

## Abschlussbericht zum Projekt

# Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack

Beteiligte Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Johann Heinrich von Thünen-Instituts:

Dipl.-Ing. (FH) Christoph Pabst

Dipl.-Ing. Barbara Fey

Dipl.-Chem. Kevin Schaper

Dipl.-Chem. Lasse Schmidt

Dipl.-Chem. Olaf Schröder

Prof. Dr. Michael A. R. Meier

Rowena Montenegro

Karlsruher Institut für Technologie

Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts

Dipl.-Ing. Michael Kaack

Instituts für Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität Braunschweig

Prof. Dr. med. Jürgen Bünger

Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

Sowie

Dipl.-Ing. (FH) Alexander Mäder

Prof. Dr. Jürgen Krahl

Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

Gefördert von der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)  
unter der Projektnummer 540/085

Braunschweig, Coburg und Karlsruhe im Juni 2012

# Inhalt

Inhalt.....	2
Abbildungsverzeichnis .....	4
Tabellenverzeichnis.....	6
Abkürzungen .....	7
Kurzfassung.....	10
1 Einleitung.....	12
2 Herstellung und grundlegende Charakterisierung von Metathesekraftstoffen .....	13
2.1 Ausgangsstoffe und analytische Verfahren.....	13
2.2 Metathese-Reaktionen.....	14
2.2.1 Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen.....	14
2.2.2 Kreuzmetathese von Biodiesel mit Limonen und Pinen.....	20
2.2.3 Kreuzmetathese von Biodiesel mit 3,3-Dimethyl-1-buten .....	21
2.2.4 Kreuzmetathese von Rapsöl mit 1-Hexen.....	21
2.3 Optimierungen .....	21
2.3.1 Temperaturvariation und Art und Weise der Katalysator-Zugabe.....	21
2.3.2 Biodiesel-Vorbehandlungen.....	22
2.3.3 Mikrowellenunterstützte Kreuzmetathese.....	23
2.4 Katalysatorentfernung .....	23
2.5 Synthese in größeren Maßstäben .....	24
2.6 Metathesekraftstoffe für weiterführende Untersuchungen .....	25
3 Wechselwirkungsuntersuchungen und motorische Versuche.....	27
3.1 Untersuchung der Kraftstoffeigenschaften .....	27
3.1.1 GC-FID-Analyse.....	27
3.1.2 Siedeverläufe.....	28
3.1.3 Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und Motoröl.....	28
3.1.4 Materialverträglichkeit.....	29
3.2 Versuchsmotoren .....	30
3.2.1 Einzylinder-Versuchsmotor Farymann .....	30
3.2.2 Motor OM 904 LA .....	30
3.2.3 Testzyklen .....	31
3.2.4 AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28 .....	32
3.3 Analyse der Abgasemissionen an Farymann und OM 904 LA .....	35
3.3.1 Kohlenmonoxid (CO) .....	36
3.3.2 Kohlenwasserstoffe (HC).....	36
3.3.3 Stickoxide (NO <sub>x</sub> ).....	37
3.3.4 Partikelmassen (PM) .....	37
3.3.5 Partikelgrößenverteilung .....	39
3.3.6 Ammoniak.....	39
3.3.7 Carbonyle .....	40
3.3.8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe .....	42
3.3.9 Mutagenität .....	43

4	Ergebnisse .....	46
4.1	Untersuchung der Kraftstoffeigenschaften .....	46
4.1.1	Siedeverläufe.....	47
4.1.2	Mischbarkeit von Metathesekraftstoff mit anderen Kraftstoffen und Motoröl.....	50
4.1.3	Materialverträglichkeit.....	53
4.1.4	Analyse der genormten Kraftstoffeigenschaften.....	55
4.2	Emissionsuntersuchung am Einzylinder-Versuchsmotor .....	56
4.2.1	Limitierte Emissionen .....	56
4.2.2	Nicht limitierte Emissionen .....	59
4.2.3	Kraftstoffauswahl für die Versuche am Nutzfahrzeugmotor .....	66
4.3	Emissionsuntersuchung am Nutzfahrzeugmotor .....	67
4.3.1	Limitierte Emissionen .....	68
4.3.2	Nicht limitierte Emissionen .....	73
4.4	Bestimmung des Emissions- und Brennverhaltens .....	79
5	Ausblick .....	81
	Literaturverzeichnis.....	83
6	Anhang .....	89
6.1	Kraftstoffanalysen .....	89

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Für das erste Screening untersuchte Ruthenium-basierende Olefin-Metathese-Katalysatoren.....	13
Abb. 2-2:	Bei der Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen entstehendes Produktgemisch.	15
Abb. 2-3:	GC-MS von Biodiesel vor der Zugabe von Katalysator (oben) und nach der Kreuzmetathesereaktion von Biodiesel mit 1-Hexen (unten); (a) Tetradecan, (b) BHT, (c) Methyl-palmitat, (d) Methyl-linoleat, (e) Methyl-oleat.....	16
Abb. 2-4:	Ergebnisse des Katalysator-Screenings (Umsatz berechnet in Bezug auf alle ungesättigten FAME) für die Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen bei 0,10 mol% Katalysatorbeladung .....	17
Abb. 2-5:	Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen bei geringeren Katalysatorbeladungen	17
Abb. 2-6:	Zusammensetzung nach der Metathese Reaktion mit unterschiedlichen Mengen von 1-Hexen (die Daten wurden mittels GC ermittelt) .....	19
Abb. 2-7:	Ergebnisse der simulierten Destillation (SimDis) von synthetisch modifiziertem Biodiesel (ASG, Neusäss) .....	20
Abb. 2-8:	Bildung eines dunklen Niederschlags an der Unterseite des Scheidetrichters (links); Katalysator-Rückstand auf Silicagel (Mitte); katalysatorfreier Biodiesel (rechts) ....	24
Abb. 3-1:	Temperaturverlauf der Wärmeeinwirkung .....	29
Abb. 3-2:	Im Prüfstand installierter Motor OM 904 LA .....	31
Abb. 3-3:	Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC .....	32
Abb. 3-4:	Prüfstands Aufbau, schematisch.....	33
Abb. 3-5:	ESC-Testzyklus .....	34
Abb. 3-6:	Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegla 1982) .....	38
Abb. 3-7:	Schematische Darstellung des Verdünnungssystems.....	39
Abb. 3-8:	Entwicklung der verkehrsbedingten NH <sub>3</sub> -Emissionen in Deutschland (nach UBA, 2010).....	40
Abb. 3-9:	Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazon.....	41
Abb. 4-1:	GC-FID-Spektrum von zwei Metatheseprodukten im Vergleich zu RME .....	46
Abb. 4-2:	Siedeverläufe der Metathesekraftstoffe ohne Aufreinigung .....	47
Abb. 4-3:	Siedeverläufe der mit unterschiedlichen 1-Hexenanteilen erhaltenen Metatheseprodukte nach der Aufreinigung .....	48
Abb. 4-4:	Vergleich des Siedeverhaltens reiner Metatheseprodukte mit ihren Blends .....	49
Abb. 4-5:	Siedeverläufe der in Frage kommenden Metatheseprodukte zur Verwendung im Nfz.-Motor.....	50
Abb. 4-6:	Massenzunahme bei Lagerung in Kraftstoffen bei einer Prüfkörpermasse von 8,8 g für PE und 11,2 g für PA .....	53
Abb. 4-7:	Einfluss der Lagerung in Kraftstoffen auf den Elastizitätsmodul .....	54
Abb. 4-8:	Einfluss der Lagerung in Kraftstoffen auf die Zugfestigkeit .....	55
Abb. 4-9:	Spezifische NO <sub>x</sub> -Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	57
Abb. 4-10:	Teilchenmasseemissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test.....	58

Abb. 4-11:	Spezifische HC-Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	58
Abb. 4-12:	Spezifische CO-Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	59
Abb. 4-13:	PAK-Emissionen in den Partikulaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test.....	60
Abb. 4-14:	PAK-Emissionen in den Partikulaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test.....	60
Abb. 4-15:	PAK-Emissionen in den Kondensaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test.....	61
Abb. 4-16:	PAK-Emissionen in den Kondensaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test.....	62
Abb. 4-17:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	62
Abb. 4-18:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	63
Abb. 4-19:	Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des Farymann-Einzyliermotors im Fünf-Punkte-Test .....	63
Abb. 4-20:	Vergleich der Carbonylemissionen von DK, RME und ML20 am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test .....	64
Abb. 4-21:	Mutagenität von DK, B20, ME20 und MK20 bei Verbrennung im Farymann-Einzyliermotor (TA 98 +/- S9).....	65
Abb. 4-22:	Mutagenität von DK, B20, ME20 und MK20 bei Verbrennung im Farymann-Einzyliermotor (TA 98 +/- S9).....	66
Abb. 4-23:	Spezifische NO <sub>x</sub> -Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test .....	68
Abb. 4-24:	AdBlue-Dosierung des OM 904 LA im ETC-Test .....	69
Abb. 4-25:	Spezifische PM-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test.....	69
Abb. 4-26:	Spezifische HC-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test.....	70
Abb. 4-27:	Spezifische CO-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test.....	71
Abb. 4-28:	Mittlere Leistung des OM 904 LA im ETC-Test .....	71
Abb. 4-29:	Spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test .....	72
Abb. 4-30:	Heizwertbereinigter Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test.....	72
Abb. 4-31:	Partikelgrößenverteilung des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI ....	73
Abb. 4-32:	Ammoniakemissionen des OM 904 LA im ETC-Test.....	74
Abb. 4-33:	PAK-Emissionen im Partikulat des OM 904 LA im ETC-Test .....	75
Abb. 4-34:	PAK-Emissionen in den Kondensaten des OM 904 LA im ETC-Test.....	75
Abb. 4-35:	Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des OM 904 LA im ETC-Test .....	76
Abb. 4-36:	Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des OM 904 LA im ETC-Test.....	76
Abb. 4-37:	Vergleich der Carbonylemissionen von RME und drei Blend-Kraftstoffen des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK .....	77
Abb. 4-38:	Vergleich der Mutagenität der Partikulate von DK und RME im Vergleich zu drei Blend-Kraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test.....	78

Abb. 4-39:	Vergleich der Mutagenität der Kondensate von DK und RME im Vergleich zu drei Blend-Kraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test .....	78
Abb. 4-40:	Emissionen und Verbrauch der Betriebspunkte drei und vier (Tabelle 3-6) des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors .....	79
Abb. 4-41:	Thermodynamische Auswertung des Betriebspunkts drei des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors .....	80
Abb. 4-42:	Thermodynamische Auswertung des Betriebspunkts vier des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors .....	81

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Vergleich der Umsatz-Zahlen (TON: turnover number).....	18
Tabelle 2-2:	Vergleich der Umsätze und TONs .....	22
Tabelle 2-3:	Vergleich von Reaktionen mit verzögerter Zugabe (Pumpe) und einer Mikrowellenreaktion .....	23
Tabelle 2-4:	Umsatz- und TON-Ergebnisse von Biodieselsynthesen in größeren Maßstäben.....	25
Tabelle 2-5:	Verwendete Metatheseprodukte mit entscheidenden Herstellparametern .....	25
Tabelle 3-1:	Angaben zu Kapillarsäule, GC-FID und der Methode.....	27
Tabelle 3-2:	Gerätedaten für die simulierte Destillation .....	28
Tabelle 3-3:	Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA .....	30
Tabelle 3-4:	Betriebspunkte für den Einzylinder-Versuchsmotor .....	31
Tabelle 3-5:	Motordaten des AVL Einzylinder-Forschungsmotors .....	33
Tabelle 3-6:	Messprogramm für den Einzylinder-Forschungsmotor .....	35
Tabelle 3-7:	Kraftstoffkennwerte.....	35
Tabelle 3-8:	Einzelsubstanzen des Carbonylstandards .....	41
Tabelle 3-9:	Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18 .....	42
Tabelle 3-10:	Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK.....	43
Tabelle 4-1:	Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit Dieselkraftstoff, RME und Alkoholen	51
Tabelle 4-2:	Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit HVO, RME und Alkoholen.....	51
Tabelle 4-3:	Ergebnisse des Verhaltens von Metathesekraftstoff in Motoröl .....	52
Tabelle 4-4:	Analyse des Metathesekraftstoffblends MM20 (Fa. ASG).....	56
Tabelle 4-5:	Bewertung der Metatheseprodukte nach Emission, Biodieselanteil und Siedelage...	67
Tabelle 4-6:	Bewertung der Metatheseprodukte mit 50%-Gewichtung des Biodieselanteils .....	67
Tabelle 6-1:	Analyse des Rapsölmethylesters .....	89
Tabelle 6-2:	Fettsäurespektrum des verwendeten RME .....	90
Tabelle 6-3:	Analyse des Referenzdieselskraftstoffs des vTI .....	90
Tabelle 6-4:	Analyse des Metathesekraftstoffblends MM20 (Fa. ASG).....	91
Tabelle 6-5:	Analyse einer Selbstmetathese-Probe von Biodiesel (0,05 mol% Umicore M5 <sub>1</sub> ) in Anlehnung an DIN 14214 (Fa. ASG).....	92

## Abkürzungen

Ace	Acenaphthen
Acet	Acetaldehyd
Acro	Acrolein
AdBlue	32,5% wässrige Harnstofflösung
AGR	Abgasrückführung
Ant	Anthracen
B20	Blend aus 20% Rapsölmethylester und 80% Dieseldieselkraftstoff
BaA	Benzo[a]anthracen
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung
BaPyr	Benzo[a]pyren
BbFla	Benzo[b]fluoranthren
Benz	Benzaldehyd
BHT	Butylhydroxytoluol
BkFla	Benzo[k]fluoranthren
Buton	2-Butanon
Buty	Butyraldehyd
BS	British Standards
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propan
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit)
Chr	Chrysen
CI-MS	Massenspektrometer mit chemischer Ionisation
CEC	CEC Legislative Fuel RF-06-03
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CM <sub>1</sub> bis CM <sub>6</sub>	Bezeichnung der Kreuzmetatheseprodukte
CO	Kohlenmonoxid
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Harnstoff
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Crot	Crotonaldehyd
DAD	Dioden Array Detektor
DBAnt	Dibenzo[a,h]anthracen
DK	Dieseldieselkraftstoff
DME	Dieselmotoremissionen
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EG	Europäische Gemeinschaft
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPA	United States Environmental Protection Agency
eq	Molares Äquivalent
ESC	European Stationary Cycle
ETC	European Transient Cycle

FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FID	Flammenionisationsdetektor
Fla	Fluoranthren
Flu	Fluoren
Form	Formaldehyd
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HC	Kohlenwasserstoffe
HDPE	High Density Polyethylene
Hexa	Hexaldehyd
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig (Wert für die Schmierfähigkeit)
HNCO	Isocyansäure
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyren
Kat.	Katalysator
M20	Metatheseblend aus 20% Metathesekraftstoff und 80% Diesekraftstoff
MA bis MN	Bezeichnung der Metatheseprodukte in Reihenfolge der Herstellung
Meth	Methacrolein
MMS	Methylmethansulfonat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
Nap	Naphthalin
Nfz	Nutzfahrzeug
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide (NO+NO <sub>2</sub> )
O <sub>3</sub>	Ozon
OEM	Original Equipment Manufacturer
PA	Polyamid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PE	Polyethylen
PGV	Partikelgrößenverteilung
Phe	Phenanthren
PM	Partikelmasse
Prop	Propionaldehyd
PTFE	Polytetrafluorethylen
Pyr	Pyren

RME	Rapsölmethylester
RT	Raumtemperatur
SCR	Selective Catalytic Reduction
SCR-Kat.	SCR-Katalysator
SimDis	Simulated Distillation
SM <sub>1</sub> bis SM <sub>6</sub>	Bezeichnung der Selbstmetatheseprodukte
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
THF	Tetrahydrofuran
Tolu	m-Tolualdehyd
TON	Turnover Number
Valer	Valeraldehyd
2-AF	2-Aminofluoren
3-NBA	3-Nitrobenzanthron

## Kurzfassung

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde Rapsölmethylester (RME) durch eine Metathesereaktion an Dieselkraftstoff (DK) angepasst. Diese Anpassung bezog sich insbesondere auf das Siedeverhalten. Der daraus resultierende Kraftstoff war dem Dieselkraftstoff in Bezug auf seine Siedelage sehr ähnlich. Nach wie vor enthielten die Metathesekraftstoffe jedoch die schon im Biodiesel vorhandenen Estergruppen. Im Verlauf des Projektes wurden zwölf verschiedene Metatheseprodukte erzeugt und auf ihre Eigenschaften und die aus der motorischen Verbrennung resultierenden Abgasemissionen untersucht.

Die Veränderung von Biodieselmolekülen durch Metathese erwies sich als Designinstrument für die Anpassung der Siedelage eines Kraftstoffs als äußerst wirksam. Aus Rapsölmethylester, der zu großen Teilen aus Öl-, Linol- und Linolensäure besteht, ließ sich durch die Umsetzung an Katalysatoren mit Hilfe der Metathesereaktion und des Einsatzes von 1-Hexen eine Variation der Kettenlänge, die die Siedelinie des erzeugten Kraftstoffs deutlich beeinflusste, erreichen. Auf diese Art und Weise konnte das Siedeverhalten des RME über einen großen Bereich hinweg dem des DK angenähert werden. Durch eine Variation der Katalysatoren und des Verhältnisses von Biodiesel zu 1-Hexen ließen sich sehr unterschiedliche Produkte erzeugen. Einige davon waren als 20%-Blend mit Dieselkraftstoff anhand der Siedelinie kaum noch von DK zu unterscheiden.

Mit den neu erzeugten Kraftstoffproben erfolgten Untersuchungen zur Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und mit Motoröl. Bei der Mischung mit weiteren Kraftstoffkomponenten wie DK und HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) traten keinerlei Probleme auf. Bei Beimischung von gealtertem RME kam es jedoch, wie schon bei Krahl et al., 2011 beschrieben, zu einer Ausbildung von Trübungen, was nicht auf die Metatheseprodukte zurückzuführen war. Auch beim Verhalten im Motoröl traten bei Temperaturen von  $-18^{\circ}\text{C}$  bzw.  $90^{\circ}\text{C}$  und einer Lagerung von 24 Stunden keinerlei Probleme, wie z.B. die Bildung von Präzipitaten, auf.

Zusätzlich zum Verhalten gegenüber anderen Betriebsstoffen wurden auch erste Untersuchungen zur Materialverträglichkeit an zwei ausgewählten Polymeren durchgeführt. Die biodieselbeständigen Materialien PA 66 (Polyamid) und HDPE Lupolen 4261 (High Density Polyethylene) waren auch beständig gegen den Metathesekraftstoff (MA). Das Quellverhalten lag in der Größenordnung von RME. Die Massenzunahme von HDPE war in Metathesekraftstoff und RME sogar deutlich geringer als in DK. Für PA nahm die Masse der Proben bei einer Lagerung von sieben Tagen bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Kraftstoff um knapp 10% zu. Bei Auslagerung von HDPE war die Massenzunahme mit unter 0,1% noch deutlich geringer. Im Zugversuch ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben, die in den verschiedenen Kraftstoffen gelagert worden waren. Der Elastizitätsmodul der PA-Proben lag bei rund 2000 MPa und für HDPE bei rund 500 MPa. Auch die Zugfestigkeit lag mit ungefähr 60 MPa für PA und 25 MPa für HDPE bei allen Proben in einer Größenordnung. Die ersten Untersuchungen ließen somit keine Nachteile bei der Materialverträglichkeit von Kunststoffen und Metathesekraftstoff erwarten. Auch die Korrosionswirkung auf Kupfer lag im Rahmen der aktuellen Dieselkraftstoffnorm (Tabelle 4-4).

Neben der Bestimmung dieser grundlegenden Kraftstoffeigenschaften erfolgten auch Abgasanalysen bei Motorbetrieb mit Blends aus 80% fossilem Dieselkraftstoff und 20% Metathesekomponente. Die ersten Messungen wurden am Einzylinder-Versuchsmotor durchgeführt. Bei den Untersuchungen ergaben sich nur selten signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Metatheseprodukten. Anhand einer Matrix, die sowohl die limitierten Emissionen als auch die Siedelage und den

Biodieselanteil betrachtet, wurden zwei der verglichenen Kraftstoffe für weitere Arbeiten ausgewählt. Eine noch umfangreichere Beprobung erfolgte am Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA und eine Bewertung des Emissions- und Brennverhaltens an einem AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28.

Im Rahmen der Emissionsbewertung am OM 904 LA wurden neben den limitierten Abgaskomponenten NO<sub>x</sub>, PM, HC und CO auch die nicht limitierten Komponenten Ammoniak, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbonyle, Mutagenität und die Teilchengrößenverteilung untersucht. Als Vergleichskraftstoffe fanden DK und RME Verwendung. Die beiden untersuchten Metathesekraftstoffe standen aufgrund ihres Blendverhältnisses im direkten Vergleich zu einem B20-Blend aus den beiden Vergleichskraftstoffen.

Im Betrieb mit Metathesekraftstoffblends zeigten die Emissionen des OM 904 LA nur sehr geringe Abweichungen zu dem B20. Die Stickoxidemissionen waren für RME deutlich höher als für DK und auch die Mischkraftstoffe mit RME- bzw. Metatheseanteil zeigten einen leichten Anstieg. Entgegengesetzt verhielt es sich für die Partikelmasse, wo der Einsatz von RME zu einem Rückgang um 25% führte. Dieser Trend ließ sich jedoch für die Blends nicht erkennen. Sie lagen bei der Partikelmasse in der Größenordnung von DK bei 0,01 g/kWh. Bei Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zeigte sich für RME ebenfalls ein signifikanter Rückgang der Emissionen. Für die Mischungen war eine Abnahme nur bei den HC-Emissionen zu finden. Bei den Kohlenmonoxidemissionen zeigte eine der Metathesekomponenten leichte Vorteile, da hier kein Anstieg der CO-Emissionen bezogen auf DK, wie bei den anderen Blends, zu erkennen war. Fast alle limitierten Emissionen lagen aber innerhalb der Euro IV-Norm, die für den Motor vorgesehen ist. Für vier der fünf verwendeten Kraftstoffe wurden alle Vorgaben erreicht. Lediglich die Stickoxidemissionen des RME überschritten den Grenzwert von 3,5 g/kWh leicht.

Ein kleiner Unterschied ergab sich bei der Teilchengrößenverteilung. Hier zeigten die Metathesekraftstoffe bezogen auf den B20-Blend eine leichte Erhöhung der Partikelanzahl im Größenbereich von 28 nm bis 1000 nm. Im größeren Bereich von 1 µm bis 10 µm lagen dann die Werte für B20 deutlich höher. Auch für die weiteren untersuchten nicht limitierten Abgaskomponenten fanden sich nur geringe Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoff-Blends und B20. So lagen auch die Carbonyle in der gleichen Größenordnung und es ließen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen ermitteln. Bezüglich der Mutagenität wurde deutlich, dass der Einsatz eines SCR-Katalysators zu so geringen Emissionen von mutagenen Stoffen führte, dass lediglich mit DK noch leichte mutagene Tendenzen in den Emissionen zu messen waren.

Die Untersuchungen der Metathesekraftstoffe am AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28 zeigten hinsichtlich des Verbrennungs- und Emissionsverhaltens im Rahmen der Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Messtechnik keine gravierenden Unterschiede gegenüber den Vergleichskraftstoffen. Für die limitierten Emissionen fanden sich für PM, HC und CO leichte Vorteile der Metathesekraftstoffblends gegenüber DK. Für die Stickoxidemissionen war das Verhalten genau entgegengesetzt.

Zusammenfassend lassen sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen keine Anhaltspunkte finden, die einer Eignung der Metathesekraftstoffe für die motorische Verbrennung entgegenstehen.

# 1 Einleitung

Schon lange ist die Erhöhung der regenerativen Bestandteile im Kraftstoff genau wie die Reduzierung von Emissionen bei Kraftfahrzeugen von großem Interesse. Um den Anteil der regenerativen Energien zu erhöhen und die Abhängigkeit vom Erdöl zu verringern, besteht von Seiten der Politik ein großes Interesse an der Beimischung von biogenen Komponenten zum fossilen Kraftstoff. Der Dieselmotorkraftstoff erreicht aktuell eine Quote von 7% (BioKraftQuG, 2006). Von der europäischen Union ist für das Jahr 2020 ein regenerativer Energieanteil am Transportsektor von 10% vorgeschrieben (EG Richtlinie 2009/28).

Auch die Verschärfung der Emissionsgrenzwerte stellt laufend höhere Anforderungen an die Fahrzeughersteller und insbesondere auch an die Qualität der verwendeten Kraftstoffe. Die derzeit überwiegend verwendete Beimischkomponente für Dieselmotorkraftstoffe ist Biodiesel. Er ist jedoch in seiner heutigen Form für moderne Pkw-Motoren nicht optimal geeignet. Ein wesentlicher Grund dafür ist sein Siedeverhalten, das beispielsweise zu Problemen wie Ölverdünnung durch Eintrag von Kraftstoff ins Motoröl insbesondere bei Nacheinspritzung zur Regeneration von Partikelfiltern führt (Tschöke et al., 2008). Der im Motoröl enthaltene Biodiesel kann dann Oligomere und Polymere bilden, die sich als Ölschlamm ablagern. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Projekt das Siedeverhalten von Biodiesel so verändert, dass der Kraftstoff aufgrund seiner niedrigeren Siedelage leichter aus dem Motoröl abdampfen kann. Um diese Anpassung der Siedelinien an den fossilen Dieselmotorkraftstoff zu erreichen wurde Rapsölmethylester sowohl mit Selbst- als auch mit Kreuzmetathese in seinen Eigenschaften verändert. Im Einzelnen sollten neue Kraftstoffe durch homogen und heterogen katalysierte Kreuzmetathese von Fettsäuremethylestern mit linearen Olefinen hergestellt werden, die im Motorbetrieb ein dem fossilen Dieselmotorkraftstoff ähnliches Verhalten zeigen ohne einer Ölverdünnung und Ölschlammablagern Vorschub zu leisten. Diese Möglichkeiten des Kraftstoffdesigns könnten die Grundlagen für eine deutliche Erhöhung der regenerativen Anteile im Dieselmotorkraftstoff bilden ohne negative Auswirkungen auf den Motor zu erzeugen. Somit könnte die Nutzung von Pflanzenölen und Biodiesel als Kraftstoff ausgeweitet werden.

Um das Verhalten der veränderten Kraftstoffe bewerten zu können, sind sowohl Analysen der Siedelage als auch eine Bewertung der Emissionen im Motorbetrieb erforderlich. Das Emissionsverhalten kann dabei nicht allein durch die Bestimmung der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Stickoxide, Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe beschrieben werden. Messungen der gesetzlich nicht limitierten Komponenten sind für eine Abschätzung des Emissionsverhaltens und daraus eventuell resultierender Risiken ebenso notwendig, da sie, wie im Fall der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der Mutagenität im Ames-Test, Hinweise zur Gesundheitsrelevanz von Dieselmotoremissionen liefern. Diese ist aus den gesetzlich limitierten Komponenten nicht abzuleiten. Außerdem ist ebenfalls eine Betrachtung der Partikelanzahl und der Ammoniakemissionen erforderlich, da diese zukünftig zu den limitierten Bestandteilen gehören werden (EG Verordnung Nr. 582/2011).

Zusammenfassend zeigt das Projekt einen zukunftsfähigen Entwicklungsansatz für Kraftstoffe auf, da das Kraftstoffdesign von Beginn an durch motorische und abgasanalytische Versuche begleitet wurde.

## 2 Herstellung und grundlegende Charakterisierung von Metathesekraftstoffen

Die Metathesekraftstoffe wurden am Karlsruher Institut für Technologie hergestellt. Die chemische Modifikation von Biodiesel erfolgte mittels einer bekannten katalytischen Reaktion, der Olefin-Metathese, um die Siedekurve von Biodiesel zu senken. Erreicht wurde dies durch Kreuzmetathesereaktionen von Biodiesel mit 1-Hexen (und anderen Olefinen), wodurch es zu einer Verkürzung der Alkyl-Kette der Fettsäure-Methylester kam. So synthetisch modifizierter Biodiesel zeigte eine dem aus Erdöl gewonnenen Dieselkraftstoff ähnliche Siedekurve.

### 2.1 Ausgangsstoffe und analytische Verfahren

#### a) Ausgangsstoffe

- Rapsölmethylester mit einem Fettsäurespektrum bestehend aus 4,7% Methyl-palmitat, 1,6% Methyl-stearat, 61,2% Methyl-oleat, 19,2% Methyl-linoleat und 10,1% Methyl-linolenat
- 1-Hexen, 97%

#### b) Katalysatoren

- Es wurden kommerziell erhältliche Ruthenium-Katalysatoren (siehe Abb. 2-1) von Sigma-Aldrich und Umicore eingesetzt

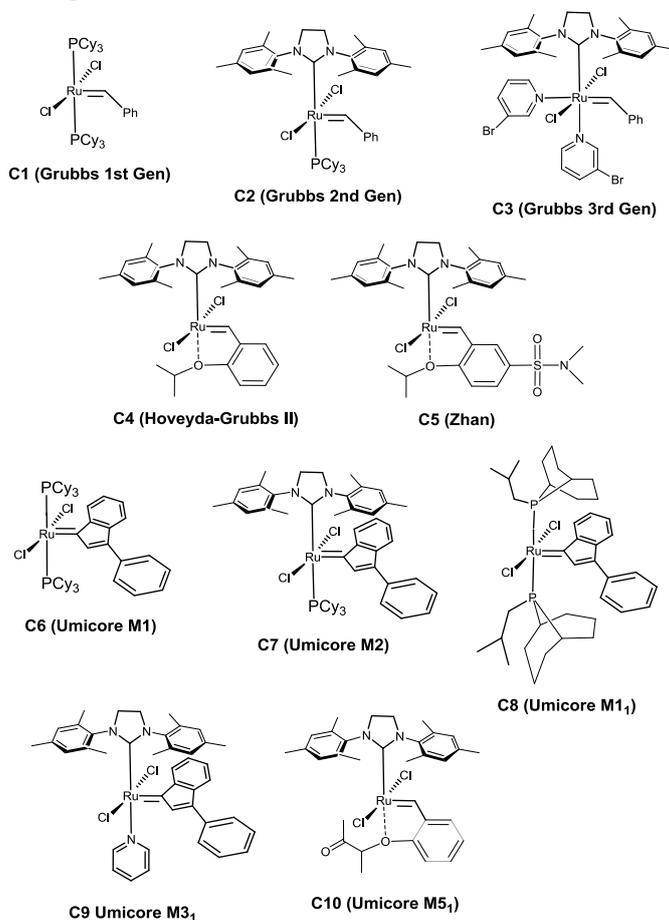


Abb. 2-1: Für das erste Screening untersuchte Ruthenium-basierende Olefin-Metathese-Katalysatoren

### c) Analytik

- Untersuchung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Proben von Reaktionslösungen mittels GC (Bruker 430-GC) und/oder GC-MS (Varian-431-GC/MS-Instrument)
- Simulierte Destillationen (SimDis) der Metatheseproben nach der Methode ASTM D7169 mittels GC (ASG, Neusäss und TAC, Coburg)
- Bestimmung der Rutheniumgehalte der synthetisch modifizierten Kraftstoffe mittels ICP-MS (Varian 820) unter Verwendung von Ruthenium-Standards mit 1 bis 10 ppm (ASG, Neusäss, Deutschland)

## 2.2 Metathese-Reaktionen

### 2.2.1 Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen

Kreuzmetathese-Reaktionen von Biodiesel und 1-Hexen wurden mit 5 mL Biodiesel, der entsprechenden Menge 1-Hexen und Tetradecan (interner Standard) in einem Radleys Karussell 12 Plus<sup>TM</sup> Karussell-Reaktor unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Um die Berechnung der benötigten Mengen an Reaktanden zu vereinfachen wurde angenommen, dass der Biodiesel nur aus Methyl-Oleat besteht. Reaktionen mit den Katalysatoren **C1-C5** wurden bei 40 °C durchgeführt, während Reaktionen mit **C6-C10** bei einer etwas höheren Temperatur von 50 °C liefen (es ist bekannt, dass C6-C10 leicht höhere Initiierungstemperaturen haben). Die Reaktionstemperaturen wurden minimal gewählt, um zu verhindern, dass 1-Hexen (Siedepunkt: 63 °C) verdampft. Nachdem eine t=0 Probe entnommen wurde, wurde jeweils einer der Katalysatoren **C1-C10** (0,02 bis 0,10 mol% bezogen auf die Menge von Biodiesel) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Alle Reaktionen liefen vier Stunden und wurden repliziert. Proben wurden in regelmäßigen Abständen für GC- bzw. GC-MS-Analysen entnommen. Um die Reaktion vor der GC- und GC-MS-Analyse zu stoppen, wurde ein Überschuss von Vinyl-ethylether (50 mol%) zum Reaktionsgemisch gegeben.

Der Verbrauch von Methyl-oleat und Methyl-linoleat ergab eine Mischung aus Selbst- und Kreuz-Metathese-Produkten bestehend aus Alkenen, Dienen, Estern und Diestern unterschiedlicher Kettenlänge (Abb. 2-2). Methyl-oleat und -linoleat hatten einen Anteil von 80,4% an den ungesättigten Fettsäuren im verwendeten Biodiesel im Verhältnis von 3:1. Das gesamte Fettsäuremuster findet sich in Tabelle 6-1 im Anhang. Die möglichen entstehenden Verbindungen sind mit Selbstmetatheseprodukt (SM<sub>1</sub> bis SM<sub>6</sub>) und Kreuzmetatheseprodukt (CM<sub>1</sub> bis CM<sub>6</sub>) bezeichnet. Zu beachten ist hierbei, dass nach einer Metathese-Reaktion alle Doppelbindungen als Cis/Trans-Mischungen vorliegen, wie in Abb. 2-2 gezeigt. Die so erzeugten Verbindungen haben deutlich unterschiedliche Siedepunkte und sollten daher einen modifizierten Siedeverlauf bezogen auf den des Ausgangsprodukts (Biodiesel) ermöglichen.

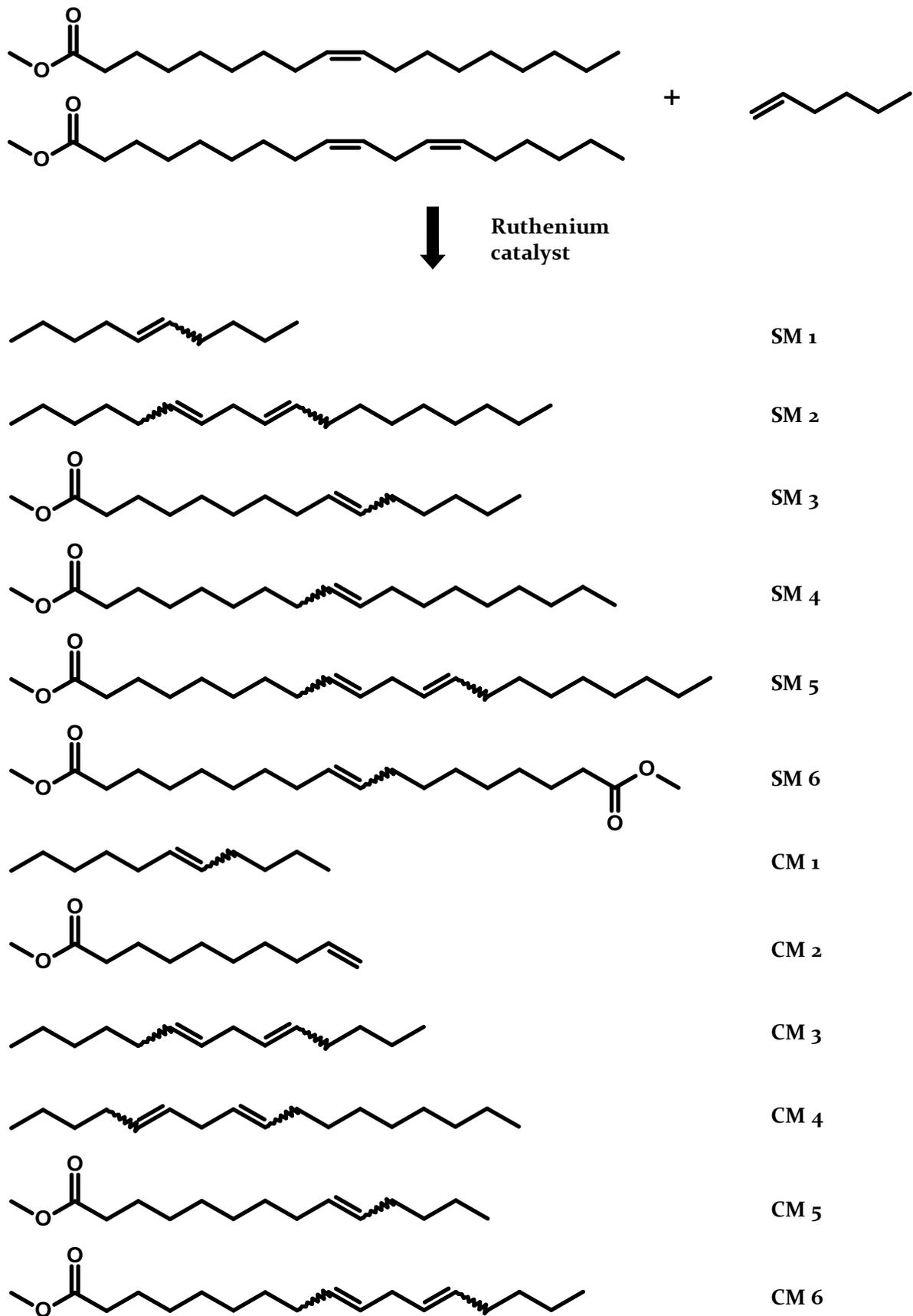


Abb. 2-2: Bei der Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen entstehendes Produktgemisch

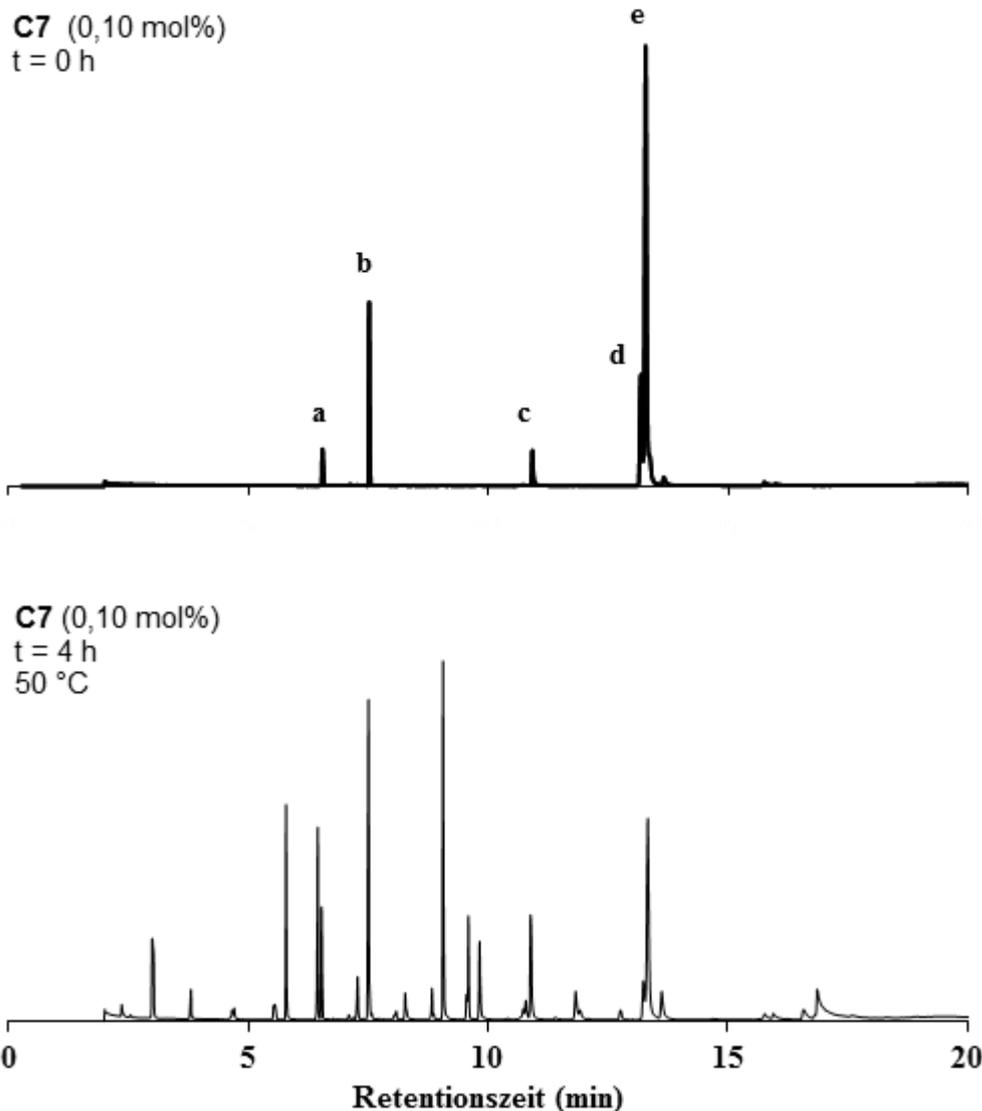


Abb. 2-3: GC-MS von Biodiesel vor der Zugabe von Katalysator (oben) und nach der Kreuzmetathesereaktion von Biodiesel mit 1-Hexen (unten); (a) Tetradecan, (b) BHT, (c) Methyl-palmitat, (d) Methyl-linoleat, (e) Methyl-oleat

Abb. 2-3 zeigt ein repräsentatives GC-MS-Chromatogramm von Biodiesel vor und nach dem Hinzufügen eines der Katalysatoren (C7). Bei t=0 wurden nur Tetradecan (Standard), BHT (Antioxidationsmittel im für die Probenvorbereitung verwendeten THF) und die Fettsäure-Methyl-Ester des Biodiesels detektiert. Nach vier Stunden Reaktionszeit ergab die Kreuzmetathese wie erwartet und gewünscht neue Produkte unterschiedlicher Kettenlänge.

Um den am besten geeigneten Katalysator für diese Reaktion zu identifizieren, wurde zunächst ein Katalysator-Screening aller in Abb. 2-1 gezeigten Katalysatoren durchgeführt. Die Katalysator-Beladung wurde zunächst auf 0,10 mol% festgelegt und mit einem Gemisch von Biodiesel und 1-Hexen im molaren Verhältnis von 1:1 untersucht. Alle Reaktionen wurden repliziert und zeigten gute Wiederholbarkeit.

Abb. 2-4 zeigt die Ergebnisse dieses Katalysator-Screenings. Wie in der Darstellung deutlich wird, ermöglichen C2, C4, C7, C9 und C10 bei der schon recht geringen Katalysatorbeladung von 0,10 mol% nahezu vollständige Umsätze. Diese Katalysatoren wurden anschließend für die nächste Phase der Überprüfung und weitere Optimierungsversuche verwendet.

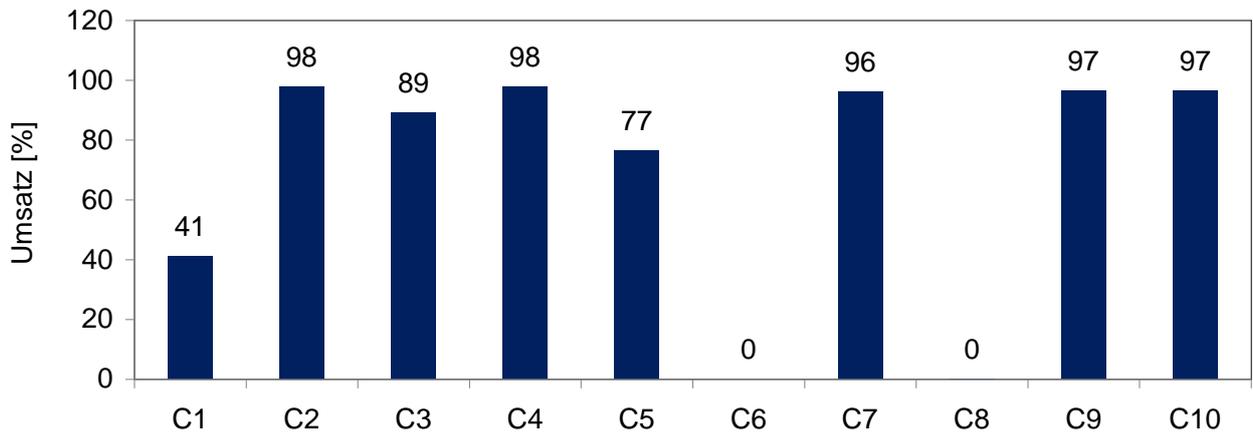


Abb. 2-4: Ergebnisse des Katalysator-Screenings (Umsatz berechnet in Bezug auf alle ungesättigten FAME) für die Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen bei 0,10 mol% Katalysatorbeladung

Die Katalysatorbeladung wurde dann auf Mengen von 0,05 bis 0,02 mol% in Schritten von 0,01 mol% abgesenkt. Bei 0,05 mol% zeigten sich **C2**, **C4** und **C10** noch sehr aktiv; allerdings zeigten diese Katalysatoren bei 0,04 mol% und geringen Beladungen unvollständige Umsätze (Abb. 2-5). **C7** und **C9** wurden wegen der vergleichsweise kleinen Umsätze und **C2** wurde aufgrund des deutlichen Rückgangs beim Umsatz daher für weitere Untersuchungen nicht berücksichtigt.

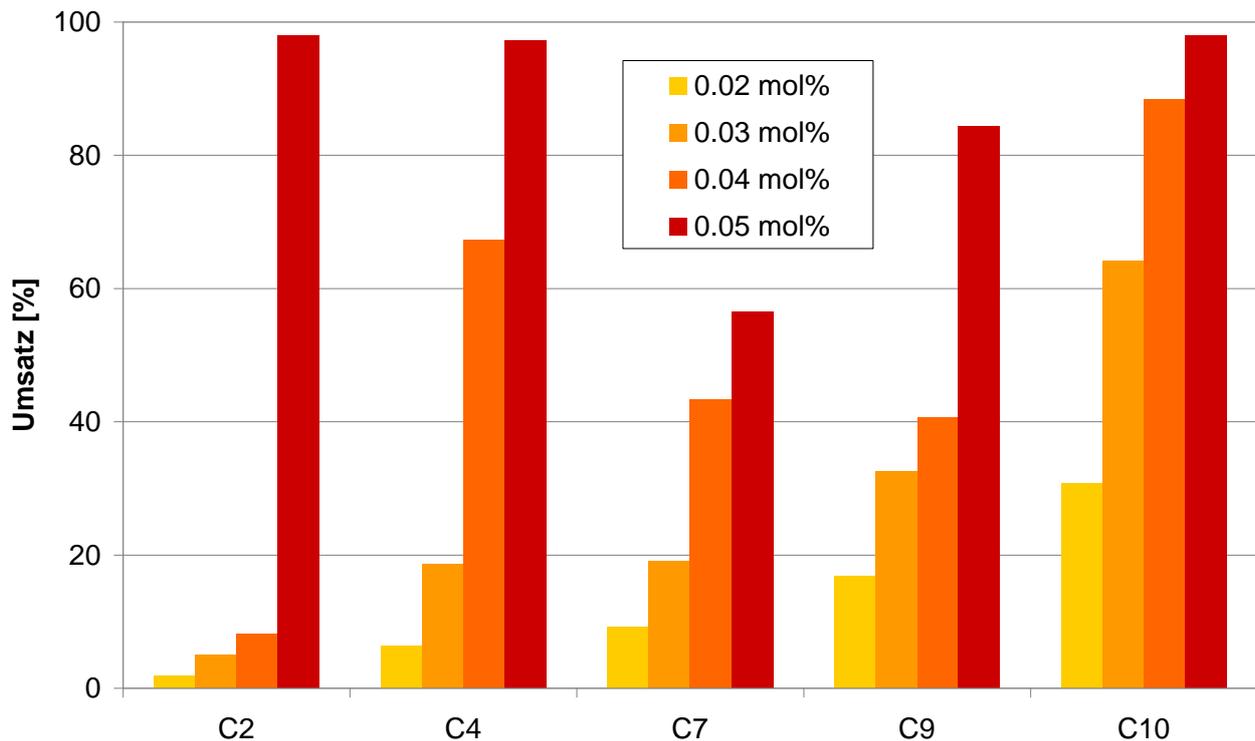


Abb. 2-5: Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen bei geringeren Katalysatorbeladungen

Die beiden aktivsten Katalysatoren, **C4** und **C10**, zeigten auch unvollständige Umsätze bei niedrigeren Katalysatorbeladungen, allerdings weit weniger stark ausgeprägt. Um ein besseres Verständnis für dieses Verfahren und die Aktivität der Katalysatoren zu entwickeln, ist der Vergleich von Umsatz-Zahlen (TON: turnover number) besser geeignet als nur der Umsatz.

Katalysatorbeladung [mol %]	Katalysator	Umsatz [%]	TON <sup>a</sup>
0,04	<b>C4</b>	67,3	1682
	<b>C10</b>	88,4	2209
0,03	<b>C4</b>	18,7	623
	<b>C10</b>	64,1	2138
0,02	<b>C4</b>	6,32	316
	<b>C10</b>	30,7	1534

<sup>a</sup> TON berechnet als % Umsatz /% mol Katalysatorbeladung (Ngo et al., 2006)

Tabelle 2-1 zeigt, dass **C10** beachtliche TONs von > 2000 für die direkte Umwandlung von unge-reinigtem Biodiesel mit recht niedrigen Katalysatorbeladungen erreicht.

Katalysatorbeladung [mol %]	Katalysator	Umsatz [%]	TON <sup>a</sup>
0,04	<b>C4</b>	67,3	1682
	<b>C10</b>	88,4	2209
0,03	<b>C4</b>	18,7	623
	<b>C10</b>	64,1	2138
0,02	<b>C4</b>	6,32	316
	<b>C10</b>	30,7	1534

<sup>a</sup> TON berechnet als % Umsatz /% mol Katalysatorbeladung (Ngo et al., 2006)

Tabelle 2-1: Vergleich der Umsatz-Zahlen (TON: turnover number)

Eine Reihe von Metathese-Reaktionen wurde anschließend durchgeführt, um die Auswirkungen unterschiedlicher Verhältnisse von 1-Hexen zu Biodiesel zu untersuchen. Die Menge von Biodiesel wurde bei 100 mol% konstant gehalten, während die Menge von 1-Hexen von 0 bis 100 mol% (in Schritten von 20 mol%) variiert wurde. Wie erwartet, gaben höhere Mengen von 1-Hexen erhöhte Mengen an Kreuzmetathese-Produkten.

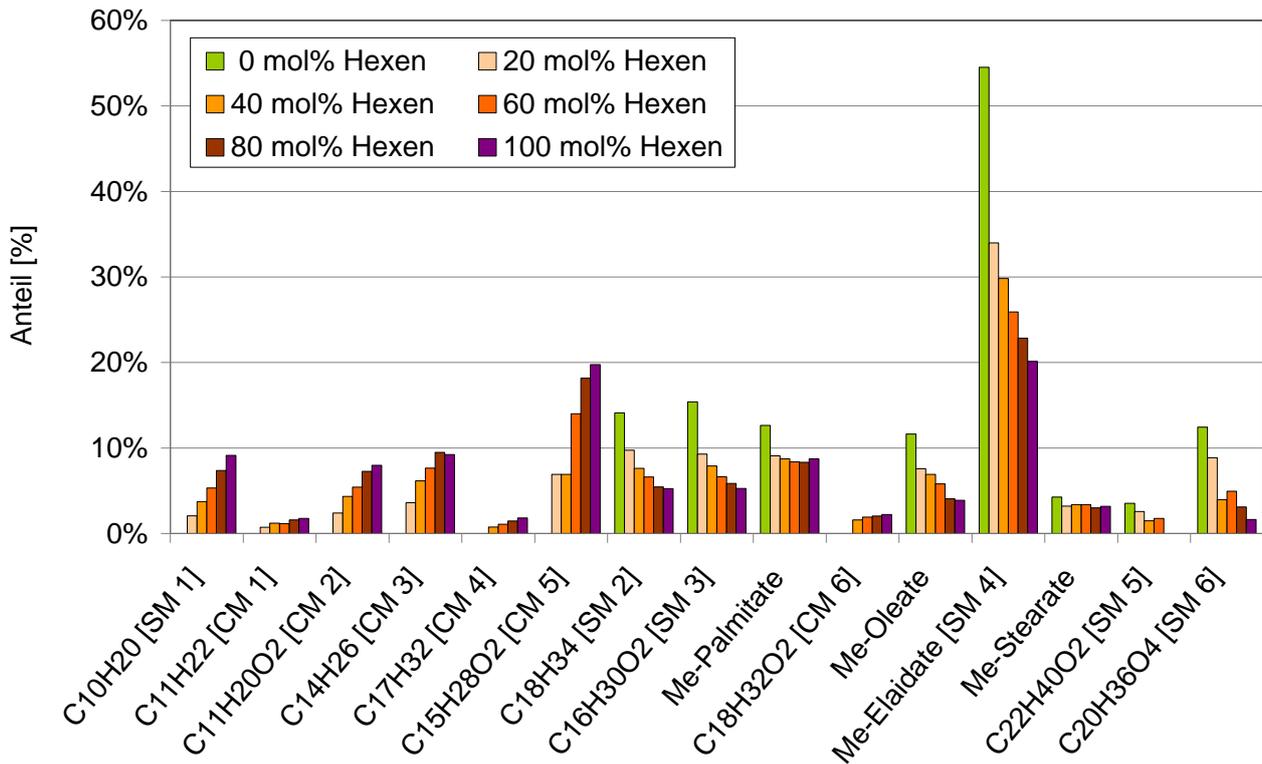


Abb. 2-6: Zusammensetzung nach der Metathese Reaktion mit unterschiedlichen Mengen von 1-Hexen (die Daten wurden mittels GC ermittelt)

Das Gegenteil wurde für die Selbstmetathese-Produkte von Biodiesel beobachtet. Die Menge der gesättigten FAME blieb konstant, während Methyl-oleat teilweise umgesetzt wurde. Methyl-linoleat wurde in den Reaktionen vollständig verbraucht. Abb. 2-6 zeigt sehr deutlich, dass mit steigenden Mengen von 1-Hexen mehr der niedermolekularen Kreuzmetathese-Produkte gebildet werden.

Diese Gemische (Abb. 2-6) wurden anschließend mittels simulierter Destillation (SimDis) auf ihren Siedeverlauf hin untersucht (Bachler et al., 2010).

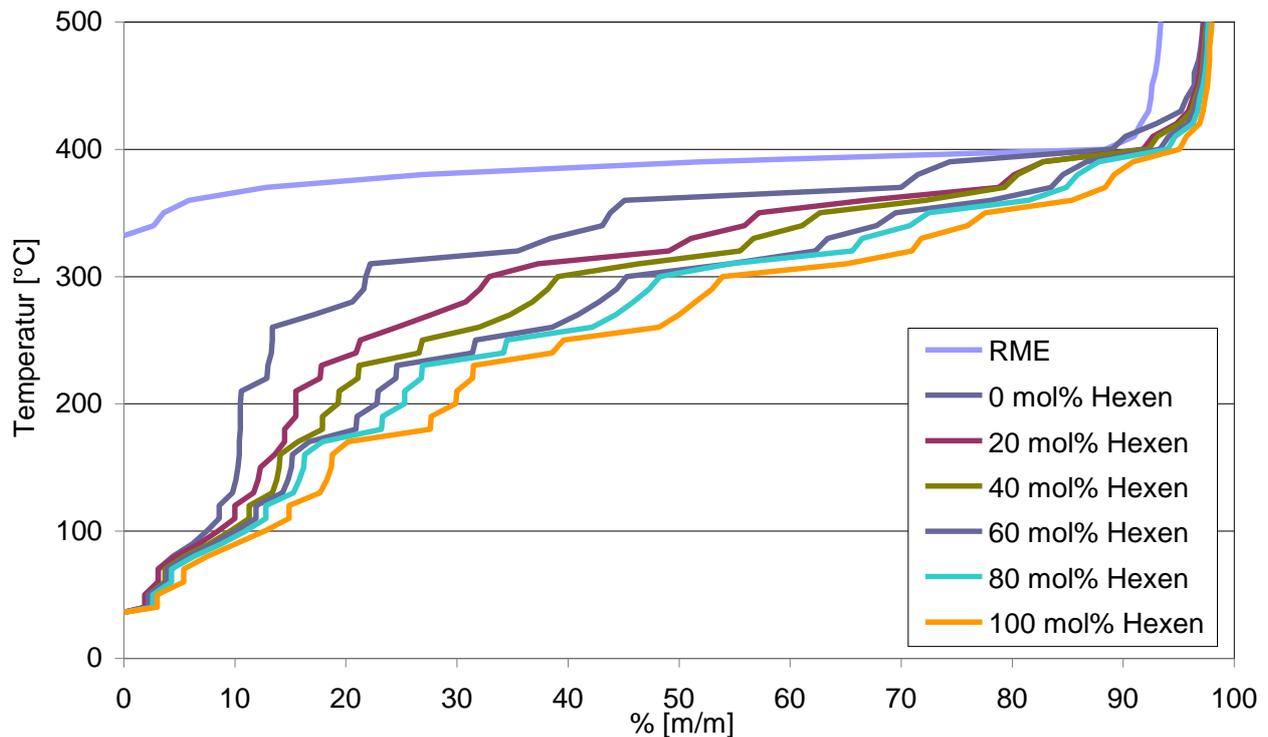


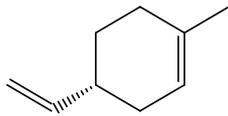
Abb. 2-7: Ergebnisse der simulierten Destillation (SimDis) von synthetisch modifiziertem Biodiesel (ASG, Neu-säss)

Wie sich in Abb. 2-7 zeigt, wirken sich erhöhte Mengen von 1-Hexen zunehmend positiv auf den Siedeverlauf des synthetisch modifizierten Biodiesels aus und es ergibt sich eine zunehmend kontinuierliche Siedekurve. Dieses Verhalten ist mit der oben bereits erwähnten Erzeugung von Verbindungen mit niedrigerer Molekülmasse (und somit geringerem Siedepunkt) während der Kreuzmetathese zu erklären und korreliert sehr gut mit den Zusammensetzungen der Gemische wie in Abb. 2-6 dargestellt.

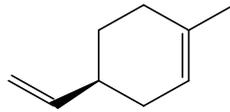
Die Destillationskurve des Biodiesels mit 100 mol% Hexen ist eine nahezu stetig zunehmende Kurve, die einem herkömmlichen Dieselkraftstoff sehr viel näher kommt als der ursprüngliche Biodiesel. Dies lässt sich mit der Erzeugung einer guten Verteilung von leicht und schwerer flüchtigen Substanzen erklären. Im Vergleich zur Siedekurve von reinem Biodiesel zeigt selbst die Selbst-Metathese-Kurve ein eher kontinuierliches Profil. Wie die dazwischen liegenden Kurven zeigen (20 mol% bis 80 mol% 1-Hexen) ist es möglich, die Kraftstoffeigenschaften durch eine einfache Variation des Verhältnisses zwischen Biodiesel und Hexen zu bestimmen.

### 2.2.2 Kreuzmetathese von Biodiesel mit Limonen und Pinen

Die Kreuzmetathese von Biodiesel wurde auch mit den in der Natur vorkommenden Verbindungen Limonen und Pinen untersucht. Die Reaktionen wurden mit den drei aktivsten Umicore-Katalysatoren (Umicore M2, Umicore M3<sub>1</sub> und Umicore M5<sub>1</sub>) in einer Konzentration von 0,10 mol% bei einer Temperatur um 50 °C untersucht.



(L)-(-)-Limonen



(S)-(-)-Limonen

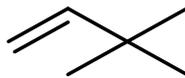


(-)-β-Pinen

Die GC-Ergebnisse zeigten jedoch, dass die entstehenden Produkte zum großen Teil die der Selbst-Metathese von Biodiesel waren. Da keine Kreuzmetathese-Reaktionen von Biodiesel mit Limonen oder Pinen beobachtet wurden, wurden diese Reaktionen mit anderen Katalysatoren nicht weiter untersucht.

### 2.2.3 Kreuzmetathese von Biodiesel mit 3,3-Dimethyl-1-buten

Auch die Kreuzmetathese von Biodiesel mit 3,3-Dimethyl-1-buten wurde mithilfe der aktivsten Katalysatoren durchgeführt. Die Bewertung der aktivsten Katalysatoren beruht auf dem Katalysator-Screening (Grubbs II, HG II, Umicore M2, Umicore M3<sub>1</sub> und Umicore M5<sub>1</sub>). Die Temperatur wurde auf 40 °C, knapp unter dem Siedepunkt des Dimethylbuten (41 °C), festgelegt.



3,3-Dimethyl-1-Buten

Obwohl hohe Umsätze (> 96%) für alle Katalysatoren (außer Grubbs II, 42% Umsatz) bei nur 0,10 mol% Katalysatorbeladung beobachtet wurden, zeigte die GC-Analyse, dass nur Selbstmetathese-Produkte von Biodiesel erzeugt wurden.

### 2.2.4 Kreuzmetathese von Rapsöl mit 1-Hexen

Kreuzmetathese-Untersuchungen von 1-Hexen (im Überschuss) mit Rapsöl, das in einem Supermarkt gekauft wurde, wurden ebenfalls durchgeführt. Das Rapsöl wurde ohne weitere Reinigung verwendet und da keine Umesterung vor Gebrauch erfolgte, zeigten die Kreuzmetathese-Reaktionen mit Hoveyda-Grubbs II und Umicore M5<sub>1</sub> (0,10 mol%) bei Temperaturen von 40 °C und 50 °C in der GC-Analyse nur Produkte mit geringem Molekulargewicht im Bereich von C<sub>10</sub> bis C<sub>14</sub> an.

## 2.3 Optimierungen

### 2.3.1 Temperaturvariation und Art und Weise der Katalysator-Zugabe

Neben der Optimierung der oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde untersucht, ob eine weitere Reduzierung der benötigten Menge des Katalysators durch Erhöhung der Temperatur auf 80 °C und 100 °C und/oder durch die Art und Weise der Katalysatorzugabe möglich ist.

- Verzögerte Zugabe (von Hand): Die Gesamtmenge des Katalysators wurde in vier gleiche Teile geteilt und in Abständen von einer Stunde jeweils manuell hinzugefügt.
- Verzögerte Zugabe (Pumpe): Eine Pumpe liefert den Katalysator bei konstanter Dosiergeschwindigkeit in das Reaktionsgemisch; der Katalysator liegt verdünnt in Toluol vor.
- Sofortige Zugabe: Vollständige Zugabe des Katalysators zu Beginn der Reaktion.

Katalysator	Temp [°C]	Methode	Umsatz [%]	TON
Umicore M5 <sub>1</sub>	80	sofort	6,79	679
		händisch-verzögert	9,89	989
		Pumpe-verzögert	31,65	3165
	100	sofort	3,31	331
		händisch-verzögert	30,60	3060
		Pumpe-verzögert	50,75	5075
Hoveyda-Grubbs II	80	sofort	0,38	380
		händisch-verzögert	57,20	5720
		Pumpe-verzögert	84,10	8410
	100	sofort	2,97	297
		händisch-verzögert	81,62	8162
		Pumpe-verzögert	93,12	9312

Tabelle 2-2: Vergleich der Umsätze und TONs

Tabelle 2-2 vergleicht die Ergebnisse der verschiedenen Zugabe-Methoden am Beispiel der Selbstmetathese von Biodiesel mit den zwei aktivsten Katalysatoren. Die Daten zeigen sehr deutlich, dass eine langsame Zugabe drastisch die Umsätze der Metathese-Reaktion erhöht, und zwar am stärksten wenn kontinuierlich mit einer Pumpe dosiert wird, wobei sehr hohe TONs von 9000 erreicht werden. Ähnliche Effekte sind aus der Literatur für andere Metathese-Reaktionen bekannt (Miao et al., 2011; Skaanderup und Jensen, 2008).

### 2.3.2 Biodiesel-Vorbehandlungen

Es wurde untersucht, ob eine Vorbehandlung von Biodiesel die Katalyseergebnisse verbessern würde, da eventuelle Verunreinigungen im Biodiesel den Katalysator deaktivieren könnten. Die folgenden Substanzen wurden für die Vorbehandlung verwendet:

Silikagel, Aluminiumoxid (Alox), Aktivkohle und Magnesol

Silicagel/Alox: Biodiesel wurde über Silicagel oder Alox filtriert

Aktivkohle: Biodiesel wurde unterschiedliche Zeiten (1h, 4h, über Nacht) mit Aktivkohle gerührt. Die Aktivkohle wurde dann durch Filtration entfernt

Magnesol: Magnesol (1 Gewichts%) wurde dem Biodiesel zugesetzt und für ~25 Minuten gerührt und anschließend abfiltriert

Nach der Vorbehandlung wurden Metathese-Reaktionen von den gereinigten Reaktionsgemischen (Selbstmetathese) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Vorbehandlung keine signifikante Verbesserung der Ergebnisse brachte.

### 2.3.3 Mikrowellenunterstützte Kreuzmetathese

Mikrowellensynthese bietet viele Vorteile, wie zum Beispiel verringerte Reaktionszeiten und oft verbesserte Reproduzierbarkeit.

Zur Beschleunigung der Kraftstoffproduktion wurde die Kreuzmetathese-Reaktion von Biodiesel mit 1-Hexen in einen Mikrowellen-Reaktor untersucht. Zwei Reaktionen wurden unter Verwendung eines Biodiesel-Hexen-Verhältnisses von 1:0,8 mit 0,05 mol% Umicore M5<sub>1</sub> durchgeführt. Eine Reaktion wurde mit konventioneller Heizung und verzögerter Katalysatorzugabe (mittels Pumpe) für vier Stunden durchgeführt, während der anderen in einem Mikrowellen-Reaktor der Katalysator sofort zugegeben und die Reaktion für nur fünf Minuten ausgeführt wurde.

Katalysator	Temp [°C]		Umsatz [%]	TON
Umicore M5 <sub>1</sub>	60	Mikrowelle	83,9	1678
		Standard	97,1	1942
	120	Mikrowelle	86,7	1734
		Standard	95,1	1902

Tabelle 2-3: Vergleich von Reaktionen mit verzögerter Zugabe (Pumpe) und einer Mikrowellenreaktion

Die Ergebnisse in Tabelle 2-3 zeigen eindrucksvoll, dass nach nur fünf Minuten Mikrowellensynthese mit über 80% sehr hohe Umsätze und TON-Werte erreicht werden konnten, was einen deutlichen Zeitvorteil gegenüber der bisher verwendeten Reaktionszeit von vier Stunden bedeutet.

## 2.4 Katalysatorentfernung

Um motorische Tests des Metathesekraftstoffs zu ermöglichen, musste nach der Metathese-Reaktion der Ruthenium-Katalysator entfernt werden. Drei verschiedene Methoden wurden untersucht: Aktivkohle, Silicagel und Wasserstoffperoxid.

### Silicagel

Bei dieser Methode wurden die Kreuzmetathese-Gemische direkt nach der Reaktion durch eine Säule mit einer kleinen Menge von Kieselgel gefiltert. Dies sorgte für eine minimale Entfernung von Katalysatormaterial. Allerdings ergab sich ebenfalls ein Kraftstoffverlust, da dieser teilweise vom Silicagel absorbiert wurde. Da die rein optische Überprüfung keine signifikante Reduktion der Katalysatormenge anzeigte, wurde diese recht einfache Methode nicht weiter untersucht.

### Aktivkohle

Die zweite untersuchte Methode verwendete Aktivkohle (Darco, Aldrich), welche zu den Kreuzmetathese-Mischungen gegeben wurde. Nach vier Stunden Rühren wurde die Mischung mit einem Filterpapier filtriert. Das Filterpapier war nicht in der Lage, den Katalysator und die Kohle effektiv

zurückzuhalten und daher wurden dunkle Lösungen erhalten. Auch diese einfache Methode ergab nicht die erwünschten Ergebnisse.

### **Wasserstoffperoxid**

Die dritte Methode zur Katalysatorentfernung verwendete Wasserstoffperoxid. Wasser, gefolgt von wässrigem Wasserstoffperoxid (35%) wurde zum Metathesegemisch hinzugefügt und diese Mischung etwa eine Stunde lang kräftig umgerührt. Das molare Verhältnis war 5800:1 Wasserstoffperoxid zu Ruthenium-Katalysator. Diese Mischung wurde dann in einem Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Hexan ( $2 \cdot 14$  mL) extrahiert und die kombinierten organischen Lösungen auf Peroxid (mittels Teststreifen) überprüft. Die organische Lösung wurde dann über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und über eine kleine Menge von Kieselgel filtriert. Dann erfolgte eine Abtrennung der organischen Lösungsmittel mittels Destillation.

Die Ruthenium-Kontamination des gereinigten Biodiesels wurde mittels ICP-MS analysiert und die Ergebnisse zeigten, dass etwa 99% Ruthenium entfernt wurde. Der Restgehalt an Ruthenium betrug im Idealfall nur 6ppm. Diese Methode ist in Abb. 2-8 mit Bildern dokumentiert und zeigt auch optisch, dass diese Prozedur Ruthenium erfolgreich entfernt. Der erhaltene Metathesekraftstoff hatte sogar eine hellere Farbe als der ursprüngliche Biodiesel.



Abb. 2-8: Bildung eines dunklen Niederschlags an der Unterseite des Scheidetrichters (links); Katalysator-Rückstand auf Silicagel (Mitte); katalysatorfreier Biodiesel (rechts)

## **2.5 Synthese in größeren Maßstäben**

Tabelle 2-4 zeigt eine Liste mit einigen der Proben, die im Verlauf dieses Projekts in größerem Maßstab für motorische Tests synthetisiert wurden. Diese Proben wurden in einem Radleys-Reaktor hergestellt, welcher mit einem Thermostat verbunden ist.

Die dargestellten Ergebnisse entstammen Kreuzmetathese-Reaktionen mit einer Mischung aus 1 eq Biodiesel und 0,8 eq 1-Hexen. Die Ergebnisse korrelieren sehr klar mit den Ergebnissen der kleinen Test-Reaktionen, da auch hier eine langsame Katalysatorzugabe bessere Umsätze und TON ergibt. Selbst bei 0,03 mol% Katalysator konnten noch Umsatzraten größer 80% erzielt werden.

Reaktion	Volumen [ml]	Umicore M5 <sub>1</sub> [mol %]	Umsatz [%]	TON	Anmerkung
A	1553	0,05	96,6	1932	Kat. in 2 Teilen zugegeben
B	1269	0,05	95,5	1909	Kat. in 2 Teilen zugegeben
C	2000	0,05	74,4	1487	Kat. auf einmal zugegeben
D	2000	0,05	71,8	1435	Kat. auf einmal zugegeben
E	2000	0,05	96,5	1931	Kat. in 2 Teilen zugegeben
F	2000	0,05	96,6	1931	Kat. in 2 Teilen zugegeben
G	2000	0,05	96,5	1930	Kat. in 2 Teilen zugegeben
H	2000	0,05	96,4	1928	Kat. in 2 Teilen zugegeben
I	2000	0,05	96,1	1922	Kat. in 2 Teilen zugegeben
J	2000	0,04	94,2	2355	Kat. in 4 Teilen zugegeben
K	2000	0,03	84,3	2808	Kat. in 4 Teilen zugegeben
L	2000	0,03	83,3	2777	Kat. in 4 Teilen zugegeben

Tabelle 2-4: Umsatz- und TON-Ergebnisse von Biodieselsynthesen in größeren Maßstäben

## 2.6 Metathesekraftstoffe für weiterführende Untersuchungen

Sämtliche am Karlsruher Institut für Technologie für weiterführende Untersuchungen synthetisiert Kraftstoffe sind nochmals in Tabelle 2-5 mit ihren entscheidenden Eigenschaften aufgeführt.

Probennummer	Reinigung	Beschreibung	Katalysator	Katalysatormenge
MA	nein	keine Angabe	Grubbs 1st Generation	k.A.
MB	nein	60% Kreuz- 40% Selbstmetathese	Umicore M2	k.A.
MC	nein	71% Kreuz- 29% Selbstmetathese	Umicore M2	k.A.
MD	ja	1eq:1eq RME:1-Hexen	Umicore M3 <sub>1</sub>	0,20% eq
ME	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	k.A.	0,10% eq
MF	ja	1 eq:1 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
MG	ja	1 eq:0,5 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
MH	ja	1 eq:0,2 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
MI	ja	1 eq:0,4 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
MJ	ja	1 eq:0,6 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
MK	ja	1 eq:0,8 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%
ML	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,017 mol%
20 Liter-Chargen für Nutzfahrzeugmotor				
MM	ja	Selbstmetathese (reiner RME)	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,02 mol%
MN	ja	1 eq:0,8 eq RME:1-Hexen	Umicore M5 <sub>1</sub>	0,05 mol%

Tabelle 2-5: Verwendete Metatheseprodukte mit entscheidenden Herstellparametern

Für die Verwendung im Verbrennungsmotor erfolgten ab den Kraftstoff MD die unter 2.4 beschriebenen Schritte zur Aufreinigung der Produkte. Insgesamt umfasst das Projekt 14 Metatheseprodukte. Die ersten vier Produkte sind nur für Voruntersuchungen und nicht für Emissionsmessungen am Motor eingesetzt worden. Die Proben MM und MN sind in größerem Maßstab für die Untersuchungen am Nutzfahrzeugmotor hergestellt worden und entsprechen nahezu vollständig den Reaktionsbedingungen der Produkte ML und MK.

Sämtliche Kraftstoffe sind in den Motorversuchen als 20%-Blend mit 80% Referenzdieselmotorkraftstoff CEC RF-06-03 verwendet und zu diesem Zweck am vTI gemischt worden. Als Vergleichskraftstoffe kamen besagter Dieselmotorkraftstoff, Rapsölmethylester, der auch zur Herstellung der Metatheseprodukte diente und ein B20-Blend aus DK und RME zum Einsatz.

Bei dem Metatheseprodukt ML handelt es sich um eine weiterentwickelte Form der Selbstmetathese (Produkt ME). Daher wurden die grundlegenden Kraftstoffuntersuchungen mit diesem Produkt kurz vor der Produktion der 20 Liter-Chargen nachgeholt und erfolgten dementsprechend nicht in einer Messreihe mit den übrigen Proben.

### 3 Wechselwirkungsuntersuchungen und motorische Versuche

Im Folgenden sollen die verwendeten Materialien und Geräte näher beschrieben werden, die am vTI zum Einsatz kamen und weiterführende Hintergründe zu Bestimmung und Auswirkungen der einzelnen Abgaskomponenten gegeben werden. Außerdem wird der Prüfstand des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen der TU Braunschweig (ivb) vorgestellt, an dem ebenfalls eine Messreihe durchgeführt wurde.

#### 3.1 Untersuchung der Kraftstoffeigenschaften

Da es sich bei dem durch Metathese veränderten Biodiesel um einen völlig neuartigen Kraftstoff handelt, waren vor dem Einsatz in Motoren einige grundlegende Eigenschaften zu prüfen. Dazu gehörten insbesondere das Verhalten mit anderen Betriebsstoffen und die Materialverträglichkeit. Außerdem waren die Siedeverläufe des erzeugten Metathesekraftstoffs von besonderem Interesse, da die Änderung des Siedeverlaufs ein Hauptbestandteil des Vorhabens war. Im Folgenden werden die Methoden zur Bestimmung dieser Eigenschaften näher beschrieben.

##### 3.1.1 GC-FID-Analyse

Zur abschätzenden Analyse der Zusammensetzung von Biodiesel im Vergleich zu den Metathese-Produkten wurde ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor Star 3600 CX der Firma Varian eingesetzt. Die technischen Daten für die Kapillarsäule des Gaschromatographen und die eingesetzte Methode sind in Tabelle 3-1 angegeben. Da das System ohne einen Abgleich mit einem Standard verwendet wurde, lassen sich nur vergleichende Aussagen zu den eingesetzten und erzeugten Kraftstoffen treffen. Es war nicht möglich, einzelne Komponenten und deren exakte Konzentration im Kraftstoff zu bestimmen.

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

Tabelle 3-1: Angaben zu Kapillarsäule, GC-FID und der Methode

### 3.1.2 Siedeverläufe

Die Siedelinien der einzelnen Kraftstoffe wurden mit Hilfe der simulierten Destillation nach ASTM D2887 mit einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor 7890A der Firma Agilent am Technologiezentrum Automotive der Hochschule Coburg ermittelt. Das Messgerät wurde mit dem Siedestandard Polywax 1000 kalibriert. Mit diesem Messverfahren ließ sich sehr schnell eine exakte Aussage über das Siedeverhalten eines Kraftstoffs treffen. In Tabelle 3-2 finden sich die wichtigsten Gerätedaten des Messsystems.

Säule	Agilent J&W DB* HT SimDis
Länge	5 m
Trägergasfluss	14 mL/min
Temperaturgradient	40 °C - 20 °C/min - 350 °C
Injektortemperatur	350 °C
Split	10:1
Injektionsvolumen	0,5 µL
Detektortemperatur	350 °C
Brenngasfluss	40 mL/min (H <sub>2</sub> ) 450 mL/min (Luft)
Spülgasfluss	40 mL/min (He)

Tabelle 3-2: Gerätedaten für die simulierte Destillation

### 3.1.3 Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und Motoröl

Da der Metathesekraftstoff in den Motortests nicht als Reinkraftstoff sondern als Blend mit 80% Dieselkraftstoff eingesetzt werden sollte, war eine Mischbarkeit dieser beiden Komponenten zu gewährleisten. Unter Mischbarkeit versteht man die qualitative Aussage, dass bei der Vermengung von mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten diese sich vollständig unter Bildung einer einzigen homogenen Phase mischen. Einen großen Einfluss auf die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten hat ihre Polarität. Polare Flüssigkeiten lassen sich gut mit weiteren polaren Flüssigkeiten mischen und unpolare Flüssigkeiten mit weiteren unpolaren Flüssigkeiten. Allerdings gibt es kein absolutes Maß für die Polarität von Substanzen, so dass eine Vorhersage der Mischbarkeit nur theoretisch nach folgendem Leitsatz möglich ist:

Die Mischbarkeit ist umso besser, je ähnlicher die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen der einen Komponente und denen einer weiteren Komponente sind.

Neben den beiden oben genannten Komponenten wurden bei den Untersuchungen der Mischbarkeit auch die beiden am Markt relevanten Komponenten RME und HVO sowie gealterter RME und Alkohole zur Auflösung von Präzipitaten eingesetzt.

In einer weiteren Testreihe erfolgte eine Untersuchung des Verhaltens von Metathesekraftstoff im Motoröl, da im Motorbetrieb ein ständiger Eintrag geringer Kraftstoffmengen in das Motoröl auftritt. Dieser Effekt wurde durch die Mischung von Motoröl (Superleichtlauföl DIMO Premium, SAE 10W-40, Karl H. Heusmann KG) mit dem Metathesekraftstoff (MA) untersucht. Diese Öl-Kraftstoff-Gemische wurden dann unter unterschiedlichen Bedingungen gelagert, um Wechselwir-

kungen ermitteln zu können. Die Lagerung der Proben erfolgte bei -18 °C und Raumtemperatur für 24 Stunden und bei 90 °C für 22,5 Stunden. Der Beprobung bei 90 °C lag das in Abb. 3-1 dargestellte Temperaturprofil zu Grunde. Es setzt sich aus zehn Heizphasen von 120 Minuten und sich jeweils anschließenden Abkühlzeiten von 15 Minuten zusammen.

Diese Bedingungen sollten auftretende Temperaturwechsel des Öls im Motorbetrieb andeuten. Nach der Lagerung erfolgte dann eine Sichtprüfung der Gemische.

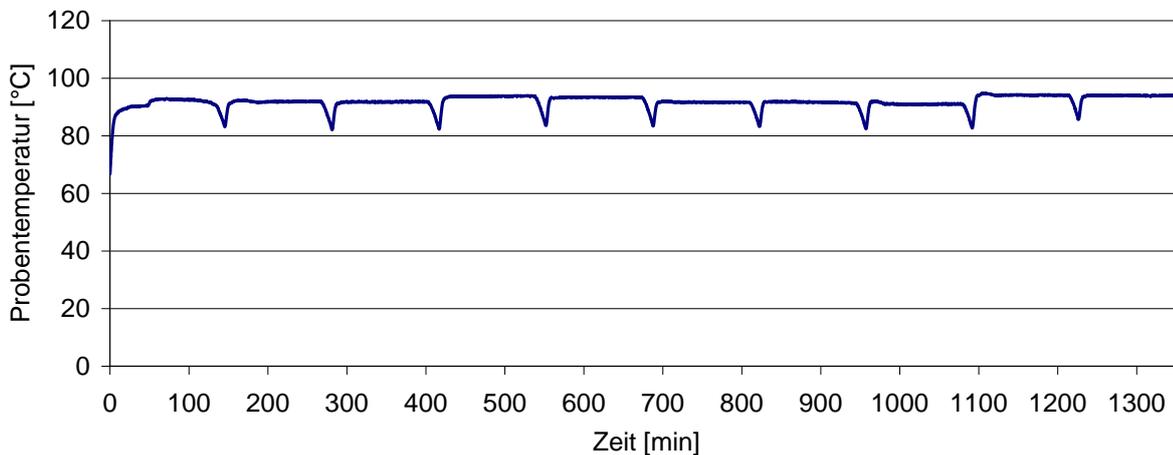


Abb. 3-1: Temperaturverlauf der Wärmeeinwirkung

### 3.1.4 Materialverträglichkeit

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

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

## 3.2 Versuchsmotoren

Zur Untersuchung der Emissionen der durch Metathese veränderten Kraftstoffe kamen zwei unterschiedliche Motoren zum Einsatz. Die in geringen Mengen hergestellten Kraftstoffe wurden zuerst am Einzylindermotor verglichen, um zwei vorteilhafte Kraftstoffe für die Untersuchungen am Nutzfahrzeugmotor auszuwählen. Im Folgenden sollen die beiden verwendeten Prüfmotoren näher vorgestellt werden.

### 3.2.1 Einzylinder-Versuchsmotor Farymann

Für die Untersuchung der Emissionen von unterschiedlichen Metatheseprodukten wurde ein Einzylindermotor von Farymann eingesetzt. Er erzeugte eine maximale Leistung von 5,2 kW. Die Höchstdrehzahl war  $3600 \text{ min}^{-1}$  und das Drehmoment konnte maximal 15,3 Nm erreichen.

### 3.2.2 Motor OM 904 LA

Für die Messungen von ausgewählten Kraftstoffen stand ein Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA der Daimler AG zur Verfügung. In Tabelle 3-3 sind die grundlegenden Motordaten aufgeführt.

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

Tabelle 3-3: Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

Der Motor war mit einem SCR-Katalysator zur Stickoxidreduzierung ausgestattet. In der im Prüfstand verbauten Ausführung erreichte der Motor die nach Euro IV geltenden Grenzwerte. In der Serie wird dieser Motor in der LKW-Reihe Atego der Daimler AG eingesetzt. Der Motor war für den Betrieb im Prüfstand mit dem in der Serie verwendeten Motorkühler und weiteren Anbauteilen installiert. Über eine Gelenkwelle war der Motor mit einer Asynchronmaschine der Firma AVL verbunden, mit der sich sowohl statische als auch dynamische Testzyklen realisieren ließen. Das gesamte System ist in Abb. 3-2 dargestellt.

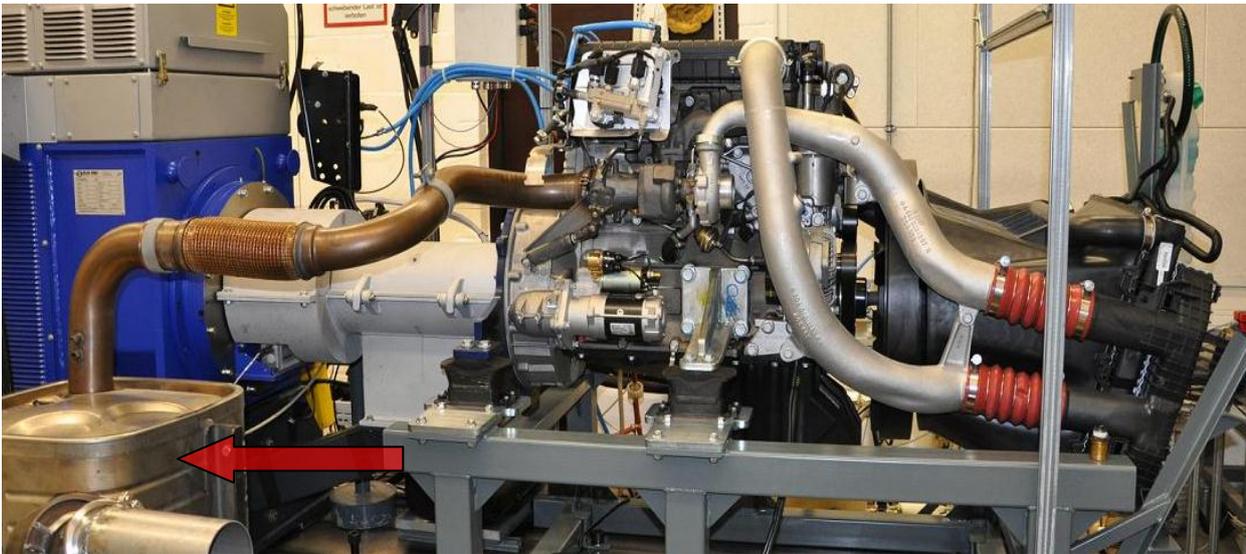


Abb. 3-2: Im Prüfstand installierter Motor OM 904 LA

Markiert durch einen Pfeil lässt sich der SCR-Katalysator erkennen. Auch die Abgasstrecke vom Motor zum Katalysator bestand aus den Originalbauteilen des Herstellers. Die Bestimmung der Emissionen erfolgte am Ausgang des Katalysators. SCR-Katalysatoren zur Nachbehandlung der Abgase sind bei Stationärmotoren und Kraftwerken schon seit vielen Jahren im Einsatz. Für mobile Anwendungen werden sie erst seit Einführung der Euro IV-Norm genutzt. Zur Reduzierung der Stickoxide wird Ammoniak eingesetzt. Somit muss zusätzlich zum Kraftstoff ein weiteres Betriebsmittel in einem zweiten Tank mitgeführt werden. Zusätzlich zum Tank ergeben sich einige weitere zusätzliche Komponenten. Die 32,5%-ige wässrige Harnstofflösung (AdBlue), die zur Bereitstellung des Ammoniaks dient, wird aus dem Tank über ein Dosiersystem direkt in den Abgasstrang eingedüst. Anschließend erfolgen dann die Umwandlung zu Ammoniak und die Reduzierung der Stickoxide am Katalysator.

### 3.2.3 Testzyklen

Der Einzylindermotor wurde für die Bestimmung der Emissionen in einem Fünf-Punkte-Test betrieben. Die Lastpunkte wurden in Anlehnung an den Fünf-Punkte-Test für landwirtschaftliche Traktoren ausgewählt (Welschhof, 1981). Sie hatten sich in Voruntersuchungen als sinnvoll erwiesen, da sie den gesamten Lastbereich des Motors gut abdecken. Außerdem ließen sich die in Tabelle 3-4 aufgeführten Punkte auch über einen längeren Zeitraum konstant halten, weil der Motor hier nur eine sehr geringe Drift zu anderen Drehzahlen und Momenten zeigte. Somit war bei diesen Einstellungen eine hohe Reproduzierbarkeit zu erwarten.

Betriebspunkte	Drehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]	Drehmoment [Nm]	Wichtungsfaktoren
1	2840	10	0,31
2	2650	6	0,18
3	1850	4	0,19
4	3000	2	0,20
5	1050	0	0,12

Tabelle 3-4: Betriebspunkte für den Einzylinder-Versuchsmotor

Der Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA wurde gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union im europäischen transienten Zyklus (ETC) betrieben. Der Testzyklus ist an die Volllastkurve des Motors anzupassen. Die Bestimmung der Emissionen erfolgte über die gesamten 30 Minuten des Tests. Der Zyklus ist in drei Phasen gegliedert. Die ersten zehn Minuten stellen einen Stadtfahrtanteil, die zweiten zehn einen Überlandfahrtanteil und die dritten zehn Minuten einen Autobahnanteil nach. Das Drehzahl- und Drehmomentprofil des Tests findet sich in Abb. 3-3. Die Vorgabe der Lastwerte erfolgte in einem Sekundenintervall. Somit ergaben sich 1800 verschiedene Lastzustände über den gesamten Lauf.

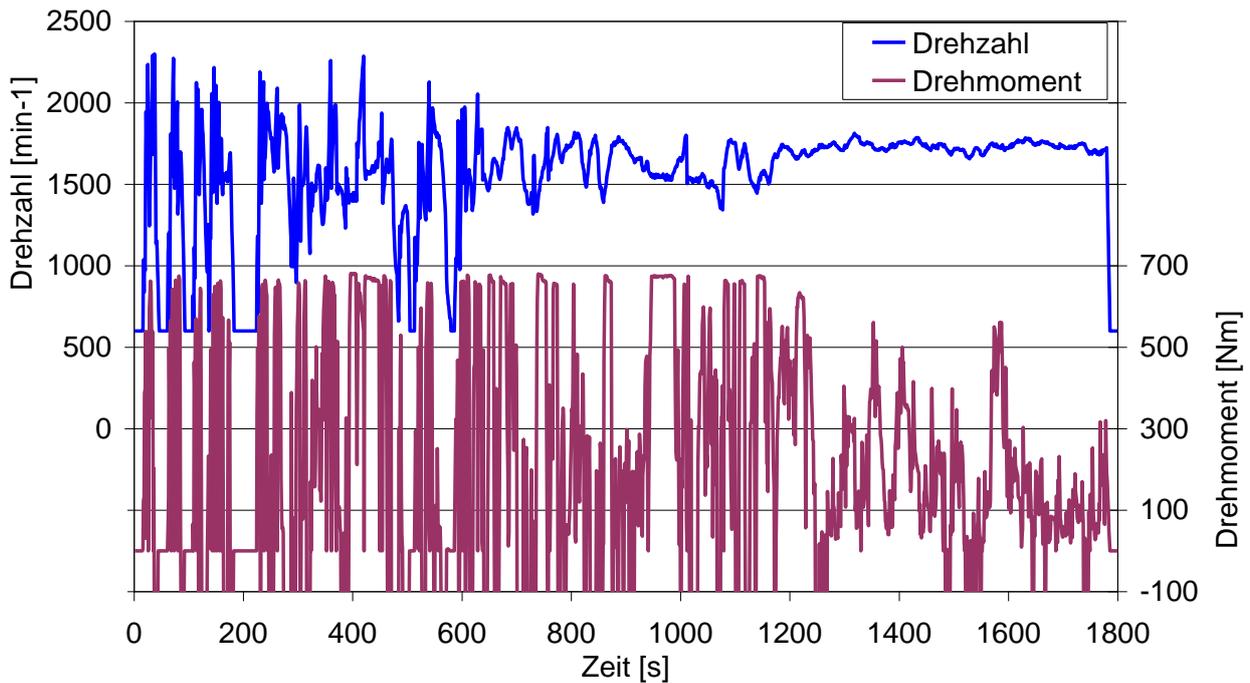


Abb. 3-3: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC

### 3.2.4 AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28

Zur Untersuchung der motorischen Eignung der Kraftstoffe bezüglich Emissions- und Brennverhalten wurden am Institut für Verbrennungskraftmaschinen der Universität Braunschweig zwei Blends aus fossilem Dieseldieselkraftstoff und unterschiedlichen Metathesekraftstoffen am Einzylinder-NFZ-Forschungsmotor vermessen. Als Vergleichskraftstoffe für die Versuche dienten ein CEC Referenzdieseldieselkraftstoff, ein vom vTI zur Verfügung gestellter CEC Referenzdieseldieselkraftstoff und ein B20-Blend mit herkömmlichem RME. Die Auswertung umfasste die Messung der gesetzlich reglementierten gasförmigen Emissionen, die Bestimmung der Partikelemissionen mittels Smokemeter und SMPS, sowie die Betrachtung des Brennverhaltens mittels thermodynamischer Analyse.

Die Versuche wurden an einem AVL-Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28 durchgeführt. Der Versuchsmotor war mit vier Ventilen pro Zylinder und einem Bosch Common-Rail-Einspritz-System der zweiten Generation ausgestattet. Zudem verfügte der Motor über eine Fremdaufladung mittels elektrisch angetriebenen Schraubenverdichters, einen Strömungserhitzer zur An-

saugluftkonditionierung und eine temperaturgeregelte externe Abgasrückführung (AGR). Einige Motordaten sind in Tabelle 3-5 zusammengefasst.

Hub	160 mm
Bohrung	128 mm
Hubvolumen	2059 cm <sup>3</sup>
Pleuellänge	251 mm
Zünddruckgrenze	220 bar
Ventilzahl	4
Brennraumform	$\omega$ -Mulde
Verdichtungsverhältnis	14:1 bzw. 16,5:1 – je nach Kolbenausführung

Tabelle 3-5: Motordaten des AVL Einzylinder-Forschungsmotors

Die Steuerung übernahm eine institutseigene Motorsteuerung auf Basis des C167-Prozessors, welche eine unabhängige Beeinflussung der verschiedenen Steuer- und Regelgrößen zuließ. Ergänzt wurde die C167-Motorsteuerung von einem frei parametrierbaren Industrieregler der Firma Bürkert. Neben den konventionellen Messverfahren zur Bestimmung von Motordrehzahl, Drehmoment, Kraftstoffverbrauch und Temperaturen wurde auch der Druckverlauf des Zylinders aufgenommen. Weiterhin wurden der Saugrohr- und Abgasdruck des Zylinders kurbelwinkelaufgelöst erfasst.

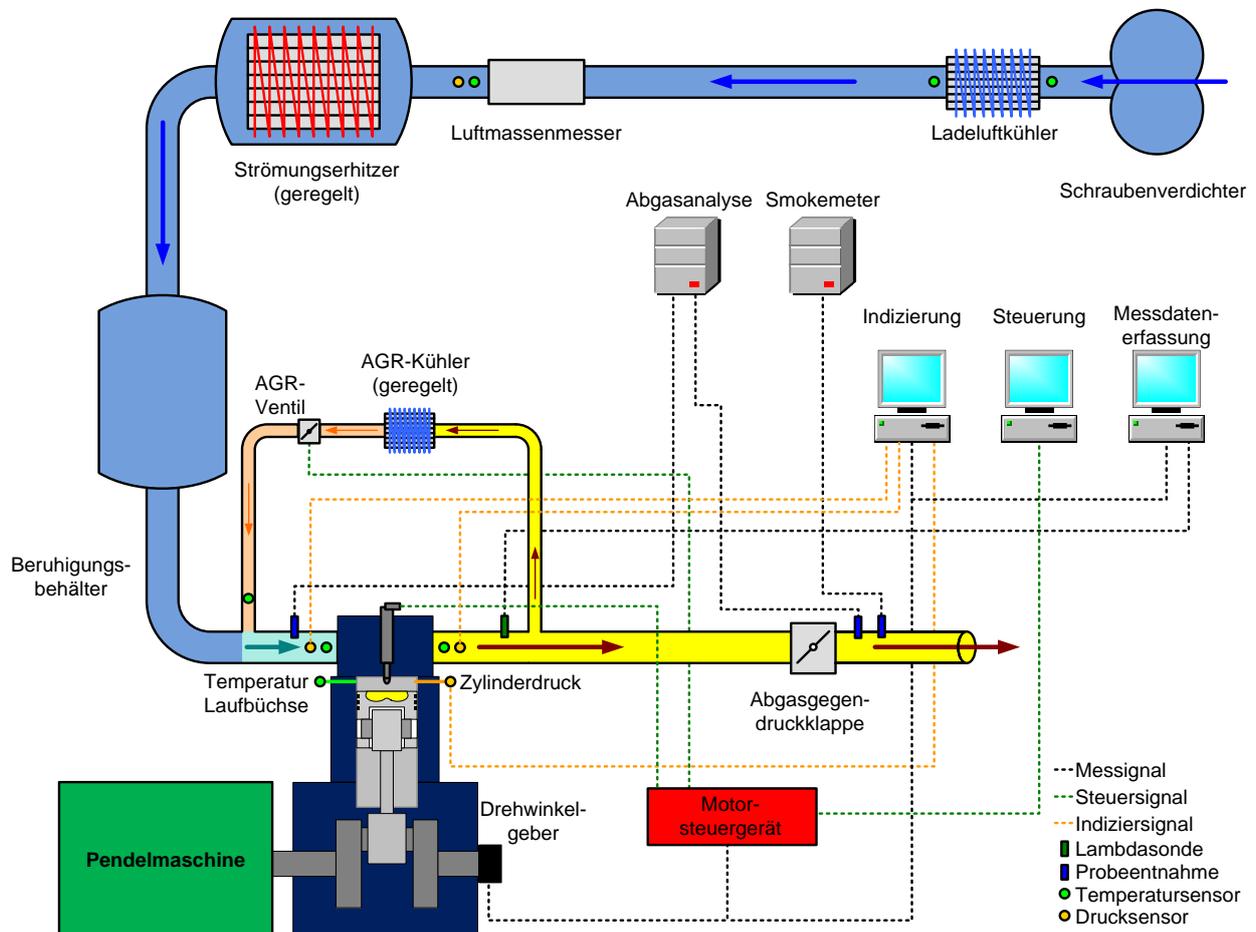


Abb. 3-4: Prüfstands Aufbau, schematisch

Die Messung der reglementierten gasförmigen Abgasbestandteile erfolgte mittels einer EXSA 1500 Analyseeinheit der Firma Horiba; die Partikelemissionen wurden mittels eines AVL-Smometers Typ 415S und einem SMPS aus dem Hause TSI untersucht. Abb. 3-4 zeigt eine schematische Darstellung des Prüfstandsbaus.

Da es sich bei dem zur Verfügung stehenden Versuchsträger um einen Einzylindermotor auf Nutzfahrzeugbasis handelte, wurden die Betriebspunkte aus dem ESC-Testzyklus abgeleitet. Der Zyklus ist in Abb. 3-5 dargestellt.

Da aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Metathesekraftstoffe nicht alle Betriebspunkte des Testzyklus abgedeckt werden konnten, erfolgte für die Durchführung der Versuche eine Auswahl von fünf Betriebspunkten. Die Versuchsmatrix setzte sich aus den Lastpunkten 1, 3, 5, 7 und 9 des dargestellten Zyklus zusammen.

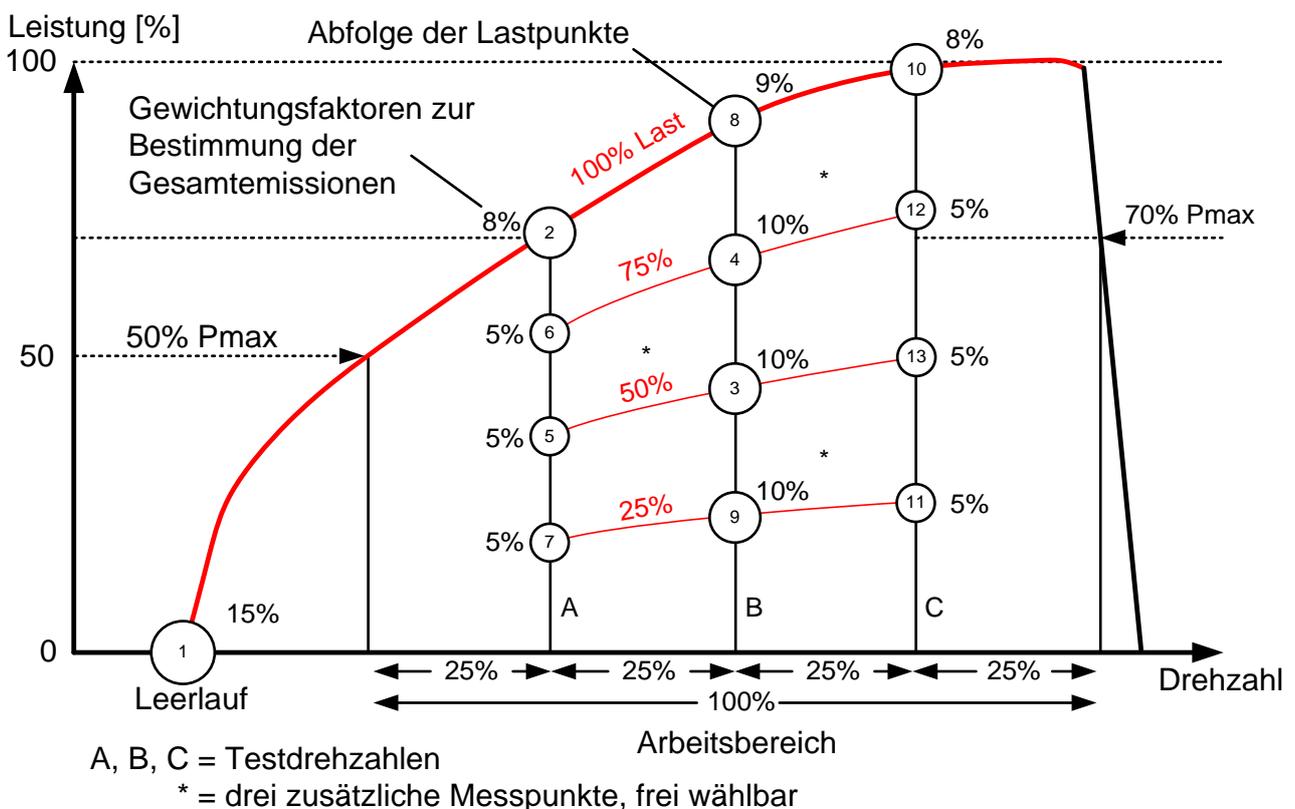


Abb. 3-5: ESC-Testzyklus

Nach Anpassung an die Spezifikationen des Versuchsträgers ergab sich daraus das in Tabelle 3-6 dargestellte Messprogramm.

Die Einstellparameter orientierten sich an einem Serienvollmotor mit EU V AGR-Emissionskonzept mit offenem Partikelfiltersystem und ohne SCR-System. Die Motorlast wurde auf den indizierten Mitteldruck der Hochdruckschleife geregelt, da auf diese Weise eventuelle Abweichungen in der Ladungswechselarbeit keinen Einfluss auf die Messungen haben. Die Berechnung der spezifischen Emissionen erfolgte demnach ebenfalls bezogen auf die indizierte Leistung ohne Ladungswechselverluste.

Betriebspunkt	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Last p <sub>mi,HD</sub> [bar]	$\lambda_{\text{Start ohne AGR}}$ [-]	AGR- Rate [%]	HV 50 [°KW n. oT]	Raildruck [bar]
1	1100	6	3,5	0	5	1200
2	1100	6		25	5	1200
3	1100	12	2,5	0	10	1400
4	1100	12		25	10	1400
5	1450	6	3,5	0	5	1200
6	1450	6		30	5	1200
7	1450	12	2,5	0	10	1400
8	1450	12		25	10	1400
9	850	2	6,5	0	1	1000

Tabelle 3-6: Messprogramm für den Einzylinder-Forschungsmotor

Die zur Bestimmung des Verbrennungsluftverhältnisses mittels der in der Abgasanalyseeinheit hinterlegten Funktion nach Brettschneider benötigten Kraftstoffkennwerte wie molares H/C- Verhältnis, molares O/C-Verhältnis und der stöchiometrische Mindestluftbedarf konnten aus den Analyseergebnissen berechnet werden. Eine Zusammenstellung dieser Kennwerte ist in Tabelle 3-7 dargestellt.

Parameter	CEC DK	DK 9 vTI	B20 vTI	MM20 vTI	MN20 vTI
C-Anteil [% m/m]	86,36	86,41	84,53	84,53	84,61
H-Anteil [% m/m]	13,64	13,59	13,27	13,27	13,33
O-Anteil [% m/m]	0,00	0,00	2,00	2,10	1,96
H/C mol calc	1,882	1,874	1,871	1,871	1,877
O/C mol calc	0,000	0,000	0,018	0,019	0,017
Luftbedarf LSt	14,57	14,56	14,18	14,16	14,19

Tabelle 3-7: Kraftstoffkennwerte

### 3.3 Analyse der Abgasemissionen an Farymann und OM 904 LA

Die Analyse der Abgasbestandteile gliedert sich in zwei Bereiche. Zum einen werden die gesetzlich limitierten Emissionen betrachtet. Dazu gehören Kohlenstoffmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und die Partikelmasse (PM).

Der zweite Bereich beinhaltet die nicht limitierten Emissionen. Hier wurden Partikelgrößenverteilung (PGV), Ammoniakchlupf (NH<sub>3</sub>), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Carbonyle untersucht. Auf die einzelnen Bestandteile und die zugehörigen Analyseverfahren wird in diesem Abschnitt näher eingegangen. Die Ausführungen zu den Auswirkungen der Schadstoffe auf Mensch und Umwelt entsprechen in großen Teilen der am Institut angefertigten Dissertation von Stein (2008).

### 3.3.1 Kohlenmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid wird bei der dieselmotorischen Verbrennung in Bereichen gebildet, in denen ein Luft- bzw. Sauerstoffmangel herrscht. Zum überwiegenden Teil wird das CO allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlendioxid umgesetzt (van Basshuysen und Schäfer, 2002).

CO ist ein geruchs- und farbloses Gas, das sich am Boden sammelt, da es etwas schwerer ist als die Luft. Die toxische Wirkung der Kohlenmonoxidemissionen entsteht durch das starke Bestreben der CO-Moleküle, dauerhaft an das Hämoglobin im Blut zu binden, was dann zu Problemen beim Sauerstofftransport führt. Daher sollen die Emissionen so gering wie möglich gehalten werden. Nach einem vom Verband der Automobilindustrie und dem Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Rechenmodell wird für den Zeitraum von 1990 bis 2020 im Straßenverkehr eine Abnahme von 90% veranschlagt (VDA, 2010).

Die CO-Emissionen werden mit einem Gasanalysator der Firma Bühler-Technologies bestimmt. Der Probengasstrom wird, aufgeteilt auf zwei gleiche Teilströme, durch zwei Küvetten geleitet. Eine der beiden Küvetten wird mit nicht-dispersen Infrarotlicht durchstrahlt, dessen Wellenlänge auf die Absorption des Kohlenmonoxids ausgelegt ist. Der durch die so zugeführte Energie erzeugte Temperatur- und Druckanstieg führt zu einer Ausgleichsströmung zwischen den beiden Kammern. Mit Hilfe eines Mikroströmungsfühlers lässt sich diese Ausgleichsströmung, die ein Maß für die CO-Konzentration in den Küvetten ist, bestimmen.

### 3.3.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid führen die Kohlenwasserstoffe teilweise zu erheblichen ökotoxikologischen Wirkungen. Diese bestehen vor allem in dem Beitrag zur Fotooxidantienbildung („Sommersmog“). Aufgrund fotochemischer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden entstehen unter anderem bodennahes Ozon sowie Aldehyde und Ketone (Mollenhauer, 2002). Diese Substanzen können zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen des Atemtraktes sowie einer Erhöhung des Risikos für Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen.

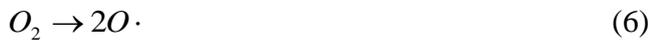
Kohlenwasserstoffe im Dieselausgas entstehen vor allem durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen bspw. in Wandnähe kommt (Hackbarth und Merhof, 1998). Beim Einsatz von SCR-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung sind kaum HC-Emissionen zu erwarten, da das System die unverbrannten Kraftstoffbestandteile mit einem Wirkungsgrad im Bereich >90% umwandelt (Gekas, 2002).

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird ein Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Er arbeitet mit einem Flammenionisations-Detektor (FID). Im Gerät wird das Probegas in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt ermittelt. Die Kalibrierung erfolgt mit Propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung. Dabei führt eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höher siedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden.

### 3.3.3 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Stickoxide werden bei der Verbrennung überwiegend in sauerstoffreichen Regionen des Brennraums gebildet. In der Literatur wird zur Bildung die Zeldovich-Reaktion beschrieben (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001).

Die einzelnen Schritte sind in den Gleichungen 6 bis 9 wiedergegeben.



Da für die Bildung des Stickstoffmonoxids nach Gleichung (7) eine sehr hohe Aktivierungsenergie in Form von hohen Temperaturen nötig ist, spricht man hier auch von „thermischem NO“. Aufgrund der schnellen Umwandlung zu NO<sub>2</sub> in der Atmosphäre spielt NO toxikologisch keine Rolle. Stickstoffdioxid kann jedoch sehr weit in den Atemtrakt vordringen und beim Übergang in die Blutbahn Salpetersäure und salpetrige Säure bilden, die dann zu Zellschädigungen führen. Der gesamte globale Straßenverkehr ist mit einem Anteil von 17,5% an den anthropogen verursachten NO<sub>x</sub>-Emissionen beteiligt (Mollenhauer, 2002). In Deutschland trug der Straßenverkehr im Jahr 2008 mit 45% den Großteil zu den Stickoxidemissionen bei. Die Gesamtemissionen sind von 1990 bis 2008 um 52% zurückgegangen (UBA, 2010). Bezogen auf den deutschen Verkehrssektor waren Diesel-Pkw für 9% und Lkw für 53% des Stickoxidausstoßes des Verkehrs im Jahre 2002 verantwortlich (VDA, 2004).

Die Stickoxide werden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD-Messverfahrens ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> etwa 10% der NO<sub>2</sub>-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz). Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub>) wird die heiße und gefilterte Probe zunächst durch einen Konverter geleitet, in dem NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird. NO<sub>2</sub> wird als Differenz aus der Messung von NO<sub>x</sub> und NO errechnet. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O<sub>3</sub>) für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>. Für die Kalibrierung wird ein Kalibriergas mit 197 ppm NO in Stickstoff und ein zweites Kalibriergas mit 52 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft verwendet.

### 3.3.4 Partikelmassen (PM)

Eine allgemeingültige Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) werden unter Partikeln alle Stoffe verstanden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorliegen und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Die Temperatur von 51,7 °C entspricht der amerikanischen Vorgabe von 125 °F. Durch die begrenzte Temperatur werden höher

siedende Bestandteile des Abgases in kondensierter oder adsorbierter Form auf dem Filter abgetrennt.

Ein Hauptbestandteil der Partikel ist unverbrannter Kohlenstoff. Dieser Ruß entsteht in Bereichen des Brennraums mit hoher Temperatur, geringem Sauerstoffanteil und Kraftstoffüberschuss. Der genaue Entstehungsprozess ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Zwei mögliche Reaktionswege sind jedoch weitestgehend anerkannt. Eine der Möglichkeiten zur Rußbildung ist in Abb. 3-6 schematisch dargestellt.

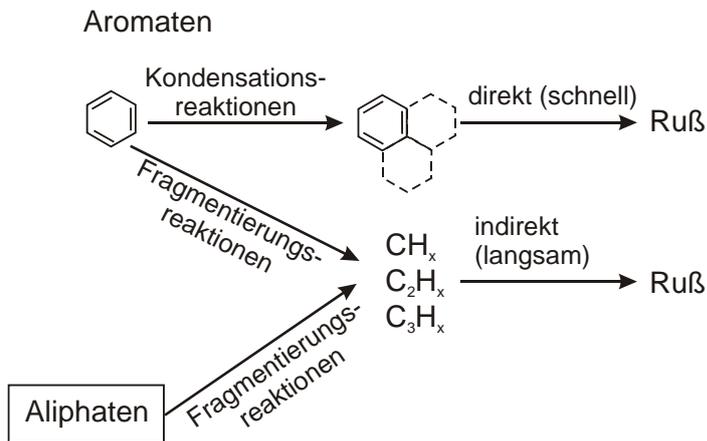


Abb. 3-6: Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegl 1982)

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abb. 3-7), der nach BS ISO 16183:2002 (2002) ausgelegt wurde.

In diesem Verdünnungstunnel wird das Abgas mit gereinigter Druckluft verdünnt und somit auf unter 51,7 °C abgekühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen PTFE-Filter gesammelt, indem das verdünnte Abgas durch die Filter gezogen wird. Die Absaugung aus dem Verdünnungstunnel wird durch einen Massenflussregler konstant gehalten. Die Zuführung der Verdünnungsluft wird durch Massenflussregler bestimmt. Aus der Differenz der Ströme ergibt sich der Volumenstrom des Abgases, der in den Verdünnungstunnel eintritt. Er wird so geregelt, dass er immer einem konstanten Anteil des Gesamtgasvolumenstroms entspricht. Die Regelung des Verdünnungssystems erfolgt über die Bestimmung der Staudrücke im Abgasrohr und in der Entnahmesonde.

Das Volumen, das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus dem Integral der Volumenströme der Massendurchflussregler über dem Testverlauf. So lässt sich aus der auf dem Filter abgetrennten Partikelmasse mit Hilfe des Abgasgesamtstroms und des entnommenen Abgasanteils auf die Partikelmasse im gesamten Motorabgas zurückrechnen.

Die Teilstromverdünnung mit Vollstromprobenahme ist in Abb. 3-7 schematisch dargestellt.

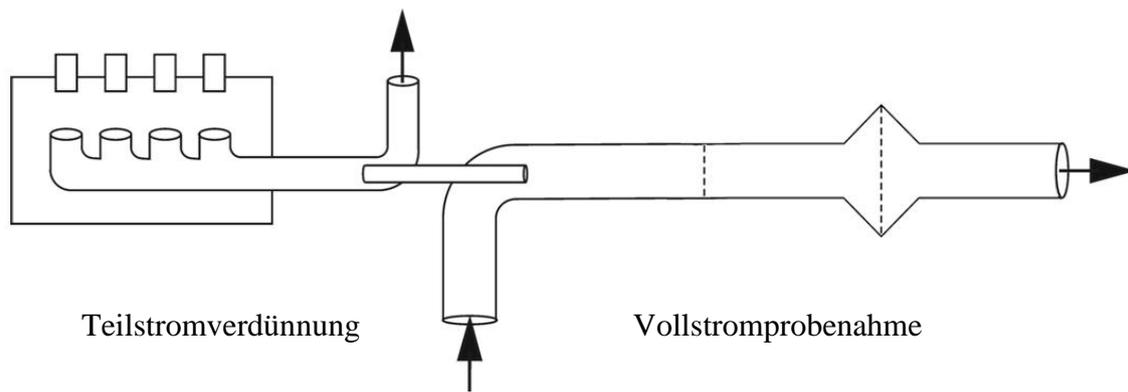


Abb. 3-7: Schematische Darstellung des Verdünnungssystems

### 3.3.5 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung hat aktuell an Bedeutung gewonnen, da zusätzlich zum Partikelmassegrenzwert zukünftig auch ein Grenzwert für die Partikelanzahl einzuhalten ist (EG Verordnung 595/2009). Mit dieser Entwicklung wird der Erkenntnis Rechnung getragen, dass insbesondere die feinen Partikel weit in den Atemtrakt eindringen und durch auf der Oberfläche kondensierte Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe zu Schäden führen können.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt mit Hilfe eines Electric Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd..

Mit dem Gerät lässt sich ein Größenbereich von 28 nm bis 10 µm aerodynamischer Durchmesser unterteilt in zwölf Stufen bestimmen. Die Abscheidung erfolgt in einem Impaktor aufgrund des Geschwindigkeits-Massenträgheits-Verhältnisses der unterschiedlichen Partikelfraktionen. Um die Anzahl der abgeschiedenen Teilchen je Stufe zu bestimmen, werden die Partikel durch eine Koronaentladung mit einer Spannung von 5 kV aufgeladen. Treffen die geladenen Partikel auf die Impaktorscheiben, so tritt ein von der Anzahl abhängiger Messstrom auf.

### 3.3.6 Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes und sehr gut wasserlösliches Gas. In der Atmosphäre spielt  $\text{NH}_3$  als Base eine wichtige Rolle, da es in der Lage ist, Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zu neutralisieren. Dabei werden über Ammoniumsalze sekundäre Aerosolpartikel gebildet, die zum Beispiel Einfluss auf die Wolkenbildung und die menschliche Gesundheit nehmen (Baek et al., 2004). Im Boden kann es zu Versauerung führen. Auch als Gas ist  $\text{NH}_3$  schädlich für den Menschen. Aufgrund seiner ätzenden Eigenschaften kann es Reizungen an Augen und Schleimhäuten erzeugen. Der Arbeitsplatzgrenzwert für Ammoniak liegt bei 20 ppm (BMAS, 2006). Die hohe Wasserlöslichkeit erleichtert das Eindringen in den menschlichen Körper erheblich. Aufgrund der geringen Verweildauer in der Atmosphäre wirkt Ammoniak vorwiegend in der Nähe des Emittenten.

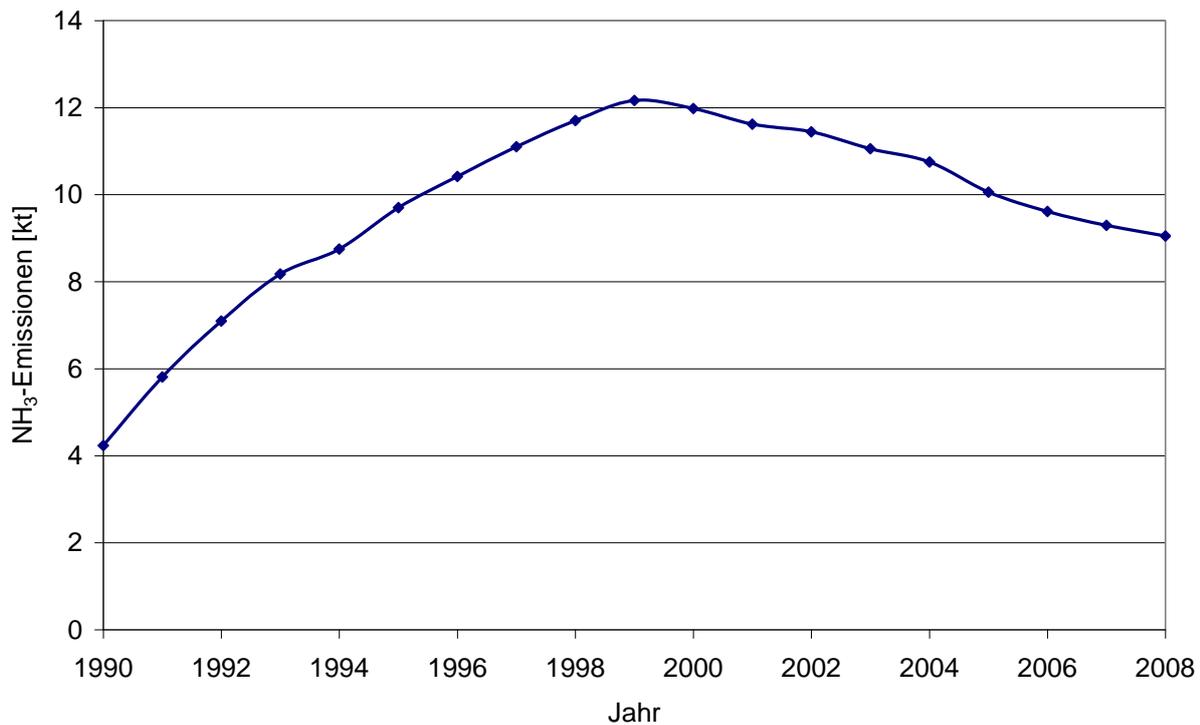


Abb. 3-8: Entwicklung der verkehrsbedingten NH<sub>3</sub>-Emissionen in Deutschland (nach UBA, 2010)

Die Hauptemissionsquelle für NH<sub>3</sub> ist die Landwirtschaft mit ca. 95%. Der Verkehr trägt in Deutschland lediglich ungefähr 1,5% zur gesamten Ammoniakemission bei (UBA, 2010). In Abb. 3-8 ist die Entwicklung der verkehrsbedingten Ammoniakemissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2008 dargestellt. Der Anstieg von 1990 bis 2000 lässt sich durch den Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren erklären. Bis zum Jahr 2008 sind die Emissionen durch Weiterentwicklungen in der Katalysator- und Regelungstechnik wieder zurückgegangen.

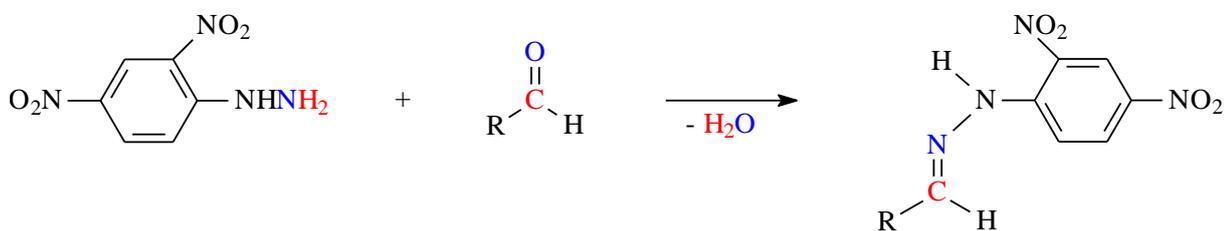
Schätzungen des Umweltbundesamtes gehen davon aus, dass die NH<sub>3</sub>-Emissionen bis auf ca. fünf Kilotonnen weiter zurückgehen werden und dann bis 2020 konstant bleiben (UBA, 2003). Ein Beitrag von Ammoniakrückständen durch unvollständige Umsetzung bei der Abgasnachbehandlung mit SCR-Katalysatoren wird bei diesen Schätzungen bislang jedoch nicht berücksichtigt. Durch den serienmäßigen Einsatz dieser Systeme ist eine Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen nicht auszuschließen. Um ein starkes Ansteigen der Emissionen zu verhindern, wird mit Einführung der Euro VI-Abgasnorm ein Grenzwert von 10 ppm für NH<sub>3</sub> eingeführt.

Die Bestimmung des Ammoniakschlupfes erfolgte mit einem Massenspektrometer mit chemischer Ionisation (CI-MS) der Firma V&F Analyse- und Messtechnik GmbH.

### 3.3.7 Carbonyle

Hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen verursachen akute Reizungen der Schleimhaut der oberen Atemwege und der Augen. Es handelt sich hier vor allem um eine Wirkung von gasförmigen Komponenten des Abgases (Scheepers und Bos, 1992), zu denen neben Stickoxiden vor allem auch die Aldehyde gehören. Die höchsten Konzentrationen werden für Acetaldehyd, Formaldehyd und Acrolein gefunden (Nold und Bochmann, 1999).

Die Emissionen von Aldehyden und Ketonen sind mit DNPH-Kartuschen bestimmt worden. Diese Kartuschen enthalten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Werden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstehen die analogen Hydrazone nach der in Abb. 3-9 enthaltenen Reaktion.



2,4-Dinitrophenylhydrazin

Aldehyd

Aldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon

Abb. 3-9: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazone

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

Da DNPH mit Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) aus dem Abgas reagiert, ist vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid geschaltet worden. Das  $\text{NO}_2$  wird vom Iod reduziert, so dass  $\text{NO}^{2+}$  in der Kartusche abgeschieden werden kann und die Anreicherung von Aldehyden und Ketonen in der DNPH-Kartusche nicht mehr beeinflusst. Die gebildeten Hydrazone werden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen.

Zur Analyse der Lösung wurde ein HPLC-System der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor.

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

Tabelle 3-8: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

Das DAD-Spektrum dient zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in Tabelle 3-8 angegeben sind. Die jeweils ermittelten Acetonkonzentrationen wurden im Projektrahmen wegen der möglichen Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben, um Missverständnissen vorzubeugen. Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in Tabelle 3-9 zusammengefasst.

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

Tabelle 3-9: Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18

### 3.3.8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Man spricht von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), wenn eine organische Verbindung aus zwei oder mehr aromatischen Ringen besteht. Nach der aktuellen Norm dürfen PAK mit bis zu 8% im Dieselkraftstoff vorhanden sein (DIN EN 590, 2010). Sie werden aber auch bei der unvollständigen dieselmotorischen Verbrennung gebildet und stellen einen möglichen ersten Schritt in der Bildung von Rußpartikeln dar (vgl. Abb. 3-6). Ein Teil der PAK kann an diesem Punkt der Entstehung in die Gasphase wechseln und später an die Rußpartikeloberflächen adsorbieren. Der genaue Weg zur Bildung der PAK ist nicht abschließend geklärt.

PAK sind die häufigsten und bekanntesten der in der Umgebungsluft anzutreffenden genotoxischen bzw. karzinogenen chemischen Verbindungen (Savela et al., 2003). Durch die geringe Flüchtigkeit sind die PAK in der Regel Staub-, oder wie im Abgas Ruß-getragen. Somit hängt ihre Verbreitung überwiegend vom Transport dieser Partikel in der Luft ab. Die Aufnahme der PAK erfolgt daher über eine Einatmung der Partikel. So können die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in die Bronchiolen und weiter ins Blut gelangen (GESTIS-Stoffdatenbank, 2011). Dort können sie dann ihre schädigende Wirkung zum Beispiel in Form von Lungenkrebs zeigen.

Die Probenahmeeinrichtung für die Bestimmung partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (1989) aufgebaut. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas im Verlauf des durchgeführten Prüflaufs. Zusätzlich wurden aus der Gasphase abgeschiedene Komponenten in einem auf -15 °C gekühlten Kühlsystem abgeschieden und bildeten ein Kondensat, das ebenfalls untersucht wurde. Die Extraktion der Filter erfolgte mit Toluol in einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA) und

wurde für vier Stunden durchgeführt. Nach Abschluss der Extraktion und einer Einengung der Probe im Rotationsverdampfer wurde die Probe in Acetonitril umgelöst.

Den Kondensaten wurde vor der Extraktion zunächst der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Nach dem Überführen in einen Scheidetrichter wurde eine 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan zugegeben. Falls nötig wurde so lange Toluol zugesetzt, bis es zu einer Phasentrennung kam. Anschließend wurde die Probe im Ultraschallbad extrahiert und dann ausgeschüttelt. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt und der Extrakt in einen Rundkolben überführt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt nach dem oben beschriebenen Verfahren umgelöst.

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

Tabelle 3-10: Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK

Die so generierten Proben wurden mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Modell L-2480, Fa. VWR/Hitachi) analysiert. Untersucht wurde hierbei auf die 16 von der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) als besonders relevant eingestuften PAK. Die Verbindungen sind in Tabelle 3-10 aufgeführt.

Bei der Analyse konnten jedoch nur 15 der 16 gelisteten PAK berücksichtigt werden, da das Acenaphthylen nicht fluoresziert und somit vom verwendeten Detektor nicht gemessen werden konnte.

### 3.3.9 Mutagenität

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

Mutagenitätsuntersuchungen von Bünger et al. (1998 und 2000) sowie Krahl et al. (2001 und 2003) wiesen in diesem Zusammenhang eindeutig auf ein höheres mutagenes Potenzial von Dieselpartikulat aus mineralischen Dieselkraftstoffen als aus biogenen Kraftstoffen auf Fettsäuremethylesterbasis hin.

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

In menschlichen und tierischen Zelllinien wurde ebenfalls eine gentoxische Wirkung von DME-Extrakten unter Verwendung verschiedener Endpunkte (Chromosomenaberrationen, Schwesterchromatidaustausch, Punktmutation, DNA-Strangbruch, DNA-Reparatur) gesichert (Übersichten bei: Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987; Shirnamé-Moré, 1995).

Für die Untersuchung der Partikel auf ihre Mutagenität wurde analog zur Probenahme der PAK verfahren. Gasförmige Komponenten wurden durch Verwendung eines Intensivkühlers bei -18 °C als Kondensat abgeschieden. Die Ablösung von an der Glaswand adsorbierten Komponenten erfolgte durch Spülen mit 100 mL Methanol. Die belegten Filter und die Kondensatkolben wurden bei -20 °C gelagert und gefroren in das Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA) nach Bochum transportiert. Dort wurden die Extraktionen und die weitere Aufarbeitung der Proben sowie die Untersuchung auf mutagene Wirkungen durchgeführt.

Die filtergesammelten Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit 150 mL Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983). Dieses Verfahren ermöglicht die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselabgaspartikulat (Siak et al., 1981). Die gewonnenen Extrakte sowie die Kondensate wurden im Rotationsverdampfer reduziert und unter einem Stickstoffstrom weiter eingetrocknet. Für den Ames-Test wurde der eingetrocknete Extrakt in 4 mL DMSO aufgelöst (Bünger et al., 1998).

Der sogenannte Ames-Test (Ames et al., 1973 und 1975) deckt die mutagenen Eigenschaften eines weiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch die Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen auf. Diese tragen Mutationen im Histidin-Operon. Die Mutationen bedingen eine Histidin-Auxotrophie der Teststämme im Gegensatz zu den Wildtypen von *Salmonella typhimurium*, die Histidin-prototroph sind. Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um die Mutagenität komplexer Gemische, wie z.B. von Verbrennungsprodukten, zu untersuchen und seit 1997 von der OECD als Guideline 471 „Bacterial Reverse Mutation Test“ anerkannt. Die hier vorliegende Studie benutzte das revidierte Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den Teststämmen TA 98 und TA 100. TA 98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA 100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämme wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Dafür wurde mit Phenobarbital und Benzoflavon induziertes S9 von der Firma Trinova Biochem, Gießen, LOT No 2427, Herstellung 01.06.2009 benutzt. Die Herstellung

des S9-Mix erfolgte nach der Anleitung von Maron und Ames (1983). Die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzanthron (3-NBA) wurden als Positivkontrollen verwandt.

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

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

Die Kolonienzahl der Rückmutanten auf den Petrischalen wurde nach 48 Stunden Inkubation bei 37 °C im Dunkeln gezählt. Das Hintergrundwachstum der Bakterien wurde regelmäßig mittels Lichtmikroskopie überprüft, da hohe Konzentrationen der Extrakte toxisch auf die Teststämme wirken und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führen. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Biocount 5000 Pro A, Biosys, Karben, Deutschland) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10% der Platten handgezählt. Die Dosis-Wirkungskurven des Ames-Tests weisen typischerweise einen initialen linearen Anstieg der Mutationen auf. Durch zunehmende Toxizität nimmt die Steigung bei höheren Konzentrationen ab und kann bei starken toxischen Effekten wieder fallen. Als Maß für die Stärke der Mutagenität wird die Steigung des initialen linearen Teils der Kurve herangezogen (Krewski et al., 1992). In den vorliegenden Untersuchungen wurden die Ergebnisse als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen einen dosisabhängigen, reproduzierbaren Anstieg aufwies (Mortelmans und Zeiger, 2000). Standardmäßig wurde die Signifikanz des Anstiegs der Dosis-Wirkungs-Kurven mittels linearer Regression geprüft.

## 4 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt finden sich sämtliche Ergebnisse der Untersuchungen, die mit den erzeugten Metathesekraftstoffen durchgeführt wurden. Erst erfolgten die Untersuchungen der Kraftstoffeigenschaften und das Verhalten gegenüber Materialien und anderen Betriebsstoffen. Nachdem diese Ergebnisse vorhanden waren konnten die Emissionsmessungen am Einzylindermotor durchgeführt werden, die die Voraussetzung für die Entscheidung der weiteren Vorgehensweise bildeten. Aus diesen Ergebnissen folgten die Untersuchungen von zwei ausgewählten Kraftstoffen am OM 904 LA-Nutzfahrzeugmotor.

### 4.1 Untersuchung der Kraftstoffeigenschaften

Die im Projekt erzeugten neuartigen Kraftstoffe wurden nach unterschiedlichen Gesichtspunkten untersucht. Die ersten Analysen erfolgten mit Metathesekraftstoffen, deren Herstellung noch keine Aufreinigungsschritte enthielt. Im weiteren Verlauf erfolgten dann einige Arbeitsschritte zur Reinigung der Kraftstoffe für eine bessere Verträglichkeit mit den zur Emissionsmessung eingesetzten Motoren.

Die grundlegenden Auswirkungen der Metathesereaktion sind in Abb. 4-1 sehr deutlich zu erkennen. Der grüne Graph stellt die Messung von RME mit den enthaltenen Bestandteilen (C16, C18 und C20) dar. Hier sind nur wenige Signale bei Retentionszeit zwischen 750 s und 1050 s zu erkennen. Jeder dieser Peaks bildet ein im Biodiesel enthaltenes Molekül ab. Für die beiden gemessenen Metatheseprodukte zeigt sich ein völlig anderes Bild. Hier findet sich eine deutlich höhere Anzahl von Peaks von denen viele im Biodiesel nicht vorhanden waren. Diese Signale zeigen die durch die Metathesereaktion entstandenen neuen Moleküle, die zur Veränderung der Siedelage führen.

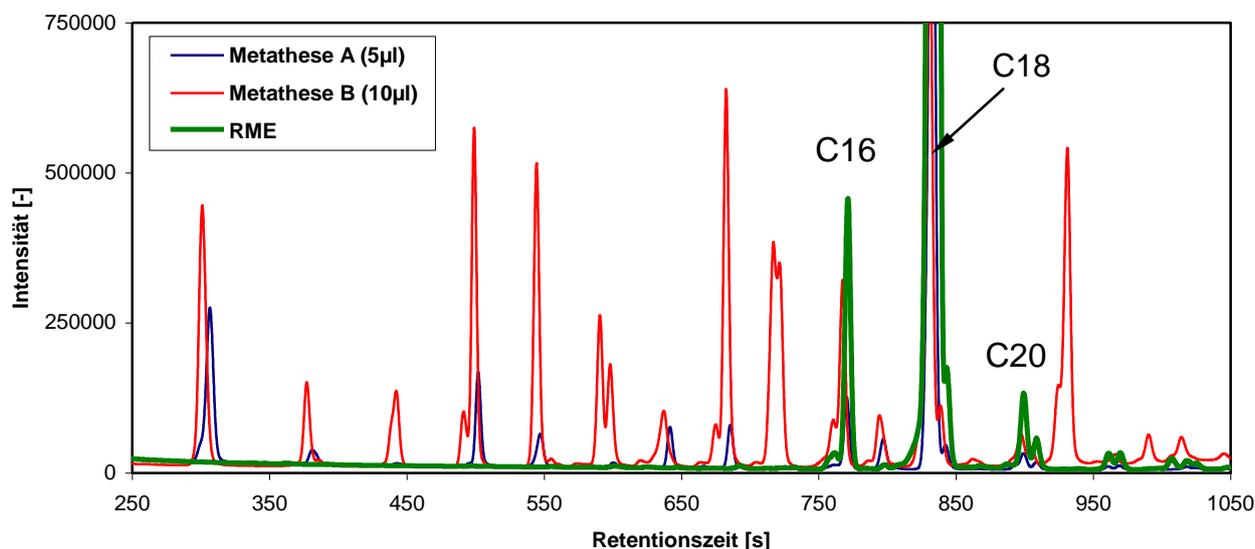


Abb. 4-1: GC-FID-Spektrum von zwei Metatheseprodukten im Vergleich zu RME

Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die beiden vermessenen Metatheseprodukte voneinander unterscheiden und einige Produkte offensichtlich nur bei einer der verwendeten Reaktionsbedingungen gebildet werden. Jedoch sind auch die im RME enthaltenen Stoffe nach der Reaktion noch zu ge-

wissen Teilen erhalten geblieben oder im Reaktionsverlauf erneut gebildet worden, was an den in allen drei Kraftstoffen enthaltenen Signalen zu erkennen ist.

#### 4.1.1 Siedeverläufe

Ein Hauptziel des Projekts stellt die Angleichung des Siedeverhaltens von Biodiesel an Dieselkraftstoff dar. Daher bestand der erste Schritt in der Analyse der unterschiedlichen Metathesekraftstoffe in einer Bestimmung der Siedelinie.

Die Abb. 4-2 zeigt die Siedeverläufe der ersten drei Metatheseprodukte.

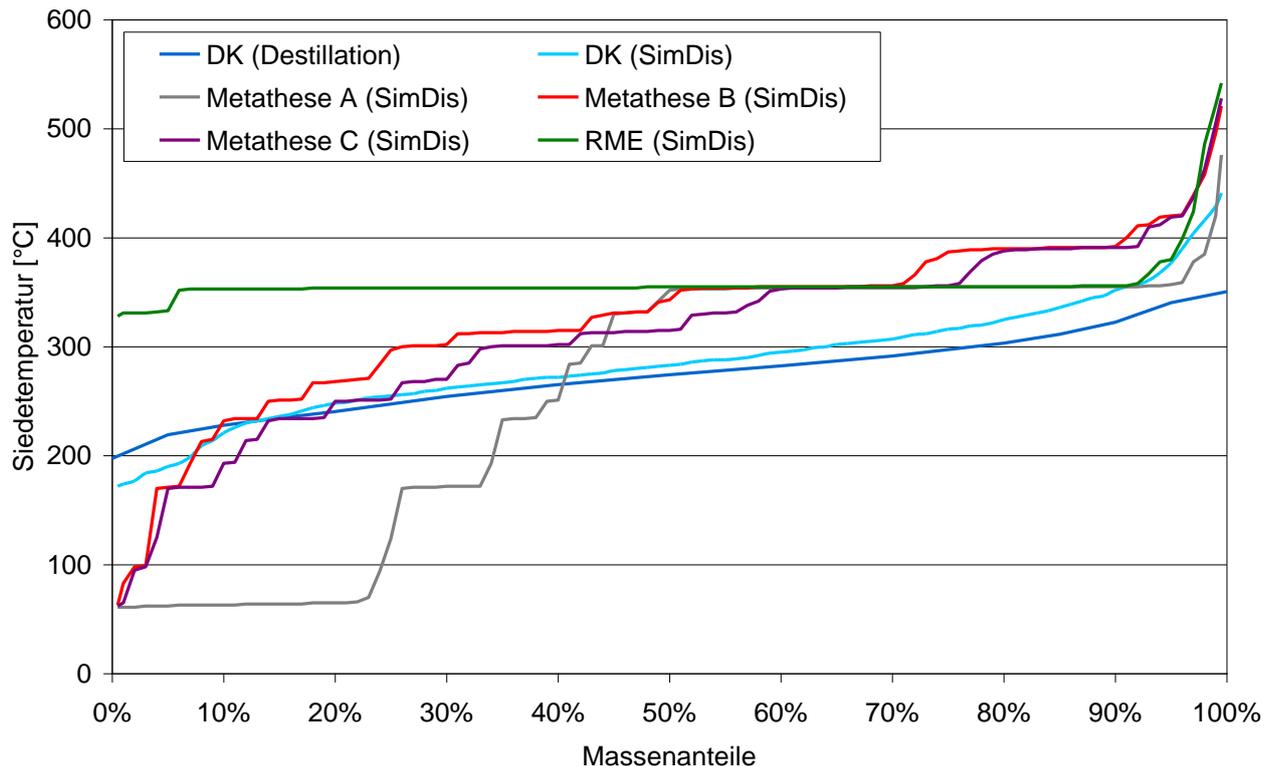


Abb. 4-2: Siedeverläufe der Metathesekraftstoffe ohne Aufreinigung

Bei diesen drei Komponenten wurde nach der Metathesereaktion keine Reinigung durchgeführt. Zum Vergleich ist das Siedeverhalten von fossilem Dieselkraftstoff sowie Rapsölmethylester mit aufgeführt. Der Siedelinie des RME liegt derselbe Kraftstoff zu Grunde, der auch für die Metathesereaktion genutzt wurde. Für DK ist gleichzeitig auch der Verlauf einer realen Destillation dargestellt, die die Vergleichbarkeit des simulierten Verfahrens mit dem realen Siedeverlauf durch die minimalen Unterschiede zwischen den beiden Verläufen bestätigt.

Aus der Graphik wird deutlich, dass sich der Siedeverlauf des Biodiesels durch die genutzten Metathesereaktionen stark beeinflussen lässt. Im Metatheseprodukt A sieden ca. 40% der Bestandteile bereits bei niedrigeren Temperaturen als beim fossilen Dieselkraftstoff. Die ersten 20% der Komponenten sieden sogar bereits klar unterhalb von 100 °C und liegen damit deutlich unter dem gewünschten Siedeverlauf des fossilen Dieselkraftstoffs. Aus diesem Grund sind die Siedeverläufe der Metatheseprodukte B und C klar zu bevorzugen. Es wird deutlich, dass der neu erzeugte Kraftstoff die Siedelage des Ausgangsstoffs Biodiesel erst bei ca. 50% erreicht. Somit könnten Probleme wie

die Ölverdünnung, die durch den Eintrag von Biodiesel ins Motoröl entsteht (Tschöke et al., 2008), deutlich reduziert werden. Denn aufgrund des niedrigeren Siedepunkts sind 40 bis 50% der eingebrachten Kraftstoffmasse in der Lage, das Motoröl wieder zu verlassen. Somit wird eine entsprechende Verlängerung der Ölwechselintervalle, bezogen auf den Einsatz von Biodiesel, möglich.

Wie unter 2.6 bereits erwähnt, erfolgte für die weiteren Produkte nach der Metathesereaktion eine Aufreinigung zur Entfernung des Katalysators. Außerdem wurden die Verhältnisse von Biodiesel zum Reaktionspartner Hexen variiert. Die genauen Bedingungen zur Herstellung der einzelnen Kraftstoffe sind im Kapitel 2 erläutert. Für die gereinigten Produkte ergeben sich die in Abb. 4-3 dargestellten Siedeverläufe.

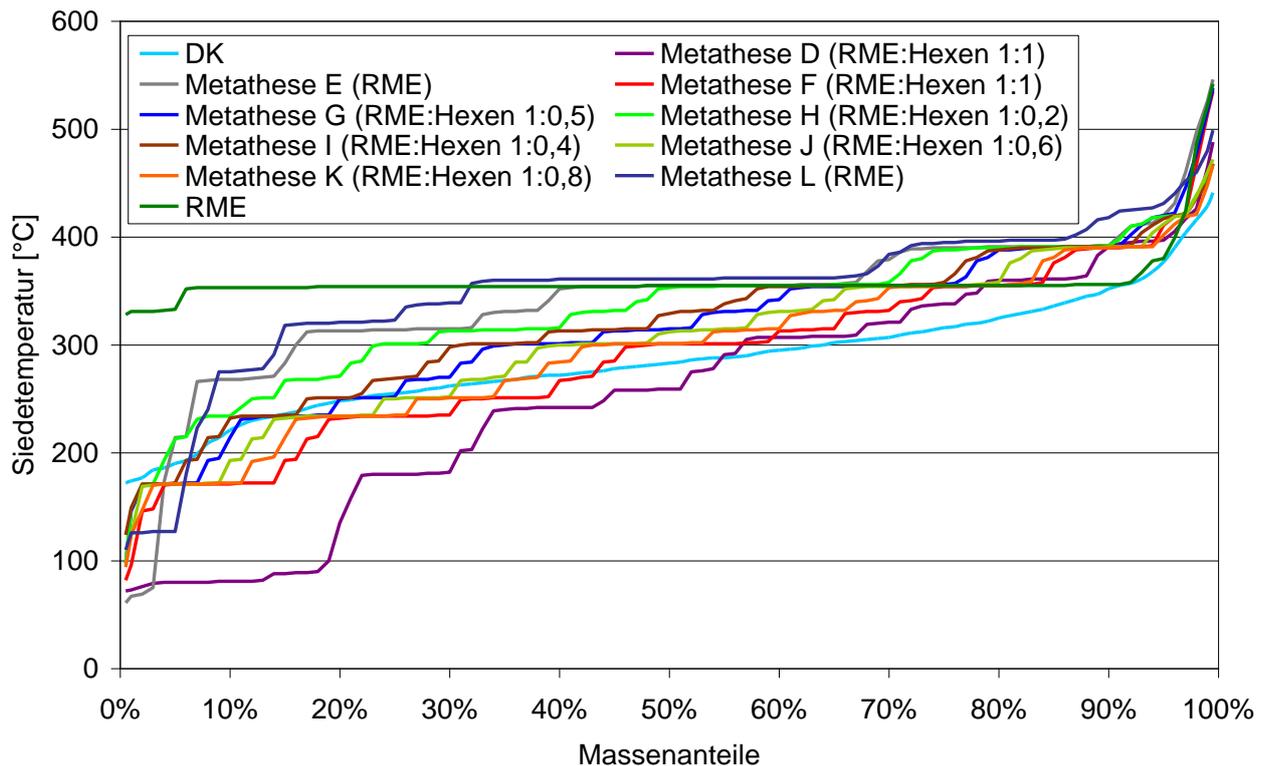


Abb. 4-3: Siedeverläufe der mit unterschiedlichen 1-Hexenanteilen erhaltenen Metatheseprodukte nach der Aufreinigung

Wie zu erwarten, entstehen bei einer Erhöhung des Hexenanteils kürzere Molekülketten, die zu geringeren Siedetemperaturen führen. Weiterhin wird deutlich, dass die resultierende Siedelage bei gleichem Verhältnis von Biodiesel und 1-Hexen von der Art und der Menge des eingesetzten Katalysators abhängt. So zeigen die Proben D und F bei gleichem Verhältnis einen deutlich unterschiedlichen Siedeverlauf. Für die Probe D mit der niedrigeren Siedelage wurden 0,2% des Katalysators Umicore M3<sub>1</sub>, für die Probe F 0,05% des Katalysators Umicore M5<sub>1</sub> verwendet. Weiterhin ist offensichtlich, dass der Siedeverlauf bei Einsatz von Selbstmetathese ohne Hexen den des Biodiesels schon im Bereich von 30 bis 40% erreicht und aufgrund von längeren Ketten, die ebenfalls entstehen, als erstes die Siedelage des RME übersteigt. Dieses Verhalten repräsentieren die Produkte E und L in Abb. 4-3. Bei einem hohen 1-Hexenanteil von 1:1 erreicht die Siedelinie den RME-Wert erst bei ca. 75%.

Da die Kraftstoffe in den Motorversuchen als Blends mit 20% Metathesekraftstoff in fossilem Dieselmotorkraftstoff verwendet wurden, erfolgten auch simulierte Destillationen mit einigen dieser Mi-

schungen, um das erwartete Verhalten einer Vermischung der Siedelage von Dieselkraftstoff und Metatheseprodukt zu prüfen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 4-4 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss des hohen Dieselkraftstoffanteils den Siedeverlauf dominiert. Je größer der 1-Hexenanteil bei der Reaktion gewesen ist, desto niedriger ist die Siedelage des entstandenen Produkts und des daraus resultierenden Blends. Bei den gemischten Kraftstoffen ist lediglich der Abstand zu dem durch Selbstmetathese entstandenen Produkt L deutlich erkennbar, wobei auch dieses noch unterhalb der Siedelinie des zum Vergleich gemessenen B20-Blends liegt. Alle anderen Produkte liegen sehr nah beieinander und weichen insbesondere im Bereich bis 60% kaum vom Verlauf des reinen Dieselkraftstoffs ab. Die Probe Metathese K20 lässt sich bezüglich des Siedeverlaufs kaum von reinem Dieselkraftstoff unterscheiden. Die ursprünglichen Bestandteile des Blends lassen sich nur an den leichten Stufen im Siedebereich über 300 °C erkennen.

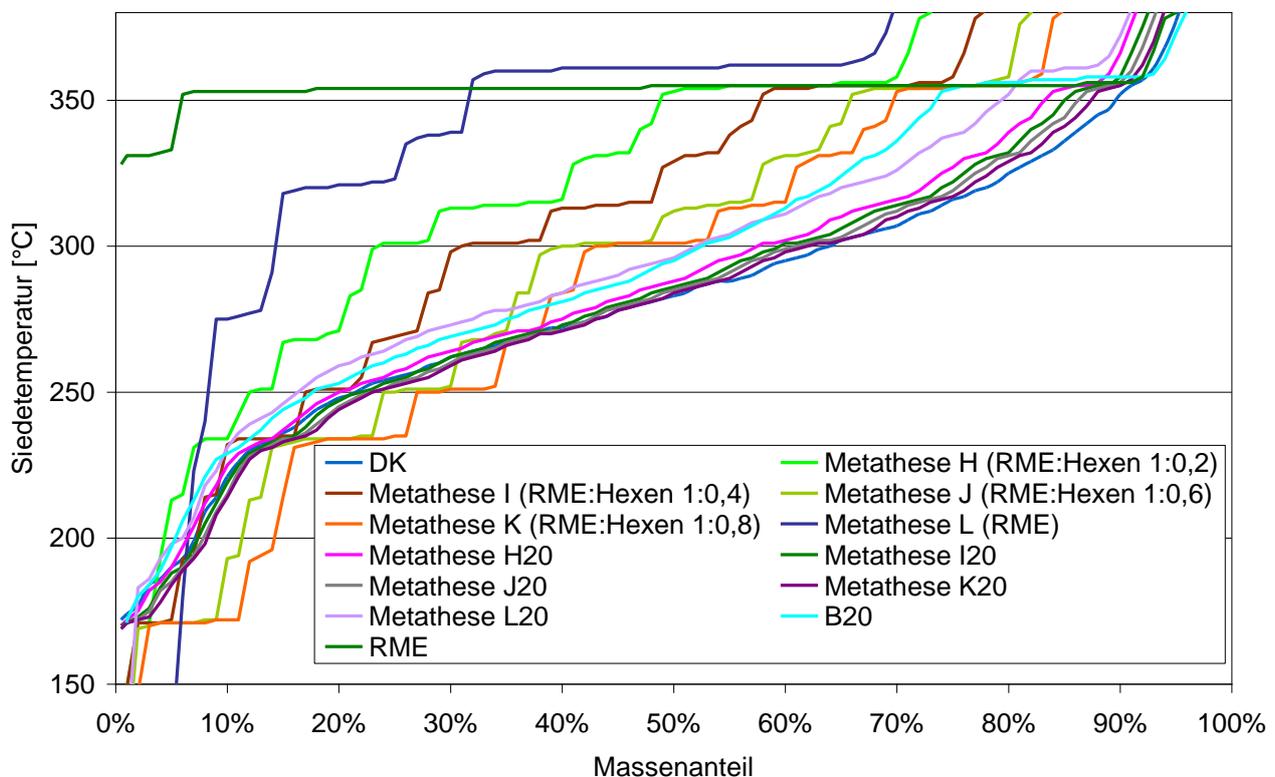


Abb. 4-4: Vergleich des Siedeverhaltens reiner Metatheseprodukte mit ihren Blends

Im weiteren Verlauf wurden zwei der Metatheseprodukte für eine Produktion von größeren Mengen zum Betrieb eines Nutzfahrzeugmotors ausgewählt. Die Auswahl dieser Komponenten ist unter 4.2.3 näher erläutert.

Auch von diesen Kraftstoffen sind wiederum Analysen der Siedeverläufe vorgenommen worden. Die entsprechenden Siedelinien sind in Abb. 4-5 zu finden. Neben der im 20-Liter-Maßstab erzeugten Metatheseprodukte MM und MN sind auch die Komponenten MK und ML erneut abgebildet, da die neuen Chargen auf die gleiche Art hergestellt wurden.

Um die Wiederholbarkeit der Herstellung zu zeigen, sollte der Siedeverlauf der Proben nahezu gleich sein. In der Abbildung ist klar zu erkennen, dass die Proben L und M und die Proben K und N einander entsprechen und somit die Reproduzierbarkeit in der Herstellung gewährleistet ist.

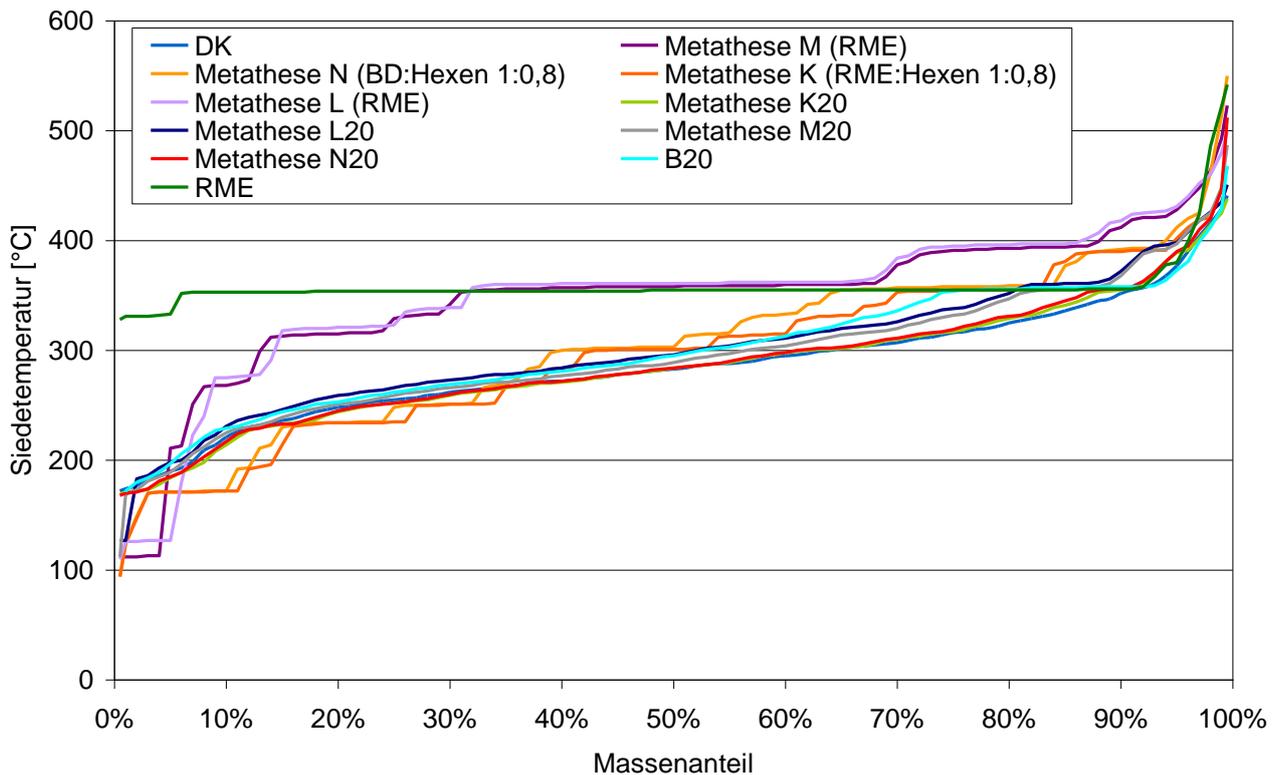


Abb. 4-5: Siedeverläufe der in Frage kommenden Metatheseprodukte zur Verwendung im Nfz.-Motor

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

#### 4.1.2 Mischbarkeit von Metathesekraftstoff mit anderen Kraftstoffen und Motoröl

Bei der Bestimmung der Mischbarkeit sind unterschiedliche Komponenten auf ihr Verhalten in Verbindung mit Metatheseprodukten untersucht worden. Tabelle 4-1 zeigt die Matrix für die Mischversuche mit Dieseldieselkraftstoff. Bei der Mischung von DK und Metatheseprodukten ergeben sich weder Trübungen noch zeigen sich zwei Phasen. Somit sind die beiden Komponenten problemlos miteinander mischbar. Schwierigkeiten treten erst auf, wenn man gealterte Fettsäuremethylester (Alterung für 40 Stunden unter Lufteinleitung bei 110 °C, Krahl et al., 2009) in die Mischung gibt. In diesem Fall ist eine Trübung der Mischung sichtbar solange der Metatheseanteil bei 10 bis 20% liegt. Erhöht man den Anteil weiter auf 50% oder gibt 5% Ethanol oder 1-Butanol hinzu, so lässt sich die Trübung wieder vollständig auflösen.

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

Probe	Ethanol [vol %]	1- Butanol [vol %]	RME gealtert [vol %]	Ref. DK [vol %]	Metathesekraft- stoff A [vol %]	Misch- verhalten	Sediment- bildung
1	-	-	-	90	10	mischbar	-
2	-	-	-	80	20	mischbar	-
3	-	-	-	50	50	mischbar	-
4	-	-	-	20	80	mischbar	-
5	-	-	10	80	10	mischbar	Trübung
6	-	-	10	70	20	mischbar	Trübung
7	-	-	10	40	50	mischbar	-
8	5	5	10	70	10	mischbar	-
9	5	5	10	60	20	mischbar	-
10	5	5	10	30	50	mischbar	-

Tabelle 4-1: Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit Dieseldieselkraftstoff, RME und Alkoholen

In einer weiteren Messreihe wurde der Dieseldieselkraftstoffanteil der Mischungen durch HVO ersetzt. Die Ergebnisse des Mischversuchs finden sich in Tabelle 4-2. Auch für die Mischungen mit HVO zeigte sich das bereits oben beschriebene Verhalten.

Probe	Ethanol [vol %]	1- Butanol [vol %]	RME gealtert [vol %]	HVO [vol %]	Metathesekraft- stoff A [vol %]	Misch- verhalten	Sediment- bildung
11	-	-	-	90	10	mischbar	-
12	-	-	-	80	20	mischbar	-
13	-	-	-	50	50	mischbar	-
14	-	-	-	20	80	mischbar	-
15	-	-	10	80	10	mischbar	Trübung
16	-	-	10	70	20	mischbar	Trübung
17	-	-	10	40	50	mischbar	-
18	5	5	10	70	10	mischbar	-
19	5	5	10	60	20	mischbar	-
20	5	5	10	30	50	mischbar	-

Tabelle 4-2: Wechselwirkungen der Metatheseprodukte mit HVO, RME und Alkoholen

Den zweiten Abschnitt im Bezug auf die Untersuchung der Mischbarkeit stellte das Verhalten mit Motoröl dar. Diese Untersuchung sollte das Verhalten des Kraftstoffs beim Eintrag ins Motoröl simulieren. Aus diesem Grund wurden Mischungen aus 1 mL Kraftstoff und 9 mL Motoröl nach den in Tabelle 4-3 dargestellten Temperaturen für 24 bzw. 22,5 Stunden gelagert. Im Anschluss erfolgte eine optische Bewertung der Proben, die nach weiteren 144 Stunden bei Raumtemperatur wiederholt wurde.

Wie zu erwarten, veränderte sich die Viskosität der Mischung mit der Temperatur: je höher die Temperatur, desto geringer die Viskosität, was sich auch durch Viskositätsmessungen nachvollziehen lässt (SVM 3000 Stabinger Viskosimeter von Anton Paar, TAC der Hochschule Coburg).

	Metathesekraftstoff A Kat.: Grubbs 1st Generation	Metathesekraftstoff B Kat.: Umicore M2 60% Kreuz- 40% Selbstmetathese	Metathesekraftstoff C Kat.: Umicore M2 71% Kreuz- 29% Selbstmetathese
Kraftstoff pro Probe	1 mL	1 mL	1 mL
Motoröl pro Probe	9 mL	9 mL	9 mL
Lagerung (24 h)	-18 °C	-18 °C	-18 °C
Veränderung nach Temperatureinwirkung	erhöhte Viskosität	erhöhte Viskosität	erhöhte Viskosität
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung
Lagerung (24 h)	RT	RT	RT
Veränderung nach Temperatureinwirkung	keine	keine	keine
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung
Lagerung (22,5 h)	90 °C	90 °C	90 °C
Veränderung nach Temperatureinwirkung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung	verringerte Viskosität; bessere Durchmischung
Veränderung nach weiteren 144 h bei Raumtemperatur	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung	optisch homogene Mischung
Lagerung (22,5 h) offenes Probegefäß	90 °C	90 °C	90 °C
Masse vorher [g]	7,59	7,68	7,73
Masse nachher [g]	7,34	7,59	7,67

Tabelle 4-3: Ergebnisse des Verhaltens von Metathesekraftstoff in Motoröl

Aufgrund dieser Viskositätsänderung lässt sich nach der Lagerung bei 90 °C eine bessere Durchmischung der beiden beteiligten Stoffe erkennen. Bei keinem der Zustände treten mit dem Auge sichtbare Trübungen oder Sedimente auf. Bei einer Temperatur von 90 °C nimmt die Masse der Probe im Laufe des Versuchs je nach Metatheseprodukt um bis zu 3% ab, was auf ein Verdampfen der

leichtflüchtigen Bestandteile des Metathesekraftstoffs zurückzuführen ist. Ähnlich wie bei diesem Versuch würden einige Kraftstoffbestandteile nach Eintrag auch das Motoröl wieder verlassen, was zu einer Reduzierung der Ölverdünnung und somit möglicherweise zu einer Verlängerung der Ölwechselintervalle führt. Anhand dieser Erkenntnisse lassen sich Probleme beim Zusammenspiel von Motoröl und Kraftstoff über kurze Zeiträume ausschließen. Langzeituntersuchungen sind im Rahmen des Projekts jedoch nicht durchgeführt worden.

#### 4.1.3 Materialverträglichkeit

Um einen ersten Eindruck zum Verhalten des neuen Kraftstoffs gegenüber Kunststoffen zu erhalten, wurde eine Beständigkeitsuntersuchung von zwei Polymerproben in unterschiedlichen Kraftstoffen durchgeführt.

Wie bereits unter 3.1.4 beschrieben, liegt den Ergebnissen eine Dreifachbestimmung zu Grunde. Für die Polyamid-Proben (PA) in DK und RME führte jeweils eine der drei Proben aufgrund von Lunkern im Material zu unrealistischen Ergebnissen, so dass diese Angaben nur auf den beiden übrigen Messungen beruhen. In Abb. 4-6 ist die Massezunahme der Proben durch die Lagerung in den unterschiedlichen Kraftstoffen dargestellt. Bei den Referenzproben in der Klimakammer bei 22 °C und 45% Luftfeuchtigkeit bleiben die Änderungen im Rahmen der Standardabweichung. Für das Material Polyethylen (PE) kommt es in allen drei Kraftstoffen zu einer deutlichen Erhöhung der Probenmasse. Es ist klar ersichtlich, dass diese für fossilen Diesekraftstoff nahezu doppelt so groß ist wie für Rapsölmethylester und Metathesekraftstoff.

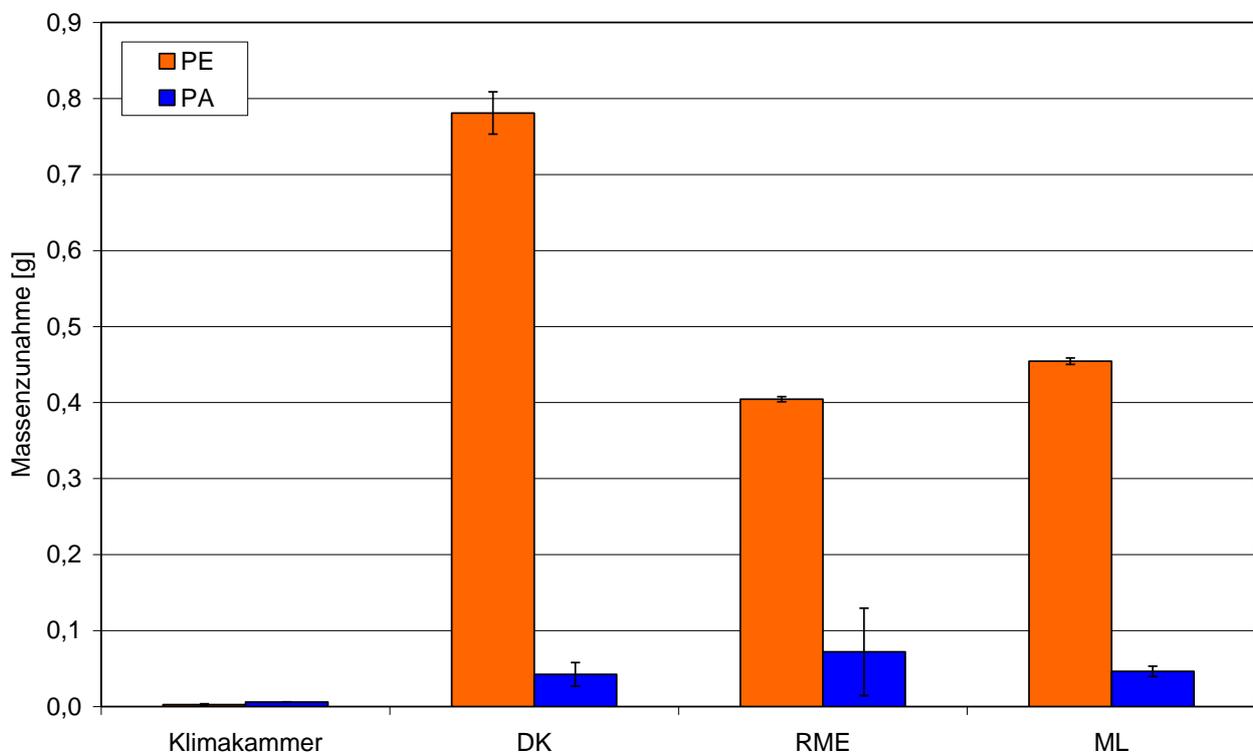


Abb. 4-6: Massezunahme bei Lagerung in Kraftstoffen bei einer Prüfkörpermasse von 8,8 g für PE und 11,2 g für PA

Bezogen auf die Masse eines Prüfkörpers von ca. 8,8 g liegt die Zunahme knapp unterhalb von 10%. Die PA-Proben quellen noch deutlich weniger und mit einer Masse von 11,2 g und einer Kraftstoffeinlagerung von unter 0,1 g liegt das Ergebnis hier unterhalb von 0,1% der Ursprungsmasse.

Weiterhin wurden mit den Proben im Werkstofftechniklabor der Hochschule Coburg Zugversuche zur Bestimmung von Elastizitäts-Modul und Zugfestigkeit durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Be-  
probung sind in den Abb. 4-7 und Abb. 4-8 zu finden.

Es wird klar, dass sich zwischen den unbeeinflussten Proben und den im Kraftstoff gelagerten Proben nur leichte Unterschiede zeigen.

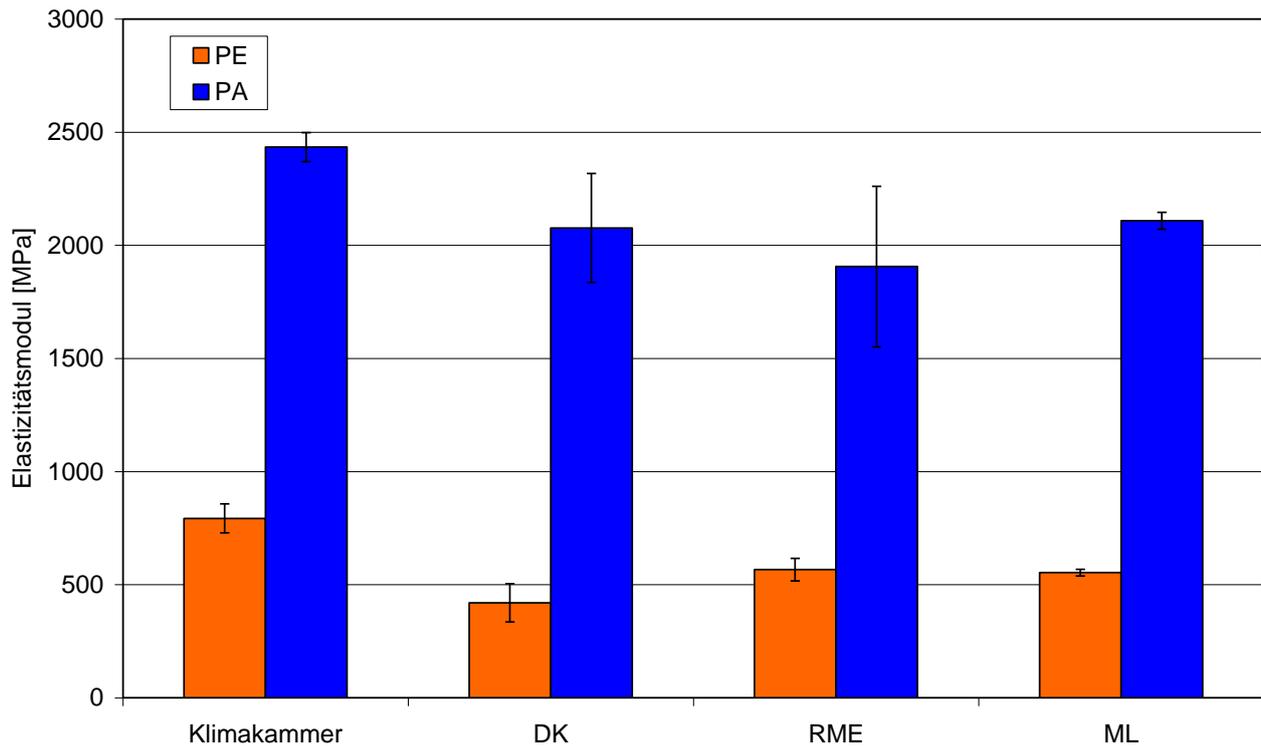


Abb. 4-7: Einfluss der Lagerung in Kraftstoffen auf den Elastizitätsmodul

Der E-Modul geht nach der Lagerung im Kraftstoff leicht zurück. Somit sind die Proben etwas nachgiebiger als zuvor. Dieser Trend lässt sich für beide Werkstoffe erkennen.

Bei der Zugfestigkeit ergeben sich für PA keine signifikanten Änderungen. Auch bei Einsatz von PE ist der Rückgang der Zugfestigkeit minimal. Die hier ermittelten Ergebnisse können in erster Linie auf die in RME gelagerte Probe bezogen werden, da für die verwendeten Materialien die Beständigkeit gegen FAME nach Aussage der BAM bereits nachgewiesen wurde. So lässt sich sagen, dass der Metathesekraftstoff die Materialeigenschaften nicht stärker beeinflusst als RME. Bezogen auf die in der Klimakammer gelagerten Prüfkörper kommt es zu Änderungen, die jedoch nicht ausschlaggebend für den Einsatz des neuen Kraftstoffs im Motor sind.

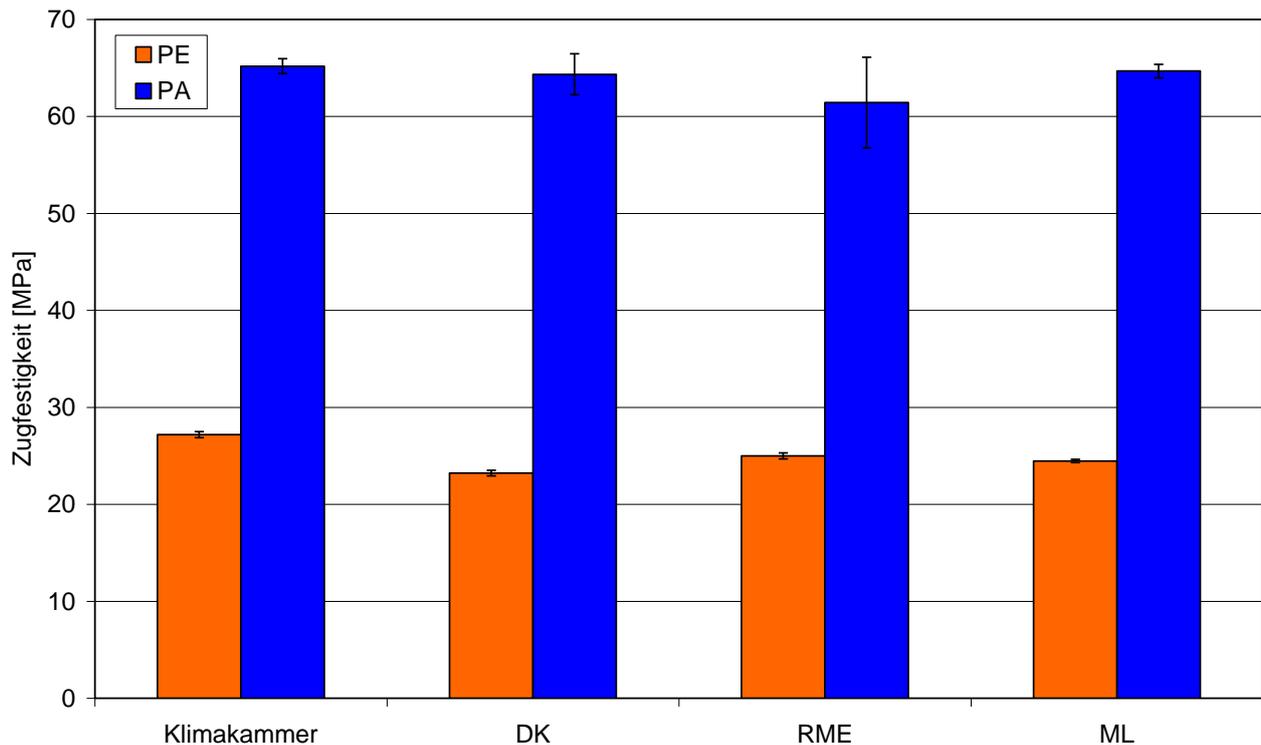


Abb. 4-8: Einfluss der Lagerung in Kraftstoffen auf die Zugfestigkeit

#### 4.1.4 Analyse der genormten Kraftstoffeigenschaften

Für den neu erzeugten Metathesekraftstoff stellte sich selbstverständlich die Frage, in wieweit er mit der Diesekraftstoffnorm (DIN EN 590) übereinstimmt. Da bei den Motorversuchen ein Blend aus 20% Metathesekraftstoff und 80% Referenzdiesekraftstoff eingesetzt wurde, erfolgte die Analyse auch an diesem Blend. Die Kraftstoffuntersuchung wurde von der Fa. ASG Analytik-Service GmbH durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

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

Der Wassergehalt liegt knapp außerhalb der Vorgaben, was jedoch sicherlich durch Veränderungen in der Kraftstoffherstellung und Aufreinigung optimiert werden könnte. Auch die Oxidationsstabilität stellt wie erwartet ein Problem dar, da die natürlichen und künstlichen Oxidationsstabilisatoren während der Kraftstoffherstellung abgebaut oder entfernt werden. Dieses Problem ließe sich aber durch eine spätere Zugabe von Antioxidantien beheben. Bleibt nur noch zu bemerken, dass der FAME-Gehalt bei Zugabe von 20% des Metatheseprodukts zum DK verständlicherweise oberhalb von 7% landet und für den erstellten Blend bei 18,1% liegt.

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

Tabelle 4-4: Analyse des Metathesekraftstoffblends MM20 (Fa. ASG)

## 4.2 Emissionsuntersuchung am Einzylinder-Versuchsmotor

Zur Bewertung der Kraftstoffe ist eine Bestimmung ihrer Emissionen unerlässlich. Da die unterschiedlichen Metathesekomponenten nur im Maßstab von einem Liter hergestellt werden konnten, erfolgten die ersten Emissionsmessungen am Einzylinder-Versuchsmotor. Das Augenmerk lag bei diesen ersten Untersuchungen auf den limitierten Abgaskomponenten. Nicht limitierte Bestandteile des Abgases wie PAK, Mutagenität und Carbonyle wurden nur bei ausgewählten Kraftstoffen bestimmt.

### 4.2.1 Limitierte Emissionen

Die limitierten Emissionen umfassen sowohl die gasförmigen Abgasbestandteile NO<sub>x</sub>, HC und CO als auch die im Abgas enthaltenen Partikel. In Abb. 4-9 sind die Stickoxidemissionen der verwendeten Kraftstoffe dargestellt. Als Vergleichskraftstoffe dienen fossiler Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmetylester. Da die Metathesekraftstoffe als Blend mit 20% Metatheseanteil eingesetzt wurden, erweiterte sich die Liste der Vergleichskraftstoffe um einen B20-Blend aus DK und RME.

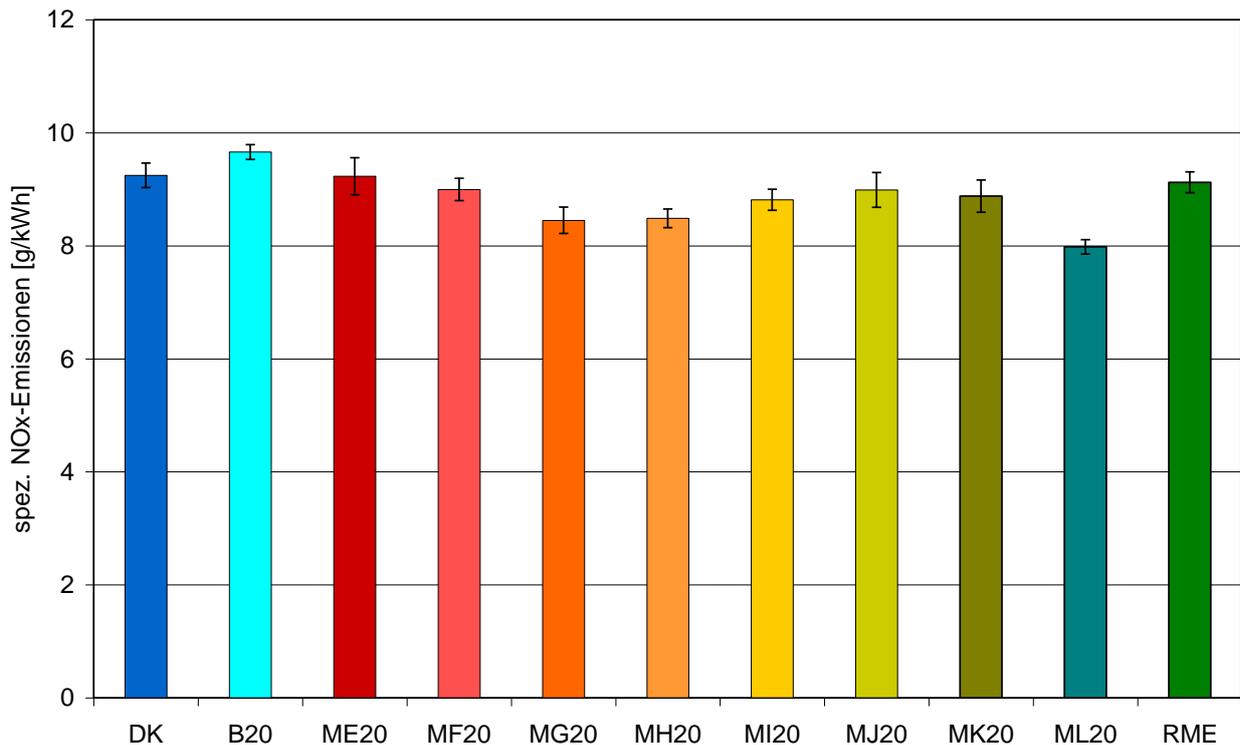


Abb. 4-9: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Wie schon aus früheren Messungen bekannt (Schröder et al., 1998), führt die Verwendung von RME mit 9,12 g/kWh am Farymann-Motor nicht zu höheren Stickoxidemissionen als DK oder B20. Die Unterschiede zwischen DK und RME sind nicht signifikant. Der B20-Blend hingegen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Stickoxidemissionen. Sämtliche Metathese-Blends zeigen geringere NO<sub>x</sub>-Werte als die Vergleichskraftstoffe. Mit 7,98 g/kWh zeigt das Metatheseprodukt ML die geringsten Stickoxidemissionen. Aufgrund der Standardabweichungen lassen sich jedoch zwischen einem Großteil der Metathesekraftstoffe keine signifikanten Unterschiede ermitteln.

Die Messergebnisse für die Teilchenmasse im Abgas finden sich in Abb. 4-10. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Vergleichskraftstoffen sind sehr gering und liegen im Bereich der Standardabweichungen. Da diese bei der Teilchenmassenbestimmung deutlich höher sind als zum Beispiel bei NO<sub>x</sub> oder CO, lassen sich in diesem Fall keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Metathesekomponenten ermitteln. Den geringsten Wert für die Teilchenmasse liefert MK mit 0,84 g/kWh und liegt damit auch deutlich unterhalb der drei anderen Vergleichskraftstoffe mit 1,01 g/kWh für DK, 1,04 g/kWh für RME und 1,05 g/kWh für B20.

In Abb. 4-11 folgen die Kohlenwasserstoffemissionen. Hier zeigt sich für RME mit 1,34 g/kWh der mit Abstand geringste Wert, gefolgt von B20 mit 1,57 g/kWh. Sämtliche Metathesekraftstoffe und auch DK liegen deutlich höher. Die Unterschiede zwischen DK und den Metatheseprodukten sind aufgrund der recht großen Standardabweichungen jedoch nicht signifikant. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich vermuten, dass sich der Vorteil der geringeren Kohlenwasserstoffemissionen des Biodiesels nicht auf die Metatheseprodukte überträgt. Dies ist natürlich noch in Untersuchungen am Nutzfahrzeugmotor zu bestätigen.

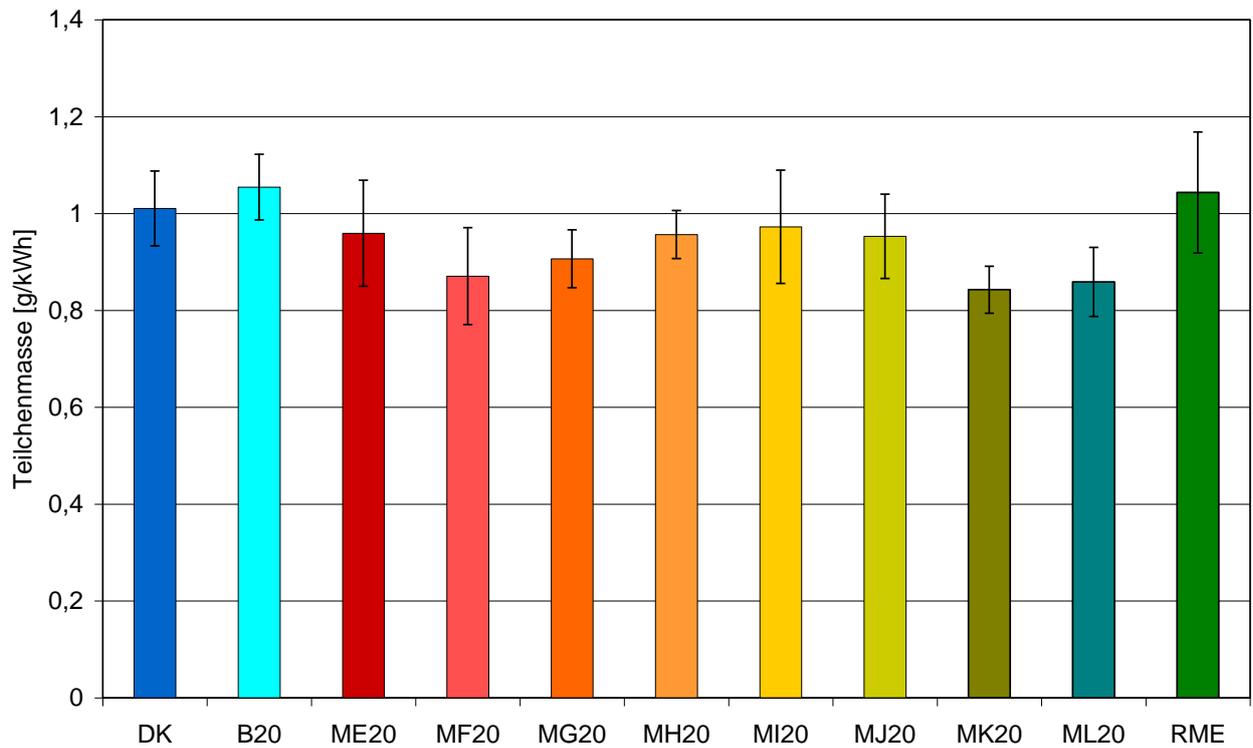


Abb. 4-10: Teilchenmasseemissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzylindermotor im Fünf-Punkte-Test

Weiterhin ist zu erkennen, dass bei den HC-Emissionen mit ME und MF andere Metathesekomponenten Vorteile zeigen als bei den Stickoxiden und der Teilchenmasse.

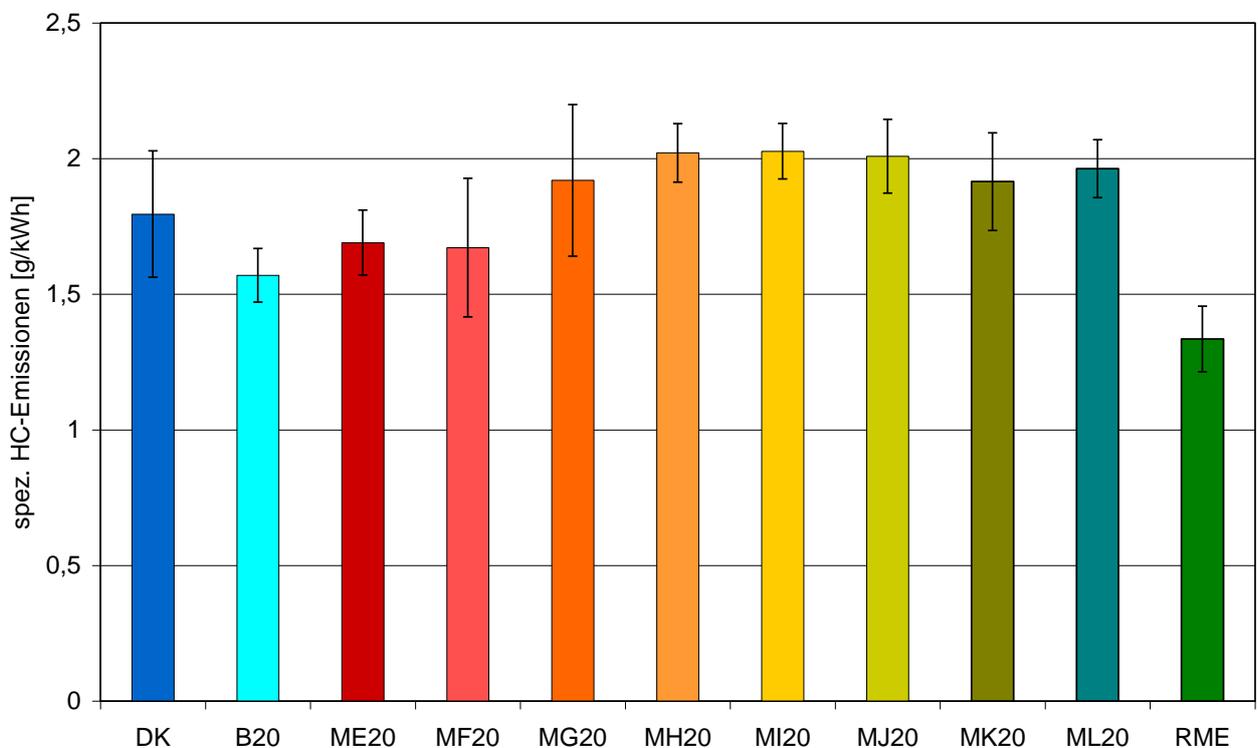


Abb. 4-11: Spezifische HC-Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzylindermotor im Fünf-Punkte-Test

In Abb. 4-12 ist mit den Kohlenmonoxidemissionen die vierte der limitierten Abgaskomponenten dargestellt. Hier zeigt sich ein ähnliches Bild wie schon bei den Kohlenwasserstoffen. Für RME und B20 finden sich die geringsten Emissionen. DK liegt mit 7,21 g/kWh in der gleichen Größenordnung wie die meisten Metathesekraftstoffe, wobei ML20 mit 6,33 g/kWh deutlich unterhalb der anderen zu finden ist und im Bereich von RME und B20 liegt.

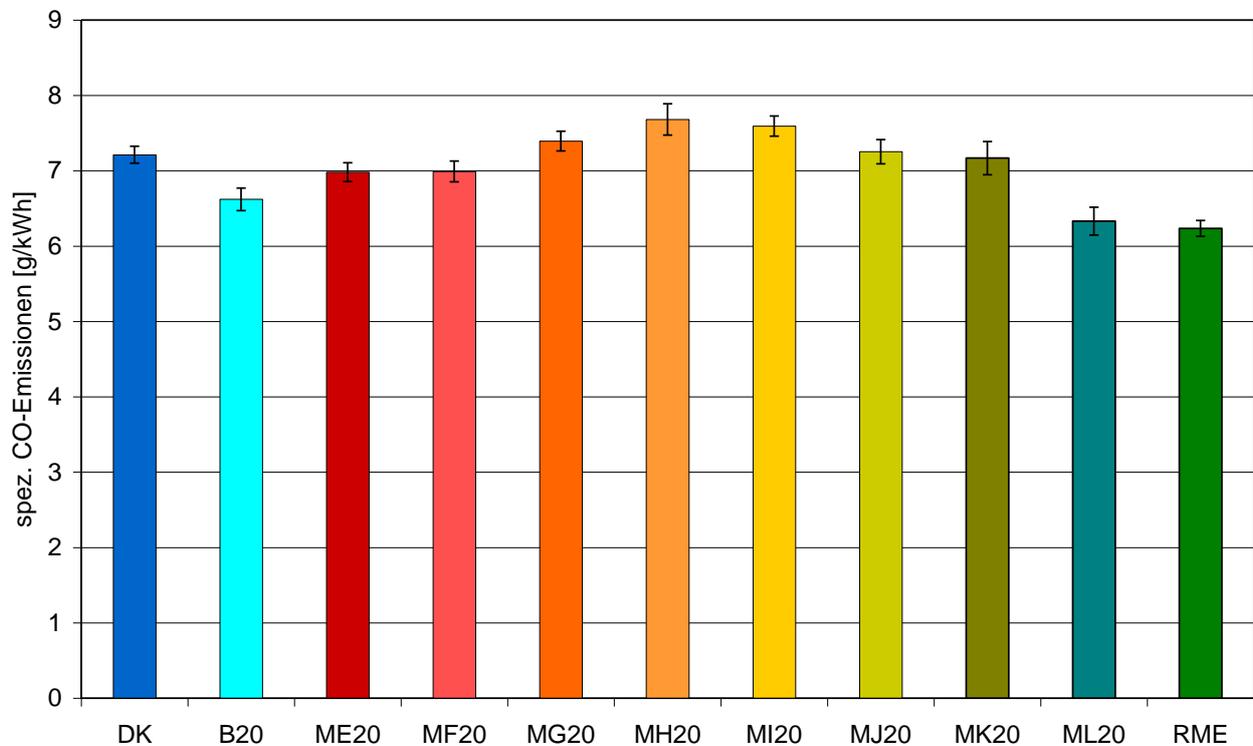


Abb. 4-12: Spezifische CO-Emissionen der Metathesekraftstoffe am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Da die Standardabweichungen bei der CO-Messung deutlich geringer sind, finden sich hier auch zwischen den unterschiedlichen Metatheseprodukten teilweise signifikante Unterschiede. So führt ML20 zu signifikant geringeren CO-Emissionen als MG20, MH20 und MI20.

#### 4.2.2 Nicht limitierte Emissionen

Bei dem Vergleich und der Auswahl der Metatheseprodukte für die weiteren Projektschritte am Versuchsmotor sind die nicht limitierten Emissionen von untergeordneter Bedeutung, da sie nicht in den Auswahlprozess der Kraftstoffe für die Untersuchungen am Nutzfahrzeugmotor einfließen sollten. Daher wurden nur einige ausgewählte Kraftstoffe auf Carbonyle und Mutagenität hin untersucht. Lediglich die Bestimmung der PAK-Emissionen erfolgte für alle verwendeten Metathesekomponenten.

Aus diesem Grund wird mit der Betrachtung der PAK-Emissionen in Partikulat und Kondensat und dem daraus resultierenden Vergleich aller getesteten Kraftstoffe begonnen. In Abb. 4-13 und Abb. 4-14 finden sich die in den Partikulaten der einzelnen Proben enthaltenen PAK-Massen. Zwischen den einzelnen Kraftstoffen lassen sich kaum eindeutige Unterschiede ausmachen.

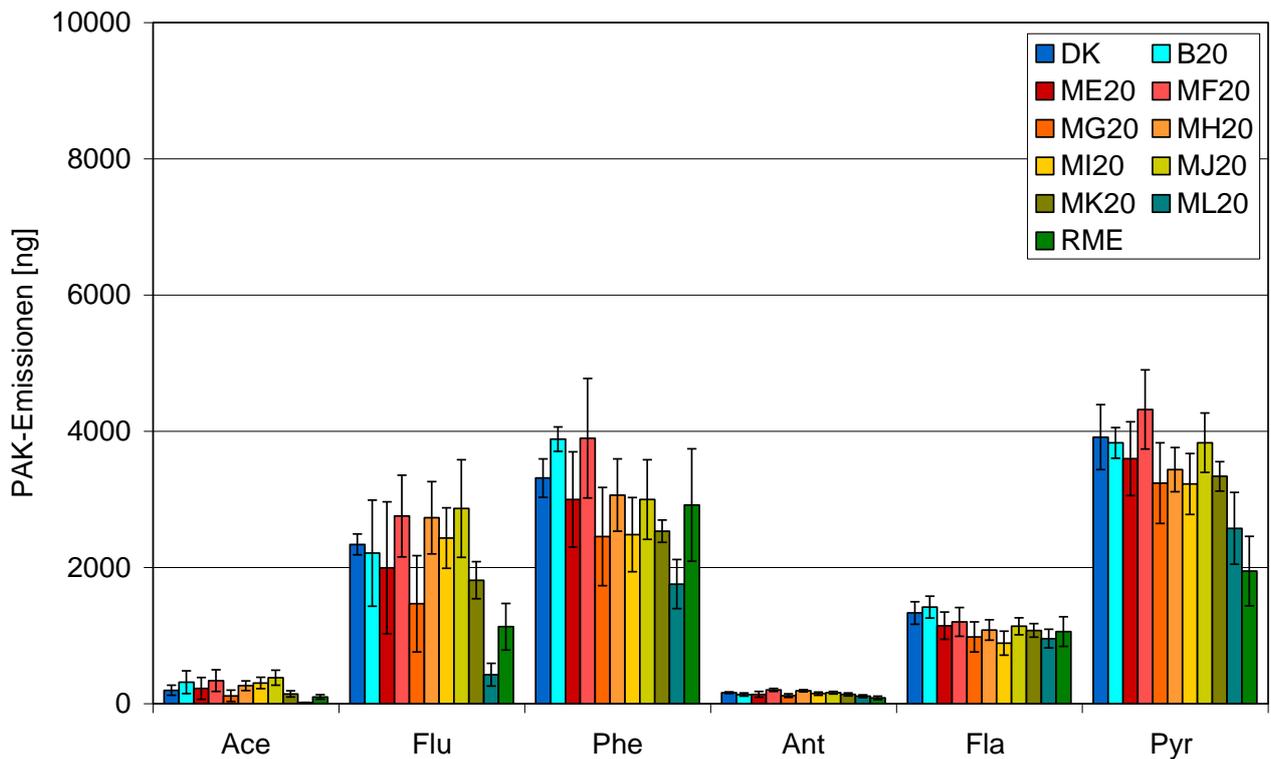


Abb. 4-13: PAK-Emissionen in den Partikulaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Tendenziell führt DK insbesondere bei den kleineren PAK (Abb. 4-13) zu größeren Emissionen als RME. Für die größeren und aus Gesundheitsgesichtspunkten relevanteren PAK lassen sich jedoch zwischen den beiden Vergleichskraftstoffen kaum Unterschiede ausmachen.

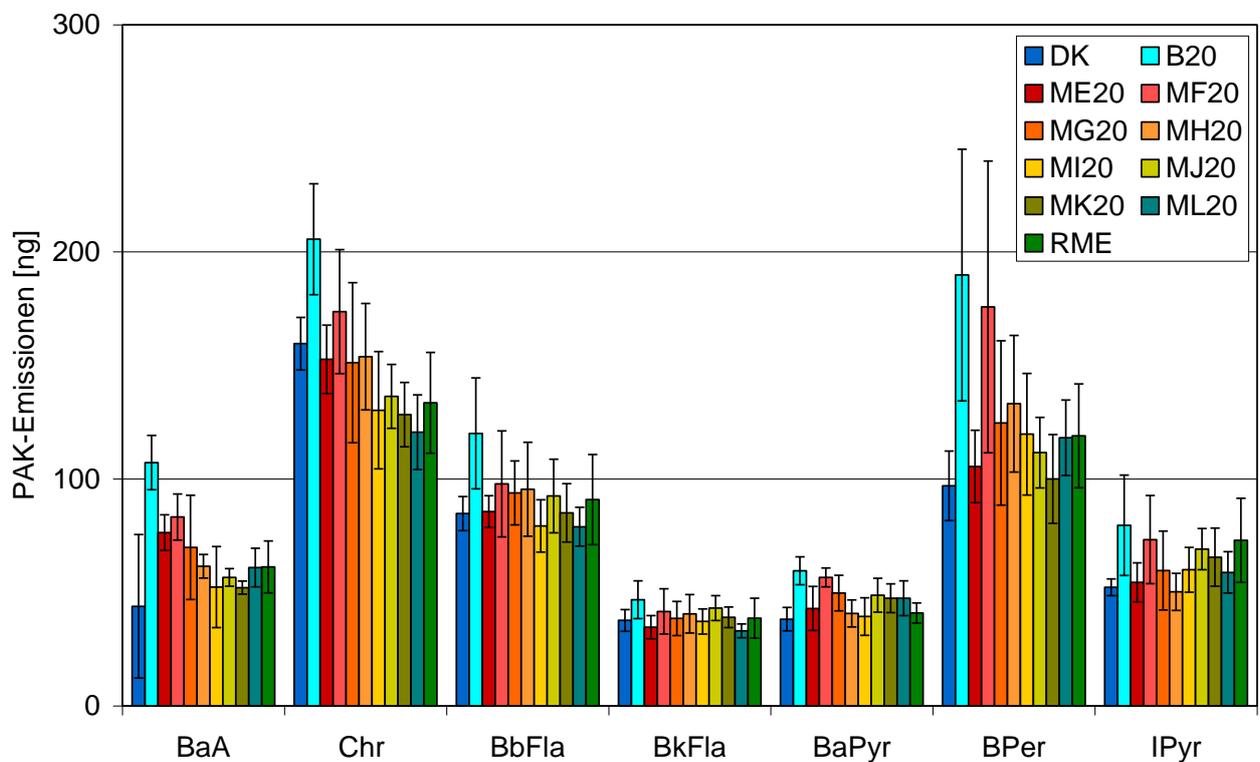


Abb. 4-14: PAK-Emissionen in den Partikulaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Die Abweichungen zwischen dem fossilen Dieselkraftstoff und dem B20-Blend sowie den Metathesekraftstoff-Blends sind zu gering, um Aussagen zu Vor- und Nachteilen der einzelnen Kraftstoffe treffen zu können. Nur in einigen Fällen der in Abb. 4-14 dargestellten Ergebnisse erscheinen die Werte für B20 leicht erhöht. Genau diese Messungen sind jedoch auch mit hohen Standardabweichungen und somit auch mit großen Schwankungen im Ergebnis versehen, was die Aussagekraft deutlich verringert und somit ebenfalls keinen klaren Schluss zulässt.

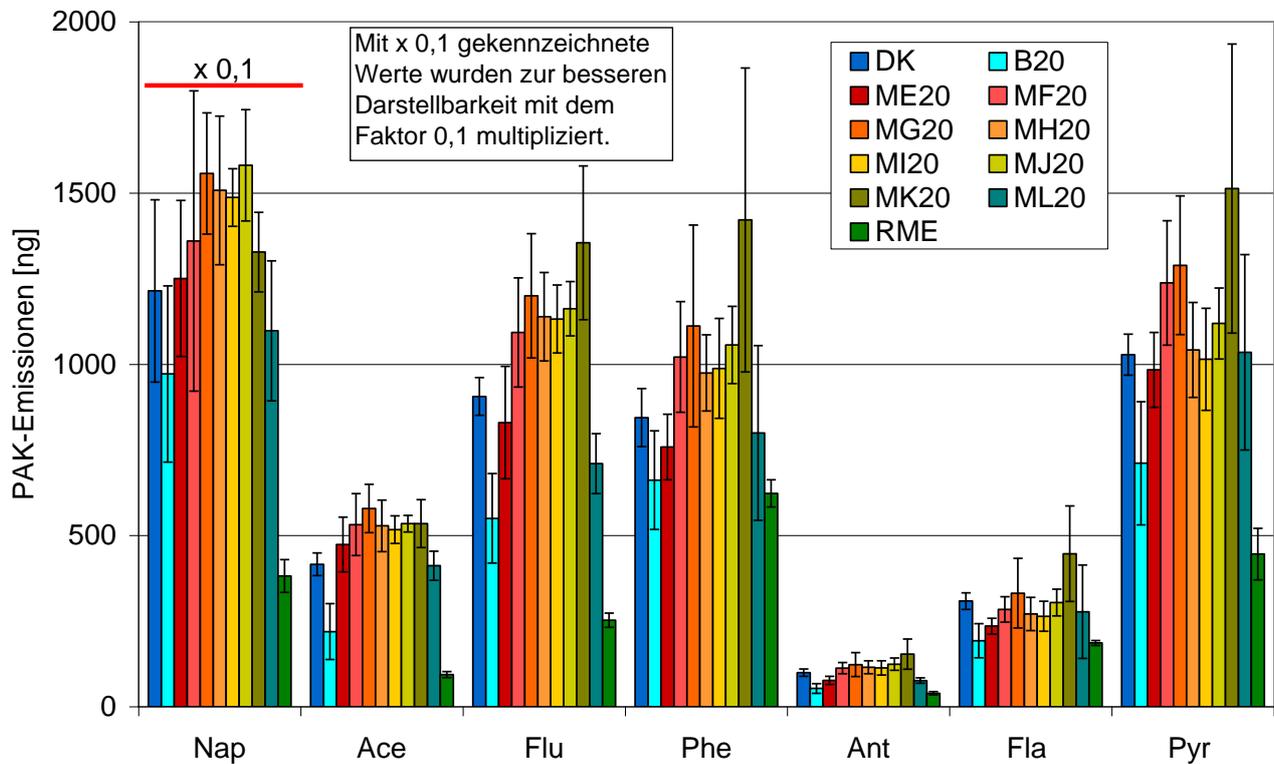


Abb. 4-15: PAK-Emissionen in den Kondensaten am Farymann-Einzylindermotor im Fünf-Punkte-Test

Die in Abb. 4-15 und Abb. 4-16 dargestellten Messungen der Kondensate zeigen deutlich, dass die in ihnen enthaltenen PAK-Massen deutlich geringer sind als die im Partikulat.

Im Partikulat zeigte B20 tendenziell leicht erhöhte PAK-Konzentrationen. Bei den Kondensatproben ist die Tendenz genau gegenläufig.

Durch die Addition der Emissionen aus Partikulat und Kondensat ergeben sich Abb. 4-17 und Abb. 4-18. Hier wird deutlich, dass die Emissionen von RME und ML20 für einige PAK wie beispielsweise das Fluoren und das Pyren tendenziell geringer sind. Dahingegen gehören B20 und MF20 häufig zu den Kraftstoffen mit den höchsten Emissionen.

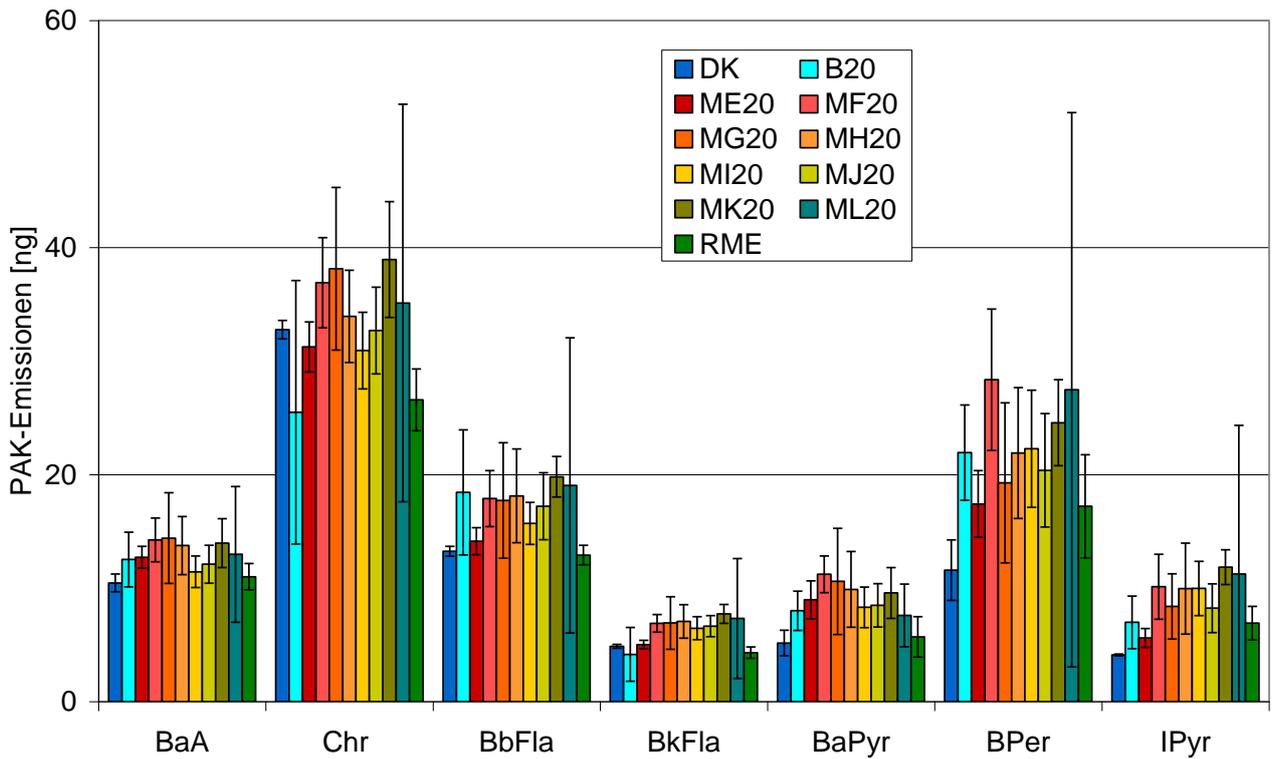


Abb. 4-16: PAK-Emissionen in den Kondensaten am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

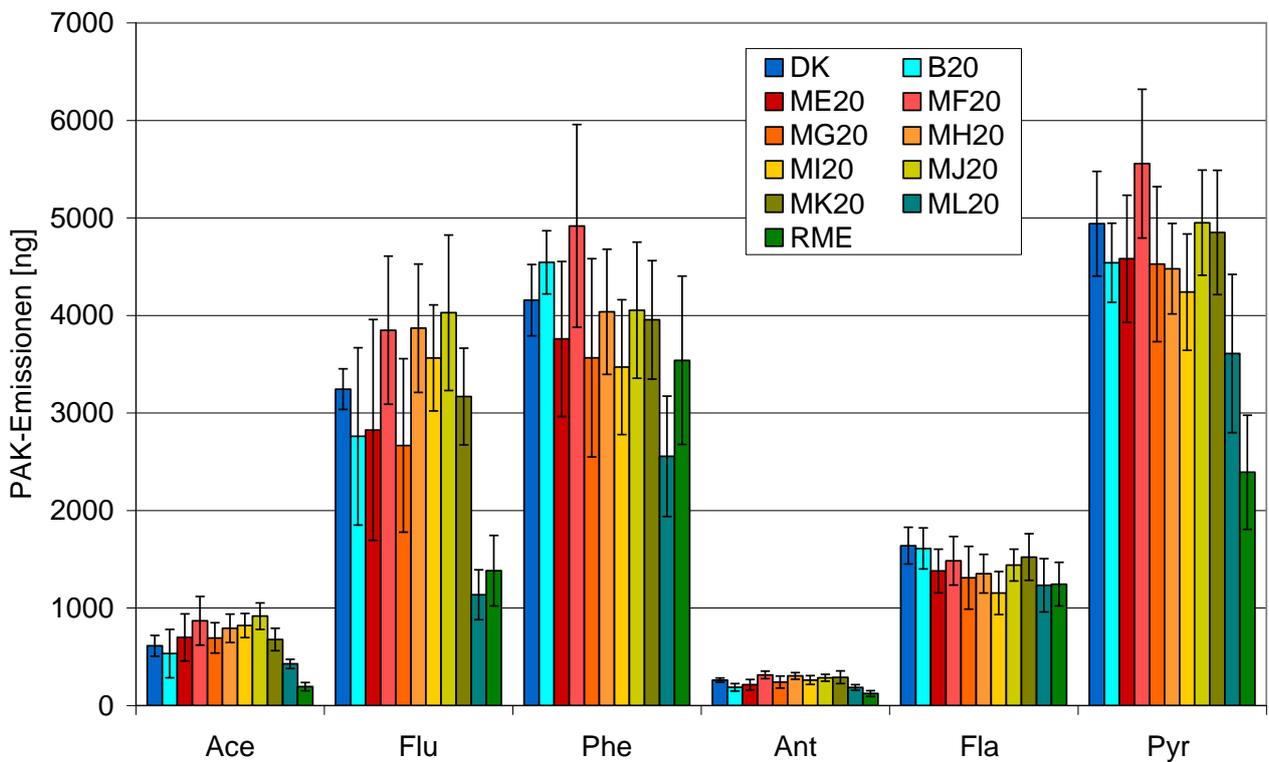


Abb. 4-17: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Für die übrigen Kraftstoffe zeigen sich nur minimale Unterschiede voneinander, die sich in der Größenordnung der Standardabweichungen bewegen.

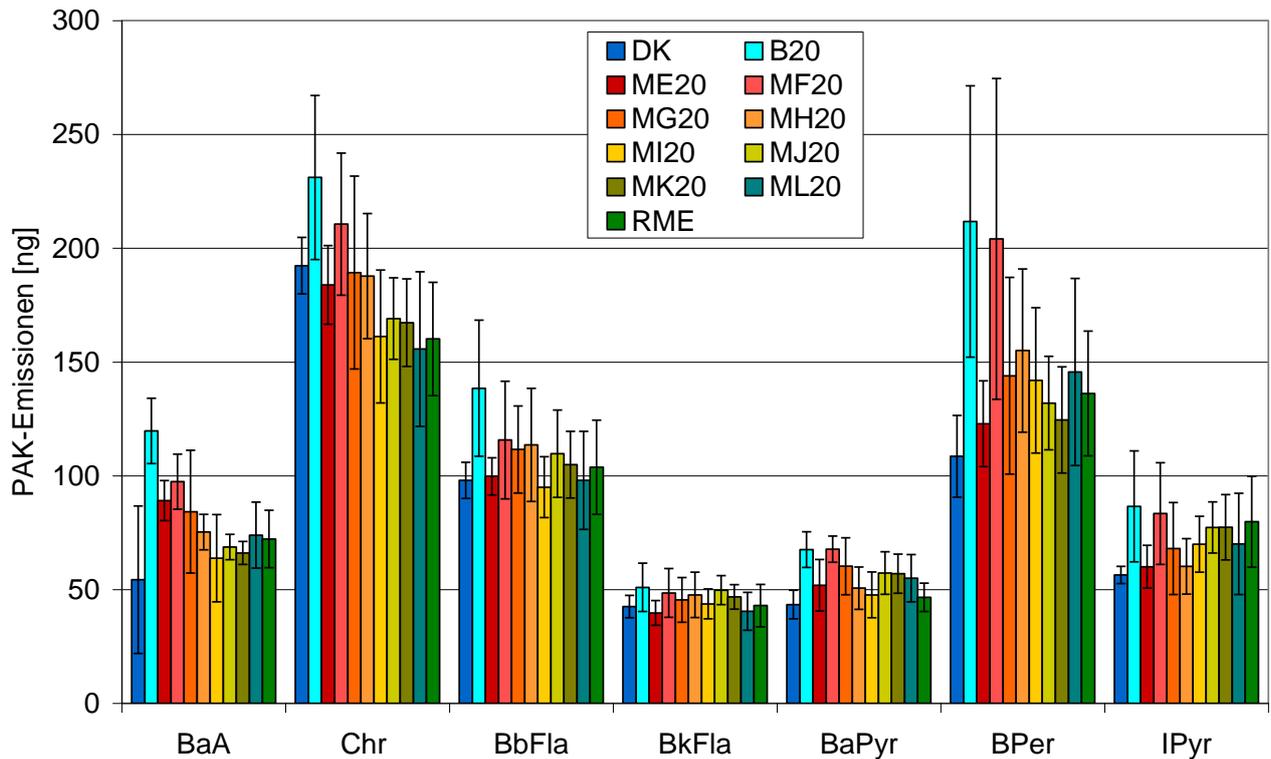


Abb. 4-18: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat am Farymann-Einzyliermotor im Fünf-Punkte-Test

Auch zwischen den 20%-Blends und dem Dieselmotorkraftstoff bestehen keine großen Unterschiede, wobei der DK für die wirkungsrelevanten PAK (Abb. 4-18) etwas niedrigere Werte liefert.

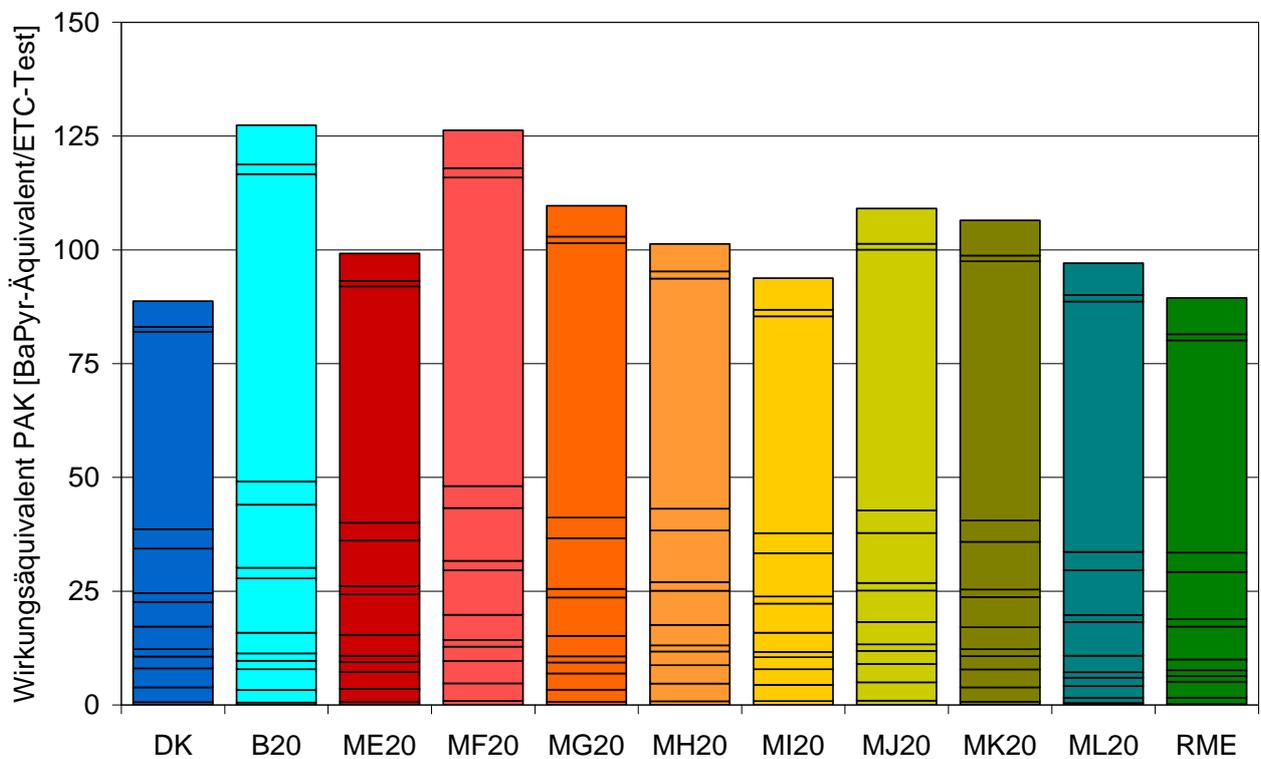


Abb. 4-19: Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des Farymann-Einzyliermotors im Fünf-Punkte-Test

Die Betrachtung der Wirkung der PAK-Emissionen erfolgt durch ein Aufsummieren der dargestellten Emissionen als Wirkungsäquivalent des Benzo[a]pyren. Die Summen für die einzelnen Kraftstoffe sind in Abb. 4-19 aufgetragen. Hier lassen sich die Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen klarer erkennen. RME und DK liegen mit ihrem Wirkpotenzial leicht unterhalb der 20%-Blends. B20 und MF20 liegen in Summe klar oberhalb der übrigen Kraftstoffe. Für alle weiteren Kraftstoffe lassen sich im Rahmen der für die PAK-Messung vorhandenen Standardabweichungen nur Tendenzen im Wirkungsäquivalent angeben. So liegen ME20, MI20 und ML20 in der Größenordnung von DK und RME. Die Metathesekraftstoff-Blends MG20, MH20, MJ20 und MK20 liegen bei 10% bis 20% höheren Äquivalenten als DK.

Um nach den Messungen am Einzylindermotor eine Abschätzung der Emissionen vornehmen zu können, sind für ausgewählte Kraftstoffe die Carbonyle bestimmt worden. Der Vergleich der Carbonylemissionen zwischen dem Metathesekraftstoff-Blend ML20, RME und DK ist in Abb. 4-20 dargestellt. Der Metathesekraftstoff ML20 wurde für diese Untersuchung ausgewählt, da er den letzten Entwicklungsschritt der Kraftstoffherstellung vor dem Wechsel auf den Nutzfahrzeugmotor repräsentiert. Tendenziell zeigt der Metathesekraftstoff für die kleinen Carbonyle leicht erhöhte Emissionen. Der größte Anstieg ist beim Acetaldehyd mit ungefährem Faktor 2 zu verzeichnen. Für die übrigen Carbonyle liegen die Unterschiede im Bereich der Standardabweichung. Eine endgültige Aussage über das Emissionsverhalten kann anhand dieser Ergebnisse mit recht hohen Standardabweichungen jedoch nicht getroffen werden. Dazu ist eine Messung am Nutzfahrzeugmotor und der Vergleich zu einem dem Metathese-Blend entsprechenden B20-Blend aus RME und DK erforderlich.

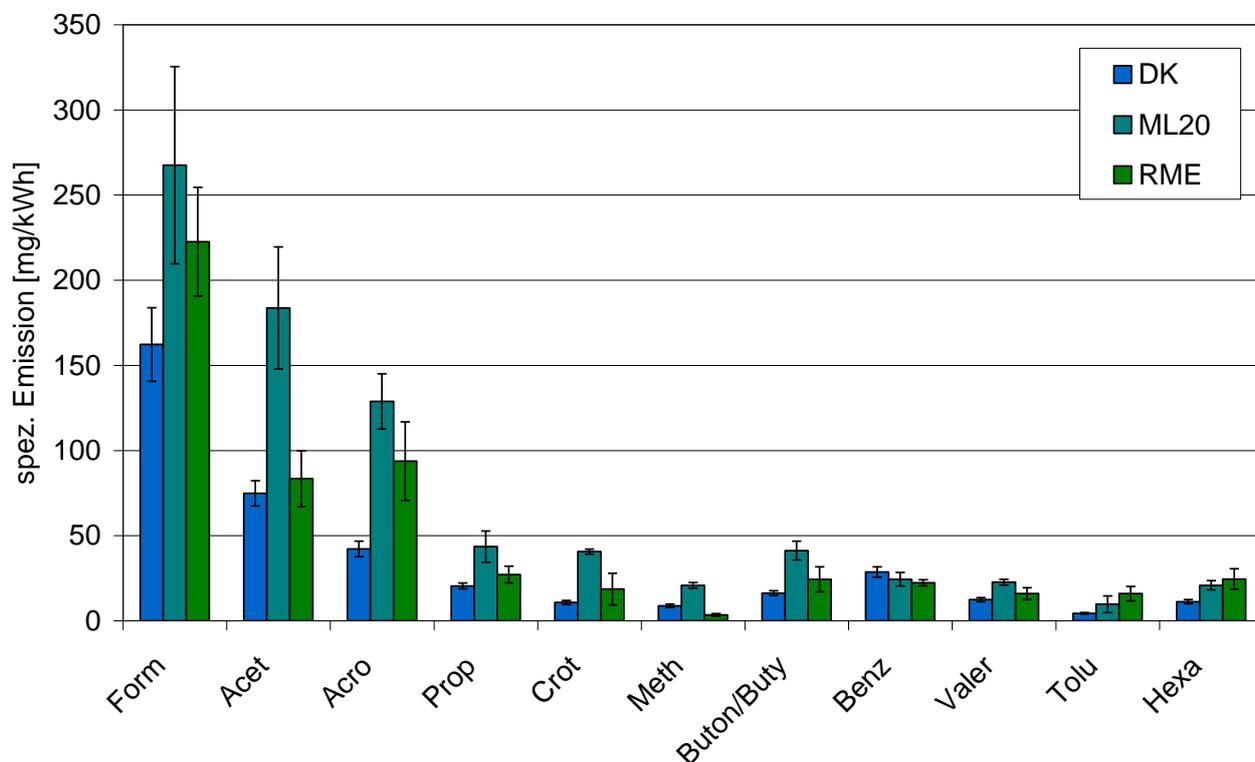


Abb. 4-20: Vergleich der Carbonylemissionen von DK, RME und ML20 am Farymann-Einzylindermotor im Fünf-Punkte-Test

Ein weiteres nicht limitiertes Bewertungskriterium für das Motorabgas ist die Mutagenität. Anhand der dargestellten Mutagenitätsergebnisse lässt sich abschätzen, ob diese Wirkung der Emissionen bereits ein Ausschlusskriterium für die veränderten Kraftstoffe sein könnte. Die Analyse wurde sowohl im Kondensat als auch im Partikulat durchgeführt. Außerdem kamen zwei unterschiedliche Bakterienstämme zum Einsatz. Die Anzahl der Mutationen pro Probe mit dem TA98-Stamm sind in Abb. 4-21 dargestellt. Es zeigen sich zum Teil klare Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen. Das geringste mutagene Potenzial birgt der B20-Blend aus DK und RME. Für den hier verwendeten Farymann-Einzyliermotor findet sich also kein Maximum der Mutagenität bei B20, wie es bei früheren Messungen an anderen Motoren der Fall war (Krahl et al., 2008).

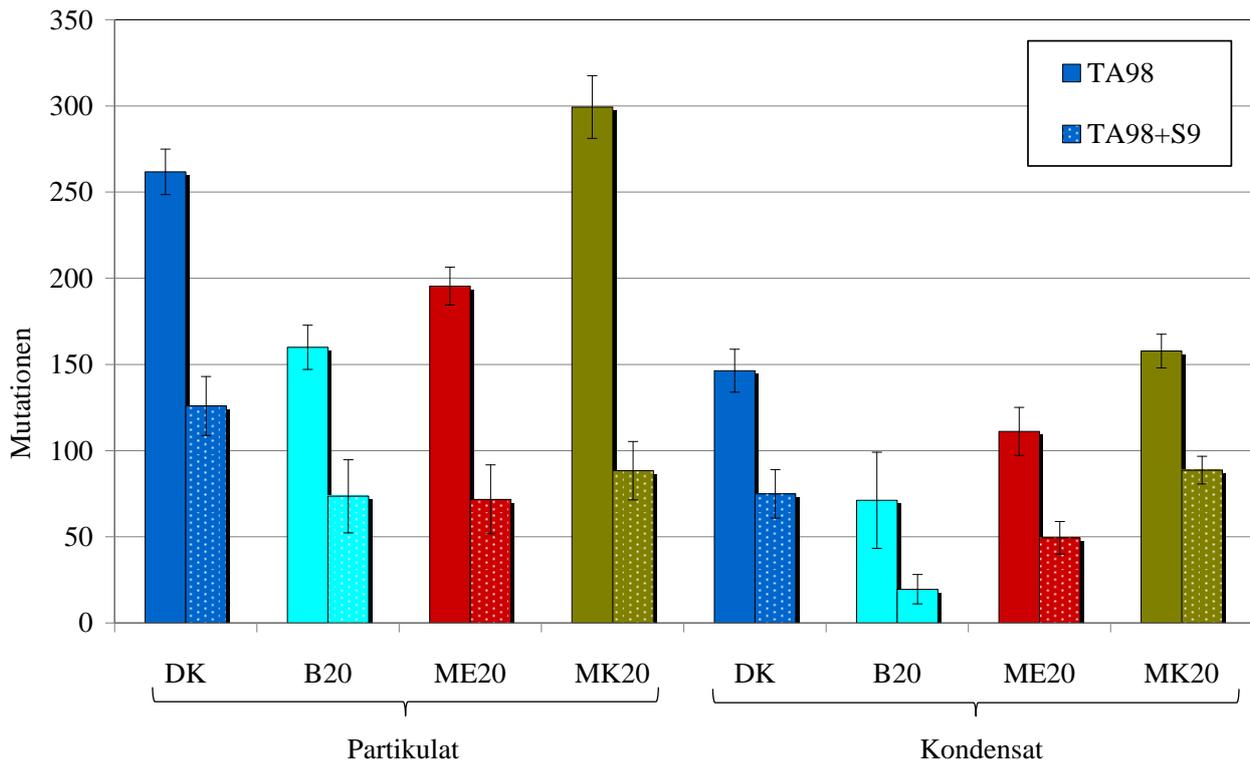


Abb. 4-21: Mutagenität von DK, B20, ME20 und MK20 bei Verbrennung im Farymann-Einzyliermotor (TA 98 +/- S9)

Dies könnte durch Weiterentwicklungen im Bereich der Kraftstofffilter und die daraus resultierende Abscheidung von Oligomeren begründet sein. Der durch Selbstmetathese erzeugte Kraftstoff ME20 führt demgegenüber zu einer leicht erhöhten Anzahl von Mutationen. Das durch Kreuzmetathese mit 1-Hexen hergestellte Produkt MK20 zeigt zum Teil signifikant erhöhte Mutationen sowohl für das Partikulat als auch für das Kondensat und liegt damit knapp oberhalb des Dieselkraftstoffs. Für den TA100-Stamm zeigt sich tendenziell dasselbe Verhalten (vgl. Abb. 4-22). Auch hier liegen B20 und ME20 unterhalb der anderen beiden Kraftstoffe. Entgegen der ersten Graphik gibt es jedoch keine großen Unterschiede zwischen B20 und ME20 sowie zwischen DK und MK20.

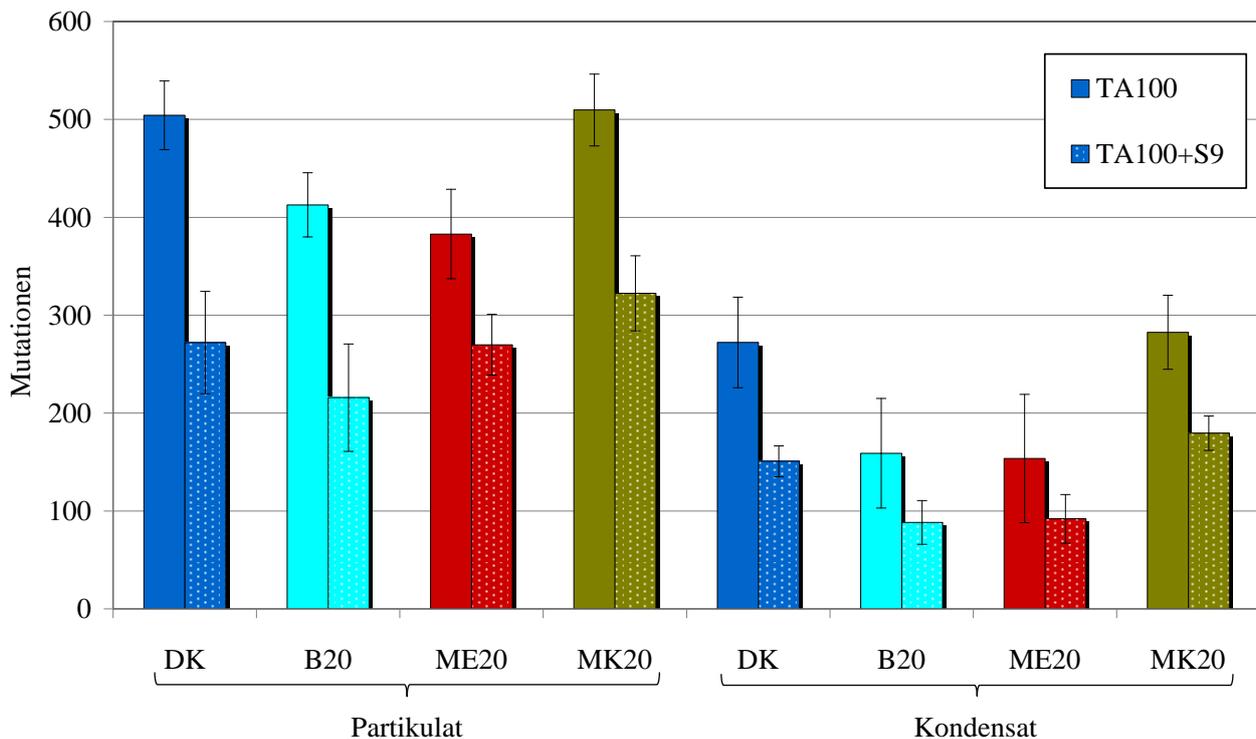


Abb. 4-22: Mutagenität von DK, B20, ME20 und MK20 bei Verbrennung im Farymann-Einzyliermotor (TA 98 +/- S9)

#### 4.2.3 Kraftstoffauswahl für die Versuche am Nutzfahrzeugmotor

Für die Fortsetzung der Messungen am Nutzfahrzeugmotor war ein deutlich größeres Kraftstoffvolumen von ca. 20 Litern Metathesekraftstoff erforderlich. Da derartige Mengen nicht von 14 verschiedenen Kraftstoffen produziert werden konnten, waren die beiden bestgeeigneten Kraftstoffe der Tests am Einzyliermotor auszuwählen. Für diese Entscheidung wurden unterschiedliche Kriterien herangezogen. Zum einen erfolgte eine Bewertung der limitierten Emissionen. Dabei wurden die Stickoxide und die Teilchenmasse stärker gewichtet, da ein Einhalten der Limits gerade für diese beiden Komponenten eine besondere Herausforderung für Motorenhersteller darstellt. Andere Anhaltspunkte für die Kraftstoffwahl waren das Verhältnis von Biodiesel zu 1-Hexen und die Siedelage des Metatheseprodukts.

Aus diesen Kriterien ergibt sich dann die in Tabelle 4-5 abgebildete Bewertung der einzelnen Kraftstoffe. Bei der Betrachtung sind die ersten vier Produkte MA bis MD nicht berücksichtigt. Mit diesen ersten Kraftstoffen wurden noch keine vollständigen Motortests durchgeführt, da die produzierten Volumina noch sehr gering waren und die Reinigungsschritte erst noch entwickelt und erprobt wurden. Auch die Komponente ML ist nicht aufgeführt, da sie als Weiterentwicklung des Produkts ME erst zu einem späteren Zeitpunkt erstellt wurde.

Im Bereich der Emissionen ergibt sich die Reihenfolge anhand der Nominalwerte. Dabei findet keine Bewertung bezüglich der Signifikanz statt. Der jeweils geringste Wert einer Komponente ist mit 1 und der höchste Wert mit 7 bewertet. Beim Biodieselanteil erhält der größte Biodieselgehalt bei der Metathesereaktion die 1 und beim Siedeverlauf zeigt die 1 die dem Dieselkraftstoff nächste Siedelage an. In der ersten Zeile finden sich die Gewichtungsfaktoren für die einzelnen Kriterien.

	Biodieselanteil	Siedeverlauf	NO <sub>x</sub>	PM	CO	HC	Summe
Probennummer	0,15	0,15	0,25	0,25	0,1	0,1	1
MA	-	-	-	-	-	-	-
MB	-	-	-	-	-	-	-
MC	-	-	-	-	-	-	-
MD	-	-	-	-	-	-	-
ME	1	7	7	6	1	2	4,75
MF	7	1	6	2	2	1	3,50
MG	4	4	1	3	5	4	3,10
MH	2	6	2	5	7	7	4,35
MI	3	5	3	7	6	6	4,90
MJ	5	3	5	4	4	5	4,35
MK	6	2	4	1	3	3	3,05

Tabelle 4-5: Bewertung der Metatheseprodukte nach Emission, Biodieselanteil und Siedelage

Aufgrund dieser Rangfolge und der angegebenen Gewichtung zeigte das Metatheseprodukt MK die besten Eigenschaften und wurde daher für die weitere Verwendung im Projekt gewählt. Da der Biodieselgehalt in diesem Kraftstoff mit 1 eq Biodiesel zu 0,8 eq Hexen eher gering ist, sollte noch ein zweiter Kraftstoff gewählt werden, bei dem die Gewichtung deutlich auf Seiten des Biodieselanteils liegt. Mit diesen geänderten Bedingungen stellt sich die Entscheidung für den zweiten Kraftstoff völlig anders dar. Die neuen Auswahlbedingungen sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Somit wurde als zweiter Kraftstoff für die weiteren Messungen das Metatheseprodukt ME gewählt.

	Biodieselanteil	Siedeverlauf	NO <sub>x</sub>	PM	CO	HC	Summe
Probennummer	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1
ME	1	7	7	6	1	2	2,80
MF	7	1	6	2	2	1	4,70
MG	4	4	1	3	5	4	3,70
MH	2	6	2	5	7	7	3,70
MI	3	5	3	7	6	6	4,20
MJ	5	3	5	4	4	5	4,60
MK	6	2	4	1	3	3	4,30

Tabelle 4-6: Bewertung der Metatheseprodukte mit 50%-Gewichtung des Biodieselanteils

Dabei handelte es sich um ein Produkt, das vollständig durch Selbstmetathese erzeugt wurde und somit einen Biodieselanteil von 100% besitzt. Es wird jedoch auch deutlich, dass dieser Kraftstoff im Bezug auf die Siedelinie (Abb. 4-3) zum Dieselkraftstoff große Unterschiede aufweist.

### 4.3 Emissionsuntersuchung am Nutzfahrzeugmotor

Um einen Kraftstoff richtig einschätzen zu können sind auch Emissionsuntersuchungen an Motoren auf aktuellem Stand der Technik nötig. Aus diesem Grund wurden die beiden unter 4.2.3 ausgewählten Metathesekraftstoffe im 20-Liter-Maßstab produziert und als 20% Blends im Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA auf ihre Emissionen untersucht. Neben den limitierten Emissionen Stickoxide, Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe wurden auch nicht limitierte Be-

standteile des Abgases, nämlich Ammoniak, Partikelgrößenverteilung, PAK und Carbonyle bestimmt und die mutagene Wirkung des Abgases ermittelt. Zusätzlich zu den beiden Metatheseblends erfolgten wiederum Messungen mit Referenzdieselmotorkraftstoff, Rapsölmethylester und einem B20-Blend dieser beiden Kraftstoffe.

### 4.3.1 Limitierte Emissionen

Wie schon am Einzylinder-Versuchsmotor wurden auch am Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA die limitierten Emissionen bestimmt. Für die Messungen wurde der ETC-Test verwendet. Bei der Betrachtung der Stickoxidemissionen erfolgte bei diesem Motor aufgrund der Abhängigkeit des SCR-Katalysators vom Massenstrom des Reduktionsmittels auch ein Blick auf die AdBlue-Dosierung.

Wie zu erwarten zeigt die Stickoxidmessung in Abb. 4-23 eine aus einer Vielzahl von Untersuchungen bekannte (Lapuerta et al., 2008) deutlich erhöhte Emissionen beim Motorbetrieb mit RME.

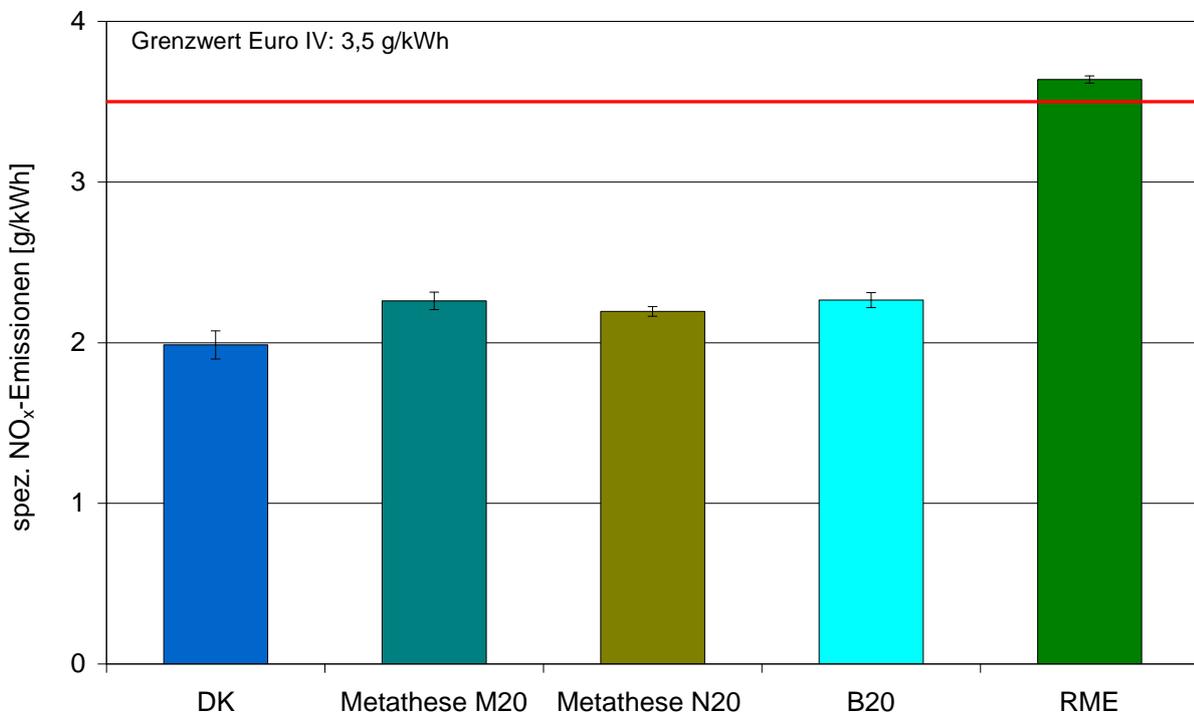


Abb. 4-23: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test

Mit den gemessenen 3,64 g/kWh wird die Norm für Euro IV-Motoren von 3,5 g/kWh nicht erfüllt. Die Unterschiede zwischen DK und den drei Kraftstoffblends sind deutlich geringer. Der Wert des Dieselmotorkraftstoffs liegt mit 1,99 g/kWh signifikant niedriger als die Blends. Zwischen dem B20-Blend und den Metathesekraftstoffen lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Im Bereich der Stickoxide lässt sich also kein Einfluss der Siedelage auf die Emissionen ausmachen.

Betrachtet man die zugehörigen AdBlue-Massenströme in Abb. 4-24, so lassen sich nur sehr geringe Abweichungen erkennen. Die AdBlue-Dosierung wird vom Motorsteuergerät abhängig von Lastpunkt und der Katalysatortemperatur eingestellt.

Somit ist die Dosierung vom Kraftstoff unabhängig, solange sich der Kraftstoff nur minimal auf die Abgastemperatur auswirkt. Eine Änderung der Dosierung erfolgt mit der Katalysatortemperatur in 4 °C-Schritten. Der Unterschied zwischen der maximalen Dosierung für MN20 von 484 g/h und der

minimalen Dosierung für RME von 470 g/h liegt bei nur 14 g/h. Die Standardabweichung aller Messwerte liegt mit 6 g/h bei 1,2% des Absolutwerts und damit kaum über den Abweichungen zwischen den Tests mit demselben Kraftstoff.

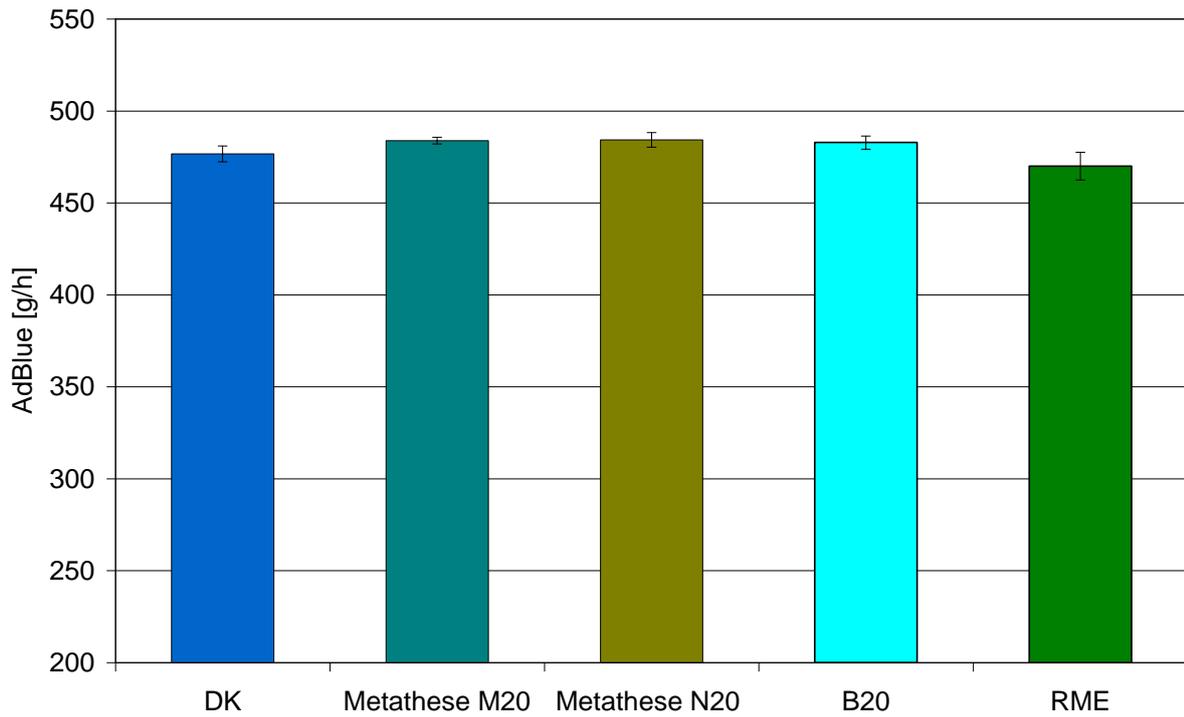


Abb. 4-24: AdBlue-Dosierung des OM 904 LA im ETC-Test

Somit ist davon auszugehen, dass die Unterschiede in der Dosierung zu gering sind, um entscheidenden Einfluss auf die Stickoxidemissionen zu nehmen.

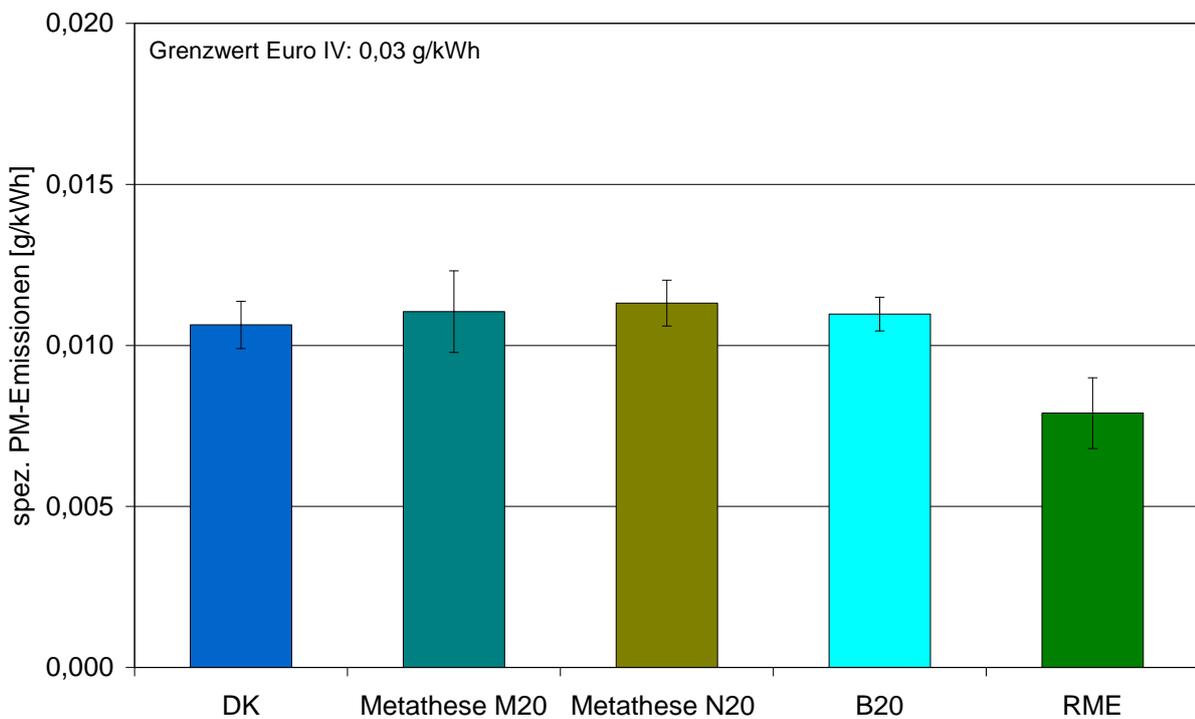


Abb. 4-25: Spezifische PM-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test

Bei der Analyse der Partikelmasse in Abb. 4-25 findet sich das bereits aus der Literatur (Lapuerta et al., 2008) bekannte Verhalten geringer PM-Emissionen für RME.

Zwischen den übrigen vier Kraftstoffen finden sich jedoch nur minimale Unterschiede, so dass hier annähernd von gleichen Emissionen gesprochen werden kann. Sämtliche Messwerte liegen deutlich unterhalb des für den ETC gültigen Grenzwerts von 0,03 g/kWh.

Auch hier zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoffblends und B20, die auf einen Einfluss der Siedelage des Kraftstoffs schließen lassen.

Für die HC-Emissionen ergeben sich recht große Standardabweichungen in der Größenordnung von 8% der Messwerte. Dies hängt damit zusammen, dass die Messwerte im unteren ppm-Bereich nur knapp oberhalb der unteren Messgrenze liegen.

Dennoch ist in Abb. 4-26 klar zu erkennen, dass RME, wie aus der Literatur bekannt (Lapuerta et al., 2008), geringere Emissionen als DK zeigt. Tendenziell sind auch die HC-Emissionen des B20-Blends geringer. Die Metatheseproben liegen zwischen DK und B20, so dass mit den großen Standardabweichungen keine eindeutige Aussage zu ihrem Verhalten möglich ist. Ganz klar ist, dass alle Werte unterhalb von 10% des vorgeschriebenen Grenzwerts von 0,55 g/kWh liegen. Dieser Grenzwert bezieht sich laut Norm nur auf die Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe, wobei hier Messungen der Gesamtkohlenwasserstoffe vorliegen.

Ähnlich wie bei den Kohlenwasserstoffen zeigt sich das Verhalten von RME bezüglich der CO-Emissionen. Hier lässt sich mit 0,77 g/kWh der niedrigste Wert ermitteln.

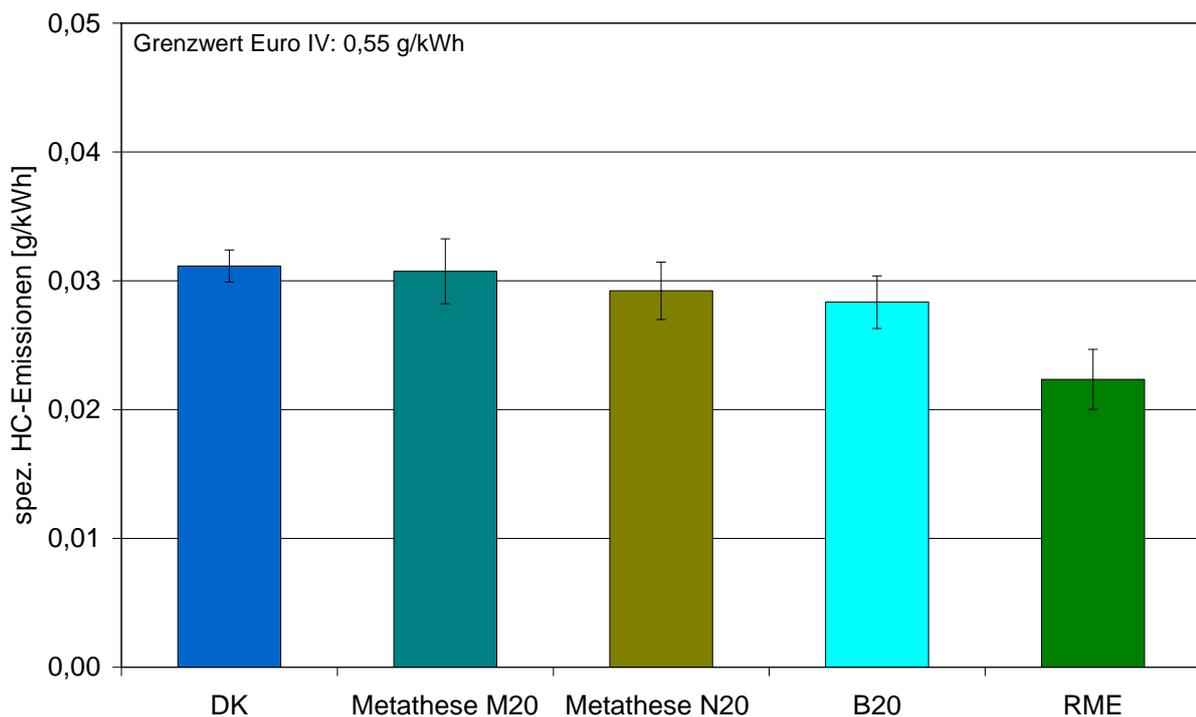


Abb. 4-26: Spezifische HC-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test

In Abb. 4-27 wird jedoch deutlich, dass der B20 und MN20 zu einer Erhöhung der Messwerte, bezogen auf DK, führen. Der MM20-Blend hingegen liefert Ergebnisse in der Größenordnung des Dieselkraftstoffs. Bezieht man sich auf den vergleichbaren Blend aus DK und RME, so zeigt nun einer der Metathesekraftstoffe eine Minderung der Kohlenmonoxidemissionen.

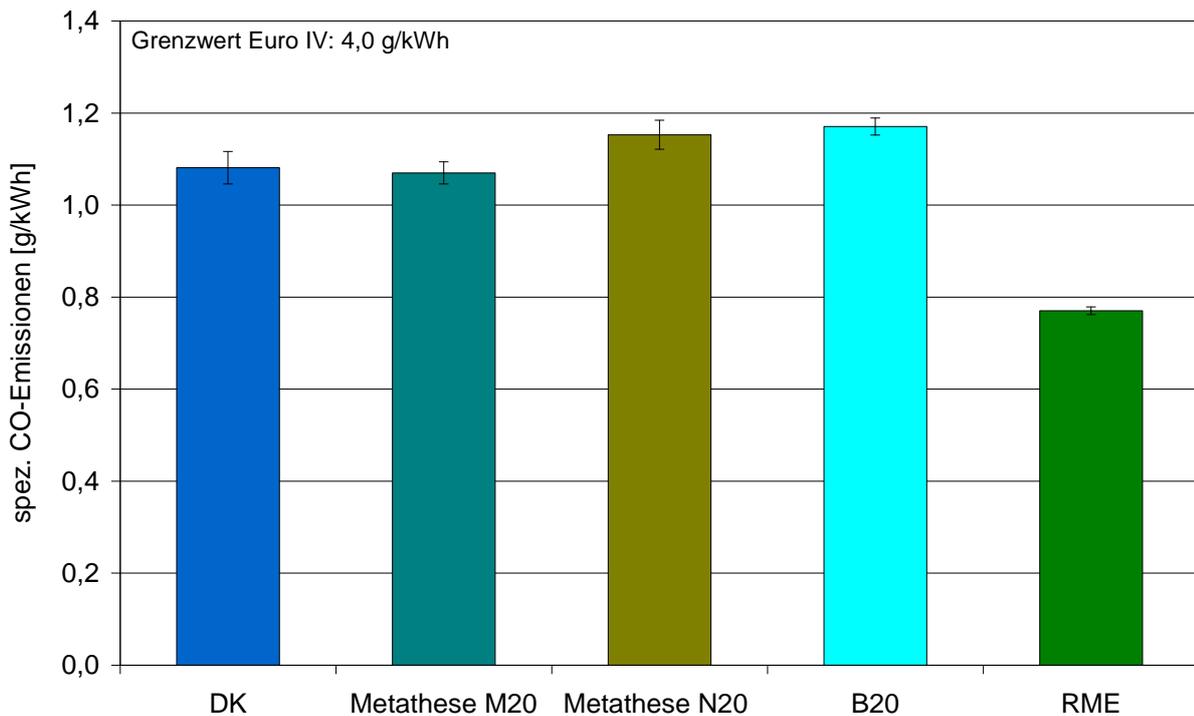


Abb. 4-27: Spezifische CO-Emissionen des OM 904 LA im ETC-Test

Da der Energiegehalt der verwendeten Kraftstoffe nicht gleich ist, sind in den folgenden Abbildungen die mittlere Leistung des Motors im ETC-Test und der Kraftstoffverbrauch gezeigt.

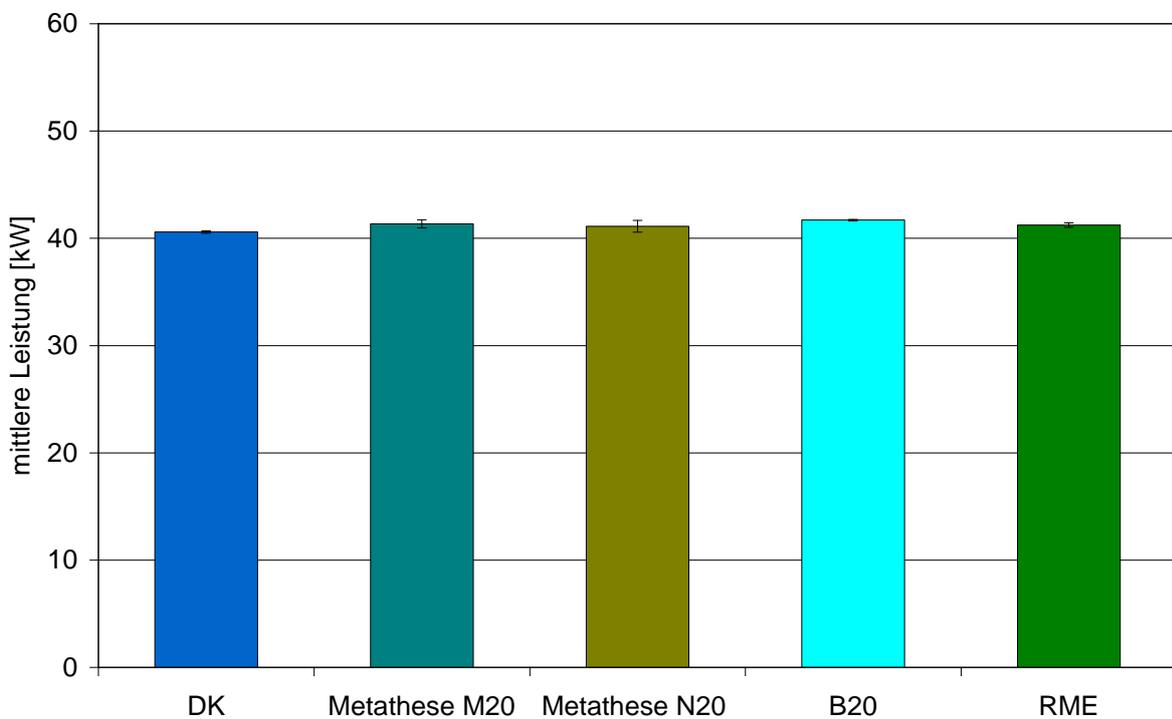


Abb. 4-28: Mittlere Leistung des OM 904 LA im ETC-Test

In Abb. 4-28 ist ersichtlich, dass der Motor unabhängig vom Kraftstoff über den Testzyklus eine nahezu konstante Leistung liefert, was aufgrund der sehr geringen Volllastanteile im ETC-Test auch

verständlich ist. Es ist keine Abhängigkeit vom Heizwert zu erkennen, der die maximale Leistung bei maximaler Einspritzmenge begrenzen könnte.

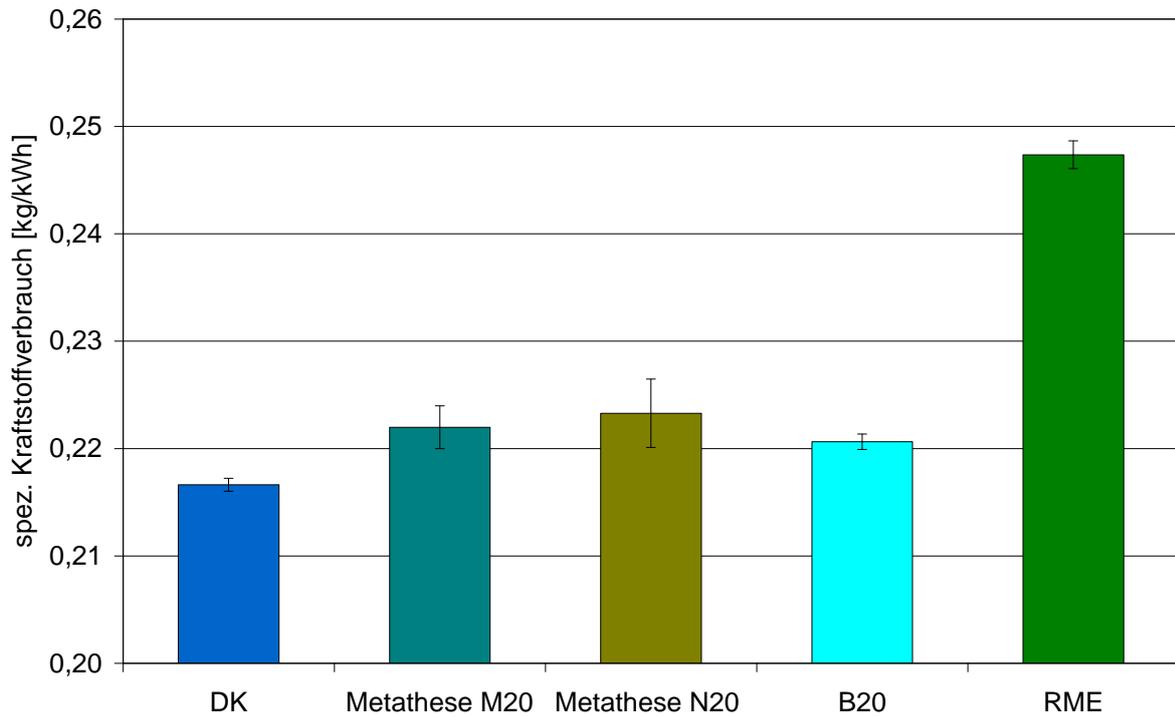


Abb. 4-29: Spezifischer Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test

Im Gegensatz dazu wird in Abb. 4-29 deutlich, dass die verbrauchten Massen je nach Kraftstoff durchaus variieren.

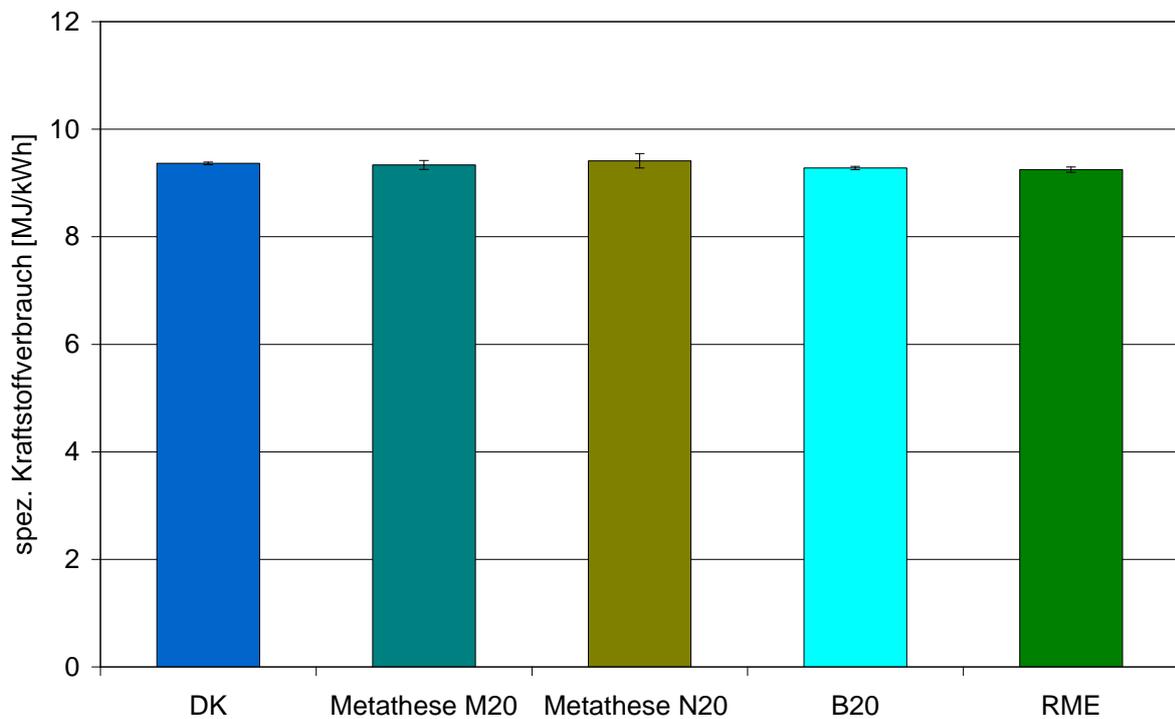


Abb. 4-30: Heizwertbereinigter Kraftstoffverbrauch des OM 904 LA im ETC-Test

Zum einen wirkt sich hier die größere Dichte des RME aus, die bei gleichem Kraftstoffvolumen zu einer erhöhten Masse führt. Zum anderen spielen hier die Heizwerte der Kraftstoffe eine Rolle. So erfordert das Erreichen der im Testzyklus vorgegebenen Leistung für RME die Einspritzung eines erhöhten Kraftstoffvolumens, da der Energieinhalt des Kraftstoffs geringer ist.

Da die Blends einen 20%-Anteil Biokraftstoff mit geringerem Energieinhalt enthalten, ist auch bei ihnen eine Zunahme der benötigten Masse zu verzeichnen. Bereinigt man die Ergebnisse durch Einbeziehung der jeweiligen Heizwerte der Kraftstoffe, so lassen sich keine signifikanten Unterschiede im Verbrauch mehr erkennen (Abb. 4-30). Zu der Korrektur wurden die Heizwerte für die Metathesekraftstoffe und den RME aus den C-H-O-Verhältnissen berechnet und dann die Werte für die Blends entsprechend der prozentualen Zusammensetzung bestimmt.

### 4.3.2 Nicht limitierte Emissionen

Neben den limitierten Emissionen ist auch eine Analyse vieler nicht limitierter Abgaskomponenten durchgeführt worden. Dabei erfolgten Untersuchungen der Partikelgrößenverteilung, der Ammoniakemission, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie der Mutagenität des Abgases. Zu Beginn sollen nun die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung und der NH<sub>3</sub>-Emissionen betrachtet werden, die ab Euro VI Eingang in die Gesetzgebung finden.

In Abb. 4-31 ist die mittels ELPI bestimmte Partikelgrößenverteilung der untersuchten fünf Kraftstoffe dargestellt. Wie aufgrund der im Rahmen der limitierten Emissionen ermittelten deutlich geringeren Partikelmasse zu erwarten (Abb. 4-25) zeigt sich bei RME eine geringere Partikelemission als bei den übrigen Kraftstoffen. Dieser Unterschied lässt sich über den gesamten Größenbereich beobachten. Auch die 20% Biokraftstoff in den Blends führen zu einer deutlichen Reduzierung der Partikelanzahl. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Blends sind deutlich geringer.

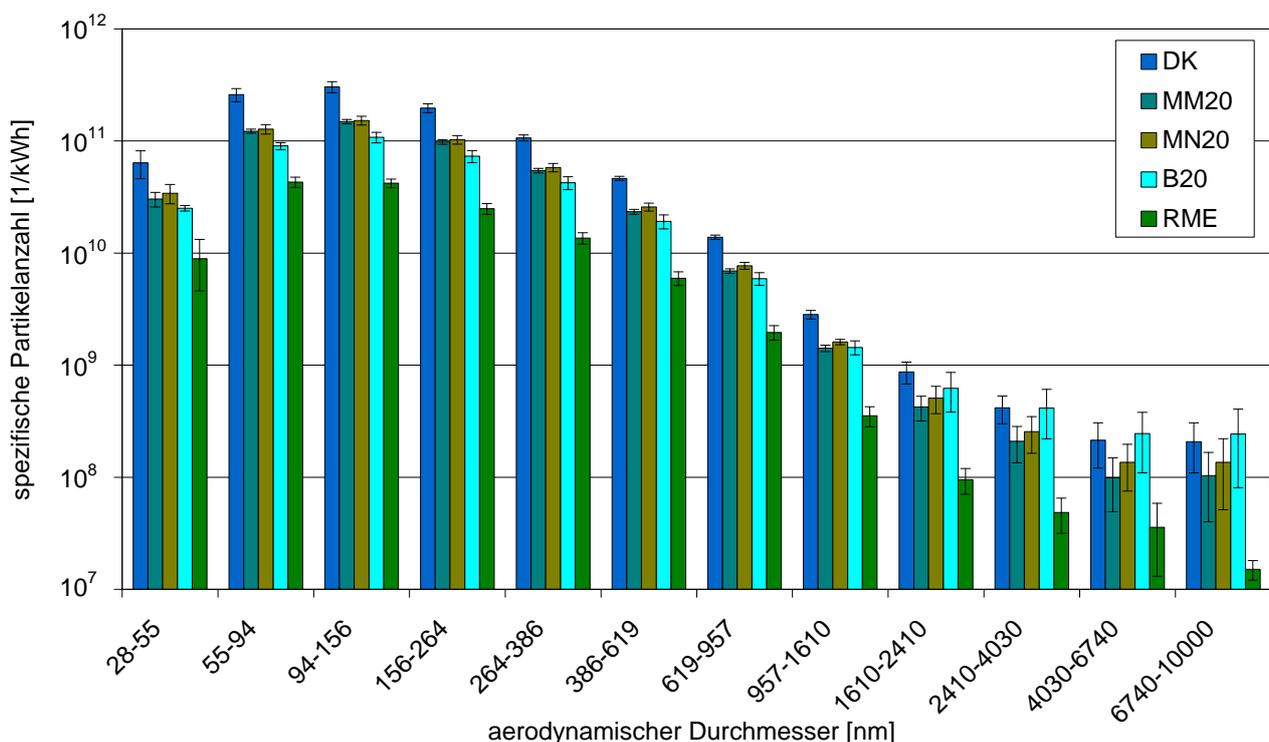


Abb. 4-31: Partikelgrößenverteilung des OM 904 LA im ETC-Test, gemessen mittels ELPI

Die Blends der Metathesekraftstoffe scheinen etwas höhere Partikelanzahlen zu erzeugen als der vergleichbare Blend mit RME. Insbesondere im Bereich oberhalb von 1  $\mu\text{m}$  nehmen die Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen deutlich zu, was zu einem Ansteigen der Standardabweichungen führt. Dies ist durch die sehr geringen Partikelkonzentrationen in diesem Messbereich begründet.

Im Bereich der nicht limitierten Abgaskomponenten folgt eine Betrachtung der Ammoniakemissionen, die seit Einführung der SCR-Technologie eine Rolle spielen. Ab der Euro VI-Norm ist ein Grenzwert von 10 ppm festgelegt.

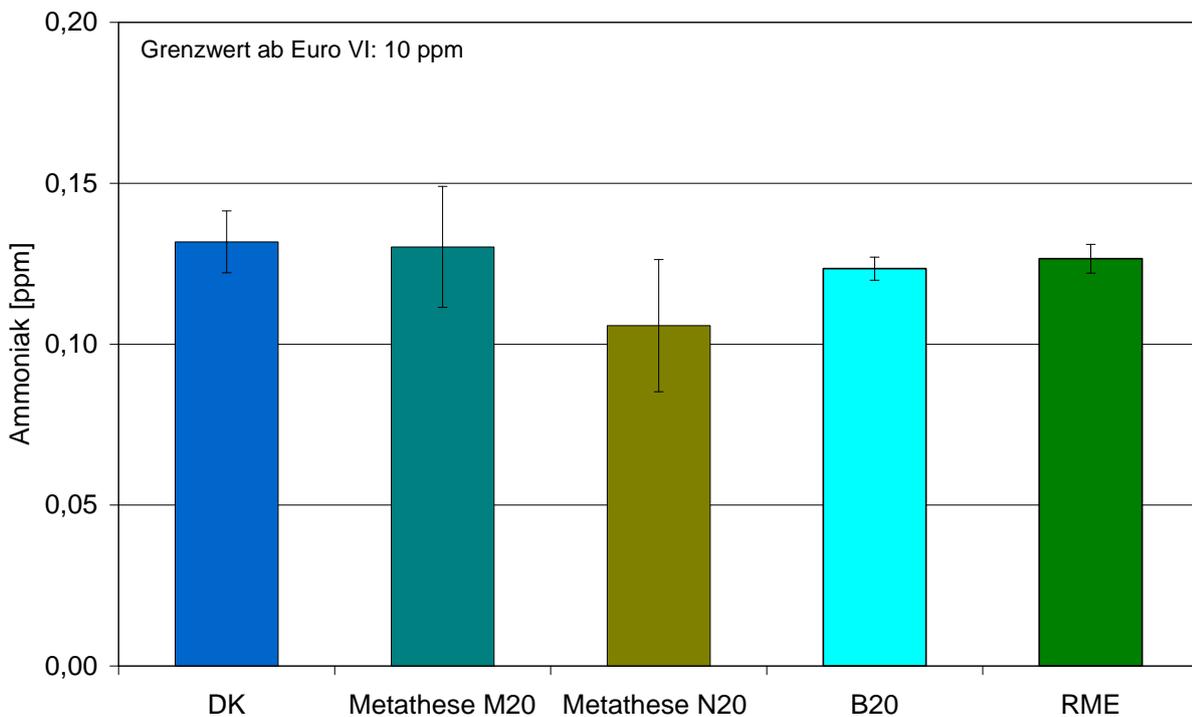


Abb. 4-32: Ammoniakemissionen des OM 904 LA im ETC-Test

Die emittierten Ammoniakmengen während der Testläufe sind in Abb. 4-32 abgebildet. Für alle fünf Kraftstoffe liegen die Emissionen zwischen 0,1 und 0,15 ppm und damit sehr deutlich unterhalb des zukünftigen Grenzwerts. Da die ermittelten Werte an der unteren Messbereichsgrenze des verwendeten Massenspektrometers liegen, lassen sich trotz der geringen Standardabweichung in der Größenordnung von 20 ppb zwischen den einzelnen Kraftstoffen keine signifikanten Unterschiede feststellen.

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

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

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der PAK-Analytik dargestellt. In den Partikula-ten (Abb. 4-33) überwiegen die größeren PAK, wohingegen die kleineren vermehrt im Kondensat

zu finden sind (Abb. 4-34). Die in den Darstellungen nicht aufgeführten PAK sind in derart kleinen Konzentrationen vorhanden, dass sie sich im Rahmen der Standardabweichungen nicht mehr zweifelsfrei nachweisen lassen.

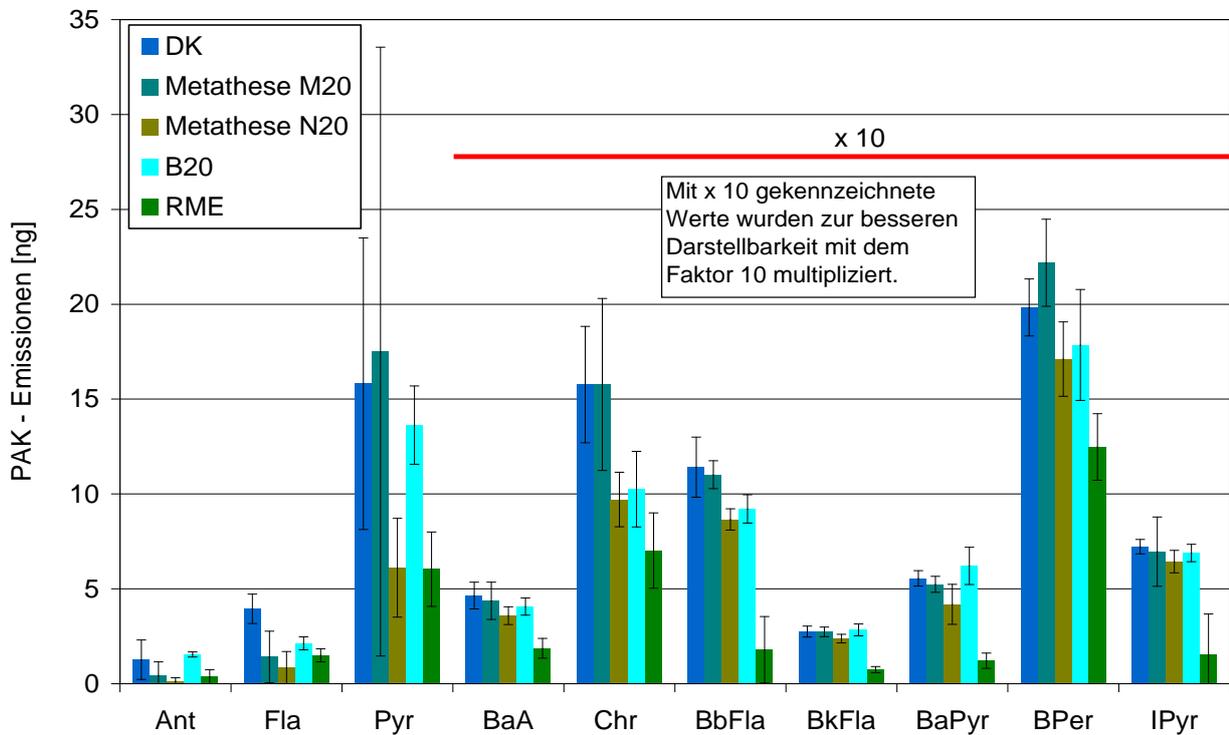


Abb. 4-33: PAK-Emissionen im Partikulat des OM 904 LA im ETC-Test

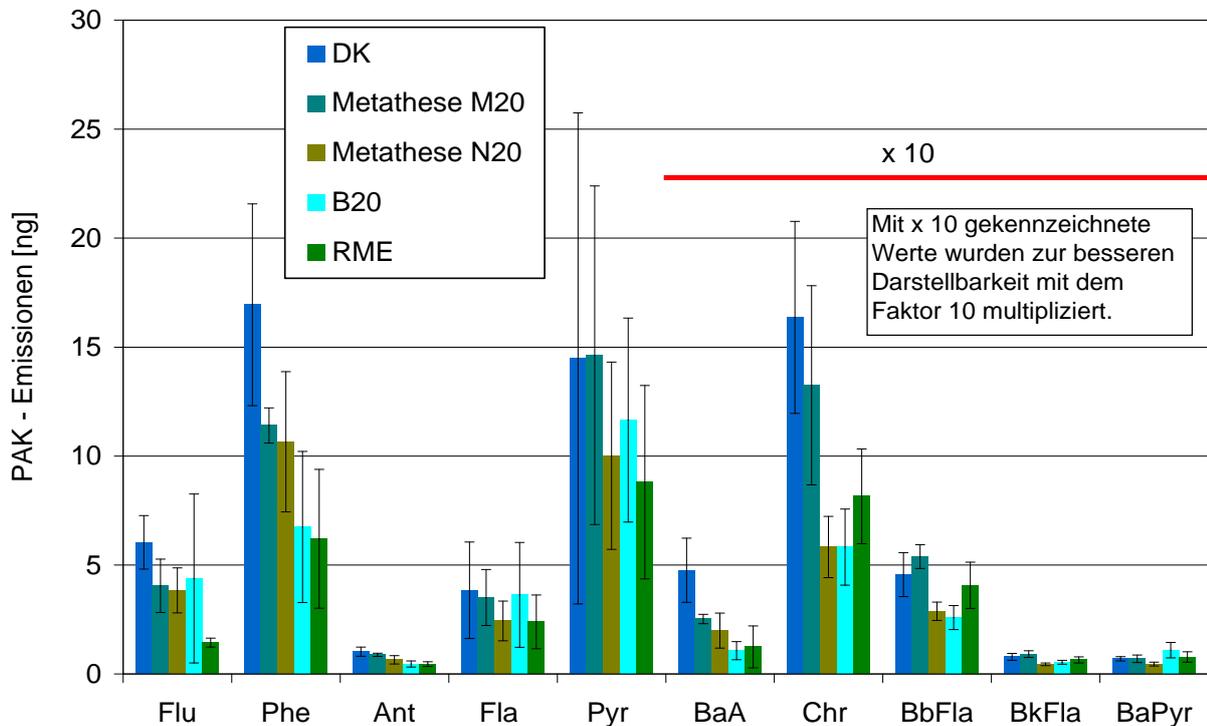


Abb. 4-34: PAK-Emissionen in den Kondensaten des OM 904 LA im ETC-Test

Zwischen den einzelnen untersuchten Blend-Kraftstoffen zeigen sich nur geringe Unterschiede, die jedoch immer in der Größenordnung der Standardabweichung liegen. Lediglich RME als Vergleichskraftstoff führt tendenziell zu geringeren PAK-Emissionen, wie in der Summendarstellung aus Partikulat und Kondensat in Abb. 4-35 zu erkennen ist.

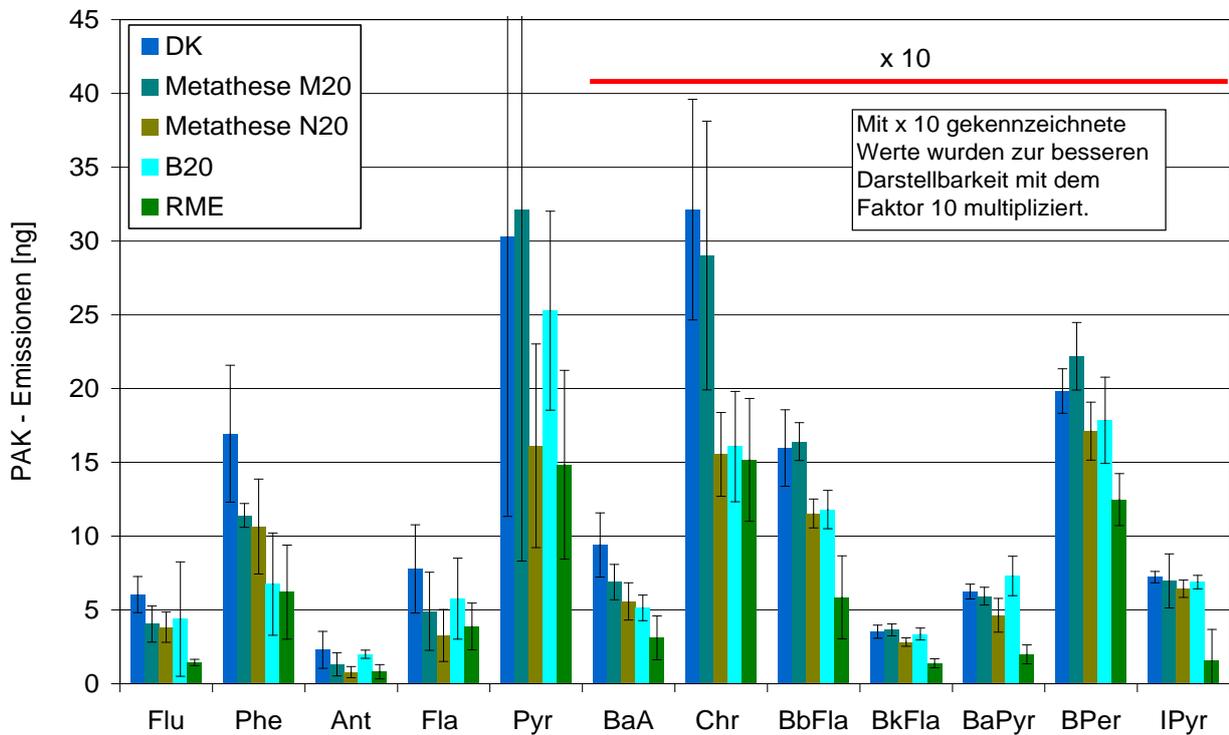


Abb. 4-35: Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des OM 904 LA im ETC-Test

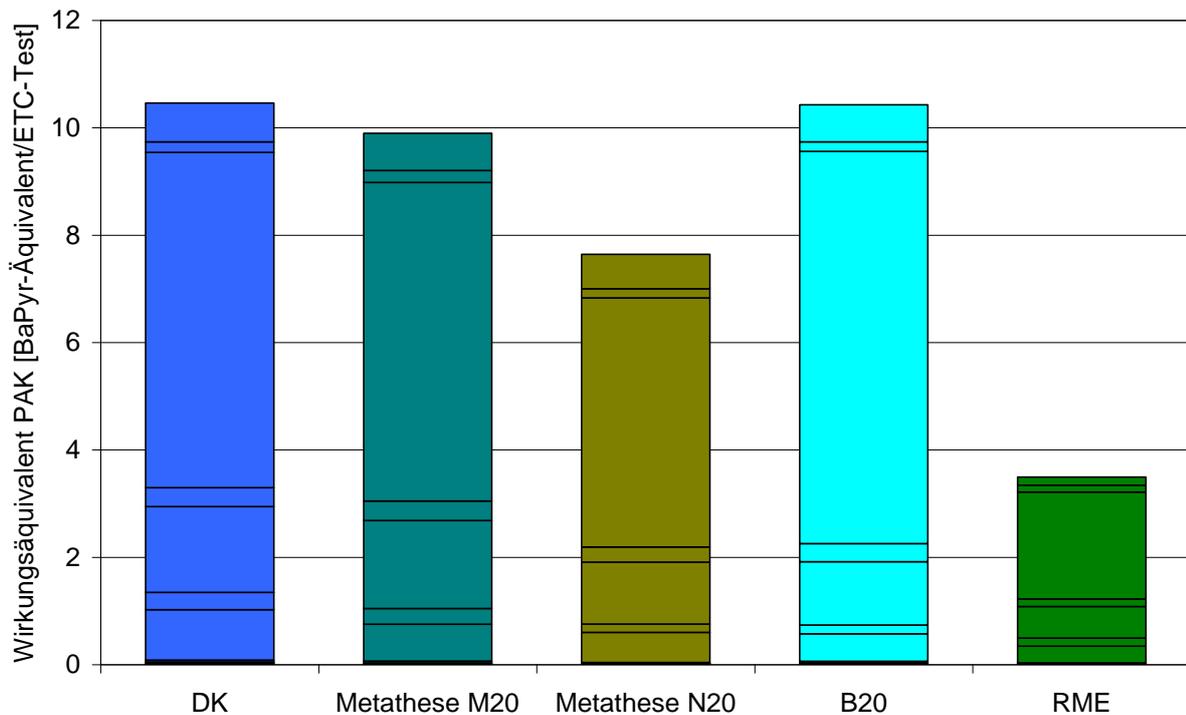


Abb. 4-36: Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des OM 904 LA im ETC-Test

Bezieht man die Ergebnisse auf das Wirkungsäquivalent des Benzo[a]pyren, so ergibt sich aus den Summen die Abb. 4-36. Hier zeigt neben dem RME auch der Metathesekraftstoffblend N20 ein verringertes Wirkpotential. Berücksichtigt man jedoch die Standardabweichungen, so lässt sich dieses Verhalten nicht sicher bestätigen. Für RME hingegen ist der Rückgang sehr deutlich und auch für fast alle der gemessenen PAK vorhanden.

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

Abb. 4-37 zeigt die Aldehydemissionen des RME und der drei Blend-Kraftstoffe bezogen auf DK, der somit dem 100%-Wert in der Abbildung entspricht. Zwischen den einzelnen Kraftstoffen zeigten sich, wie auch schon am Einzylindermotor, nur sehr geringe und nicht signifikante Unterschiede. Lediglich der Blend des durch Kreuzmetathese mit 1-Hexen erzeugten Kraftstoffs MN zeigte für einige der gemessenen Carbonyle einen Anstieg. Doch auch diese Erhöhung lag in der Größenordnung der Standardabweichung.

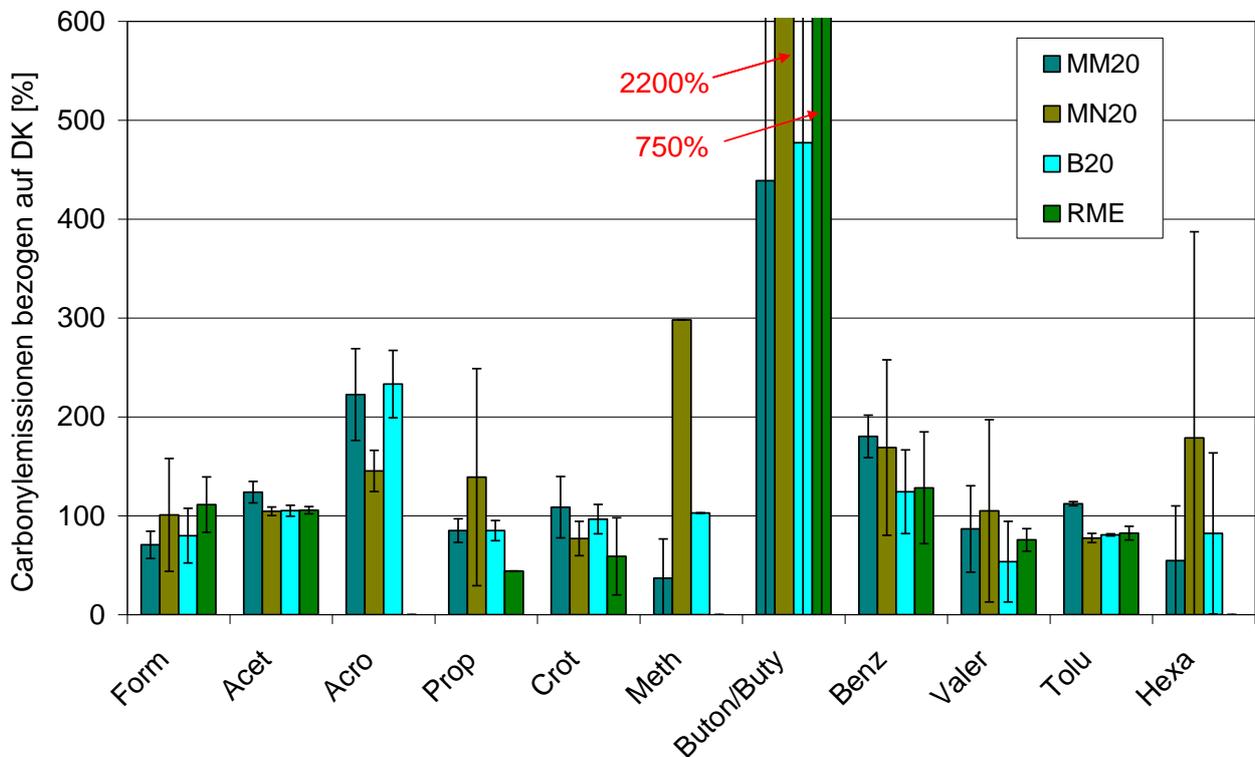


Abb. 4-37: Vergleich der Carbonylemissionen von RME und drei Blend-Kraftstoffen des OM 904 LA im ETC-Test, bezogen auf DK

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

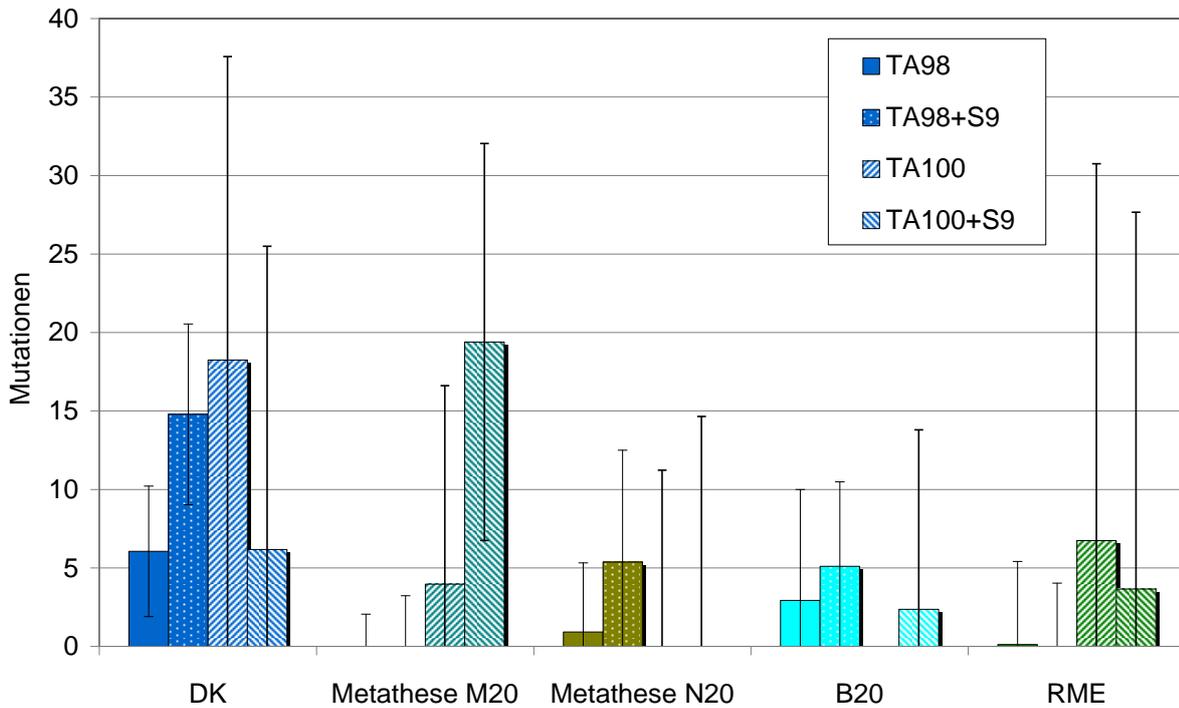


Abb. 4-38: Vergleich der Mutagenität der Partikulate von DK und RME im Vergleich zu drei Blend-Kraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

In Abb. 4-38 wird deutlich, dass im Partikulat des Abgases des Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasnachbehandlung nahezu keine mutagenen Wirkungen mehr nachweisbar sind. Nur vereinzelt finden sich noch Mutationen, die sich jedoch überwiegend nicht von null unterscheiden, da die Fehlerindikatoren die Null einschließen.

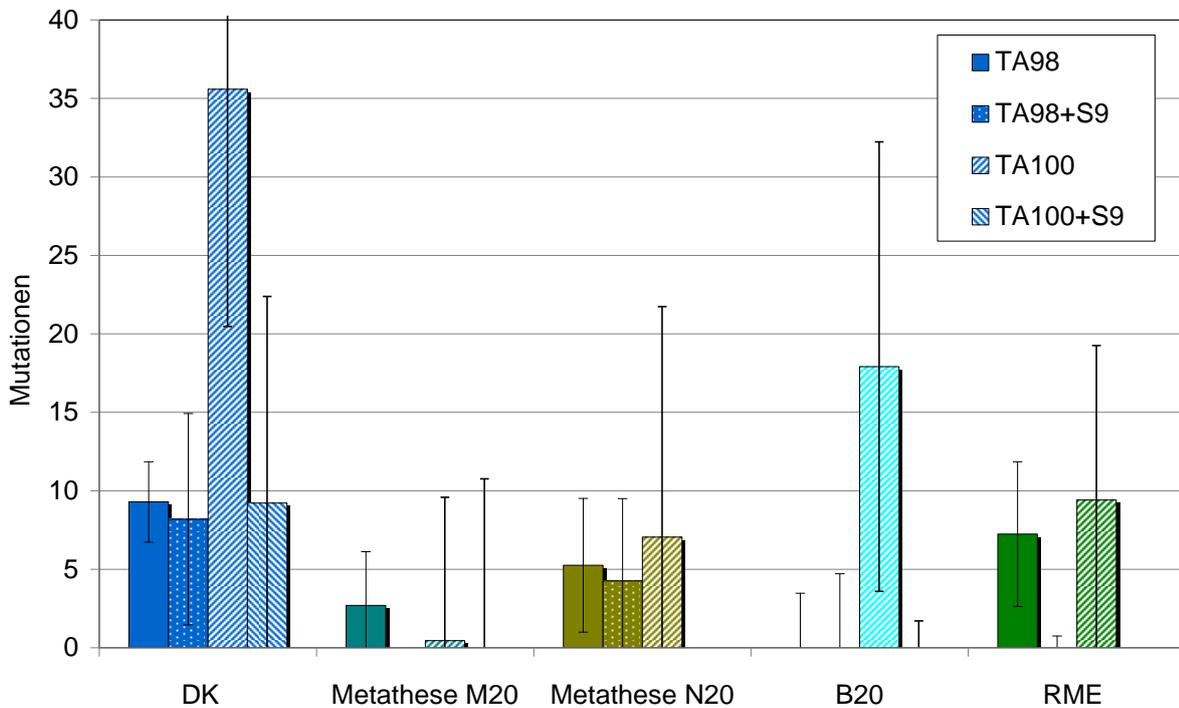


Abb. 4-39: Vergleich der Mutagenität der Kondensate von DK und RME im Vergleich zu drei Blend-Kraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test

Hier lässt sich mit dem verwendeten Motor kein Maximum der Mutagenität für den B20-Blend nachweisen. Dies könnte wie auch beim Farymann-Motor (vgl. Abb. 4-21 und Abb. 4-22) durch Weiterentwicklungen im Bereich der Kraftstofffilter und die daraus resultierende Abscheidung von Oligomeren begründet sein. Tendenziell lässt sich allenfalls bei Dieseldieselkraftstoff noch ein geringes mutagenes Potenzial erkennen. Auch die in Abb. 4-39 dargestellten Ergebnisse der Kondensate zeigen nur für DK ein geringes mutagenes Potenzial.

Die ermittelten Ergebnisse zeigen deutlich, dass für alle fünf Kraftstoffe im Abgas kaum noch ein mutagenes Potenzial nachzuweisen ist. Die Beimischung der Biokraftstoffe zum Dieseldieselkraftstoff reduziert die Mutationen pro Probe von bis zu 35 auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze in der Größenordnung von 15 bis 20. Bei diesen Werten wird der Nullpunkt von der Standardabweichung mit eingeschlossen. Hier zeigen sich also weder Vor- noch Nachteile des durch Metathese veränderten Kraftstoffs.

#### 4.4 Bestimmung des Emissions- und Brennverhaltens

Im Folgenden finden sich die Ergebnisse der Messungen am AVL-Einzylinder-Forschungsmotor des ivb. Anhand von zwei ausgesuchten Betriebspunkten wird das Emissions- und Brennverhalten exemplarisch diskutiert. Zur vollständigen Analyse kann im Anhang die komplette Auswertung eingesehen werden, jedoch zeigten die übrigen Messungen vergleichbare Trends.

In Abb. 4-40 sind die gesetzlich limitierten Emissionen und der indizierte Kraftstoffverbrauch für die Betriebspunkte drei und vier (Tabelle 3-6) dargestellt.

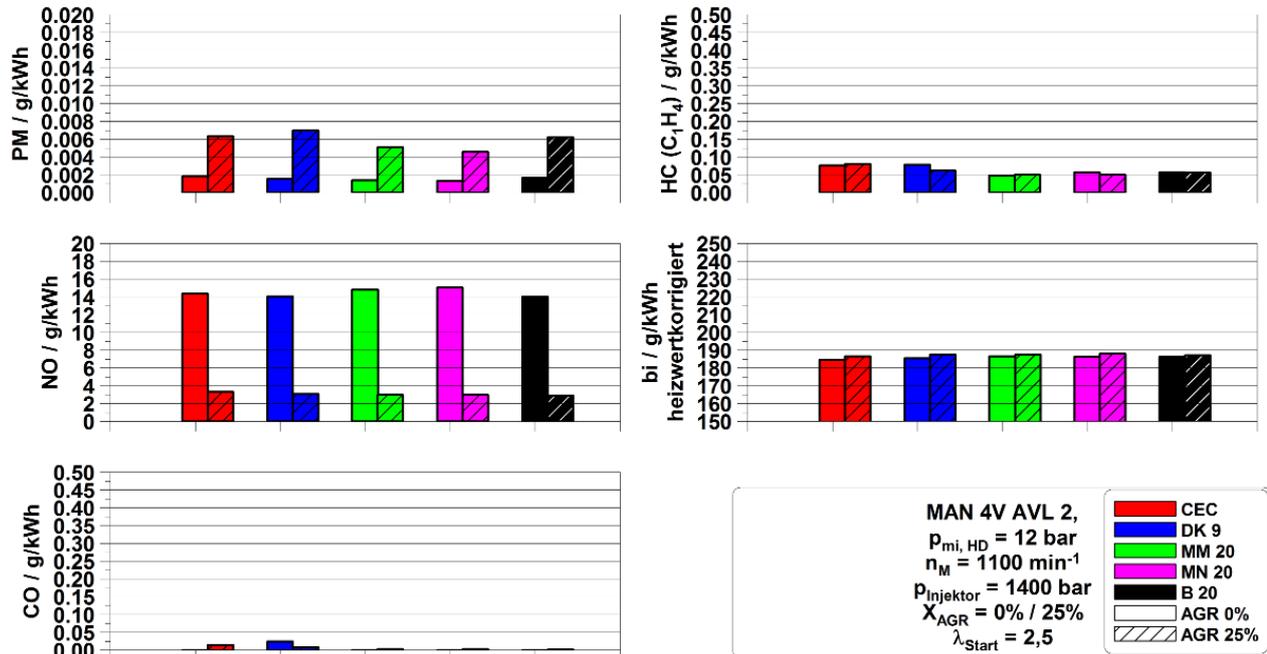


Abb. 4-40: Emissionen und Verbrauch der Betriebspunkte drei und vier (Tabelle 3-6) des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors

Analog zu den übrigen Messungen unterschieden sich die beiden Punkte lediglich darin, dass der erste Punkt stets ohne Abgasrückführung als Startpunkt angefahren wurde und der zweite Punkt mit

AGR den vorgesehenen seriennahen Betriebspunkt darstellte. Einzige Ausnahme stellte Betriebspunkt neun dar, der einem seriennahen Leerlaufpunkt nachempfunden und deshalb generell ohne AGR appliziert war.

Es kann festgestellt werden, dass das motorische Verhalten aller untersuchten Kraftstoffe sehr ähnlich ist und deshalb das Emissionsverhalten demjenigen eines konventionellen Dieselmotors entspricht.

Die Partikelemissionen waren im Betriebspunkt drei für alle Kraftstoffe sehr niedrig. Bei einer AGR-Rate von 25% im Betriebspunkt vier stiegen die Partikelemissionen erwartungsgemäß an. In beiden Punkten zeigten die Metatheseblends etwas geringere Partikelemissionen als die übrigen Kraftstoffe. Dieses Verhalten ließ sich bei allen Messpunkten beobachten.

Die Stickoxidemissionen zeigten ohne AGR nahezu keine Unterschiede, jedoch ließ sich ein leichter Anstieg für die Metatheseblends in Kombination mit Abgasrückführung feststellen.

Die Kohlenmonoxidemissionen bewegten sich für nahezu alle Betriebspunkte mit 0 bis 10 ppm an der Nachweisgrenze, da der Messbereich von 0 bis 5000 ppm ausgelegt war. Lediglich die Betriebspunkte acht und neun wiesen leicht erhöhte CO-Emissionen auf.

Das Emissionsverhalten der unverbrannten Kohlenwasserstoffe zeigte leichte Vorteile für die Kraftstoffblends mit hohem biogenem Anteil. Es lag aber ebenfalls auf einem sehr niedrigen Niveau.

Die indizierten Kraftstoffverbräuche wiesen den üblichen leichten Anstieg bei AGR-Erhöhung auf. Dieses ist auf eine verlangsamte Verbrennung infolge höherer spezifischer Wärmekapazität und geringerer Sauerstoffkonzentration der Zylinderladung zurückzuführen. Erwartungsgemäß zeigten alle Betriebspunkte leichte Verbrauchsnachteile für die Kraftstoffblends mit hohem Biogenanteil aufgrund geringerer Heizwerte der Biokomponenten. Durch eine entsprechende Heizwertkorrektur der Verbräuche zeigt sich jedoch eine Kompensation.

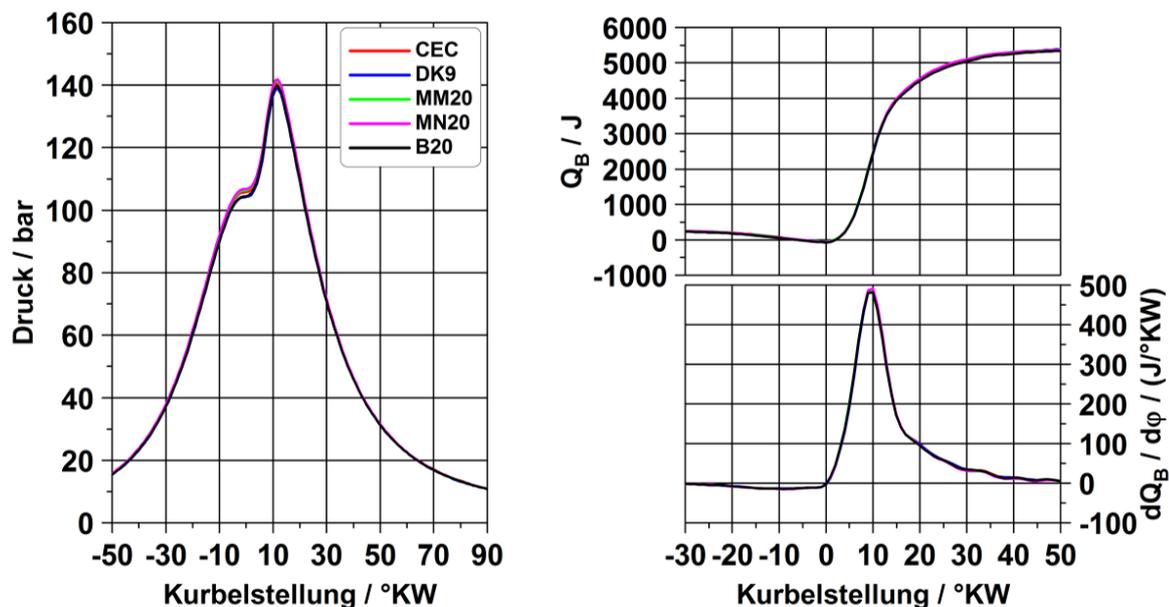


Abb. 4-41: Thermodynamische Auswertung des Betriebspunkts drei des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors

In Abb. 4-41 und Abb. 4-42 sind die thermodynamischen Auswertungen für die gerade diskutierten Betriebspunkte drei und vier dargestellt. Entsprechend den geringen Unterschieden im Emissions-

verhalten zeigten auch die thermodynamischen Analysen kaum sichtbare Abweichungen im Vergleich der verschiedenen Kraftstoffe.

Leichte Abweichungen in den Druckverläufen lassen sich durch die bei gleichem Startluftverhältnis unterschiedlichen Ladedrücke aufgrund von Abweichungen beim Mindestluftbedarf erklären. Unterschiede beim Zündverhalten sowie der Energiefreisetzung ließen sich nicht eindeutig erkennen, was auf geringe Unterschiede bezüglich Gemischbildungs-, Entflammungs- und Durchbrennverhalten bei den untersuchten Kraftstoffen schließen lässt.

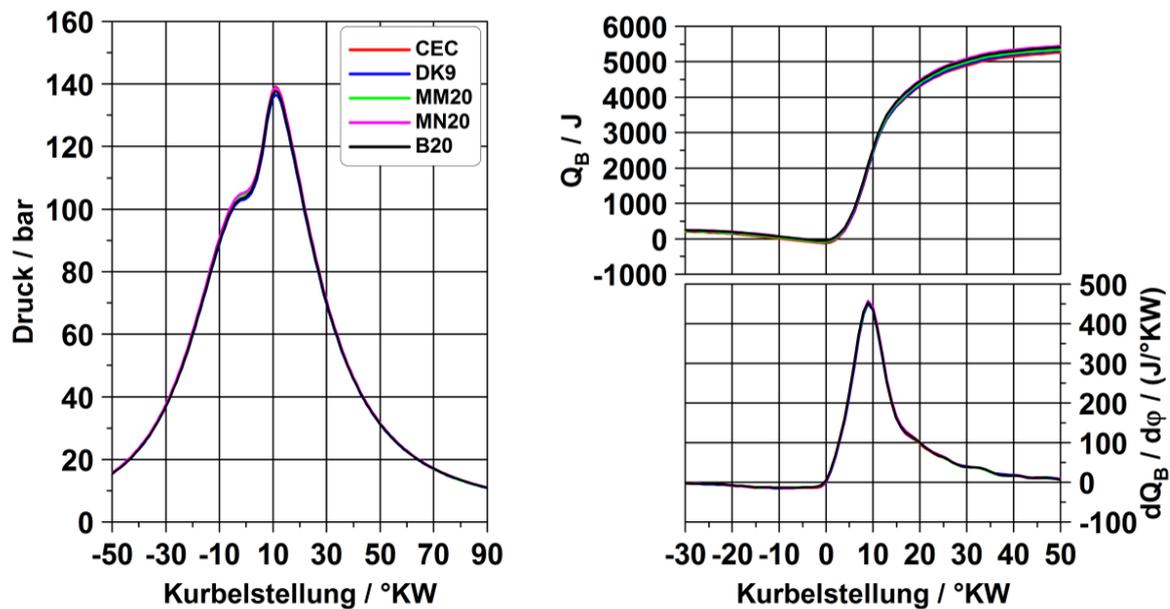


Abb. 4-42: Thermodynamische Auswertung des Betriebspunkts vier des AVL-Einzylinder-Forschungsmotors

## 5 Ausblick

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine Veränderung der Siedelage von handelsüblichen Biokraftstoffen möglich ist. Durch diese Anpassung der Kraftstoffe lässt sich der Nachteil der Ölverdünnung von Biodiesel in erheblichem Maße reduzieren. Prinzipiell sollte es möglich sein dieses Verfahren großtechnisch umzusetzen. Viele Beispiele haben bereits gezeigt, dass Metathese nicht nur technisch umgesetzt werden kann, sondern auch wirtschaftlich attraktive Verfahren und Produkte erlaubt (z.B. SHOP-Prozess, Trioolefin-Prozess, u.v.a.m.). Eine Firma, die Metathese kommerziell nutzt und damit unter anderem auch Biokraftstoffe herstellen will ist Elevance Renewable Sciences, Bolingbrook, Ill., USA.

Auswirkungen auf die Abgaszusammensetzung lassen sich bei den bisher verwendeten Blends mit 20% Metathesekraftstoff nicht erkennen, was jedoch für höhere Beimischmengen durchaus der Fall sein könnte. Geht man davon aus, dass nur 50% des Metathesekraftstoffs im Motoröl verbleiben, so wäre eine Erhöhung des regenerativen Anteils im Kraftstoff denkbar, ohne dass die Ölwechselintervalle verlängert werden müssten. Um detaillierte Aussagen zu diesem Punkt treffen zu können wären jedoch weitere Untersuchungen des Zusammenspiels von Kraftstoff und Motoröl erforderlich.

Einen weiteren Ansatzpunkt bietet die gewählte Ausgangskomponente der Metathesereaktion. Nach der aktuellen Erneuerbare-Energien-Richtlinie müssen Biokraftstoffe ab 2017 eine Treibhausgas-minderung von mindestens 50% erreichen um für den Markt zugelassen zu werden. Biodiesel mit seinem aktuellen Entwicklungsstand erreicht jedoch nur eine Reduktion von 38% (Default-Wert der Richtlinie 2009/28/EG). Daher könnte es zukünftig denkbar sein, mit der Metathesereaktion nicht am schon umgeesterten Biodiesel sondern direkt am Rapsöl anzusetzen. Auf diese Weise lässt sich unter Umständen eine Möglichkeit entwickeln das Rapsöl weiterhin für den Kraftstoffmarkt zugänglich zu machen und zudem noch die Vorteile eines individuell einstellbaren Siedeverlaufs des Kraftstoffs zu nutzen.

## Literaturverzeichnis

- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 782 - 786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 31, 347 - 363
- Bachler, C., Schober, S., Mittelbac M. (2010). Simulated Distillation for Biofuel Analysis. *Energy Fuels*, 24, 2086-2090
- Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q. (2004). Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129, 89 - 98
- BAMS - Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2006). Technische Regeln für Gefahrstoffe 900 - Arbeitsplatzgrenzwerte.
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). *Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, 888 Seiten, ISBN 3-528-13933-1
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. *Mutat. Res.* 135, 1-9
- BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz, BT-Drs 16/2709
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel exhaust particles; in *Health Effects of Diesel Engine Emissions*. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- BS ISO 16183:2002, (2002). Heavy-duty engines - Measurement of gaseous emission from raw exhaust gas and of particulate emission using partial flow dilution systems under transient test conditions
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat Res* 415, 13-23
- Bünger, J., Müller, M.M., Krahl, J., Baum, K., Weigel, A., Hallier, E., Schulz, T.G. (2000). Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15(5):391-39

- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 56, 100–115
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat. Res.* 88, 255–272
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen* 5, 609 - 631
- Dekati Ltd. (2002). ELPI - User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: Dieselmotoremissionen. Wiley-VCH, Weinheim 1987
- DIN EN ISO 175 (2010). Kunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN ISO 2719 (2002). Bestimmung des Flammpunktes - Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel
- DIN EN ISO 527-2 (2010). Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- DIN EN 590:2009+A1:2010 (2010). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren
- EG 2005/55 (2005). Richtlinie 2005/55/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. September 2005 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Flüssiggas oder Erdgas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen
- EG 2009/28 (2009). RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG
- EG 582/2011 (2011). VERORDNUNG (EU) Nr. 582/2011 DER KOMMISSION vom 25. Mai 2011 zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und zur Änderung der Anhänge I und III der Richtlinie 2007/46/EG des Europäischen Parlaments und des Rates

- EG 595/2009 (2009). Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und der Richtlinie 2007/46/EG sowie zur Aufhebung der Richtlinien 80/1269/EWG, 2005/55/EG und 2005/78/EG
- Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. *Energy and Fuels* 20(1):376-382
- Fuhrhop, J.-H., Li, G. (2003). *Organic Synthesis, Concepts and Methods*, VCH, Weinheim
- Gekas, I., Gabrielsson, P., Johansen, K., Nyengaard, L., Lund, T. (2002). Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. SAE Technical Paper Series 2002-01-0289
- GESTIS-Stoffdatenbank (2011). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (zitiert am 12.04.2011)
- Hackbarth, E.-M., Merhof, W. (1998). *Verbrennungsmotoren – Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas*. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 137 Seiten, ISBN 3-528-07431-0
- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions; in: *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*; hrsg. v. Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton L.D.; Plenum Press, New York, 382 - 418
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Transactions of the ASAE* 44(2):179-191
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE Technical Paper Series 2003-01-3199
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. SAE Technical Paper Series 2008-01-2508

- Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Munack, A., Bünger, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 7-TA-VDB, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schmidt, L., und Munack, A. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 550\_2009\_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krewski, D., Leroux, B.G., Creason, J., Claxton, L. (1992). Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutat Res.* 1992 276:33-59.
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198–223
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. *Environ. Health Perspect* 47, 141-152
- Matsushima, T., Sawamura, M., Hara, K., Sugimura, T. (1976). A safe substitute for polychlorinated biphenyls as an inducer of metabolic activation system; in: *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*; hrsg. v. Serres FJ, Fouts JR, Bend JR, Philpot RM; Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 85-88
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, J., Kawai, A. (1986). Mutagenicity of diesel exhaust and related chemicals, in: *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*. Elsevier Science Publishing, New York, 103-118
- Miao, X., Malacea, R., Fischmeister, C., Bruneau, C., Dixneuf, P.H. (2011). Ruthenium–alkylidene catalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylonitrile and methyl acrylate: a key step toward long-chain bifunctional and amino acid compounds, *Green Chem.*, 13, 2911-2919
- Mollenhauer, K. (2002). *Handbuch Dieselmotoren*. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, 1069 Seiten, ISBN 3-540-41239-5
- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. *Mutat Res.* 2000 455:29-60
- Ngo, H., Jones, K., Foglia, T. (2006). Metathesis of Unsaturated Fatty Acids: Synthesis of Long-Chain Unsaturated- $\alpha$ -, $\omega$ -Dicarboxylic Acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **83**, 629-634
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, 59, 289 – 298

- Ohe, T. (1984). Mutagenicity of photochemical reaction products of polycyclic aromatic hydrocarbons with nitrite. *Sci. Total. Environ.* 39, 161–175
- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. *J Appl Toxicol* 1, 54 - 60
- Rannug, U., Sundvall, A., Westerholm, R., Alsberg, T., Stenberg, U. (1983). Some aspects of mutagenicity testing of the particulate phase and the gas phase of diluted and undiluted automobile exhaust. *Environ. Sci. Res.* 27, 3–16
- Rosenkranz, H.S., Mermelstein, R. (1983). Mutagenicity and genotoxicity of nitroarenes. All nitro-containing chemicals were not created equal. *Mutat. Res.* 114, 217–267
- Savela, K., Pohjola, S., Lappi, M., Rantanen, L. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7<sup>th</sup> ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163 - 177
- Schröder, O., Baum, K., Hackbarth, U., Krahl, J., Prieger, K., Schütt, C. (1998). Einfluss von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Fachtagung Biodiesel - Optimierungspotentiale und Umwelteffekte. Braunschweig, S. 147-154
- Shirnamé-Moré, L. (1995). Genotoxicity of diesel emissions; Part I: Mutagenicity and other genetic effects; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 223 - 242
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Skaanderup, P.R., Jensen, T. (2008). Synthesis of the Macrocyclic Core of (-)-Pladienolide B, *Org. Lett.*, 10 (13), 2821-2824
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation, Braunschweig
- Stump, F., Bradow, R., Ray, W., Dropkin, D., Zwedinger, R., Sigsby, J., Snow, R. (1982). Trapping gaseous hydrocarbons for mutagenic testing. Paper No. 820776; Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA

- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2008). Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Abschlussbericht, OTTO-VON-GUERICKEUNIVERSITÄT, Institut für Mobile Systeme - Lehrstuhl Kolbenmaschinen, Magdeburg
- UFOP (2010). Biodiesel 2009/2010 Sachstandsbericht und Perspektive – Auszug aus dem UFOP-Jahresbericht, UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN E. V., Berlin
- Umweltbundesamt (2003). Bericht der Bundesrepublik Deutschland nach Art. 6 der Richtlinie 2001/81/EG (NEC-Richtlinie) über die Emissionen von SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> und NMVOC sowie die Maßnahmen zur Einhaltung der NECs. [www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftreinhaltestrategien/NECAnhang1.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftreinhaltestrategien/NECAnhang1.pdf) [zitiert am 10.04.2011]
- Umweltbundesamt (2010). Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen. 1990 - 2008 (Fassung zur EU-Submission 15.01.2010)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004). Auto Jahresbericht 2004. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 10.04.2011)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2010). Jahresbericht 2010. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 10.04.2011)
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, 1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren/Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin.
- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Process Mass Spectrometer Model AIRSENSE.net. [www.vandf.com](http://www.vandf.com) (zitiert am 25.01.2011)
- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Technische Beschreibung AIRSENS.net, Version 08/07, Absam
- Wang, Y.Y., Rappaport, S.M., Sawyer, R.F., Talcott, R.E., Wei, E.T. (1978). Direct-acting mutagens in automobile exhaust. *Cancer Lett* 5, 39 - 47
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). Verbrennung - physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, 326 Seiten, ISBN 3-540-42128-9
- Welschhof, G. (1981). Der Ackerschlepper - Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407. S. 11-17

## 6 Anhang

### 6.1 Kraftstoffanalysen

Die Analyse des im Projekt verwendeten RME wurde beim Bezug des Kraftstoffs im Mai 2009 vorgenommen. Damit ist sie für einige Werte, zum Beispiel Oxidationsstabilität, nicht für den gesamten Zeitraum des Einsatzes des Kraftstoffs zutreffend. Vier Monate nach Abschluss der letzten Messungen wurde die Oxidationsstabilität erneut untersucht. Dieser Messwert, der ebenfalls in der Tabelle aufgeführt ist, liegt deutlich unterhalb der Normvorgabe.

Bei der Erstellung der Kraftstoffmischungen zeigte sich jedoch zu keinem Zeitpunkt im Projekt eine Ausbildung von Trübungen oder Sedimenten aufgrund einer Oligomerbildung durch Kraftstoffalterung.

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		RME
Analyse vom Mai 2009					
			Min.	Max	
Estergehalt	DIN EN 14103	Gew. %	96,5		98,0
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	875	900	883,4
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	4,430
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		170
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/-20	-16
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0	< 10
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	Gew. %		0,3	< 0,30
Cetanzahl	IP 498		51		> 51
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %		0,02	< 0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500	203
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	1
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad		1	1
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	h	6		> 8
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5	0,11
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120	114
Gehalt an Linolensäuremethyle.	DIN EN 14103	Gew. %		12	10,4
Methanolgehalt	DIN EN 14110	Gew. %		0,20	0,02
Freies Glycerin	DIN EN 14105	Gew. %		0,02	< 0,005
Monoglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,80	0,59
Diglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,14
Triglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,07
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	Gew. %		0,25	0,18
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		10	< 1
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1
Gehalt an Fettsäuremethylester $\geq$ 4 Doppelbindungen		%		1	< 1
Oxidationsstabilität 05/2012	DIN EN 15751	h	6		< 0,5

Tabelle 6-1: Analyse des Rapsölmethylesters

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

Tabelle 6-2: Fettsäurespektrum des verwendeten RME

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		DK
			Min.	Max	
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	49	-	53,4
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	834,3
Polycycl. Aromatische KW	DIN EN 12916/IP 391	% (m/m)	-	11	4,6
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	50	3
Flammpunkt	DIN EN ISO 22719	°C	> 55	-	92
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	<0,01
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	<0,001
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200	23
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1	1A
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	< 1
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460	235
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	3,126
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20	-17
Destillationsverlauf					
95% Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360	347,7
FSME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	%(V/V)	-	5	bestanden
Wasserstoff	(ASTM D 3343)	%			13,72
Kohlenstoff	(ASTM D-3343)	%			86,28
Heizwert	(ASTM D 3338)	MJ/kg			43,226
Cloudpoint	EN 23015	°C			-15
Neutralisationszahl	(ASTM D 974)	mg KOH/g			< 0,02
Monoaromaten	(IP 391)	% (m/m)			15,4
Diaromaten	(IP 391)	% (m/m)			4,6
Tri+weitere	(IP 391)	% (m/m)			< 0,1
Polyaromaten*,**		% (m/m)			4,6
Gesamtaromaten	(IP 391)	% (m/m)			20

Tabelle 6-3: Analyse des Referenzdieselmotorkraftstoffs des vTI

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

Tabelle 6-4: Analyse des Metathesekraftstoffblends MM20 (Fa. ASG)

Prüfparameter	Methode	Einheit	Grenzwerte DIN EN 14214:10-04		Prüfergebnis
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	96,5	-	45,5
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	860	900	881,0
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	5,268
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	101	-	118,0
CFPP	DIN EN 116	°C	-	**	-8
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10,0	1,9
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN 10370	% (m/m)	-	0,3	0,46
Cetanzahl	DIN EN 15195	---	51,0	-	59,1
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	% (m/m)	-	0,02	< 0,01
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	500	1079
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24	< 1
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	Korr. Grad	1		1
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	h	6,0	-	< 0,5
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g	-	0,5	0,493
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g	-	120	59
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	-	12,0	1,7
Methanolgehalt	DIN EN 14110	% (m/m)	-	0,20	< 0,01
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	% (m/m)	-	0,020	< 0,01
Monoglycerid-Gehalt		% (m/m)	-	0,80	0,32
Diglycerid-Gehalt		% (m/m)	-	0,20	0,06
Triglycerid-Gehalt		% (m/m)	-	0,20	0,05
Gehalt an Gesamtglycerin		% (m/m)	-	0,25	0,10
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg	-	4,0	< 0,05
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14108/109	mg/kg	-	5,0	< 0,05
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	mg/kg	-	5,0	< 0,05
Rutheniumgehalt	ICP-OES	mg/kg	-	-	6

Tabelle 6-5: Analyse einer Selbstmetathese-Probe von Biodiesel (0,05 mol% Umicore M5<sub>1</sub>) in Anlehnung an DIN 14214 (Fa. ASG)