden abzusetzen, wird hierdurch aber nicht verhindert. Im Motorbetrieb kann es dadurch zur Filterbeladung mit ausgefallenen Paraffinen beim Motorstart kommen. Daher ist es in Mitteleuropa üblich, dem MDFI zusätzlich ein sogenanntes „Wax-Anti-Settling-Additiv“ (WASA) zuzugeben, das die Absenkung der gebildeten Kristalle verzögert.

Die meisten Dieseldieselkraftstoffe sind somit in gemäßigten Breiten im Winterhalbjahr mit mehr oder weniger hohen Konzentrationen an MDFI und WASA oder aus einer Kombination beider, sogenannten WAFI (Wax-Anti-Settling-Additive + Flow Improver), versehen.

#### **Emissionsrelevanz:**

MDFIs und WASAs verbrennen rückstandsfrei, da sie nur aus den Elementen (C, H, O und im Falle von WASAs auch N) bestehen. Damit ergeben sich die herkömmlichen Abgasbestandteile CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>. Die potenziell entstehenden zusätzlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen sind hierbei gegenüber den thermisch bei der Verbrennung aus dem Luftstickstoff gebildeten NO<sub>x</sub> vernachlässigbar. Es ist von keiner Beeinträchtigung der Abgasnachbehandlungssysteme auszugehen.

#### **2.4.1.9 Biozide**

Biozide werden in der Mineralölindustrie seit Jahrzehnten zur Dekontamination biologisch befallener Mitteldestillat-Tanks verwendet (siehe Patent US4166122 [Paulus 79]). Der Befall wird meist erst im fortgeschrittenen Stadium, das heißt nach Aufbau einer bakteriellen Grundkultur (Prokaryonten), gefolgt von der Entwicklung von Pilzen und Hefen (Eukaryonten) erkannt. Infolge des Eukaryonten-Gewebes kommt es zur Blockierung der im Leitungssystem eingebauten Filter. Solcherart befallene Tanks müssen gereinigt und desinfiziert werden. Das zu diesem Zweck am häufigsten verwendete Biozid ist „3,3'-Methylenbis[5-methyloxazolidin]“ (MBO). Es wirkt in der für Biobefall notwendigerweise vorhandenen Wasserphase als Formaldehydabspalter und hat damit hinsichtlich der biologischen Variabilität der Schadorganismen ein sehr breites Wirkungsspektrum.

Da Biozide aufgrund der europaweit geltenden Biozidverordnung nur noch für einen stark eingeschränkten Anwendungsbereich genehmigt sind, ist die Varianz der Chemie der einsetzbaren Biozide im Mineralölbereich sehr eingeschränkt. MBO ist für den Einsatz als Kraftstoffadditiv den Produktgruppen 6 (Schutzmittel für Produkte während der Lagerung) und 12 (Schleimbekämpfungsmittel) zugeordnet. Ein ebenfalls noch in den Klassen zugeordnetes Biozid, das „C(M)IT/MIT (3:1)“ (Reaktionsmasse von 5-chloro-2-methyl-2h-isothiazol-3-one und 2methyl-2h-isothiazol-3-one (3:1)), wird heute wegen des unerwünschten Chlorgehaltes praktisch nicht mehr verwendet.

Während im europäischen Ausland MBO dem Mitteldestillat vereinzelt auch zur Prophylaxe zugegeben wird, ist dieses seitens der Mineralölindustrie in Deutschland nicht erwünscht. Eine Prophylaxe birgt immer die Gefahr, Biozid-resistente Bakterienstämme zu begünstigen und zu fördern. Langfristig könnte dies zum Wirksamkeitsverlust des Biozids führen. Insofern ist ihr Einsatz in der Bundesrepublik auf kurative Anwendungen beschränkt.

Alternativ wird in Deutschland intensiv auf ausreichendes „Housekeeping“ geachtet. Da biologisches Wachstum zwingend einer Wasserphase bedarf, kann durch regelmäßige Tankkontrollen und Abpumpen von angefallenem Kondenswasser einer biologischen Kontamination vorgebeugt werden.

Aufgrund der Freisetzung von Formaldehyd wird europaweit eine Einschränkung der Verkehrsfähigkeit des Produktes diskutiert. Eine Verwendung im Kraftstoffbereich wird allerdings seitens der Hersteller mangels alternativer Möglichkeiten angestrebt [BPC 17].

### **Emissionsrelevanz:**

Als Formaldehydabspalter ist das MBO ein bewusst instabil konzipiertes Molekül. Es enthält neben C, H, O und N keine weiteren Atome. Bei der Verbrennung werden insofern neben den gasförmigen Verbrennungsprodukten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ) keine weiteren Nebenprodukte erwartet. Ein negativer Einfluss auf die Abgasnachbehandlungssysteme ist nicht bekannt und nicht zu erwarten.

#### **2.4.1.10 Reibungsmindernde Additive (Friction Modifier)**

Reibungsmindernde Additive (eng. Friction Modifier, FM) werden eingesetzt den Kraftstoffverbrauch und Verschleiß zu senken. Reibungsminderer sind allgemein aus der Schmierstoffindustrie bekannt und werden häufig in den Schmiermitteladditivpaketen verwendet. Sie bilden auf den Oberflächen einen Adsorptionsfilm, der die Metalloberflächen voneinander trennt und so die Mischreibung mindert [Tschöke 18]. Im Gegensatz zu den Stoffgruppen im Schmieröl (unter denen sich auch metallhaltige, aschebildende Wirkstoffe befinden) werden in der Kraftstoffchemie ausschließlich aschefreie Wirkstoffe verwendet.

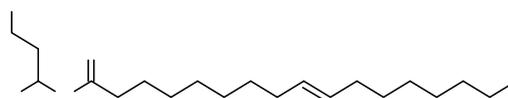
Reibungsminderer für Kraftstoffe können in organische Reibungsminderer (OFMs) und funktionalisierte Polymere unterteilt werden.

Die OFMs sind aschefreie, rein organische Reibungsminderer. Sie haben sehr polare Kopfgruppen mit einer hohen Affinität zu metallischen Oberflächen sowie olefinische Kohlenwasserstoffketten, die die Trennung der Oberflächen unter Mischreibungsbedingungen bewirken. Typische polare Kopfgruppen umfassen Amine, Amide und deren Derivate oder Carbonsäuren und deren Derivate (z. B. Ethanol-2,2'-Iminobis-, N-Tallölalkyllderivate). Die polaren Kopfgruppen werden von Metalloberflächen wie Zylinderwänden und Kolbenringaufläufen angezogen, wo sie relativ starke Bindungen bilden, während der lange Kohlenwasserstoffschwanz im Kraftstoff gelöst bleibt und somit den Schmierfilm stabilisiert. Die Art der Kopfgruppe und die Struktur der Kohlenwasserstoffkette haben einen großen Einfluss auf den Beitrag zur Reibungsminderung. OFMs sind amphiphile Tenside, die häufig aus Fetten und Pflanzenölen gewonnen werden. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel.

#### **Abbildung 7: Glycerolmonoeladinat als Reibungsminderer**

---

Chemische Strukturformel



Quelle: [ATC 13]

In einigen Quellen wurde gezeigt, dass funktionalisierte Polymere sich spezifisch auf den polaren Oberflächen adsorbieren und geeignet sind, Reibung und Verschleiß deutlich zu reduzieren [Guanget. 96]. Sie sind allerdings im Kraftstoffbereich weniger verbreitet.

Reibungsmindernde Additive, die in Kraftstoffen verwendet werden, sollen den Leistungsverlust durch Reibung in Verbrennungsmotoren reduzieren. Geringere Reibung kann zu verbesserter Motorleistung und/ oder Kraftstoffeinsparung führen.

Typische Dosieraten liegen im Bereich von 50 bis 300 mg/kg [ATC 13].

#### **Emissionsrelevanz:**

Die Reduzierung von Reibungsverlusten und eine effizientere Schmierung sind ein wichtiges Ziel, um den Kraftstoffverbrauch und damit die Kohlenstoffdioxidemissionen zu reduzieren.

Bei der Verbrennung von OFMs wird keine signifikante Beeinträchtigung der Emissionen erwartet. Einige Typen der OFMs enthalten als Heteroatome Stickstoff, welcher theoretisch zu höheren NO<sub>x</sub>-Emissionen führen kann. Der Stickstoffgehalt im Additiv liegt unter 3 % (m/m). Unter Berücksichtigung der Dosieraten und der Genauigkeit der Abgasmessgeräte ist dieser Einfluss nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze. Negative Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme sind nicht bekannt und nicht zu erwarten.

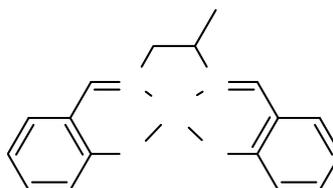
#### **2.4.1.11 Buntmetallschutz**

Der Buntmetallschutz ist eine im Rahmen der WWFC geforderte Eigenschaft von Premium-Kraftstoffen, der einerseits dem Schutz der im Kraftstoffsystem verbauten Aggregate dient, andererseits aber auch kraftstoffstabilisierende Eigenschaften besitzt. Die während des Korrosionsprozesses gelösten Buntmetall-Ionen wirken katalytisch bei der oxidativen Alterung der Kraftstoffe und sollten bei längeren Kraftstofflagerzeiten (mehr als drei Monate) dringend vermieden werden.

Hinsichtlich der Reaktionsmechanismen lassen sich zwei Wirkungsstrategien voneinander unterscheiden. Es gibt komplexbildende Wirkstoffe, die die Buntmetalle nach Auflösung im Kraftstoff durch sogenannte Chelatbildung „neutralisieren“ und dann ihre katalytische Wirkung nicht mehr entfalten. Einen anderen Mechanismus weisen sogenannte filmbildende Wirkstoffe auf, die durch Anlagerung auf der Buntmetall-Oberfläche einen Korrosionsangriff, z. B. durch bei der Alterung entstandene organische Säuren, unterbinden. Letztere Wirkstoffgruppen sind hinsichtlich ihrer Anwendung im Kraftstoffbereich deutlich unterrepräsentiert.

Aufgrund der Tatsache, dass Buntmetalle allgemein sehr starke Bindungen mit aminartigen Stickstoffverbindungen eingehen, ergibt sich für die Wirkgruppe das Vorhandensein aminischer Komponenten im Molekül. Hinsichtlich der Chelatbildner wird dieser Effekt durch die Bereitstellung mehrerer Andockstellen innerhalb eines Moleküls deutlich verstärkt (Abbildung 8). Die filmbildenden Wirkstoffe bilden hierbei unlösliche Metallkomplexe auf der Metalloberfläche.

**Abbildung 8: Struktur eines Cu-N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan Komplexes (Salpn)**



Quelle: Eigene Darstellung (ERC Additiv GmbH)

Um die Löslichkeit der Wirkstoffkomponenten im Kraftstoff zu gewährleisten, muss die Wirkstoffgruppe durch lipophile Seitengruppen ergänzt werden. Hierbei greift man in der Regel auf aromatische oder auf langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe zurück.

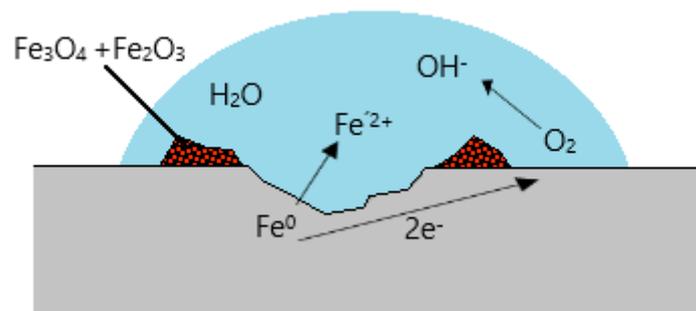
### Emissionsrelevanz:

Die Elementarzusammensetzung der Moleküle ergibt die Elemente C, H, O und N. Der stabilste Anteil des Moleküls wird durch die aromatischen Nebengruppen repräsentiert, die allerdings aufgrund der sehr geringen Konzentration ( $< 0,1 \text{ \% m/m}$ ) auf Basis der üblichen Dosierkonzentration nur einen Bruchteil der Konzentration stickstoffhaltiger, stabiler (d.h. aromatischer) Verbindungen im Kraftstoff darstellen. Hinsichtlich der Verbrennung haben sie deshalb keinen messbaren oder signifikanten Einfluss. Bei der Verbrennung werden insofern neben den gasförmigen Verbrennungsprodukten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ) keine weiteren Nebenprodukte erwartet. Negative Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme sind nicht bekannt und nicht zu erwarten.

#### 2.4.1.12 Korrosionsschutz

Bei Lagerung, Transport und Umladung der Kraftstoffe lässt sich ein Eintrag von Wasser nicht vollständig verhindern. Die Feuchtigkeit kann leicht durch Kontakt mit der Luft aufgenommen werden. Zusammen mit dem Luftsauerstoff kann das auf diese Weise aufgenommene Wasser die Metalle innerhalb der Tanks und Leitungen angreifen (Abbildung 9), was im Motorsystem zu schweren Problemen führen kann. So können neben dem Verschleiß des Aggregates Rostpartikel Filter und Einspritzdüsen zusetzen, abrasiven Verschleiß verursachen und generell die Motorleistung verringern. [ATC 13].

**Abbildung 9: Schematische Darstellung für Korrosion**



Quelle: Eigene Darstellung (ERC Additiv GmbH)

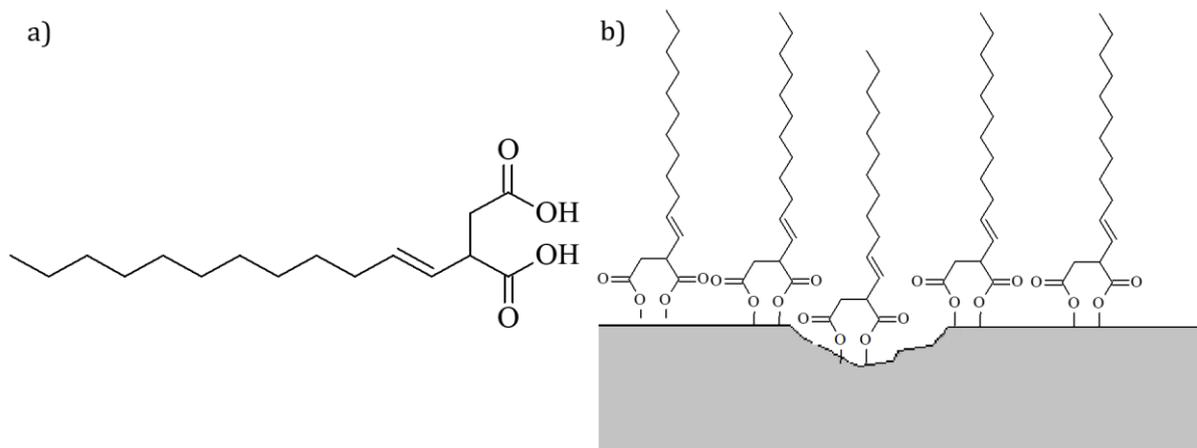
Ein Korrosionsschutz-Additiv ist eine Verbindung, die, wenn sie in kleinen Mengen in das System gegeben wird, die Bildung von Rost verzögert [NACE 64]. Es verhindert die Bildung von Rost meist durch die Adsorption an die Metalloberfläche oder auch durch die Bildung einer geschlossenen Korrosionsschicht (Passivierung) [Mazina. 16; Stansb. 10]. Es muss dabei eine Bindung mit der Metalloberfläche eingehen, so dass die am Korrosionsprozess beteiligten Ionen nicht mehr zum Metall durchdringen können [Stansb. 10].

In nicht wässrigen Systemen wie Kraftstoffen, wo das Angebot an Wasser und Sauerstoff gering ist, ist es möglich, durch die Verwendung von organischen Ketten mit polaren Kopfgruppen eine solche Schutzschicht zu bilden.

Die effizientesten Verbindungen sind dabei hochmolekulare Sulfon- oder Carbonsäuren oder die entsprechenden Ammonium-Salze der Verbindungen. Das polare Ende der Verbindungen bindet sich an die Metalloberfläche (Abbildung 10). Die organischen Ketten verbleiben im unpolaren

Kraftstoff und bilden so einen hydrophoben, monomolekularen Film auf dem Metall, welcher verhindert, dass das Wasser sich auf der Metalloberfläche niederschlägt [Dörr 09] (Abbildung 10). So kann das Wasser nicht mehr die Oberfläche des Metalls erreichen bzw. wird von der Oberfläche verdrängt. Zu den in Kraftstoffen am häufigsten eingesetzten Verbindungen gehören langkettige Alkyl-Carbonsäuren oder Alkylcarbendisäuren, wie zum Beispiel Ölsäure oder die Dodecenylnbernsteinsäure.

**Abbildung 10: a) Struktur für Dodecenylnbernsteinsäure  
b) Schematische Darstellung einer monomolekularen Schicht auf Metalloberfläche**



Quelle: Eigene Darstellung (ERC Additiv GmbH)

Die Dodecenylnbernsteinsäure ist ein sehr häufig eingesetzter Korrosionsschutz, der sowohl im Benzin- wie auch im Diesel zum Einsatz kommt. Wie oben erwähnt, binden sich die polaren sauerstoffhaltigen Gruppen der Dodecenylnbernsteinsäure an die Metalloberfläche, während die Dodecenyln-Ketten in die Kraftstoffphase „herausragen“ und eine wasserabweisende monomolekulare Schicht bilden (Abbildung 10).

Um dauerhaft der Korrosion entgegenzuwirken, reichen typischerweise 5-100 mg/kg im Kraftstoff aus. Die Dosierung hängt von den Anforderungen an den Kraftstoff ab. Bei längerer Lagerdauer (also mehr als drei Monate, bis zu mehreren Jahren, z. B. strategische Reserven, Heizöl in den Netzersatzanlagen, Benzin oder Diesel in den saisonal betriebenen Fahrzeugen, PHEV etc.) oder ungünstigen Umweltbedingungen (hohe Luftfeuchtigkeit oder Temperaturen) sollten entsprechend höhere Dosierungen (zum Beispiel doppelte Dosierung) zum Einsatz kommen.

#### **Emissionsrelevanz:**

Die Elementarzusammensetzung der eingesetzten Stoffe enthalten neben Kohlenstoff, Wasserstoff Sauerstoff und ggf. Stickstoff keine weiteren Elemente. Durch die Verbrennung von Alkyl-Carbonsäuren oder deren Ammonium-Salzen wird deshalb keine signifikante Beeinträchtigung der Emissionen erwartet. Negative Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme sind nicht bekannt und nicht zu erwarten.

#### **2.4.1.13 Demulgatoren (engl.: Dehazer)**

Das Vorhandensein von Wasser in Form von Trübungen oder Emulsionen in Kraftstoffen hat technisch negative Folgen, wie z. B. mikrobielles Wachstum, Beschleunigung von Korrosionsprozessen, Kavitation und Veränderung der Verbrennungseigenschaften.

Aufgrund von saisonalen Temperaturschwankungen und Verunreinigungen mit Wasser während des Transports können Trübungsprobleme in Benzin und verstärkt auch in Diesel auftreten.

ten. Bei den reinen Kraftstoffen können diese Probleme durch längere Lagerzeiten und Drainage des dabei abgesetzten Wassers umgangen werden.

Der Hauptgrund für die Verwendung von Demulgatoren oder Dehazern (= Trübungsminderer) war zunächst die weit verbreitete Verwendung von Detergentien / Deposit Control Additives (DCA) in Benzin- und Dieselkraftstoffen. Diese Detergentien sind an der Grenzfläche Kraftstoff / Wasser in unterschiedlichem Maße aktiv und können Emulsionen und/oder Trübungen stabilisieren. Die Einführung von biogenen Kraftstoffen wie Ethanol und Biodiesel und deren Beimischungen zu mineralölstämmigen Kraftstoffen hat in ähnlicher Weise wie die DCAs zu einer zusätzlich verstärkten Emulsionsneigung beigetragen. Aus diesen Gründen enthalten neben den Kraftstoffen mit Biokomponentenbeimischungen die meisten Premium-Additivpakete Demulgatoren, wodurch die Wechselwirkung mit Wasser auf ein Minimum reduziert wird.

Auch die WWFC fordert ein gewisses Wasserabscheidevermögen bei den Premium-Kraftstoffen.

### ***Wirkungsmechanismen der Demulgatoren***

Trübungs- und Emulsionsprobleme können durch die Verwendung von speziellen Additiven vermindert werden, die in zwei Modi agieren müssen:

- Sie sollten die Trübungsbildung reduzieren.
- Sie sollten alle Emulsionen (Mikro- und Makro-) brechen können.

Dehazer wirken durch zwei Mechanismen als Ausflockungsmittel und als Koaleszenzmittel.

Die chemischen Substanzen in den Demulgatorformulierungen sind oberflächenaktive polymere Moleküle, die im Kraftstoff löslich sind und sich bevorzugt an der Kraftstoff- Wasser-Grenzfläche anlagern. Sie verdrängen die bereits vorhandenen polaren Komponenten und schwächen dadurch den Oberflächenfilm der Wassertröpfchen. Die Größe und Form der Demulgator-Moleküle sind entscheidend für die Änderung der Qualität und Dicke des Grenzflächenfilms. Ist der Film geschwächt, verbinden sich die Tropfen zu größeren Tropfen und fallen ab einer bestimmten Größe aus.

### ***Demulgatoren-Chemie***

Das Spektrum der zur Demulgierung verwendeten Chemikalien ist sehr vielfältig. Man kann folgende Hauptstoffgruppen nennen:

- a) Alkoxylierte Phenolformaldehydharze
- b) Alkoxylierte Polyglykole
- c) Alkoxylierte Polyamine
- d) Sulfonate
- e) so genannte „Cross linked“ Substanzen

Verschiedene Modifikationen der Phenolmoleküle, Molekulargewicht des Harzes, Grad und Typ der Alkoxylierung etc. ermöglichen eine Vielzahl von Eigenschaften und Anwendungen. Kommerzielle Demulgatoren sind normalerweise Kombinationen aus zwei bis vier aktiven Komponenten, die so ausgewählt sind, dass jede Komponente die Wirksamkeit des Gesamtprodukts synergistisch verbessert.

Demulgatoren für Benzin werden typischerweise mit Komponenten der Kategorien a) und e) formuliert. Demulgatoren für Diesel nutzen hauptsächlich der Kategorien b), c), d) und e).

### **Emissionsrelevanz:**

Die Elementarzusammensetzung der eingesetzten Moleküle trägt neben C, H, und O möglicherweise auch N und S ins Abgas mit ein. Dies ergibt die Abgasbestandteile  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$ .

Die empfohlene Dosiermenge für die Produkte liegt in einer Größenordnung um 5 – 25 mg/kg. Die Schwefel- und Stickstoffgehalte sind für die Produkte nicht spezifiziert. Angesichts der Tatsache, dass die auf Basis der Molekülspezifikation zu ermittelnden S- und N-Gehalte maximal im eher einstelligen Prozentbereich zu erwarten sind, ergeben sich Beiträge zum Gesamtgehalt von ca. 1 mg/kg im Kraftstoff. Schwefel gilt als Katalysatorgift (Kapitel 2.4.2.3), aufgrund der geringen Konzentration ist jedoch von keiner signifikanten Beeinträchtigung der Abgasnachbehandlungssysteme durch den Einsatz von Demulgatoren auszugehen.

#### **2.4.1.14 Schaumminderer**

Schaummindernde Additive werden bei Dieselmotoren eingesetzt, um die Gefahr eines Überlaufens des Diesels während des Betankungsvorgangs weitestgehend zu verhindern. Sie beeinflussen sowohl das Schaumbildungs- als auch das Schaumzerfallsverhalten beim Umfüllen des Kraftstoffes.

Die Schaumbildung erfolgt bei Mitteldestillaten in sehr ähnlicher Weise wie bei der Bildung von Trübungen und Emulsionen (s. Abschnitt 2.4.1.13 „Demulgatoren (Dehazer)“) und sie wird auch durch die gleichen Mechanismen wie dort beschrieben, d.h. durch Anwesenheit polarer Substanzen wie Detergentien oder Biodiesel begünstigt.

Mechanistisch verhalten sich die Schaumminderer insofern sehr ähnlich den Demulgatoren, mit dem Unterschied, dass hier Substanzen eingesetzt werden, die sich anstelle der Grenzfläche Kraftstoff-Wasser bevorzugt an der Grenzfläche Kraftstoff-Luft anreichern.

Die schaummindernde Eigenschaft ist keine durch die Norm eingeforderte Kraftstoffeigenschaft, sie wird allerdings seitens der Automobilverbände durch die in der WWFC definierten Kriterien an einen Premium-Kraftstoff eingefordert. Hier sind maximales Schaumvolumen sowie maximale Schaumzerfallszeit über einen normierten Test definiert.

In der Kraftstoffbehandlung konnte sich bisher lediglich der Einsatz von Polysiloxanen zur Schaumminderung durchsetzen. Trotz umfangreicher Forschung an alternativen Schaumminderern konnte bis heute keine Substanz angeboten werden, die siliziumfrei ähnliche Effekte erzielen kann, wie sie in der WWFC gefordert werden.

Da Polysiloxane nicht vollständig verbrennen können, sondern bei der Verbrennung Siliziumdioxid, also eine zurückbleibende Asche, bilden, ist der Schaumminderer die einzige Wirkstoffgruppe, bei der man seitens der Automobilverbände sowie der Mineralölindustrie wegen des Vorteils der Schaumminderung den Nachteil der Aschebildung billigend in Kauf nimmt. Dies ist sicherlich dem Umstand geschuldet, dass die hohe Effizienz der Schaumminderer es erlaubt, den schaummindernden Effekt bereits bei Konzentrationen zwischen 2 und 10 mg/kg im Kraftstoff zu entfalten. Bei einem Siliziumgehalt von 8 – 10 % im Siloxanmolekül ergibt sich eine rechnerische Kraftstoffkonzentration von deutlich unter 1 mg/kg. Die ebenfalls in der WWFC eingeforderte Kraftstoffreinheit von < 1 mg/kg für verschiedenste Aschebildner wird damit bei korrekter Applikation nicht überschritten.

Neben Silizium und Sauerstoff enthält das Molekül nur noch Kohlenstoff und Wasserstoff, also keine weiteren Heteroatome.

### **Emissionsrelevanz:**

Die Hauptaufgabe der Schaumwinderer ist es, ein Überlaufen des Kraftstoffes zu verhindern. Die beim Umfüllen entstehende Gefahr der Kontamination des umgebenden Bodens, gekoppelt mit einer Kohlenwasserstoffemission durch Verdunsten in die Umgebungsluft, wird dadurch deutlich vermindert.

Auf der anderen Seite bleibt eine zusätzliche Beladung des Rußfilters mit Siliziumdioxid, die zwar zu keiner Beeinträchtigung des Filters, aber doch zu einer potenziell schnelleren Beladung mit nichtverbrennbarer Oxidasche (siehe auch Kapitel 2.4.2.5) führen kann. Herkömmlich wird bei der Partikelfilterveraschung davon ausgegangen, dass der Hauptbestandteil des Ascheaufkommens aus dem Motoröl stammt. Man geht beim PKW diesbezüglich von mehr als 75 % Ölanteil aus. Aufgrund des höheren Kraftstoffdurchsatzes verschiebt sich der Anteil an Kraftstoffasche beim Nutzfahrzeug auch in Abhängigkeit der eingesetzten Ölqualität eher in Richtung 50 %. Dem wird mit der Filterauslegung Rechnung getragen.

Der Sulfatascheanteil im Kraftstoff ist im Rahmen der DIN EN 590 auf maximal 0,01 % bzw. 100 mg/kg begrenzt. Mit einem SiO<sub>2</sub>-Eintrag von < 1 mg/kg Kraftstoff wird die DIN-Anforderung um 3 Größenordnungen und auch die in der WWFC eingeforderte deutlich höhere Kraftstofffreiheit von < 1 mg/kg für Aschebildner bei korrekter Applikation des Schaumwinderers nicht überschritten.

#### **2.4.1.15 Detergentien / Deposit Control Additives (DCAs)**

Detergentien, bei der Kraftstoffadditivierung als „Deposit-Control-Additives“ (DCAs) bezeichnet, sind die wichtigsten Komponenten eines Premium-Kraftstoffadditivpaketes bei Benzin wie auch bei Diesel. Sie haben die Funktion, das Kraftstoff- und Einspritzsystem frei von Ablagerungen zu halten („Keep-clean-Effekt“) bzw. in ungünstigen Betriebsarten entstandene Beläge wieder zu entfernen („Clean-up-Effekt“).

Im Gegensatz zu den jeweiligen Normanforderungen, die den Kraftstoff hinsichtlich der Reinigungswirkung überhaupt nicht spezifizieren, werden in der WWFC mehrere Tests beschrieben, die eine solche Kraftstoffeigenschaft fordern (Benzin: 12 Methoden; Diesel: 2 Methoden).

Der Hauptgrund für die geforderten Qualitäten ist die Empfindlichkeit moderner, emissionsreduzierter Motoren gegenüber jeglichen Verunreinigungen im Kraftstoffsystem oder in den Verbrennungsbereichen. Bereits bei geringen Ablagerungen werden die Funktionalitäten des Motors hinsichtlich Leistung, Emissionen und Haltbarkeit erheblich beeinträchtigt [Müller 13b; Müller 16]. Deshalb schreibt beispielsweise die amerikanische Umweltbehörde EPA für den Benzinbereich Detergentien-Zugaben zur Erzielung von Mindeststandards vor, die sich eng an den in der WWFC geforderten Eigenschaften anlehnen [<https://www.epa.gov/gasoline-standards>].

Da die Einhaltung dieser WWFC-Anforderungen in Europa nicht normativ verankert ist und damit nicht davon ausgegangen werden kann, dass die entsprechende Qualität flächendeckend angeboten wird, gehen Automobilunternehmen zunehmend dazu über, hochkonzentrierte Detergentien-Pakete bei unrundem Motorlauf oder im Rahmen der Inspektionen zugeben zu lassen, um hierdurch eine weitere Verschlechterung des Motorlaufs zu unterbinden bzw. einen dauerhaft störungsfreien Motorbetrieb zu gewährleisten [Müller 13b; Müller 16].

Prinzipiell handelt es sich bei den Detergentien um lipophile (=öllösliche) Produkte. Das Grundgerüst besteht meist aus Polyisobuthylen (PIB), selten auch Polyethern, mit Molmassen um 1000 g/Mol. Diese werden je nach Anwendungsfall mit verschiedenen aminischen, polaren Gruppen ergänzt. Im Benzinbereich wird das Detergent mit einer speziellen Trägerflüssigkeit (ein nicht

zur Verkokung neigender hochsiedender Kohlenwasserstoff) versehen, um die Waschwirkung auch in heißen Bereichen des Kraftstoffsystems (Ventile, Kolbenoberfläche) zu gewährleisten. Aber auch bei Diesel wird aufgrund der Zähigkeit des reinen Detergents mit Lösungsmittel verdünnt. Die Dosierkonzentrationen in Premium-Kraftstoffen hängen von der Chemie des Polymers ab und können je nach Anwendungsfall zwischen 50 mg/kg (Bereich „Keep Clean“) und bis zu 500 mg/kg (Bereich „Clean-Up“) rangieren.

### Emissionsrelevanz:

Wenngleich es sich bei den Detergentien um Polymere handelt, tragen sie im Motorsystem nicht zum Aufbau von Verkokungen bei, sondern vermindern diese funktionsgemäß. Die reinigende Wirkung, verbunden mit der dadurch erzielten Ablösung bereits bestehender Ablagerungen in Injektoren und im Brennraum, könnte ggf. vorübergehend dazu führen, dass die Beläge den Brennraum als Verkokungsprodukte verlassen. Da demgegenüber die Belagbildung die Funktionsfähigkeit und das Emissionsverhalten des Motors signifikant beeinträchtigen kann, ist bei Einsatz solcher Detergentien in der Gesamtbilanz von positiven Aspekten auszugehen, d.h. dass eine Verminderung eines unerwünschten Emissionsanstiegs dominiert. Die US Umweltbehörde EPA schreibt aus diesem Grund die Verwendung von Detergentien zwingend vor (USC 42, §7545. Regulation of fuels, (k) 3 und (l), [EPA 13]). Eine Beeinträchtigung der Abgasnachbehandlungssysteme durch das Additiv selbst ist nicht bekannt und nicht zu erwarten.

#### 2.4.1.16 Ventilschutzadditive und kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren

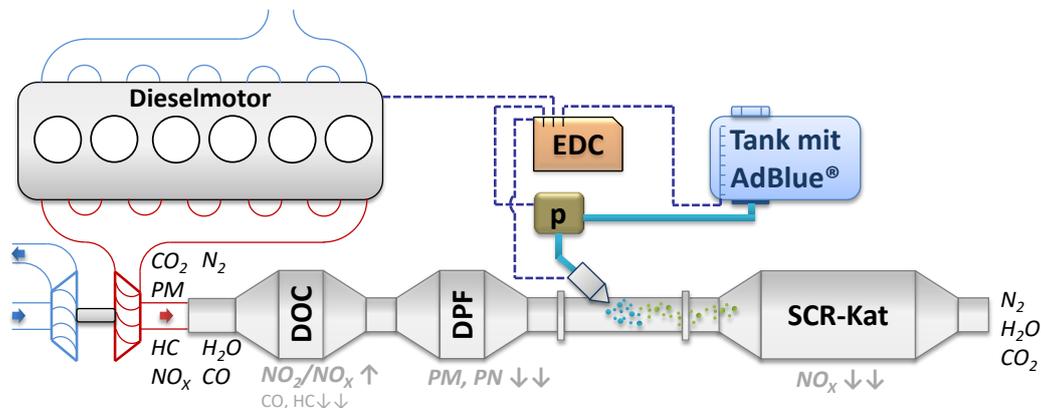
Die in Tabelle 2 ebenfalls aufgeführten Wirkstoffe „Ventilschutzadditive“ und „kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren“ sind grundsätzlich nicht in Kraftstoffqualitäten des öffentlichen Tankstellennetz enthalten. Sie werden den Kunden als sogenannte After-Sales-Additive angeboten. Deshalb erfolgt die Beschreibung der zugrundeliegenden Wirkstoffgruppen in Kapitel 3.

### 2.4.2 Allgemeine Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme

#### 2.4.2.1 Abgasnachbehandlungssysteme – Diesel/ Otto

Das Grundkonzept eines Euro 6 Diesel-Abgasnachbehandlungssystems ist in Abbildung 11 dargestellt. In der Regel besteht dieses System aus den Grund-Komponenten Dieseloxydationskatalysator (DOC), Dieselpartikelfilter (DPF) und DeNO<sub>x</sub>-System, das aktuell durch einen selektiv katalytischen Reduktions-Katalysator (SCR) mit 32,5 prozentiger Harnstofflösung als Reduktionsmittel abgebildet wird.

Abbildung 11: Abgasnachbehandlungssystem - Dieselmotor



Quelle: Eigene Darstellung (Argomotive GmbH)

In möglichen Abweichungen zu Abbildung 11 werden die gezeigten Komponenten in ihrer Anordnung auch variiert bzw. deren Funktionen in einer Komponente kombiniert. Beispielsweise werden so zusätzlich oxidativ beschichtete Dieselpartikelfilter (cDPF) zur Unterstützung der passiven Ruß-Oxidation oder auch DPF-Varianten mit einer SCR-Beschichtung (SDPF) eingesetzt. In einer weiteren Modifikation von Abbildung 11 kann es z. B. auch vorkommen, dass dem SCR-Katalysator ein SDPF vorgeschaltet ist. Auch beinhalten viele SCR-Systeme einen Ammoniak-Sperrkatalysator(ASC), welcher am Ende der Abgasstrecke überschüssiges NH<sub>3</sub> oxidiert. In Abwandlung des in Abbildung 11 gezeigten DeNO<sub>x</sub>-Systems kommen speziell bei PKW-Anwendungen vielfach noch Stickoxidspeicherkatalysatoren (NSK) zum Einsatz. Die Effizienz eines AGN-Systems mit NSK lässt sich wiederum mit einem nachgeschalteten SDPF oder SCR-Katalysator steigern, deren Abmessungen dann reduziert sein können.

In Tabelle 8 werden die Komponenten der Dieselaugsnachbehandlung mit Nennung ihrer Funktionen und typischen Beschichtungen zusammengefasst.

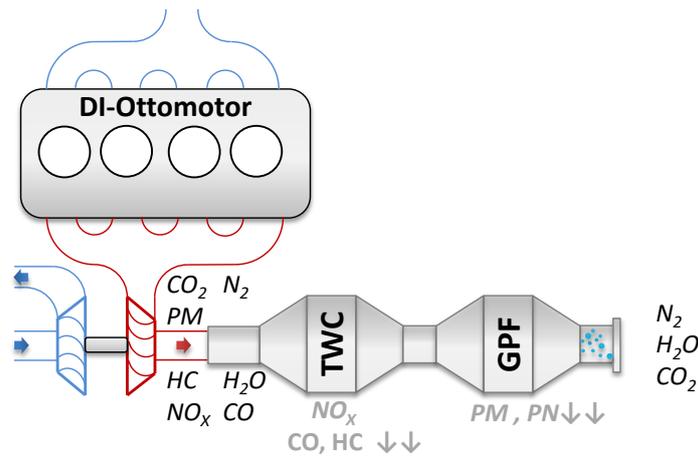
**Tabelle 8: Komponenten, Funktion und Beschichtungen in der Abgasnachbehandlung Dieselmotor**

Komponente	Funktion	katalytische Beschichtung (typisch)
DOC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidation von Kohlenmonoxid (CO)</li> <li>- Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe (HC)</li> <li>- Anhebung NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis für passive Ruß-Oxidation und selektive katalytische Reduktion</li> </ul>	Platin/Palladium
DPF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abscheidung der Rußpartikel aus dem Abgas (PM, PN)</li> </ul>	-
cDPF/CSF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abscheidung der Rußpartikel aus dem Abgas (PM, PN)</li> <li>- passive Filterregeneration</li> </ul>	Platin
SCR	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reduktion der Stickoxide (NO<sub>x</sub>)</li> </ul>	Vanadium, Kupfer-/Eisen-Zeolith
ASC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidation von überschüssigem Ammoniak (NH<sub>3</sub>)</li> </ul>	Platin
NSK	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reduktion der Stickoxide (NO<sub>x</sub>)</li> </ul>	Platin Bariumcarbonat

Quelle: Eigene Zusammenstellung (Argomotive GmbH)

In Abbildung 12 wird das Grundkonzept der Abgasnachbehandlung für Euro 6-Ottomotoren skizziert.

**Abbildung 12: Abgasnachbehandlungssystem - Ottomotor**



Quelle: Argomotive GmbH

Zur Emissionsminderung am Ottomotor können bei im Lambda-1-Betrieb arbeitenden Motoren die Schadstoffemissionen HC, CO und NO<sub>x</sub> in nur einer Abgasnachbehandlungskomponente minimiert werden. Am sogenannten Drei-Wege-Katalysator (TWC – three way catalytic converter) werden die NO<sub>x</sub>-Emissionen im Normalbetrieb des Motors zunächst eingespeichert und anschließend in zyklisch durchlaufenen Fettphasen (Lambda < 1) mit im Abgas vorhandenen, überschüssigen Kraftstoffbestandteilen reduziert. Mit dem im Abgas stets vorhandenen freien Sauerstoff werden die CO- und HC-Emissionen am TWC gleichzeitig katalytisch oxidiert.

Zur Einhaltung der aktuellen europäischen Abgasgesetzgebung (EURO 6 für PKW und leichte NFZ) ist für die direkteinspritzenden Ottomotoren mittlerweile auch der Einsatz eines Partikelfilters (OPF) erforderlich, um speziell die seit EURO 6 für diesen Motortyp limitierte Emission der Partikelanzahl einzuhalten. Die Ursache für eine Grenzwerteinführung liegt darin begründet, dass die Otto-Motoren mit Direkteinspritzung in bestimmten Betriebsmodi ähnlich den Dieselmotoren zu verstärkter Partikelemission neigen. Da dies für Ottomotoren mit Saugrohreinjection nicht oder nur unwesentlich zutrifft, gibt es für Motoren mit diesem Gemischaufbereitungsverfahren auch keinen Partikelanzahlgrenzwert und eine Partikelfiltration erübrigt sich.

In Tabelle 9 wird die Funktion der Ottoabgasnachbehandlungskomponenten mit den dabei verwendeten Beschichtungstechnologien aufgeführt.

**Tabelle 9: Komponenten, Funktion und Beschichtungen in der Abgasnachbehandlung Ottomotor**

Komponente	Funktion	katalytische Beschichtung
TWC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidation von Kohlenmonoxid (CO)</li> <li>- Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe (HC)</li> <li>- Reduktion von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>)</li> </ul>	Platin/Palladium Rhodium
OPF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abscheidung der Rußpartikel aus dem Abgas (PM, PN)</li> </ul>	-

Quelle: Eigene Darstellung (Argomotive GmbH)

Durch den Einsatz von Additiven sowohl im Kraftstoff als auch im Motoröl kann die Wirkung der katalytischen Beschichtungen auf den Abgasnachbehandlungskomponenten negativ beeinflusst werden. Einen Überblick über derartige Deaktivierungsmechanismen soll nachfolgend je Abgasnachbehandlungskomponente beschrieben werden. Ebenfalls wird das Zusammenwirken bzw. das gegenseitige Beeinflussen der Abgaskomponenten beleuchtet.

#### 2.4.2.2 Überblick über mögliche Deaktivierungsmechanismen von katalytischen Beschichtungen

Die Beschichtungen von Katalysatoren bzw. Dieselpartikelfiltern sind während des Motorbetriebs chemischen, thermischen und mechanischen Alterungsprozessen unterworfen. Die chemische Alterung der Abgaskomponenten wird hauptsächlich durch die Zusammensetzung der verwendeten Kraftstoffe und Kraftstoffzusätze sowie Motorenöle und Motoröladditive beeinflusst. Das bei der motorischen Verbrennung entstehende Abgas kann demzufolge verschiedene Komponenten (Schadstoffe) beinhalten, welche die Funktionalität der Abgasnachbehandlungssysteme einschränkt oder auch nachhaltig stören kann. Aus diesem Grund hat die Zusammensetzung der Kraftstoffe und Motorenöle und damit auch der Beimengungen komplexe Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme bzw. deren Kombinationen [Dittler 16]. Ähnliches trifft auf Abgas zu, das aus nachmotorischen Maßnahmen zum Aufheizen oder Regenerieren der Abgaskomponenten mittels Kraftstoff stammt, also Kraftstoff und dessen Beimengungen, die den Motorbrennraum nicht passiert haben.

Die Additive im Kraftstoff oder auch im Motoröl können sowohl positiven oder auch negativen Einfluss haben auf:

- ▶ die Rohemissionen limitierter und nichtlimitierter Abgasbestandteile selbst durch katalytische Wirkung des Kraftstoffzusatzes
- ▶ die Funktion des Einspritzsystems und daraus resultierend auf das Einspritzverhalten (Einfluss auf Strahlabbildung durch Korrosion, Verkokungen u.a.m.) sowie deren Auswirkung auf Kraftstoffverbrauch und Emission
- ▶ die Aktivität der DOC-Beschichtung, verbunden mit Emissionsbeeinflussung (Ablagerungen von additivbedingten Aschen mit Verschiebung NO<sub>2</sub>/NO<sub>X</sub>-Verhältnis, Light-Off-Temperaturen, u.a.m.)
- ▶ die Aschelast mit Einfluss auf das Wartungsintervall (Reinigung), das Rußbeladungs- und das Regenerationsverhalten von DPF und OPF
- ▶ die Aktivität von SCR-Beschichtungen mit Einfluss auf die NO<sub>X</sub>-Emissionsminderung und den Abbau von möglichem NH<sub>3</sub>-Schlupf durch Aschevergiftung
- ▶ Vergiftung der NSK-Beschichtungen und damit einhergehender Reduktion des NO<sub>x</sub>-Speicherverhaltens am Bariumcarbonat
- ▶ die katalytische Wirkung und Speicherfähigkeit von Beschichtungen an 3-Wegekatalysatoren (TWC).

Die Liste ließe sich sicherlich fortsetzen.

Die Beschichtungen aller in der Abgasnachbehandlung eingesetzter Katalysatoren unterliegen während des Einsatzes einer hohen thermischen und auch mechanischen Beanspruchung. Dies bewirkt laufzeitabhängig naturgemäß eine Absenkung des Wirkungsgrades, man spricht von Alterung. Sie wird durch entsprechende Alterungsfaktoren hinsichtlich der Bauteilstandzeiten legislativ berücksichtigt. In der Auslegung der AGN-Komponenten wird dem Rechnung getragen (z. B. Design/Größe und Edelmetallbeladung). Der Langzeitstabilität von katalytischen Beschichtungen stehen verschiedene Alterungsmechanismen entgegen. Die Deaktivierungsmechanismen von Abgaskatalysatoren führen im Wesentlichen zu einer Verringerung der katalytisch aktiven

Zentren, damit zu einem Aktivitätsverlust und sind meist sehr komplex [Lanzer. 12]. Eine Deaktivierung von Katalysatoren, bspw. eines Partikelfilters mit SCR-Beschichtung (SDPF), kann durch thermische, chemische oder mechanische Alterung hervorgerufen werden. Dabei wurden im Bereich der Abgaskatalysatoren Deaktivierungsmechanismen hinlänglich untersucht. Die Erkenntnisse daraus sind auf alle Komponenten der Abgasnachbehandlung, bspw. auch auf SDPF- bzw. SCR-Beschichtungen, übertragbar [Na 12; Theoto. 15]. Einen Überblick über die Deaktivierungsmechanismen zeigt Tabelle 10. Laut Lanzerath spielen in der mobilen Anwendung häufig die thermische und chemische Deaktivierung eine maßgebliche Rolle, weniger die mechanische bzw. die Deaktivierung durch „Fouling“ [Lanzer. 12].

**Tabelle 10: Deaktivierungsmechanismen von Katalysatoren**

Deaktivierung	Mechanismus
Thermisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Edelmetallsinterung, Washcoatsinterung, Wechselwirkungen zwischen Edelmetall und Washcoat, Bildung von Metalllegierungen, Edelmetalloxidation</li> </ul>
Chemisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vergiftung durch irreversible Adsorption oder Reaktion von Vergiftungskomponenten auf/mit dem Washcoat (selektiv und nicht selektiv)</li> <li>- Rekonstruktion der katalytischen Oberfläche durch Vergiftungselemente</li> <li>- Physikalisch/ chemische Blockierung der Porenstruktur</li> </ul>
mechanisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermoschock</li> <li>- Abrieb</li> <li>- Unzureichende Festigkeit</li> </ul>
Fouling	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kohlenstoffablagerungen (Verkokung)</li> </ul>

Quelle: [Lanzer. 12]

Die wichtigsten thermischen Alterungsmechanismen sind die Edelmetall- und die Washcoatsinterung. Bei letzterer bricht die Struktur des Washcoats zusammen und der Zugang für das Abgas zu den katalytisch aktiven Zentren wird dabei verschlossen.

Die chemische Alterung bzw. Deaktivierung ist vorwiegend in der Ablagerung von Vergiftungselementen aus Kraftstoff und Motoröl begründet. Deren anorganische Bestandteile wie Schwefel, Phosphor, Zink, Calcium und Magnesium tragen zur chemischen Deaktivierung bei. Die chemische Alterung wird allgemein in selektive und nicht selektive Vergiftung unterteilt. Selektive Vergiftung bedeutet, dass Elemente an den katalytischen Zentren (Edelmetall) anhaften, sich chemisch daran binden und eine Deaktivierung hervorrufen bzw. inaktive Legierungen bilden. Diese sind jedoch mittels Wärmezufuhr oftmals zumindest teilweise reversibel. Die nicht selektive Vergiftung äußert sich in einer Verringerung der katalytischen Oberfläche, indem sich Ablagerungen auf dem Träger bilden, welche die Poren verschließen können [Lanzer. 12]. Die anderen in Tabelle 10 genannten Alterungsmechanismen können ebenfalls auftreten, werden hier aber in diesem Kontext nur benannt.

#### 2.4.2.3 Chemische Deaktivierung am Dieseloxydationskatalysator

Die Funktion des Dieseloxydationskatalysators besteht darin, HC- und CO-Emissionen zu oxidieren und gleichzeitig das NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis anzuheben. Das NO<sub>2</sub> wird einerseits als Oxidationsmittel zur passiven Partikelfilterregeneration bei geringen Temperaturen genutzt und wird andererseits auch für die DeNO<sub>x</sub>-Funktion des SCR-Katalysators benötigt. Eine Vergiftung der katalytischen Oberfläche kann daher zur Folge haben, dass die HC- bzw. CO-Oxidation minimiert

und weiterhin nicht ausreichend NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird. Damit ist in der Folge die kontinuierliche Partikelfilterregeneration beeinträchtigt und es besteht die Gefahr eines unzureichenden NO<sub>x</sub>-Umsatzes über den SCR-Katalysator. In Untersuchungen von Väliheikki zur Vergiftung von Pt-Dieseloxydationskatalysatoren mit Schwefel und Phosphor wurde z. B. beobachtet, dass die Schwefelvergiftung einen eher unerheblicheren Effekt auf die CO und HC-Light-Off Temperaturen und damit auf das Oxidationsverhalten am DOC besitzen. Es wurde festgestellt, dass der eingebrachte Phosphor die katalytische Aktivität mindert und sich auch negativ auf die spezifische Platinoberfläche auswirkt. Der Phosphor wurde an der katalytischen Oberfläche als Phosphat eingespeichert und blockierte damit die aktiven Zentren. Der gleichzeitig eingebrachte Schwefel minderte dagegen das ungewollte Einspeichern der Phosphate an der katalytischen Oberfläche, wirkt also der Vergiftung des Katalysators mit Phosphor entgegen [Välihe. 17].

Der Deaktivierungsprozess von mit Platin/Palladium beschichteten Dieseloxydationskatalysatoren wurde ebenfalls in einer Studie von Wiebenga untersucht [Wieben. 12]. Darin ist einem feldgealterten DOC aus einem Fahrzeug mit über 200.000 gefahrenen Kilometern ein im Labor gealterter DOC gegenübergestellt. Die Hauptdeaktivierung zeigte sich durch thermische Desaktivierung infolge irreversibler Sinterungsprozesse. Hinsichtlich der chemischen Alterung ist zu beobachten, dass sich die HC- und NO-Oxidation durch Vergiftung der katalytischen Oberfläche mit Schwefel, Zink und Phosphor äußert und deren Wirkung verschlechtert. Dabei lässt gerade im Eintrittsbereich des feldgealterten DOC die HC und NO-Oxidation im besonderen Maße nach. Die Light-Off-Temperatur verschiebt sich um 10°C nach oben. Zusammenfassend wird festgestellt, dass die aktiven Zentren im Eintrittsbereich des DOC mehr von Verblockungen betroffen sind und der hintere Bereich des DOC eher von thermaler Alterung betroffen ist. Wie erwähnt wurden die Vergiftungen der katalytischen Oberfläche hier durch Phosphor, Zink, Calcium und Schwefel verursacht. Weitere Studien weisen darauf hin, dass die Abnahme der HC- und NO-Oxidation nicht nur durch Sinterungsprozesse der katalytischen Zentren hervorgerufen wird. In Anderson [Anders. 07] wird der Rückgang der Oxidationsrate von HC und NO mit der Vergiftung der katalytischen Oberfläche begründet, wobei aber die NO-Oxidation auch wesentlich von der Sinterung der Pt-Partikel abhängig ist. Sinterung in diesem Zusammenhang bedeutet, dass z. B. einzelne Pt-Partikel verschmelzen und somit dem Abgas eine geringere katalytische Oberfläche zur Verfügung gestellt wird.

#### **2.4.2.4 Chemische Deaktivierung von Dieselpartikelfiltern**

Gerade für Partikelfiltersysteme von Dieselmotoren stellt die Ablagerung von anorganischen Bestandteilen (Aschen) aus dem Motorbetrieb eine Herausforderung bei der Auslegung dar. Als Quellen und Eintragswege für Aschenbildung werden häufig die Ansaugluft, Verschleiß und Abrieb bzw. Fertigungsrückstände genannt. Als Haupteintragswege sind jedoch der Kraft- und Schmierstoff zu nennen. Die Ascheansammlung im Filter wird daher maßgeblich durch den Aschegehalt in den Betriebsstoffen selbst und deren jeweiligen Verbrauch bestimmt. Im Jahr 1985 wurden Komponenten wie zum Beispiel Eisen, Silizium, Phosphat, Schwefel und Mangan als Hauptbestandteile der Aschen identifiziert. Heutzutage werden immer noch Anteile an Silizium, möglicherweise vorzugsweise aus Schaumminderungs-Additiven stammend, im Kraftstoff gefunden. Die Mangangehalte, wie sie 1985 in Aschen zu finden waren, sind heute nicht mehr existent. Im Gegensatz zu MMT (Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl) werden Alternativen eingesetzt, z. B. MTBE (Methyl-tert-Butylether). Das auf diese Weise Vorkommen von Mangan im Abgas bzw. der daraus abgeschiedenen Asche im Partikelfilter kann ausgeschlossen werden. In neueren Untersuchungen zur Aschezusammensetzung finden sich häufig Verbindungen aus Calcium, Zink, Phosphor, Magnesium und Schwefel in Form von Oxiden, Sulfaten und Phosphaten. Sie werden in der quantitativen Bewertung hauptsächlich dem Eintragsweg Motoröl zugeordnet. Allerdings konnte durch konsequente Weiterentwicklungen nicht nur im Bereich

der Kraft- und Schmierstoffe die Menge an aschebildenden Komponenten insgesamt immer weiter verringert werden. Durch Verwendung zunderbeständiger Materialien in der Abgasnachbehandlung und dem Verzicht auf Manganzusätze sind z. B. die Eisen- und Manganoxide deutlich zurückgegangen. Durch die Reduktion des Öl- und Kraftstoffverbrauchs sowie der Verwendung schwefelarmer Kraftstoffe minderte sich die anfallenden Aschemengen insgesamt [Dittler 14].

#### 2.4.2.5 Chemische Limitationen für SCR-Beschichtungen

Auch an SCR-Beschichtungen wird durch chemische Alterung die  $\text{NO}_x$ -Umsatzfähigkeit gemindert. Die üblicherweise bei Straßenfahrzeugen eingesetzten, unterschiedlichen Beschichtungsvarianten basieren auf den Elementen Vanadium, Kupfer und Eisen. Diese reagieren teilweise unterschiedlich auf bestimmte Vergiftungskomponenten. In der Literatur wird der chemische Alterungseffekt bei SCR-Beschichtungen häufig mithilfe der  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsmenge beschrieben. Sie wird an Labortestanlagen in Synthesegasversuchen ermittelt. So sind z. B. SCR-Katalysatoren mit Vanadium- oder Eisen-Beschichtungen unter Einfluss von Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium gegenübergestellt worden [Kern 09]. Die unterschiedlichen Beschichtungsvarianten zeigen dabei ein recht verschiedenes  $\text{NH}_3$ -Adsorptionsverhalten. Während bei Vanadium Katalysatoren, beginnend mit dem größten Deaktivierungspotential, die Reihenfolge  $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$  beobachtet werden kann, stellt sich für Fe-Zeolithe die Reihenfolge des Deaktivierungspotentials zu  $\text{Mg} > \text{K} \approx \text{Ca} > \text{Na}$  dar [Kern 09]. Als Ursache wird gefunden, dass die aktiven Zentren durch Elemente wie Kalium, Magnesium etc. verblocken oder dass die Beschichtung mit den genannten Elementen inaktive Legierungen bilden. Dadurch wird das  $\text{NH}_3$ -Speichervermögen am Katalysator gemindert. Das Speichervermögen dient unter anderem dazu, Betriebsstrategien zur Reduktionsmittelzufuhr zu entwickeln und um  $\text{NO}_x$ -Peaks im Abgas, wie sie z. B. bei größeren Lastsprünge im Kennfeld des Motors auftreten, zu puffern. Fehlt oder reduziert sich der  $\text{NH}_3$ -Speicher aufgrund des Alterungsverhaltens, ändert sich auch das Betriebsverhalten des Katalysators. In der Folge kann dies einen Anstieg der  $\text{NO}_x$ -Emissionen bedeuten. Die chemischen Limitationen werden nachfolgend in Tabelle 11 am Beispiel der häufig in der Praxis eingesetzten SCR-Katalysatorbeschichtungen Vanadium und Kupfer näher betrachtet.

**Tabelle 11: Chemische Alterung häufig eingesetzter SCR-Beschichtungen**

	Vanadium $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$	Cu-Zeolith (allgemein)
Alterung durch: Schwefel	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Robust gegenüber Schwefel</li> <li>- Bei <math>T &lt; 280^\circ\text{C}</math> und Schwefel im Kraftstoff <math>\rightarrow</math> Gefahr der Ammoniumsulfat Bildung <math>\rightarrow</math> Folge: Verblockung; allerdings reversibel bei <math>T &gt; 350^\circ\text{C}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Schwefel kann mit Kupfer zu <math>\text{CuSO}_4</math> reagieren <math>\rightarrow</math> Folge: Abnahme SCR-Aktivität unter <math>350^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>\text{CuSO}_4</math> kann oberhalb <math>500^\circ\text{C}</math> jedoch wieder zersetzt werden</li> </ul>
Alkali-/ Erdalkalimetalle	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kalium, Calcium, Magnesium verursachen erheblichen Aktivitätsverlust: <math>\text{K} &gt; \text{Ca} &gt; \text{Mg}</math></li> <li>- Ca kann mit <math>\text{SO}_2</math> zu <math>\text{CaSO}_4</math> weiterreagieren</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- können den Katalysator deaktivieren, Cu formiert sich zu <math>\text{CuO}</math> <math>\rightarrow</math> Folge: Niedrigtemperaturaktivität lässt nach, bei hohen Temperaturen nimmt <math>\text{NH}_3</math>-Oxidation zu</li> </ul>
Motoröl/Kraftstoff	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aktivitätsverlust durch Additive: Zn, S, P, Ca, Mg, B, Mo, ...</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aktivitätsverlust durch S, Ca, Zn, und P beobachtet, weitere nicht ausgeschlossen</li> </ul>
HC-Vergiftung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kaum Aktivitätsverlust</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zeolith-Struktur kann HC's adsorbieren, HC's blockieren bei niedrigen Temperaturen aktive Zentren</li> <li>- Bei bestimmten Temperaturen kann HC-Polymerisation oder partielle Oxidation auftreten <math>\rightarrow</math> Folge: kohlen-</li> </ul>

	Vanadium V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	Cu-Zeolith (allgemein)
		stoffhaltige Ablagerungen

Quellen: [Kröcher 08; Nova 14]

In Untersuchungen von Kröcher [Kröcher 08] wurden wasserlösliche Komponenten verschiedener Elemente wie Calcium, Phosphor, Zink und Magnesium auf Vanadium-SCR-Katalysatoren aufgebracht, bei 550°C für 5 h kalziniert und anschließend das NO<sub>x</sub>-Umsatzverhalten beobachtet. Festgestellt werden konnte ein erheblicher Rückgang des NO<sub>x</sub>-Umsatzes bei einer Benetzung des Katalysators mit Calcium. Bei Kalium erfolgte sogar ein Totalverlust der Umsatzaktivität und es zeigt sich wie bei Kern [Kern 09] ein ähnliches Verhalten (siehe auch Kap. 2.4.2.4).

Bei SCR-Katalysatoren mit Kupfer-Zeolith-Beschichtung haben sich nach Lezcano-Gonzales vorwiegend die Stoffe Calcium, Zink, Platin sowie Phosphor negativ auf die katalytische Aktivität herauskristallisiert [Lezcan. 14]. Die Hauptdeaktivierungsmechanismen an vorwiegend in der Praxis eingesetzten Cu-SSZ-13 Zeolithen werden nach Lezcano-Gonzales et. al. in folgender Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12: Übersicht Hauptdeaktivierungsmechanismen von Cu-SSZ-13 Zeolithen**

Element	Einfluss auf die katalytische Aktivität	Haupt-Deaktivierungsmechanismus	Sekundärer Deaktivierungsmechanismus
Calcium Ca	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ausgeprägter Rückgang des NO-Umsatzes</li> <li>- kein Effekt auf N<sub>2</sub>-Selektivität</li> <li>- erhöhter NH<sub>3</sub>-Schlupf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verblockung der Poren mit CaO und CuO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verringerung der isolierten Cu<sup>2+</sup>-Ionen</li> <li>- CuO-Bildung</li> </ul>
Zink Zn	<ul style="list-style-type: none"> <li>- erheblicher Rückgang des NO-Umsatzes</li> <li>- kein Effekt auf N<sub>2</sub>-Selektivität</li> <li>- erhöhter NH<sub>3</sub>-Schlupf</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verblockung der Poren mit ZnO- und CuO-Verbindungen</li> <li>- Signifikanter Rückgang isolierter Cu<sup>2+</sup>-Ionen</li> <li>- CuO-Bildung</li> </ul>	
Platin Pt	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ausgeprägter Rückgang des NO-Umsatzes</li> <li>- starker Einfluss auf die N<sub>2</sub>-Selektivität</li> <li>- Zunahme der NO-Oxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fördert die NO- und NH<sub>3</sub>-Oxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verblockung der Poren durch Platinverbindungen</li> </ul>
Phosphor P	<ul style="list-style-type: none"> <li>- komplette Unterdrückung der katalytischen Aktivität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr signifikanter Rückgang der isolierten Cu<sup>2+</sup>-Ionen</li> <li>- CuO-Bildung</li> <li>- Verblockung der Poren mit Polyphosphaten und CuO-Verbindungen</li> <li>- Zerstörung der Zeolith-Struktur</li> </ul>	

Quelle: [Lezcan. 14]

#### 2.4.2.6 Chemische Deaktivierung von Drei-Wege-Katalysatoren

Drei-Wege-Katalysatoren bestehen vorwiegend aus metallischen oder aber keramischen Träger substraten. Beschichtet werden die 3-Wege-Katalysatoren in der Regel mit Palladium und

Platin zur Oxidation von HC und CO. Heutzutage gibt es aber bereits auch Anwendungen für 3-Wege-Katalysatoren mit reiner Palladium-Beschichtung. Weiterhin werden die 3-Wege-Katalysatoren mit Rhodium beschichtet, welches zur Reduktion der Stickoxide dient. Damit vereint der 3-Wege-Katalysator drei Funktionen (3 Wege) in einem Bauteil. Die Wirksamkeit auch dieses Katalysators kann durch in Kraftstoffadditiven oder Motorölzusätzen enthaltene anorganische Bestandteile beeinträchtigt werden. Dafür in Frage kommen gegenwärtig Stoffe wie Calcium, Zink oder Phosphor, die für den Wirkungsgradverlust am Drei-Wege-Katalysator verantwortlich sind. Weiterhin besteht ein erhöhtes Potential an chemischer Alterung der 3-Wege-Katalysatoren bei Verwendung von Biokraftstoffbeimischungen im Kraftstoff.

Die Alterungsmechanismen von 3-Wege-Katalysatoren sind in der Literatur eingehend belegt. Zum Einfluss verschiedener Kraftstoffe auf das Alterungsverhalten wurden bspw. 6 Fahrzeuge unter Real-Fahrt-Bedingungen mit baugleichen 3-Wege-Katalysatoren (1,36l, 400cpsi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 70g/ft<sup>3</sup> Pd und 5g/ft<sup>3</sup> Rh) gegenübergestellt [Winkler 13]. Die 3 Testfahrzeuge (alle Abgasnorm Euro 4, Fahrzeug-Nr. 1 – biokraftstofffreier Benzin, Fahrzeug-Nr. 2 – Kraftstoff E5 und Fahrzeug-Nr. 3 – Kraftstoff E85) hatten etwa die gleiche Ausgangskilometerleistung und absolvierten innerhalb der Untersuchungen 40.000 Testkilometer. Untersucht wurde der Einfluss des Ethanol-Gehalts im Kraftstoff auf die Funktion des 3-Wege-Katalysators. Vollständigkeitshalber seien weitere 3 Fahrzeuge (Fahrzeug-Nr. 4-6) genannt, die zu Vergleichszwecken mit CNG (Compressed Natural Gas) betrieben worden sind. Nach 10.000 km erfolgte für jedes Fahrzeug eine Abgasmessung auf dem Rollenprüfstand. Nach 40.000 km analysierten Winkler et. al. die 3-Wege-Katalysatoren bzw. die daraus gewonnenen Aschen. Im Ergebnis zeigten sich beim E0-Fahrzeug geringe Beschädigungen am Katalysator und geringe Ascheansammlungen am Katalysatoreintritt. Die mit E5 und E85 betriebenen Fahrzeuge offenbarten gravierende Beschädigungen am Washcoat der Katalysatoren. Beim E5-Katalysator war die äußere Washcoat-Schicht gebrochen und kleinere Stückchen waren herausgelöst. Der E85-Katalysator hatte nach dem Testzeitraum deutlich mehr Beschädigungen und Ablösungen am Washcoat, insbesondere im Eintrittsbereich. Gründe für die Beschädigungen werden nicht genannt. Hinsichtlich der Emissionen konnten über den gesamten Testzeitraum im durchgeführten NEFZ-Zyklus trotzdem keine nennenswerten Verschlechterungen im Emissionsverhalten festgestellt werden. Beobachtet werden konnte aber eine beginnende Wirkungsgradverschlechterung der HC-Konversion im Autobahnabschnitt des NEFZ bei den E5 und E85 Fahrzeugen. Das E85 Fahrzeug emittierte bei den Emissionstests rund die Hälfte an CO im Vergleich zum E0 und E5 Fahrzeug [Winkler 13].

## 2.5 Bekannte Auswirkungen der Additive auf Umwelt und Gesundheit

In diesem Kapitel sollen die Informationen des Berichts hinsichtlich des Aspektes der Auswirkung auf Umwelt und Gesundheit zusammengefasst werden. Um die Lesbarkeit zu verbessern, werden hier teilweise die Informationen aus den Vorhergehenden Kapiteln

Für jede der unter Kapitel 2.4 aufgeführte Wirkstoffgruppe sind im Anhang stoffspezifische Datenblätter für typische Wirkstoffvertreter zusammengestellt worden, in denen die anwendungstechnischen Eigenschaften, die gemäß ECHA veröffentlichten, gesundheitlichen und toxikologischen Daten und die erwarteten Wirkungsweisen bei der Verbrennung als auch in Hinblick auf das Emissionsverhalten des Motors zusammengestellt sind. Diese in der ECHA öffentlich zugänglichen Daten können jedoch nicht das Verbrennungsverhalten der Additive und insbesondere nicht die Einflüsse der Verbrennung auf die Entstehung von Schadstoffemissionen beschreiben. Im Folgenden werden einige grundlegende Zusammenhänge näher vorgestellt.

Bei der Verbrennung im allgemeinen Sinne einer Oxidation reagiert der Brenn- oder Kraftstoff mit Sauerstoff. Bei einer konventionellen motorischen Verbrennung sind dies Diesel- oder Otto-kraftstoff und Luft. Sämtliche hierbei entstehenden chemischen Verbindungen (Emissionen)

müssen aus den Molekülen der Reaktionspartner entstehen. Moderne Kraftstoffe bestehen heutzutage fast ausschließlich aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>), [Pucher 17]. Die Luft wiederum besteht zu ca. 21 % O<sub>2</sub>, weniger als 1 % Edelgasen und zu fast 78 % Stickstoff (N<sub>2</sub>), [Pucher 17]. Bei einer idealen Verbrennung im chemischen Sinne werden nur CO<sub>2</sub> (Kohlendioxid) und H<sub>2</sub>O (Wasser) emittiert. Bei der realen Verbrennung treten jedoch auch andere Reaktionsprodukte auf, entweder durch eine Unterbrechung der Verbrennungsreaktion durch die kurze, zur Verfügung stehende Verbrennungszeit oder durch unvollständige Verbrennung [Pucher 17]. Hierbei spielt auch die Kraftstoffzusammensetzung selbst eine Rolle. Polycyclische Aromaten steigern z. B. die Emissionen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen [Qian 17] und agglomerieren in der Rußbildungsregion schnell zu Ruß [Furuha. 12]. Umgekehrt führt ein hoher Paraffin Gehalt (lange, geradkettige Moleküle) zu einer Verringerung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Rohabgas [Ogawa 03]. Der Stickstoffgehalt im Kraftstoff spielt hingegen eine untergeordnete Rolle in der Emissionsbilanz. Zum einen wird er im Rahmen der Entschwefelung des Kraftstoffs stark gesenkt. Zum anderen entsteht der Großteil der NO<sub>x</sub>-Emissionen ohnehin durch die Oxidation von Stickstoff aus der Luft bei hohen Verbrennungstemperaturen mit anschließender rascher Abkühlung (thermische NO<sub>x</sub>-Bildung).

Bei alledem muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Rohemissionen in Fragen Umwelt- und Gesundheitsbelastung heute nicht mehr die entscheidende Rolle spielen. Relevant sind die tatsächlichen Emissionen am Rohrende des Auspuffs, die überwiegend gesetzlich limitiert sind. Es sind in diesem Falle also die Emissionen interessant, die nach der Abgasnachbehandlung, die mittlerweile überall Einzug gehalten hat, übrig geblieben sind [Pucher 17]. Beim Dreiwegekatalysator in Ottomotoren werden durch die Abgasnachbehandlung beispielsweise Stickoxide (NO<sub>x</sub>) reduziert, während Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) nachoxidiert werden. Die im Motor noch unvollständig abgelaufenen Reaktionen werden also im Abgasnachbehandlungssystem vollendet. Da Dieselmotoren mit Sauerstoffüberschuss betrieben werden, war hier die Reduktion der dabei entstehenden Stickoxide lange Zeit eine Herausforderung. Ein einfacher Wechsel des Sauerstoffmoleküls des NO<sub>x</sub> hin zu CO und HC schied durch den Sauerstoffüberschuss aus. Die NO<sub>x</sub>-Reduktion wird daher in modernen Systemen mit einem zusätzlichen Betriebsstoff („Adblue“) in einem SCR Katalysator realisiert.

Diese Grundlagen sollen helfen, die Einordnung der Emissionsrelevanz der in Kapitel 2.4 beschriebenen Additive zu verstehen. Der überwiegende Teil dieser Additive besteht aus Verbindungen von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O), viele enthalten ferner Stickstoff (N). Als mögliche Emissionen sind also ähnliche Verbindungen zu erwarten, wie sie aus der Verbrennung eines Kraftstoffs ohne Additive bekannt sind. Aufgrund der geltenden Emissionsvorschriften für die Abgasnachbehandlung ist mit einem nahezu vollständigen Umsatz zu rechnen. Der im Kraftstoffgemisch enthaltene Stickstoff bildet zwar auch Stickoxide (NO<sub>x</sub>), jedoch, wie oben dargelegt, in sehr geringem Umfang im Vergleich zu dem aus Luftstickstoff thermisch gebildetem NO<sub>x</sub>. Besonders interessant sind insofern die Additive, die weitere, zusätzliche Elemente enthalten.

Odorierungsmittel (Kap. 2.4.1.4), Leitfähigkeitsverbesserer (Kap. 2.4.1.5) und Dehazer (Kap. 2.4.1.13) enthalten z. B. Schwefel. Die zwei Letztgenannten erhöhen den ursprünglichen Kraftstoffschwefelgehalt hierbei bei üblicher Dosierung um maximal 1 ppm, was angesichts des zulässigen Grenzwertes von 10 ppm Schwefel im Kraftstoff nach EN 590 als untergeordnet eingeschätzt wird. Odorierungsmittel können hingegen den Schwefelgehalt im Kraftstoff um bis zu 10 ppm erhöhen. Sie werden jedoch ausschließlich in Flüssiggas eingesetzt und dienen der Sicherheit beim Umgang mit diesem Kraftstoff. An einem schwefelfreien Ersatzadditiv wird gearbeitet, jedoch hat der schwefelige Geruch den Vorteil, dass er in der Bevölkerung weithin bekannt ist und mit austretendem Gas assoziiert wird. Er ist deshalb nicht so einfach abzulösen.

Schaumwinderer (Kap. 2.4.1.14) enthalten Silizium und gelten als Aschebildner. Von Ihnen geht insofern die Gefahr der zusätzlichen und dauerhaften Beladung des Rußfilters aus, wenngleich sie durch die übliche Dosierung von 2 – 10 ppm weniger als 1 ppm Silizium in den Kraftstoff einbringen. Nach Stand der Technik ist davon auszugehen, dass die Filterbeladung durch Entschäumungsadditive keinen signifikanten Einfluss auf die Filterlebensdauer hat, insbesondere im Hinblick auf den als deutlich größer angenommenen Einfluss durch Schmieröladditive (siehe Kap. 2.4.1.14). Bestrebungen, mit anderen Verbindungen einen vergleichbaren Entschäumungseffekt zu erzielen, werden intensiv verfolgt, waren jedoch bislang nicht erfolgreich. Einem Verzicht auf Entschäumungsadditive steht eine deutlich höhere Gefahr des Überschäumens beim Betanken entgegen, da dies zu einem Eintrag von Reinkraftstoff in die Umwelt und der Gefahr des Einatmens von Aerosolen durch den Betankenden führen würde.

Kritische Additive fanden sich in der Vergangenheit bei den Oktanzahlverbesserern, Kap. 2.4.1.6. Ein sehr effizienter Oktanzahlverbesserer ist Tetraethylblei, das jedoch in der EU seit 2000 bereits verboten ist. MMT hingegen enthält Mangan, wird jedoch in Europa praktisch nicht mehr eingesetzt. Aktuell werden überwiegend ETBE und MTBE verwendet, die reine Kohlenwasserstoffe sind und auch erneuerbar hergestellt werden können.

Weitere Daten zu Auswirkungen der Verbrennung von Additiven auf Umwelt oder Gesundheit konnten nicht ermittelt werden. Es können jedoch noch einige theoretische Erwägungen zur motorischen Verbrennung vorgenommen werden.

### **2.5.1 Unvollständige Verbrennung und Kaltlauf**

Bei modernen Fahrzeugen sollte eine signifikante Emission von Aromaten durch Verbrennungsabgase im Regelbetrieb unterbunden werden. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt im Vergleich zu Altfahrzeugen. Messungen von Drozd et al. aus dem Jahre 2016 zeigen beispielsweise eine Reduktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffemissionen in einem 40-Minütigen Fahrzyklus von 4.500 ppm eines Fahrzeugs von 1996 auf 150 ppm bei einem Fahrzeug von 2016 [Drozd 16]. Die Messungen zeigen auch, dass, anders als bei dem Altfahrzeug, die Emissionen bereits nach weniger als 2 Minuten unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Direkt nach Start des Motors gibt es ein Zeitfenster, in dem die motorische Verbrennung insbesondere durch kalte Brennraumwände schlechter abläuft. In dieser Phase sind auch die Katalysatoren noch nicht auf Betriebstemperatur und können insofern ihre Wirkung noch nicht voll entfalten. In diesem Betriebspunkt, der je nach Fahrzeugmodell und Umgebungstemperatur ungefähr zwischen 30 Sekunden und 3-5 Minuten dauert, kann nicht von dem sonst üblicherweise angestrebten nahezu vollständigen Umsatz des Kraftstoffs samt Additiv ausgegangen werden. Partikelfilter hingegen filtern auch bei kalten Temperaturen, können sich in diesem Zeitraum jedoch nicht regenerieren. Unvollständiger Umsatz heißt hier jedoch nicht zwingend, dass ursprüngliche Kraftstoffbestandteile völlig unverändert emittieren. Es ist insofern zu erwarten, dass während des Kaltstarts durchaus ein höheres Maß an Schadstoffen emittiert wird. Dies gilt insbesondere für ältere Fahrzeuge und im innerstädtischen Kurzstreckenbetrieb.

Für alle hier vorgestellten Betrachtungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass Additive überwiegend aus Verbindungen bestehen, die auch im Kraftstoff vorkommen, die aber um funktionelle Gruppen erweitert wurden. Mineralölstämmige Kraftstoffe enthalten beispielsweise, im Vergleich zu Additiven, einen Anteil an Aromaten im Prozentbereich, während Additive im ppm-Bereich zudosiert werden. Der Beitrag durch Additive zum Aromatengehalt eines Kraftstoffs ist insofern gering. Die Sonderemissionen im Kaltstart insbesondere der THC-Gruppe stammen hauptsächlich aus der schlechteren Verbrennung des Kraftstoffs an sich, der Einfluss der Additive ist hier ihrer Konzentration entsprechend sehr gering bis vernachlässigbar.

### 2.5.2 Polymere

Schaummindernde Additive (siehe Kapitel 2.4.1.14) bestehen aus Siliziumpolymeren, also langkettigen Molekülen, die aus Wiederholungen der stets gleichen kurzen Molekülstrukturen (Monomeren) bestehen. Konkret handelt es sich um Silikonöle bzw. Polysiloxane, also Polymere aus Siloxanmonomeren, Die als Entschäumungsadditive eingesetzten Silikonöle sind vergleichsweise große Moleküle, von denen keine signifikante Gesundheits- oder Umweltgefährdung bekannt ist. Sie werden auch als Entschäumer in der Lebensmittelindustrie in einer mit dem Kraftstoffadditiv vergleichbar hohen Konzentration von bis zu 10 ppm verwendet (Verwendung als Lebensmittelzusatz E900<sup>6</sup>) Cyclische Siloxan-Monomere hingegen stehen in Verdacht, krebserregend zu sein. Es stellt sich insofern die Frage, ob gegebenenfalls bei einem unvollständigen Umsatz der unkritischen Substanz Polysiloxan ein kritisches Produkt emittiert werden kann. Dies ist in der motorischen Verbrennung unbekannt und wird von den Autoren als unwahrscheinlich eingestuft. Bekannt ist, dass Polysiloxane aschebildend verbrennen unter der Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und SiO<sub>2</sub> [Wacker 21] und im Rußpartikelfilter aufgefangen werden.

### 2.5.3 Schlussfolgerung

Wie bereits dargelegt, sind keine signifikanten negativen Auswirkungen durch derzeit zulässige Kraftstoffadditive bekannt oder wurden im Rahmen dieser Untersuchung aufgedeckt. Andererseits wird eingeschätzt, dass es durchaus noch Forschungsbedarf, der sich jedoch nicht nur auf die Auswirkung der Additive beschränkt, gibt (siehe Kapitel 2.5.1 und 2.5.2). Somit bleiben auch in Zukunft in jedem Fall der Ausbau und die Überprüfung des aktuellen Stands des Wissens hinsichtlich der Auswirkungen von Kraftstoffadditiven auf Umwelt und Gesundheit ein Thema.

## 2.6 In Deutschland und in der EU zum Einsatz kommende Mengen an Additiven

Es konnten zwei wesentliche Informationsquellen zu Marktzahlen recherchiert werden. Einerseits das „ATC Document 113“ aus dem Jahr 2013 [ATC 13] und andererseits die Studie „GLOBAL FUEL ADDITIVES MARKET ANALYSIS & TRENDS“ von Accuray Research [Accur. 18]. Bei dem ATC handelt es sich um das „Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe“ [ATC 13], also einen technischen Ausschuss der Mineralöladditivproduzenten Europas. Im ATC sind 13 Firmen vertreten und somit die Produzenten „nahezu aller Brenn- und Kraftstoffadditive [in Europa]“ [ATC 13]. Bei Accuray Research handelt es sich um ein indisches Unternehmen, das auf Marktforschung spezialisiert ist.

Die Mineralöl-Additiv-Industrie ist ein Produktionssektor mit einem geschätzten Umsatz von etwa 7 Mrd. € weltweit, wovon für Europa etwa 1,9 Mrd. € veranschlagt werden. ATC schätzt die beschäftigten Mitarbeiter auf ca. 8.400 (davon 2.800 in Europa), die sich auf etwa 75 (Europa etwa 25) Forschungs- und Produktionsstandorte verteilen [ATC 13].

Das produzierte Volumen der Additive bezogen auf die EU27 wird seitens ATC mit 200.000 to/a und einem Wert von 500 Mio. € abgeschätzt [ATC 13]. Accuray Research kommt hier auf wesentlich geringere Zahlen, nämlich 1,25 Mrd. € weltweit bzw. 238 Mio. € in Europa [Accur. 18]. Eine naheliegende Erklärung für die Differenz ist der Umstand, dass im ATC Dokument alle Additive incl. Luftfahrt, Schweröl, Heizöl, marine fuels etc. berücksichtigt werden, während in der Accuray Studie lediglich Kraftstoffadditive aufgelistet werden bzw. in die einzelnen Bereiche untergliedert wird.

---

<sup>6</sup> Einzusehen in der EU Lebensmittel-Additive Datenbank unter [https://webgate.ec.europa.eu/foods\\_system/main/?event=display](https://webgate.ec.europa.eu/foods_system/main/?event=display) (besucht am 18.05.2021)

Bezüglich der Mengen der Einzelkomponenten lässt das ATC Dokument keine weiteren Rückschlüsse zu. Eine entsprechende Aufteilung nach Einzelkomponenten wird nicht vorgenommen. Die Studie von Accuray Research hingegen beinhaltet Umsatzzahlen für praktisch alle Kraftstoffadditivklassen. Diese werden aufgeschlüsselt nach

- ▶ Anwendungsbereich (Luftfahrt, Verkehr, Industrie, Marine, sonstige)
- ▶ Geografie (Nordamerika, Europa, Asien/Pazifik, Mittlerer Osten, Lateinamerika, Rest)
- ▶ Produkte (Oktanzahlverbesserer, Schmierfähigkeitsverbesserer, Farbstoffe,...)

Insgesamt enthält die Studie 228 Tabellen auf über 140 Seiten mit Umsatzzahlen. Anhand dieser Zahlen lassen sich, mit Kenntnis der durchschnittlichen Preise von einzelnen Additivklassen, die abgesetzten Mengen in den einzelnen Regionen abschätzen. Tabelle 13 zeigt einen entsprechenden Überblick.

**Tabelle 13: Abschätzung der abgesetzten Mengen an Additiven in Deutschland, Europa und weltweit im Jahr 2015**

Die Abschätzung basiert auf Marktzahlen von Accuray Research, einem typischen Dollarkurs und selbst recherchierten durchschnittlichen Additivpreisen

Additivklasse	Abgesetzte Menge in 2015		
	Weltweit [tausend t]	Europa [tausend t]	Deutschland [tausend t]
Stabilisatoren / Antioxidantien (AO)	197.708	10.148	2.294
Markier- und Farbstoffe	150.360	3.233	757
Cetanzahlverbesserer	32.240	11.110	2.604
Odorierungsmittel	n.a.	n.a.	n.a.
Leitfähigkeitsverbesserer	196.710	884	181
Oktanzahlverbesserer	343.952	293	60
Schmierfähigkeitsverbesserer	26.659	3.535	807
Fließverbesserer (MDFI+WASA)	318.543	2.834	651
Biozide	76.285	3.187	724
Reibungsmindernde Additive (Friction modifier)	n.a.	n.a.	n.a.
Buntmetallschutz	339.482	337	69
Korrosionsschutz	116.610	6.508	1.334
Demulgatoren	119.881	3.702	847
Schaumminderer	171.885	3.396	771
Detergentien/ Deposit Control Additives	174.285	2.262	514

Quelle: [Accur. 18]

Die Studie enthält hierbei die Marktzahlen der Jahre 2014 und 2015. Für 2016 werden vorläufige Marktzahlen abgeschätzt. Es scheint, dass aus der Marktentwicklung in dieser Zeit ein jährliches Wachstum abgeschätzt wird, mit dem ein Ausblick auf die Jahre 2020 und 2025 generiert wird. Trends wie Elektromobilität werden zwar aufgeführt, der Grad, in dem diese Einflüsse berücksichtigt werden, ist jedoch ungenannt und unklar.

Obschon die Methodik, mit der der Ausblick auf die Jahre 2020 und 2025 generiert wird, Raum für Diskussion lässt, ist alleine die Zahl und Zusammenstellung und Detaillierung der Marktzahlen für die Jahre 2014 und 2015 beeindruckend und soweit verlässlich, von großem Wert für unterschiedliche Betrachtungen und Einschätzungen.

Es stellt sich trotzdem auch die Frage, wie die Autoren der Studie die entsprechenden Zahlen, die durchaus einen vertieften Einblick in die Marktaufteilung und in den Wettbewerb ermöglichen, erlangt haben. Insbesondere eigenen Anfragen in dieser Sache waren bei der hier erstellten Studie auf dem deutschen Markt mit Verweis auf Wettbewerb und Kartellrecht sehr verhalten beantwortet worden.

Die hier zitierte Studie enthält ein kurzes Kapitel, in dem die Methodologie dargelegt wird. Die Autoren unterscheiden dabei in primäre und sekundäre Untersuchungen. Als sekundäre Untersuchung wird die Recherche und Datensammlung aus „authentifizierten öffentlichen und bezahlten Quellen, Regierungswebsites, Jahresberichte von Firmen, Artikeln, Pressemitteilungen, Whiptepapers, und Forschungsberichte anerkannter Industrieexperten“ genannt [Accur. 18]. In der „primären Untersuchung“ werden Daten von beteiligten Industrieexperten und Beratern sowohl auf der Anbieter- als auch auf der Kundenseite gesammelt und validiert [Accur. 18].

Es werden also keine verifizierbaren Quellen genannt, was einerseits nachvollziehbar ist, da das Aufspüren und Zusammentragen solcher Quellen das primäre und alleinstellende Knowhow der Studie darstellt. Andererseits ist eine nachträgliche Verifikation der Zahlen dadurch nicht mit vollständiger Sicherheit durchführbar, wenngleich die Größenordnungen und Verteilungen den Autoren des vorliegenden Berichtes realistisch erscheinen.

## 3 After-Sales-Markt

### 3.1 Übersicht über die am After-Sales-Markt angebotenen Kraftstoffadditive

Im After-Sales-Markt mit dem Endkunden sind im Gegensatz zum gewerblichen Handel zusätzliche Anforderungen zu erfüllen. Diese, sich aus dem Chemikaliengesetz ergebenden Inverkehrbringungs Vorschriften schränken den Handel mit besonders gesundheitsgefährdenden Chemikalien ein.

#### Inverkehrbringungsbeschränkungen

Aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sind Kraftstoffadditive einzeln oder im Gemisch betrachtet oft für den Menschen und die Umwelt als „gefährliche Stoffe bzw. Gemische“ und/oder „Gefahrstoffe“ eingestuft und gekennzeichnet. Sowohl die europäische Union als auch die Bundesrepublik Deutschland haben Gesetze erlassen, die vor gefährlichen Stoffen schützen sollen. In der EU ist das die REACH-Verordnung (REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) mit ihren Anhängen sowie die „CLP-Verordnung“ (CLP - Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures). In der Bundesrepublik Deutschland werden diese ergänzt durch das Chemikaliengesetz (ChemG) und diverse Verordnungen, wie z. B. die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) oder die Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV).

Vor dem Inverkehrbringen von gefährlichen Stoffen / Gemischen ist zu prüfen, welche europäischen / nationalen Regelungen erfüllt werden müssen. Besonders folgende Stoffe / Gemische, die auch in Kraftstoffen zum Einsatz kommen können, unterliegen Inverkehrbringungsbeschränkungen:

- ▶ toxisch wirkende Stoffe  
(CLP Kennzeichnung => Piktogramm GHS06 / Totenkopf mit gekreuzten Knochen)
- ▶ mutagen, kanzerogen, reproduktionstoxisch wirkende Stoffe  
(CLP Kennzeichnung => Piktogramm GHS08 / Gesundheitsgefahr, Signalwort Gefahr und einem Gefahrenhinweis H340, H350, H350i, H360, H360F, H360D, H360FD, H360Fd, H360Df, H370 oder H372)
- ▶ brandfördernde Stoffe  
(CLP Kennzeichnung => Piktogramm GHS03 / Flame über einen Kreis)
- ▶ entzündbare Stoffe  
(CLP Kennzeichnung => Piktogramm GHS02 / Flame und einem Gefahrenhinweis H224, H241, H242)

Nachfolgend werden zwei Beispiele genannt, die exemplarisch die Besonderheiten/Beschränkungen beim Vertrieb an den Endkunden aufzeigen.

#### 1. Buntmetallschutz: Metalldeaktivator / Besonderheiten

**Wirkstoff:**  $\alpha,\alpha'$ -propylenedinitrildi-o-cresol; Cas. Nr. 94-91-7

CLP Einstufung / Marktanforderungen in der BRD:

verschärfte CLP Einstufung, unterliegt ChemVerbotsV (BRD)

- ▶ Abgabe an Endverbraucher nur bei Vorhandensein eines Sachkundenachweises erlaubt.

## 2. Biozid „MBO“ / Besonderheiten

**Wirkstoff:** 3,3'-methylenebis[5-methyloxazolidine]; Cas. Nr. 66204-44-2

CLP Einstufung / Marktanforderungen in der BRD:

verschärfte CLP Einstufung, unterliegt REACH (EU) sowie ChemVerbotsV (BRD)

- ▶ Abgabeverbot an die breite Öffentlichkeit (gemäß REACH Anhang XVII, Eintrag 28 + REACH Anhang VI)
- ▶ Wegfall dieses Wirkstoffes z. B. für den privaten Sportbootbereich

Diese Beispiele legen dar, dass ein After-Sales-Vertrieb besonders gesundheitsgefährdender Produkte an die breite Öffentlichkeit nur noch erschwert oder gar nicht mehr gesetzeskonform zulässig ist, sobald das Gefahrenpotenzial einen für die Öffentlichkeit noch zumutbaren Gefährdungs-Schwellenwert übersteigt.

Auch wenn ein gefährlicher Stoff oder ein Gemisch nicht einem Vertriebsverbot an den Endkunden unterliegen, so kann er bzw. es unter gegebenen Umständen auch nur durch Erfüllung höherer, gesetzlicher Auflagen an den Endkunden abgegeben werden. Das bedeutet u.a., dass ein Händler eine sachkundige Person zwingend beschäftigen muss, die unter den Vorgaben der ChemVerbotsV derartig gefährliche Stoffe / Gemische an den Endkunden abgeben darf. Nicht jeder Händler in der Bundesrepublik Deutschland wird diese Anforderungen erfüllen können bzw. wollen, sodass er solche gefährlichen Stoffe / Gemische aus seinem Produktportfolio nehmen wird.

Damit sind die genannten gefährlichen Wirkstoffe nur noch schwer - oder gar nicht mehr - für den privaten Endkunden verfügbar. Auch wenn die chemische Industrie an Weiterentwicklungen der Wirkstoffe arbeitet, wird es zukünftig durch die immer schärfer werdenden Inverkehrbringungsbeschränkungen ein beschränktes Wirkstoff-Portfolio für die breite Öffentlichkeit zur Problemlösung im Kraftstoffbereich geben.

Neben den rechtlichen Einschränkungen werden bei der Formulierung von After-Sales-Additiven im Wesentlichen und weit überwiegend dieselben Wirkstoffgruppen mit ähnlichen, von den Wirkstoffherstellern empfohlenen, Konzentrationen verwendet, die auch in der Mineralölindustrie zur Herstellung von Premium-Kraftstoffen Anwendung finden. Durch diese Maßnahme wird sichergestellt, dass potenziell negative Auswirkungen auf das Motorsystem ausgeschlossen werden können.

Die Fahrzeughersteller empfehlen im Rahmen der Betriebsanweisungen im Allgemeinen die Verwendung sogenannter „Marken“- oder „Premium“-Kraftstoffe, um den dauerhaft störungsfreien Betrieb der Fahrzeuge zu gewährleisten. Häufig werden entsprechend Additive unter Eigenmarke angeboten, um dem Kunden bzw. der Fachwerkstatt bei Zweifeln ein zusätzliches Hilfsmittel zur Sicherstellung der Kraftstoffqualität zu gewährleisten (z. B. Opel [Opel 20]; Mercedes [Merced. 18]). In der Regel ist die Zusammensetzung solcher Additive weitgehend identisch mit den Formulierungen, wie sie seitens der Mineralölindustrie zur Herstellung der Premiumqualitäten verwendet werden. Von der Verwendung frei verfügbarer Additive aus dem Markt wird von den Automobilherstellern üblicherweise abgeraten, was oft bei Zuwiderhandlung mit dem Verlust von Garantieansprüchen untermauert wird.

Von dieser grundsätzlichen Strategie wird in Ausnahmefällen allerdings auch aus unterschiedlichen Gründen abgewichen. Beispiele sind:

1. Produkte, die in Werkstätten zur Reinigung der Motorensysteme eingesetzt werden, können mitunter in stark erhöhten Konzentrationen angewendet werden. Hierdurch kann eine sehr kurzfristige Reinigung des Kraftstoffsystems oder auch eines Partikelfiltersystems erreicht werden. Aufgrund der begrenzten Applikationsdauer kann eine Motorölverdünnung und/oder Katalysatorschädigung, wie sie bei Anwendung in dauerhaft erhöhter Konzentration eintreten könnte, vermieden werden.
2. Funktionsspezifisch angewendete Produkte, die aufgrund der gesetzlichen oder normativen Beschränkung dem Kraftstoff direkt nicht zugegeben werden dürfen, aber auf Empfehlung oder Anweisung der Automobilindustrie zur Optimierung motorsystemspezifischer Vorgänge zugegeben werden sollen. Diese Produkte sind z. B. katalytisch wirkende oder verschleißschützende metallorganische Verbindungen. Aufgrund ihrer aschebildenden Eigenschaft werden sie nicht zur Herstellung von Premium-Kraftstoff-Qualitäten verwendet.
3. Produkte, die in Sonderanwendungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Saisonfahrzeuge (Land- und Forstwirtschaft; Gartenpflege, Feuerwehr, THW) oder Additive für Oldtimer, die Veränderungen der Motoren und Kraftstoffqualitäten oder auch den spezifischen Nutzungsbedingungen Rechnung tragen.
4. Kritische Produkte, deren Herkunft, Eigenschaften und Wirkungen (bzw. Nebenwirkungen) bewusst oder aus Mangel an technischem Verständnis verschwiegen oder verschleiert werden. Diese Produkte treten im Markt in regional und zeitlich begrenztem Umfang, aber regelmäßig wiederkehrend auf. Hierzu zählen in gewisser Weise auch Produkte, die zwar (zumindest vorgeblich) funktionierende Mechanismen anwenden, hierdurch aber unrealistische technische Auswirkungen versprechen. Ein Beispiel sind hier Additive, die hohe Verbrauchseinsparungen durch Reibungsminderung versprechen. Eine Reibungsminderung durch Verbesserung der Schmierfähigkeit ist nachvollziehbar, allerdings werden, thermodynamisch betrachtet, zum Teil unrealistisch hohe Verbrauchseinsparungen als Folge versprochen.

Neben den genannten Gruppen werden auch die seitens der Mineralölindustrie als Premium-Additive eingesetzten Produkte im After-Sales-Markt angeboten. Diese unterscheiden sich in der Zusammensetzung im Wesentlichen nicht von den im Pre-Sales-Markt üblichen, in Kapitel 2 vorgestellten Produkten. Sie werden im Weiteren nicht noch einmal behandelt.

## **3.2 Wirkungsweise der After-Sales-Additive**

### **3.2.1 Werkstattprodukte**

Neben einer Vielzahl von Reinigern, Oberflächenveredlern und Spüllösungen werden in Werkstätten zunehmend auch Kraftstoffzusätze verwendet, die die Funktion haben, das Kraftstoffsystem und den Brennraum von möglichen Ablagerungen zu reinigen. Hierzu wird dem Kraftstoff ein entsprechend konfiguriertes Detergent bzw. „Deposit Control Additiv“ in erhöhter Konzentration zugegeben, so dass hiermit möglichst ein „One-Tank-Cleanup“-Effekt erzielt wird. Das bedeutet, dass im Rahmen des Verbrauchs einer einzelnen Tankfüllung das gesamte Kraftstoffsystem und der Motor vollständig gereinigt werden. Bei den Inhaltstoffen handelt es sich in der Regel um die identischen Wirkstoffgruppen, wie sie unter Kapitel 2.4.1.15 „Detergentien / Deposit Control Additives (DCAs)“ vorgestellt wurden.

### **3.2.2 Funktionsspezifisch angewendete Produkte**

Bei den funktionsspezifisch eingesetzten Additiven lassen sich zwei Hauptanwendungsgebiete voneinander unterscheiden:

- ▶ verschleißschützende Additive zur Stabilisierung der Ventil-Ventilsitz-Paarung
- ▶ katalytisch wirkende Additive zur Reinigung von Rußfiltern bei verminderten Filtertemperaturen sowohl im permanenten als auch im temporären Einsatz

### 3.2.2.1 Ventilschutzadditive

Ventilschutzadditive wurden parallel zum „Phase-Out“ von Tetraethyl-Blei eingeführt, welches beim Benzinmotor neben der oktansteigernden Wirkung auch einen exzellenten Schutz vor Verschleiß der Ventil-Ventilsitz-Paarung gewährleistete. Die mit „Bleifreiem Benzin“ betriebenen älteren Motoren konnten ohne diesen Zusatz nur noch wenige 10.000 Kilometer betrieben werden, bis die Ventil-Ventilsitzpaarung verschlissen war.

Abhilfe leisteten (und leisten auch heute noch) Alkaliseifen (Natrium oder Kalium), die sich ähnlich wie Blei im Verbrennungsraum zersetzen und durch Ablagerung der dadurch freigesetzten Metalloxide auf der Schließfläche zwischen Ventil und Ventilsitz einen Verschleiß praktisch vollständig verhindern können.

Mit dem weitgehenden Ausscheiden der alten Motoren aus dem europäischen Fahrzeugbestand nahm auch die Verwendung dieser sogenannten „Ventilschutzadditive“ immer mehr ab. Allerdings mündete dieser Prozess in einer Wiederbelebung, als zunehmend benzinbetriebene Fahrzeuge auf Autogas-Betrieb umgerüstet wurden.

Heute beträgt die Zahl der zugelassenen mit Autogas betriebenen Kraftfahrzeuge in Deutschland ca. 400.000 Fahrzeuge [KBA 20]. Dieser vergleichsweise kleine Marktanteil rechtfertigt in der Regel keine Produktion entsprechend ausgerüsteter Fahrzeuge in Serienproduktion, so dass Anbieter von LPG-Fahrzeugen auf akkreditierte Umrüster von Benzin- auf LPG-Betrieb zurückgreifen. Die für den Benzinbetrieb entwickelten Motoren besitzen allerdings nicht immer auch für den LPG-Betrieb geeignete Ventil-Ventilsitzpaarungen, sodass auch in diesen Fällen bei der Umrüstung eine Dosieranlage zur Zudosierung eines Ventilschutzadditives eingebaut wird. Der Einsatz solcher Additive ist heute bei solchen Motoren üblich [Müller 13a; Müller 13b; Müller 14].

#### **Emissionsrelevanz:**

Die funktional wirkenden Additive zersetzen sich im Brennraum und bilden per Definition Aschen, die die oben beschriebenen Wirkungen im Abgassystem ausüben. Ihre Auswirkungen auf die Emissionsfracht muss insofern näher betrachtet werden.

Die bei Benzinmotoren zum Ventilschutz eingesetzten Natrium- und Kalium-Oxide verbleiben einerseits als Schutzschicht zwischen Ventil und Ventilsitz und tragen dabei zur verbesserten Dichtigkeit des Motorraums bei. Nicht abgelagerte Alkalioxide allerdings werden bei Benzinfahrzeugen in den meisten Fällen noch nicht durch einen Partikelfilter zurückgehalten. Sie verlassen das Abgassystem gemeinsam mit den feuchten Abgasen. Ausnahme bilden hier DI-Motoren der neuesten Generation, die z.T. ähnlich den Dieselmotoren mit einem Otto-Partikelfilter (OPF) ausgerüstet sind. Eine schädliche Beeinträchtigung des herkömmlichen Abgasreinigungssystems (ohne OPF) konnte in Kurz- und Langzeittests ausgeschlossen werden [Müller 13b]. Nach Passage des Katalysators werden die Reaktionsprodukte des Additivs gemeinsam mit dem feuchten Abgas ausgetragen.

Kaliumoxid und Natriumoxid sind hygroskopisch, also in Wasser sehr leicht löslich und zersetzen sich dort spontan zu Kali- bzw. Natronlauge. Es ist insofern von einer Absorption in der Abgas- und Luftfeuchtigkeit mit anschließender Auflösung in der absorbierenden Wasserphase auszugehen. Aus der Abgasmassenbilanz ergibt sich die Bildung einer stark verdünnten, basi-

schen Lösung, die aufgrund der (in Wasser sauren) zusätzlichen SO<sub>2</sub>-Schadstofffracht, die aus dem Kraftstoff-Schwefel durch die Bildung von wassergelöstem Alkalisulfit stammt, kompensiert wird.

### 3.2.2.2 Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren

Bei diesen Additiven handelt es sich um im Kraftstoff gelöste, redoxkatalytisch aktive Metallverbindungen (sog. „Fuel Borne Catalysts FBC“) die in der Lage sind, Ruß bei weit geringeren Temperaturen zu oxidieren, als es ohne Anwesenheit dieser Metallverbindungen möglich wäre. Solche metallorganischen Verbindungen wurden bereits ab den 80er Jahren parallel zu der damals beginnenden Diesel-Partikelfilterentwicklung konzipiert. Sie werden an dieser Stelle den After-Sales-Additiven zugeordnet, obwohl sie sich durchaus auch bei OEM-Abgasnachbehandlungskonzepten in Serienfahrzeugen im Einsatz befinden können.

Die Beimischung des FBCs kann durch separate manuelle Zugabe zum Kraftstoff beim Tankvorgang selbst, durch Vorkonditionierung in der Kraftstoffbevorratung oder auch durch aktive Dosiersysteme, die sich am aktuellen Kraftstoffverbrauch oder an der getankten Füllmenge orientieren (meist Serieneinsatz), erfolgen. Die vom Hersteller vorgegebene Konzentration (in der Regel in der Größenordnung 10 bis 20 mg/kg im Serieneinsatz) kann dabei insbesondere bei erstgenanntem Verfahren von Fall zu Fall sehr unterschiedlich sein.

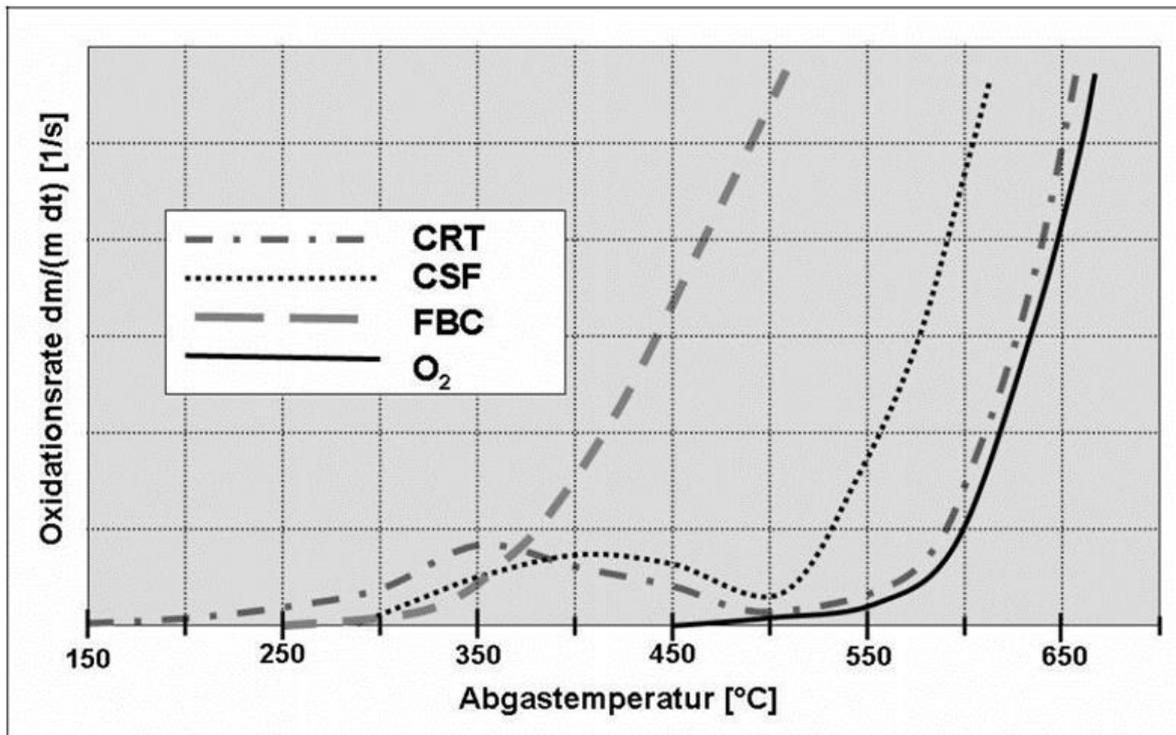
Verstärkte Anwendung fanden die FBCs im PKW-Sektor erstmals mit dem serienmäßigen Einbau von Partikelfiltern in den Fahrzeugen des französischen Herstellers PSA Anfang der 2000er Jahre. Die meisten anderen Fahrzeughersteller am europäischen Markt verzichteten bei der Einführung ihrer Partikelfiltertechnik auf die Kraftstoffadditivierung mit FBC und behielten dies bis heute bei. Als Hauptgrund dafür sind das durch die Anwendung erhöhte Ascheaufkommen im Abgas, die dadurch verkürzten Wartungsintervalle oder daraus abzuleitende größere Dimensionierung der eingesetzten Partikelfiltertechnik zu nennen.

Ein weiterer Hauptanwendungsbereich der FBCs entstand durch die Nachrüstung von Partikelfiltersystemen im Off-Road Bereich (speziell Baumaschinensektor), die in den 90er Jahren einsetzte. Anders als bei der serienmäßig applizierten Abgasnachbehandlung der heutigen Motorgenerationen bedurfte es damals oftmals noch der oxidationsunterstützenden Wirkung der Additive, um die eingesetzte Filtertechnik, die unabhängig von der Motorapplikation funktionieren musste, zuverlässig von Ruß zu regenerieren.

In beiden genannten Fällen, aber auch vereinzelt bei Neufahrzeugen, befinden sich FBCs heute noch im Einsatz.

Ein Hauptvorteil der katalytisch wirkenden Additive (FBCs) ist die drastische Reduzierung der Ruß-Oxidationstemperatur auf kleiner 450°C. Rußabbrand-Temperaturen auf Basis einer reinen Sauerstoffoxidation (also ohne FBC) liegen dagegen 100-150°C darüber. Abbildung 13 veranschaulicht beispielhaft die Wirksamkeit unterschiedlicher Regenerationsstrategien mit und ohne Einsatz von FBC.

Abbildung 13: Regenerationsstrategien für Partikelfiltersysteme



Quelle: [Zikori. 05]

Die Regeneration mit FBC additiviertem Kraftstoff setzt demnach im Gegensatz zur Regeneration mittels CRT®-Effekt (katalytische Rußoxidation mittels  $\text{NO}_2$  bereits ab ca. 200 $^{\circ}\text{C}$ , was eine massive  $\text{NO}_2$ -Anhebung mittels DOC voraussetzt) oder auch der Regeneration mit katalytischen DPF-Beschichtungen (CSF), die gleichfalls auf einer  $\text{NO}_2$ -Anhebung aufbauen, deutlich früher ein. Die Oxidation des Rußes mit reinem Sauerstoff, die erst ab Temperaturen von 550 bis 600 $^{\circ}\text{C}$  sicher möglich ist, bedarf des größten Energieaufwands. Unter Stadtfahrtbedingungen mit durchweg sehr geringen Abgastemperaturen ist diese Regenerationsart kaum noch möglich. Gemäß Abbildung 13 nimmt die Oxidationsrate des Rußes mit FBC-Additiv bereits ab 350 $^{\circ}\text{C}$  Abgastemperatur deutlich zu [Zikori. 05]. Das bedeutet, dass die passive Filterregeneration, die mit  $\text{NO}_2$  als Rußoxidationsmittel ab einer bestimmten Temperatur permanent und selbständig abläuft, mit Einsatz eines FBC einen effektiveren Rußabbrand erzeugt.

Der Wirkmechanismus der FBC in der motorischen Verbrennung ist dahingehend zu verstehen, dass sich durch deren Anwesenheit die Ruß-Keimbildung reduziert und sich auch die Morphologie des entstehenden Rußes verändert. Dies gelingt mit dem Einsatz von Metallen mit geringem Ionisationspotenzial, wie es bspw. bei Alkali- und Erdalkalimetallen vorliegt. Die FBC-Additive beinhalten meist Komponenten auf Basis von Eisen, Cer, Zink, Kalium und Cobalt. Die Additive selbst sind in Beimischung zum Kraftstoff chemisch stabil und verändern die physikalisch-chemischen Betriebseigenschaften des Kraftstoffs nicht. In der Praxis werden vor allem Eisen, Cer, und Cer-Eisen Additive in Form von Oxiden, Ferrocenderivaten und anderen Verbindungen eingesetzt [Stepien 15]. Eisen als Metall der Übergangsgruppe beeinflusst die Rußoxidationsrate dabei in besonderem Maße und wird deshalb in der aktuellen Weiterentwicklung der FBC-Additiven bevorzugt eingesetzt. Die neuesten Generationen von FBCs auf Eisenbasis sind bereits bei sehr geringen Zudosierungen (<10 mg/kg) wirksam. Damit wird dem Bemühen um Begrenzung des Veraschungsverhaltens Rechnung getragen. Bereits 7mg/kg eisenbasiertes Additiv brachten in durchgeführten Untersuchungen eine schnelle und vollständige Filterregeneration.

Durch die verringerte, additivbasierte Aschebildung wurde ein DPF-Wartungsintervall von 250.000km erreicht [Rocher 05].

Das Herabsetzen der Ruß-Oxidationstemperatur macht sich darüber hinaus auch bei der Anwendung von Maßnahmen der aktiven Partikelfilterregeneration, wie sie mittels motorischer Nacheinspritzung bei PKW-Anwendungen zum Einsatz kommt, positiv bemerkbar. Die während der aktiven Filterregeneration benötigten Nacheinspritzzeiten, die zur Anhebung der Abgastemperatur notwendig sind, können verkürzt werden. Dies führt zu Kraftstoffeinsparungen und längeren Regenerationsintervallen [Harlé 12].

#### **Emissionsrelevanz:**

Obwohl der Grund für den Einsatz von FBC in der Beeinflussung der Regenerationsbedingungen liegt, wird in einer Reihe von Veröffentlichungen auch über einen Einfluss auf das Emissionsverhalten des Motors berichtet. Als markant sind dabei die tendenzielle Absenkung der Partikelrohmission hinsichtlich Partikelmasse (PM), aber auch eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikelgrößen, wie sie zumindest in einzelnen Lastzuständen des Motors detektiert worden ist, zu nennen [Mayer 06].

Eine Absenkung der Partikelmasse ist hinsichtlich der Emissionsrelevanz ein positiver Effekt, da dadurch bei geringerem Druckverlustanstieg direkt und bei geringerer Regenerationserfordernis indirekt der Kraftstoffverbrauch und damit auch die CO<sub>2</sub>-Emission abgesenkt werden kann.

Die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu sehr kleinen Partikeln ist in Sachen Gesundheitsgefährdung als negativ zu werten, da dies mit einer höheren Lungengängigkeit (alveolengängig) der als krebserregend eingestuften ultrafeinen Partikel (UFP oder PM<sub>0,1</sub>) in Verbindung gebracht wird.

Diese Einschätzung relativiert sich für Fahrzeuge mit einem Partikelfiltersysteme nach Stand der Technik (Vollstromfilter), da diese durch Partikelabscheideraten > 99 % diese Veränderung nicht emissionsrelevant werden lassen.

Bei Einsatz eines FBC kann, bedingt durch die Absenkung der Regenerationstemperatur, der Wirkungsgrad von passiven Regenerationsmaßnahmen, wie sie heute einsetzfallübergreifend (PKW, Nfz, Off-Road usw.) eingesetzt werden, angehoben werden. Die eher beginnende und auch die schneller verlaufende Rußoxidation sorgen in der Bilanz für ein niedrigeres Abgasgegendruckniveau. Dies ist wiederum gleichbedeutend mit einer Kraftstoffverbrauchs- und CO<sub>2</sub>-Emissions-Absenkung. Ebenso führt die deutliche Verlängerung der Regenerationszyklen bei Einsatz von aktiven Regenerationsmaßnahmen zur Einsparung von Kraftstoff und CO<sub>2</sub>. Darüber hinaus spielt die Ölverdünnung bei der motorische Nacheinspritzung (Regenerationsmaßnahme für Partikelfiltersysteme), wie sie beim PKW-Motor bevorzugt Einsatz findet, eine große Rolle. Die Absenkung der Kraftstoffnacheinspritzmenge und -dauer führt direkt zur Verringerung des Kraftstoffeintrages in das Schmieröl des Motors. Die dadurch erzielbaren verlängerten Ölwechselfristen sind wiederum mit einer Kostenabsenkung verbunden. Ein verringerter Verbrauch an Ressourcen schlägt sich dann unter Betrachtung der Gesamtenergiebilanz auch emissionsrelevant nieder.

In Summe gibt es emissionsrelevant also Pro und Contra in Bezug auf den Einsatz von FBC in Form kraftstoffgelöster Verbrennungskatalysatoren.

### **3.2.3 Produkte für Sonderanwendungen**

Bei saisonal eingesetzten Motoren und Maschinen macht sich insbesondere die mangelnde Lagerstabilität von Kraftstoffen bemerkbar, die zu Ausfällungen im Kraftstoffsystem, zu Verklebungen oder zur Bildung aggressiver Säuren führen kann. Während der mittlere Verbrauch der

bereitgestellten Kraftstoffe mit etwa 6 Wochen nach Betankung abgeschätzt werden kann, werden in spezifischen Anwendungen im Feld Lagerzeiten für Kraftstoffe von bis zu mehreren Jahren erzielt. Um die Verwendbarkeit der Kraftstoffe auch nach langer Lagerdauer gewährleisten zu können, verwendet man Stabilisatorpakete, die sich im Wesentlichen aus einer Kombination der in Kapitel 2.4.1.1 vorgestellten Stabilisatoren bzw. Antioxidantien zusammensetzen. Zum Schutz des Kraftstoffsystems werden meist auch Buntmetallschutz- und Korrosionsschutz-Wirkstoffe zugegeben.

Ein Beispiel für einen solchen Einsatz bietet der Kraftstoffvorrat in Notstromaggregaten. Hier finden sich sehr lange Lagerzeiten des Kraftstoffes, da bereits geringer Kraftstoffverbrauch aus Kurzzeiteinsätzen (z. B. Wartung, Funktionstests) zeitnah ausgeglichen wird, um die dem Tankvolumen entsprechende Überbrückungszeit bei Stromausfall immer sicherzustellen. Hierdurch findet oft über Jahre hinweg praktisch kein kompletter Austausch des Kraftstoffes statt. Steuerrechtlich darf darüber hinaus in solchen Fällen Heizöl statt Diesel eingesetzt werden, bei dem jedoch ohne weitere Analysen im Einzelfall nicht sichergestellt ist, dass die Cetanzahl für den motorischen Einsatz ausreichend hoch ist. Deshalb wird hier fallweise zusätzlich noch Cetanzahlverbesserer zugegeben.

In einem weiteren praktischen Beispiel, nämlich der Sportschiffahrt, kommt erschwerend hinzu, dass es aufgrund der in der Regel langen Lagerzeit der Kraftstoffe und bei praktisch immer 100 % Luftfeuchtigkeit zu Biobefall im Kraftstoffsystem kommen kann. Deshalb findet man hier das Haupteinsatzgebiet von zusätzlich zugegebenen Bioziden.

Hinsichtlich der Emissionsrelevanz der verschiedenen Wirkkomponenten sei auf die Betrachtungen in Kapitel 2.4.1 verwiesen.

### **3.2.4 Produkte von unklarer oder unbelegter Wirkung, Produkte mit potenziell unerwünschten Effekten sowie bekannter Fehleinsatz von Additiven**

Für den nichtprofessionellen Motorsportbereich werden trotz erheblicher Vorbehalte seitens der Automobilindustrie auch heute noch vereinzelt MMT-haltige Oktanzahlverbesserer angeboten. Ein absolutes Verbot von MMT war bisher in Europa nicht durchsetzbar, allerdings wurde der zulässige MMT-Gehalt in der DIN EN 228 auf ein praktisch wirkungsloses Niveau von 2 mg/kg begrenzt (siehe auch Kapitel 2.4.1.6). Angesichts der insbesondere in Deutschland und in Europa recht hohen Oktanzahl-Qualitäten muss eine solche Additivierung als wenig sinnvoll betrachtet werden. Vereinzelt weisen auch die Anbieter auf eine eingeschränkte Eignung für den Straßenbetrieb hin<sup>7</sup>.

Während die Verwendung von MMT als kritisch für die Abgasbehandlungssysteme oder für Umwelt und Gesundheit beurteilt werden, gibt es eine andere Gruppe von Zusätzen, bei denen neben Verbraucherreferenzen nur wenig Informationen vorliegen, für deren Wirkung allerdings umfangreiche Vorteile versprochen werden. Eine dominante Gruppe dieser Additive lässt sich unter dem Begriff „Enzymadditive“ zusammenfassen.

Bei solchen Additiven wird beispielhaft geworben mit:

- ▶ Einer rein biologischen Technologie
- ▶ Vollständiger Entfernung von Schlamm aus Tank und System

---

<sup>7</sup> Siehe Sicherheitsdatenblätter von Produkten, die auf MMT basieren, z. B. von Liqui Moly ([https://sichdatonline.chemical-check.de/Dokumente/566/88742\\_0003\\_18-08-2020\\_DE.pdf](https://sichdatonline.chemical-check.de/Dokumente/566/88742_0003_18-08-2020_DE.pdf)) oder Wynn's (<https://www.wynns.de/wp-content/uploads/sites/8/2017/01/W43863-Octan-10-Power-Booster-E04.00-DE.pdf>)

- ▶ Abbau des biologischen Befalls
- ▶ Säuberung der Verbrennung und Stärkung der Durchzugskraft
- ▶ Ersparnis um bis zu 15 %

Es handele sich bei den Produkten vorgeblich weder um Chemie noch um ein Additiv.

Enzyme sind in biologischen Systemen hochaktive Katalysatoren. Die optimale Temperatur für ihre Wirksamkeit liegt bei 30 - 40 °C, was sie zu einem Hilfsstoff in der Waschmittelindustrie gemacht hat. Die gegenüber Verschmutzung empfindlichsten Bereiche im Motor sind allerdings mit Spaltbreiten von 2-3 µm und bis zu 150 °C Kraftstofftemperaturen die Injektoren. Es ist insofern unwahrscheinlich, dass eine derartige Kraftstoffzugabe nach Eintritt in den Injektor noch eine Enzymwirkung entfalten kann.

In unabhängigen Motorentests an durch derartige Reinigung optimierten Motoren sind bisher Verbesserungen des Kraftstoffverbrauchs von max. 3 % nachgewiesen worden. Umworbene Wirkungsgradsteigerungen von bis zu 15 % liegen insofern ebenfalls außerhalb der technisch bekannten Möglichkeiten in modernen Verbrennungsmotoren jeglicher Bauart.

Folgerichtig kam das Landgericht Karlsruhe in einem Urteil vom 27.01.2015 (LG Karlsruhe; AZ 13 O 44/14 KfH I) zu dem Urteil, die Werbung mit den Aussagen:

- a) (Das Produkt) „...ist ein biologischer Enzymzusatz, welcher universell in allen fossilen Kraftstoffen, sowie Biokraftstoffen (Benzin, Super, Diesel, E10 etc.) funktioniert.“

und/oder

- b) „das Ergebnis ist somit ein sehr sauberer Kraftstoff, der ansprechend besser verbrennt, dadurch wird zwischen 6 % und 15 % Kraftstoff eingespart und erheblich weniger Schadstoff in die Umwelt abgegeben“

und/oder

- c) „Sie bewirken eine bedeutende Reduktion der Schadstoffemissionen und verringern den Kraftstoffverbrauch deutlich!“

sei zu unterlassen [Wettbe. 15].

Neben den genannten Enzymadditiven tauchen Additive mit ähnlichen Aussagen in zeitlich versetzten Wellen immer wieder im Markt auf. Die zugesprochenen Vorteile führen mitunter zu überregionaler Resonanz, allerdings ist ihre mengenmäßige Verbreitung im Kraftstoffmarkt als vernachlässigbar zu betrachten. Zudem ist zu erwarten, dass sie nicht eine schädliche Wirkung, sondern eher gar keine signifikante Wirkung haben. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit deshalb nicht weiter betrachtet.

### 3.3 Verkaufszahlen

Eine Einschätzung der Verkaufszahlen im After-Sales-Markt im Sinne der in den Verkehr gebrachten Menge ist aus mehreren Gründen schwierig. Allerdings ist nachvollziehbar, dass die entsprechenden Mengen deutlich geringer sind als die im Rahmen des Pre-Sales-Markt in den Verkehr gebrachten.

Im Pre-Sales-Markt gibt es eine vergleichsweise überschaubare Zahl von Lieferanten (Additivproduzenten und Additivformulierbarer) die eine vergleichsweise überschaubare Zahl von Kunden (Mineralölkonzern bzw. Tankstellenketten) beliefern. Demgegenüber gibt es im After-Sales-Bereich neben den Produkten, die zwischen diesen klassischen Lieferanten und Kunden

gehandelt und in den Verkehr gebracht werden (Additivfläschchen an Tankstellen und in Werkstätten) noch einen sehr unüberschaubaren Markt insbesondere im Online Direktvertrieb. Die Suchbegriffe „Additiv kaufen“ liefern auf der Suchmaschine Google ca. 2,3 mio. Treffer. Neben den Schwierigkeiten, sämtliche potenziellen Anbieter zu kontaktieren, stellt sich die Frage, ob so verlässliche Zahlen überhaupt erhoben werden können.

Andererseits ist zu bemerken, dass die Herstellung der entsprechenden Chemikalien nicht von Kleinanbietern im privaten Umfeld erfolgen kann. Abgesehen von einer, auf die Gesamtmenge an Additiven bezogen, vernachlässigbaren Menge dürften es also Chemikalien sein, die entweder direkt oder indirekt von den Additivherstellern bezogen wurden. Insofern handelt es sich bei der in den Verkehr/ in die Umwelt eingebrachten Menge überwiegend um eine Teilmenge der in Kapitel 2.6 dargestellten Mengen.

Eine Angabe von exakten Mengen ist insofern nicht möglich.

## 4 Abgasmessungen

### 4.1 Auswahl von relevanten Additiven und Definition der Prüfprozedur

Innerhalb der Literaturrecherche konnten keine einzelnen Additivkandidaten identifiziert werden, bei denen ein messbarer Einfluss bereits in einem Kurzversuch am Motorenprüfstand eindeutig zu identifizieren gewesen wäre. Dies betrifft sowohl potenziell positive als auch potenziell negative Effekte. Bezüglich der negativen Effekte ist zu erwarten, dass die geringen Additivkonzentrationen dazu führen, dass die potenzielle Emissionsbeeinflussung im Vergleich zu den Emissionen der eigentlichen Verbrennung sehr gering ist. Die meisten Additive werden während der Verbrennung vollständig umgesetzt. Es sind daher im Wesentlichen zusätzliche Stickoxidemissionen mit Ursprung aus stickstoffhaltigen Wirkstoffen zu bilanzieren. Der Einsatz aschebildender Additive oder Halogene ist ohnehin nicht zulässig.

Im After-Sales-Markt sind mehrere Additive bekannt, die chemisch und technisch nicht nachvollziehbare positive Wirkungen propagieren. Hier gibt es einige Kandidaten, die unrealistisch hohe Stickoxidreduktionen oder Vorteile hinsichtlich der CO<sub>2</sub> Reduktion mit unrealistischem Wirkungsgradgewinn versprechen. Auf die Prüfung eines solchen Kandidaten im Rahmen dieses Berichtes wurde verzichtet, da offensichtlich war, dass entweder eine schwächere Wirkung als versprochen oder gar keine Wirkung zu erwarten ist. Die Praxis des Inverkehrbringens solcher Produkte ist zwar im Sinne des Verbraucherschutzes unerwünscht, in der Regel jedoch nicht schädlich für Umwelt oder Gesundheit.

Positive Auswirkungen von Additiven, wie beispielsweise eine Stabilisierung der Lagerfähigkeit, eine Verbesserung der Schmierfähigkeit, eine Erhöhung der Cetanzahl oder die Reinhaltung/Reinigung des Einspritzsystems sind zwar in der Literatur hinreichend belegt, lassen sich jedoch nicht im Rahmen eines Kurzzeittests innerhalb dieser Betrachtung abbilden. Der Aufbau von Ablagerungen an der Einspritzdüse beispielsweise braucht in der Regel mehrere tausend Kilometer Fahrtstrecke, um zu messbaren Leistungs- und auch Funktionseinbußen des Motors zu führen. Zeitraffende, diesbezügliche Maßnahmen, wie sie z. B. durch gezielte Dosierung von Verunreinigungen möglich wären, sollten an dieser Stelle nicht zum Einsatz kommen, da sie oft den Bezug auf die realen Verhältnisse vermissen lassen und damit im Ergebnis angreifbar sind. Die zu erwartenden Einflüsse auf das Emissionsverhalten werden bei modernen Motoren zudem von der Motorüberwachung häufig erkannt und von der Einspritzsteuerung und/ oder der Abgasnachbehandlung in einem gewissen Rahmen kompensiert. Der positive Effekt einer Ablagerungsvermeidung oder -entfernung kann in einem realitätsnahen Kurzversuch in der Regel nicht erfasst werden. Gleiches gilt auch für schmierfähigkeitsverbessernde (Verschleißschutz) und korrosionsmindernde Additive. In all diesen Fällen bedarf es einer systematischen Betrachtung in einer Anzahl von geeigneten Referenzversuchen, bei denen zur sicheren Nachweisführung der Additivwirkung ggf. auch die serienmäßige Motorapplikation umgangen oder verändert werden muss.

Es ist daher für den in dieser Betrachtung anstehenden Motortest entschieden worden, ein marktübliches Premium-Additivpaket aus dem Pre-Sales-Markt zu testen. Dieses Additivpaket enthält stellvertretend die Auswahl an Wirkstoffen, die eingesetzt wird, um die Anforderungen der Kategorie 4 der WWFC (mit Ausnahme des FAME-Gehaltes) an eine Premium-Dieselqualität zu erfüllen.

Ein Premium-Additivpaket zeichnet sich generell dadurch aus, dass ein damit versetzter Kraftstoff Anforderungen erfüllt, die deutlich über denen der DIN EN 590 liegen. Als Beispiel für die gesteigerten Anforderungen sei hier die Injektor-Sauberkeit genannt.

Konkret kamen im Rahmen dieser Untersuchungen zwei verschiedene Additiv-Pakete zur Auswahl. Sie wurden einem als Referenz dienenden, weitestgehend unadditivierten Kraftstoff B7 gegenübergestellt. Diese Referenz wird weiterführend als Kraftstoff 1 bezeichnet.

Im Detail beinhaltet das eingesetzte Premium-Additivpaket, nachfolgend Additiv 1 genannt, vier funktionelle Inhaltsstoffe. Zum einen sind quaternäre Polyamine als Detergentien (Polymere mit Ammonium-Salz-Gruppen) und des Weiteren Polysiloxane als Antischaummittel (Silikon Öl), Carbonsäure-Derivate als Korrosionsschutz und eine Mischung aus Alkoxylaten und Polyolen als Dehazer enthalten. Daneben enthält das Paket auch Lösungsvermittler, damit die Komponenten in Lösung bleiben sowie Lösungsmittel für ein einfaches Handling. Die Dosierung des Additivs ist derart festgelegt worden, dass sich bei 500 mg Additiv pro 1 kg additivierten Kraftstoff die in Kapitel 2 beschriebenen Konzentrationen für die funktionellen Inhaltsstoffe ergaben. Der so erhaltene Kraftstoff wird im Rahmen dieser Untersuchung als Kraftstoff 2 gekennzeichnet.

Bei einem zweiten, hier verwendeten Additiv-Paket (Additiv 2) handelte es sich um ein Winter-Paket, welches prinzipiell dazu gedacht ist, die Kältefließfähigkeit des Kraftstoffes zu verbessern. Derartige Pakete werden verwendet, um Diesel die notwendige Kältestabilität zu geben. Das Paket enthält ein Ethyl-Vinylacetat Polymer als Fließfähigkeitsverbesserer (MDFI) sowie ein Ethylendiamintetracetat-Derivat (EDTA) als „Wachs-Anti-Settling-Additive“ (WASA) sowie Lösungsmittel für das bessere Handling. Die Winterpakete werden in Abhängigkeit der Anforderungen im Bereich von 500-2000 mg/kg Kraftstoff dosiert. Für die Versuche wurde eine mittlere Dosierrate von 1000 mg/kg DK B7 angesetzt. Der in dieser Versuchsreihe als Kraftstoff 3 geführte Diesel B7 enthielt sowohl Additiv 1 mit 500 mg/kg DK als auch Additiv 2 mit 1000mg/kg DK.

## **4.2 Durchführung der Abgasmessungen am Motorenprüfstand in quasistationären Betriebspunkten unter Kaltstart- und Warmlaufbedingungen**

Unter Berücksichtigung der vom UBA gestellten Aufgabe kristallisierten sich folgende Fragestellungen für eine ergänzende Untersuchung am Motorenprüfstand heraus, die einige der in der vorangestellten Studie gemachten Aussagen bekräftigen sollten.

Dies sind:

- ▶ Hat ein dem Kraftstoff zugesetzte Additivpaket unter Berücksichtigung des Einsatzes eines AGN-Systems nach Stand der Technik eine unmittelbare Auswirkung auf die gasförmigen Abgasemissionen am Endrohr des Fahrzeugs?
- ▶ Gibt es eine Erhöhung der Partikelemission in PM und/oder PN am Endrohr und ist diese additivbasiert?
- ▶ Gibt es eine Beeinflussung der Funktionalität der einzelnen Abgasnachbehandlungstechnologien durch den Einsatz des Additivpaketes?

Es geht bei den aufgeworfenen Fragen damit vordergründig um deren potenzielle Auswirkungen auf Abgasnachbehandlungssysteme, auf Emissionen sowie auf Umwelt und Gesundheit.

Zur Beantwortung der genannten Fragestellungen wurde im Rahmen der zur Verfügung stehenden Mittel eine Messkampagne am Motorenprüfstand für einen modernen PKW-Motor aufgesetzt.

Dabei ist im Ergebnis der vorangestellten Studie bereits herausgearbeitet worden, dass es sich bei den Motortests nur um eine stichprobenartige, im zeitlichen Umfang begrenzte Betrachtung

handeln konnte. Schlussendlich kam auch nur ein Dieselmotor zur Auswahl, der in Sachen Emissionsverhalten gegenüber einem Motor mit Fremdzündung (Benziner) interessanter zu sein schien. Statt der anfänglich zur Diskussion gestandenen Betrachtung von Additiven für je einen Motor mit Diesel- und einem mit Ottobrennverfahren wurde schlussendlich nur auf eins für Dieselmotoren orientiert. Ersatzweise sind stattdessen aber zwei Additivpakete entsprechend der Beschreibung im Kapitel 4.1 in die Untersuchung eingeflossen.

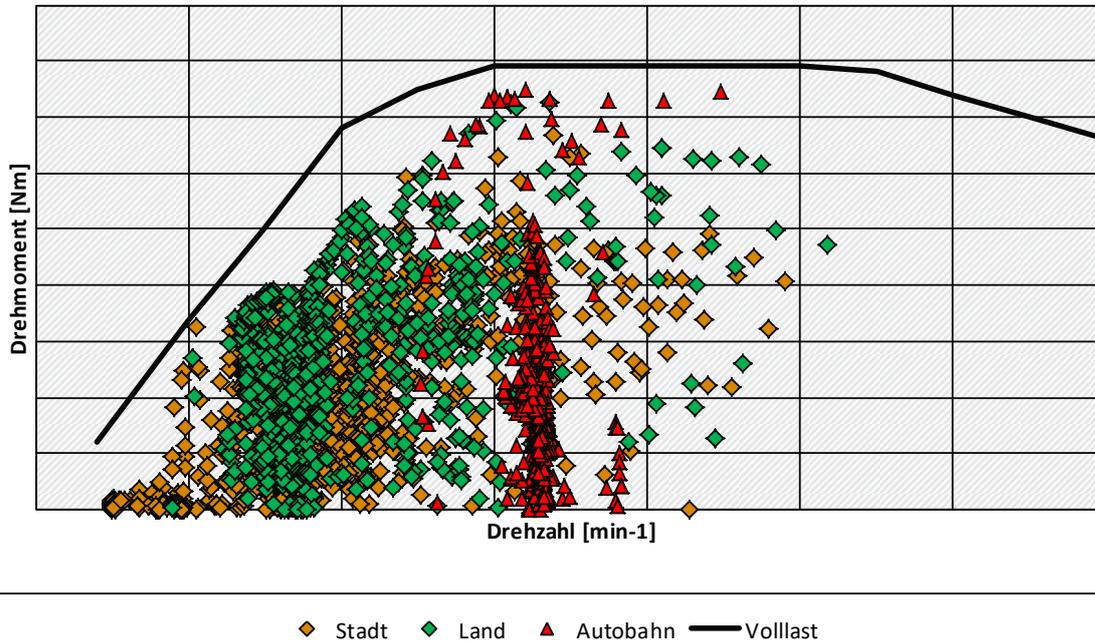
Bei dem für die Prüfstandsuntersuchung ausgewählten Motor handelte es sich um einen aufgeladenen 4-Zylinder-Direkteinspritzer mit 2 Liter Hubvolumen und 90kW Leistung. Das AGN-System, das sich aus einem motornah verbauten DOC+SDPF sowie einem im Fahrzeugunterboden platzierten SCR mit nachgeschalteten ASC zusammensetzt, entsprach den einzuhaltenden Vorgaben zum Emissionsstandard, die vom UBA in der Aufgabenstellung zum Projekt gemacht worden sind. Die Motor- und AGN-Applikation blieb im gesamten Betrieb am Motorenprüfstand ohne jegliche Veränderung am serienmäßigen Softwarestand. Sie erfüllt den Emissionsstandard Euro 6d TEMP AP. Diese Modifikation der Abgasnorm Euro 6 ist zutreffend für Typ- und Erstzulassungen für Diesel-PKW im Zeitraum ab 01.09.2019 bis 31.12.2021. In einer Besonderheit zu der mittlerweile Vielzahl an weiteren Unterklassifizierungen der Euro-6 sei genannt, dass im genannten Standard nach dem Testzyklus WLTP mit RDE-Faktor 2,1 geprüft wird.

Der Motor hatte zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme am Prüfstand eine Laufzeit von knapp 10.000 km absolviert, war also eingefahren. Die AGN Komponenten waren zuvor noch nicht im Einsatz gewesen, hatten aber eine typische Voralterungsprozedur beim Motorenhersteller durchlaufen.

Als Prüfprogramm für den Motorenprüfstand ist ein mehrstufiges, quasistationäres Wechsellastprogramm entworfen worden, das sich an real durchgeführten RDE-Fahrten, die aus Untersuchungen mit einem Fahrzeug ähnlicher Motorisierung bekannt waren, orientiert. Ein herkömmlicher RDE-Zyklus, der sich aus definierten Fahrzuständen mit Stadt-, Überland- und Autobahnanteilen zusammensetzt, ist durch Auftragen der Lastverteilung in Abbildung 14 beispielhaft skizziert.

Abbildung 14: Typische Lastverteilung einer RDE-Fahrt für einen Diesel-PKW

Bsp. RDE-Fahrt PKW (ca. 2h Dauer)



Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

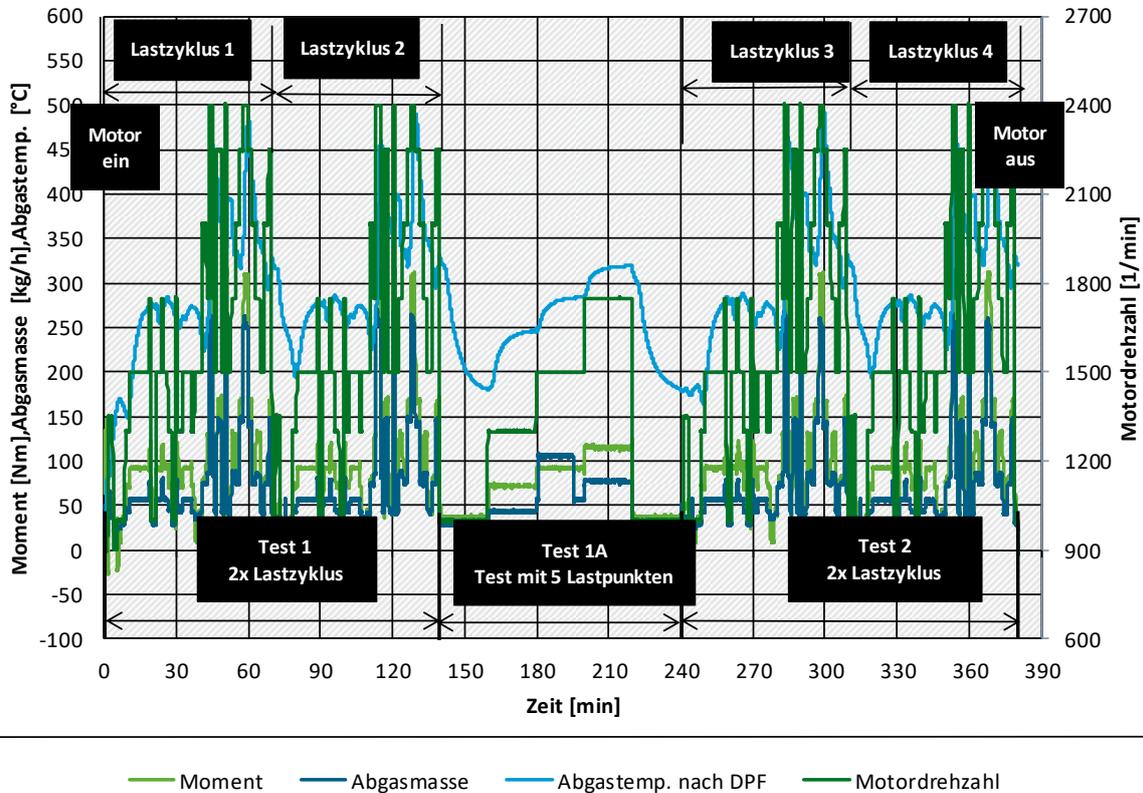
Unter Zuhilfenahme der Häufigkeitsverteilungen von Drehzahl und Abgasmassenstrom sind im konkreten Fall einige wenige Lastpunkte für die 3 genannten Fahrzustände ausgewählt, dem eingesetzten Motor angepasst und als sogenannter Wechsellastzyklus definiert worden. Mit der Entscheidung, quasistationäre Lastzustände zu wählen, statt dynamische Fahrzustände des Straßen-RDE am Prüfstand nachzubilden, wurde zum einen den Möglichkeiten der verfügbaren Technik Rechnung getragen. Zum anderen sollte damit eine höhere Reproduzierbarkeit der Einzelzyklen über dem gesamten Prüfzeitraum gewährleistet werden, um eine Differenzierung des Emissionsverhaltens bei Einsatz unterschiedlicher Kraftstoffvarianten überhaupt zu ermöglichen.

Abbildung 15 zeigt das gesamte Lastprofil, das in täglicher Wiederholung absolviert worden ist.

Abbildung 15: Definition eines Lastprogramms für die Untersuchungen am Motorenprüfstand

### Prüfstandstests

Programm für 1 Tag Motorenprüfstand

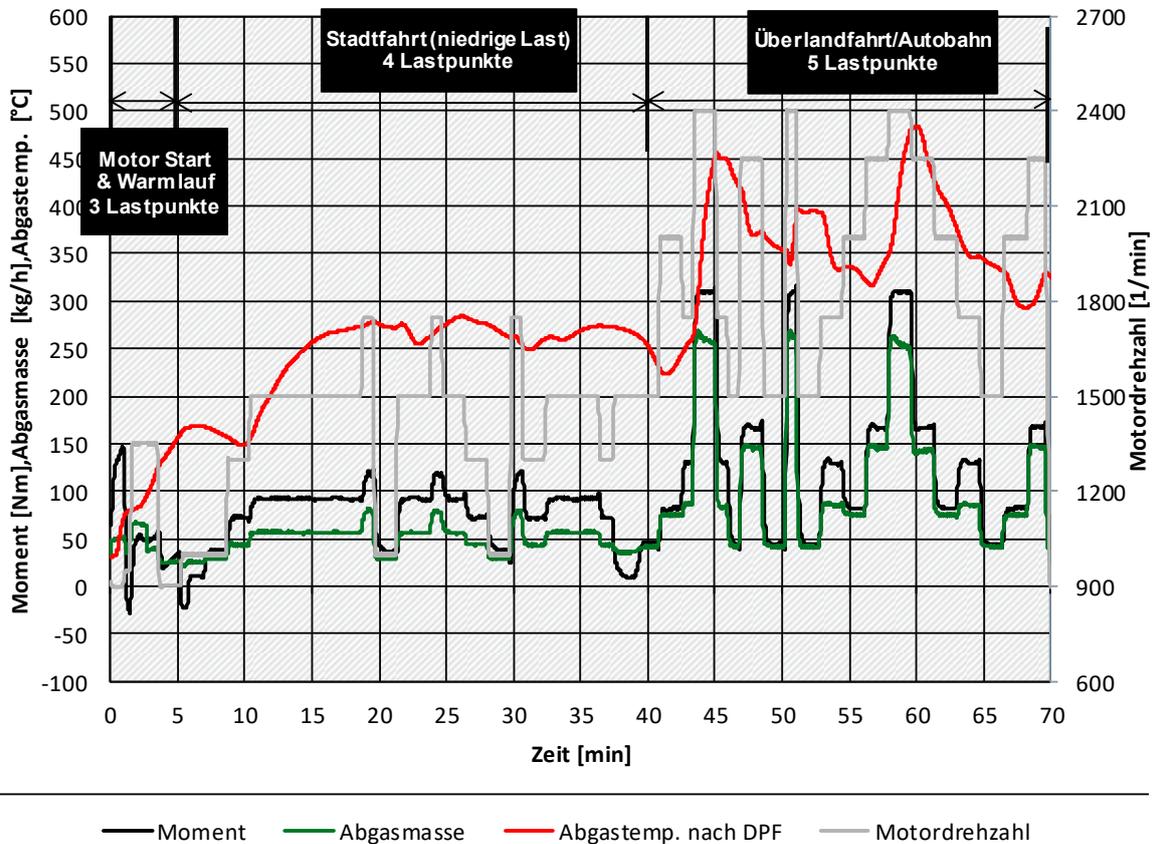


Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Gemäß Abbildung 15 setzt sich ein sogenannter Lastzyklus über ca. 70 min aus 12 stationären Lastpunkten zusammen, die in mehrfacher Wiederholung für kürzere Beharrungsphasen angefahren werden. Jeweils nur der Zyklus 1 beinhaltet den Startvorgang und damit den Kaltstart des Motors. Zyklus 1 ist in Abbildung 16 als Auszug aus Abbildung 15 nochmals gezoomt dargestellt.

Abbildung 16: Fahrprofil innerhalb eines Lastzyklus

dynamische Datenerfassung mit 1 Hz für alle Tests



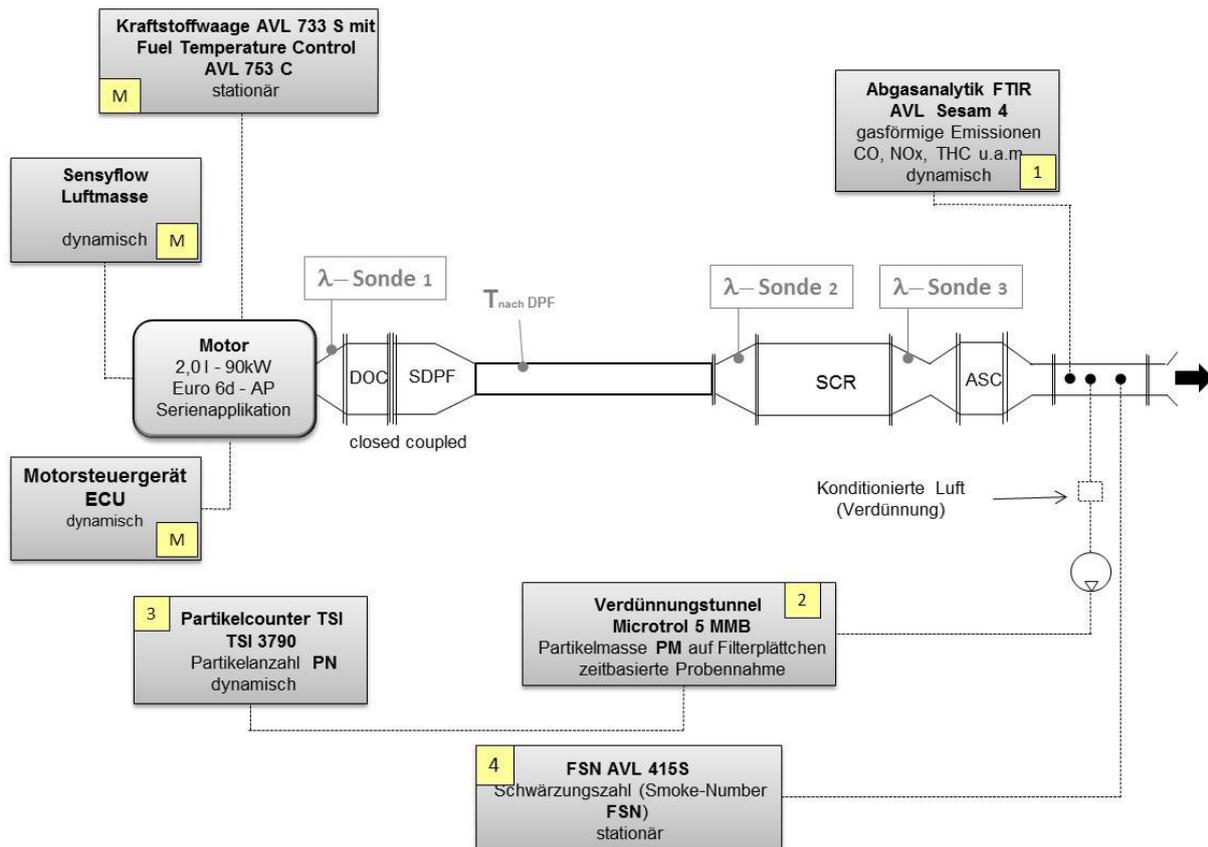
Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Während die Betrachtung und Auswertung der gasförmigen Emissionen zyklusgetreu erfolgte, sind für die Probenahmen der partikelförmigen Abgasbestandteile jeweils 2 Zyklen zu einem sogenannten Test zusammengefasst worden. Dies geschah, da die Probenahmen ausschließlich nach dem AGN-System, das u.a. auch einen Partikelfilter mit hohem Partikelrückhaltevermögen enthielt, erfolgen sollte. Da zu geringe Partikelmassen zu einer höheren Unsicherheit in der Auswertbarkeit der nachgeschalteten Analysen führen kann, musste dem mit entsprechend längeren Beladungszeiten der Filterplättchen des Verdünnungstunnels entgegengewirkt werden. Zwischen den Tests 1 und 2 ist jeweils eine zusätzliche Testsequenz 1A, welche aus 5 stationären Lastpunkten, die ihrerseits bereits Bestandteil des bereits beschriebenen Lastzyklus sind, absolviert worden. Die längeren Beharrungszeiten in den Lastpunkten dieser Testphase sollten insbesondere für eine höhere Stabilisierung und damit Reproduzierbarkeit der Motoreinstellungen für eine aufschlussreichere Betrachtung der Nano-Partikelanzahl und des Kraftstoffverbrauches sorgen.

Aufgrund der gewählten alternativen Prüfprozedur ist eine Bezugnahme der ermittelten Messergebnisse auf die Grenzwerte der Euro6-Abgasgesetzgebung weder für die gasförmigen noch für die Partikelemissionen zulässig.

Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten Equipments, das für die vergleichende Betrachtung der unterschiedlichen Kraftstoffqualitäten herangezogen worden ist.

Abbildung 17: Eingesetzte Messtechnik am Motorenprüfstand



Quelle: Eigene Darstellung (Argomotive GmbH)

In Zuordnung zu den in Abbildung 17 gelb hervorgehobenen Markierungen gilt eine Aufschlüsselung der Messtechnik nach Tabelle 14.

Tabelle 14: Aufschlüsselung der eingesetzten Messtechnik am Motorenprüfstand

Marke	Messtechnik	Hersteller	Kenngroße	Probenahme
1	FTIR Sesam 4	AVL	alle limitierten gasförmigen Emissionen wie: NO, NO <sub>2</sub> , CO, THC, CO <sub>2</sub> ; div. Kohlenwasserstoffe HCD wie: HNCO, CH <sub>4</sub> , HCHO, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , AHC, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , MECHO, HCOOH; Sonstige wie: SO <sub>2</sub> , COS, HCN, NC <sub>8</sub> , NH <sub>3</sub>	1 Hz-Daten, Mittelwerte je Zyklen 1 und 2 und Einzelwerte je 120s gemittelt in stationären Punkten aus Zyklen 1A
2	Microtol 5	NOVA MMB Messtechnik GmbH	Partikelmasse (PM)	1 x Filterplättchen je Test
3	Partikelcounter Typ 3790	TSI	Partikelanzahlkonzentration (PN)	1 Hz-Daten, Mittelwerte je Zyklus
4	Filterschwärzung Typ 415 S	AVL	Smoke Number (FSN)	1 x im stationären Motorzustand

Marke	Messtechnik	Hersteller	KenngroÙe	Probenahme
M	Kraftstoffwaage Typ 733S; Massedurchflussmesser Sensyflow; div. Temperaturen u.v.m.	AVL ABB	MotorkenngroÙen wie: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Kraftstoffverbrauch</li> <li>• Luftmasse</li> <li>• Prüfstands- und Daten vom Motorsteuergerät (ECU)</li> </ul>	1 x im stationären Motorzustand  1 Hz-Daten  1 Hz-Daten

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

Sämtliche zur Auswertung gebrachten MessgroÙen der Tabelle 14 beinhalten den Emissionszustand am Endrohr des Motors, also nach Passieren des Abgases der AGN. Eine Messung der vom Motor emittierten Rohemission, die direkten Aufschluss auf eine unter Umständen durch den Additivzusatz bedingte motorische Veränderung hätte ergeben können, konnte nicht realisiert werden. Die in einem Canning verbauten AGN-Komponenten DOC und SDPF sind aus Gründen des Thermomanagements unmittelbar nach Verdichter verbaut. Eine Probennahme vor oder im Canning der Komponenten wäre ohne Veränderungen am Serienstand des Abgasstranges und damit des originalen Emissionsniveaus nicht möglich gewesen. Da die Kenntnis zur Rohemissionsveränderung zwar hilfreich in Sachen Deutung des Additiveinflusses auf die motorische Verbrennung gewesen wäre, nicht aber unmittelbar zur Lösung der Aufgabenstellung erforderlich war, wurde schlussendlich auf deren Bestimmung verzichtet.

Die im Versuch realisierte Kraftstoffvariation geht aus der Versuchsmatrix in Tabelle 15 hervor. Die darin genannten Additivpakete sind in Abschnitt 4.1 beschrieben.

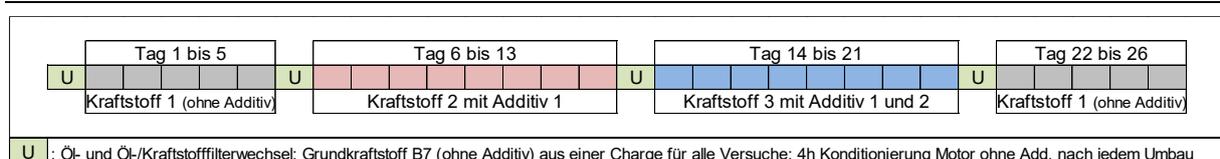
**Tabelle 15: Versuchsmatrix**

Lfd.-Nr.	Testreihe / Kraftstoffvariante	Tests	Zyklen	Gesamtlaufzeit in Stunden
1	nach DIN EN 590, Sonderkraftstoff B7 ohne Additive, auÙer ggf. Raffinerieadditive (unbekannt)	1 bis 5	20	35
2	wie 1 mit Additivpaket 1	11 bis 18	32	49
3	wie 1 mit Additivpaket 1 und 2	19 bis 26	32	49
4	wie 1 (Rückvermessung)	6 bis 10	20	35

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

Vor jeder Testreihe wurden sowohl der Kraftstoff- sowie der Ölfilter durch Neuteile ersetzt als auch das Öl gewechselt. Jedem Ölwechsel folgte vor dem Start der eigentlichen Testreihe ein kurzes Einlaufprogramm von ca. 3 Stunden. Der Versuch 4 stellt die Wiederholung des Versuches 1 im Sinne einer Rückvermessung dar. Abbildung 18 zeigt den Versuchsplan in der schematischen Übersicht.

**Abbildung 18: Versuchsplanung zur Variation der Kraftstoffqualität**



Quelle: Eigene Darstellung (Argomotive GmbH)

### 4.3 Ergebnisdiskussion Motorversuch

Insgesamt standen Messdaten, aufgezeichnet mit 4 unterschiedlichen Messsystemen, zur Auswertung. Sie stammten aus insgesamt 104 Zyklen bzw. 52 Tests, die in 4 Testreihen unterschiedlicher Kraftstoffqualität ermittelt worden sind. Die Messdaten wurden nachträglich zeitsynchronisiert und in Form von Zyklus- oder Testmittelwerten bzw. auch als gemittelte Werte einer Momentaufnahme weiterverarbeitet und in Diagrammform gebracht. Des Weiteren erfolgte für jeden Zyklus nach Abschluss der Tests eine visuelle Begutachtung aller dynamischen Messschriebe auf Besonderheiten bzw. Auffälligkeiten.

Im Laufe der Testprozedur stellte sich heraus, dass der Motor innerhalb der täglichen Testroutine mindestens 1x in den Zustand der aktiven Partikelfilterregeneration, d.h. dem Freibrennen des Partikelfilters von Rußablagerungen, wechselte. Der Motor geht hierbei in einen Modus, in dem je nach aktuellem Lastzustand verschiedene motorische Thermomanagementmaßnahmen eingeleitet werden, um die Abgastemperatur so anzuheben, dass die Oxidation des Rußes zügig ablaufen kann. Ohne diese Regenerationsprozedur selbst und auch die damit in Zusammenhang stehenden Veränderungen der Abgasemission näher zu erläutern, kann eingeschätzt werden, dass es keinen Zusammenhang zwischen regenerationsbedingter Emissionsänderung und dem hier zu bewertenden Additiveinsatz gibt. Es wurden deshalb sämtliche Zyklen und Tests, in denen eine aktive Filterregeneration stattgefunden hat, aus der zur Bewertung stehenden Versuchsmatrix ausgeklammert. Da eine Regeneration während eines Zyklus gleichbedeutend auch mit dem Wegfall eines gesamten Tests ist, verbleiben somit für die statistische Betrachtung der absolvierten 52 Tests noch die in Tabelle 16 aufgeführten 22 für die Betrachtung der Partikelemission übrig.

**Tabelle 16: Auswertung der Partikelmasse aus allen Tests**

Testreihe	Kraftstoffqualität	Auswertbare Tests	Anzahl Tests mit Regeneration
1	DIN EN 590 ohne Additive	4	6
2	wie 1, mit Additivpaket 1	7	9
3	wie 1, mit Additivpaket 1 und 2	6	10
4	wie 1 (Rückvermessung)	5	5

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

In analoger Vorgehensweise kann gemäß Tabelle 17 in der Auswertung der gasförmigen Emissionen und anderer Motorparameter auf 73 Einzelzyklen zurückgegriffen werden.

**Tabelle 17: Auswertung der gasförmigen Emissionen und von Motorenparametern aller Tests**

Testreihe	Kraftstoffqualität	Auswertbare Tests	Anzahl Tests mit Regeneration
1	DIN EN 590 ohne Additive	14	6
2	wie 1, mit Additivpaket 1	22	9
3	wie 1, mit Additivpaket 1 und 2	21	10
4	wie 1 (Rückvermessung)	15	5

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

Von den insgesamt an 26 Tagen in den Zyklen 1A in jeweils 5 stationären Lastpunkten (LP) eingefahrenen Ergebnissen verbleibt für die Auswertung die in Tabelle 18 aufgeschlüsselte Anzahl.

**Tabelle 18: Anzahl an Ergebnissen für die Partikelanzahl, die gasförmige Emission und andere Motorparameter aus den Einzellastpunkten in den Zyklen 1A**

Testreihe	Kraftstoffqualität	LP 1	LP 2	LP 3	LP 4	LP 5
1	DIN EN 590 ohne Additive	4	5	4	5	5
2	wie 1, mit Additivpaket 1	8	8	7	7	7
3	wie 1, mit Additivpaket 1 und 2	8	7	7	7	7
4	wie 1 (Rückvermessung)	4	5	5	4	4

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

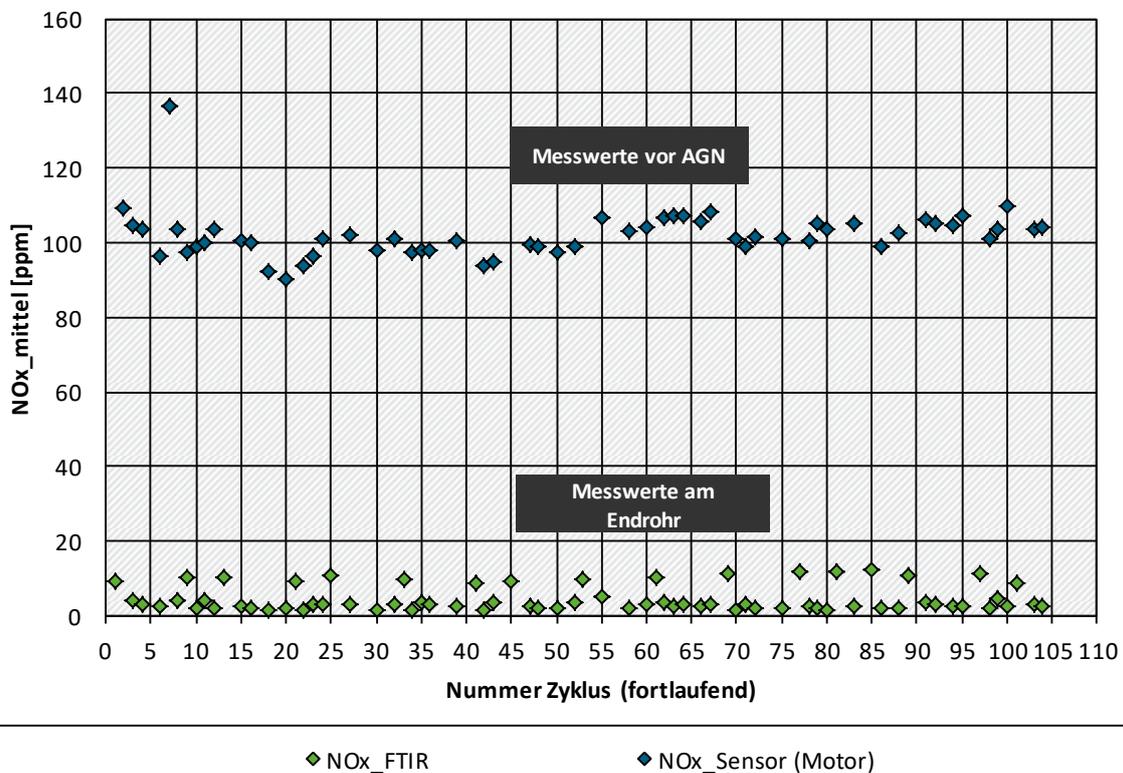
Sämtliche Betrachtungen zur Feststellung, ob der Additiveinsatz Auswirkungen auf das Emissionsverhalten und die AGN-Funktionalität nimmt, wurden so angelegt, dass die Messungen der Tests mit Additiv, also die Testreihen 2 und 3, verglichen werden mit Messungen, in denen der Kraftstoff ohne Additivbeimischung, also den Testreihe 1 und 4, war.

### 4.3.1 Vergleich der gasförmigen Emissionen

Stellvertretend für das Emissionsverhalten am Endrohr soll in Abbildung 19 die Messgröße NO<sub>x</sub> ausgewählt und diskutiert werden.

**Abbildung 19: Endrohremission NO<sub>x</sub> im Vergleich aller Messzyklen**

#### Auswertung alle dynamischen Zyklen



Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Neben der bereits genannten Sichtung aller dynamischen Messschriebe erfolgte hier je Zyklus der Vergleich der Testmittelwerte für ausgewählte Messgrößen. Trotz einiger Schwankungen innerhalb der gesamten Testreihen liegt die NO<sub>x</sub>-Emission nach AGN auf einem sehr niedrigen Niveau der Zyklusmittelwerte. Dem DeNO<sub>x</sub>-System ist also eine gute Funktionalität zu bescheinigen. Da keine mit Prüfstandsmesstechnik ermittelten Rohemissionen des Motors verfügbar waren, sind zur Bestätigung dieser Einschätzung ersatzweise die Messwerte eines NO<sub>x</sub>-Sensors, der zur Motorausstattung gehört, aufgetragen.

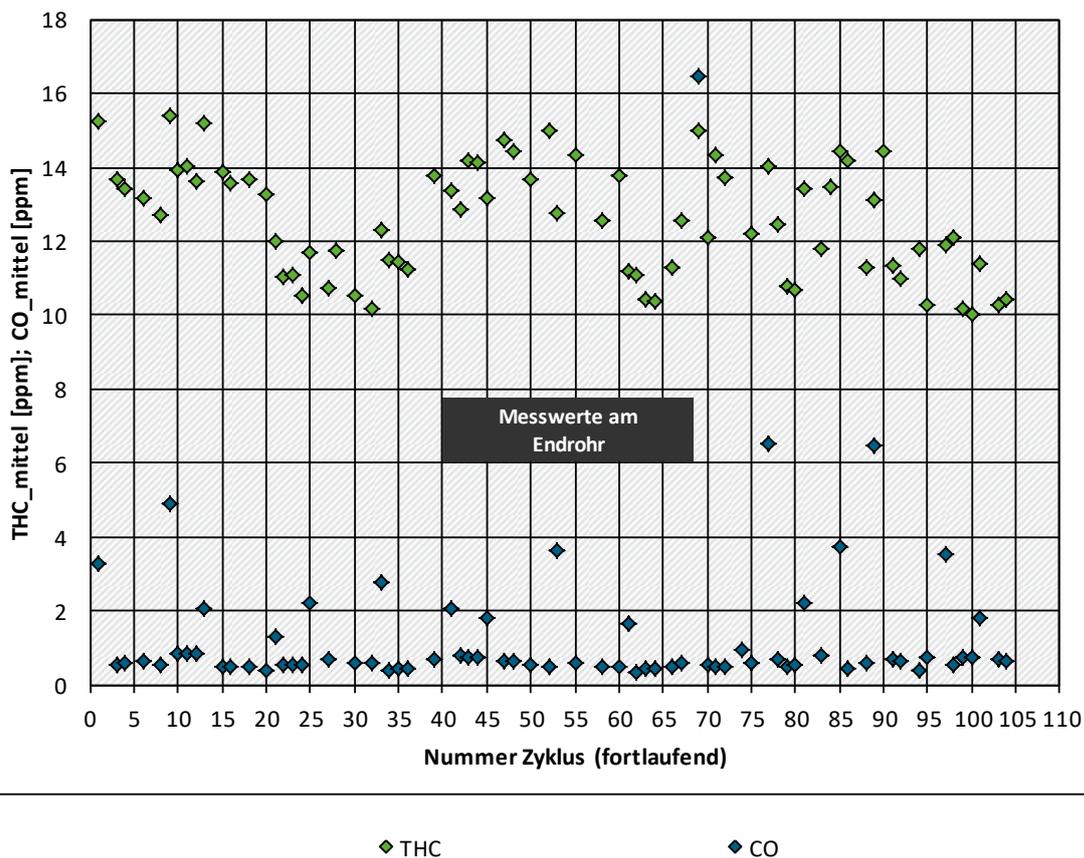
Mit einem Wert um 10mg/kg (ppm) über allen Zyklen liegt die NO<sub>x</sub>-Emission in einem derart niedrigen Bereich, in dem das Detektieren eines additivbasierten Einflusses nicht mehr durchführbar und sinnvoll erscheint.

Auch die CO und THC-Emission, also zwei weitere vom Gesetzgeber limitierte Abgasbestandteile, haben am Endrohr ähnlich niedrige Emissionsniveaus.

**Abbildung 20: Endrohremission CO und THC im Vergleich aller Messzyklen**

### Auswertung alle dynamischen Zyklen

Mittelwerte je Zyklus



Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Rückschlüsse auf einen Einfluss der Kraftstoffadditive lassen sich somit auch in diesem Fall nicht ziehen.

Diese Einschätzung kann sinngemäß auf alle mit dem FTIR ermittelte gasförmigen Emissionen übertragen werden, die im Zyklusmittel sämtlich <10ppm lagen.

In der separaten Betrachtung aller einzelnen HC-Fraktionen, die gemäß Tabelle 14 bestimmbar waren, ergibt sich damit, genau wie bei den weiteren nichtlimitierten Größen, keinerlei Hinweis darauf, dass sie durch den Additiveinfluss eine Beeinflussung erfahren haben. Auch wurden keine neuen Emissionsbestandteile oder Konzentrationsverschiebungen gefunden, die mit der eingesetzten Messtechnik detektierbar gewesen wären.

Insgesamt wird eingeschätzt, dass die untersuchten Additivpakete keine Beeinflussung der AGN-Funktionalität bewirken. Die Emissionen gasförmiger Bestandteile am Endrohr bleiben beim Kraftstoff mit Additiveinsatz gegenüber dem verwendeten Referenzkraftstoff unauffällig.

#### 4.3.2 Vergleich der Partikelemissionen PM

Zur Bestimmung der Partikelemission (Partikelmasse PM) wurde die Messanlage Microtrol 5 der Fa. Nova MMB Messtechnik GmbH Schwarzenberg verwendet. Dabei wird mittels einer Sonde ein kleiner Teil des Motorenabgases aus dem Abgasstrang (vor dem Endrohr) entnommen und mit gereinigter Umgebungsluft verdünnt. Das derart verdünnte Abgas wird durch spezielle Filterplättchen geleitet, auf welchen sich die Partikel abscheiden. Die Partikelmasse PM, die auch eine der vom Gesetzgeber limitierten Abgasbestandteile ist, wird im Nachgang durch Wägung auf einer Hochpräzisionswaage bestimmt.

Die aus dem verdünnten Abgas extrahierten Partikel können hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung in folgende Fraktionen unterteilt werden:

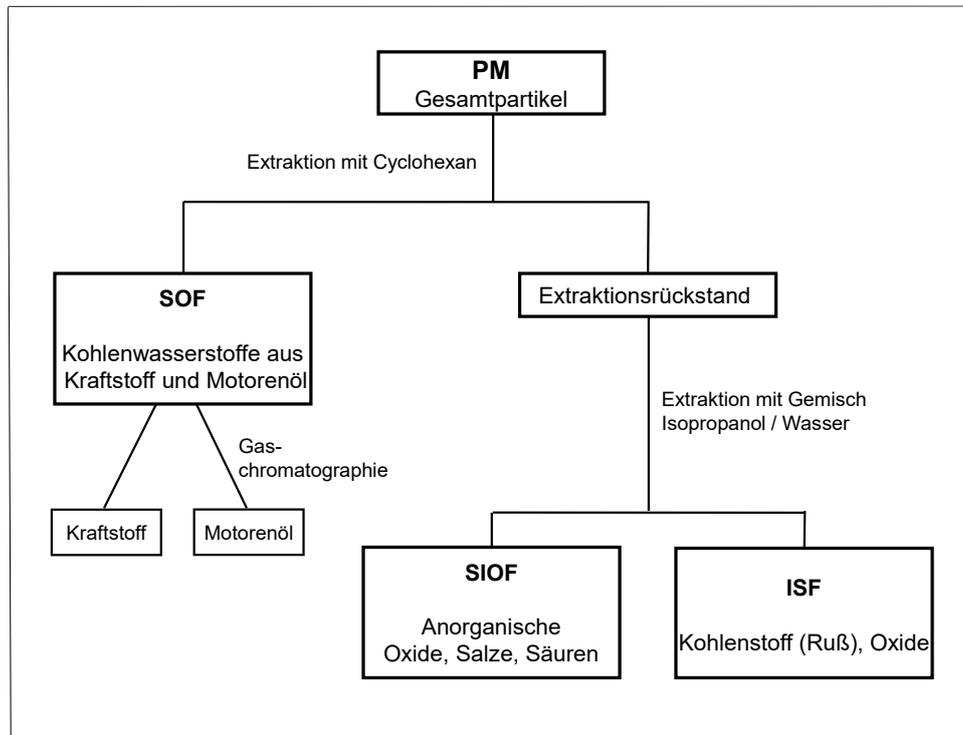
- Insoluble Fraction (ISF): hauptsächlich Kohlenstoff (Ruß) und in geringen Anteilen in Wasser unlösliche Metalloxide und -salze
- Soluble inorganic Fraction (SIOF): wasserlösliche Metalloxide und -salze sowie anorganische Säuren (z. B. Schwefelsäure und Salpetersäure)
- Soluble organic Fraction (SOF): Kohlenwasserstoffe (KW), welche aus dem Kraftstoff und dem Motorenöl stammen.

Die vertiefte chemische Analyse der Partikel hinsichtlich dieser Komponenten wurde eingesetzt, um Rückschlüsse auf den additivbasierten Festpartikelaustritt am Endrohr des Versuchsaufbaus, also nach erfolgter Abgasreinigung durch AGN, zu ziehen. Sie ist wie folgt durchgeführt worden:

- a) Extraktionsverfahren zur Ermittlung von ISF, SIOF und SOF
  - ▶ Extraktion der beladenen Filterplättchen mit Cyclohexan, dabei geht die SOF von den Partikeln ins Extraktionsmittel über
  - ▶ die verbliebenen Partikel werden einer 2. Extraktionsstufe (Isopropanol-Wasser-Gemisch) unterworfen, wobei die Komponenten der SIOF abgetrennt werden und nur die ISF auf den Filterplättchen verbleibt
  - ▶ die Bestimmung der Massen der jeweiligen Fraktionen erfolgt durch Wägungen vor und nach den Extraktionen
- b) SOF-Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie
  - ▶ Einengung der Extrakte aus Stufe 1 zwecks Erhöhung der Analytkonzentration
  - ▶ gaschromatographische Analyse (Trennung Kraftstoff/Motorenöl).

Einen Gesamtüberblick über das Verfahren geht aus Abbildung 21 hervor.

**Abbildung 21: Schema für die vertiefende Partikelanalyse**



Quelle: (Argomotive GmbH)

Für die Kraftstoffe, deren Zusammensetzung sich in der Partikelemission widerspiegeln kann, wurden durch ein Fremdlabor die Kennwerte der Tabelle 19 entsprechend der in der DIN EN 590 geforderten Bestimmungsverfahren ermittelt.

**Tabelle 19: Ergebnis aus den Kraftstoffanalysen**

Kennwert	Bestimmungsverfahren	Basiskraftstoff	Basiskraftstoff + Premium-Paket	Basiskraftstoff + Premium Paket + MDFI/Wasa-Paket
Dichte (15 °C) in kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675 (Aräometer-Verfahren)	835	835	835
Viskosität (40 °C) in mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104 (Ubbelohde-Verfahren)	2,64	2,64	2,64
FAME-Gehalt in Volumen-%	EN 14078 (Infrarotspektroskopie)	7,0	7,0	7,0
Wassergehalt in mg/kg	EN ISO 12937 (Coulometrische Titration)	58	59	61
Flammpunkt in °C	EN ISO 2719 (Pensky-Martens-Verfahren)	64	66	64
CFPP in °C	EN 116 (Verfahren mit einem stufenweise arbeitenden)	-13	-11	-27

Kennwert	Bestimmungsverfahren	Basiskraftstoff	Basiskraftstoff + Premium-Paket	Basiskraftstoff + Premium Paket + MDFI/Wasa-Paket
	Kühlbad)			

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

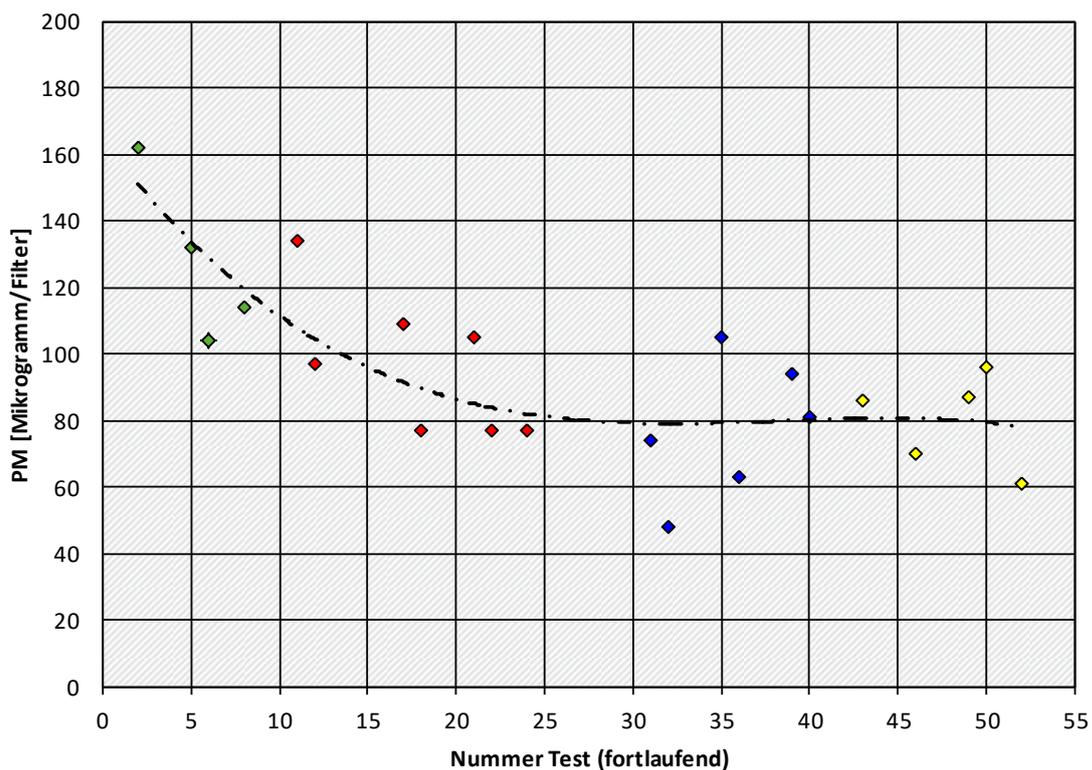
Aus den Analysen geht erwartungsgemäß hervor, dass die Kennwerte Dichte, Viskosität, FAME- und Wassergehalt sowie Flammpunkt durch die Additivzugabe nicht signifikant beeinflusst werden. Dagegen wird der Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP) durch Zugabe des MDFI/Wasa-Paket von -13 °C (Basiskraftstoff) auf -27 °C gesenkt, was der Hauptbestimmung dieses Additivpaketes 2 zuzuschreiben ist.

In Abbildung 22 wird ein Überblick über die ermittelten Gesamtpartikelmassen (PM) aller Tests, in denen kein Regenerationseinfluss vorlag, aufgezeigt.

**Abbildung 22: Übersicht zum Ergebnis der PM-Emission nach AGN für alle Testreihen**

### alle Testreihen

ohne Testreihen mit Partikelfilterregeneration



grün: ohne Additiv	rot: Additiv 1	blau: Additiv 2	gelb: ohne Additiv (Rückvermessung)
--------------------	----------------	-----------------	-------------------------------------

Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass in der Testdauer nur sehr geringe Partikelmassen zu bestimmen waren, was prinzipiell zu einer erhöhten Fehlerquote beim Wiegen führen kann, lässt sich über dem Verlauf aller durchgeführten Tests eine Tendenz in der Partikelemission

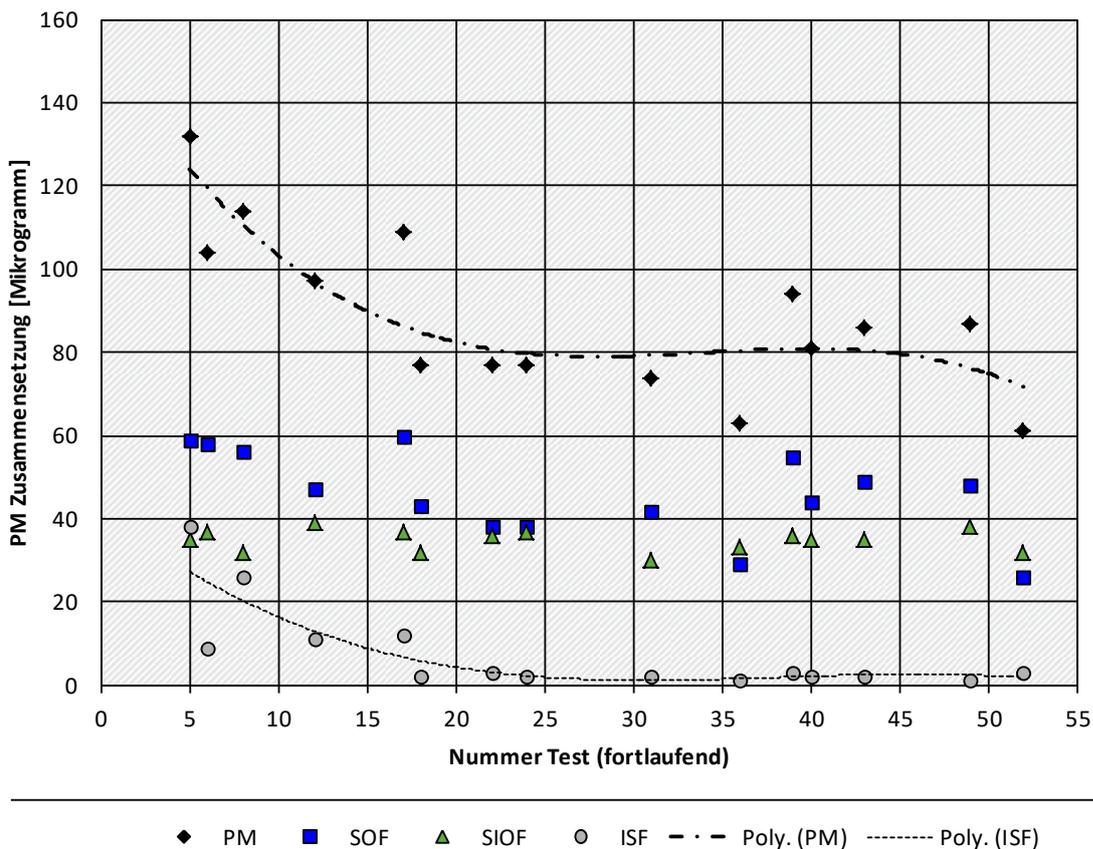
on (PM) erkennen. Unter Verwendung eines polynomischen Ansatzes zeichnet sich eine Art „Einlaufverhalten“ über der Zeit ab. Wider einer anfänglich gemachten Beobachtung, dass beim Übergang auf additivierten Kraftstoff eine Absenkung der Partikelmasse zu verzeichnen ist, bestätigte sich dies in der Rückvermessung ohne Additiv in der zuletzt durchgeführten Messreihe nicht. Zu vermuten ist, dass das aufgezeigte Verhalten über der Zeit auf das Partikelrückhaltevermögen des SDPF zurückzuführen ist. Es ist bekannt, dass sich das Abscheidevermögen in Abhängigkeit des Filterdesign (Zellgröße, Porosität, Permeabilität, Beschichtung u.a.m.) erst nach Absolvierung eines Einlaufes der AGN-Komponenten stabilisiert. Obwohl es bei Betrachtung der Endrohremission als eher unwahrscheinlich erachtet wird, ist im Rahmen der durchgeführten Untersuchung jedoch auch nicht gänzlich auszuschließen, dass eine mögliche positive Beeinflussung des Partikelaustrittes, bedingt durch den Additiveinsatz, in der relativ kurzen Phase der Rückvermessung noch nicht wieder abgeklungen war.

Betrachtet man in Abbildung 23 zusätzlich alle einzelnen Partikelbestandteile separat, ist ein signifikanter Einfluss der Additivpakete auf die massebezogene Partikelemission nach AGN-System ebenfalls nicht auszumachen.

**Abbildung 23: Zusammenfassung der Partikelanalysen aller Tests ohne Regenerationseinfluss**

### Auswertung Testreihen

ohne Testreihen mit Partikelfilterregeneration



Quelle: eigene Darstellung. Argomotive GmbH

Eliminiert man die Testreihe 1, um den potenziellen Einlaufeffekt zu beseitigen, ergeben die Mittelwerte der analysierten Proben innerhalb einer Messreihe im Vergleich zum Basiskraftstoff eine Änderung in der Partikelzusammensetzung gemäß Tabelle 20.

**Tabelle 20: Vergleich Partikelzusammensetzung mit und ohne Additiv relativ zum Basiskraftstoff**

Parameter	Kraftstoff 1 Basiskraftstoff	Kraftstoff 2 Basiskraftstoff + Premium-Paket	Kraftstoff 3 Basiskraftstoff + Premium-Paket + MDFI/Wasa-Paket
Partikelmasse	100 %	+ 5 %	-2 %
ISF	100 %	0 %	0 %
SIOF	100 %	0 %	-3 %
SOF	100 %	-2 %	+4 %

Quelle: Eigene Aufstellung (Argomotive GmbH)

In Bezug auf den Basiskraftstoff liegen die Abweichungen innerhalb der bei derartigen Prüfprozeduren auftretenden Reproduzierbarkeiten, die sich aus Schwankungen der motorischen und AGN-Einflüsse sowie durch die Messgenauigkeit der Partikelmess- und -analyseverfahren ergeben. Sie können deshalb auch nicht primär der Additivzugabe zugeordnet werden und sie zeigen diesbezüglich auch keine deutliche Tendenz.

Die Analyse der Partikelzusammensetzung lässt den Schluss zu, dass die Additive keinen substantziellen Einfluss auf die Emission der spezifischen Partikelkomponenten am Abgasendrohr haben. Bei allen drei Fraktionen liegen die Mittelwertabweichungen der Testreihen innerhalb der Messgenauigkeitsgrenzen.

Zusätzliche ist eine gaschromatographische SOF-Analyse durchgeführt worden. Mittels Kopplung der Verfahren Gaschromatographie (GC) und Massenspektroskopie (MS) werden dabei die im Motorenöl, im Kraftstoff und im Additivpaket enthaltenen Kohlenwasserstoffe qualitativ (Summen- und Strukturformel) und quantitativ identifiziert. Dasselbe Verfahren wird zur Analyse der SOF selbst verwendet. Mit Kenntnis der Strukturformeln der in der SOF ermittelten Kohlenwasserstoffe kann somit eindeutig deren Herkunft (aus Öl, DK bzw. Additiv) zugeordnet werden. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens (GC+MS) liegen im ppb-Bereich, der Messfehler bei der SOF-Analyse (Motorenöl/Kraftstoff-Verhältnis) bei ca. 1 bis 2 %. Abbildung 21 zeigt, dass die SOF hauptsächlich (> 98 %) aus Kohlenwasserstoffen des Motorenöles besteht. Organische Stoffe, die ihren Ursprung eindeutig in den Additivbeimischungen im Kraftstoff haben, konnten innerhalb der SOF nicht nachgewiesen werden.

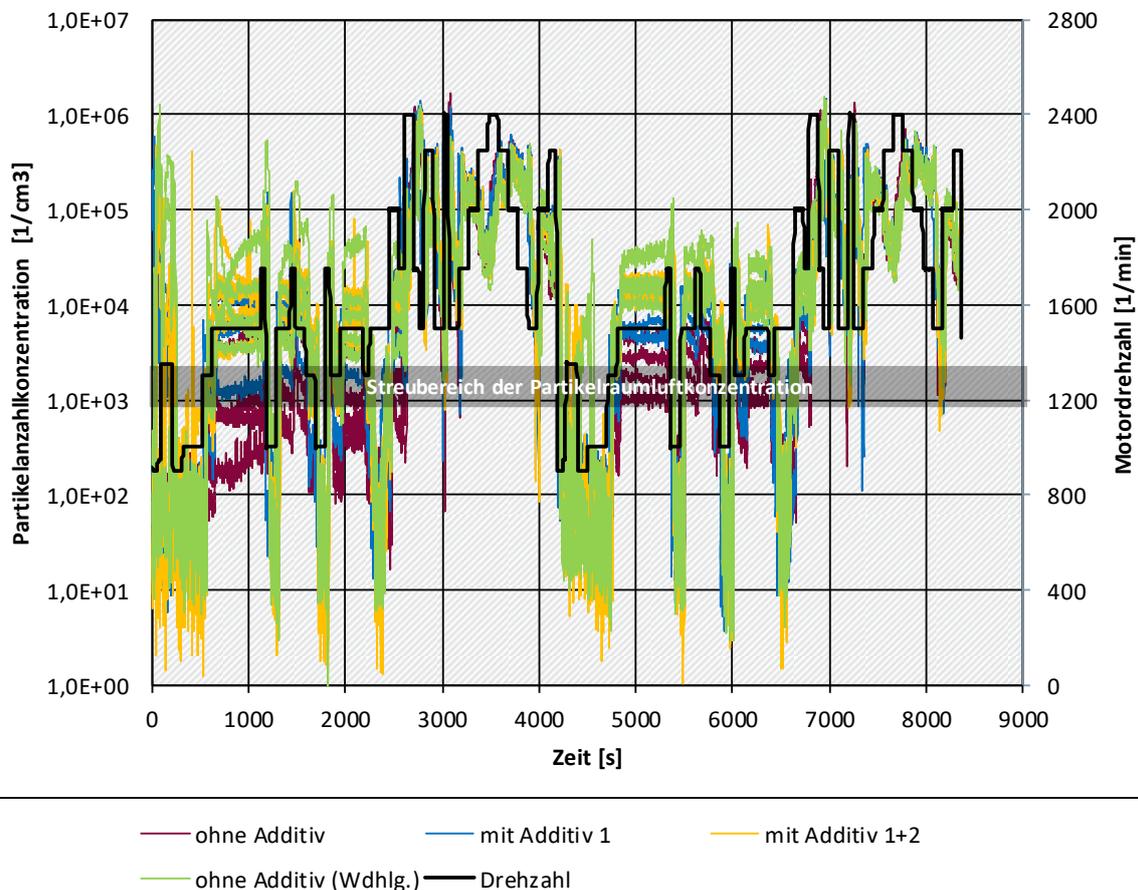
### 4.3.3 Vergleich Partikelemissionen PN

Die Betrachtung der Partikelanzahlkonzentration am Abgasendrohr, die für Diesel-PKW bereits ab EURO 5 Bestandteil der gesetzlich vorgegebenen Emissionslimitation ist, spiegelt als Ergebnis das Abscheidevermögen der Komponenten DOC+SDPF wider. Sie beinhaltet aber auch die im SCR+ASC entstehenden Reaktionsprodukte, die in Form von Festpartikeln den Abgasstrang verlassen könnten. Die Identifikation eines Additiveinflusses auf die Feinstpartikelemission in Betrachtungsweise nach AGN erweist sich als sehr schwierig. Abbildung 24 zeigt beispielhaft die momentanen Partikelanzahlkonzentrationen am Endrohr für alle relevanten Lastzyklen 1 und 2 des in Abbildung 15 beschriebenen Lastprogramms. Gegenüberstellend verdeutlicht ein in der Abbildung kenntlich gemachte Streubereich die durchschnittliche Partikelkonzentration der Raumluft am Motorenprüfstand, die zwischen 2000 und 5000 #/cm<sup>3</sup> liegt.

Abbildung 24: Partikelanzahlkonzentration in allen Lastzyklen 1 und 2

alle Testzyklen

ohne Testreihen mit Partikelfilterregeneration



Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Es ist prinzipiell eine Reproduzierbarkeit aller Messungen zur Partikelanzahlkonzentration über der gesamten Testphase sowie auch versuchsübergreifend zu bestätigen. Das bedeutet, dass die Tests mit Additiv keine Auffälligkeiten gegenüber den Tests ohne Additiv aufzeigen.

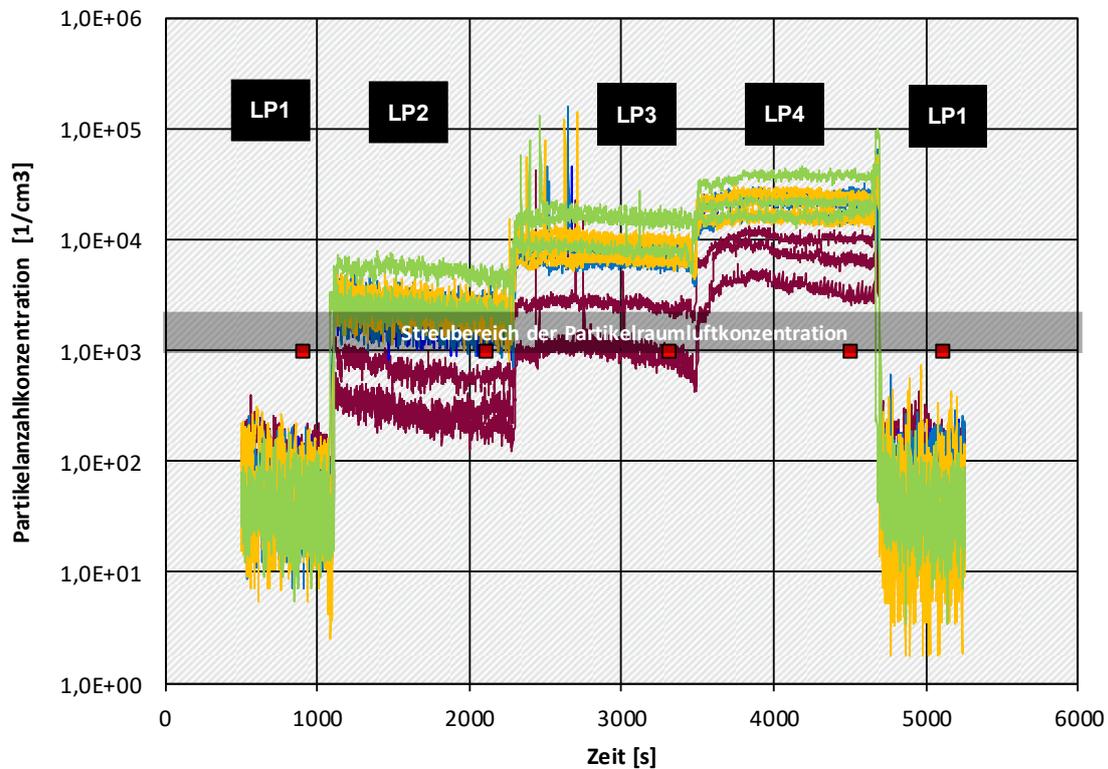
Abbildung 25 repräsentiert zusätzlich die Ergebnisse, die in den stationären Lasteinstellungen aller Tests 1A zu beobachten sind.

Sowohl in Abbildung 24 als auch in Abbildung 25 sind die Zyklen und Tests, in denen eine aktive Regeneration zu Gange war, wieder eliminiert worden.

Abbildung 25: Partikelanzahlkonzentration in allen stationären Zuständen in den Tests 1A

alle Tests 1A

ohne Testreihen mit Partikelfilterregeneration



- ohne Additiv
- mit Additiv 1
- mit Additiv 1+2
- ohne Additiv (Wdhlg)
- Zeitpunkt Mittelwertbildung

Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

Generell ist festzustellen, dass die Zyklusergebnisse zur Partikelanzahlkonzentration einer Vielzahl an Einflussgrößen unterliegen, die sowohl motorischer, als auch messtechnischer Art sind. Auch spielt erfahrungsgemäß der momentane Beladungszustand des Partikelfilters, der einen gewissen Einfluss auf das Abscheideverhalten hat, eine Rolle. Da nach dem Stand der Technik weit über 95% der Feinstpartikel vom Partikelfilter absorbiert werden, ist die Betrachtung der Emission am Endrohr lediglich als qualitativer Vergleich von unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchführbar. Im vorliegenden Fall, in dem unterschiedliche Kraftstoffzusammensetzungen zu bewerten sind, ist ähnlich der PM-Betrachtung in Kapitel 4.3.2 lediglich die Anfangstestphase mit dem Basiskraftstoff ohne Additiv mit partiell etwas geringeren Emissionen auffällig. Auch hier verliert diese Feststellung mit der Beobachtung in der abschließenden Testreihe in Sachen Additiveinfluss an Bedeutung.

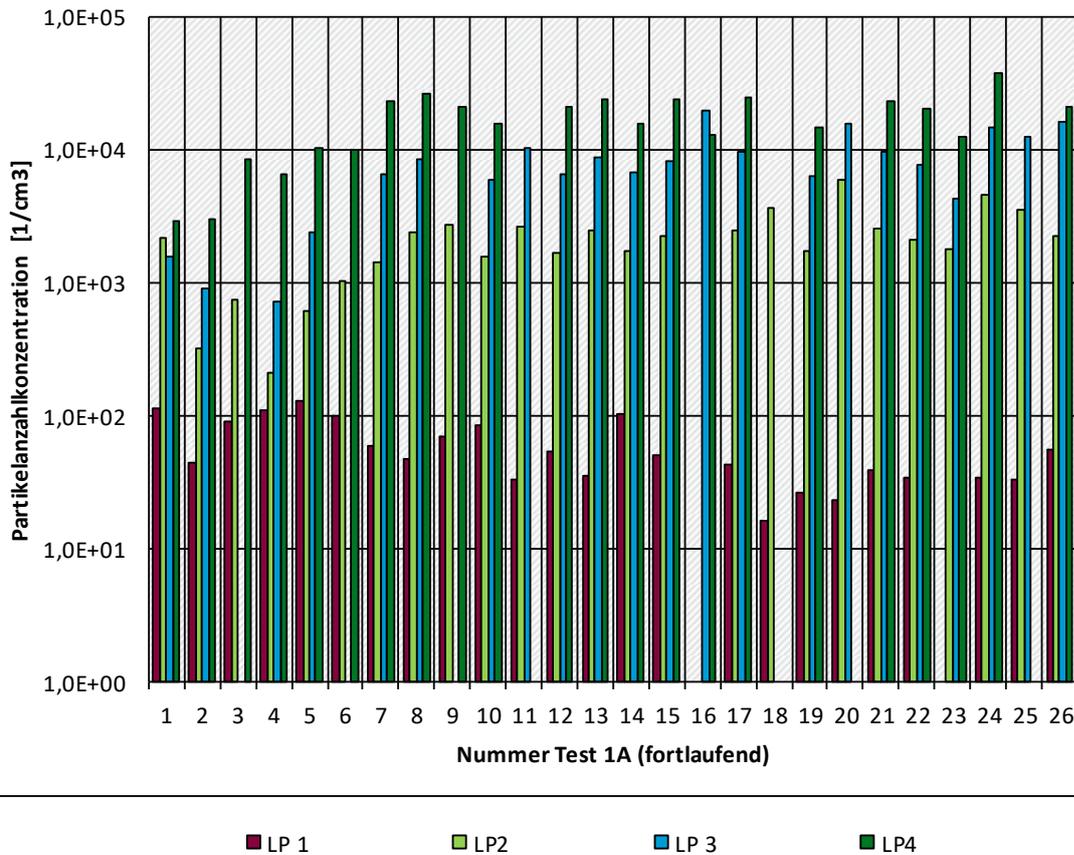
In Anbetracht der am Endrohr noch feststellbaren, sehr geringen Konzentrationen, die teilweise bereits unterhalb der Raumluftkonzentration am Prüfort liegen, wird eingeschätzt, dass die Reduktion der Feinstpartikel im DPF durch die Anwesenheit von Additiven nicht negativ beeinflusst wird. Anders ausgedrückt kommt es zu keiner Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration in den Tests mit Additiveinsatz.

Unter Verweis auf das sehr niedrige Emissionsniveau, das im untersuchten Lastbereich z.T. nur unwesentlich oberhalb der Raumluftkonzentration lag, werden zur Bestätigung und besseren Verdeutlichung der Streubreite der Messwerte sämtliche Emissionen der Einzellastpunkte aus den Tests 1A in Abbildung 26 aufgetragen. Dazu wurden entsprechend der in Abbildung 26 markierten Zeitpunkte jeweils Mittelwerte über 120s gebildet. Es ist zwar die Abhängigkeit der Partikelanzahlkonzentration vom jeweiligen Lastzustand des Motors etwas deutlicher zu erkennen, nicht aber ein möglicher Einfluss während der Tests mit Additiv.

**Abbildung 26: Ergebnisse der Partikelanzahlkonzentration in den stationären Punkten**

**alle stationären Lastpunkte aus den Tests 1A**

ohne Testreihen mit Partikelfilterregeneration



Quelle: eigene Darstellung, Arzomotive GmbH

In den stationären Lastpunkten sind zusätzlich zur Partikelmessung auch Messungen zur Filterschwärzungszahl FSN, die ein Maß für die Rußemission sind, durchgeführt worden. Die Skalierung dieser Messgröße unterliegt einer Aufteilung von 0 bis 10. Alle gemessenen Werte, die nur nach AGN bestimmt werden konnten, lagen im Bereich  $< 0,01$ . Sie widerspiegeln damit lediglich das unterste Messbereich. Eine sinnvoll differenzierte Messreihenbetrachtung in Sachen Additiv einfluss auf die motorischen Parameter ist damit nicht möglich.

#### 4.3.4 Vergleich Kraftstoffverbrauch

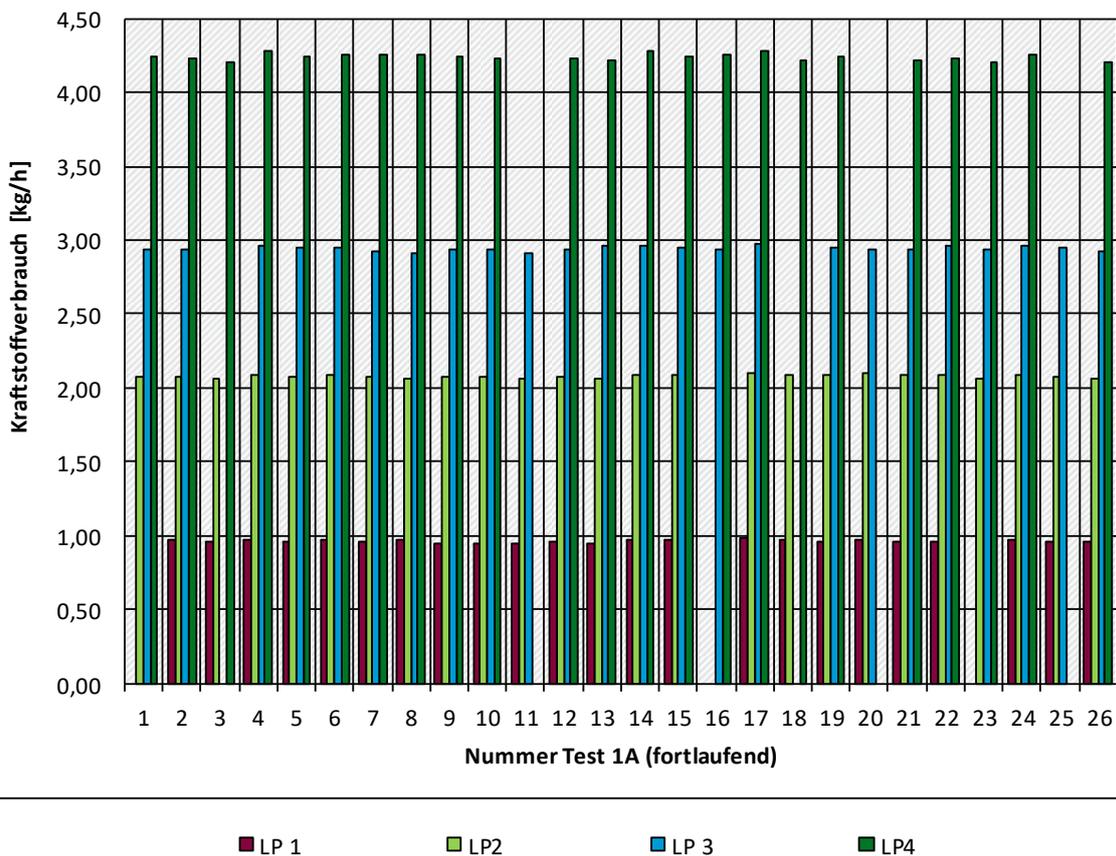
Ein abschließender Vergleich der protokollierten Kraftstoffverbräuche in Abbildung 27, gemessen mit der Kraftstoffwaage AVL 733S, der ebenfalls auf eine eventuelle additivbasierte Veränderung von Motorlaufverhalten rückschließen lassen sollte, zeigt innerhalb der Standardabweichung

chung über allen Tests einen Wert von < 1 %. Es sind weder signifikant positive noch negative Tendenzen beim Additiveinsatz zu verzeichnen. Dies lag aus Sicht der Berichterstattung aber auch nicht im Erwartungsbereich der Funktionalität der eingesetzten Additivpakete.

**Abbildung 27: Ergebnisse zum Kraftstoffverbrauch in den stationären Motorzuständen**

**Auswertung stationäre Lastpunkte aus Tests 1A**

Werte aus Verbrauchsmessung mit AVL 733S



Quelle: eigene Darstellung, Argomotive GmbH

**4.3.5 Auswirkungen einer additivbedingten Emission auf das AGN-System**

Den Vorgaben der Ausschreibung des UBA folgend, sollte auch der mögliche Einfluss der Kraftstoffadditive auf die Entstehung von aschebildenden Komponenten aufgezeigt werden. Dies beträfe unter Berücksichtigung der konkreten Additivzusammensetzung gemäß Kapitel 4.1 insbesondere die anorganischen Stoffe innerhalb der Partikelfraktion ISF nach Abbildung 21. Sie könnten zum einen durch direkte Emission eine umwelt- und/oder gesundheitsschädigende Wirkung haben, sofern sie die AGN-Komponenten passieren. Zum anderen könnte die Funktionalität von Abgasnachbehandlungskomponenten, z. B. durch eine dauerhafte Einlagerung von Aschen im DPF, verbunden mit einer beschleunigten Aschebelastung oder auch durch Blockade katalytisch aktiver Zentren in den Katalysatoren, erheblich beeinträchtigt werden.

Im konkreten, untersuchten Fall ist gemäß Abschnitt 4.1 nur im Additivpaket 1 ein potenzieller Aschebildner, nämlich Silizium, vorhanden. Bei einer Dosierung nach Herstellerangabe liegt es in sehr geringer Konzentration (0,6 mg/kg Kraftstoff) vor. Zur Bestätigung der Angabe sind vor Versuchsbeginn sowohl der Basiskraftstoff als auch die Kraftstoffe mit den nach Vorschrift bei-

gemischten Additiven einer Analyse nach ICP-MS Verfahren hinsichtlich aschebildender Elemente unterzogen worden. Die Analysen ergaben, dass die Gehalte an relevanten Bestandteilen in allen drei Kraftstoffen auf einem sehr niedrigen Niveau, d.h. im Bereich der Nachweisgrenzen des verwendeten Messverfahrens, die mit ca. 0,5mg/kg anzusetzen sind, liegen. Eine durch Zugabe der Additive bedingte signifikante Erhöhung konnte demnach gegenüber dem eingesetzten Basiskraftstoff nicht festgestellt werden.

Unter der Annahme, dass je kg Kraftstoff 0,6 mg Silizium, das entspricht ca. 1,3 mg SiO<sub>2</sub>, enthalten ist, wird bei einem angenommenen Kraftstoffverbrauch von 5 kg/h eine stündliche SiO<sub>2</sub>-Masse von 6,5 mg erzeugt. SiO<sub>2</sub> ist ein Feststoff, welcher in hohem Maße im DPF eingelagert werden sollte. Bei einem dem Stand der Technik entsprechenden Feststoff-Abscheidegrad des DPF von > 95 % ergäbe sich eine maximale SiO<sub>2</sub>-Emission nach AGN-System von ca. 0,3 mg/h.

Ob dieser theoretische Ansatz einer experimentellen Überprüfung standhält, hätte einer Analyse der tatsächlichen Ascheeinlagerung im DPF bedurft.

Dies war im Rahmen der mit dem UBA vereinbarten Leistung nicht vorgesehen. Es werden diesbezüglich folgende Schlussfolgerungen gezogen.

- ▶ Die vom Additivhersteller bereitgestellte Angabe von 0,6 mg Silizium als Eingangsgröße für die obige Berechnung der Emission von SiO<sub>2</sub> nach AGN-System ist als relativ vertrauenswürdig zu bewerten und sollte damit eine realitätsnahe Abschätzung ergeben haben.
- ▶ Eine experimentelle Ermittlung der geringen SiO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas wäre unter Zugrundelegung des hier zur Verfügung stehenden Verdünnungssystems mit einer sehr zeitintensiven Probennahme verbunden gewesen, um die Bestimmungsgrenzen des ICP-Analyseverfahrens zu überschreiten. Dies hätte auch einen völlig abweichenden Ansatz in der Gestaltung der Versuchsdurchführung mit viel längeren Probenentnahmezeiten verlangt. Die dadurch bedingt erhöhten Aufwendungen an Zeit, Material und Personalkosten sind unverhältnismäßig hoch im Vergleich zu dem zu erwartenden Erkenntniszuwachs.
- ▶ Eine ähnliche Aufwandseinschätzung trifft auf eine mögliche Post-mortem-Untersuchung zur Auffindung der im Filter verbliebenen Additivrückstände zu. Nach oben beschriebenem Berechnungsansatz wäre die im Filter zusätzlich anfallende Ablagerung, sofern sie sich tatsächlich bildet, nach Auffassung dieser Berichterstattung wegen des erhöhten Wartungsbedarfes des AGN-Systems eigentlich nicht vernachlässigbar, wenn man sie im Vergleich zu anderen Quellen an Aschebildnern (z. B. Motoröl) betrachtet. Auf die Bestätigung der additivbedingten Ascheablagerung speziell im DPF musste im Rahmen dieses Projektes verzichtet werden. Eine derartige Untersuchung war budgetmäßig nicht vorgesehen.
- ▶ SiO<sub>2</sub> kann in Bezug auf eine Umwelt-/Gesundheitsgefährdung aus Sicht dieser Untersuchung als relativ unbedenklich eingestuft werden. Es ist auch sonst in reichlicher Anhäufung in der Natur vorkommend. Schon dieser Umstand allein scheint den zu erbringenden Aufwand in Bezug auf eine aufwendige Nachweisführung nicht zu rechtfertigen.

#### **4.4 Schlussfolgerung Motorversuch**

Im Ergebnis der durchgeführten Versuche am Motorenprüfstand wird die aus der Studie abgeleitete Erwartungshaltung bestätigt. Ein Additiveinfluss auf das Emissionsverhalten, die Beeinflussung der AGN-Funktionalität und auch die Relevanz hinsichtlich Umwelt- und Gesundheitsbeeinträchtigung konnten im Rahmen der gemachten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. In keinem der aufgezeigten Versuchsergebnisse ist eine signifikante Additivabhängigkeit aufzuzeigen gewesen. Diese Einschätzung hat insbesondere Gültigkeit für die Betrachtung des Emissionsverhaltens am Endrohr eines Fahrzeuges, das mit einem umfassenden, modernen AGN-System ausgestattet ist, welches den heutigen strengen Emissionsvorschriften folgen kann.

Ob es eine Beeinflussung des Motorverhaltens selbst und damit auch des Rohemissionsverhaltens gibt oder ob sich auch markante Auswirkungen auf das Funktionsverhalten des AGN-Systems in Sachen erhöhtes Ascheaufkommen abzeichnen, konnte im Rahmen des begrenzten Versuchsumfangs am Motorenprüfstand nicht ermittelt werden. Im Rahmen dieses Berichtes standen diese Fragestellungen aber auch nicht im Fokus und es wurde deshalb bewusst auch nur ein Premium-Additivpaket aus dem Pre-Sales-Markt ausgewählt und untersucht.

Potenzielle Erfordernisse sowie Vorzüge und Nachteile des Einsatzes von Kraftstoffadditiven sind darüber hinaus in den Kapiteln 2 und 3 dieses Berichtes erörtert worden. Sie beinhalten in den Einschätzungen auch einer Vielzahl an praktischen Erprobungsergebnissen der Hersteller, die während der Genehmigungs- und Zulassungsverfahren für Kraftstoffzusätze bereits vor Markteinführung zu erbringen sind.

## 5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Im Bericht wurde eine Übersicht über die aktuell verwendeten chemischen Wirkstoffgruppen, die als Additiv zum Einsatz kommen, erstellt. Es sind deren Auswirkungen auf das Abgas von Fahrzeugen, auf die verschiedenen Abgasnachbehandlungssysteme und auf deren Langzeitverhalten abgeschätzt sowie Auswirkungen auf die Gesundheit betrachtet worden. Diese Abschätzungen wurden durch Messungen an einem Realmotor untermauert.

Das wesentliche Ergebnis ist einerseits, dass nach Stand des Wissens keine oder keine signifikant negativen Auswirkungen auf das Abgas der Fahrzeuge oder ihre Abgasnachbehandlungssysteme bekannt oder zu erwarten sind. Hier zeigte sich auch, dass in der Vergangenheit auf derartige Erkenntnisse bereits reagiert und entsprechende Additive durch Alternativen ersetzt sowie vom Markt verbannt wurden. Als Beispiel sei hier Tetraethylblei (TEB) genannt, das in der gewünschten Wirkung der Oktanzahlverbesserung ausgesprochen gut funktionierte, aufgrund der Toxizität aber dennoch verboten worden ist (Kap. 2.4.1.6). Andererseits erfolgte die Beschreibung von Additivklassen, die für die Einhaltung regulatorischer Anforderungen an Kraftstoffe unabdingbar sind (z. B. Markier- und Farbstoffe, aber auch Schmierfähigkeitsverbesserer, Cetanzahlverbesserer u.ä.). Darüber hinaus ist auch die potenziell positive Wirkung (Langzeit-) insbesondere von Reinigungsadditiven (Detergentien / DCA, Kap. 2.4.1.15) beschrieben worden. Der Einsatz dieser Additive ist aufgrund der als positiv bewerteten Wirkung in den USA durch die US-Umweltbehörde EPA sogar vorgeschrieben. Es handelt sich hierbei jedoch um Aussagen mit Blick auf die Auswirkungen im Langzeitbetrieb und nicht um kurzfristig messbaren Effekt.

Ein differenzierteres Bild ergibt sich im Feld der After-Sales-Additive. Hier werden zum großen Teil Additive angeboten, die aufgrund der spezifischen Anwendung Kraftstoffeigenschaften verbessern können, die über die „normale“ Anwendung von Standard- oder Premium-Kraftstoffen hinausgehen. So werden z. B. Additivpakete zur Verbesserung der Lagerstabilität (z. B. bei saisonal betriebenen Motoren bis hin zu Netzersatzanlagen), zur Reinigung des Kraftstoffsystems (z. B. bei Motoren mit häufigen Start-Stopp-Verhalten) oder zum Erhalt der Systemfunktionalitäten (z. B. Systemschutz bei mit LPG betriebene Motoren oder zur Regeneration von Rußfiltern) eingesetzt. Die enthaltenen Wirkstoffe entsprechen überwiegend den Wirkstoffen, die auch im Pre-Sales-Bereich eingesetzt werden (Stabilisatoren, Detergentien,...) bzw. in ihrer ökotoxikologischen Eigenschaften und Auswirkungen den im Pre-Sales-Bereich dargestellten Eigenschaften ähnlich sind.

Darüber hinaus gibt es aber auch vereinzelt Additive, deren „versprochene“ Wirkungen derart deutlich jenseits des technisch Erklärbaren liegen, dass in Extremfällen die mit dem Angebot verbundenen Werbeaussagen sogar gerichtlich untersagt wurden (Kapitel 3.2.4 „Produkte von unklarer oder unbelegter Wirkung, Produkte mit potenziell unerwünschten Effekten sowie bekannter Fehleinsatz von Additiven“). Der Absatz solcher Produkte am Markt ist jedoch gering und es ist nach Stand des Wissens entweder mit einer deutlich geringeren als der versprochenen oder gar mit keiner Wirkung zu rechnen. Eine negative Auswirkung auf die Umwelt oder die Gesundheit konnte hierzu nicht identifiziert werden. Solche Additive sind daher eher aus dem Blickwinkel des Verbraucherschutzes, nicht jedoch zwingend aus dem Blickwinkel des Umwelt- und Gesundheitsschutzes auffällig.

Eine Abschätzung der Auswirkungen auf die Gesundheit durch den Einsatz von Additiven wurde ebenfalls vorgenommen. Die Reaktionsprodukte sämtlicher betrachteten Additivklassen weisen bei vollständiger Verbrennung keine bekannten Gesundheitsgefährdungen auf oder treten im Verhältnis zu den ohnehin im Abgas enthaltenen Schadstoffen in sehr geringen Konzentrationen auf. Die Reinchemikalien, die bei der Additivformulierung zum Einsatz kommen, sind zum Teil durchaus als gesundheitsschädlich eingestuft. Endkunden kommen jedoch nicht mit den Rein-

chemikalien in Kontakt, sondern lediglich mit den geringen, im Kraftstoff gelösten Mengen im ppm-Bereich (parts per Million). Das entspricht einer Größenordnung von 3-1.000 ml je 1.000 l. Hierdurch ist das Auftreten einer toxischen Konzentration ausgeschlossen.

Insgesamt betrachtet, kann aktuell kein Kraftstoff alle normativen und gesetzlichen Auflagen ohne jeglichen Additiveinsatz vollständig erfüllen. Eine über die sogenannte „Raffinerie-Additivierung“ hinausgehende „Premium-Additivierung“ kann im Langzeiteinsatz positive Auswirkungen auf die Motorfunktion und somit das Emissionsniveau aufzeigen. Von einer Gefährdung von Umwelt und Gesundheit durch den Einsatz von Additiven ist nach aktuellem Stand des Wissens nicht auszugehen.

## 6 Quellenverzeichnis

- [Accur. 18] Accuray research:  
Global Fuel Additives Market Analysis & Trends, Industry Forecast to 2025, 2018
- [AGQM 17] AGQM Biodiesel e.V.:  
No-Harm Evaluation and Relative Efficiency of Oxidation Stabilizers for Fatty Acid Methyl Ester as Fuel Component, Description for the 12th Test Period, AGQM Biodiesel e.V.(Hg.); Berlin August 2017, Online verfügbar unter <https://www.agqm-biodiesel.de/no-harm-test/no-harm-liste1>, aufgesucht am 31.01.2021
- [AGQM 20] AGQM Biodiesel e.V.:  
No-Harm Test FAME in Dieselkraftstoff, AGQM Biodiesel e.V.(Hg.): 2020, Online verfügbar unter <https://www.agqm-biodiesel.com/no-harm-test/no-harm-liste1>, aufgesucht am 12.11.2020
- [Anders. 07] Andersson, J.; Antonsson, M.; Eurenus, L.; Olsson, E.; Skoglundh, M.:  
Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations, Applied Catalysis B: Environmental, Jg. 72 2007, H. 1-2, S. 71–81
- [ATC 04] ATC:  
2-Ethylhexyl nitrate (2EHN), Best Practices MANUAL, a Sector Group of Cefic. (ATC Document 79) 2004, Online verfügbar unter <https://www.atc-europe.org/public/doc79-2ehn.pdf>
- [ATC 13] ATC:  
Fuel Additives: Use and Benefits, a Sector Group of Cefic(Hg.), Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe 2013, Online verfügbar unter <https://www.atc-europe.org/public/Doc113%202013-11-20.pdf>
- [BPC 17] BPC (Biocidal Products Committee):  
Opinion on the application for approval of the active substance: Reaction products of paraformaldehyde and 2-hydroxypropylamine (ratio 3:2), ECHA/BPC/157/2017, ECHA(Hg.): 2017, Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/documents/10162/444d3250-9677-66b4-feb8-4587108c66de>
- [BRD 10] Bundesrepublik Deutschland:  
Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes- Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen - 10. BImSchV), 10. BImSchV, (Ausfertigungsdatum: 08.12.2010) Bundesrepublik Deutschland(Hg.), 08.12.2010, Online verfügbar unter [http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv\\_10\\_2010/index.html](http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_10_2010/index.html)
- [Ciba 04] Ciba Specialty Chemicals:  
Product Selection Guide for the Lubricant Industry, (Pub. No. PA-8765M1204), Ciba Specialty Chemicals Inc., Switzerland 2004
- [Dacre 98] Dacre, B.; Hetherington, J. I.:  
The effects of contaminants on the behaviour of conductivity improvers in hydrocarbons, Journal of Electrostatics, Jg. 45 1998, H. 1, S. 53–68
- [DIN EN 590] Deutsches Institut für Normung e.V.;  
DIN EN 590:2017-10, Kraftstoffe - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN\_590:2013+A1:2017, Beuth Verlag(Hg.), Berlin 2017

- [Dittler 14] Dittler, A.; Gärtner, U.:  
Alterung von Partikelfiltersystemen in Nutzfahrzeugen durch Ablagerung von Aschen – Ein historisches Problem?, aus der Reihe "8. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen", conference date: 1. und 2. April 2014, Ludwigsburg
- [Dittler 16] Dittler, A.; Gärtner, U.:  
Einfluss der Betriebsstoffqualität auf die Funktion und Alterung der Abgasreinigung in Nutzfahrzeugen, aus der Reihe "9. Internationales Forum Abgas- und Partikelemissionen", conference date: 23. und 24. Februar 2016, Ludwigsburg
- [Dörr 09] Dörr, N.; Karner, D.; Litzow, U.:  
Effect of Water in Diesel Fuels on Corrosion of 100Cr6, in Bartz, Wilfried J. (publisher): Fuels 2009, Mineral oil based and alternative fuels , 7th international colloquium , January 14 - 15 2009, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern 2009, S. 411–413, ISBN 3-924813-75-2
- [Drozd 16] Drozd, G. T.; Zhao, Y.; Saliba, G.; Frodin, B.; Maddox, C.; Weber, R. J.; Chang, M.-C. O.; Maldonado, H.; Sardar, S.; Robinson, A. L.; Goldstein, A. H.:  
Time Resolved Measurements of Speciated Tailpipe Emissions from Motor Vehicles, Trends with Emission Control Technology, Cold Start Effects, and Speciation, Environmental science & technology, Jg. 50 2016, H. 24, S. 13592–13599
- [Eckhar. 62] Eckhardt, H.; Drescher, K.; Hildebrand, G.; Presting, W.; Teubel, J.; Uhlmann, W.:  
ADDITIVES, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962
- [EPA 13] EPA:  
United States Code: Title 42 - THE PUBLIC HEALTH AND WELFARE CHAPTER 85 - AIR POLLUTION PREVENTION AND CONTROL SUBCHAPTER II - EMISSION STANDARDS FOR MOVING SOURCES, Part A - Motor Vehicle Emission and Fuel Standards, (Sec. 7545 - Regulation of fuels), Office of the Law Revision Counsel: United States Code(Hg.) 2013, Online verfügbar unter <https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2013-title42/html/USCODE-2013-title42-chap85-subchapII-partA-sec7545.htm>, aufgesucht am 22.01.2020.
- [EU 93] European Union:  
Richtlinie 93/12/EWG des Rates vom 23. März 1993 über den Schwefelgehalt bestimmter flüssiger Brennstoffe, (Document 31993L0012) EUR-Lex(Hg.) 1993, Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/ALL/?uri=CELEX%3A31993L0012>, aufgesucht am 29.01.2021
- [EU 99] European Union:  
Council Directive 1999/32/EC of 26 April 1999 relating to a reduction in the sulphur content of certain liquid fuels and amending Directive 93/12/EEC, (Official Journal L 121, 11/05/1999 P. 0013 - 0018) EUR-Lex(Hg.) 1999, Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1999/32/oj>, aufgesucht am 29.01.2021
- [Evonik 20] Evonik Industries:  
Sicherheitsdatenblatt, Produktname: TEGO ANTIFOAM MR 465, (Gemäß der geänderten Fassung Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) Artikel 31 Anhang II) 2020, Online verfügbar unter <https://sds.evonik.com/msds-list/index.html?channel=industrial-applications&matnr=99087817&name=TEGO%20Antifoam%20MR%20465>, aufgesucht am 29.01.2021
- [Filella 17] Filella, M.; Bonet, J.:  
Environmental Impact of Alkyl Lead(IV) Derivatives, Perspective after Their Phase-out, Metal ions in life sciences, Jg. 17 2017, S. 471–490.

- [Furuha. 12] Furuhata, T.; Kobayashi, Y.; Hayashida, K.; Arai, M.:  
Behavior of PAHs and PM in a diffusion flame of paraffin fuels, *Fuel*, Jg. 91 2012, H. 1, S. 16–25
- [Guangt. 96] Guangteng, G.; Smeeth, M.; Cann, P. M.; Spikes, H. A.:  
Measurement and Modelling of Boundary Film Properties of Polymeric Lubricant Additives, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J, Journal of Engineering Tribology*, Jg. 210 1996, H. 1, S. 1–15
- [Harlé 12] Harlé, V.; Seguelong, T.; Lallemand, M.; Da Costa, P.; Monsallier, G.; Zikoridse, G.; Kummer, C.:  
Benefits of Low Concentration Fuel Borne Catalyst on Catalyzed Soot Filters and Introduction of E-SIS®, a New Versatile Additive Dosing System, aus der Reihe "10. FAD-Konferenz Herausforderung – Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren", conference date: November 2012.
- [Hu 13] Hu, Y.; Wang, D.; Liu, J.; Gao, J.;  
A case study of electrostatic accidents in the process of oil-gas storage and transportation, *Journal of Physics, Conference Series*, Jg. 418 2013, S. 12037
- [Keller 99] Keller, D.; Boehncke, A.; Mangelsdorf, I.:  
Zusammenstellung und Bewertung der bekannten Daten über relevante Mineralöl-Additive und ihre Verbrennungsprodukte, Forschungsbericht UBA FuE-Vorhaben 296 44 836 , 204 02 836 (alt), Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Luftreinhaltung, UBA-FB-99-136), Hannover 1999
- [Kern 09] Kern, P.; Klimczak, M.; Lucas, M.; Döring, A.; Claus, P.:  
Entwicklung einer Technologieplattform zur Untersuchung der chemischen Vergiftung von NH<sub>3</sub>-SCR- und NO-Oxidationskatalysatoren mit kombinatorischen und rationalen Mitteln, *Chemie Ingenieur Technik*, Jg. 81 2009, H. 3, S. 289–296.
- [KBA 20] Kraftfahrt-Bundesamt:  
Bestand an Pkw in den Jahren 2011 bis 2020 nach ausgewählten Kraftstoffarten, 2020, aufgesucht am 12.11.2020.
- [Kröcher 08] Kröcher, O.; Elsener, M.:  
Chemical deactivation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts by additives and impurities from fuels, lubrication oils, and urea solution, *Applied Catalysis B, Environmental* Jg. 77 2008, H. 3-4, S. 215–227
- [Lanzer. 12] Lanzerath, P.:  
Alterungsmechanismen von Abgaskatalysatoren für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren, TU Darmstadt, Darmstadt 2012
- [Lezcan. 14] Lezcano-Gonzalez, I.; Deka, U.; van der Bij, H. E.; Paalanen, P.; Arstad, B.; Weckhuysen, B. M.; Beale, A. M.:  
Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH<sub>3</sub>-SCR) systems, *Applied Catalysis B, Environmental* Jg. 154-155 2014, S. 339–349
- [Mayer 06] Mayer, A.; Kasper, M.; Mosimann, T.; Legerer, F.; Czerwinski, J.; Emmenegger, L.; Mohn, J.; Ulrich, A.; Kirchen, P.:  
Nanopartikel-Emissionen von HDV Euro 4 und Euro 5 Dieselmotoren im Vergleich zu Euro 3 mit/ohne Partikelfilter, aus der Reihe "4. FAD Konferenz - Herausforderung Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren", conference date 9.11.2006, Dresden

- [Mazina. 16] Mazinanian, N.; Hedberg, Y. S.:  
Metal Release Mechanisms for Passive Stainless Steel in Citric Acid at Weakly Acidic pH, Journal of The Electrochemical Society, Jg. 163 2016, H. 10, C686-C693
- [Merced. 18] Mercedes Benz AG:  
119.0 Additive und Sekundärzusätze für Kraftstoffe, Online verfügbar unter [https://bevo.mercedes-benz.com/bevolisten/119.0\\_de.html](https://bevo.mercedes-benz.com/bevolisten/119.0_de.html), aufgesucht am 31. 07 2018.
- [Müller 16] Müller, M.; Crusius, S.  
Additives for Modern Fuels in Modern Engines, The Relevance of Premium Fuel Qualities, aus der Reihe "FEV Conference - ADVANCED FUELS FOR SUSTAINABLE MOBILITY", 2016, Aachen
- [Müller 09] Müller, M.; van Rheinberg, O.; Hoffmann, H.:  
Biogene Kraftstoffe und Additive zur Stabilisierung, Teilbericht im Rahmen des GOBio-Projektes, (Literaturrecherche) OWI Oel-Waerme-Insitut gGmbH(Hg.), 2009
- [Müller 13a] Müller, M.:  
Der Markt jenseits der Premiumkraftstoffe, Additive für Nischenmärkte, Relevanz und Lösungen für Performance-Additive, vorgetragen auf dem UNITI-Mineralöltechnologie-Forum, 9. - 10. April 2013, Stuttgart, Mineralöltechnik, Jg. 59,8, UNITI-Mineralöltechnologie GmbH, Berlin 2013
- [Müller 13b] Müller, M.; Rahbar, H.:  
The Market beyond Top-Tier-Fuels., Additives for niche markets; Relevance and Ready-to-use Additive Solutions, in: Bartz, Wilfried J. (publisher): Fuels, Conventional and future energy for automobiles, 9th international colloquium, January 15 - 17, 2013, proceedings 2013, TAE, Ostfildern 2013, S. 679–684, ISBN 978-3-943563-04-7
- [Müller 14] Müller, M.:  
Additive für gasförmige Kraftstoffe – die Brücke zwischen Motorentechnologie und Kraftstoffchemie, aus der Reihe "9. Tagung Gasfahrzeuge – Die Zukunft hat begonnen", conference date: 30.09.2014, Potsdam
- [NACE 64] NACE:  
NACE Glossary of Corrosion Terms, (National Association of Corrosion Engineers), CORROSION, Jg. 20 1964, H. 8, 267t-268t
- [Na 12] Na, W.-J.; Park, H.-K.:  
A study on remanufacturing of deactivated commercial DPF using diesel engine dynamo system in ND-13 mode, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Jg. 18 2012, H. 4, S. 1377–1383
- [Nova 14] Nova, I.; Tronconi, E.:  
Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts, Springer New York, New York, NY, s.l. 2014, ISBN: 978-1-4899-8070-0, DOI: 10.1007/978-1-4899-8071-7
- [Ogawa 03] Ogawa, T.; Okada, M.:  
Influence of Properties and Composition of Diesel Fuels on Particulate Emissions Part 2. Fuels for Single-Cylinder Engine Test in the Combustion Analysis for the WG of JCAP, (Research Report), R&D Review of Toyota CRDI, Jg. Vol. 38 2003, H. No. 4, S. 54–67
- [OICA 13] OICA; ACEA; Alliance; EMA; JAMA:  
Worldwide Fuel Charter, Fifth Edition, September 2013, online September 2013, Online verfügbar unter <https://www.oica.net/worldwide-fuels-charter/>

- [Opel 20] Opel Automobile GmbH:  
Insignia, Betriebsanleitung, (2020, MY21.0) 2020, Online verfügbar unter <https://www.opel.de/service/betriebsanleitungen.html>, aufgesucht am 08.02.2021
- [Paulus 79] Paulus, W.; Genth, H.:  
BS-(5,5-DMETHYL-1,3-OXAZOLDIN-3-YL) METHANEASAN ANTMICROBAL AGENT, Veröffentlichungsnummer: US4166122A 1977
- [Pucher 17] Pucher, E.; Schäfer, F.; Bergmann, A.; van Basshuysen, R.; Mayer, A. C. R.; Kasper, M.; Burt-scher, H.:  
Abgasemissionen, in: van Basshuysen, Richard; Schäfer, Fred (publishers): Handbuch Ver-brennungsmotor, Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven [ATZ/MTZ-Fachbuch], Springer Vieweg, Wiesbaden 2017, S. 924–1010, ISBN 978-3-658-10901-1
- [Qian 17] Qian, Y.; Qiu, Y.; Zhang, Y.; Lu, X.:  
Effects of different aromatics blended with diesel on combustion and emission characteris-tics with a common rail diesel engine, Applied Thermal Engineering, Jg. 125 2017, S. 1530–1538
- [Rocher 05] Rocher, L.; Garcia, F.; Wouters, P.; Kunstmann, O.:  
New generation of fuel borne catalyst for DPF regeneration. Latest improvements for a Fit for Life solution in diesel passenger car applications and latest developments for retrofit sys-tems, aus der Reihe "3. FAD-Konferenz", conference date: 2005.
- [DGMK 20] Seehack, S.; Fleischhacker, K.; Kuhlmann, E.; Meyer, T.; Ostapowicz, T.; van Rheinberg, O.; van Rooijen, R.:  
Kriterienkatalog für Additive in Dieselmotorkraftstoff (Lubricity- und Kälte-Additive) für den Einsatz in Raffinerien, Criteria catalogue for additives in diesel fuel (lubricity and cold-flow additives) for refinery use, DGMK Forschungsbericht, 781-1, DGMK, Hamburg Mai 2020, ISBN: 978-3-947716-08-1
- [Seyfer. 03] Seyferth, D.:  
The Rise and Fall of Tetraethyllead 2, Organometallics, Jg. 22 2003, H. 25, S. 5154–5178
- [Srivast. 13] Srivastava, S. P.; Hancsók, J.; (Keine Angabe):  
Fuels and fuel-additives, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey 2013,  
ISBN: 9781118796399
- [Stansb. 10] Stansbury, E. E.; Buchanan, R. A.:  
Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM International, Materials Park, OH 2010,  
ISBN: 1615030670
- [Stepien 15] Stępień, Z.; Ziemiański, L.; Żak, G.; Wojtasik, M.; Jęczmionek, Ł.; Burnus, Z.:  
The evaluation of fuel borne catalyst (FBC's) for DPF regeneration, Fuel, Jg. 161 2015, S. 278–286
- [Theoto. 15] Theotoki, A.;  
Effect of Ash on NH<sub>3</sub>-SCR in an Integrated SCR-coated DPF for Emission Cleaning, (Master thesis in the Master of Science's programme of Applied Physics (MPAPP)), Chalmers Univer-sity of Technology(Hg.), Department of Chemistry and Chemical Engineering, online 2015,  
Online verfügbar unter <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/226189/226189.pdf>, aufgesucht am 31.01.2021
- [Total 18] Total Deutschland GmbH:  
Welche Additive werden Total Benzinkraftstoffen zugesetzt?, Total Deutschland GmbH(Hg.)

- 2018, Online verfügbar unter <https://www.total.de/kraftstoffe/kraftstoffqualitaet/additive-benzin.html>, aufgesucht am 31. 07 2018
- [Totten 06] Totten, G. E.:  
Handbook of lubrication and tribology, 2. ed., CRC Press, Boca Raton, Fla. 2006, ISBN: 978-0-8493-2095-8
- [Tschöke 18] Tschöke, H.; Mollenhauer, K.; Maier, R. (Hg.):  
Handbuch Dieselmotoren, Springer Reference Technik, 4. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden 2018, ISBN: 978-3-658-07697-9
- [Välihe. 17] Väliheikki, A.; Kärkkäinen, M.; Honkanen, M.; Heikkinen, O.; Kolli, T.; Kallinen, K.; Huuhtanen, M.; Vippola, M.; Lahtinen, J.; Keiski, R. L.:  
Deactivation of Pt/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> diesel oxidation catalysts by sulphur, phosphorus and their combinations, Applied Catalysis B, Environmental Jg. 218 2017, S. 409–419
- [Wacker 21] Wacker Chemie AG:  
Experiment 2 - Rauchzeichen, Brennverhalten von Siliconen, Wacker Chemie AG(Hg.) 2021, Online verfügbar unter [https://www.chem2do.de/c2d/de/schulversuche/v2\\_brennverhalten/playerseite\\_3.jsp?vidindex=0](https://www.chem2do.de/c2d/de/schulversuche/v2_brennverhalten/playerseite_3.jsp?vidindex=0), aufgesucht am 18.05.2021
- [Wettbe. 15] Wettbewerbszentrale:  
06.02.2015 / Kraftstoffersparnis und Reduktion von Schadstoffemissionen durch Zusatz von Bioenzymen – Landgericht Karlsruhe untersagt Werbung, 2015, Online verfügbar unter [https://www.wettbewerbszentrale.de/de/aktuelles/\\_news/?id=1502](https://www.wettbewerbszentrale.de/de/aktuelles/_news/?id=1502), aufgesucht am 31.01.2021.
- [Wieben. 12] Wiebenga, M. H.; Kim, C. H.; Schmiege, S. J.; Oh, S. H.; Brown, D. B.; Kim, D. H.; Lee, J.-H.; Peden, C. H.:  
Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts, Catalysis Today, Jg. 184 2012, H. 1, S. 197–204
- [Winkler 13] Winkler, A.; Eyssler, A.; Mägli, A.; Liati, A.; Dimopoulos Eggenschwiler, P.; Bach, C.:  
Fuel impact on the aging of TWC's under real driving conditions, Fuel, Jg. 111 2013, S. 855–864
- [Yacobu. 06] Yacobucci, B. D.; Tiemann, M. E.; McCarthy, J. E.:  
Renewable Fuels and MTBE: A Comparison of Provisions in the Energy Policy, CRS Report for Congress, Order Code RL32865, Congressional Research Service 2006
- [Zikori. 05] Zikoridse, G.; Kummer, C.-G.; Heidrich, E.; Lindner, R.; Naschke, W.; Rocher, L.:  
Lösungen zur simultanen Reduktion limitierter Schadstoffkomponenten, aus der Reihe "3. FAD-Konferenz", conference date 2005.

A Übersichtstabelle der umwelt- und gesundheitsrelevanten Eigenschaften der Wirkstoffen nach ECHA/ CLP

<b>Wirkstoffe</b>								
Umwelt- und gesundheitsrelevante Eigenschaften gemäß ECHA CLP Inventory im November 2020								
Wirkstoffe	Typische Chemie	Beispiel	CAS-Nr.	Piktogramm	Signalwort	Gefahrenhinweise H-Sätze	Wasser-Gefährdungsklasse WHG	CLP-Einstufung
Stabilisatoren;	Amine	Diphenylamin	68411-46-1	./.	./.	H412	1	Aquatic Chronic 3
Antioxidantien (AO)	Phenole	Butylhydroxitoluol	128-37-0	GHS09	Achtung	H400-H410	2	Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1
Markier- und Farbstoffe	Anthrachinone	Solvent Blue	93762-42-6	GHS09; GHS07	Achtung	H315-H319	2	Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2
Cetanzahlverbesserer	Nitrate	2-Ethylhexyl Nitrat	27247-96-7	GHS07	Achtung	H272-H302-H312-H315-H319-H332-H335	2	Ox.Liq. 2, Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2, STOT SE 3
Odorierungsmittel	Schwefelhaltige Verbindungen	Thiophen	110-02-1	GHS02; GHS05; GHS07	Gefahr	H225-H302-H312-H315-H318-H332-H335	3	Flam. Liq. 2, Acute Tox. 4, Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1, STOT SE 3
Leitfähigkeitsverbesserer	Sulfonsäure	Dinonylnaphthyl-Sulfonsäure	25322-17-2	GHS05; GHS07	Gefahr	H315-H318	2	Skin Irrit.2, Eye Dam. 1
Oktanzahlverbesserer	Ether	Ethylterbutylether	637-92-3	GHS02; GHS07	Gefahr	H225-H336	1	Flam. Liq. 2, STOT SE 3
Schmierfähigkeitsverbesserer	Carbonsäuren(-Derivate)	Tallölfettsäure	61790-12-3	./.	./.	./.	1	./.
Fließverbesserer / MDFI	Polymer	Ethylen-Vinyl-Acetate	(Polymer)				2(Anm.1)	
Fließverbesserer / WASA	Komplexb./Polymere	Ethylendiamintetraessigsäure-tetraamid	136920-07-5	GHS07	Achtung	H317	1	Skin Sens. 1
Biozide	Oxazolidine	3,3'-Methylenbis(5-methyloxazolidin)	66204-44-2	GHS05; GHS07	Gefahr	H302-H314-H332	1	Acute Tox. 4, Skin Corr. 1c
Reibungsminderer	Amin-, Amid-, Carbonsäure-Derivate	Fettsäure-Diethanolamine	1469982-94-2	./.	./.	./.	./.	./.
Buntmetallschutz	Chelatbildner	α,α'-Propylen-dinitrilodi-ocresol	94-91-7	GHS07; GHS08	Gefahr	H302-H317-H360-H412	3(Anm.1)	Acute Tox. 4, Skin Sens. 1, Repr. 1B, Aquatic Chronic 3
	Triazole	1-(N,N-bis(2-ethylhexyl)-aminomethyl)-1,2,4-triazol	91273-04-0	GHS05; GHS09; GHS07	Gefahr	H314-H317-H411	2	Skin Corr. 1B, Skin Sens. 1, Eye Dam. 1, Aquatic Chronic 2
Korrosionsschutz	Carbonsäuren	Dodecenylnbernsteinsäure	29658-97-7	GHS05	Gefahr	H318-H412	2(Anm.1)	Eye Dam. 1, Aquatic Chronic 3
Demulgatoren	Harze, Wachse, Polymere	Formaldehyd-Polymer	63428-92-2	GHS07	Achtung	H319	2(Anm.1)	Eye Irrit. 2
Schaumminderer	Polysiloxane	Polymere aus Octamethyl-Cyclotetrasiloxan	(Polymer)				2(Anm.1)	
Detergentien /DCA	Polymere (aminisch)	Polyisobutylen-Amin	(Polymer)				2(Anm.1)	
Ventilschutzadditive	Alkali-Seifen	Kalium-Oxycarbonyl-Sulfonat	7491-09-0	GHS05	Gefahr	H315-H318	2(Anm.1)	Skin Irrit. 2, Eye Dam. 1
Kraftstoffgel. Verbrennungskatalysatoren	Metall-Organische Verbindungen	Ferrocen	102-54-5	GHS02; GHS07	Gefahr	H228-H302	2	Flam. Sol. 1, Acute Tox. 4

**Anm.:** Bei mehreren abweichenden Einstufungen wurde die Einstufung der Mehrheit der Anmelder gewählt. Details und Aktualisierungen siehe Links bei den Technischen Datenblättern  
**Anm.1:** Daten aus SDB entnommen; Produkt mit Lösungsmittel verdünnt  
./.. Nicht eingestuft

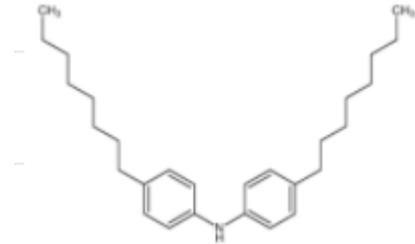
## B Technische Spezifikationen der Additive

Im Anhang B finden sich technische Spezifikationen der Additive in Form von „Produktblättern“. Diese Produktdatenblätter wurden vom Projektpartner ERC Additive unter Verwendung öffentlich zugänglicher Quellen erstellt.

### B.1 Stabilisatoren / Antioxidantien (Aminisch)

**Chemie:**

Funktionelle Gruppe: Phenylamin  
Typischer Vertreter: Diphenylamin (deriv.)  
(CAS-Nr.: 68411-46-1)  
Heteroatome (ohne C, H, O): N 4% max. (C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>N)



**Variation:**

Phenylendiamine

**Wirkungsweise:**

Abreaktion der durch Oxidation gebildeten Peroxide unter Bildung stabilisierter Radikale; dadurch Kettenreaktions-Abbruch.

**Einsatzgebiet:**

Zur Stabilisierung in Benzin; in allen Anwendungen, in denen von längerer Lagerung des Kraftstoffes ausgegangen werden muss (Saisonfahrzeuge, Landwirtschaftliche Geräte, Schneefahrzeuge, „Winterpakete“). Mitunter auch in Premium-Paketen.

**Dosierempfehlung:**

10 – 50 mg/kg

**Emissionsrelevanz:**

Positiv: Verminderte Alterung des Kraftstoffs reduziert die Verstopfungsneigung im Kraftstoffsystem

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

**Sicherheitshinweise:**

Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.063.733>

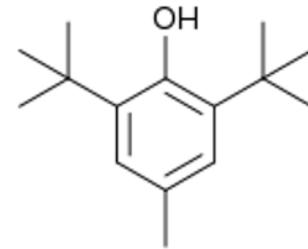
## B.2 Stabilisatoren / Antioxidantien (phenolisch)

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: Sterisch gehinderte Phenole

Typischer Vertreter: BHT (CAS-Nr.: 128-37-0)

Heteroatome (ohne C, H, O): keine



### Variation:

Verschiedene Substitutionen in Parastellung, Dimerisierungen oder reaktionsidentische Verbindungen (Bsp. Hydrochinone) möglich.

### Wirkungsweise:

Abreaktion der durch Oxidation gebildeten Peroxide unter Bildung stabilisierter Radikale; dadurch Kettenreaktions-Abbruch.

### Einsatzgebiet:

Zur Stabilisierung in Benzin und Diesel; in allen Anwendungen, in denen von längerer Lagerung des Kraftstoffes ausgegangen werden muss (Saisonfahrzeuge, Landwirtschaftliche Geräte, Schneefahrzeuge, „Winterpakete“). Mitunter auch in Premium-Paketen.

### Dosierempfehlung:

20 – 500 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Verminderte Alterung des Kraftstoffs reduziert die Verstopfungsneigung im Kraftstoffsystem

Negativ: Nicht identifiziert

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://www.echa.europa.eu/web/guest/substance-information/-/substanceinfo/100.004.439>

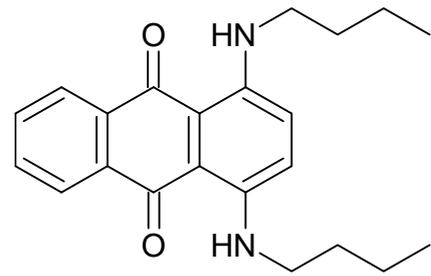
### B.3 Makier- und Farbstoffe

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Anthrachinon Farbstoff

Typischer Vertreter: Sudanblau II  
(CAS-Nr.: 17354-14-2)

Heteroatome (ohne C, H, O): N, O



#### Wirkungsweise:

Markier- und Farbstoffe haben keinen Einfluss auf den Verbrennungsprozess

#### Einsatzgebiet:

Farbstoffe werden zur Markierung vor allem als Diebstahlschutz eingesetzt.

#### Dosierempfehlung:

10 mg/kg

#### Emissionsrelevanz:

Positiv:

Negativ: Es wird minimal mehr NO<sub>x</sub> in der Verbrennung erzeugt (max. 0.8 mg pro kg Kraftstoff)

#### Sicherheitshinweise:

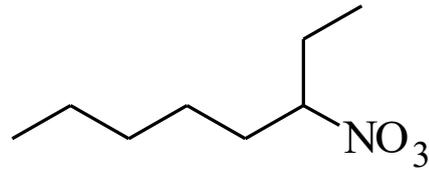
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/17940/1>

## B.4 Cetanzahlverbesserer

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: Nitrat  
Typischer Vertreter: 2-Ethylhexyl Nitrat  
(CAS-Nr.: 27247-96-7)



Heteroatome (ohne C, H, O): N 8 % max. (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>03</sub>)

### Variation:

Organische Peroxidverbindungen wären möglich, haben aber keine praktische Relevanz

### Wirkungsweise:

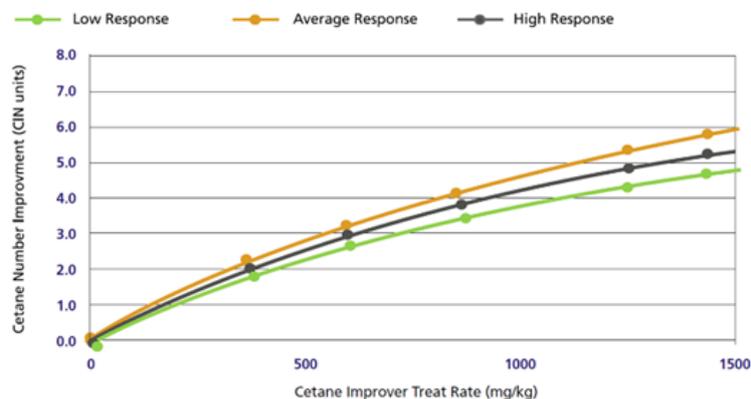
Cetanzahlverbesserer zersetzen sich explosionsartig bei Druck und erhöhter Temperatur; die Zündwilligkeit im eingesetzten Dieselkraftstoff wird erhöht. Die Verbesserung ist abhängig von der raffinerieseitigen Voradditivierung und der Dieselkraftstoffmatrix. (z. B. nimmt auch der Aromatengehalt eines Dieselkraftstoffs Einfluss auf die Wirkung des eingesetzten Cetanzahlverbesserers).

### Einsatzgebiet:

Zur Verbesserung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen.

### Dosierempfehlung:

Dieselmkraftstoff: 200 – 1500 mg/kg



### Emissionsrelevanz:

Positiv: Verlängerte Brennphase des Kraftstoffes wegen früherer Zündung.  
Dadurch weniger Ruß und CO im Roh-Abgas

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert u. sind unter folgendem Link abrufbar: <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.043.952>

## B.5 Odorierungsmittel

Chemie:

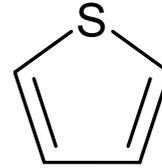
Funktionelle Gruppe: Schwefelhaltige Verbindungen

Typischer Vertreter: Thiophen

(CAS-Nr.: 110-02-1)

Heteroatome (ohne C, H, O): S 38,1%

(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)



### Variation:

Es werden auch verschiedene andere schwefelhaltige flüchtige Verbindungen

(*tert*-Butylmercaptan etc) verwendet. Daneben werden auch schwefelfreie Acrylate eingesetzt.

### Wirkungsweise:

Die Verbindungen verströmen schon in sehr geringen Konzentrationen einen unangenehmen Warngeruch.

### Einsatzgebiet:

In allen brennbaren Gasen (LPG etc.)

### Dosierempfehlung:

10 – 12 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv:

Negativ: Bildung von SO<sub>x</sub> im Abgas

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

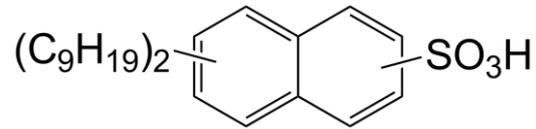
<https://echa.europa.eu/de/brief-profile/-/briefprofile/100.003.392>

## B.6 Leitfähigkeitsverbesserer

Chemie:

Funktionelle Gruppen:

Sulfonsäure



Typischer Vertreter:

Dinonylnaphthylsulfonsäure

(CAS-Nr.: 25322-17-2)

Heteroatome (ohne C, H, O):

S 7% max. (C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>S)

### Variation:

Andere Sulfonsäuren denkbar, aber nicht häufig.

### Wirkungsweise:

Bildet in Gegenwart einer organischen Base meist Polymergebundene quaternäre Amine Ionen aus, die zum Ladungsausgleich durch Diffusion fähig sind.

### Einsatzgebiet:

Erhöhung der intrinsischen Leitfähigkeit des Kraftstoffes, um statische Aufladungen und Entladungen zu verhindern.

### Dosierempfehlung:

0,5 – 5 mg/kg.

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Gefahrenvermeidung durch Verhinderung einer statischen Aufladung

Negativ: SO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

### Sicherheitshinweise:

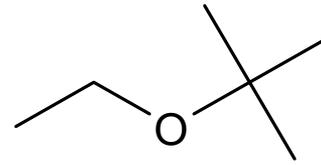
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.042.569>

## B.7 Oktanzahlverbesserer

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Ether  
Typischer Vertreter: Ethyltertbutylether  
(CAS-Nr.: 637-92-3)



Heteroatome (ohne C, H, O): keine

### Variation:

Methyltertbutylether (MTBE), tert-Amylmethylether (TAME). Metall-organische Verbindungen wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl (MMT, in Europa praktisch verboten).

### Wirkungsweise:

Abbruch vorzeitiger Kettenreaktionen bei der Verbrennung.

### Einsatzgebiet:

Oktanzahlverbesserer sind Zusätze, die Kraftstoffen (besonders Vergaserkraftstoffen) in geringen Mengen zugesetzt werden, um das bei unregelmäßiger Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemisches auftretende „Klopfen“ oder „Klingeln“ des Motors entweder entscheidend zu mildern oder ganz zu unterdrücken

### Dosierempfehlung:

1 – 15 % Vol

### Emissionsrelevanz:

Positiv: bessere Verbrennung im Motor durch den hohen Sauerstoffgehalt von ETBE verringert den Ausstoß von flüchtigen, organischen Verbindungen und Feinstaub. Hinweise auf das Sinken der BTEX -Emissionen (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole, also Aromatenemissionen) und somit die Toxizität und Mutagenität der Abgase.

Negativ: Bei der Verbrennung entstehen keine aschebildenden Substanzen, die Auswirkungen auf die Abgasnachbehandlung haben könnten

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.010.282>

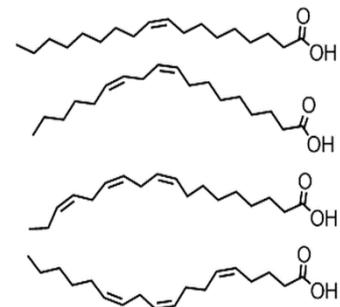
## B.8 Schmierfähigkeitsverbesserer

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: Carbonsäuren oder deren Derivate

Typischer Vertreter: Tallölfettsäure (Mischung)  
(CAS-Nr.: 61790-12-3)

Heteroatome (ohne C, H, O): keine



### Variation:

Tallölfettsäure („TOFA“) ist der Hauptvertreter der säurebasierten Schmierfähigkeitsverbesserer. Derivatisierungen durch Veresterung kurzkettiger Alkohole sind marktgängig, aber aufgrund des Preises wenig verbreitet. (Nur bei Sonderanforderungen.)

### Wirkungsweise:

Deckschichtaufbau an metallischen Oberflächen. Ggf. Konkurrenzreaktionen mit anderen oberflächenaktiven Inhaltstoffen; Biodiesel als Kraftstoffkomponente wirkt ähnlich (ausreichende Schmierfähigkeit im Diesel ab einer Konzentration von ca. 2 % Biodiesel)

### Einsatzgebiet:

Zur Wiederherstellung der bei der Entschwefelung verminderten Schmierfähigkeit von Diesel.

### Dosierempfehlung:

50 – 250 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Nicht identifiziert

Negativ: Nicht identifiziert

### Sicherheitshinweise:

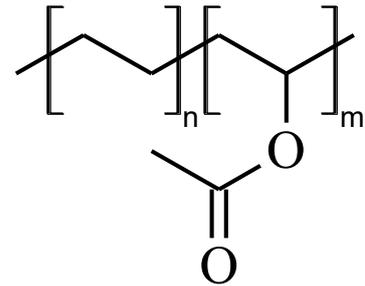
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://www.echa.europa.eu/web/guest/substance-information/-/substanceinfo/100.057.353>

## B.9 Fließverbesserer (MDFI / Middle Distillate Flow Improver)

### Chemie:

Funktionelle Gruppe:	Polymer-Acetatester
Typischer Vertreter:	Ethylen-Vinyl-Acetate (Polymer)
Heteroatome (ohne C, H, O):	-



### Variation:

Andere Polymerform, z. B. Terpolymere.

### Wirkungsweise:

Bei Abkühlung fallen die gelösten EVAs im Dieselmotorkraftstoff kurz vor den Paraffinen aus. Sie setzen sich zwischen die ausgefallenen Paraffine und hindern diese daran zu wachsen und zusammenzubacken. Die ausgefallenen Paraffine bleiben länger fließ- bzw. filtrierfähig.

### Einsatzgebiet:

Als Fließ-/ Filtrierbarkeitsverbesserer im Kraftstoff.

### Dosierempfehlung:

25 – 1000 mg/kg, je nach Mitteldestillatzusammensetzung und Kälteanforderung.

### Emissionsrelevanz:

Positiv:	MDFIs verbrennen rückstandsfrei zu Wasser und CO <sub>2</sub>
Negativ:	Nicht identifiziert

### Sicherheitshinweise:

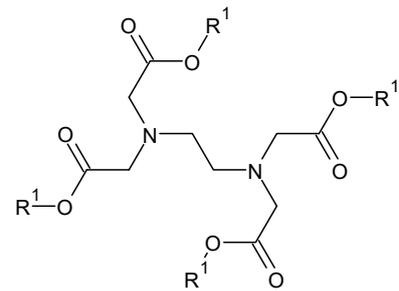
Polymer - Informationen zu Gesundheitsgefahren, Umgang, Handhabung und Transport können aus den Sicherheitsdatenblättern der Lieferanten entnommen werden.

## B.10 Fließverbesserer (Wax-Anti-Settling- Additive WASA)

### Chemie:

Typischer Vertreter:

Gemisch von Amiden,  
z. B. Ethylendiamintetra-  
essigsäure-tetraamid  
(CAS-Nr.: 136920-07-5)



Heteroatome (ohne C, H, O): N (3-5%)

### Wirkungsweise:

WASAs hindern ausgefallene Paraffine am Sedimentieren. Der Kraftstoff bleibt länger ein homogenes Gemisch.

### Einsatzgebiet:

Als Paraffin-Dispergator im Kraftstoff.

### Dosierempfehlung:

100 – 500 mg/kg, je nach Mitteldestillatzusammensetzung und Cloudpoint des Kraftstoffes

### Emissionsrelevanz:

Positiv: WASAs verbrennen rückstandsfrei

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung

### Sicherheitshinweise:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.100.822>

## B.11 Biozide (MBO)

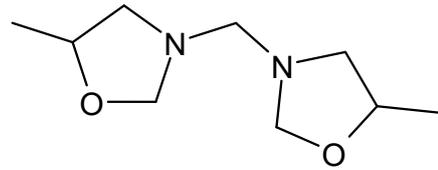
Chemie:

Funktionelle Gruppe:

Oxazolidin

Typischer Vertreter:

3,3'-Methylenbis  
(5-methyloxazolidin)  
(CAS-Nr.: 66204-44-2)



Heteroatome (ohne C, H, O): N (15%) (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### Variation:

Als Alternativen in der Gruppe der „Topfreinigungsmittel“ gem. Biozidverordnung wären andere Moleküle möglich, in Europa und vor allem in Deutschland allerdings eher nicht relevant.

### Wirkungsweise:

Formaldehydabspaltung in Kontakt mit Wasser. Formaldehyd wirkt als mikrobiologisches Gift.

### Einsatzgebiet:

Zur Dekontamination befallener Mitteldestillate in Tanks oder anderen technischen Aggregaten innerhalb der Logistikkette.

### Dosierempfehlung:

50 - 200 mg/kg (Prophylaxe)

200 - 500 mg/kg (Entkeimung)

500 - 1000 mg/kg (Schockdosierung)

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Nicht identifiziert

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://www.echa.europa.eu/web/guest/substance-information/-/substanceinfo/100.060.195>

## B.12 Reibungsminderer

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: Amine, Amide und deren Derivate oder Carbonsäuren und deren Derivate

Typischer Vertreter: Reaktionsprodukte der Fettsäuren, C16-18 und C18-ungesättigte, verzweigt und linear, mit Diethanolamin  
(CAS-Nr.: 1469982-94-2)

### Variation:

Die o.g. Substanz gehört zu organischen Reibungsmodifizierungsmitteln. Zu der gleichen Klasse gehört z. B. Glycerolmonoleate (auch Reibungsminderer). Weitere Reibungsminderer: öllösliche Molybdänadditive, dispergierte Nanopartikel.

### Wirkungsweise:

Bildung eines Adsorptionsfilms auf den Oberflächen, der die Metalloberflächen voneinander trennt und somit die Mischreibung mindert.

### Einsatzgebiet:

Ottokraftstofffahrzeuge, ältere Fahrzeuge. Reibungsminderer werden auch in den Motorenölen eingesetzt.

### Dosierempfehlung:

50 – 300 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Hinweis auf verminderte Emissionen und Kraftstoffeinsparung durch die Reduzierung von Reibungsverlusten

Negativ: Stickoxidemissionen bei stickstoffhaltigen Friction Modifier: bei max. Stickstoffgehalt von 3% (mass.) und bei der Dosierate 300 mg/kg wird der Stickstoffgehalt um 9 mg/(kg Dieseldieselkraftstoff) erhöht

### Sicherheitshinweise:

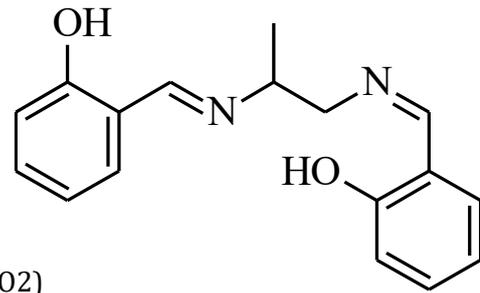
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.225.937>

### B.13 Buntmetallschutz (Metalldeaktivatoren)

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Chelatbildner  
Typischer Vertreter:  $\alpha,\alpha'$ -Propylen-  
dinitrilodi-o-cresol  
(CAS-Nr.: 94-91-7)



Heteroatome (ohne C, H, O): N 10 % max. (C17H18N2O2)

#### Variation:

Andere Chelat-Bildner mit Buntmetallen denkbar, aber nicht üblich.

#### Wirkungsweise:

Bindet Buntmetallionen, besonders Kupfer, und hindert diese daran, katalytische Oxidations- oder Polymerisationsprozesse im eingesetzten Kraftstoffgemisch zu starten.

#### Einsatzgebiet:

Zur Deaktivierung von Buntmetallionen im Kraftstoff, die aus Buntmetall haltigen Bau- / Anlagenteilen stammen.

#### Dosierempfehlung:

0,5 – 10 mg/kg.

#### Emissionsrelevanz:

Positiv: Erhalt des Design-Sprühbildes des Injektors durch Unterdrückung der Kraftstoffalterung

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

#### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

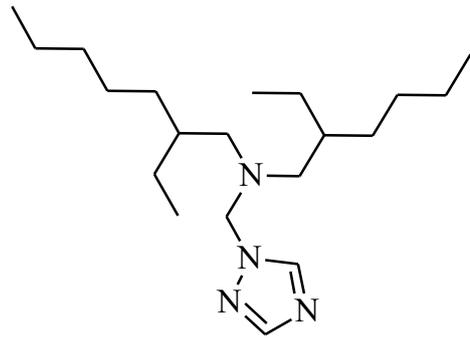
<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.002.159>

## B.14 Buntmetallschutz (Metallpassivatoren)

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Triazol,  
Typischer Vertreter: 1-(N,N-bis(2-ethylhexyl)-aminomethyl)-1,2,4-triazol  
(CAS-Nr.: 91273-04-0)

Heteroatome (ohne C, H, O): N 5 % max. (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>)



### Variation:

Triazole mit verschiedenen Substitutionsmustern zur Beeinflussung der Löslichkeit und des Verdampfungsverhaltens.

### Wirkungsweise:

Schützt Buntmetalle (insbes. Kupfer) vor Korrosion; legt sich wie eine Schutzschicht auf metallische Oberflächen. Hierdurch indirekt Stabilisierung des Kraftstoffes aufgrund verminderter Buntmetallkonzentration im Kraftstoff.

### Einsatzgebiet:

Zur Passivierung von aktiven Buntmetalloberflächen auf Bau-/Anlagenteilen, die von Kraft-/Brenn-/Schmierstoff benetzt bzw. umspült werden.

### Dosierempfehlung:

Kraft-/ Brennstoffe: 3 – 20 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Erhalt des Design-Sprühbildes des Injektors durch Unterdrückung der Kraftstoffalterung

Negativ: NO<sub>x</sub>-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

### Sicherheitshinweise:

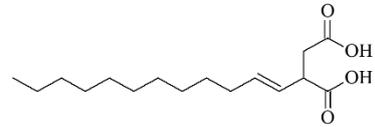
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.100.322>

## B.15 Korrosionsschutz

### Chemie:

Funktionelle Gruppe:	Carbonsäuren oder deren Derivate
Typischer Vertreter:	Dodecylbernsteinsäure (2-Dodec-1-enyl- dibutansäure) (CAS-Nr.: 29658-97-7)
Heteroatome (ohne C, H, O):	keine



### Variation:

Dodecylbernsteinsäure ist der Hauptvertreter der Korrosionsschutzadditive. Daneben gibt es auch noch manchmal andere langkettige organische Säuren.

### Wirkungsweise:

Deckschichtaufbau an metallischen Oberflächen.

### Einsatzgebiet:

Korrosionsschutz bei längerer Lagerung

### Dosierempfehlung:

5 – 100 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Nicht identifiziert

Negativ: Nicht identifiziert

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.045.219>

## B.16 Demulgatoren

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: alkoxylierte Phenolformaldehydharze, alkoxylierte Polyglykole, alkoxylierte Polyamine

Typischer Vertreter: Formaldehyd-Ppolymer  
(CAS-Nr.: 63428-92-2)

### Variation:

Verschiedene Modifikationen der Phenolmoleküle, Molekulargewicht des Harzes, Grad und Typ der Alkoxylierung. Kommerzielle Demulgatoren sind normalerweise Kombinationen aus zwei bis vier o.g. aktiven Komponenten.

### Wirkungsweise:

Anlagerung der Demulgatormolekülen an der Kraftstoff- Wasser-Grenzfläche und Schwächung des den Oberflächenfilmes der Wassertröpfchen. Die Wassertröpfchen koaleszieren zu einem größeren Tropfen, der folglich ausfällt.

### Einsatzgebiet:

Terminal, Raffinerie, Lagertanks, Tankstelle zum Erhalten des Verkaufswertes (gutes, nicht-trübes Aussehen) und Vermeidung technisch negativer Folgen: mikrobielles Wachstum und veränderte Verbrennungseigenschaften.

### Dosierempfehlung:

5 – 25 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: keine direkte Auswirkung

Negativ: Auf Basis der Molekülspezifikation sind N-Gehalte maximal im eher einstelligen Prozentbereich zu erwarten. Bei der Dosierung 25 mg/kg ergibt sich der Gesamtgehalt von um und unter 1 mg/kg im Kraftstoff.

### Sicherheitshinweise:

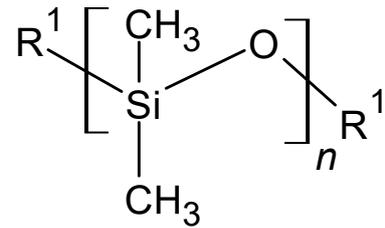
Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.133.839>

## B.17 Schaumminderer

### Chemie:

Funktionelle Gruppe:	Polysiloxane
Typischer Vertreter:	Polymere aus Octamethyl- cyclotetrasiloxan
Heteroatome (ohne C, H, O):	Si 8 - 10 %



### Variation:

Verschiedene Kettenlängen, Variation der Methylgruppen.

### Wirkungsweise:

Stark grenzflächenaktiv. Spreizung der Flüssigkeitsoberfläche zu Luft.

### Einsatzgebiet:

Zur Unterdrückung der Schaumminderung bei Um- und Abfüllvorgängen. Übersäumen / Überlaufen während des Befüllprozesses soll verhindert werden. Bestandteil von Premium-Paketen – zur Erfüllung der WWFC-Kriterien.

### Dosierempfehlung:

2 - 10 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Verhindert Überlaufen und damit die Bodenkontamination bei Diesel

Negativ: Aschebildner. Muss im Rußfilter zurückgehalten werden.

### Sicherheitshinweise:

Polymer - Informationen zu Gesundheitsgefahren, Umgang, Handhabung und Transport können aus den Sicherheitsdatenblättern der Lieferanten entnommen werden.

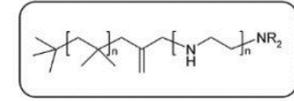
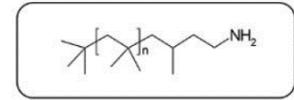
## B.18 Detergentien / Deposit Control Additives (DCAs)

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Polymere mit aminischen Kopfgruppen

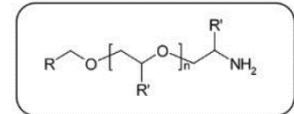
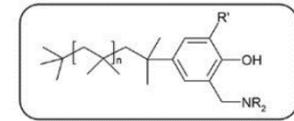
Typischer Vertreter: PIBA (Polyisobutylen-Amin)

Heteroatome (ohne C, H, O):  $N < 12 \%$



### Variation:

Verschiedene Substitutionen in der Kopfposition (Monoamine, Diamine, Mannich-Basen, Succinimide), oder in der Kette (Polyether) möglich.



### Wirkungsweise:

Reinhaltung bzw. Reinigung der Oberflächen des Kraftstoffsystems aufgrund der oberflächenaktiven Eigenschaft der Detergentien-ähnlichen Molekülstrukturen

### Einsatzgebiet:

Zur Reinigung und Reinhaltung des Kraftstoffsystems (Tank, Pumpe, Filter, Verteilaggregaten, insbesondere aber Injektoren. Teilweise je nach Anwendung auch Ventile, Brennkammern und Abgasbereiche)

### Dosierempfehlung:

50 – 500 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Verminderte Ruß- und CO-Belastung im Roh-Abgas durch reduzierte Verstopfungsneigung im Kraftstoffsystem, Injektoren und Brennraum.

Negativ: Nicht identifiziert

### Sicherheitshinweise:

Polymer - Informationen zu Gesundheitsgefahren, Umgang, Handhabung und Transport können aus den Sicherheitsdatenblättern der Lieferanten entnommen werden.

Bildquelle: [20; S. 64ff]

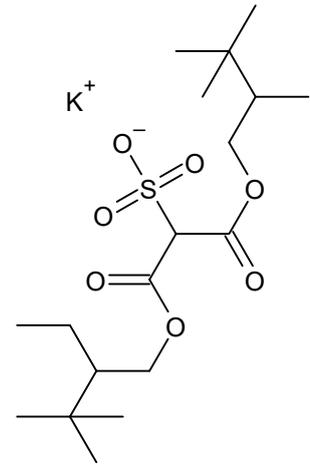
## B.19 Ventilschutzadditive

Chemie:

Funktionelle Gruppe: Alkaliseife  
Typischer Vertreter: Kalium-Oxycarbonyl-Sulfonat  
(CAS-Nr.: 7491-09-0)  
Heteroatome (ohne C, H, O): K 8,5%; S 7% (C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>KO<sub>7</sub>S)

### Variation:

Auch Natriumseifen; unterschiedliche Sulfonsäure-Reste möglich.



### Wirkungsweise:

Oxidativer Zerfall der Seife unter Bildung von Kaliumoxid, Ablagerung des Oxids im Spalt zwischen Ventil und Ventilsitz zum Verschleißschutz und zur Abdichtung.

### Einsatzgebiet:

Stabilisierung ungeeigneter Ventil-Ventilsitzpaarungen; bei Oldtimern als Ersatz für das fehlende Blei, bei LPG-Umrüstungen als Ausgleich zu den für den Ventilschlitz ungünstigeren Verbrennungsbedingungen im Vergleich zum Benzinbetrieb.

### Dosierempfehlung:

50 – 150 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Hinweis auf verminderte Emissionen von Verbrennungsprodukten durch Stabilisierung der Dichtheit des Auslassventilschlitzes.

Negativ: Aschebildung in Form von K<sub>2</sub>O-Bildung bei der Verbrennung (vernachlässigbar)

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://www.echa.europa.eu/de/web/guest/substance-information/-/substanceinfo/100.028.462>

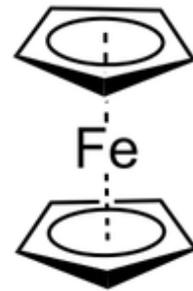
## B.20 Kraftstoffgelöste Verbrennungskatalysatoren

### Chemie:

Funktionelle Gruppe: Metall-Organische Verbindungen

Typischer Vertreter: Ferrocen (CAS-Nr.: 102-54-5)

Heteroatome (ohne C, H, O): Fe 30% ( $C_{10}H_{10}Fe$ )



### Variation:

Auch Cerium-Organische Verbindungen oder entsprechende Metallseifen verbreitet.

### Wirkungsweise:

Oxidativer Zerfall unter Bildung von Metalloxiden, Ablagerung der Oxide gemeinsam mit dem Ruß im Filter; Beschleunigte Regeneration des Filters durch signifikante Senkung der Ruß-Zündtemperatur.

### Einsatzgebiet:

In Dieselmotoren mit Rußfiltern.

### Dosierempfehlung:

20 – 120 mg/kg

### Emissionsrelevanz:

Positiv: Verminderter Kraftstoffverbrauch aufgrund der Senkung des Rußfilter-Gegendrucks.

Negativ: Aschebildung in Form von Metalloxiden; Verbleib im Rußfilter

### Sicherheitshinweise:

Die Sicherheitshinweise werden kontinuierlich aktualisiert und sind unter folgendem Link abrufbar:

<https://www.echa.europa.eu/de/web/guest/substance-information/-/substanceinfo/100.002.764>

