
Abschlussbericht zum Projektvorhaben



Kristin Götz¹, Stefan Zickmann², Barbara Fey³, Jürgen Büniger⁴, Wolfgang Stapf⁵, Zhu Fan¹, Thomas Garbe⁶, Axel Munack³, Jürgen Krahl¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

² Automobil-Prüftechnik Landau

³ Thünen-Institut für Agrartechnologie

⁴ Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik

⁵ Continental

⁶ Volkswagen AG

„Investition in Ihre Zukunft“



Das Vorhaben
wird von der Europäischen Union aus dem
Europäischen Fonds für regionale Entwicklung
und vom Freistaat Bayern kofinanziert.



DAIMLER



Abschlussbericht zum Projektvorhaben



Förderkennzeichen:

TEU01EU-62989

Projektlaufzeit:

08.04.2013 bis 07.07.2015

PROJEKTLEITUNG:

Prof. Dr. Jürgen Krahl
Hochschule für angewandte Wissenschaften
Technologietransferzentrum Automotive
der Hochschule Coburg (TAC)
Friedrich-Streib-Str. 2
96450 Coburg
Tel.: +49 9561 317 127
Fax: +49 9561 314 316

PROJEKTPARTNER 1:

Jürgen Bernath
ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trentiner Ring 30
D-86356 Neusäss
Tel.: +49 821 450 423 11
Fax: +49 821 486 25 19

PROJEKTPARTNER 2:

Ralf Wank
Autohaus Heinrich-G. Bender GmbH & Co.
KG
Rosenauer Straße 113
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 865 150
Fax: +49 9561 513 861 50

PROJEKTPARTNER 3:

Axel Graf Buelow
Bundesverband Freier Tankstellen e.V.
Georgenstraße 23
D-10117 Berlin
Tel.: +49 228 910290
Fax.: +49 228 9102929

PROJEKTPARTNER 4:

Wolfgang Stapf
Continental
POB 100943
D-93009 Regensburg
Tel.: +49 941 790 92001
Fax: +49 941 790 9992001

PROJEKTPARTNER 5:

Stefan Schreiner
Coburger Entsorgungs- und Baubetriebe
Bamberger Str. 2-6
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 749 5320
Fax.: +49 9561 749 5832

PROJEKTPARTNER 6:

Petra Sorsche
Daimler AG
D-70546 Stuttgart
Tel.: +49 711 17 55730
Fax: +49 711 17 59756

PROJEKTPARTNER 7:

Dr. Martin Müller
ERC Additiv GmbH
Bäckerstraße 13
D-21244 Buchholz i.d.N.
Tel.: +49 4181 216 530
Fax: +49 4181 216 599

PROJEKTPARTNER 8:

Harald Schlotter
Erik Walther GmbH & Co. KG
Hafenstraße 2
D-97424 Schweinfurt
Tel.: +49 9721 6587 0
Fax: +49 9721 6587 65

PROJEKTPARTNER 9:

Peter Fischer
HUK Coburg
Bahnhofsplatz 1
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 96 45100
Fax: +49 9561 96 45109

PROJEKTPARTNER 10:

Robert Welsch
Lasco Umformtechnik GmbH
Hahnweg 139
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 642 202

PROJEKTPARTNER 11:

Johannes Lehken
Neste (Suisse) S. A.
Chemin des Coquelicots 16
1214 Vernier-Geneva
Schweiz
Tel.: +41 79 391 8657

PROJEKTPARTNER 12:

Omnibusverkehr Franken GmbH
Bamberger Str. 2-6
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 749-2484
Fax.: +49 9561 749-2499

PROJEKTPARTNER 13:

Prof. Dr. Jürgen Bünger
Steinbeis Transferzentrum Biokraftstoffe
und Umweltmesstechnik (STZ)
Draesekestraße 10
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 36869
Fax: +49 9561 319654

PROJEKTPARTNER 14:

Raimund Angermüller
Städtische Werke Überlandwerke Coburg
GmbH
Bamberger Str. 2-6
D-96450 Coburg
Tel.: +49 9561 865 111
Fax: +49 9561 513 861 50

PROJEKTPARTNER 15:

Michael Lendl
TECOSOL GmbH
Jahnstraße 2
D-97199 Ochsenfurt
Tel.: +49 9331 9815 33
Fax: +49 9331 98155 50

PROJEKTPARTNER 16:

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack
Thünen-Institut für Agrartechnologie (TI)
Bundesallee 50
D-96450 Braunschweig
Tel.: +49 531 596 4201
Fax: +49 531 596 4299

PROJEKTPARTNER 17:

Dieter Bockey
Union zur Förderung von Oel- und Protein-
pflanzen e.V. (UFOP)
Claire-Waldoff-Str. 7
D-10117 Berlin
Tel.: +49 30 31904 486
Fax: +49 30 31904 485

PROJEKTPARTNER 18:

Dr. Thomas Garbe
Volkswagen AG
Brieffach 1769
D-38436 Wolfsburg
Tel.: +49 9561 865 111
Fax: +49 9561 513 861 50

Förderung:

Dieses Projekt wird von der Europäischen
Union aus dem Europäischen Fonds für re-
gionale Entwicklung und vom Bayerischen
Staatsministerium für Umwelt und Ver-
braucherschutz kofinanziert

Kurzzusammenfassung

Die Erfahrung bei der Einführung von Biokraftstoffen lehrt, dass von Anfang an die Automobilhersteller, deren Zulieferer, die Kraftstofflieferanten, die Wissenschaft, die Landwirtschaft und die Anwender sowie die politischen Entscheidungsträger eingebunden sein müssen. Darüber hinaus kommt der Kommunikationsstrategie eine herausragend wichtige Bedeutung zu.

Die Markteinführung von Biodiesel Mitte der neunziger Jahre und unlängst die von E10 haben die Notwendigkeit eines großen interdisziplinären und ganzheitlichen Ansatzes unter Beweis gestellt.

Daher erschien es von Anfang an zielführend, 19 unterschiedliche Partner, die zusammen ein interdisziplinäres Team bilden, in die Entwicklung und die in die Erprobung eines neuen Kraftstoffs einzubinden.

Das Konsortium konnte dabei auf die Erfahrung aus dem Projekt *Diesel regenerativ* aufbauen, das von der Europäischen Union aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung und vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit kofinanziert wurde und einen erfolgreichen Abschluss fand. *Diesel regenerativ* bestand aus reinem HVO mit Biodieselbeimischung von zwei bzw. sieben Prozent. Er zeigte positive Eigenschaften, aber erfüllte aufgrund seiner zu geringen Dichte die Dieselmotornorm DIN EN 590 nicht. Hier sollte Abhilfe geschaffen werden.

Die Wahl fiel auf einen Kraftstoff, der zu sieben Prozent aus Altspeiseölmethylester, zu 26 % aus HVO sowie aus einem qualitativ hochwertig additivierten Dieselmotorkraftstoff besteht und im Dichtebereich für Dieselmotorkraftstoffe liegt. Diese neue Kraftstoffformulierung erhielt den Namen *Diesel R33* und erfüllt die DIN EN 590 und die 10. BImSchV. Der Begriff *Diesel R33* drückt den Regenerativitätsgrad von 33 Prozent aus.

Maßgebende Entwicklungsziele waren die Normkonformität und die Ermöglichung nachhaltiger Mobilität bei uneingeschränkter technischer Kompatibilität. Mit Blick auf die Nachhaltigkeit wurde Biodiesel in Form von Altspeiseölmethylester verwendet. Dieser wurde überwiegend aus gebrauchtem Speiseöl hergestellt, das in der Region Coburg eingesammelt wurde. Das HVO wurde aus Rapsöl und nachhaltigem Palmöl produziert.

Von wesentlicher Bedeutung war die Berechnung des Klimagaseffekts von *Diesel R33*. Eigens für dieses Ziel wurde die Internationale Energieagentur Bioenergy (Task 39) über eine wissenschaftlich auf diesem Sektor ausgewiesene Person in das Vorhaben eingebunden.

Das technische Ziel bestand in der Eignungsprüfung von *Diesel R33*. Dafür wurde der neue Kraftstoff in Coburg in einem Flottenversuch getestet. Die Flotte bestand aus rund 280 Fahrzeugen (Lkw, Pkw, Busse und mobile Arbeitsmaschinen) der Abgasklassen Euro 0 bis Euro 6. Neben der Eignungsprüfung für den gesamten deutschen Fahrzeugbestand war auch die Abgasuntersuchung ein sehr wichtiges Projektziel.

Fast alle neuen Diesel-Pkw sind heute mit Dieselpartikelfiltern (DPF) ausgestattet. Bei deren Einführung zur Mitte der letzten Dekade erhob sich das technische Problem, den DPF gelegentlich reinigen zu müssen. Technisch gelingt das über die sogenannte Kraftstoffnacheinspritzung in den DPF. Der Nutzer merkt gewöhnlich nicht, wann sein Fahrzeug den DPF regeneriert. Die Nacheinspritzung hat jedoch zur Folge, dass Kraftstoff unerwünschterweise über

die Kolbenwände ins Motoröl gelangt. Reiner Dieselkraftstoff kann aus dem Motoröl aufgrund der hohen Temperaturen und der geringen Siedelage (170 – 380 °C) zu großen Teilen destillieren. Biodiesel hingegen besitzt einen Siedebereich zwischen 320 °C bis 360 °C und verbleibt aus diesem Grund im Motoröl, wo er zu erheblichen Schäden führt. Aus diesem Grund liegt die heute erlaubte Biodieselbeimischung in Dieselkraftstoff bei maximal sieben Prozent. *Diesel R33* konnte daher auch nur bis zu sieben Prozent Biodiesel enthalten, um noch normgerecht zu sein. Da sich der HVO-Anteil wie Dieselkraftstoff im Motoröl verhält und dieses zu großen Teilen wieder verlässt, bestand ein wissenschaftliches Ziel in der Untersuchung des Einflusses von *Diesel R33* auf die Ölalterung.

An den hohen HVO-Anteil knüpfte sich das mögliche Potenzial von *Diesel R33*, als emissionsarmer Innenstadtkraftstoff und damit als Kraftstoff mit verlängertem Ölwechselintervall geeignet zu sein. Dieses zu untersuchen war ebenfalls ein Projektziel.

An der Walther Tankstelle in Coburg wurden vom 01.08.2013 bis zum 04.03.2015 insgesamt 214.100 Liter *Diesel R33* verkauft. Zusätzlich versorgte die SÜC Betriebstankstelle in Coburg die eigene Flotte mit 1.685.408 Litern *Diesel R33*. In Summe wurden 1.899.508 Liter *Diesel R33* verbraucht, ohne dass es zu Schäden kam.

Um die Technologiebrücke zu zukünftigen Kraftstoffen zu beschreiten, die nicht der so genannten Teller-Trog-Tank-Diskussion unterliegen, wurde ein Fahrzeug der *Diesel R33*-Versuchsflotte mit einem HVO-Äquivalent aus hydriertem Algenöl betrieben. Ein weiteres Fahrzeug wurde mit *Diesel R33* getestet, bei dem der HVO-Anteil aus hydriertem Hefeöl bestand. *Diesel R33* stellt somit kein Einzelprodukt dar, sondern ist eine Produktfamilie, die offen für unterschiedliche Kraftstoffprovenienzen ist.

Im Flottentest wurden fünf Fahrzeuge auf ihre Emissionen geprüft. An je einem Euro 3-, Euro 5- und Euro 6-Pkw wurden zusätzlich die nicht limitierten Emissionen und die Mutagenität des Abgases untersucht. Bei allen Tests wurde *Diesel R33* mit fossilem Dieselkraftstoff verglichen. Diese Vergleichsmessungen erfolgten jeweils zu Projektbeginn und wurden alle zum Projektende erneut durchgeführt, um zu überprüfen, ob *Diesel R33* überproportional zur Alterung der Fahrzeuge beiträgt.

Diesel R33 wurde in allen Fahrzeugen störungsfrei eingesetzt. Der hohe Biogenitätsgehalt stellt kein Problem dar. Ein durch *Diesel R33* hervorgerufener Alterungseffekt war nicht zu beobachten.

Auch die Fahrzeuge im Betrieb mit *Diesel R33* auf Alge- bzw. Hefeölbasis zeigten keine Auffälligkeiten.

Im Ergebnis ist Folgendes festzustellen:

Diesel R33 führt zu

- einer Treibhausgasminderung von ca. 17 %,
- einer Reduzierung der limitierten gasförmigen Abgaskomponenten,
- aber einem leichten Anstieg der Stickoxidemissionen – allerdings ohne Grenzwertüberschreitung,

- einer deutlichen Aldehydminderung von bis zu 60 %,
- einer Minderung der PAK-Emissionen und
- einer deutlichen Reduzierung der Mutagenität bei älteren Fahrzeugkonzepten (Euro 3).

Die Motorölanalysen zeigten weder Vor- noch Nachteile für *Diesel R33* im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenbeschreibung	27
2. Kraftstoffkomponenten.....	30
2.1. Dieseldieselkraftstoff.....	30
2.2. Hydriertes Pflanzenöl	30
2.3. Biodiesel	31
2.4. Additive	31
3. Quotenhandel.....	33
4. Treibhausgasbilanzierung.....	34
4.1. Verwendetes Modell	34
4.2. Dieseldieselkraftstoff.....	36
4.3. Altspeiseölmethylester.....	37
4.4. Hydriertes Pflanzenöl	38
4.5. Diesel R33	39
5. Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden.....	41
5.1. Prüfung der Materialkompatibilität	41
5.2. Bekundung der Einspritzsysteme	41
5.3. Untersuchung von Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchungen	42
5.3.1. Versuchsaufbau	42
5.3.2. Gelpermeations-Chromatographie (GPC)	43
5.4. Ablagerungsuntersuchungen in Kraftstoff- und Ölfiltern	44
5.5. Motorölanalysen	46
5.5.1. Bestimmung des Kraftstoffgehaltes in Motoröl.....	49
5.5.2. Bestimmung von Viskosität und Dichte	50
5.5.3. Bestimmung des Metallgehalts.....	50
5.5.4. Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF)	51
5.6. Abgaskomponenten	53
5.6.1. Limitierte Abgaskomponenten.....	53
5.6.2. Nicht limitierte Abgaskomponenten.....	54
5.6.3. Bestimmung der Aldehyde	55
5.6.4. Bestimmung der PAK.....	58
5.6.4.1. Probenahme	58
5.6.4.2. Extraktion und Probenvorbereitung.....	58
5.6.4.3. Extraktion und Probenvorbereitung der Filterproben	58

5.6.4.4.	Extraktion und Probenvorbereitung der PU-Schäume.....	59
5.6.4.5.	HPLC-Messungen.....	59
5.6.5.	Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung.....	62
5.6.6.	Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion.....	64
5.6.6.1.	Probenahmesystem für Mutagenitätsuntersuchungen.....	64
5.6.6.2.	Extraktion der filtergesammelten Partikel und Aufarbeitung der Kondensate	66
5.6.6.3.	Mutagenität (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test)	66
5.6.6.4.	Akzeptanzkriterien und statistische Analyse.....	67
6.	Ergebnisse und Diskussion aus den angewandten wissenschaftlichen und technischen Methoden	68
6.1.	Prüfung der Materialkompatibilität	68
6.2.	Bekundung der Einspritzsysteme	69
6.3.	Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchungen	69
6.3.1.	Alterungsmatrix für die Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchung.....	69
6.3.2.	Ergebnisse	71
6.3.2.1.	Optische Ergebnisse	71
6.3.2.2.	GPC-Analysen	75
6.3.2.3.	Zusammenfassung der Wechselwirkungen.....	79
6.4.	Ablagerungsuntersuchungen in Kraftstoff- und Ölfiltern	81
6.5.	Motorölanalysen	84
6.6.	Abgaskomponenten	97
6.6.1.	Limitierte Abgaskomponenten.....	97
6.6.2.	Nicht limitierte Abgaskomponenten.....	101
6.6.2.1.	Carbonylmissionen (Aldehyde und Ketone).....	102
6.6.2.2.	PAK-Emissionen	102
6.6.2.3.	Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung.....	109
6.6.2.4.	Wirkuntersuchungen (Ames-Tests).....	112
7.	Resümee	115
A.	Pressespiegel.....	125
A.1.	Pressespiegel 2013	125
A.2.	Pressespiegel 2014	131
A.3.	Pressespiegel 2015	135
B.	Vortragsspiegel.....	140
B.1.	Vortragsspiegel 2013.....	140
B.2.	Vortragsspiegel 2014.....	144
B.3.	Vortragsspiegel 2015.....	146

C.	Tabellen zur THG-Berechnung.....	148
D.	Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungen.....	150
D.1.	Visueller Vergleich weiterer Proben.....	150
D.2.	GPC-Messungen weiterer Proben.....	154
D.3.	Analysedaten der verwendeten Dieselkraftstoffe.....	159
D.4.	Heizölnorm DIN 51603.....	161
E.	Ablagerungsuntersuchungen.....	163
E.1.	Ablagerungsuntersuchung im Kraftstofffilter.....	163
E.2.	Ablagerungsuntersuchung im Ölfilter.....	164
E.3.	Ablagerungsuntersuchung im Motoröl.....	166
F.	Motorölanalysen.....	185
F.1.	Analysen des Kraftstoffgehaltes im Motoröl.....	185
F.2.	Analysen der Basen- und Säurezahl des Motoröls.....	186
F.3.	Analysen des Rußgehaltes im Motoröl.....	187
F.4.	Analyse des Additivgehaltes.....	188
G.	Abgaskomponenten.....	189
G.1.	Limitierte Abgaskomponenten.....	189
G.2.	Nicht limitierte Abgaskomponenten.....	190

Abkürzungsverzeichnis

λ_{em}	Emissionswellenlänge	e_u	Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs
λ_{ex}	Anregungswellenlänge	2-AF	2-Aminofluoren
E	Gesamtemissionen bei der Verwendung des Kraftstoffs	3-NBA	3-Nitrobenzanthron
e_{ccr}	Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid	A/D	Analog/Digital
e_{ccs}	Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid	Ace	Acenaphthen
e_{ec}	Emission bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe	Ant	Anthracen
e_{ee}	Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung	ASG	ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
e_l	Auf das Jahr umgerechnete Emissionen aufgrund von Kohlenstoffbestandsänderungen infolge von Landnutzungsänderungen	BaA	Benz[a]anthracen
e_p	Emissionen bei der Verarbeitung	BaPyr	Benzo[a]pyren
e_{sca}	Emissionseinsparung durch Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftungspraktiken	BbFla	Benzo[b]fluoranthen
e_{td}	Emissionen bei Transport und Vertrieb	Bender	Autohaus Heinrich-G. Bender GmbH & Co KG
		BHT	Butylhydroxytoluol
		BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
		BkFla	Benzo[k]fluoranthen
		BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
		BPer	Benzo[ghi]perylen
		C	Aktivkohlefilter (Carbon filter)
		CFPP	Cold filter plugging point
		CFV	Venturi Düse (Critical Flow Venturi)
		Chr	Chrysen
		CPC	Kondensationspartikelzähler (
		CVS	Verdünnungstunnel mit konstantem Volumen

CZ	Cetanzahl		
DACC	Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie		
DAD	Diodenarray		
Daimler	Daimler AG		
DBAnt	Dibenz[a,h]anthracen		
DCM	Dichlormethan		
DK	Diesekraftstoff		
DKB5	Diesekraftstoff mit 5 % Biodieselbeimischung (Zertifizierungskraftstoff)		
DK_{hS,IA}R_o.BHT	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Rapsölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl	DK_{hS,IA}U_o.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive
DK_{hS,IA}R_o.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Rapsölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive	DK_{IS,hA}R_o.BHT	65 % Diesekraftstoff (IS,hA) mit 7 % Rapsölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl
DK_{hS,IA}U_m.BHT	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl	DK_{IS,hA}U_m.BHT	65 % Diesekraftstoff (IS,hA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl
DK_{hS,IA}U_m.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive	DK_{IS,hA}U_m.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (IS,hA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive
DK_{hS,IA}U_o.BHT	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl	DK_{IS,hA}U_o.BHT	65 % Diesekraftstoff (IS,hA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl
DK_{hS,IA}U_o.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (hS,IA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive	DK_{IS,hA}U_o.BHTADD	65 % Diesekraftstoff (IS,hA) mit 7 % Altspeiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive

DME	Dieselmotoremissionen		(ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive
DMSO	Dimethylsulfoxid		
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin		
DPF	Dieselpartikelfilter	HELU_{m.BHT}	65 % Heizöl mit 7 % Alt-speiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl
ECE	Economic Commission for Europe		
ELPI	elektronischer Niederdruckimpaktor	HELU_{m.BHTADD}	65 % Heizöl mit 7 % Alt-speiseölmethylester (mit BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive
EPA	Environmental Protection Agency		
ERC	ERC Additive GmbH		
ET	Verdampfungsrohr (Evaporation Tube)	HELU_{o.BHT}	65 % Heizöl mit 7 % Alt-speiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl
EU	Europäische Union		
FAME	Biodiesel (Fatty Acid Methyl Ester)	HELU_{o.BHTADD}	65 % Heizöl mit 7 % Alt-speiseölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl und 500 ppm R33 Performance Additive
FID	Flammenionendetektor		
FL	Fluoreszenz		
Fla	Fluoranthren		
Flu	Fluoren	HEPA	High-Efficiency Particulate Air
GC	Gaschromatograph	HFRR	High frequency reciprocating rig
GPC	Gelpermeations-Chromatographie	HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
hA	Hoher Aromatenanteil	hS	Hoher Schwefelanteil
HC	Kohlenwasserstoffe	HSC	Hochschule Coburg
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (High Density Polyethylene)	HUK	HUK-Versicherungsgruppe
HEL	Heizöl extra leicht	HVO	Hydriertes Pflanzenöl
HEL_{o.BHT}	65 % Heizöl mit 7 % Rapsölmethylester (ohne BHT) und 26 % hydriertes Pflanzenöl	HVOB7	Diesel regenerativ (HVO + 7 % Biodiesel)
HEL_{o.BHTADD}	65 % Heizöl mit 7 % Rapsölmethylester	ICCD	Intensified Charge-Coupled Device

ICCT	International Council on Clean Transportation	Oxikat	Oxidationskatalysator
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma	PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
IPA	Institut der Ruhr-Universität Bochum	PCF	Partikelvorimpaktor zum Entfernen großer Partikel (Particle pre-Classifier)
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	PEG	Polyethylenglykol
IS	interner Standard	Phe	Phenanthren
JRC	Gemeinsame Forschungsstelle (Joint Research Center)	Pkw	Personenkraftwagen
IA	Niedriger Aromatenanteil	PM	Partikelmasse
LASCO	LASCO Umformtechnik GmbH	PNC	Partikelanzahlmessgerät (Particle Number Concentration measurement)
LCA	Lebenszyklusanalyse	PND	Verdünnungseinheit (Particle Number Dilution)
LCD	Flüssigkristallanzeige (liquid crystal display)	pQ	para-Quaterphenyl
Lkw	Lastkraftwagen	PSP	Probenahmesonde (Particulate Sampling Probe)
IPyr	Indeno[1,2,3-cd]pyren	PTFE	Polytetrafluorethylen
IS	Niedriger Schwefelanteil	PTT	Partikelprobenahmeleitung (Particle Transfer Tube)
MeOH	Methanol	PU	Polyurethan
MMS	Methylmethansulfonat	Pyr	Pyren
MS	Massenspektrometer	RED	Renewable Energy Directive
Mt	Megatonnen	RI	Brechzahlindex
Nap	Naphthalin	RME	Rapsölmethylester
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus	S9	Rattenleberextakt
Neste	Neste Renewable Fuels Oil	SCR	Selective Catalytic Reduction)
NO_x	Stickoxide	SDI	Saugdieselmotor
OECD	Guideline for Testing of Chemicals		
OES	Optische Emissionsspektroskopie		

StMUG	Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit	UCOME	Altspeiseölmethylester (Used Cooking Oil Methyl Ester)
StMWi	Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie	UFOP	Union für Oel- und Proteinpflanzen
STZ	Steinbeis-Transferzentrum-Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik	US	Vereinigte Staaten (von Amerika)
TAC	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg	UV	Ultra Violett
TAN	Säurezahl	UV	Ultraviolet
TBN	Basenzahl	VPR	Einheit zum entfernen flüchtiger Partikel (Volatile Particle Remover)
TDI	Turbodieselmotor	TI	Thünen-Institut für Agrartechnologie
TEF	Wirkäquivalent (Toxic Equivalent Factor)	VW	Volkswagen AG
THF	Tetrahydrofuran	Walther	Erik Walther GmbH & Co. KG
THG	Treibhausgas	WWFC	Worldwide Fuel Charter
THP	Treibhauspotenzial		
TI	Thünen-Institut für Agrartechnologie		
Tmax	Maximale Temperatur		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktion des Herstellungsprozesses von HVO (Krahl et al. 2012)	30
Abbildung 2: Reaktion des Herstellungsprozesses von UCOME (Krahl et al. 2012).....	31
Abbildung 3: Lebenszyklus (nach O'Connor 2014).....	34
Abbildung 4: Vergleich der THG-Reduzierung mit vorgegebenen Dieselmotorkraftstoffwerten aus der Erneuerbaren Energien Richtlinie (Europäische Union 05.06.2009a), Joint Research Center und dem obersten sowie dem untersten nordamerikanischen Dieselmotorkraftstoffwert.....	40
Abbildung 5: Schematischer Alterungsaufbau nach (Bär, 2010).....	43
Abbildung 6: Strukturformel von Polyethylenglykol, $n \geq 1$	44
Abbildung 7: Schematischer Aufbau des ZLIF-Gerätes (OPTIMOS-System).....	52
Abbildung 8: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)	53
Abbildung 9: Schema: Rollenprüfstand und Probenahmesystem (VW, 2011)	54
Abbildung 10: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon.....	56
Abbildung 11: Aufbau des verwendeten HPLC-Systems und Ablauf einer PAK-Messung	61
Abbildung 12: ELPI-Schema (Dekati Ltd., 2001)	63
Abbildung 13: Schematischer Aufbau und reeller Aufbau des Probenahmesystems TI.....	65
Abbildung 14: Einfluss der Lagerung nach 7 Tage bei 70 °C in Kraftstoffen auf das Elastizitätsmodul von PA66.....	68
Abbildung 15: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden.....	71
Abbildung 16: Optischer Alterungsverlauf von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	72
Abbildung 17: Optischer Alterungsverlauf von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{o.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden.....	73
Abbildung 18: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{HS,JA}$ + 7% $UCOME_{o.BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($DK_{HS,JA}U_{o.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden.....	73
Abbildung 19: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{IS,HA}$ + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO +0,05% R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}ADD$) 0 bis 80 Stunden	74
Abbildung 20: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{HS,JA}$ + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO +0,05% R33 Performance Additive ($DK_{HS,JA}R_{o.BHT}ADD$) 0 bis 80 Stunden	74
Abbildung 21: Optischer Alterungsvergleich von 66,95% HEL + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO +0,05% R33 Performance Additive ($HELR_{o.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden	75
Abbildung 22: GPC-Messung von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$)	76
Abbildung 23: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{o.BHT}$)	77

Abbildung 24: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{o.BHT}ADD$).....	77
Abbildung 25: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{HS,IA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{HS,IA}U_{o.BHT}ADD$).....	78
Abbildung 26: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}ADD$).....	78
Abbildung 27: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{HS,IA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{HS,IA}R_{o.BHT}ADD$).....	79
Abbildung 28: GPC-Messung von 66,95% HEL + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($HEL_{o.BHT}ADD$)	79
Abbildung 29: Motorölfiltervergleich von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 und VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65.....	82
Abbildung 30: GPC-Analyse des Longlife III SAE 5W30	82
Abbildung 31: GPC-Analyse eines Motorölgemisches 20 % UCOME	83
Abbildung 32: Verlauf der Kraftstoffgehalte im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff und <i>Diesel R33</i>	84
Abbildung 33: Verlauf des Rußgehalts im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff und <i>Diesel R33</i>	85
Abbildung 34: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff und <i>Diesel R33</i>	85
Abbildung 35: Verlauf der Additivelemente des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff und <i>Diesel R33</i>	86
Abbildung 36: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Shell Rimula R6 LME bei Verwendung von <i>Diesel R33</i>	87
Abbildung 37: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Shell Rimula R6 LME bei Verwendung von <i>Diesel R33</i>	87
Abbildung 38: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Fuchs 5W30 von CO-AV 81 bei Verwendung von <i>Diesel R33</i>	88
Abbildung 39: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Fuchs 5W30 von CO-AV 81 bei Verwendung von <i>Diesel R33</i>	88
Abbildung 40: Viskositätsuntersuchung des Motoröls (Shell Rimula R6 LME) von CO-D 133 über die Laufzeit betrieben mit <i>Diesel R33</i>	89
Abbildung 41: Viskositätsuntersuchung des Motoröls (Fuchs 5W30) von CO-AV 81 über die Laufzeit betrieben mit <i>Diesel R33</i>	89
Abbildung 42: ZLIF-Spektren von drei frischen Motorölen	90
Abbildung 43: ZLIF-Spektren von gealtertem MAN 3677 Shell Rimula R6 LME bei ansteigender Laufzeit am Beispiel von Bus CO-T 132 im Betrieb mit <i>Diesel R33</i>	92

Abbildung 44: ZLIF-Spektren von gealtertem MAN 3677 Shell Rimula R6 LME bei ansteigender Laufzeit am Beispiel von Bus CO-Z 130 im Betrieb mit Diesel R33.....	93
Abbildung 45: ZLIF-Spektren von Shell Helix ECT 5W-30 bei ansteigender Laufzeit am Beispiel der Pkw CO-SE 64 im Betrieb mit DK.....	94
Abbildung 46: ZLIF-Spektren von Shell Helix ECT 5W-30 bei ansteigender Laufzeit am Beispiel der Pkw CO-SE 65 im Betrieb mit Diesel R33	95
Abbildung 47: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 mit Dieselkraftstoff betrieben	96
Abbildung 48: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	97
Abbildung 49: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 3-Pkw im Betrieb mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung (CO-ZZ 11).....	99
Abbildung 50: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 5-Pkw im Betrieb mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung (Golf Plus_1)	99
Abbildung 51: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 6-Pkw im Betrieb mit DKB5, <i>Diesel R33</i> und <i>Diesel R33</i> -Alge bei der Eingangsmessung und bei der Ausgangsmessung mit <i>Diesel R33</i> -Alge und DKB5 (Passat_1)	100
Abbildung 52: Relative Gesamtdarstellung der limitierten Abgaskomponenten von <i>Diesel R33</i> und <i>Diesel R33</i> -Alge	101
Abbildung 53: Relative Gesamtcarbonylemissionen der Eingangs- und Ausgangsmessung mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> von je einem Euro 3-, Euro 5- und Euro 6-Pkw.....	102
Abbildung 54: Relativer Vergleich der emittierten PAK-Masse der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Eingangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5	103
Abbildung 55: Relativer Vergleich der emittierten PAK-Masse der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Ausgangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5	104
Abbildung 56: Relativer Vergleich des aus der PAK-Masse berechneten Wirkäquivalentes der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Eingangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5	105
Abbildung 57: Relativer Vergleich des aus der PAK-Masse berechneten Wirkäquivalentes der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Ausgangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5	106
Abbildung 58: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 3-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5	107
Abbildung 59: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 5-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5	108
Abbildung 60: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 6-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5	109

Abbildung 61: Lineare Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 3-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung.....	110
Abbildung 62: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 3-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung.....	110
Abbildung 63: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 5-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung.....	111
Abbildung 64: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 6-Pkw mit DKB5 und <i>Diesel R33</i> bei der Eingangs- und Ausgangsmessung.....	112
Abbildung 65: Mutagenität der Partikelextrakte nach Verbrennung von <i>Diesel R33</i> und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA98.....	113
Abbildung 66: Mutagenität der Kondensatextrakte nach Verbrennung von R33 und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA98.....	114
Abbildung 67: Optischer Alterungsvergleich von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}U_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden.....	150
Abbildung 68: Optischer Alterungsvergleich von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	150
Abbildung 69: Optischer Alterungsvergleich von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden	151
Abbildung 70: Optischer Alterungsvergleich von 66,95% $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden	151
Abbildung 71: Optischer Alterungsverlauf von 66,95 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($HELU_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden.....	151
Abbildung 72: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	152
Abbildung 73: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	152
Abbildung 74: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% HEL + 7% $UCOME_{o.BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($HELU_{o.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden.....	152
Abbildung 75: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	153
Abbildung 76: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}R_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden	153
Abbildung 77: Optischer Alterungsverlauf von 67 % HEL + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HELR_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden.....	153
Abbildung 78: GPC-Messung von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}U_{m.BHT}$)	154
Abbildung 79: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{m.BHT}$).....	154

Abbildung 80: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}ADD$)	155
Abbildung 81: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$)	155
Abbildung 82: GPC-Messung von 66,95 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($HELU_{m.BHT}ADD$)	156
Abbildung 83: GPC-Messung von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{o.BHT}$)	156
Abbildung 84: GPC-Messung von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$)	157
Abbildung 85: GPC-Messung von 66,95 % HEL + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($HELU_{o.BHT}ADD$)	157
Abbildung 86: GPC-Messung von 67% $DK_{IS,HA}$ + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}$)	158
Abbildung 87: GPC-Messung von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}R_{o.BHT}$)	158
Abbildung 88: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HELR_{o.BHT}$)	159
Abbildung 89: Kraftstofffiltervergleich von VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-43 mit <i>Diesel R33</i> betrieben und VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-48 mit Dieselkraftstoff betrieben	163
Abbildung 90: Kraftstofffiltervergleich von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit <i>Diesel R33</i> betrieben und VW Caddy TDI (Euro 5) CO-S-1001 mit Dieselkraftstoff betrieben	163
Abbildung 91: Kraftstofffiltervergleich von B-Klasse (Euro 5) CO-AV-53, B-Klasse (Euro 5) CO-AV-81 und B-Klasse (Euro 5) CO-AV-85 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	164
Abbildung 92: Motorölfiltervergleich von VW Synchro (Euro 5) CO-SE-25 mit <i>Diesel R33</i> betrieben und VW Synchro (Euro 5) CO-SE-49 mit Dieselkraftstoff betrieben.....	164
Abbildung 93: Motorölfiltervergleich von VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-43 mit <i>Diesel R33</i> betrieben und VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-48 mit Dieselkraftstoff betrieben.....	165
Abbildung 94: Motorölfiltervergleich von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit <i>Diesel R33</i> betrieben und VW Caddy TDI (Euro 5) CO-S-1001 mit Dieselkraftstoff betrieben	165
Abbildung 95: Motorölfiltervergleich von B-Klasse (Euro 5) CO-AV-53, B-Klasse (Euro 5) CO-AV-81 und B-Klasse (Euro 5) CO-AV-85 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	166
Abbildung 96: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO- AV-53 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	166
Abbildung 97: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO- AV-81 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	167
Abbildung 98: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO- AV-85 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	167
Abbildung 99: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Touran (Euro 4) mit <i>Diesel</i> <i>R33</i> betrieben.....	168
Abbildung 100: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf (Euro 5) VW Golf_2 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	168

Abbildung 101: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A 21 NL280 EEV (Euro V) CO-D-129 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	169
Abbildung 102: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 NL283 EEV (Euro V/EEV) CO-D-133 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	169
Abbildung 103: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	170
Abbildung 104: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Audi A6 (Euro 5) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	170
Abbildung 105: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 NL283 EEV (Euro V/EEV) CO-L-134 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	171
Abbildung 106: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-19 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	171
Abbildung 107: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy (Euro 4) CO-MY-24 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	172
Abbildung 108: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-30 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	172
Abbildung 109: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-35 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	173
Abbildung 110: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-44 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	173
Abbildung 111: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-51 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	174
Abbildung 112: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-53 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	174
Abbildung 113: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-62 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	175
Abbildung 114: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat Variant_2 (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	175
Abbildung 115: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat Variant_1 (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	176
Abbildung 116: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf_1 (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	176
Abbildung 117: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy (Euro 5) CO-S-1001 mit <i>Dieselmotoren</i> betrieben	177
Abbildung 118: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Syncro (Euro 4) CO-SE-25 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	177
Abbildung 119: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Fox (Euro 5) CO-SE-43 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	178

Abbildung 120: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Fox (Euro 5) CO-SE-48 mit Dieselkraftstoff betrieben	178
Abbildung 121: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Syncro (Euro 5) CO-SE-49 mit Dieselkraftstoff betrieben	179
Abbildung 122: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	179
Abbildung 123: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65 mit Dieselkraftstoff betrieben	180
Abbildung 124: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	180
Abbildung 125: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-T-132 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	181
Abbildung 126: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Opel Vivaro_1 (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	181
Abbildung 127: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Touran_1 (Euro 4) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	182
Abbildung 128: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-Z-130 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	182
Abbildung 129: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-Z-131 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	183
Abbildung 130: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Opel Vivaro_2 (Euro 5) mit <i>Diesel R33</i> betrieben	183
Abbildung 131: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf Plus (Euro 5) WOB-VB-120 mit <i>Diesel R33</i> betrieben	184
Abbildung 132: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat (Euro 6) mit <i>Diesel R33</i> -Alge betrieben.....	184
Abbildung 133: Verlauf des Kraftstoffgehaltes im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 43)	185
Abbildung 134: Verlauf des Kraftstoffgehaltes im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 66).....	185
Abbildung 135: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 43)	186
Abbildung 136: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 66)	186
Abbildung 137: Verlauf des Rußgehaltes im Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 48).....	187
Abbildung 138: Verlauf des Rußgehaltes im Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und <i>Diesel R33</i> (CO-SE 66).....	187

Abbildung 139: Verlauf der Additivelemente des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und *Diesel R33* (CO-SE 43) 188

Abbildung 140: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 5-Pkw im Betrieb mit DKB5 und *Diesel R33* von der Eingangs- und Ausgangsmessung (Golf Plus_2) 189

Abbildung 141: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 6-Pkw im Betrieb mit DKB5 und *Diesel R33* von der Eingangs- und Ausgangsmessung (Passat_2) 189

Abbildung 142: Mutagenität der Partikelextrakte nach Verbrennung von *Diesel R33* und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA100..... 190

Abbildung 143: Mutagenität der Kondensatextrakte nach Verbrennung von R33 und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA10..... 190

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Additivgruppen mit Eigenschaften (Reif 2010).....	32
Tabelle 2: Auszug von typischen Werten und Standardwerten für Biokraftstoffe bei Herstellung ohne Netto-CO ₂ -Emissionen infolge von Landnutzungsänderungen (Europäische Union 05.06.2009a, 05.06.2009b)	35
Tabelle 3: Massenbezogenes Treibhausgaspotenzial von Methan und Lachgas relativ zu CO ₂ (O'Connor 2014)	36
Tabelle 4: Gegenüberstellung der Dieselmotortreibhausgasstandardwerte aus unterschiedlichen Quellen (Erneuerbare Energien Richtlinie, Joint Research Center, International Council on Clean Transportation, California Air Resources Board, nordamerikanische Dieselmotortreibhausgaswerte) (O'Connor 2014).....	37
Tabelle 5: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten Altspeiseölmethylesters inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)	37
Tabelle 6: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten des Rapsöl-HVO inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)	38
Tabelle 7: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten des Palm-HVO inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)	39
Tabelle 8: Parameter der Versuchsträger für die Bekundung der Einspritzsysteme	42
Tabelle 9: Parameter des GPC-Systems	44
Tabelle 10: Fahrzeugliste für die Ablagerungsuntersuchung in Kraftstoff- und Ölfilter	45
Tabelle 11: Fahrzeugliste für die Motorölanalyse.....	47
Tabelle 12: Verwendete Einstellungen des GC/FID (Agilent Technologies Typ 7820 A).....	49
Tabelle 13: Ofenparameter der GC/FID (Agilent Technologies Typ 7820 A).....	49
Tabelle 14: Gerätespezifische Einstellungen des ICP-MS (iCAPQ der Firma Thermo Scientific).....	50
Tabelle 15: Fahrzeugliste für die Untersuchung der nicht limitierten Abgaskomponenten.....	54
Tabelle 16: Liste der nicht limitierten Komponenten mit deren Sammelmethode und dem Abgaszustand	55
Tabelle 17: Einzelsubstanzen des Carbonyl-DNPH-Standards	57
Tabelle 18: Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18	57
Tabelle 19: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610 mit den toxikologischen Wirkäquivalenten.....	60
Tabelle 20: Anregungs- (λ_{ex})/ Emissionswellenlängen (λ_{em}) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Zeitfenster	61
Tabelle 21: Technische Daten des ELPI-Impaktors.....	64

Tabelle 22: Probenmatrix	70
Tabelle 23: Kraftstoffprobenmatrix und Ergebnisse der Alterung	80
Tabelle 24: Fluoreszenzintensität und -lebensdauer der reinen Motoröle	91
Tabelle 25: Maximale zusätzliche Messunsicherheit durch fehlerhafte Probenvorbereitung bei der Ausgangsmessung bei den Fahrzeugen der Emissionsklassen Euro 5 und Euro 6.....	103
Tabelle 26: Parameter der Biodiesel Herstellung.....	148
Tabelle 27: Emissionsfaktoren zusätzlicher Eingangsstoffe für die Biodieselberechnung.....	148
Tabelle 28: Rapsölemissionen - spezifisch	149
Tabelle 29: Palmölemissionen – unspezifisch	149
Tabelle 30: Operationsparameter von HVO	149
Tabelle 31: Analysen der Dieseldieselkraftstoffe $DK_{IS,hA}$ und $DK_{hS,IA}$ im Vergleich zur Norm DIN EN 590.....	159
Tabelle 32: Auszug aus der Brennstoffnorm DIN 51603-1:2011-09	161

1. Einleitung und Aufgabenbeschreibung

Die Erhöhung des Anteils an biogenen Energien im Verkehrssektor und die Senkung der Treibhausgase (THG) ist nicht nur in Europa, sondern in vielen Ländern der Welt ein vorrangig zu verfolgendes Ziel.

Die Erhöhung des regenerativen Anteils kann die Abhängigkeit vom Erdöl verringern, deshalb wurde zur Erreichung dieses Ziels bereits im Jahr 2006 eine Biokraftstoffquote (Biokraftstoffquotengesetz – BioKraftQuG) zur Einhaltung der EU-Richtlinie 2003/30/EG und der EU-Richtlinie 2003/96/EG eingeführt (Naumann et al. 2014). Diese Richtlinie 2009/28/EG (Erneuerbare-Energie-Richtlinie) besagt, dass bis 2020 der Zielwert für den Anteil von Energien aus erneuerbaren Quellen am Bruttoendenergieverbrauch bei 18 Prozent liegen soll (Europäische Union 05.06.2009a). Somit ist das Ziel, dass mindestens zehn Prozent des Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor aus erneuerbaren Energiequellen stammen. Dieses Mindestziel ist bis 2020 zu erreichen. Über dieses Datum hinaus existieren bisher keine weiteren europäischen Vorgaben. Im April 2015 stimmte der Ministerrat dem Umweltausschuss des Europäischen Parlaments zu, die Menge des Biokraftstoffs aus Nutzpflanzen (1. Generation) auf maximal sieben Prozent zu deckeln (Bölle 2015).

Die Europäische Union strebte zwischen 2008 und 2012 bereits eine Verminderung des Treibhausgasausstoßes um acht Prozent nach dem Kyoto-Protokoll von Marrakesch (erste Verpflichtungsperiode) an (Umweltbundesamt 2015). Für die zweite Verpflichtungsperiode (2013-2020) des Kyoto-Protokolls von 2012 bekannte sich die Europäische Union zu einer THG-Reduktion von 20 Prozent gegenüber 1990 (Umweltbundesamt). Nach Aussage des Aktionsprogramms Klimaschutz 2020, veröffentlicht vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), hat sich die Bundesregierung dafür ausgesprochen eine THG-Minderung von 40 Prozent gegenüber 1990 zu erzielen. Dies entspricht einer Minderung von rund 1.250 Megatonnen (Mt) CO₂-Äquivalent im Jahr 1990 auf einen Zielwert von höchstens 750 Mt CO₂-Äquivalent in 2020 (BMUB 2014). Mit der Beschlussfassung vom 09. Oktober 2014 zur 12. Änderung des Bundesimmissionschutzgesetzes ist nun eine THG-Minderung im Jahr 2015 von 3,5 Prozent, 2017 vier Prozent und 2020 sechs Prozent vorgesehen (UFOP 2014).

Im Rahmen eines abgeschlossenen Projekts wurde ein 100 %-iger biogener Kraftstoff verwendet, der als *Diesel regenerativ* bezeichnet wurde. *Diesel regenerativ* bestand aus hydriertem Pflanzenöl (HVO) mit Biodieselbeimischung von zwei Prozent bzw. sieben Prozent. Dieser Kraftstoff wurde in zwei unterschiedlichen Fahrzeugflotten eingesetzt. Das gleichnamige Projekt wurde vom StMUG (Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit) und der Europäischen Union gefördert und bereits 2011 erfolgreich abgeschlossen. Im Ergebnis zeigte der Kraftstoff *Diesel regenerativ* eine grundsätzlich gute Kompatibilität zu den Motorengenerationen Euro 3 bis Euro 6. Es ist davon auszugehen, dass eine umfängliche Abwärtskompatibilität gegeben ist (Krahl et al. 2012).

Emissionsseitig wurden für *Diesel regenerativ* mit Ausnahme der Stickoxidemissionen, tendenziell verbesserte Abgaswerte für die limitierten Komponenten gefunden. Für die Fahrzeuge der Abgasklassen Euro 5 und 6 war sowohl für Dieselkraftstoff als auch für *Diesel regenerativ* im bakteriellen Rückmutationstest (OECD Guideline for Testing of Chemicals) mit den

S. typhimurium-Teststämmen TA98 und TA100 keine erhöhte mutagene Wirkung des Abgases mehr nachweisbar.

Mit Blick auf die Stickoxiderhöhung besteht für *Diesel regenerativ* jedoch die Option der softwareseitigen Motorapplikation. Diese lässt sich allerdings nur in neuen Fahrzeugen umsetzen, bei denen eine entsprechende Information im Motorsteuergerät hinterlegt sein muss.

An einem Versuchsträger (Passat cc) wurde im Rahmen des abgeschlossenen Vorhabens jene prinzipielle Möglichkeit der softwareseitigen Applikation demonstriert.

Der eigentliche Nachteil von Diesel regenerativ bestand aber darin, dass seine geringe Dichte nicht ausreichte, um den Anforderungen der Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590 zu entsprechen. Verantwortlich dafür ist die zu geringe Dichte von HVO. Sie liegt mit 780 kg/m^3 bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ unter dem vorgeschriebenen Mindestwert von 820 kg/m^3 . Somit verlören Fahrzeuge jeglichen Garantieanspruch im Betrieb mit *Diesel regenerativ*. Da die zu geringe Dichte das einzige Problem des neuen Kraftstoffs war, wurden Anstrengungen unternommen, hier Abhilfe zu schaffen. Als probater Ausweg eröffnete sich die Zumischung von Kraftstoffkomponenten mit erhöhter Dichte.

Im Ergebnis der Überlegungen fand sich der Kraftstoff, der die DIN EN 590 und auch die 10. BImSchV erfüllt. Er erhielt den Namen *Diesel R33* und besteht zu sieben Prozent aus Altspeiseölmethylester, zu 26 % aus HVO sowie einem qualitativ hochwertig additivertem Dieselkraftstoff. Der im Projekt verwendete Altspeiseölmethylester wurde überwiegend aus gebrauchtem Speiseöl gewonnen, das in der Region Coburg eingesammelt wurde. Das HVO wurde aus Rapsöl und nachhaltigem Palmöl hergestellt. Der Begriff *Diesel R33* drückt den Regenerativitätsgrad von 33 Prozent aus. *Diesel R33* liegt mit diesem hohen Biogehalt und dem gleichzeitigen Erfüllen der Normanforderungen europaweit sehr weit oben.

Um die Technologiebrücke zu zukünftigen Kraftstoffen zu beschreiten, die nicht der so genannten Teller-Trog-Tank-Diskussion unterliegen, wurde ein Fahrzeug der *Diesel R33*-Versuchsflotte mit einem HVO-Äquivalent aus hydriertem Algenöl betrieben. Zusätzlich war ein Fahrzeug mit einem HVO-Äquivalent auf Hefeölbasis in den Versuch eingebunden. *Diesel R33* stellt somit kein Einzelprodukt dar, sondern ist eine Produktfamilie mit definierten Zusammensetzungsgrenzen, die offen für eine Vielzahl unterschiedlicher Kraftstoffprovenienzen ist.

Diesel R33 wurde in Coburg in einem Flottenversuch getestet. Die Flotte bestand aus rund 280 Fahrzeugen (Lkw, Pkw, Busse und mobile Arbeitsmaschinen) der Abgasklassen Euro 0 bis Euro 6. An der Walther Tankstelle in Coburg wurden vom 01.08.2013 bis zum 04.03.2015 insgesamt 214.100 Liter *Diesel R33* verkauft. Zusätzlich versorgte die SÜC Betriebstankstelle in Coburg die eigene Flotte mit 1.685.408 Litern *Diesel R33*. In Summe wurden 1.899.508 Liter *Diesel R33* verbraucht, ohne dass es zu Schäden kam.

Neben der Kompatibilitätsprüfung zum gesamten deutschen Fahrzeugbestand war für *Diesel R33* die Abgasuntersuchung ein sehr wichtiger Aspekt. Hieran knüpfte sich das mögliche Potenzial von *Diesel R33*, auch als Innenstadtkraftstoff oder als Kraftstoff zur Verlängerung des Ölwechselintervalls geeignet zu sein.

Aufgrund der Einführung des Dieselkraftstoffpartikelfilters (DPF) in Fahrzeugen ist für dessen Regeneration eine Nacheinspritzung notwendig. Diese Nacheinspritzung führt dazu, dass Kraftstoff über die Kolbenwände ins Motoröl eingetragen wird. Dieselkraftstoff kann aus dem

Motoröl aufgrund der hohen Temperaturen und der geringen Siedelage (170 – 380 °C) zu großen Teilen destillieren (Mollenhauer und Tschöke 2007; Krahl et al. 2012). In der Norm für Dieselkraftstoffe DIN EN 590 ist die Temperatur für den 95 % verdampften Anteil auf 360 °C festgesetzt (Mollenhauer und Tschöke 2007). Biodiesel hingegen hat einen Siedebereich zwischen 320 °C bis 360 °C und verbleibt aus diesem Grund im Motoröl. *Diesel R33* besitzt zwar 33 Prozent Biogenitätsgehalt, aber hinsichtlich seines Biodieselanteils ist er mit herkömmlichen Dieselkraftstoff vergleichbar, der maximal 7 Prozent Biodiesel beträgt. HVO ist mit Blick auf die Siedelage (265 – 320 °C) (Reschetilowski 2009; Krahl et al. 2012) einen Dieselkraftstoff (DK) vergleichbar und kann analog zu diesem destillativ aus dem Motoröl entfernt werden.

Unter der Annahme, dass in Deutschland ca. fünf Millionen Diesel-Pkw mit Dieselpartikelfilter mit einer jährlichen Fahrleistung von 20.000 km, einem Ölwechselintervall gleicher Länge sowie einem Motorölvolumen von vier Litern betrieben werden, ergibt sich ein jährlicher Motorölverbrauch von 20 Millionen Litern. Eine Verlängerung des Ölwechselintervalls um beispielsweise 10 % ergäbe eine Einsparung von zwei Millionen Litern Motoröl, was neben dem wirtschaftlichen Kundennutzen mit einem wahrnehmbaren ökologischen Vorteil verbunden wäre.

HVO ist aromatenfrei und könnte daher als Komponente von *Diesel R33* zu einer geringeren Rußbildung führen. Unter dieser Arbeitshypothese und ungeachtet anderer Einflüsse wie einer erhöhten Cetanzahl wurde zu Projektbeginn nicht ausgeschlossen, dass *Diesel R33* die Anzahl der Regenerationszyklen des DPF reduzieren kann. Daraus resultierten ein geringerer Eintrag von Biodiesel ins Motoröl und eine verlängerte Haltbarkeit des DPF-Systems. Jedoch zeigte Harndorf (2013) nach Projektbeginn, dass es aufgrund der hohen Cetanzahl von HVO schon bei 30 Prozent HVO in Dieselkraftstoff zu einer Verrußung der Abgasrückführung kommen kann.

Neben der Weiterentwicklung der Motortechnologie und der Abgasnachbehandlung wurde in den letzten Jahren auch die Kraftstoffforschung intensiviert, um die aktuellen EU-Abgas- und Klimagasgrenzwerte einhalten zu können. In diesem Zusammenhang wurde den Abgasemissionen von Kraftstoffen aus regenerativen Quellen (Pflanzenölmethylester, Biodiesel) und aktuell HVO verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet.

Aus arbeits- und umweltmedizinischer Sicht ist es geboten, die Wirkungen von Dieselmotoremissionen (DME) bei der Neu- und Weiterentwicklung von Motoren, Abgasreinigungssystemen und Kraftstoffen zu erfassen, denn seit 2012 sind Dieselmotoremissionen von der Internationalen Agentur für Krebsforschung als kanzerogen für den Menschen klassifiziert (International Agency for Research on Cancer und World Health Organization 2012). Daher war es im Projekt *Diesel R33* wichtig, Wirkungsuntersuchungen mit dem neuen Kraftstoff durchzuführen. Im Einzelnen wurden vergleichende Mutagenitätsuntersuchungen für DK- und *Diesel R33*-Abgas durchgeführt.

2. Kraftstoffkomponenten

Heutige Tankstellendieselmotorkraftstoffe beinhalten maximal 7 % Biodiesel. Aufgrund der deutschen Treibhausgasminderungsziele werden vermehrt Biokraftstoffe eingesetzt. Mit *Diesel R33* ist ein 33 %-iger biogener Dieselmotorkraftstoffblend gelungen, der neben dem fossilen Dieselmotorkraftstoff (67 %) 26 % hydriertes Pflanzenöl und 7 % Biodiesel beinhaltet. Zusätzlich sind in dieser Kraftstoffformulierung 500 ppm hochwertige Additive enthalten.

2.1. Dieselmotorkraftstoff

Dieselmotorkraftstoff (DK) zählt zu den Mitteldestillaten und besteht aus einer Mischung aus mehr als 200 unterschiedlichen Kohlenwasserstoffverbindungen. Hierzu zählen Paraffine, zyklische Paraffine, Aromaten und Olefine. Die herkömmliche Herstellung von DK erfolgt mittels Rohöldestillation. Neben der atmosphärischen und katalytischen Destillation existieren auch weitere Produktionsmethoden, wie z. B. das thermische oder katalytische Cracken bzw. das Hydrocracken. Durch diese Verfahren lassen sich Ausbeute und Qualität der produzierten Dieselmotorkraftstoffe erhöhen.

2.2. Hydriertes Pflanzenöl

Im Projekt *Diesel R33* wurden nachhaltig zertifizierte Pflanzenöle, wie Palmöl und Rapsöl für die HVO-Herstellung eingesetzt. Der Anteil von Rapsöl und Palmöl beträgt je 50 Prozent. Der Hydrotreating-Prozess läuft nach folgendem Schema (Abbildung 1) ab.

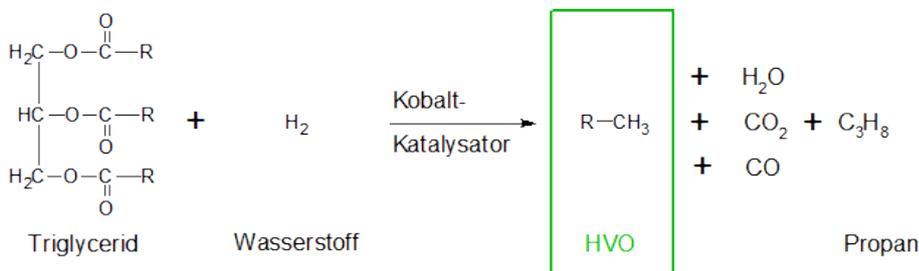


Abbildung 1: Reaktion des Herstellungsprozesses von HVO (Krahl et al. 2012)

Für diese Reaktion müssen die verwendeten Pflanzenöle zu Beginn vorbehandelt werden, um Feststoffe und Wasser abzuscheiden. Das Hydrotreating-Verfahren erfolgt unter Einsatz eines Kobalt- oder Nickelmolybdän-Katalysators bei Temperaturen von 350 bis 450 °C und einem Wasserstoffpartialdruck von 48 bis 152 bar. Bei einem Einsatz von 1,23 Tonnen Rapsöl wird eine Tonne Kraftstoff gewonnen, das einem Wirkungsgrad von 81 % entspricht. Durch das Triglycerid strömt Wasserstoff und durch den Prozess entsteht neben dem HVO auch Propanogas. Dieses Gas kann im Anschluss verflüssigt oder zu Brenn- oder Heizgas, bei PKW als Autogas oder als Brenngas für Heißluftballons weiterverarbeitet werden (Reif 2010). Natürlich kann Propanogas auch anderweitig thermisch oder thermochemisch genutzt werden.

2.3. Biodiesel

Der im *Diesel R33* verwendete Biodiesel wurde aus gebrauchtem Pflanzenöl gewonnen, das im Raum Coburg eingesammelt wurde. Der Herstellungsprozess ist die Umesterung von Altspeseöl zu Altspeseölmethylester (Used cooking oil methylester – UCOME). Dieser Prozess ist in Abbildung 2 dargestellt.

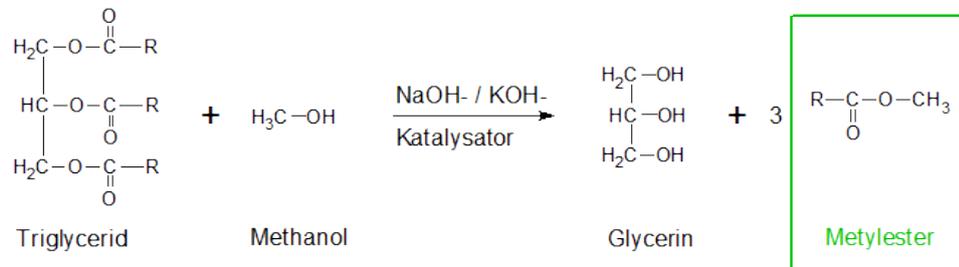


Abbildung 2: Reaktion des Herstellungsprozesses von UCOME (Krahl et al. 2012)

Nach einer Vorbehandlung des gebrauchten Rapsöls – entschleimt, gefiltert und anschließend getrocknet – findet die Umesterung oder auch Alkohololyse des Triglycerids mittels Methanol und eines Katalysators statt. Hierbei wird das relativ hoch-molekulare Triglycerid in drei niedrig-molekulare Verbindungen (Fettsäuremethylester) gespalten. Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Glycerin, das vielseitig (z. B. für die Herstellung von Seife und Kosmetika) weiterverwendet werden kann. Nach einer mehrstufigen Aufarbeitung durch Abtrennung von Glycerin und überschüssigem Methanol steht Biodiesel mit einem Wirkungsgrad von rund 100 % zur Verfügung (Kaltschmitt et al. 2009).

2.4. Additive

Da in *Diesel R33* ein hochwertiges Additivpaket enthalten ist, verfügt *Diesel R33* über WWFC-Qualität (World Wide Fuel Charter-Qualität). Dieses Paket wurde aus Verbesserern der thermischen Stabilität und Lagerstabilität, Korrosions- und Verschleißschutz, Injektorreinigung, Entschäumen und Demulgatoren hergestellt. Die folgende Liste (Tabelle 1) zeigt die verwendeten Additivkomponenten in herkömmlichen Dieselkraftstoffen und Premiumkraftstoffen sowie deren Eigenschaften.

Tabelle 1: Additivgruppen mit Eigenschaften (Reif 2010)

ANTIOXIDANTIEN	Steigerung der thermischen Stabilität
ANTISCHAUMMITTEL (DEFOAMANT)	Verhinderung von übermäßigem Schäumen bei schneller Betankung
DETERGENZIEN	Reinhaltung der Einlasssysteme
FLIEßVERBESSERER	Herabsetzung des Grenzwertes der Filtrierbarkeit
KORROSIONINHIBITOREN	Schutz vor Korrosion von metallischen Oberflächen beim Eintrag von Wasser
SCHMIERFÄHIGKEITSVERBESSERER	Steigerung der Schmierfähigkeit
ZÜNDVERBESSERER	Verkürzung des Zündverzugs

3. Quotenhandel

Quotenhandel ist der Handel der energetischen Mindestanteile von Biokraftstoffen an der Gesamtkraftstoffmenge. Doch die Biokraftstoffe sind derzeit aufgrund ihrer kostenintensiveren Herstellung im Vergleich zu fossilem Kraftstoff, der für seine Klimaauswirkungen nur bedingt aufkommen muss, heute nicht wettbewerbsfähig. Um Biokraftstoffe wettbewerbsfähig zu gestalten, wurden regulatorische Eingriffe getätigt, z. B. wurde bis zum Jahr 2006 die Steuerbefreiung von Biokraftstoffen in Deutschland umgesetzt und seit dem Jahr 2007 eine Quote eingeführt. Dies bedeutet für einen Inverkehrbringer von Kraftstoffen, dass dieser entsprechend der von ihm in den Markt gebrachten Menge an fossilem Kraftstoff auch eine vorgeschriebene Menge (Quote) an Biokraftstoff in den Markt bringen muss. Bis zum Jahr 2014 wurde diese Quote bzw. die Menge an Biokraftstoff auf Basis des Energiegehaltes des Kraftstoffs ermittelt. Seit Beginn des Jahres 2015 muss eine vorgeschriebene Treibhausgaseinsparung (THG-Einsparung) erzielt werden (siehe Kapitel 1). Dies bedeutet, dass die Menge an Biokraftstoff, die in den Markt eingebracht werden muss, abhängig vom THG-Einsparungspotenzial des eingesetzten Biokraftstoffs ist. Die eingesetzten Biokraftstoffe müssen sowohl nachhaltig produziert, als auch deren THG-Wert durch ein zertifiziertes Unternehmen belegt sein. Somit ist der Inverkehrbringer gleichzeitig der Quotenverpflichtete. Er muss die Einhaltung der von ihm in den Markt zu bringenden Biokraftstoffquote durch entsprechende Nachweise bescheinigen. Eine Erfüllung dieser Verpflichtung kann dadurch erfolgen, dass er entsprechende Zertifikate von einem anderen Verpflichteten zukaufte. Im Falle einer Übererfüllung der eigenen Quote kann der Verpflichtete die nicht selbst benötigten Zertifikate an einen Dritten Quotenverpflichteten abgeben. Erfüllt ein Quotenverpflichteter seine Quote nicht oder nur zum Teil, so muss dieser für die nicht erfüllte Menge eine Pönale entrichten. Die Höhe der Pönale richtet sich nach dem Kraftstoff, für den die vorgeschriebene biogene Menge nicht erreicht wurde (Europäische Union 05.06.2009a).

Ein Quotenverpflichteter kann beim Verkauf von Dieselmethylester, geblendet mit Biodiesel aus Rapsöl, 2,22 % THG einsparen. Um die Treibhausgase um zehn Prozent zu senken, müsste 26 % Biodiesel im Blend enthalten sein, was nicht konform zur DIN EN 590 ist. Rapsölmethylester (Standardwert: 52 g CO₂eq/MJ) besitzt ein geringeres THG-Einsparungspotenzial als Altspeiseölmethylester (Standardwert: 14 g CO₂eq/MJ) (Europäische Union 05.06.2009a). Setzt der Verpflichtete also einen Biokraftstoff aus Altspeiseöl ein, so müsste dieser nach der Berechnung aus der Richtlinie 2009/30/EG zu zwölf Prozent im Blend eingesetzt werden. Für Altspeiseölmethylester gilt, wie für Biodiesel (FAME) in der DIN EN 590, die Beimischungsgrenze von sieben Prozent. Da zwar die Zugabe von FAME, nicht aber für HVO reglementiert ist, könnten für letzteren Kraftstoff höhere Beimischungen eingesetzt werden, um für ein definiertes Kraftstoffvolumen eine THG-Minderung zu erzielen. Im Diesel R33 wird somit ein höherer THG-Einsparungswert erreicht als gefordert. Die sogenannte Überschussmenge kann anschließend mit Kraftstoffen, die keine oder eine nicht ausreichende Biokraftstoffquote erfüllen, verrechnet werden. Ferner können Inverkehrbringer diese als Zertifikat ausgewiesenen Überschüsse per Quotenhandel an andere Quotenverpflichtete verkaufen.

4. Treibhausgasbilanzierung

Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, haben Kraftstoffe mit biogenen Komponenten das Potenzial, Treibhausgase zu mindern. Um das Treibhausgaspotenzial von *Diesel R33* relativ zur fossilem DK zu ermitteln, erfolgten Berechnung von O'Connor, der bereits für die IEA Bioenergy derartige Arbeiten ausgeführt hat (O'Connor 2014).

4.1. Verwendetes Modell

Bei der THG-Kalkulation wird der gesamte Lebenszyklus eines Produktes berücksichtigt. Eine solche Lebenszyklusanalyse (LCA) ist schematisch in Abbildung 3 aufgeführt. Bei der LCA werden alle Stufen des Produktes modular betrachtet. Die Lebenszyklusanalyse stellt unter Einbeziehung von Vor- und Nachkette eine Übersicht der Massen- und Energieströme sowie der wesentlichen Umweltaspekte des Produktes oder Prozesses dar.

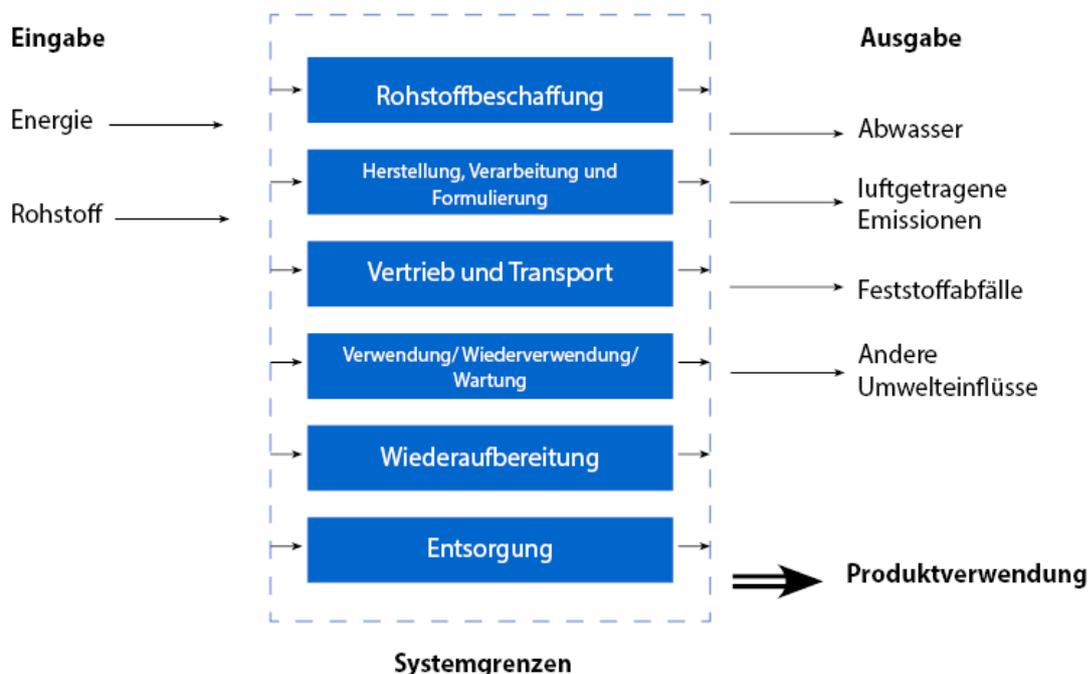


Abbildung 3: Lebenszyklus (nach O'Connor 2014)

Für die Berechnung wurde das BioGrace-Modell ausgewählt. Dieses Modell entstand in einem von der EU geförderten Projekt mit dem Ziel der Harmonisierung der Treibhausgasemissionskalkulation von Biokraftstoffen. Diese sind in den EU Richtlinien 2009/28/EG (Erneuerbare Energie) und 2009/30/EG (Kraftstoffqualität) enthalten. In diesen Richtlinien setzte die EU im Jahr 2009 nachhaltige Kriterien für Biodiesel ein. In beiden Richtlinien sind Standardwerte von 22 Biokraftstoffherstellungswegen aufgezeigt. Ein Auszug ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Auszug von typischen Werten und Standardwerten für Biokraftstoffe bei Herstellung ohne Netto-CO₂-Emissionen infolge von Landnutzungsänderungen (Europäische Union 05.06.2009a, 05.06.2009b)

HERSTELLUNGSWEG DES BOKRAFTSTOFFS	TYPISCHE WERTE FÜR DIE MINDE- RUNG VON THG-EMISSIONEN	STANDARDWERTE FÜR DIE MINDE- RUNG VON THG-EMISSIONEN
Biodiesel aus Raps	45 %	38 %
Biodiesel aus Sonnenblumen	58 %	51 %
Biodiesel aus Sojabohnen	40 %	31 %
Biodiesel aus pflanzlichen oder tierischen ¹ Abfallölen	88 %	83 %
Hydriertes Rapsöl	51 %	47 %
Hydriertes Sonnenblumenöl	65 %	52 %
Hydriertes Palmöl (Verfahren nicht spezifiziert)	40 %	26 %
Hydriertes Palmöl (Verarbeitung mit Methanabtrennung an der Ölmühle)	68 %	65 %

Diese Emissionsminderungswerte können auch mit der folgenden Gleichung (1) berechnet werden.

$$E = e_{ec} + e_l + e_p + e_{td} + e_u - e_{sca} - e_{ccs} - e_{ccr} - e_{ee} \quad (1)$$

E	=	Gesamtemissionen bei der Verwendung des Kraftstoffs
e_{ec}	=	Emission bei der Gewinnung oder beim Anbau der Rohstoffe
e_l	=	Auf das Jahr umgerechnete Emissionen aufgrund von Kohlenstoffbestandsänderungen infolge von Landnutzungsänderungen
e_p	=	Emissionen bei der Verarbeitung
e_{td}	=	Emissionen bei Transport und Vertrieb
e_u	=	Emissionen bei der Nutzung des Kraftstoffs
e_{sca}	=	Emissionseinsparung durch Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftungspraktiken

¹ Ohne tierisches Öl aus tierischen Nebenprodukten, die in der Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte (ABl. L 273 vom 10.10.2002, S. 1) als Material der Kategorie 3 eingestuft werden.

e_{ccs}	=	Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid
e_{ccr}	=	Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid
e_{ee}	=	Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung

Das BioGrace-Modell besitzt die Möglichkeit, die aktuellen Werte der Wertschöpfungskette zu verwenden. Daher können die anschließend berechneten Werte für den verwendeten U-COME und das verwendete HVO von den Werten in Tabelle 2 abweichen.

Neben der Verwendung der aktuellen Werte für Altspeiseölmethylester und HVO aus Rapsöl und Palmöl fand eine Modifikation des BioGrace-Modells statt. Es wurden Chemikalien für die Biokraftstoffherstellung hinzugefügt, da für die beiden berechneten Biokraftstoffe nicht jede Chemikalienzufuhr und Lebenszyklusstation vorhanden war. Des Weiteren wurde das Modell dahingehend modifiziert, dass für UCOME und HVO zusätzlich die Transportvarianten, Herstellungsort-Blendort und Blendort-Verkaufsort, verwendet werden können. Diese waren ursprünglich nicht Bestandteil des BioGrace-Modells. Die vorgenommenen Modifikationen sind konsistent zur existierenden Struktur des Modells.

Des Weiteren erlaubt das BioGrace-Modell die Berechnung des Treibhauspotenzials mit den Werten des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) aus den Jahren 2001 und 2007. Die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse basieren auf den in Tabelle 3 dargestellten Zahlenwerten für das massenbezogene Treibhauspotenzial der Klimagase Methan und Lachgas relativ zu CO₂.

Tabelle 3: Massenbezogenes Treibhausgaspotenzial von Methan und Lachgas relativ zu CO₂ (O'Connor 2014)

	2001	2007
Kohlenstoffdioxid	1	1
Methan	23	25
Lachgas	296	298

4.2. Dieselkraftstoff

Das BioGrace-Modell deckt nicht den Dieselkraftstoff-Produktionsweg ab. Allerdings ist im Modell bereits ein Standardwert von 87,64 g CO₂eq/MJ (H_u) für die Berechnungen mit DK hinterlegt, was dem Wert der Erneuerbaren Energie Richtlinie (83,8 g CO₂eq/MJ (H_u)) annähernd entspricht. Weitere Anhaltswerte sind in Tabelle 4 dargestellt, aus der bereits ersichtlich ist, dass die Standardwerte sich deutlich voneinander unterscheiden. Dies liegt an der Gewinnung der unterschiedlichen Rohöle.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Dieselmotortreibhausgasstandardwerte aus unterschiedlichen Quellen (Erneuerbare Energien Richtlinie, Joint Research Center, International Council on Clean Transportation, California Air Resources Board, nordamerikanische Dieselmotortreibhausgaswerte) (O'Connor 2014)

ERNEUERBARE ENERGIE RICHTLINIE	JOINT RESEARCH CENTER	INTERNATIONAL COUNCIL ON CLEAN TRANSPORTATION	CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD	NORDAMERIKANISCHE DK-WERTE	
				DURCHSCHNITTLICHE ERDÖLWERTE	DURCHSCHNITTLICHE ERDÖL- UND RAFFINATIONSWERTE
83,8 g CO ₂ eq/MJ	88,6 g CO ₂ eq/MJ	93-94 g CO ₂ eq/MJ	102,5 g CO ₂ eq/MJ	94 g CO ₂ eq/MJ	99 g CO ₂ eq/MJ

4.3. Altspeiseölmethylester

UCOME wurde von der Tecosol GmbH in Ochsenfurt hergestellt. Im Projekt wurde UCOME von Ochsenfurt nach Frankfurt zum Blenden transportiert, um das UCOME anschließend im *Diesel R33* von Frankfurt nach Coburg zu bringen. Diese Distanzen sowie die Emissionen aus dem Biodieselerstellungsprozess, zu denen der Rohstoff, die Elektrizität, das Heizöl sowie die verwendeten Säuren und Laugen als auch die Katalysatoren und die Additive beitragen, wurden zur Berechnung im BioGrace-Modell hinzugefügt (s. Anhang C).

Tabelle 5 zeigt für das im Projekt verwendete UCOME die Klimagasemissionen für den Veresterungsprozess und für Transporte.

Tabelle 5: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten Altspeiseölmethylesters inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)

PARAMETER	2001 THP	2007 THP
	EMISSIONEN, G CO ₂ EQ/MJ	
Veresterung	7,53	7,55
Transport nach Frankfurt	0,31	0,31
Energieverbrauch in Frankfurt	0,11	0,11
Transport zur Tankstelle in Coburg	0,54	0,54
Kraftstoffdosierung	0,44	0,44
Gesamt	8,93	8,95

4.4. Hydriertes Pflanzenöl

Neste betreibt in Rotterdam eine HVO-Anlage. Für *Diesel R33* wurde HVO aus Rapsöl und Palmöl verwendet. Für beide Rohstoffquellen wurde die THG-Bilanzierung separat durchgeführt. Auch für die HVO-Herstellung erfolgten Anpassung im BioGrace-Modell, die die Realität genauer abbildeten als die Default-Werte (O'Connor 2014).

Die resultierende THG-Emission für das Rapsöl-HVO ist für die Treibhausgaspotenzialszenarien 2001 und 2007 in Tabelle 6 aufgelistet. Die einzelnen Schritte für die Gesamtkalkulation der THG-Emission sind ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführt. Diese einzelnen Schritte beinhalten den Anbau von Raps, sowie deren Weiterverarbeitung und somit der Herstellung zu HVO als auch die Transportwege von Rotterdam nach Frankfurt und von Frankfurt nach Coburg.

Tabelle 6: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten des Rapsöl-HVO inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)

PARAMETER	2001 THP	2007 THP
	EMISSIONEN, G CO ₂ EQ/MJ	
Anbau von Raps	28,54	28,70
Rapstrochnung	0,42	0,42
Rapstransport	0,17	0,17
Ölextraktion	2,74	2,75
HVO-Produktion	10,31	10,37
Transport von HVO nach Frankfurt	0,47	0,47
Transport zur Tankstelle in Coburg	0,88	0,48
Gesamt	43,53	43,36

Die resultierenden THG-Emissionen für Palmöl-HVO sind für die IPPC-Szenarien 2001 und 2007 in Tabelle 7 gezeigt sowie die detaillierten Einzelberechnungen für Anbau, Herstellung und Transporte von Rotterdam nach Frankfurt und Frankfurt nach Coburg.

Tabelle 7: Berechnung der THG-Emissionen des verwendeten des Palm-HVO inklusive Herstellung, Transporte und Energieverbräuche unter Berücksichtigung der THP-Werte von 2001 und 2007 (O'Connor 2014)

PARAMETER	2001 THP	2007 THP
	EMISSIONEN, G CO ₂ EQ/MJ	
Anbau von Ölpalme	14,30	14,38
Transport der Früchte	0,19	0,19
Ölextraktion	0,00	0,00
Methanemissionen	29,23	31,77
Öltransport	3,58	3,58
HVO-Produktion	10,30	10,36
Transport von HVO nach Frankfurt	0,47	0,47
Transport zur Tankstelle in Coburg	0,88	0,88
Gesamt	58,95	61,63

4.5. Diesel R33

Mit den Werten aus den Kapiteln 4.2 bis 4.4 lassen sich die Treibhausgasemissionen von *Diesel R33* berechnen. Hierfür wurden die Dieselmotorkraftstoffwerte aus der Erneuerbaren Energie Richtlinie und dem Joint Research Center sowie Werte für den nordamerikanischen Dieselmotorkraftstoff zum Vergleich herangezogen. In Abbildung 4 sind die THG-Emissionen relativ zu Dieselmotorkraftstoff dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass bei einem Anstieg der Dieselmotorkraftstoffstandardwerte die relative THG-Minderung steigt. Nach dem Dieselmotorkraftstoffwert der Erneuerbaren Energie Richtlinie besitzt *Diesel R33* eine Treibhausgasreduzierung von 16,4 %.

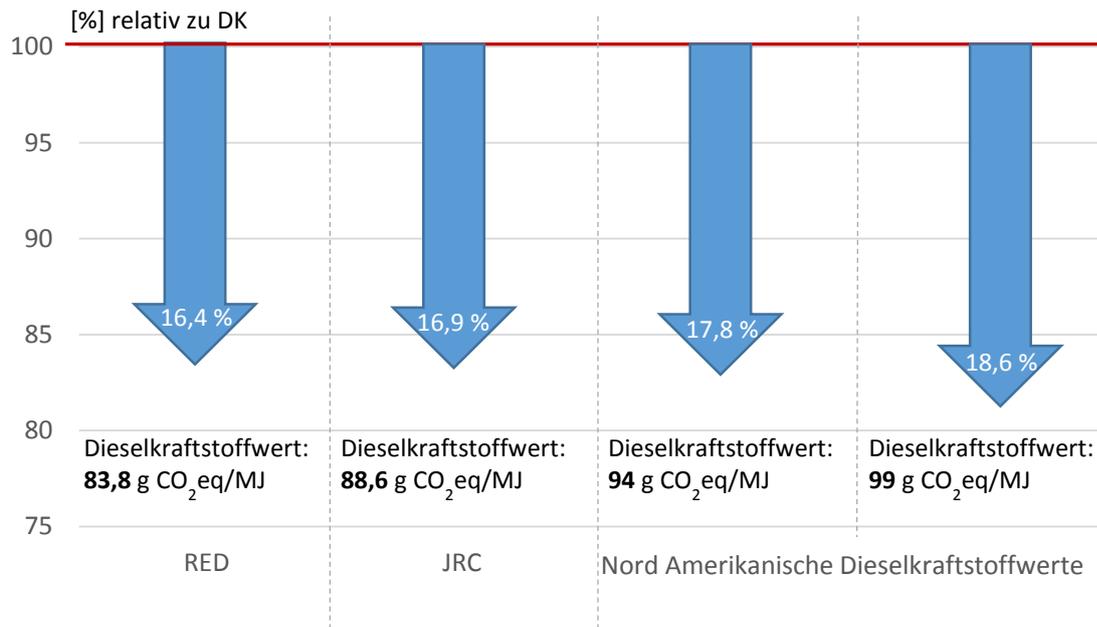


Abbildung 4: Vergleich der THG-Reduzierung mit vorgegebenen Dieselkraftstoffwerten aus der Erneuerbaren Energien Richtlinie (Europäische Union 05.06.2009a), Joint Research Center und dem obersten sowie dem untersten nordamerikanischen Dieselkraftstoffwert

5. Angewandte wissenschaftliche und technische Methoden

Im Kapitel 5 sind die wissenschaftlichen und technischen Methoden beschrieben. Hierzu zählen zum einen die Prüfung der Materialkompatibilität und zum anderen die Laboruntersuchung der Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten und die Ablagerungsuntersuchung in Kraftstoff- und Ölfiltern. Des Weiteren ist die Probenahme für die limitierten Abgasbestandteile (HC, CO, NO_x, CO₂) sowie für die nicht limitierten Abgasbestandteile (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbonyle und Partikelanzahl) und der Wirkungsanalysen erläutert.

5.1. Prüfung der Materialkompatibilität

Für einen neuen Kraftstoff ist die Verträglichkeit mit den unterschiedlichen Materialien, mit denen dieser in Kontakt kommt, entscheidend. Um die grundsätzliche Materialkompatibilität zu untersuchen, wurden die Probenkörpermaterialien (Polyamid und High Density Polyethylene), in Anlehnung an die DIN EN ISO 175 auf ihre Beständigkeit gegenüber *Diesel R33* untersucht.

Zu diesem Zweck wurden die Proben für einen Zeitraum von sieben Tagen bei einer Temperatur von 70 °C in 60 mL von *Diesel R33* und *Diesel R33*-Alge gelagert. Um konstante Temperaturbedingungen zu gewährleisten, befanden sich die Probengefäße in einem Wasserbad und die Temperatur wurde in einem weiteren Reagenzglas mit DK und Thermometer überwacht.

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. Beide Materialien sind als biodieselbeständig eingestuft. Vor Beginn der Alterung wurden die einzelnen Proben gewogen, um die ursprüngliche Masse zu bestimmen. Nach der Auslagerung erfolgten die Bestimmung der Masseänderung sowie eine Sichtprüfung der Proben. Anschließend wurden im Zugversuch das Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt. Sämtliche Untersuchungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt.

5.2. Bekundung der Einspritzsysteme

Die von der Firma Continental bereitgestellten Common-Rail (CR) Einspritzsysteme für zwei Versuchsfahrzeuge der Firma Volkswagen wurden nach dem Betrieb mit *Diesel R33* einer hydraulischen und optischen Begutachtung unterzogen. Hier ist überprüft worden, ob eine Änderung des hydraulischen Verhaltens durch den Betrieb von *Diesel R33* stattgefunden hat, z. B. durch Ablagerungsbildung in bzw. an den Bauteilen oder erhöhter Verschleiß.

Bei den Versuchsträgern handelte es sich um zwei Golf Plus, diese erfüllen die Emissionsstufe Euro 5. Beide Fahrzeuge sind jeweils ca. 80.000 km im Mischbetrieb mit *Diesel R33* betrieben worden. Der Mischbetrieb setzte sich aus normalem zufälligem Betrieb auf öffentlichen Straßen und dem Betrieb auf dem Rollenprüfstand zusammen. Das Lastprofil auf dem Rollenprüfstand war Voll- und mittlere Last. In nachfolgender Tabelle 8 sind die relevanten Parameter von Versuchsträgern dargestellt.

Tabelle 8: Parameter der Versuchsträger für die Bekundung der Einspritzsysteme

SYSTEM	VERSUCHSTRÄGER	HUBRAUM [L]	LEISTUNG [kW]	ABGASNORM	GESAMTLAUFZEIT [KM]	ÖFFENTLICHE STRAßEN [KM]	ROLLENPRÜFSTAND [KM]
System 1	Golf Plus_1	1,6	77	Euro 5	75.800	37.800	38.000
System 2	Golf Plus_2	1,6	77	Euro 5	81.000	27.000	54.000

5.3. Untersuchung von Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchungen

Bei diesen Laboruntersuchungen lag der Schwerpunkt auf möglichen Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten untereinander. Da diese im Versuchszeitraum in realem *Diesel R33* nicht festgestellt wurden, aber nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden können, wurde der Kraftstoff im Zuge eines Stress-Tests thermooxidativ belastet. Durch ein thermooxidatives Alterungsverfahren kann eine drastische Alterung eines Kraftstoffes binnen 80 Stunden simuliert werden. Bei Kraftstoffblends, die nur aus Biodiesel und Dieselmkraftstoff bestehen, können bei längerer Lagerung eine signifikante Trübung auftreten. Sie kommen insbesondere bei 10 % oder 20 % Biodiesel im Dieselmkraftstoff deutlich zum Ausdruck, wie Urban und Krahel (2007) in einer Studie zeigten. Bereits 2006 fanden Fang und McCormick in ihrer Studie heraus, dass in diesem Mischungsbereich vermehrt Sedimente auftreten. Schmidt (2014) zeigte in seiner Dissertation die Auswirkungen von gealtertem Biodiesel in Dieselmkraftstoff/Biodiesel-Mischkraftstoffen und untersuchte die daraus resultierenden Wechselwirkungen.

5.3.1. Versuchsaufbau

Der Aufbau der thermooxidativen Alterung am TAC ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. Diese Alterungsmethode spiegelt **extreme** Bedingungen wider und ist nur bedingt mit der Realität vergleichbar. Dennoch können so in kurzer Zeit Aussagen über das langfristige Alterungsverhalten erhalten werden. Daher orientiert sich das Testverfahren an der Rancimat-Methode, da dieses in der Dieselmkraftstoffnorm (DIN EN 590) als Prüfverfahren zur Überprüfung der Oxidationsstabilität angegeben und separat in der DIN EN 15751 beschrieben ist. Bei der Rancimat-Methode wird die Oxidationsstabilität eines Kraftstoffs innerhalb von 40 Stunden überprüft. Hierbei werden 7,5 Gramm Probe in ein Reagenzglas eingewogen und bei 110 °C mit einem Luftfluss von 10 L/h durchströmt. Die ausgetragenen Stoffe, z. B. Säuren, Ketone, Aldehyde etc. gelangen in ein nachgeschaltetes Auffanggefäß mit destilliertem Wasser, wobei im Auffanggefäß die Veränderung der Leitfähigkeit über der Zeit mittels einer Leitfähigkeitselektrode aufgezeichnet wird.

Die Dieselmkraftstoffnorm fordert eine Oxidationsstabilität von mehr als 20 Stunden.

Gewöhnlich wird die Oxidationsstabilitätsuntersuchung nach dieser Methode nach 40 Stunden beendet. In diesem Bereich waren alle untersuchten *Diesel R33*-Proben stabil. Um qualitative Unterschiede herausarbeiten zu können, wurden diese Zeiten im Rahmen des Projektes *Diesel R33* auf 80 Stunden verlängert.

Die Kraftstoffmischungen wurden bei einer Temperatur von 110 °C, orientiert an der Rancimat-Methode, und einem Luftfluss von 300 mL/min über 80 Stunden thermooxidativ behandelt.

Zur Einstellung der Temperatur im Reaktionsgefäß wurde ein 110 °C heißes Ölbad verwendet. Im Reaktionsgefäß befand sich die zu alternde Kraftstoffmischung. Des Weiteren wurde für jedes Reaktionsgefäß eine eigene Pumpe verwendet, um den spezifischen Luftfluss von 300 mL/min zu gewährleisten. Eine mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche war dem Reaktionsgefäß über einen Silikonschlauch nachgeschaltet, um die leichtflüchtigen Stoffe, analog zur Rancimat-Methode, aufzufangen.

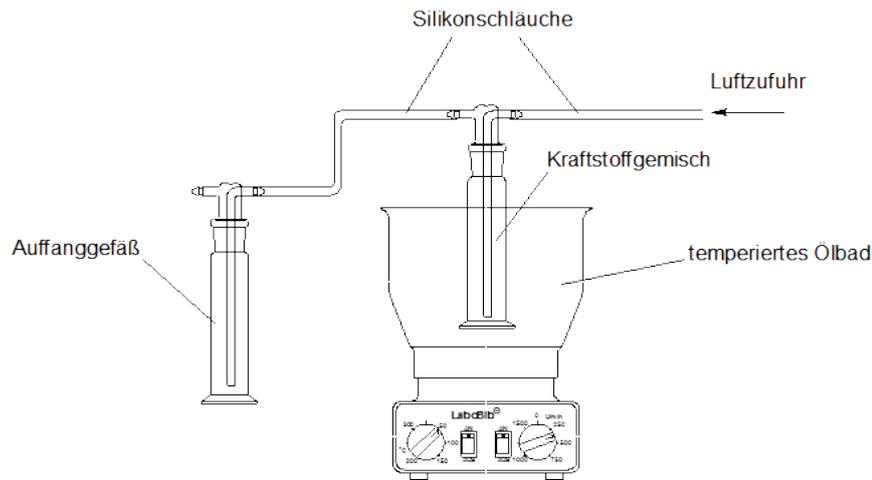


Abbildung 5: Schematischer Alterungsaufbau nach (Bär, 2010)

5.3.2. Gelpermeations-Chromatographie (GPC)

Die Gelpermeations-Chromatographie (GPC) wird auch als Größenausschlussverfahren bezeichnet. Bei dieser Art der Flüssigkeitschromatographie werden Moleküle nach ihren Größen getrennt. Jede Molekülgröße besitzt ein unterschiedliches Diffusionsvolumen, wobei kleinere Moleküle zunächst länger in der Säule verweilen als große Moleküle.

Die Messungen wurden mittels eines GPC-Systems von Agilent (Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System) mit Brechzahlindex-Detektor (RI-Detektor der Firma Agilent 1260 Infinity Refractive Index Detector) durchgeführt. Die Trennung erfolgte über drei PS-Säulen (3 x 30 cm PSS SDV), die je eine Partikelgröße von 3 µm besaßen. Die Porositäten der drei Säulen betragen 50 Å, 100 Å bzw. 1000 Å. Weitere Parameter des GPC-Systems zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Parameter des GPC-Systems

TEMPERATUR DES RI-DETEKTORS UND DER SÄULEN	45 °C
INJEKTIONSVOLUMEN	100 µL
DURCHFLUSSRATE	0,5 mL/min
MOBILE PHASE	Tetrahydrofuran (THF) (von Firma Appli-chem mit Reinheit 99,8 %)
KONZENTRATION	100 mg Analyt pro mL THF

Die Kalibration erfolgte mit einem Gemisch aus Polyethylenglykol (PEG) mit den Molmassen (194 Da, 420 Da, 610 Da, 1010 Da, 1480 Da, 4040 Da, 7830 Da, 16100 Da und 21300 Da) (Agilent PEG calibration kit Part No.: PL2070-0100). Um die Genauigkeit des GPC-Systems zu bestimmen, wurde ein analytischer Standard aus Methyloleat (Fluka; CAS Nr.: 112-62-9) verwendet. Mit der Benutzung des angegebenen Kalibrationskits von PEG wurde eine molare Masse von 383 Da für Methyloleat gemessen, wobei die reale molare Masse bei 296,45 Da liegt. Quantitative Aussagen, bezogen auf die Molekülmassen können nur dann getroffen werden, wenn die Molekülstruktur des Kalibrierstandards und des Analyten gleich sind. Da jedoch die Oligomerstrukturen von gealtertem Kraftstoff nicht exakt bekannt waren, konnte keine genauere Kalibrierung durchgeführt werden. Deshalb handelt es sich bei den gemessenen Molekülmassen nur um relative Molekülmassen bezogen auf den PEG-Kalibrierstandard. Standardverfahren zur Strukturaufklärung, wie die Gaschromatographie mit Massenspektrometer, setzen voraus, dass die zu untersuchenden Moleküle unzersetzt verdampfbar sein müssen. Dieses Verfahren gelangt bei höhermolekularen Oligomeren an seine Grenzen, da diese zersetzt werden und damit nicht detektierbar sind. Durch die deutlich schonendere Variante mittels GPC, bei der die Analyten nicht verdampft werden müssen, können Oligomere qualitativ bestimmt werden. Diese Methode ist damit ein zuverlässiges Verfahren zur Unterscheidung von gealterten und ungealterten Kraftstoffen.


 Abbildung 6: Strukturformel von Polyethylenglykol, $n \geq 1$

Allerdings ist die Koppelung von GPC mit der Massenspektrometrie unerlässlich, sofern die Oligomerstrukturen aufgeklärt werden sollen. Ein solches Messsystem stand im Projektrahmen nicht zur Verfügung.

5.4. Ablagerungsuntersuchungen in Kraftstoff- und Ölfiltern

Es ist bekannt, dass sich Kraftstoffe und Öle bei langen Lagerzeiten bzw. bei thermischer, oxidativer oder mechanischer Belastung verändern und größere Strukturen bilden, die zu Sedi-

menten und Ablagerungen führen. Diese können den Motor eingehend schädigen. Daher werden Feststoffe oder größere Kraftstoffagglomerate aus dem Kraftstoff bzw. dem Motoröl durch Filtration abgetrennt.

Bei Diesel-Pkw mit Dieselpartikelfilter gelangt Kraftstoff bei der Regeneration Kraftstoff ins Motoröl. Dies führt zunächst zur Motorölverdünnung und kann zur Ölverschlämzung führen.

Um die Bildung von größeren Molekülen oder gar Sedimenten im Kraftstoff- und Ölfilter zu untersuchen, wurden im Rahmen des Projekts bei zwölf ausgewählten Fahrzeugen die Kraftstoff- und Motorölfilter untersucht. Für den direkten Vergleich von DK und *Diesel R33* war es wichtig, für diese Untersuchungen Fahrzeugpärchen zu finden, die idealerweise sowohl den gleichen Motor als auch ein sehr ähnliches Lastprofil und eine annähernd gleiche Laufleistung aufweisen.

Die Wahl fiel auf vier Fahrzeugpärchen und einem Fahrzeugtrio, das nur mit *Diesel R33* betrieben wurde. Darüber hinaus wurde aus der Flotte ein Langstreckenfahrzeug (ER-C 4174) ausgewählt, das kein Pendant in der Flotte besaß, eine Fahrleistung von über 25.000 Kilometer pro Jahr aufweist und nicht in Wechselbetankung betrieben wurde. Das Mercedes-Pkw-Trio hatte wechselnde Fahrer und somit wurden diese Fahrzeuge aufgrund des unterschiedlichen Fahrverhaltens von wechselnden Fahrern ausgesucht.

Tabelle 10: Fahrzeugliste für die Ablagerungsuntersuchung in Kraftstoff- und Ölfilter

KENNZEICHEN	KRAFTSTOFF	FAHRZEUGTYP	ABGASKLASSE	HUBRAUM [CM ³]	LEISTUNG [KW]	GETRIEBE
CO-SE 64	DK	VW Kastenwagen	Euro 5	1968	75	Schaltgetriebe
CO-SE 65	R33	VW Kastenwagen	Euro 5	1968	75	Schaltgetriebe
CO-SE 25	DK	VW Syncro	Euro 5	2461	96	Schaltgetriebe
CO-SE 49	R33	VW Syncro	Euro 5	2461	103	Schaltgetriebe
CO-SE 66	DK	VW Caddy Combi	Euro 5	1598	75	Schaltgetriebe
CO-S 1001	R33	VW Caddy TDI	Euro 5	1598	75	Schaltgetriebe
CO-SE 43	DK	VW Fox	Euro 5	1422	51	Schaltgetriebe
CO-SE 48	R33	VW Fox	Euro 5	1422	51	Schaltgetriebe
CO-AV 53	R33	Mercedes B-Klasse	Euro 5	1796	80	Schaltgetriebe

KENNZEI- CHEN	KRAFT- STOFF	FAHRZEUGTYP	ABGAS- KLASSE	HUB- RAUM [CM ³]	LEIS- TUNG [KW]	GETRIEBE
CO-AV 81	R33	Mercedes B-Klasse	Euro 5	1796	80	Schaltge- triebe
CO-AV 85	R33	Mercedes B-Klasse	Euro 5	1796	80	Schaltge- triebe
ER-C 4174	R33	Skoda Octavia	Euro 4	1896	74	Schaltge- triebe

Aus jedem Filter wurden drei Lamellen in einem Winkel von jeweils ca. 120 ° bezogen auf die Kreisfläche des Filters entnommen. Anschließend erfolgte ein dreimaliges 10-minütiges Ausschütteln der Filterpapiere mit 100 mL Dichlormethan. Das überschüssige Dichlormethan wurde anschließend im Rotationsverdampfer entfernt. Mittels 10 mL Tetrahydrofuran (THF) (Firma Applichem mit der Reinheit 99,8 %) wurden das Filterpapierextrakt umgelöst und das überschüssige Lösemittel wurde eingeeengt. Vom Extrakt wurden 0,01 g in 1 mL THF gelöst und mittels Gelpermeationschromatographie auf große Molekülmassen analysiert. Die Methode ist im Detail in Kapitel 5.3.2 erläutert.

5.5. Motorölanalysen

Zusätzlich zu den Kraftstoff- und Ölfilteranalysen erfolgten Motoröluntersuchungen. Das hierfür verwendete Motoröl wurde aus den Fahrzeugen über den Motorölmessstab mit Hilfe eines Schlauchs und einer 100 mL-Spritze entnommen. Auch hier wurden für den direkten Vergleich von DK mit *Diesel R33* vier Fahrzeugpärchen gewählt. Darüber hinaus wurden sieben MAN Busse ausgewählt, da diese im Stadtbetrieb bzw. auf kurzen Überlandstrecken eingesetzt wurden. Zwischen den Bushaltestellen im Stadtbetrieb liegen kurze Abstände und die Motoröltemperatur benötigt eine längere Aufwärmzeit, um möglichen Kraftstoff aus dem Motoröl destillativ zu entfernen. Auch wurden drei Pärchen für Lkw gebildet, bei denen beide Fahrzeuge mit *Diesel R33* betrieben wurden. Hierbei wurde der Einfluss von *Diesel R33* auf das Motoröl von Kehrmaschinen und Müllfahrzeugen aber auch Lkw im Betrieb untersucht. Bei weiteren sechs Pärchen und einem Tripel wurde ebenfalls das Motoröl untersucht, da diese Fahrzeuge unterschiedliche Lastprofile aufweisen. Somit wurde bei den Motorölanalysen neben den Kurzstreckenfahrzeugen, wie z. B. ein Fahrzeug im Pflegedienst, auch lange Fahrleistungen (> 20000 km) ab. Eine Liste der ausgewählten Fahrzeuge ist in Tabelle 11 ersichtlich.

Tabelle 11: Fahrzeugliste für die Motorölanalyse

KENNZEICHEN	KRAFT-STOFF	FAHRZEUGTYP	ABGASKLASSE	HUBRAUM [cm ³]	LEISTUNG [KW]	GETRIEBE
CO-MY 35	R33	Mercedes Kehrmaschine Atego	Euro V	6374	175	Schaltgetriebe
CO-MY 19	R33	Mercedes Kehrmaschine Atego	Euro V	6374	175	Schaltgetriebe
CO-MY 62	R33	Mercedes Müllwagen Econic	Euro V	7201	240	Automatikgetriebe
CO-MY 51	R33	Mercedes Müllwagen Econic	Euro V	7201	240	Automatikgetriebe
CO-MY 53	R33	VW Caddy	Euro 5	1598	75	Schaltgetriebe
CO-MY 24	R33	VW Caddy	Euro 5	1896	77	Schaltgetriebe
CO-MY 30	R33	Mercedes Vario	Euro 5	4249	130	Schaltgetriebe
CO-MY 44	R33	Mercedes Vario	Euro 5	4249	130	Schaltgetriebe
CO-SE 64	DK	VW Kastenwagen	Euro 5	1968	75	Schaltgetriebe
CO-SE 65	R33	VW Kastenwagen	Euro 5	1968	75	Schaltgetriebe
CO-SE 25	DK	VW Syncro	Euro 5	2461	96	Schaltgetriebe
CO-SE 49	R33	VW Syncro	Euro 5	2461	103	Schaltgetriebe
CO-SE 66	DK	VW Caddy Combi	Euro 5	1598	75	Schaltgetriebe
CO-S 1001	R33	VW Caddy TDI	Euro 5	1598	75	Schaltgetriebe
CO-SE 43	DK	VW Fox	Euro 5	1422	51	Schaltgetriebe
CO-SE 48	R33	VW Fox	Euro 5	1422	51	Schaltgetriebe
Vivario 1	R33	Opel Vivario	Euro 4	1995	84	Schaltgetriebe

KENNZEICHEN	KRAFT-STOFF	FAHRZEUGTYP	ABGASKLASSE	HUBRAUM [CM ³]	LEISTUNG [KW]	GETRIEBE
Vivario 2	R33	Opel Vivario	Euro 5	1995	84	Schaltgetriebe
Passat Variant_1	R33	VW Passat Variant	Euro 4	1896	77	Schaltgetriebe
Passat Variant_2	R33-Alge	VW Passat Variant	Euro 4	1896	77	Schaltgetriebe
Golf_1	R33	VW Golf	Euro 4	1896	77	Schaltgetriebe
Golf_2	R33	VW Golf	Euro 5	1598	77	Schaltgetriebe
CO-AV 53	R33	Mercedes Klasse B-	Euro 5	1796	80	Schaltgetriebe
CO-AV 81	R33	Mercedes Klasse B-	Euro 5	1796	80	Schaltgetriebe
CO-AV 85	R33	Mercedes Klasse B-	Euro 5	1796	80	Schaltgetriebe
Passat_1		VW Passat	Euro 6	1968	103	Schaltgetriebe
Passat_2		VW Passat	Euro 6	1968	103	Schaltgetriebe
Golf Plus_1		VW Golf Plus	Euro 5	1598	77	Automatikgetriebe
Golf Plus_2		VW Golf Plus	Euro 5	1598	77	Automatikgetriebe
CO-Z 128	R33	MAN A21 NL 280 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe
CO-D 129	R33	MAN A21 NL 280 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe
CO-Z 130	R33	MAN A21 NL 280 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe
CO-Z 131	R33	MAN A21 NL 283 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe
CO-T 132	R33	MAN A21 NL 283 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe

KENNZEICHEN	KRAFTSTOFF	FAHRZEUGTYP	ABGASKLASSE	HUBRAUM [cm ³]	LEISTUNG [KW]	GETRIEBE
CO-D 133	R33	MAN A21 NL 283 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe
CO-L 134	R33	MAN A21 NL 283 EEV	Euro V/EEV	10518	206	Automatikgetriebe

5.5.1. Bestimmung des Kraftstoffgehaltes in Motoröl

Die Motoröle wurden zunächst auf ihren Kraftstoffgehalt untersucht. Hierfür wurden 20 µL des zu untersuchenden Motoröls in 1 mL Cyclohexan gelöst. Dieses Gemisch wurde anschließend mittels Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (GC/FID) untersucht. Der verwendete GC/FID war vom Typ 7820 A der Firma Agilent Technologies. Die Trennung erfolgte auf einer unpolaren Trennsäule des Typs Zebron ZB-1MS auf einer Länge von 20 m der Firma Phenomenex (100 % Dimethylsiloxan). Diese Säule ist optimal für die Trennung der unpolaren Motoröl-Kraftstoffgemische.

In den Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die Einstellungen des GC/FID-Systems dargestellt.

Tabelle 12: Verwendete Einstellungen des GC/FID (Agilent Technologies Typ 7820 A)

INLET	Temperatur	320 °C
	Injektionsvolumen	5 µL
DETEKTOREINSTELLUNGEN	Temperatur	320 °C
	Wasserstofffluss	15,00 mL/min
	Synthetischer Luftfluss	200,0 mL/min
	Stickstofffluss	12,50 mL/min
	Signalwert	ca. 6,0 pA
SÄULE	Säulenfluss (Helium)	0,5 mL/min

Tabelle 13: Ofenparameter der GC/FID (Agilent Technologies Typ 7820 A)

RAMPE [°C/MIN]	TEMPERATUR [°C]	HALTEZEIT [MIN]	GESAMTZEIT [MIN]
-	100	1	1
7,5	320	15	45,33
10	360	10	59,33

5.5.2. Bestimmung von Viskosität und Dichte

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit von Motorölen wurde die Viskosität bestimmt. Nach thermooxidativer Belastung des Motoröls zeigte sich eine Erhöhung der Viskosität im Vergleich zum frischen Öl.

Bei der DPF-Regeneration gelangt Kraftstoff ins Motoröl (siehe Kapitel 0). Aufgrund der Verdünnung durch den Kraftstoffeintrag kann die Viskosität des Motorölgemisches gesenkt werden. Eine Absenkung der Viskosität kann zur Abnahme der Schmierfähigkeit des Motoröls führen bis hin zur Motorschädigung. Die Messung der Viskosität sowie der Dichte wurde bei 40 °C und 15 °C mit einem Stabingerviskosimeter vom Typ SVM 3000 der Firma AntonPaar bestimmt.

5.5.3. Bestimmung des Metallgehalts

Zur Bestimmung der Veränderungen des Additivgehalts wurde eine Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) verwendet. Diese Methode ist aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen eine wichtige Routine in der Spurenelementanalytik. An der Hochschule Coburg ist das ICP-Gerät mit einem Massenspektrometer (MS) gekoppelt. Bei Volkswagen, wo ebenfalls Analysen zum Metallgehalt durchgeführt wurden, kam ein ICP-OES-Gerät von PerkinElmer vom Typ Optima 7xxx zum Einsatz. Mit beiden Systemen wurden nach einem Mikrowellenaufschluss die Elemente Eisen (Fe), Chrom (Cr), Aluminium (Al), Magnesium (Mg), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Phosphor (P) und Titan (Ti) gemessen.

Das ICP-MS ist vom Typ iCAPQ der Firma Thermo Scientific. Die gerätespezifischen Eigenschaften sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Gerätespezifische Einstellungen des ICP-MS (iCAPQ der Firma Thermo Scientific)

PLASMALEISTUNG	1550,0 W
KÜHLGASFLUSS	14,00 L/min
HILFSGASFLUSS	0,65 L/min
ZERSTÄUBERFLUSS	1,14 L/min
VAKUUM	$1,753 \cdot 10^{-7}$ mbar
PERISTALTIKPUMPENGESCHWINDIGKEIT	40,0 min ⁻¹

Die gerätespezifischen Eigenschaften für das ICP-OES System sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Gerätespezifische Einstellungen des ICP-OES (Optima 7xxx der Firma PerkinElmer)

POWER WATTS	1450,0 W
PLAS	17,00 L/min
AUX	1,5 L/min
NEB	0,50 L/min
VIEW DIST	15,0
PLASMA VIEW	Radial

Für den Mikrowellenaufschluss wurde eine Mikrowelle der Firma CEM vom Typ Discover SP-D verwendet. Für den Probenaufschluss wurden 200 mg Motoröl in das Reaktionsgefäß eingewogen und mit 6 mL Salpetersäure (Supra-Qualität HNO₃ der Firma Roth ROTIPURAN Supra 69 %; EG-Nr: 2317142) und 2 mL Wasserstoffperoxid (Ultra-Qualität, ROTIPURAN Ultra 31 % Roth, Art.-Nr.: HN69.1, Charge: 17214031) versetzt. Anschließend lief das Mikrowellenprogramm in zwei Rampen ab. Die erste Rampe beginnt mit einer Aufheizphase auf 130 °C binnen drei Minuten. Anschließend wurden die 130 °C für acht Minuten gehalten. Die Maximalleistung wurde auf 150 Watt eingestellt sowie der Druck auf maximal 19,0 bar. Die zweite Rampe heizt innerhalb von zehn Minuten auf 210 °C und hält diese Temperatur für 20 Minuten, wobei die Leistung auf 150 Watt festgelegt ist und der Druck auf 20,0 bar (Mogalle 2014).

5.5.4. Zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (ZLIF)

Zusätzlich zu den im Projektrahmen vorgesehenen Messungen zur Bestimmung des Kraftstoffgehalts oder Viskosität wurden folgende Messungen durchgeführt.

Der Aufbau des ZLIF-Geräts OPTIMOS der Firma Optimare GmbH (Wilhelmshaven) wird in Abbildung 7 gezeigt. Alle Komponenten sind in einem Aluminiumgestell integriert. Da dieses Gerät für den mobilen Einsatz gebaut wurde, ist es ausgesprochen robust und durch sein Gewicht noch bedingt transportfähig. Das Messsystem besteht im Wesentlichen aus fünf Teilen, dem Anregungspulslaser, dem Mehrkanaldetektor (ICCD-Kamera in Kombination mit geeignetem Spektrograph (Polychromator)), dem Steuersystem mit Verzögerungsgenerator, einem Lichtwellenleiter mit Sensorkopf sowie der Auswerteeinheit (Optimos Manual 2005).

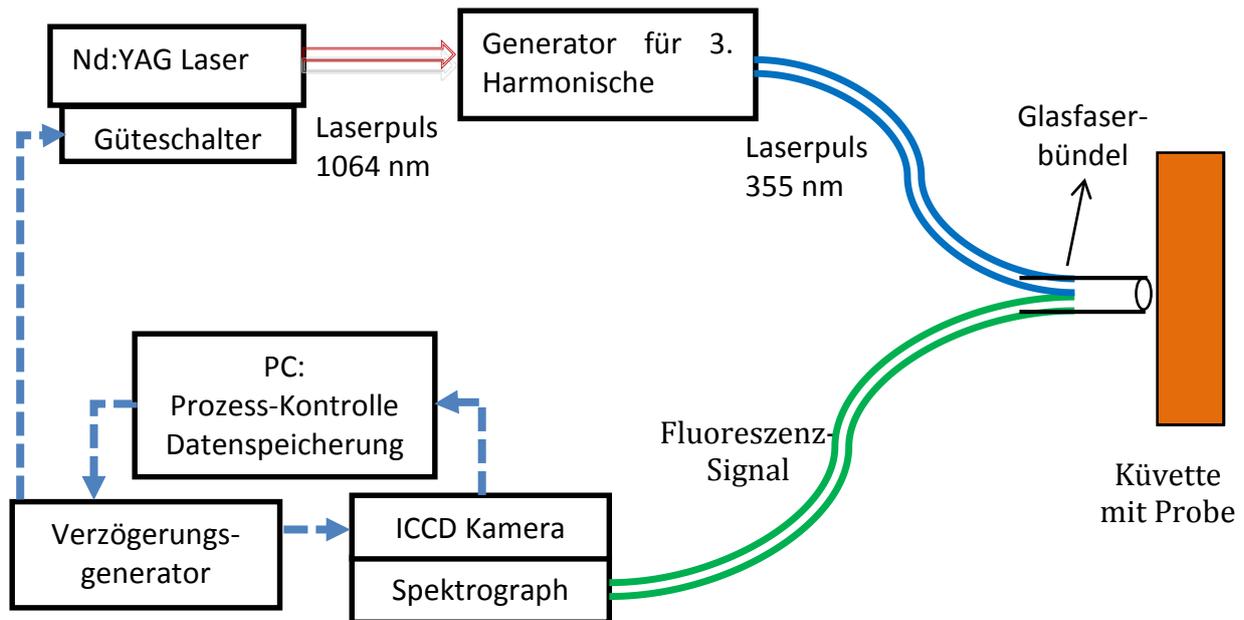


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des ZLIF-Gerätes (OPTIMOS-System)

Die zu messende Probe wird in eine Quarzküvette gefüllt und durch einen gepulsten Laserstrahl mit einer Pulsdauer von 3 bis 7 ns und einer bestimmten Wellenlänge angeregt. Der Laserstrahl wird durch einen 5 m langen Lichtwellenleiter geleitet. Der Laserpuls kann mit einer Wellenlänge 355 nm mittels eines Generators der dritten harmonischen Oberschwingung aus dem infraroten Licht eines Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG-Lasers, 1064 nm) erzeugt werden. Das Faserbündel des Lichtwellenleiters in „Y“-Form leitet nicht nur den Laserstrahl auf die Probe, sondern leitet auch das erzeugte Fluoreszenzlicht zum Detektor. Die laserinduzierten Fluoreszenzsignale werden mit einer Multi-Channel-Detektor ICCD-Kamera aufgenommen. Bei einer Messung wird zu jedem Zeitpunkt das komplette Emissionsspektrum aufgenommen.

Wird eine Messung über die Software gestartet, so wird ein in der Software voreingestelltes Trigger-Signal an den internen Verzögerungsgenerator der ICCD-Kamera gesendet. Von hier aus wird nun ein Trigger-Signal direkt zur Blitzlampe des Lasers gesendet.

Die ICCD-Kamera wird mit einer bestimmten Verzögerung nach dem Initialtrigger geöffnet. Die Öffnungszeit der ICCD-Kamera wird durch den Parameter „Gate-Breite“ beschrieben und kann in der Software eingegeben werden. Die „Gate-Breite“ sollte so kurz wie möglich sein, um das Hintergrundsignal zu reduzieren. Eine zeitlaufgelöste Messung wird durch eine schrittweise Erhöhung der Verzögerungszeit (Zeit von Initialtrigger bis zur Öffnung der ICCD-Kamera) erreicht.

So konnten ZLIF-Messungen für Motoröl ohne Probenvorbereitung in Quarzküvetten durchgeführt werden. Der aufgenommene Emissionsbereich lag zwischen 200 und 600 nm in Wellenlängenschritten von 0,38731 nm. Das Abklingverhalten wurde in Zeitschritten von 2 ns über einen Bereich von 200 ns aufgenommen. Dafür wurde für jeden Zeitschritt eine Einzelmessung der Emission in der Zeit zwischen dem Laserpuls und dem entsprechenden Zeitschritt durchgeführt. Die gesamte Messdauer betrug zwischen ein und zwei Minuten.

5.6. Abgaskomponenten

5.6.1. Limitierte Abgaskomponenten

Der Kraftstoffverbrauch und die Schadstoffemission für Kraftfahrzeuge werden in der Europäischen Union basierend auf dem Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ), nach der Richtlinie 80/1264/EEC, geändert durch 93/116/EC, ermittelt. Dabei wird ein synthetischer Fahrzyklus mit klar definierten Beschleunigungs-, Konstantfahrt- und Bremsphasen auf einem Prüfstand verwendet. Zusätzlich müssen Fahrzeuge mit Handschaltgetrieben die gefahrenen Gangstufen einhalten.

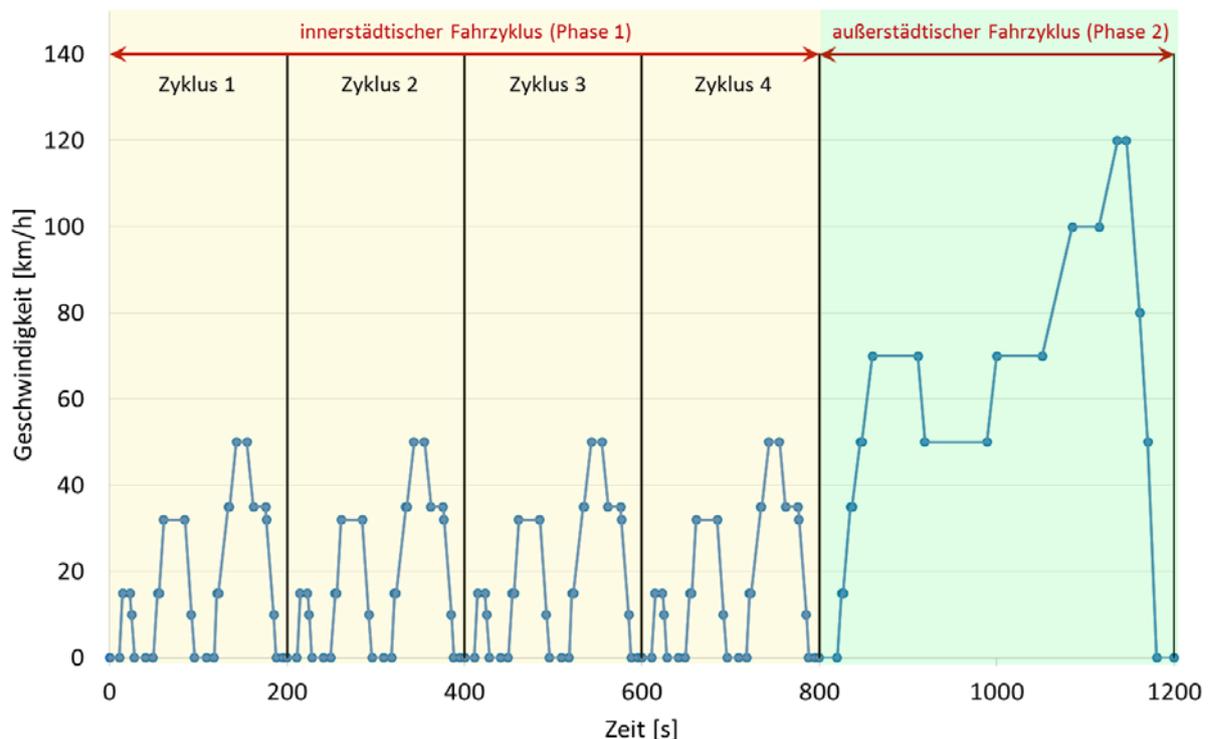


Abbildung 8: Neuer Europäischer Fahrzyklus (NEFZ)

Der NEFZ, dargestellt in Abbildung 8, besteht aus vier gleichen Fahrzyklen, die den innerstädtischen Fahrzyklus simulieren sowie eine außerstädtische Fahrt. Während eines Durchlaufs werden 11,007 km in 1.180 Sekunden zurückgelegt. Die dabei gefahrene Durchschnittsgeschwindigkeit beträgt 33,6 km/h (Delphi 2014/2015). Der NEFZ wird auch zur Ermittlung der CO₂-Emissionen und des ECE-Verbrauchs als Grundlage der Messungen herangezogen (EU-Richtlinie 93/116/EWG).

Der innerstädtische Fahrzyklus wird als Phase 1 und der außerstädtische als Phase 2 bezeichnet.

Auf einem Rollenprüfstand wird der Lastzustand mittels eines Elektromotors an den Rollen eingestellt und somit werden die Fahrwiderstände und in den Beschleunigungsphasen die Massenträgheit des Fahrzeugs simuliert. Ein Gebläse im Rollenprüfstand ahmt den Fahrtwind und somit die Motorkühlung nach. Das Abgas wird vor der Probenahme mit gereinigter Luft

in einem Verdünnungstunnel verdünnt, dabei liegt im Verdünnungstunnel ein konstanter Volumenstrom vor. Mittels eines Monitors wird das zu fahrende Geschwindigkeitsprofil abgebildet, welches der Fahrer abliest und somit die unterschiedlichen Fahrzyklen durchführen kann.

Während eines Prüflaufes werden die gesetzlich limitierten Emissionen wie Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxide (NO_x) - bestehend aus NO und NO₂ - sowie Partikelmasse (PM) automatisch erfasst. Der schematische Aufbau und Ablauf der limitierten Emissionsmessungen ist in Abbildung 9 dargestellt.

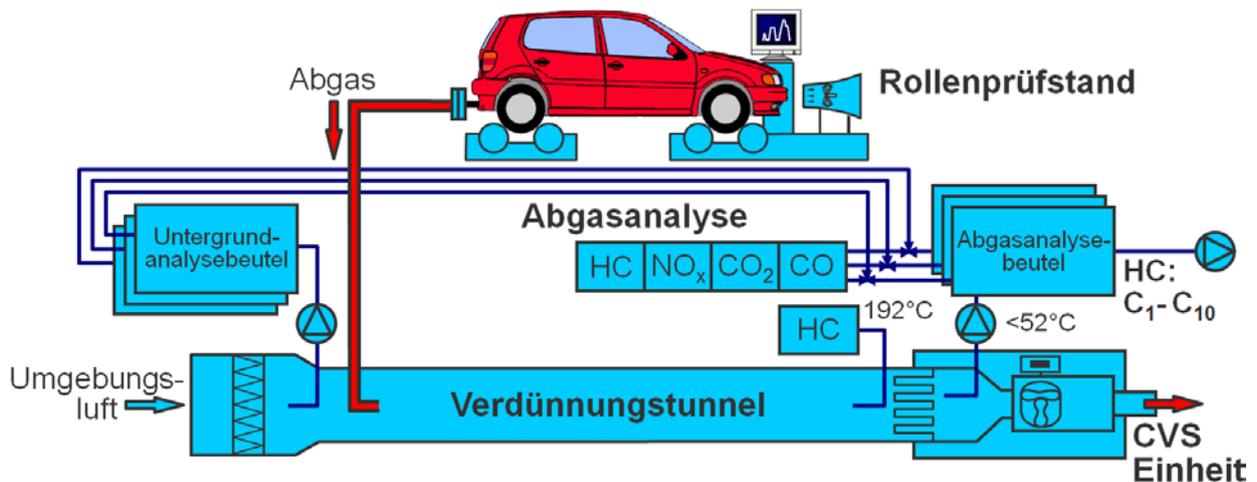


Abbildung 9: Schema: Rollenprüfstand und Probenahmesystem (VW, 2011)

Das gesamte Abgas wird in den Verdünnungstunnel geleitet. Aus diesem werden die limitierten Emissionen ermittelt.

5.6.2. Nicht limitierte Abgaskomponenten

Neben den limitierten Abgaskomponenten wurden einige nicht limitierte Abgaskomponenten mittels des NEFZ ermittelt. Bestimmt wurden dabei Carbonyle (Aldehyde und Ketone), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die Partikelgrößenverteilung und die mutagene Wirkung des Abgases mittels Ames-Test.

Für die Messung der nicht limitierten Abgaskomponenten wurden drei Fahrzeuge (Tabelle 15) mit unterschiedlichen Emissionsstandards ausgewählt, um den Einfluss von *Diesel R33* auf die gesundheitsrelevanten Abgasbestandteile bei unterschiedlichen Motor- und Abgasreinigungstechnologien zu erproben.

Tabelle 15: Fahrzeugliste für die Untersuchung der nicht limitierten Abgaskomponenten

KENNZEICHEN	FAHRZEUG	EMISSIONSKLASSE	MOTOR	KRAFTSTOFFE
CO-ZZ-11	VW Polo	Euro 3	SDI 1,9 L 46 kW	DK und R33
Golf Plus_1	VW Golf Plus	Euro 5	TDI 1,6 L 77 kW	DK und R33
Passat_1	VW Passat	Euro 6	TDI 2,0 L 103 kW	DK und R33

Tabelle 16: Liste der nicht limitierten Komponenten mit deren Sammelmethode und dem Abgaszustand

VERDÜNNUNGSTUNNEL			UNVERDÜNNTES ABGAS
PAK	Aldehyde & Ketone	Partikelgrößenverteilung	Ames-Test (Mutagenität)
Probenahmesystem der Volkswagen AG, bestückt mit einem Glasfaserfilter und einem Polyurethanschaum	DNPH-Kartuschen (Kartuschen für selektive Probenahme von Aldehyden & Ketonen)	Niederdruckimpaktor (ELPI)	Probenahmesystem des Thünen-Institutes, bestehend aus einer Kühlstrecke und zwei PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern

Die Probenahme für die limitierten Abgasemissionen, die Aldehyde und Ketone, die Partikelgrößenverteilung und die PAK erfolgte aus dem Verdünnungstunnel (Tabelle 16). Der Verdünnungstunnel ist so geregelt, dass er bei Leerlauf- und Schwachlastpunkten das Abgas stärker verdünnt als bei Volllastpunkten. Dadurch erhält man bei einer Probenahme aus dem Verdünnungstunnel trotz eines konstanten Probenahmevervolumenstroms eine korrekte Gewichtung der einzelnen Lastpunkte.

In separaten Fahrzeugtests wurden Proben für Ames-Tests aus dem unverdünnten Abgas entnommen. Durch die Probenahme aus dem unverdünnten Abgas verschiebt sich die Gewichtung zugunsten der Leerlauf- und Schwachlastpunkte. Dieser Effekt kommt zustande, da die Fahrzeuge bei Leerlauf- und Schwachlastpunkten einen deutlich geringeren Abgasvolumenstrom emittieren als bei Volllastpunkten. Da der Probenahmevervolumenstrom konstant ist, wird bei Leerlauf- und Schwachlastpunkten ein höherer prozentualer Volumenanteil des Abgases entnommen als bei höherer Motorlast. Die Probenahme aus dem unverdünnten Abgas wurde gewählt, da beim Projekt *Diesel regenerativ* festgestellt wurde, dass das verwendete Probenahmesystem für Mutagenitätsuntersuchungen einen zu geringen Probenahmevervolumenstrom für die Probenahme aus dem Verdünnungstunnel aufwies.

Alle Tests wurden mindestens dreimal durchgeführt, damit die Messunsicherheit durch die Berechnung einer Standardabweichung angegeben werden kann.

Die Probenahme aller nicht limitierten Abgasbestandteile wurde vom Thünen-Institut für Agartechnologie auf den Fahrzeugprüfständen der Volkswagen AG durchgeführt. Nachfolgend werden die Probenahme und die Laboranalytik der einzelnen nicht limitierten Abgaskomponenten beschrieben.

5.6.3. Bestimmung der Aldehyde

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

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

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

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

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

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

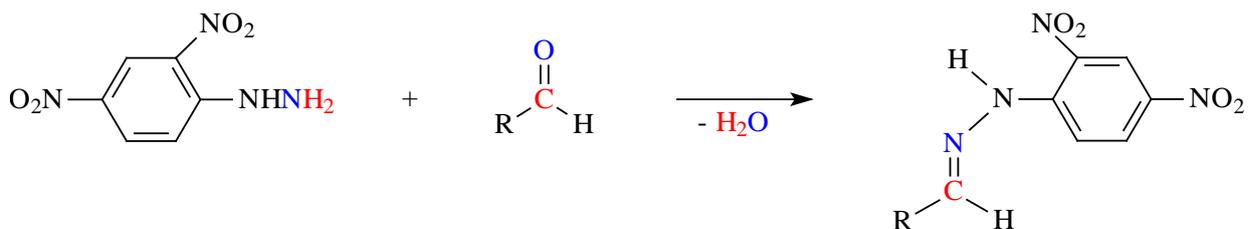


Abbildung 10: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum 2,4-Dinitrophenylhydrazon

Wie bereits in Kapitel 5.6.2 genannt, erfolgte die Probenahme aus dem verdünnten Abgas. Dabei wurde der Testzyklus in zwei Phasen (Stadtfahrt und Überlandfahrt) unterteilt und gleichzeitig auch die Hintergrundkonzentration in der Verdünnungsluft bestimmt. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug im Normalfall 1,3 L/min. Die gebildeten 2,4-Dinitrophenylhydrazone (siehe Abbildung 10) wurden mit 2 mL Acetonitril (HPLC Ultra Gradient Grade, Fa. Roth) aus den Kartuschen ausgewaschen, und diese Lösung wurde mittels HPLC analysiert.

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor (DAD) der Firma VWR. Das DAD-Spektrum diente zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonyl-DNPH-Standard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in Tabelle 17 angegeben sind.

Tabelle 17: Einzelsubstanzen des Carbonyl-DNPH-Standards

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-Butylaldehyd-DNPH
10	Benzaldehyd-DNPH
11	Valeraldehyd-DNPH
12	m-Tolualdehyd-DNPH
13	Hexaldehyd-DNPH

Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

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

HERSTELLER	Merck
SÄULENLÄNGE	250 mm
INNENDURCHMESSER	4,6 mm
KORNGRÖÙE	5 µm
SÄULENTEMPERATUR	36 °C

INJEKTIONSVOLUMEN	10 µL
MOBILE PHASE	Wasser/Acetonitril (Gradient)
FLUSS	0,5 mL/min

5.6.4. Bestimmung der PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) gehören ebenfalls wie die limitierten Kohlenwasserstoffe und die Carbonyle zu den Produkten der unvollständigen Verbrennung. Einige PAK liegen im Kraftstoff vor und können somit auch als unverbrannter Kraftstoff emittiert werden.

5.6.4.1. Probenahme

Das Probenahmesystem der Volkswagen AG (VW) ist in Anlehnung an die EPA Methode TO-13A aufgebaut (EPA 1999). Hierbei wird das Abgas zunächst durch einen Filterhalter geleitet, der mit einem 125 mm Glasfaserfilter (Klasse GF/C, Porendurchmesser 1,2 µm, Fa. Whatman) bestückt ist. Auf dem Filter werden die partikelgebundenen Schadstoffe gesammelt. Anschließend wird das Abgas noch durch einen PU-Schaum (Large PUF cartridge, Fa. Supelco) geleitet, um die gasförmigen Abgasbestandteile zu sammeln. Der Probenahmestrom wird mit einer Gasuhr gemessen und beträgt etwa 300 L/min. Während des 20-minütigen Testes werden somit etwa 6 m³ Abgas durch das Probenahmesystem geleitet. Aufgrund einer fehlenden Kühlstrecke ist das Probenahmesystem nur für die Beprobung aus dem Verdünnungstunnel geeignet. Da die Glasfaserfilter nicht mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtet sind, konnten sie nicht gewogen werden, da die Glasfaserfilter extrem empfindlich auf Änderungen der Luftfeuchte reagieren. Die Proben wurden bis zur Extraktion bei -18 °C gelagert.

5.6.4.2. Extraktion und Probenvorbereitung

Nachfolgend wird die Extraktion und Probenvorbereitung der PAK-Proben beschrieben. Nach Möglichkeit wurden für alle Arbeitsschritte Lösungsmittel ausgewählt, die vor der Auslieferung auf Verunreinigungen durch PAK getestet wurden. Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde durch Lagerung der Proben in Aluminiumfolie sowie durch Extraktion und Aufarbeitung in einem abgedunkelten Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

5.6.4.3. Extraktion und Probenvorbereitung der Filterproben

Die Extraktion aller Filterproben erfolgte mit einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA) für vier Stunden. Als Extraktionsmittel wurde 40 mL Toluol (ROTISOLV® ≥99,8 %, GC Ultra Grade, Fa. Roth) verwendet. Vor der Extraktion wurde jeder Probe para-Quaterphenyl (pQ) in Toluol als interner Standard zugesetzt. Durch die Verwendung eines internen Standards können Verluste an Analyten während der Extraktion und Probenvorbereitung erkannt werden.

Nach Abschluss der Extraktion wurden die Proben mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 2 mL eingeeengt, in einen 10-mL-Spitzkolben umgefüllt und unter gelindem Stickstoffstrom in Acetonitril umgelöst. Um Verluste an den leichtflüchtigen PAK mit zwei bis vier Ringen zu vermeiden, wurden die Proben nie restlos eingedampft (VDI, 1989). Der eingeeengte Extrakt wurde mit einer Spritze aufgenommen, durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 µm, Fa. Roth) in einen 2-mL-Kolben gegeben und mit Acetonitril aufgefüllt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde in eine vom Hersteller silanisierte Kurzgewindeflasche (Fa. Chromophor) überführt und mit einem UltraClean®-Septum (Septum mit 2 Schichten, außen Silikon und innen PTFE, Fa. Chromophor) verschlossen.

5.6.4.4. Extraktion und Probenvorbereitung der PU-Schäume

Die PU-Schäume wurden mit einer Lösungsmittelmischung aus 5 % Diethylether in Cyclohexan vier Stunden in einer Soxhletapparatur extrahiert. Für die Extraktion werden 550 bis 600 mL Lösungsmittel benötigt. Vor der Extraktion wurde der interne Standard (para-Quaterphenyl) zugegeben.

Das Probenvorbereitungsverfahren für die PU-Schäume wurde gemäß der mündlichen Auskunft von Frau Behn (Volkswagen AG) durchgeführt. Da in den verschiedenen Labors aber unterschiedliche Laborgeräte und Messinstrumente verwendet werden, wurden zunächst einige Voruntersuchungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass das Verfahren auch am Thünen-Institut korrekt funktionierte.

Gemäß der Arbeitsvorschrift wurden die Proben nach der Extraktion mit dem Rotationsverdampfer auf 2 mL eingeeengt und in einen Spitzkolben überführt. Anschließend werden die Proben in einem auf etwa 40 °C beheizten Wasserbad unter einem Stickstoffstrom auf ein Volumen von maximal 0,5 mL eingeeengt. Um Verluste an Analyten zu vermeiden, darf die Probe nie bis zur Trocknung eingeeengt werden.

Während des Einengens der Proben wurden die Bond-Elut-Kartuschen (Bond Elut C18, 500 mg, 3 mL, Fa. Agilent) mit 6 mL Methanol (ROTISOLV® HPLC Ultra Gradient Grade, Fa. Roth) vorkonditioniert. Dann wurden die Proben mit einer Pasteurpipette auf die Kartuschen gegeben und mit 6 mL Methanol von den Kartuschen eluiert.

Anschließend wurden die Proben unter einem Stickstoffstrom erneut eingeeengt und in einen 2-mL-Messkolben überführt. Hierbei wurde der Probe 10 % Dichlormethan (ROTISOLV® ≥99,9 %, GC Ultra Grade, Fa. Roth) zugesetzt, um eine für die HPLC-Analyse passende Polarität zu erhalten.

5.6.4.5. HPLC-Messungen

Für die PAK-Belastung einer Probe wird häufig der Satz von 16 Einzelsubstanzen mit zwei bis sechs anellierten Ringen im Molekulargewichtsbereich 128 bis 278 herangezogen, wie er von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA für verschiedene Messverfahren festgelegt und in der EPA Methode 610 enthalten ist (EPA 1996).

In neueren Versionen der EPA-Methode 610 werden insgesamt 32 PAK aufgelistet. Mit dem verwendeten Analyseverfahren können jedoch nur die in Tabelle 19 aufgeführten 15 PAK analysiert werden. Acenaphthylen ist nicht fluoreszierend und kann daher nicht mit dem verwendeten HPLC-System mit Fluoreszenzdetektor analysiert werden.

Tabelle 19: Liste der 16 PAK nach EPA-Methode 610 mit den toxikologischen Wirkäquivalenten

NAME	ANZAHL DER RINGE	VERWENDETE ABKÜRZUNG	TEF-WERT
Naphthalin	2	Nap	0,001
Acenaphthylen	3	nicht fluoreszierend	-
Acenaphthen	3	Ace	0,001
Fluoren	3	Flu	0,001
Phenanthren	3	Phe	0,001
Anthracen	3	Ant	0,01
Fluoranthren	4	Fla	0,001
Pyren	4	Pyr	0,001
Benz[a]anthracen	4	BaA	0,1
Chrysen	4	Chr	0,01
Benzo[b]fluoranthren	5	BbFla	0,1
Benzo[k]fluoranthren	5	BkFla	0,1
Benzo[a]pyren	5	BaPyr	1
Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt	1
Benzo[ghi]perylen	6	BPer	0,01
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr	0,1

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

Abbildung 11 zeigt den Aufbau der verwendeten HPLC-Anlage. Die HPLC von VWR Hitachi Elite LaChrom ist mit einem online-Anreicherungs-system ausgestattet, bei dem die PAK auf einer Donor Acceptor Complex Chromatography-Säule (DACC, ChromSpher Pi, 20,0 mm x 3,0 mm, Fa. Agilent, Sonderanfertigung) angereichert werden. Für die Anreicherung der PAK auf der DACC-Säule wird ein Gemisch aus Acetonitril:Wasser 1:3 mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet.

Nach der Anreicherung erfolgt eine Flussumkehr, und die Analyten werden auf einer C18-Säule (Supelcosil LC-PAH, 250 x 4,6 mm, FA Supelco) mit den Laufmitteln Acetonitril und Wasser (Flussrate 1,5 mL/min) bei einer Ofentemperatur von 24 °C getrennt. Bei dem verwendeten Lösungsmittelgradienten liegt der Acetonitrilanteil zwischen 55 % und 100 %.

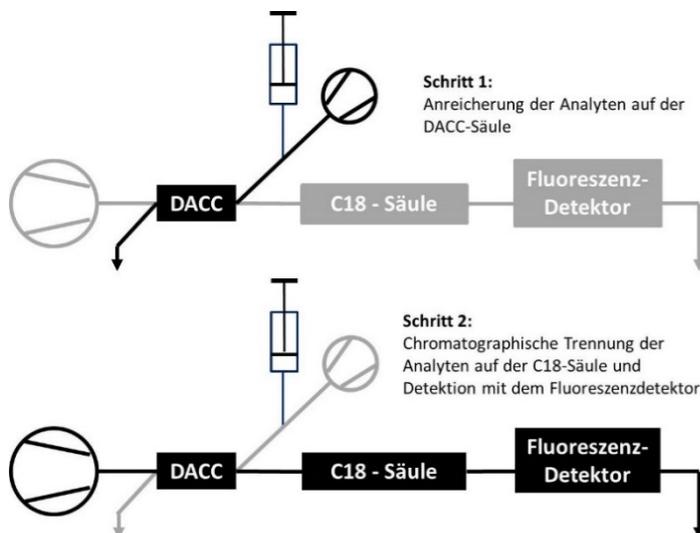


Abbildung 11: Aufbau des verwendeten HPLC-Systems und Ablauf einer PAK-Messung

Die Detektion erfolgte mittels Fluoreszenzdetektor (Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 μ L). Für jede Substanz wurden im Detektor die in vorangegangenen Projekten empirisch ermittelten optimalen Werte für die Anregungs- und Emissionswellenlänge angesteuert, d. h. diejenigen Wellenlängenpaarungen, bei denen die größte Fluoreszenzausbeute erreicht wurde (Schaak 2012). Über einen Sekundärelektronenvervielfacher (photo multiplier tube, PMT) wurde die zu einem Fluoreszenzsignal gehörige maximale Signalfäche bzw. -höhe angepasst. Da es systembedingt zu leichten Schwankungen der Retentionszeit kommen konnte, musste gegebenenfalls eine Anpassung der Schaltzeiten durch Messungen des EPA-16-PAK-Standards erfolgen. Unter Berücksichtigung der vorgeschalteten fünfminütigen Anreicherung ergab der Schaltzeitenplan des Fluoreszenzdetektors die in Tabelle 20 beispielhaft angegebene Form.

Tabelle 20: Anregungs- (λ_{ex})/ Emissionswellenlängen (λ_{em}) zur FL-Detektion der PAK und zugehörige Zeitfenster

RETENTIONSZEITBEREICH	$\lambda_{ex} / \lambda_{em}$	FÜR SUBSTANZ(-EN)	PMT-VERSTÄRKUNG
Start bis 13,6 min	219 / 335 nm	Nap	Medium / Super Low
13,6 bis 16,6 min	220 / 313 nm	Ace, Flu	Medium / Super Low
16,6 bis 18,7 min	247 / 364 nm	Phe	Low
18,7 bis 20,6 min	247 / 394 nm	Ant	Medium
20,6 bis 22,4 min	280 / 460 nm	Fla	Medium
22,4 bis 24,1 min	235 / 387 nm	Pyr	Low
24,1 bis 26,6 min	270 / 390 nm	BaA, Chr	Medium

RETENTIONSZEITBEREICH	$\lambda_{\text{EX}} / \lambda_{\text{EM}}$	FÜR SUBSTANZ(-EN)	PMT-VERSTÄRKUNG
26,6 bis 34,7 min	295 / 420 nm	BbFla, BkFla, BaPyr, DBAnt, BPer	Medium
34,7 bis 36,2 min	296 / 500 nm	IPyr	High
36,2 bis 51,0 min	285 / 409 nm	pQ (IS)	High

Während der Projektlaufzeit wurden sechs Leerproben erzeugt, indem zwischen zwei Fahrzeugtests insgesamt ca. 6 m³ Luft über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten aus dem Verdünnungstunnel entnommen und durch das PAK-Probenahmesystem geleitet wurde. Diese Werte sind identisch mit der Entnahmezeit und dem Probenahmestrom der Fahrzeugtests. Die mittlere PAK-Masse auf den Leerproben wurde von der mittleren PAK-Masse der Fahrzeugproben abgezogen. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in Elutionsreihenfolge von der analytischen Säule, beginnend mit Nap und endend mit IPyr.

Zusätzlich zu der Masse der emittierten PAK wurde auch das Wirkäquivalent berechnet. Hierfür wurden die von Nisbet und LaGoy (1992) vorgeschlagenen Toxic Equivalency Factors (TEF) mit der Masse der jeweiligen PAK multipliziert. Die TEF der analysierten Substanzen sind in Tabelle 19 dargestellt. Dabei wird dem Benzo[a]pyren als Leitsubstanz der Wirkäquivalentfaktor 1,0 zugeordnet. Für die anderen PAK ergeben sich meist deutlich geringere Wirkäquivalentfaktoren (Jacob und Seidel 2002). Diese Wirkäquivalentfaktoren werden mit den Massen der einzelnen PAK multipliziert, so dass sich als Ergebnis ein Wirkpotenzial ergibt, dessen Einheit Wirkäquivalent in ng Benzo[a]Pyren ist.

5.6.5. Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung

Im Projekt wurde die Messung der Partikelanzahlverteilung mit einem elektronischen Niederdruckimpaktor (ELPI) des Typs Classic ELPI der Firma Dekati durchgeführt, wobei aus der Summe der Partikel in den Größenklassen die Partikelanzahl bestimmt werden kann. Die Klassierung erfolgt beim ELPI nach dem aerodynamischen Äquivalentdurchmesser.

Das ELPI bietet die Möglichkeit, das Partikelemissionsverhalten eines Motors zeit- und größen aufgelöst zu erfassen. Der entscheidende Unterschied zum Berner-Impaktor besteht darin, dass das Aerosol vor Eintritt in den Impaktor elektrisch geladen wird, alle Impaktor-Stufen voneinander elektrisch isoliert und jeweils mit einem hochpräzisen Elektrometer verbunden sind, welches Ströme im Femto-Amperebereich messen kann. Treffen geladene Partikel auf eine Impaktorstufe, so fließt ein Strom, der detektiert werden kann. Durch die ELPI-Software werden diese Ströme zum Beispiel in Partikelanzahlverteilungen umgerechnet.

Generell können mit dem hier verwendeten ELPI Partikel im Größenbereich von 0,028 bis 10 µm detektiert werden. Die Klassifizierung der Partikel erfolgt wie beim Berner-Impaktor nach dem Prinzip der Trägheitsabscheidung und somit nach deren aerodynamischen Durchmessern in dreizehn Größenklassen. Von den dreizehn Impaktorstufen werden nur zwölf elektrisch ausgewertet. Die oberste Stufe mit der Nummer 13 hat die Funktion eines Vorabscheiders und wird deshalb nicht mit berücksichtigt. Abbildung 12 gibt den schematischen Aufbau des ELPI wieder.

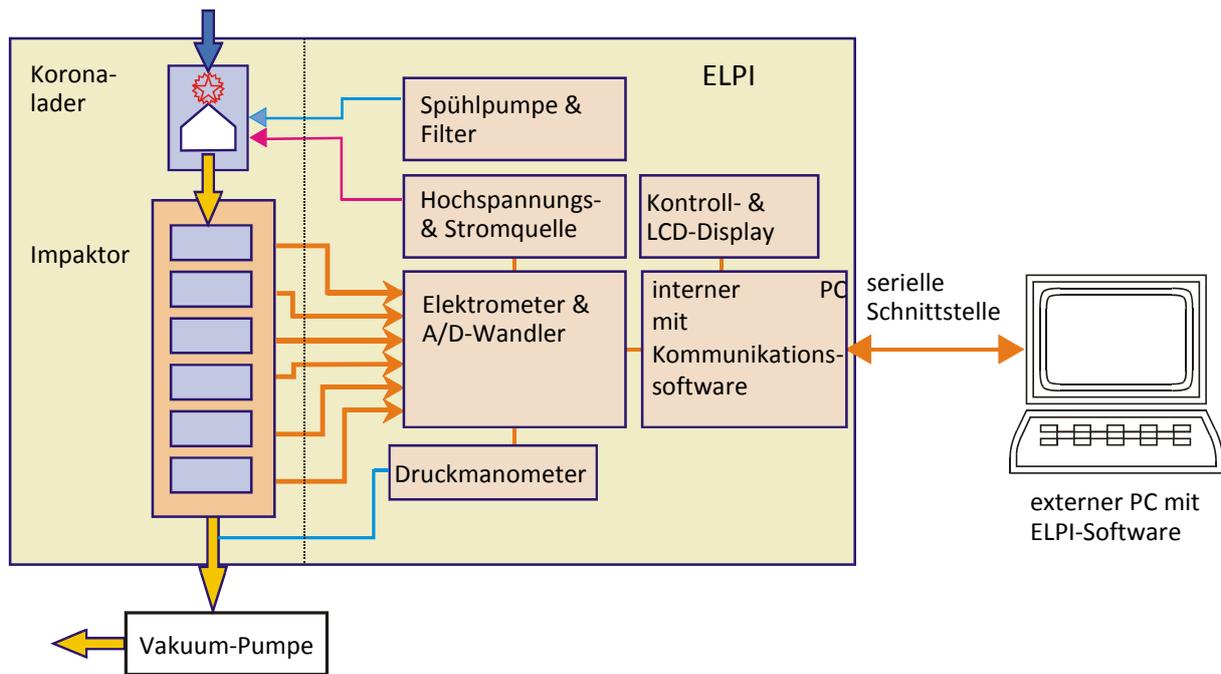


Abbildung 12: ELPI-Schema (Dekati Ltd., 2001)

Angezogen durch eine Vakuumpumpe gelangt die partikelbeladene Luft zuerst in einen Koronalader. Im Zentrum ist eine Koronalnadel aus Wolfram (0,1 mm Durchmesser, 10 mm Länge) installiert. Sie wird mit einer Hochspannung von 5 kV versorgt, wodurch positiv geladene Ionen erzeugt werden. Diese Ionen werden mit einer durchschnittlichen Feldstärke von 1 kV/cm in Richtung Laderwand bewegt. Das so entstandene Koronafeld tritt in Wechselwirkung mit der einströmenden Probe. Partikel kleiner als 2 μm kollidieren aufgrund der Brownschen Molekularbewegung mit Ionen und werden unipolar aufgeladen (Diffusionsladung). Größere Partikel werden demgegenüber durch Feldladungsprozesse in den geladenen Zustand versetzt (Moisio, 1999). Es schließt sich eine Ionenfalle an, deren Spannung mit 400 V auf diese Partikelgrößenklasse abgestimmt ist. Die geladenen Partikel dringen in den Impaktor ein und werden gemäß ihrem Trägheitsverhalten klassiert. Jede der dreizehn Impaktorstufen besteht aus einer Düsen- und einer Prallplatte. Innerhalb des ELPI-Impaktors wird eine Beschleunigung des Probenahmestroms durch eine Druckabsenkung bis auf 10,00 kPa bewirkt. Tabelle 21 zeigt die Trenndurchmesser der einzelnen Impaktorstufen sowie den jeweiligen aerodynamischen Äquivalentdurchmesser der einzelnen Impaktorstufen.

Da die Elektrometer beim Durchfluss durch das Messgerät nie den Wert null anzeigen, wird das Gerät vor Beginn der Messungen über einen kurzen Zeitraum betrieben, um das Untergrundsignal zu erfassen und von den Messwerten abziehen zu können.

Tabelle 21: Technische Daten des ELPI-Impaktors

STUFE	MEDIAN DES AERODYNAMISCHEN DURCHMESSERS D 50 % [μm]	BERECHNETER AERODYNAMISCHER ÄQUIVALENTDURCHMESSER D_{AE} [μm]
Einlass	-	-
13	9,960	-
12	6,720	8,181
11	4,401	5,438
10	2,400	3,250
9	1,610	1,966
8	0,953	1,239
7	0,616	0,766
6	0,384	0,486
5	0,263	0,318
4	0,156	0,203
3	0,094	0,121
2	0,056	0,073
1	0,028	0,040

5.6.6. Mutagenität der organisch löslichen Partikelfraktion

Die Probenahmen für die Mutagenitätsuntersuchungen wurden vom Thünen-Institut auf den Rollenprüfständen der Volkswagen AG durchgeführt. Die Mutagenitätstests wurden am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA) durchgeführt. Alle Proben wurden gekühlt transportiert und gelagert.

5.6.6.1. Probenahmesystem für Mutagenitätsuntersuchungen

Das Probenahmesystem für Mutagenitätsuntersuchungen ist in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut. Die Probenahme erfolgte aus dem unverdünnten Abgas. Zwischen den Fahrzeugen und der Entnahmestelle wurde stets ein mehrere Meter langes Stück beheizte Abgasleitung verbaut, da bei dem Autobahnteil des NEFZ sehr heißes Abgas emittiert werden kann. In den Heizleitungen wird das Abgas abgekühlt, ohne dass Wasser und andere Abgasbestandteile an der Wand auskondensieren können. Hierdurch werden mögliche Probleme bei der Probenahme durch eine zu hohe Abgastemperatur vorsorglich vermieden. Das Abgas wurde mittels einer rechtwinklig zur Stromrichtung angebrachten Entnahmesonde entnommen und durch ein Stahlrohr und eine PTFE-Leitung zu dem Probenahmesystem transportiert.

Wie in Abbildung 13 gezeigt, wird das Abgas unten in das Probenahmesystem eingeleitet und passiert zunächst einen Dimrothkühler und anschließend einen Intensivkühler (Fa. Roth, Mantellänge 400 mm). Die Temperatur des Kühlmittels beträgt $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. In der Kühlstrecke werden die gasförmigen Bestandteile der Abgasprobe ausgefroren. Nach dem Prüfstandstest wird die Kühlstrecke mit 80 - 100 mL Methanol (ROTISOLV[®] HPLC Ultra Gradient Grade, Fa. Roth) gespült, um die gesammelten Schadstoffe in dem unter den Kühlern angebrachten Rundkolben abzuscheiden. Nach dem Abtropfen des Methanols von den Kühlerwandungen wurde der Kolben entfernt, umgehend verschlossen, in Aluminiumfolie gewickelt, um die Probe vor UV-Licht zu schützen, und bis zur weiteren Aufarbeitung bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Nachdem das Gas die Kühlstrecke passiert hat, gelangt es in den Filterhalter, wo es durch zwei PTFE-beschichtete Glasfaserfilter geleitet wird. Hierbei werden die partikelgebundenen Bestandteile der Abgasprobe gesammelt. Die Filter werden vor und nach dem Fahrzeugtest nach einer jeweils 24-stündigen Konditionierung in einem klimatisierten Wägeraum (relative Luftfeuchtigkeit $45\% \pm 8\%$, Temperatur $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) gewogen.

Das zugrunde liegende Verfahren ist generell für an Partikel gebundene PAK mit 4 bis 7 Ringen im Siedebereich von $385\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fluoranthren) bis über $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Coronen, Dibenzopyrene) geeignet. Dabei sind Reaktionen der PAK (z. B. die Oxidation oder Nitrierung) und auch Abblaseeffekte vom Filter minimiert, sodass die Zusammensetzung des PAK-Gemisches erhalten bleibt (Invarianz des PAK-Profiles; VDI, 1989).

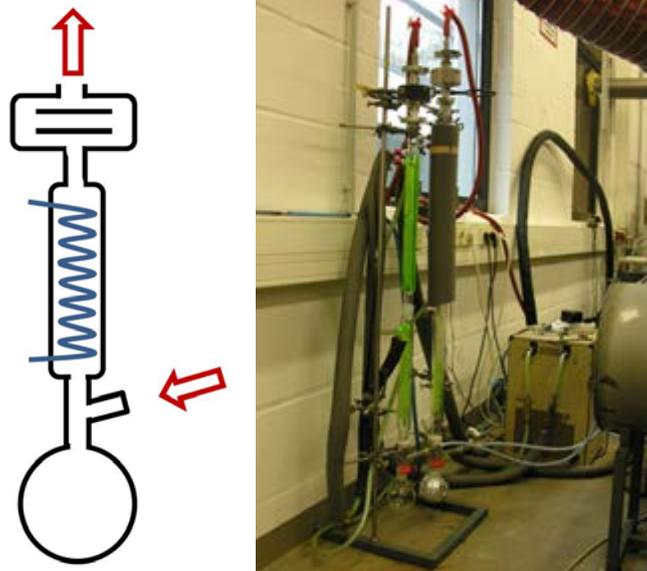


Abbildung 13: Schematischer Aufbau und reeller Aufbau des Probenahmesystems TI

5.6.6.2. Extraktion der filtergesammelten Partikel und Aufarbeitung der Kondensate

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 Diesellabgaspartikulat (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).

5.6.6.3. Mutagenität (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test)

Der sogenannte Ames-Test (Ames et al. 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 Teststämmen 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. In den Analysen für dieses Projekt wurde das revidierte Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den Teststämmen TA 98 und TA 100 verwendet. TA 98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA 100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämmen wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt.

Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt (TRINOVA Biochem, Gießen). 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 Dimethylsulfoxid (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-prozentigem S9 untersucht. Jeder Extrakt wurde vierfach 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 Teststämmen wirkten und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führten. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Großbritannien) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10 Prozent der Platten handgezählt.

5.6.6.4. Akzeptanzkriterien und statistische Analyse

Die mutagenen Effekte wurden als positiv klassifiziert, wenn der Anstieg der Revertanten eine dosisabhängige, reproduzierbare Dosis-Wirkungsbeziehung aufwies (Krewski et al. 1992; Mortelmans and Zeiger 2000). Die Revertantenzahlen der positiven Proben (Mittelwerte \pm Standardabweichung) wurden aus dem initialen linearen Teil der Dosis-Wirkungskurven mittels linearer Regression ermittelt.

6. Ergebnisse und Diskussion aus den angewandten wissenschaftlichen und technischen Methoden

Im Kapitel 6 befinden sich die Ergebnisse der Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchungen, der Motorölanalysen als auch die Untersuchungen von Ablagerungen in den Kraftstoff- und Motorölfiltern und deren Diskussion. Ebenfalls sind in diesem Kapitel die Abgasuntersuchungen dargestellt und erörtert.

6.1. Prüfung der Materialkompatibilität

Im Werkstofftechniklabor der Hochschule Coburg wurden Zugversuche zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls (E-Modul) mit einer Zwick/Roell Z100, die einen Kunststoffprobenhalter und einen 10 kN Kraftaufnehmer besitzt, durchgeführt. Die Ergebnisse der Beprobung sind in Abbildung 14 dargestellt.

Der E-Modul von unbehandelten Polyamid (PA 66) liegt bei 2067 MPa. PA 66 gelagert in Dieselkraftstoff für 7 Tage bei 70 °C liegt der E-Modul bei 2264 MPa. Eine Lagerung in *Diesel R33* (2889 MPa) oder in *Diesel R33-Alge* (2907 MPa) führt tendenziell zur Erhöhung des Elastizitätsmoduls. *Diesel R33*-Hefe hingegen zeigt eine Erhöhung gegenüber Dieselkraftstoff auf. *Diesel R33*-Hefe weist mit 2405 MPa den geringsten E-Modul aller *Diesel R33*-Mischungen auf.

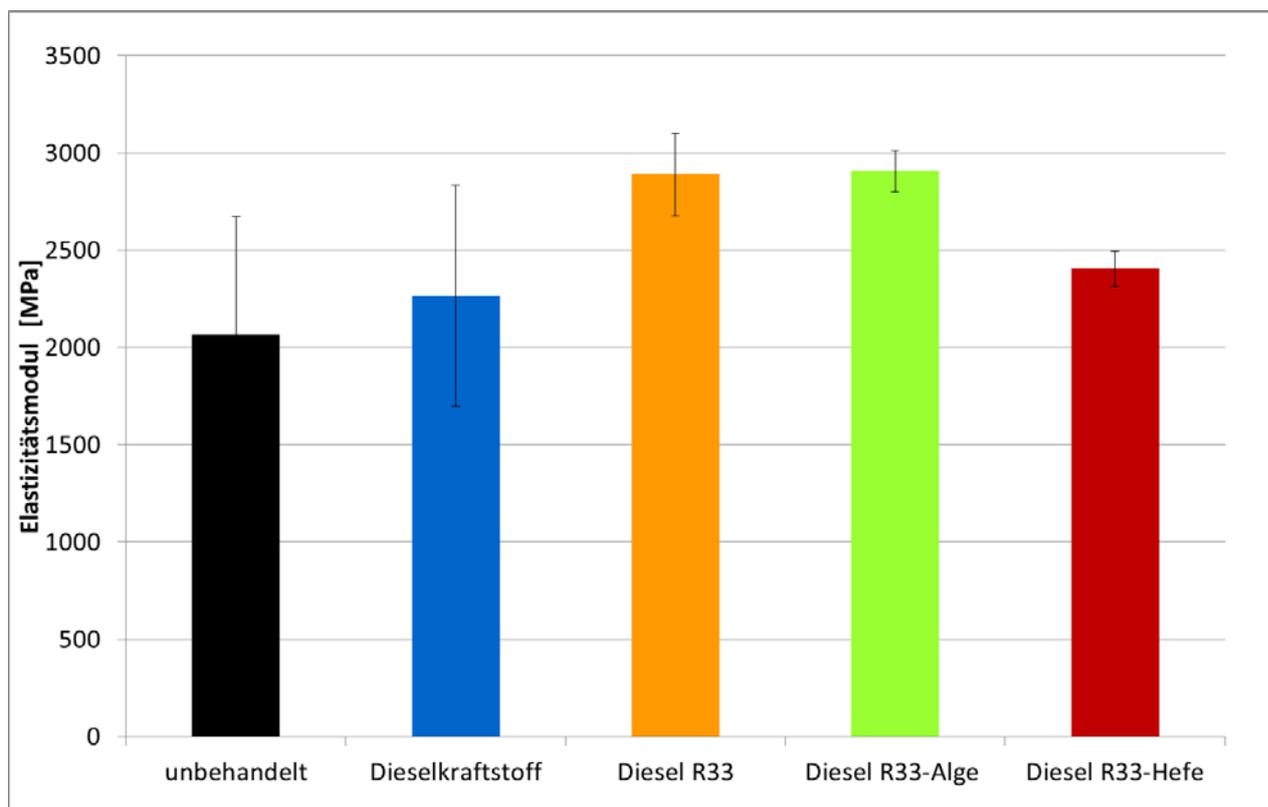


Abbildung 14: Einfluss der Lagerung nach 7 Tage bei 70 °C in Kraftstoffen auf das Elastizitätsmodul von PA66

Zusammenfassend erhöhen *Diesel R33*, *Diesel R33*-Hefe und *Diesel R33*-Alge anhand drei untersuchter Proben die Porosität des PA 66. Denn der E-Modul beschreibt den Zusammenhang zwischen angelegter Spannung und Dehnung des Kunststoffes bei einem linearen elastischen

Bereich. Eine Erhöhung der Porosität könnte zu einem leichteren Brechen führen. Allerdings konnte während der Projektlaufzeit in der Flotte keine Veränderungen an Dichtungen beobachtet werden. Die Messungen aus Abbildung 14 stellen bereits einen Trend des Elastizitätsmoduls dar, die mit Nachmessungen mittels einer größeren Messreihe konkretisiert werden müssen, da dies außerhalb des Projektes stattfand.

6.2. Bekundung der Einspritzsysteme

Die Ergebnisse für die beiden Einspritzsysteme der untersuchten Fahrzeuge (VW Golf_1 und VW Golf_2) (Tabelle 8) sind folgend zusammengefasst dargestellt. Die untersuchten Komponenten pro System waren je eine Hochdruckpumpe, nachfolgend als HPP1 bzw. HPP2 bezeichnet und je vier Injektoren, nachfolgend als Injektorensätze IN1 bzw. IN2 bezeichnet.

Die untersuchten Parameter der beiden Einspritzpumpen HPP1 und HPP2, wie Fördermenge, volumetrischer- und energetischer Wirkungsgrad, Spülmenge, Antriebsmoment, Wellendrehmoment manuell, VCV (Volumetric Control Valve), Dichtheit bei Funktion und die optische Beurteilung auf Verschleiß und Ablagerungen zeigten keine Auffälligkeiten. Auch die Untersuchung der Injektorensätze IN1 und IN2 in den Parametern, Dichtigkeit, optische Beurteilung des Verschleiß und Ablagerungsbildung an den kritischen Bauteilen, wie Düsenadelführung und Steuerkolben zeigten keine Auffälligkeiten. Die Drift der Einspritzmengen lag innerhalb der Toleranzen. IN2 zeigte höheres Verkoken an der Düse im Vergleich zu IN1. Diese führte aber im Betrieb nicht zur Beeinträchtigung der Performance des Fahrzeuges.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass bei den untersuchten Fahrzeugen mit einer Laufleistung von je ca. 80000 km keine Beeinflussung des Common Rail Systems durch *Diesel R33* stattgefunden hat.

6.3. Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchungen

Die visuellen Ergebnisse sowie die Analyse der Bildung von höhermolekularen Verbindungen bzw. Sedimenten mittels der Alterungsmatrix aus Kapitel 6.3.1, bestehend aus unterschiedlichen Biodieselsorten und fossilen Anteilen, sind in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert.

6.3.1. Alterungsmatrix für die Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungsuntersuchung

Zur Erstellung einer geeigneten Alterungsmatrix für die Untersuchung der Wechselwirkungen einzelner Komponenten von selbstgemischten *Diesel R33*-Blends wurden drei verschiedene Mitteldestillate herangezogen, darunter zwei Dieselkraftstoffe nach CEC RF-06-03 (Zertifizierungskraftstoff). Diese beiden Dieselkraftstoffe unterscheiden sich geringfügig im Schwefelgehalt (Differenz 0,7 mg/kg) und Aromatengehalt (Differenz 1,2 % (m/m)). Zur besseren Unterscheidung dieser beiden Referenzdieseldieselkraftstoffe wird der Dieselkraftstoff mit einem niedrigen Schwefelgehalt (0,8 mg/kg) und hohem Aromatengehalt (25,2 % (m/m)) mit IS,hA gekennzeichnet. Das Pendant ist somit hS,IA, welches für einen höheren Schwefelgehalt (1,5 mg/kg) und einen geringeren Aromatengehalt (24 % (m/m)) steht. Ferner wurde ein schwefelarmes Heizöl extra leicht (HEL) verwendet. Dieselkraftstoffe (DK) dürfen nach DIN EN 590 und CEC RF-06-03 einen maximalen Schwefelgehalt von maximal 10 ppm aufweisen, wohingegen Heizöle extra leicht (HEL) schwefelarm einen maximalen Schwefelgehalt von maximal 50 ppm aufweisen dürfen (DIN EN 51603-1). Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an HEL kann

deshalb von einem höheren Schwefelgehalt als bei Dieselkraftstoffen ausgegangen werden und einem damit einhergehenden geringeren Hydrierungsgrad des Produktes. Bei den verwendeten Dieselkraftstoffen lagen die Schwefelgehalte nur geringfügig auseinander. Für den $DK_{hS,IA}$ lag der Schwefelgehalt bei 1,5 ppm und für $DK_{IS,hA}$ bei 0,5 ppm. Da dieser Unterschied nur sehr gering ist, dürften somit keine signifikanten Unterschiede auftreten. Der genaue Schwefelgehalt des Heizöls war nicht bekannt. Zur Erstellung der Kraftstoffmatrix wurden außerdem verschiedene Biodieselqualitäten – Rapsölmethylester (RME) und Altspeiseölmethylester (UCOME) – (mit und ohne Butylhydroxytoluoladditivierung (BHT-Additivierung)) ausgewählt. Zur Oxidationsstabilisierung von FAME ist die Beimischung von BHT ein gängiges Verfahren. Zudem wurde zu einem Teil der Proben das *Diesel R33 Performance Additive*, welches vom Projektpartner ERC Additiv GmbH zusammengestellt wurde, mit 500 ppm hinzugesetzt. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben sind in der Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Probenmatrix

NAME	ANTEIL AN FOS- SILEM MITTELD- ESTILLAT	FAME ANTEIL	HVO ANTEIL	ADDITIVPAKET
$DK_{IS,hA}U_{m.BHT}$	67 % $DK_{IS,hA}$	7 % UCOME _{m.BHT}	26 % HVO	-
$DK_{hS,IA}U_{m.BHT}$	67 % $DK_{hS,IA}$			
HELU _{m.BHT}	67 % HEL			
$DK_{IS,hA}U_{m.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{IS,hA}$	7 % UCOME _{m.BHT}	26 % HVO	0,05 % R33 Perfor- mance Additive
$DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{hS,IA}$			
HELU _{m.BHT}ADD}	66,95 % HEL			
$DK_{IS,hA}U_{o.BHT}$	67 % $DK_{IS,hA}$	7 % UCOME _{o.BHT}	26 % HVO	-
$DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$	67 % $DK_{hS,IA}$			
HELU _{o.BHT}	67 % HEL			
$DK_{IS,hA}U_{o.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{IS,hA}$	7 % UCOME _{o.BHT}	26 % HVO	0,05 % R33 Perfor- mance Additive
$DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{hS,IA}$			
HELU _{o.BHT}ADD}	66,95 % HEL			
$DK_{IS,hA}R_{o.BHT}$	67 % $DK_{IS,hA}$	7 % RME _{o.BHT}	26 % HVO	-
$DK_{hS,IA}R_{o.BHT}$	67 % $DK_{hS,IA}$			
HELR _{o.BHT}	67 % HEL			
$DK_{IS,hA}R_{o.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{IS,hA}$	7 % RME _{o.BHT}	26 % HVO	0,05 % R33 Perfor- mance Additive
$DK_{hS,IA}R_{o.BHT}ADD$	66,95 % $DK_{hS,IA}$			
HELR _{o.BHT}ADD}	66,95 % HEL			

6.3.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse gliedern sich für die Wechselwirkungsuntersuchungen von Biokraftstoffen mit fossilen Anteilen in visuelle Ergebnis über die Alterungszeit von 80 Stunden und die Analyse der Molekülgrößen bei 0 Stunden, 40 Stunden und 80 Stunden.

6.3.2.1. Optische Ergebnisse

Der optische Alterungsverlauf von $DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$ ($DK_{IS,HA}$, $UCOME_{m.BHT}$ und HVO) ist in Abbildung 15: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden über eine Alterungsdauer von 80 Stunden dargestellt. Bei 60 Stunden tritt ein Farbumschlag von gelb zu farblos ein. Dieser Farbumschlag ist charakteristisch für den Abbau der natürlichen Antioxidantien, die in Biodiesel enthalten sind. Anschließend entstanden im weiteren Alterungsverlauf orangefarbene Sedimente, welche sich am Boden des Probengefäßes absetzen. Diese Sedimente lassen sich durch Schütteln lösen.

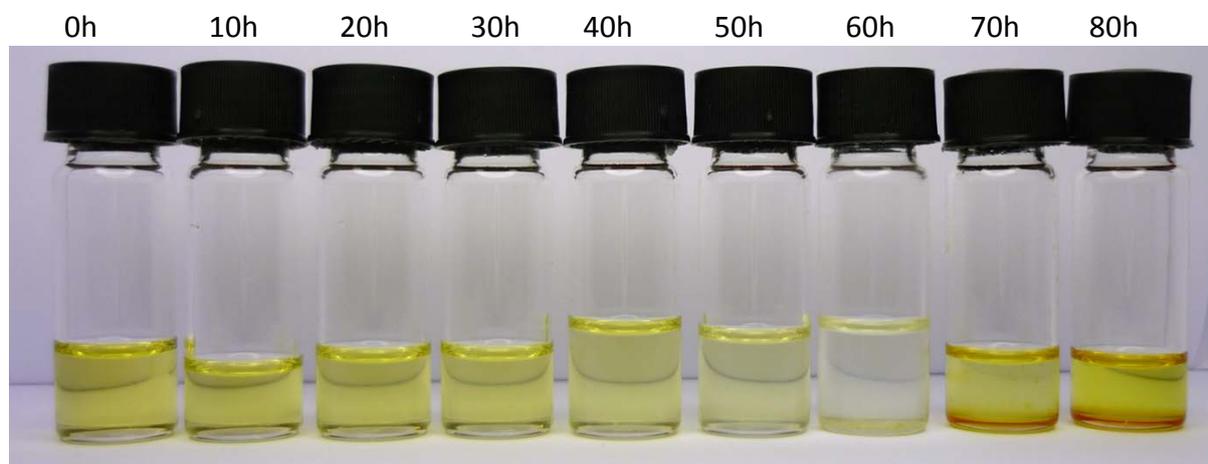


Abbildung 15: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

Das Auftreten der Sedimentbildung und das Entfärben der Lösung konnte durch die Änderung des fossilen Mitteldestillatanteils vermieden werden. Mit $DK_{hS,IA}$ als Mitteldestillat trat erst bei 80 Stunden eine Farbänderung ein. Eine Sedimentbildung konnte hier nicht beobachtet werden (siehe Anhang D.1, Abbildung 67). Bei der Verwendung von HEL konnte während der gesamten Alterungsdauer von 80 Stunden visuell keine Veränderung erkannt werden (siehe Anhang D.1, Abbildung 68).

Durch die Zugabe des R33 Performance Additives zur Probenzusammensetzung von $DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$ konnten Alterungserscheinungen vermieden werden ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}ADD$, siehe Anhang D.1, Abbildung 69). Auch die Proben $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$ ($DK_{hS,IA}$, HVO, $UCOME_{m.BHT}$ und R33 Performance Additive) und $HELU_{m.BHT}ADD$ (HEL, HVO, $UCOME_{m.BHT}$ und R33 Performance Additive) zeigten optisch keine Veränderungen (siehe Anhang D.1, Abbildung 70 und Abbildung 71).

Im Vergleich von $DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$, $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}$ und $HELU_{m.BHT}$ mit $DK_{IS,HA}U_{m.BHT}ADD$, $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$ und $HELU_{m.BHT}ADD$ zeigte nur die Probe $DK_{IS,HA}U_{m.BHT}$ eine Neigung zur Sedimentbildung. Um den Einfluss von BHT auf die Alterung zu ermitteln, wurden Mischungen mit einem FAME-Anteil ohne BHT-Beimischung getestet. Bei den Proben ohne R33 Performance

Additive ($DK_{IS,ha}U_{o.BHT}$, $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$ und $HELU_{o.BHT}$) ist auffällig, dass $DK_{IS,ha}U_{o.BHT}$ ($DK_{IS,ha}$, $UCOME_{o.BHT}$ und HVO), im Gegensatz zu $DK_{IS,ha}U_{m.BHT}$, keine Neigung zur Präzipitatbildung zeigt (siehe Anhang D.1, Abbildung 72). Auch weist $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$ ($DK_{hS,IA}$, $UCOME_{o.BHT}$ und HVO) in seinem Alterungsverlauf von 80 Stunden (siehe Anhang D.1, Abbildung 73) keine Sedimentablagerungen am Boden der Probengefäße auf. Jedoch bildet $HELU_{o.BHT}$ (HEL , $UCOME_{o.BHT}$ und HVO) ab einer Alterung von 60 Stunden Präzipitate aus (Abbildung 16). Bei 60 Stunden ist optisch eine Farbabschwächung der Rotfärbung erkennbar, welche entweder auf den Abbau der natürlichen Antioxidantien von Biodiesel oder des im HEL enthaltenen „Euromarkers“ zurückzuführen ist.

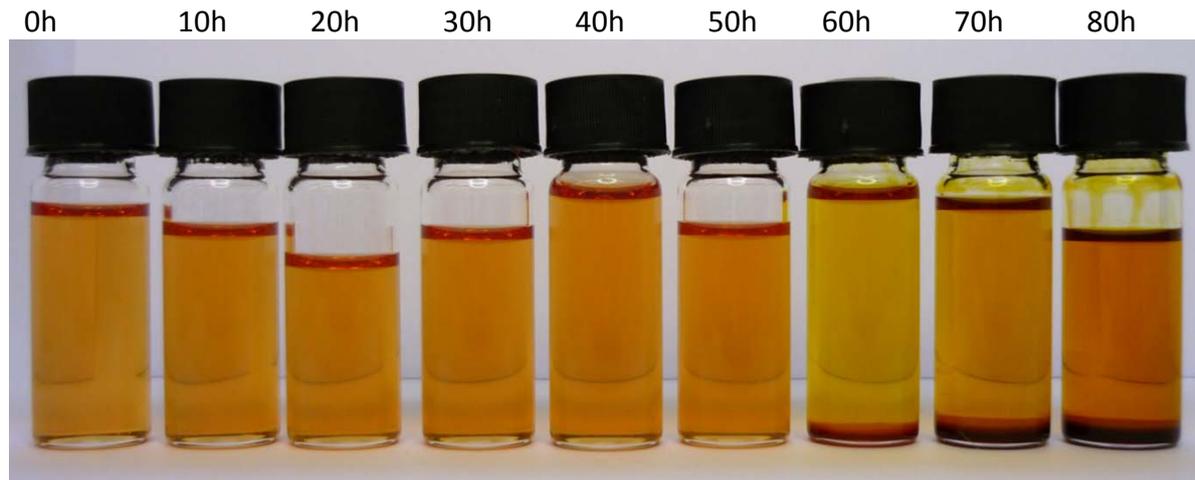


Abbildung 16: Optischer Alterungsverlauf von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

Die Proben $DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD$, $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD$ und $HELU_{o.BHT}ADD$ besitzen im Vergleich zu den Proben $DK_{IS,ha}U_{m.BHT}ADD$, $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$ und $HELU_{m.BHT}ADD$ einen Altspeiseölmethylester, der nicht durch BHT stabilisiert wurde ($UCOME_{o.BHT}$). Die R33 Performance Additive sind sowohl bei den Proben $DK_{IS,ha}U_{m.BHT}ADD$, $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$ und $HELU_{m.BHT}ADD$ als auch bei den Proben $DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD$, $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD$ und $HELU_{o.BHT}ADD$ vorhanden. Bei $DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD$ ($DK_{IS,ha}$, $UCOME_{o.BHT}$, HVO , R33 Performance Additive) zeigte sich im Vergleich zu $DK_{IS,ha}U_{o.BHT}$ und auch zu $DK_{IS,ha}U_{m.BHT}ADD$ ab 60 Stunden eine Sedimentbildung. Der Alterungsverlauf ist in Abbildung 17 dargestellt. Auch zeigte sich bei $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD$ ($DK_{hS,IA}$, $UCOME_{o.BHT}$, HVO , R33 Performance Additive) eine Bildung von Sedimenten nach 80 Stunden der thermooxidativen Alterung (Abbildung 18). Eine nochmalige Veränderung der fossilen Komponente von Dieselloskraftstoff zu HEL ($HELU_{o.BHT}ADD$: HEL , $UCOME_{o.BHT}$, HVO , R33 Performance Additive) konnte die Sedimentbildung verhindern. Diese Mischung zeigt auch im Gegensatz zu $HELU_{o.BHT}$ keine Sedimentbildung. Der optische Alterungsverlauf ist in Anhang D.1, Abbildung 74 dargestellt.

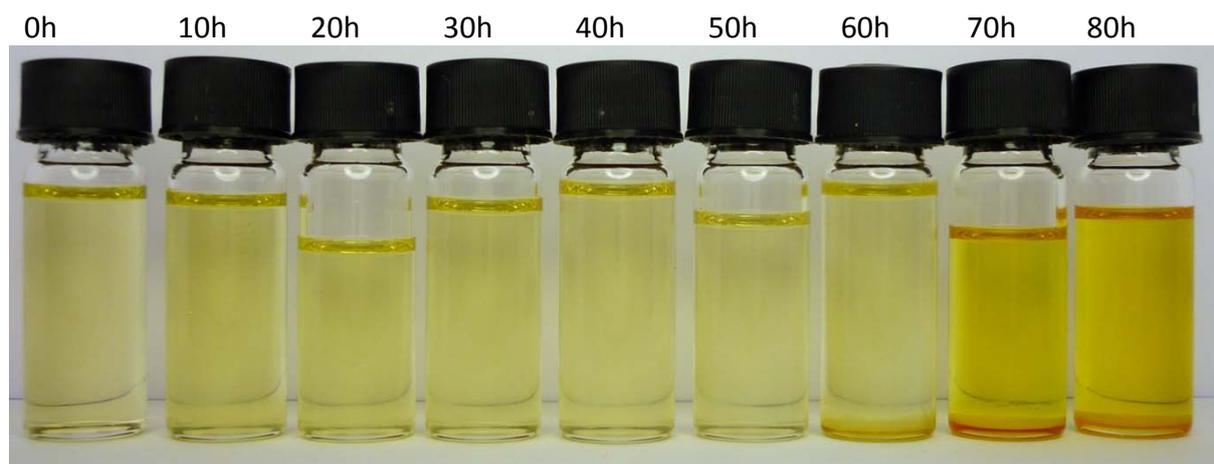


Abbildung 17: Optischer Alterungsverlauf von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{o,BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden

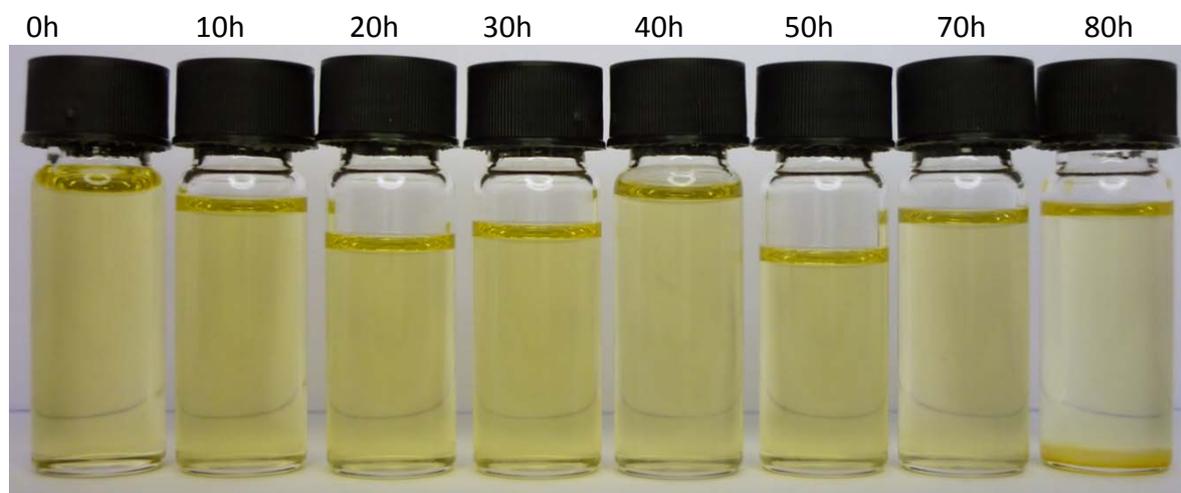


Abbildung 18: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{HS,IA}$ + 7% $UCOME_{o,BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($DK_{HS,IA}U_{o,BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden

Wie bereits in Kapitel 6.3.1 beschrieben, dient die Beimischung von BHT zu FAME der Oxidationsstabilisierung. Aus diesem Grund wurde bei den Berechnungen des R33 Performance Additives eine Beimischung von BHT berücksichtigt. Somit konnten für $DK_{IS,HA}U_{o,BHT}ADD$ und $DK_{HS,IA}U_{o,BHT}ADD$ nicht die gleichen Ergebnisse wie bei $DK_{IS,HA}U_{m,BHT}ADD$ und $DK_{HS,IA}U_{m,BHT}ADD$ erzielt werden.

In den weiteren Alterungsversuchen sollte der Einfluss des FAME-Anteils bestimmt werden. Hierzu wurde ein Rapsölmethylester (der Firma ASG), kurz RME, der keine BHT-Additivierung enthält ($RME_{o,BHT}$) verwendet. Zunächst werden Mischungen ohne R33 Performance Additive-Beimischung näher betrachtet.

$DK_{IS,HA}R_{o,BHT}$ ($DK_{IS,HA}$, $RME_{o,BHT}$ und HVO) zeigte über der gesamten Alterungsdauer keine Veränderungen; weder eine visuelle Färbung der Proben, noch eine Sedimentbildung. Dieses Verhalten zeigte auch die Mischung $DK_{HS,IA}R_{o,BHT}$ ($DK_{HS,IA}$, $RME_{o,BHT}$ und HVO), welche sich um 0,7 ppm im Schwefelanteil unterscheidet. Auch $HEL_{o,BHT}$ (HEL, $RME_{o,BHT}$ und HVO), zeigt in dieser Zusammensetzung keine Neigung zur Sedimentbildung. Die Bilder dieser drei Proben sind im Anhang D.1 zu finden (Abbildung 75 bis Abbildung 77).

Abschließend wurde der Einfluss des R33 Performance Additives mit dem nicht BHT-additvierten RME und den verschiedenen Mitteldestillaten untersucht. Die Zusammensetzung von $DK_{IS,HA}R_{o.BHT}ADD$ besteht aus $DK_{IS,HA}$, $RME_{o.BHT}$, HVO und den R33 Performance Additiven. Der visuelle Alterungsverlauf dieser Mischung ist in Abbildung 19 dargestellt. Hierbei tritt eine Entfärbung der Probe bei 60 Stunden auf. Bei dieser Zeit ist bereits eine Tendenz zur Sedimentbildung zu erkennen. Bei 70 und 80 Stunden haben sich bereits Präzipitate am Boden des Probengefäßes abgesetzt.

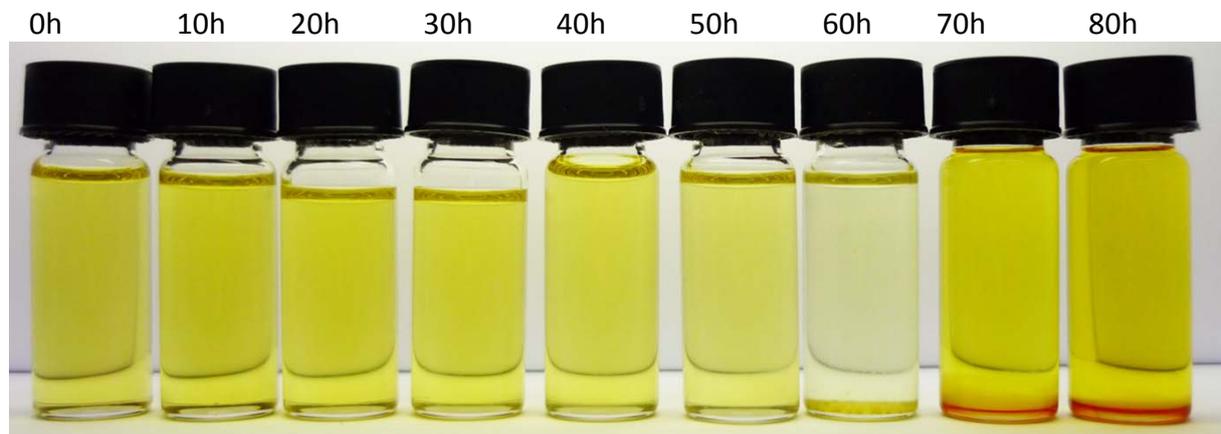


Abbildung 19: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{IS,HA}$ + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}ADD$) 0 bis 80 Stunden

Auch bei der Probe $DK_{HS,IA}R_{o.BHT}ADD$ ($DK_{HS,IA}$, $RME_{o.BHT}$, HVO und R33 Performance Additive) tritt nach einer Alterungsdauer von 60 Stunden die Entfärbung des Kraftstoffes ein. Daraufhin färbt sich der Kraftstoff wieder gelblich und beginnt bereits mit der Bildung erster Präzipitate, welche sich am Boden ablagern (Abbildung 20).

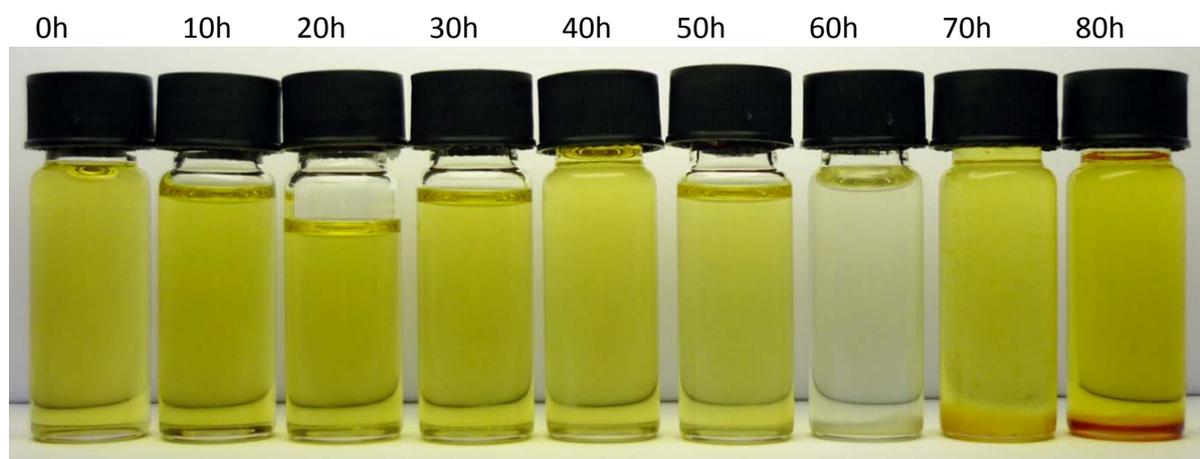


Abbildung 20: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% $DK_{HS,IA}$ + 7% $RME_{o.BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($DK_{HS,IA}R_{o.BHT}ADD$) 0 bis 80 Stunden

Der Einsatz von HEL ($HEL_{R_{o.BHT}ADD}$) mit einem nicht-BHT-additvierten RME zeigte im Gegensatz zur Probe $HEL_{U_{o.BHT}ADD}$ eine visuelle Veränderung im Alterungsverhalten. Es bildeten sich Präzipitate nach 80 Stunden Alterung aus. Die Tendenz zur Bildung beginnt jedoch mit einer Trübung bereits bei 70 Stunden (Abbildung 21). Im Gegenzug zu $DK_{IS,HA}U_{o.BHT}ADD$ fand bei $HEL_{R_{o.BHT}ADD}$ eine Präzipitatbildung um 10 Stunden versetzt ein.

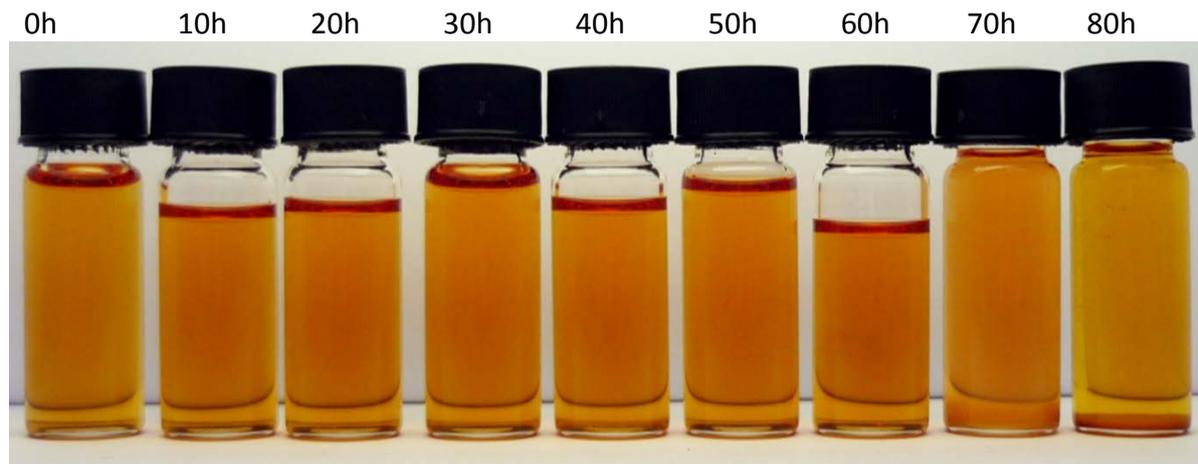


Abbildung 21: Optischer Alterungsvergleich von 66,95% HEL + 7% RME_{o,BHT}+ 26% HVO +0,05% R33 Performance Additive (HEL_{o,BHT}ADD) von 0 bis 80 Stunden

6.3.2.2. GPC-Analysen

Zur qualitativen Analyse von Oligomeren wurden von jeder Kraftstoff- und Brennstoffformulierung (DK_{IS,ha}U_{m,BHT} bis HELR_{o,BHT}ADD) jeweils nach 0 Stunden, 40 Stunden und 80 Stunden Alterung, Proben genommen und mittels GPC hinsichtlich ihrer Molekülgröße analysiert. Im Laufe der Alterung dampften niedermolekulare Komponenten der Kraftstoff- und Brennstoffgemische aus. Dies hat zur Folgerung, dass bei Einwaage der Proben der höher molekulare Bereich bei den gealterten Proben gegenüber den ungealterten im Hinblick auf die Häufigkeit der Moleküle in der Analyse stärker gewichtet wird. Dadurch war ein scheinbarer Anstieg bei Molekülmassen um 380 Da und eine Abnahme der Molekülmassen bis 300 Da zu beobachten. Eine Oligomerbildung konnte beobachtet werden, wenn im GPC-Chromatogramm ein Anstieg der Molekülmassen über 400 Da zu beobachten war. Aus diesem Grund werden alle GPC-Chromatogramme ab 400 Da dargestellt.

DK_{IS,ha}U_{m,BHT} (DK_{IS,ha}, UCOME_{m,BHT} und HVO) zeigte im optischen Vergleich bereits eine Sedimentbildung, wohingegen DK_{hS,IA}U_{m,BHT} (DK_{hS,IA}, UCOME_{m,BHT} und HVO) und HELU_{m,BHT} (HEL, UCOME_{m,BHT} und HVO) keine Ablagerungen ausbildeten. Dieses Verhalten bestätigt die GPC-Messung der Proben. Im Falle des DK_{IS,ha}U_{m,BHT} (Abbildung 22) kommt es zu einem Anstieg der Häufigkeit ab 400 Da bei 80 Stunden im Gegensatz zu der 0 Stunden-Analyse. Bei DK_{hS,IA}U_{m,BHT} und HELU_{m,BHT} treten in diesem Bereich keine Veränderungen auf (Anhang D.2, Abbildung 78 und Abbildung 79).

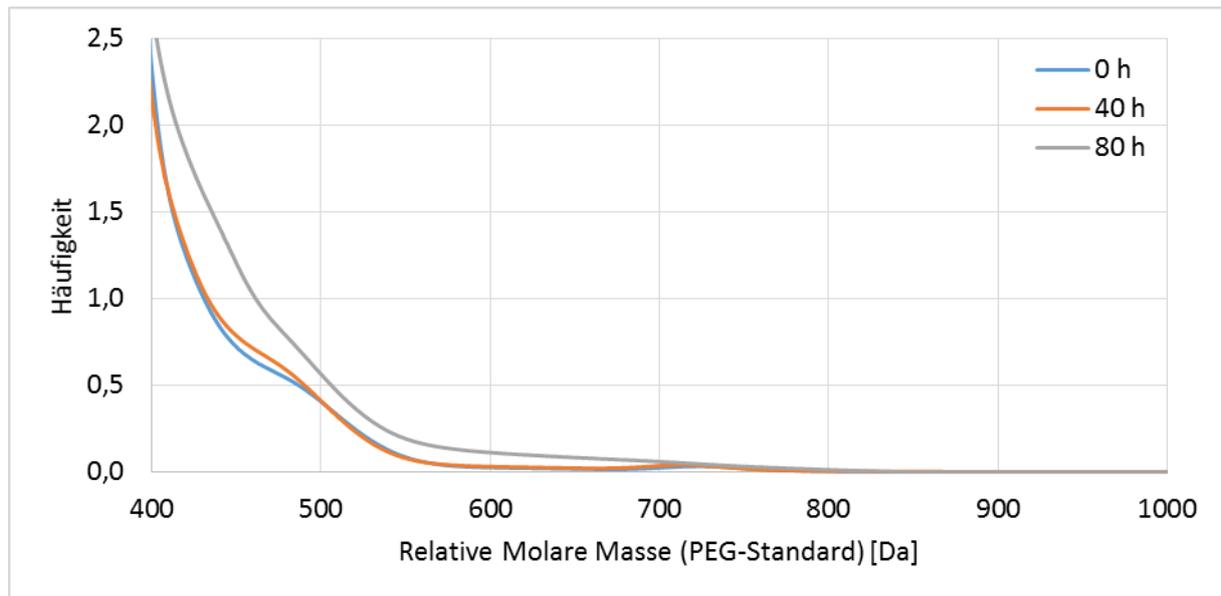


Abbildung 22: GPC-Messung von 67 % $DK_{IS,hA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,hA}U_{m.BHT}$)

Bei den Proben von $DK_{IS,hA}U_{m.BHT}ADD$ ($DK_{IS,hA}$, $UCOME_{m.BHT}$, HVO und R33 Performance Additive), $DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$ ($DK_{hS,IA}$, $UCOME_{m.BHT}$, HVO und R33 Performance Additive) und $HELU_{m.BHT}ADD$ (HEL, $UCOME_{m.BHT}$, HVO und R33 Performance Additive) wurden keine Präzipitate über der Alterungsdauer gebildet. GPC-Analysen bestätigen dieses Verhalten, denn keine Probe bildet höher-molekulare Molmassen aus. Als Oligomerbildungsbereich werden die relativen molaren Massen von größer 400 Da herangezogen.

Auch bei $DK_{IS,hA}U_{o.BHT}$ ($DK_{IS,hA}$, $UCOME_{o.BHT}$ und HVO) und $DK_{hS,IA}U_{o.BHT}$ ($DK_{hS,IA}$, $UCOME_{o.BHT}$ und HVO), welche durch den Alterungsverlauf von 80 Stunden keine Tendenz zur Sedimentbildung zeigten, sind in der GPC-Analyse (Anhang D.2, Abbildung 83 und Abbildung 84) keine Hinweise zur Oligomerbildung vorhanden.

Die bereits bei $HELU_{o.BHT}$ (HEL, $UCOME_{o.BHT}$ und HVO) beobachtete Sedimentbildung wird durch den GPC-Daten bestätigt (Abbildung 23). Es kommt ab dem Bereich von 400 Da zu einer Zunahme von höher molekularen Komponenten im direkten Vergleich zwischen null und 80 Stunden. Bei der relativen molaren Masse von 610 Da steigt die Häufigkeit um 0,3 an. Dies entspricht dem verwendeten Polyethylenglykol-Standard, gezeigt in Abbildung 6 für $n = 9,838$, bei 610 Da. Somit könnte die Struktur dem des Polyethylenglykol entsprechen. Allerdings kann dies nicht mittels einer reinen GPC-Analyse bestimmt werden. Eine andere Analysemethode zur Strukturaufklärung, wie die GC/MS kann ebenfalls diese Struktur nicht abbilden, da Oligomere nicht verdampfbar sind. Die Struktur könnte allerdings mittels GPC mit gekoppelter Massenspektrometrie ermittelt werden. Ein solches Instrument war allerdings weder am TAC noch bei anderen Projektpartnern vorhanden. Bei 1010 Da liegt die Häufigkeit immer noch bei 0,1. Die Struktur des Polyethylenglykol-Standards, gezeigt in Abbildung 6, entspricht bei 1010 Da für $n = 16,29$. Eine definierte Aussage über die Struktur des Oligomers bei 1010 Da kann nicht getroffen werden, da die dafür nötige Analysetechnik im Projektrahmen nicht vorhanden war.

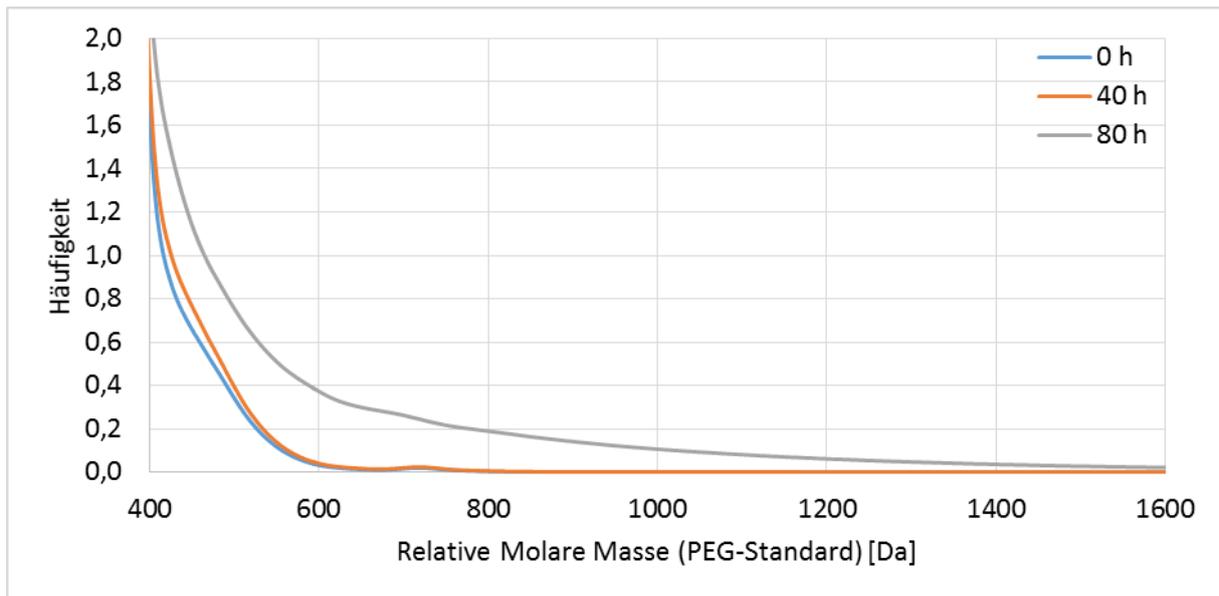


Abbildung 23: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % UCOME_{o.BHT} + 26 % HVO (HELU_{o.BHT})

Bei den Proben DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD (DK_{IS,ha}, UCOME_{o.BHT}, HVO, R33 Performance Additive) und DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD (DK_{hS,IA}, UCOME_{o.BHT}, HVO, R33 Performance Additive) hatten sich Sedimente ausgebildet, die gut mittels GPC detektiert werden konnte. Hierbei erhöhte sich im Bereich ab 400 Da der Anteil der höheren molaren Massen. Bei 600 Da ist die Häufigkeit von 0,05 auf 0,4 angestiegen. Die GPC-Analyse von DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD ist in Abbildung 24 und von DK_{hS,IA}U_{o.BHT}ADD in Abbildung 25 dargestellt.

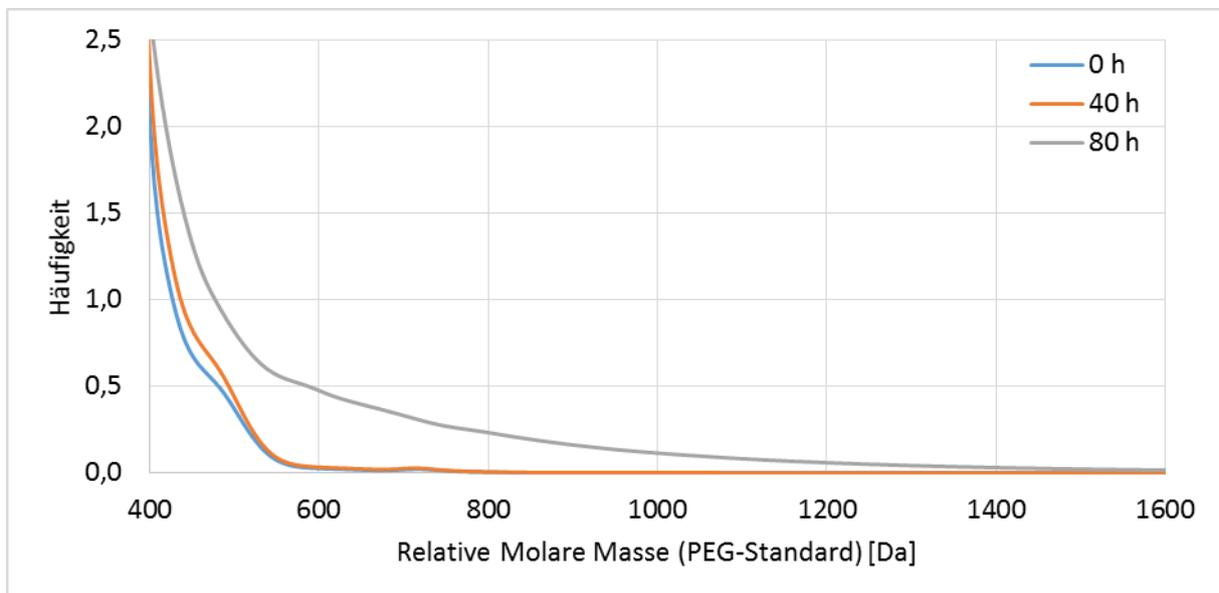


Abbildung 24: GPC-Messung von 66,95 % DK_{IS,ha} + 7 % UCOME_{o.BHT} + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive (DK_{IS,ha}U_{o.BHT}ADD)

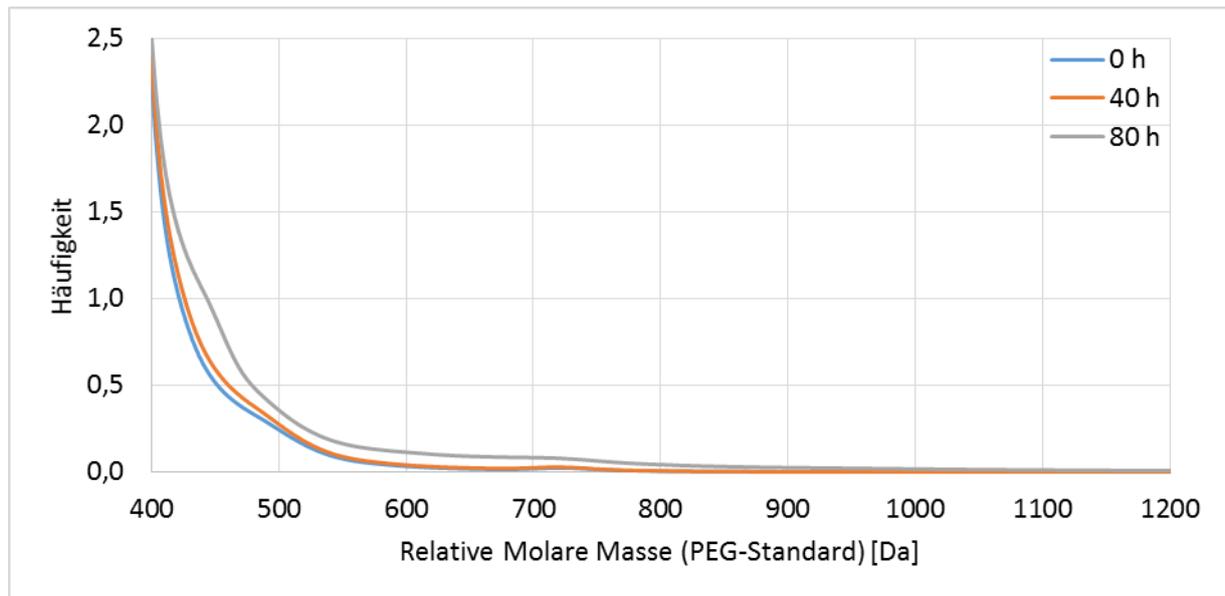


Abbildung 25: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{o,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}U_{o,BHT}ADD$)

Die entsprechende Probe mit HEL ($HELU_{o,BHT}ADD$) zeigt keine Veränderung ab 400 Da im GPC-Chromatogramm (Anhang D.2, Abbildung 85).

Die GPC-Analysen von $DK_{IS,hA}R_{o,BHT}$ ($DK_{IS,hA}$, RME und HVO), $DK_{hS,IA}R_{o,BHT}$ ($DK_{hS,IA}$, $RME_{o,BHT}$, HVO, ohne R33 Performance Additive) und HELR (HEL, $RME_{o,BHT}$ und HVO) zeigten keine Auffälligkeiten (Anhang D.2, Abbildung 86 bis Abbildung 88).

Die Proben $DK_{IS,hA}R_{o,BHT}ADD$ ($DK_{IS,hA}$, $RME_{o,BHT}$, HVO, R33 Performance Additive) und $DK_{hS,IA}R_{o,BHT}ADD$ ($DK_{hS,IA}$, $RME_{o,BHT}$, HVO, R33 Performance Additive) zeigten das aus den optischen Untersuchungen erwartete Ergebnis auch bei den GPC-Analysen. In den GPC-Chromatogrammen ist ein Anstieg im Bereich von 400 Da bis 1000 Da zu erkennen (Abbildung 26 und Abbildung 27).

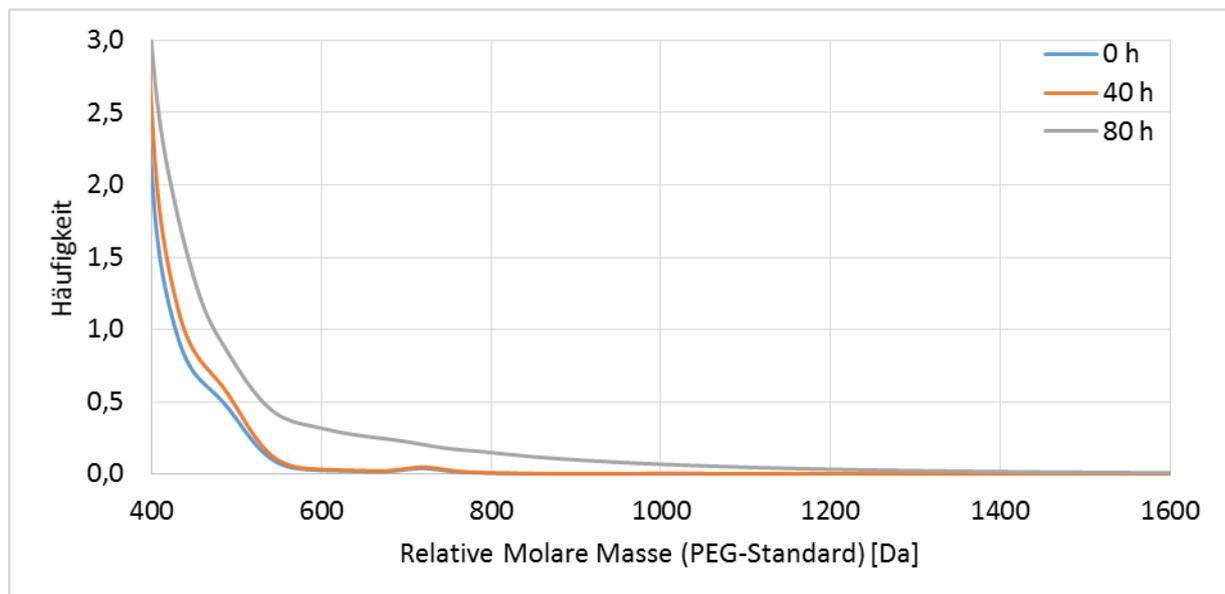


Abbildung 26: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{IS,hA}$ + 7 % $RME_{o,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,hA}R_{o,BHT}ADD$)

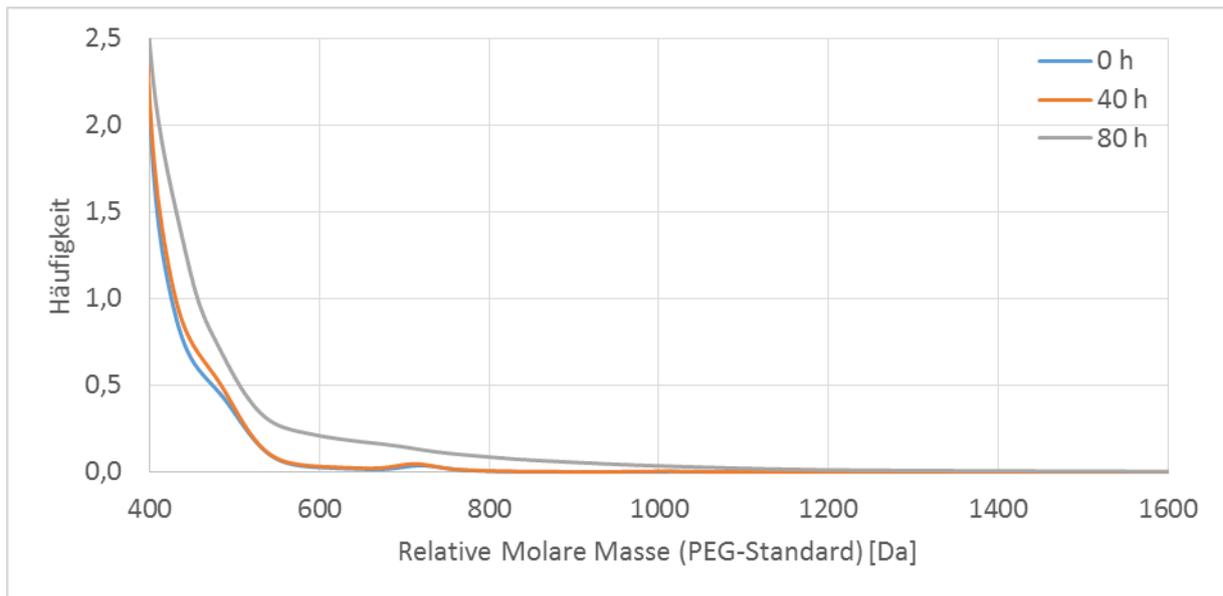


Abbildung 27: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $RME_{o,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}R_{o,BHT}ADD$)

Auch im Falle der Probe $HEL_{o,BHT}ADD$ (HEL , $RME_{o,BHT}$, HVO, R33 Performance Additive) bestätigt die GPC-Analyse (Abbildung 28), dass sich während der Alterungsdauer Oligomere mit einer relativen Masse von bis zu 900 Da ausgebildet haben.

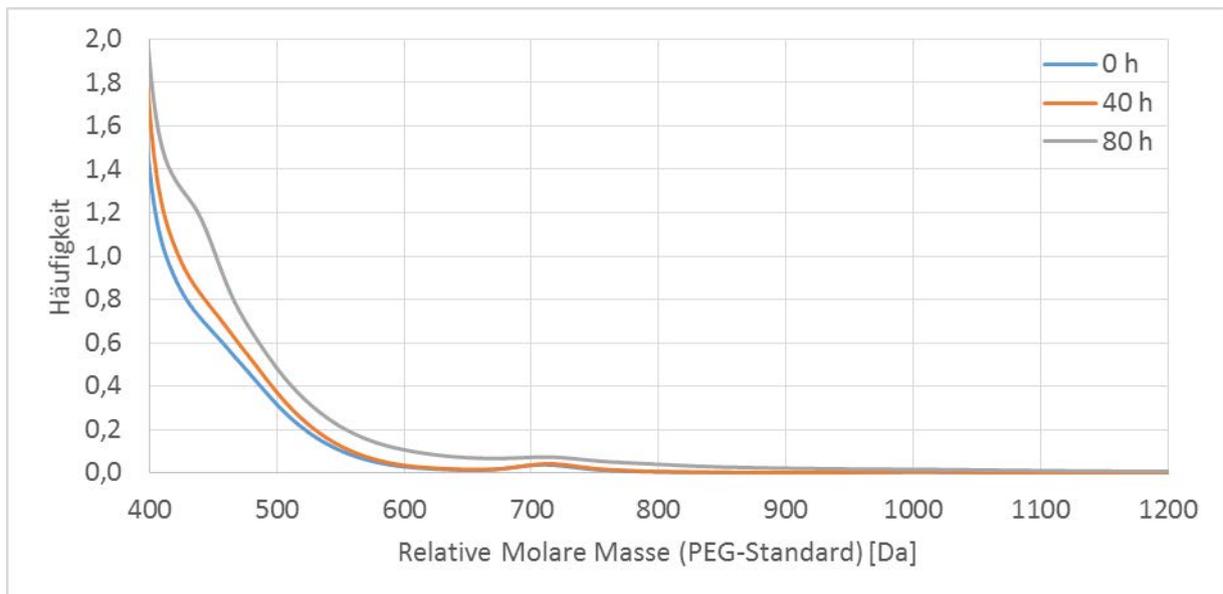


Abbildung 28: GPC-Messung von 66,95% HEL + 7% $RME_{o,BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($HEL_{o,BHT}ADD$)

6.3.2.3. Zusammenfassung der Wechselwirkungen

In dem Versuchsblock zu den Wechselwirkungen mit verschiedenen *Diesel* R33-Mischungen wurden diese gealtert und optische Alterungserscheinungen visuell sowie die Bildung von Oligomeren mittels GPC bestimmt. Die Mischungen unterschieden sich in der Wahl des Mitteldestillats und der FAME-Komponente sowie durch die Zugabe von BHT und R33 Performance Additive. Die prozentuale Zusammensetzung blieb jedoch bei allen Proben gleich.

Die Ergebnisse der Alterungen sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Kraftstoffprobenmatrix und Ergebnisse der Alterung

NAME	MITTELDESTILLAT	FAME ANTEIL	ADDITIV-PAKET	ENTFÄRBUNG	SEDIMENT-BILDUNG	OLIGOMERE (GPC)
DK _{IS,ha} U _m .BHT	DK _{IS,ha}	UCOME _m .BHT	nein	60 h	70 h	Mittel
DK _{hS,IA} U _m .BHT	DK _{hS,IA}			80 h	-	-
HELU _m .BHT	HEL			-	-	-
DK _{IS,ha} U _m .BHTADD	DK _{IS,ha}	UCOME _m .BHT	ja	-	-	-
DK _{hS,IA} U _m .BHTADD	DK _{hS,IA}			-	-	-
HELU _m .BHTADD	HEL			-	-	-
DK _{IS,ha} U _o .BHT	DK _{IS,ha}	UCOME _o .BHT	nein	-	-	-
DK _{hS,IA} U _o .BHT	DK _{hS,IA}			-	-	-
HELU _o .BHT	HEL			60 h	60 h	Stark
DK _{IS,ha} U _o .BHTADD	DK _{IS,ha}	UCOME _o .BHT	ja	70 h	60 h	Stark
DK _{hS,IA} U _o .BHTADD	DK _{hS,IA}			70 h	80 h	Leicht
HELU _o .BHTADD	HEL			-	-	-
DK _{IS,ha} R _o .BHT	DK _{IS,ha}	RME _o .BHT	nein	-	-	-
DK _{hS,IA} R _o .BHT	DK _{hS,IA}			-	-	-
HELR _o .BHT	HEL			-	-	-
DK _{IS,ha} R _o .BHTADD	DK _{IS,ha}	RME _o .BHT	ja	60 h	70 h	Stark
DK _{hS,IA} R _o .BHTADD	DK _{hS,IA}			60 h	70 h	Stark
HELR _o .BHTADD	HEL			70 h	70 h	Mittel

Die beiden Dieselkraftstoffe DK_{hS,IA} und DK_{IS,ha} unterscheiden sich nur gering beim Auftreten von Alterungserscheinungen. Bei DK_{hS,IA} setzt in den Proben DK_{hS,IA}U_m.BHT und DK_{hS,IA}U_o.BHTADD die Alterung im Gegensatz zu den analogen Proben mit DK_{IS,ha} (DK_{IS,ha}U_m.BHT und DK_{IS,ha}U_o.BHTADD) später ein. Ein deutlicher Unterschied zwischen Proben mit DK_{hS,IA} und DK_{IS,ha} war auch nicht zu erwarten, da sich diese Kraftstoffe in ihren Kraftstoffanalysen nur geringfügig unterscheiden (Siehe Anhang D.3).

Ablagerungen und Oligomerbildung traten unabhängig von der FAME-Komponente bei Proben mit Dieselkraftstoff auf, wenn entweder BHT oder R33 Performance Additive in der Mischung vorlag (DK_{IS,ha}U_m.BHT / DK_{hS,IA}U_m.BHT, DK_{IS,ha}U_o.BHTADD / DK_{hS,IA}U_o.BHTADD und DK_{IS,ha}R_o.BHTADD / DK_{hS,IA}R_o.BHTADD). Bei Mischungen ohne Zusatz von BHT und R33 Performance Additive oder mit Zusatz von BHT und R33 Performance Additive konnten bis zu einer Alterungsdauer von 80 Stunden keine Veränderungen festgestellt werden (DK_{IS,ha}U_m.BHTADD / DK_{hS,IA}U_m.BHTADD, DK_{IS,ha}U_o.BHT / DK_{hS,IA}U_o.BHT und DK_{IS,ha}R_o.BHT / DK_{hS,IA}R_o.BHT).

Bei diesen Alterungsversuchen bleibt unklar, weshalb bei der Zugabe von nur einem Additivanteil (BHT oder R33 Performance Additive) eine Alterung einsetzt.

Durch den Einsatz von Heizöl (HEL) ergab sich ein differenzierteres Bild. Wurde RME, das nur unadditiviert vorlag, zusammen mit HEL verwendet, konnten die gleichen Effekte wie bei den Dieselkraftstoffen beobachtet werden. Mit UCOME als FAME-Komponente wurden nur ohne BHT und R33 Performance Additive Alterungserscheinungen beobachtet. Sobald eine oder

beide Additivkomponenten in der Mischung vorhanden waren, konnte bis zu einer Alterungsdauer von 80 Stunden keine Alterung festgestellt werden.

Dieses Verhalten mit HEL und UCOME entspricht am ehesten den Erwartungen, dass die Additive eine Alterung verhindern.

Insgesamt treten hier zwischen dem Mitteldestillat, der FAME-Komponente, dem BHT-Zusatz und dem R33 Performance Additive Wechselwirkungen auf, die sich auf die Geschwindigkeit der Alterung auswirken. Welche Wechselwirkungen genau dafür verantwortlich sind, wird aus diesen Versuchsreihen noch nicht ersichtlich.

Es muss in diesem Zusammenhang noch einmal darauf hingewiesen werden, dass alle untersuchten Proben die Qualitätsanforderungen der Norm DIN EN 590 für Dieselkraftstoffe (DIN 51603 für Heizöl) und der Aggregatehersteller deutlich übertreffen. Allerdings werden bei deutlicher Überschreitung der Prüfdauern systematisch Unterschiede in den verschiedenen Proben erkannt, die eine weitere, vertiefte Untersuchung erfordern. Die Durchführung weiterer Analysen der Probenmischungen kann genaueren Aufschluss darüber geben. Ferner sind weitere Analysen der Probenmischungen durchzuführen. Auch ist eine genaue Kenntnis aller Komponenten nötig, damit diese systematisch getestet werden können. Zur Absicherung der Ergebnisse werden ausgewählte Proben nochmalig einer Alterung unterzogen.

6.4. Ablagerungsuntersuchungen in Kraftstoff- und Ölfiltern

Aus dem Kraftstoff oder dem Motoröl werden Partikel mit Hilfe von Filtern aus beiden Betriebsmitteln abgetrennt. Daher wurden aus ausgewählten Fahrzeugen die Kraftstoff- und Ölfilter untersucht. Die Methode der Analyse ist in Kapitel 5.4 dargestellt. Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie (GPC) konnten bei den Analysen des Kraftstofffilters und Ölfilters keine Oligomere ermittelt werden; weder bei den Fahrzeugen, die mit *Diesel R33* gefahren wurden, noch mit den Fahrzeugen, die mit Dieselkraftstoff betrieben wurden. Hierfür ist ein Beispiel der Untersuchungen in Abbildung 29 dargestellt. Hierbei ist die Häufigkeit der relativen molaren Massen aus den Motorölfiltern der Fahrzeuge CO-SE-64 und CO-SE-65 dargestellt.

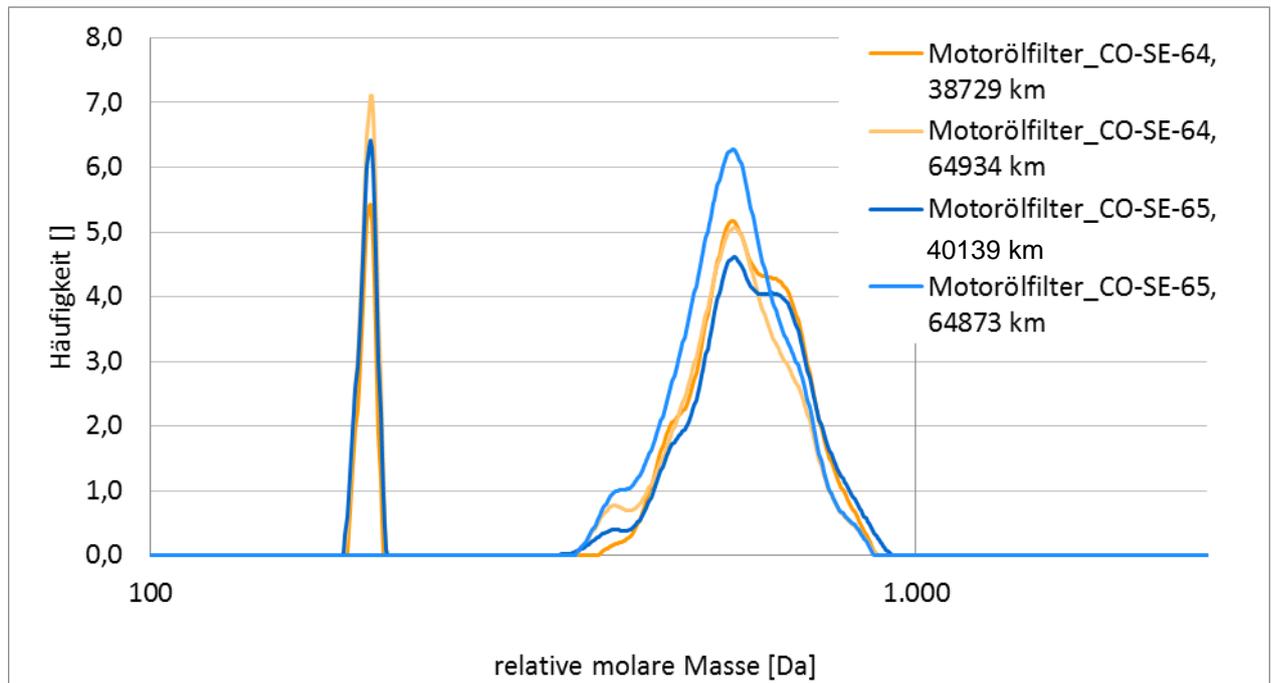


Abbildung 29: Motorölfiltervergleich von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 und VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65

Zur Erklärung der Peaks wurde zunächst ein frisches Motoröl vom Typ Longlife III SAE 5W30 in Abbildung 30 dargestellt. Dieses Motoröl liegt bei den relativen Massen von 400 bis 800 Da. Das Longlife III SAE 5W30 ist eines der Motoröle, die im Projekt verwendet wurden.

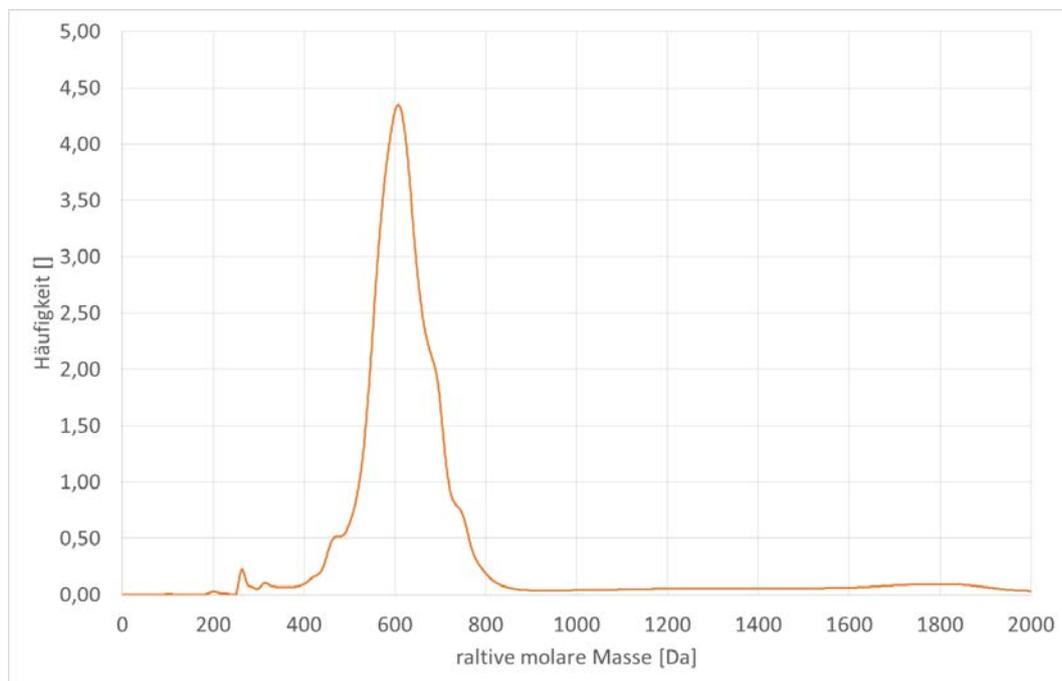


Abbildung 30: GPC-Analyse des Longlife III SAE 5W30

Da aus Kapitel 0 ist bekannt, dass bei der DPF-Regeneration eine Nacheinspritzung erfolgt und somit Biodiesel ins Motoröl gelangt ist, ist in Abbildung 31 ein Motoröl mit 20 % UCOME (Altspeseölmethylester) dargestellt. Es wurde ein 20 %-iger Biodieselanteil gewählt, da dies in

der Literatur (Fang und McCormick 2006; Schumacher 2013; Singer et. al. 2014) als worst case dargestellt ist. Der Biodieselanteil liegt zwischen 100 – 200 Da.

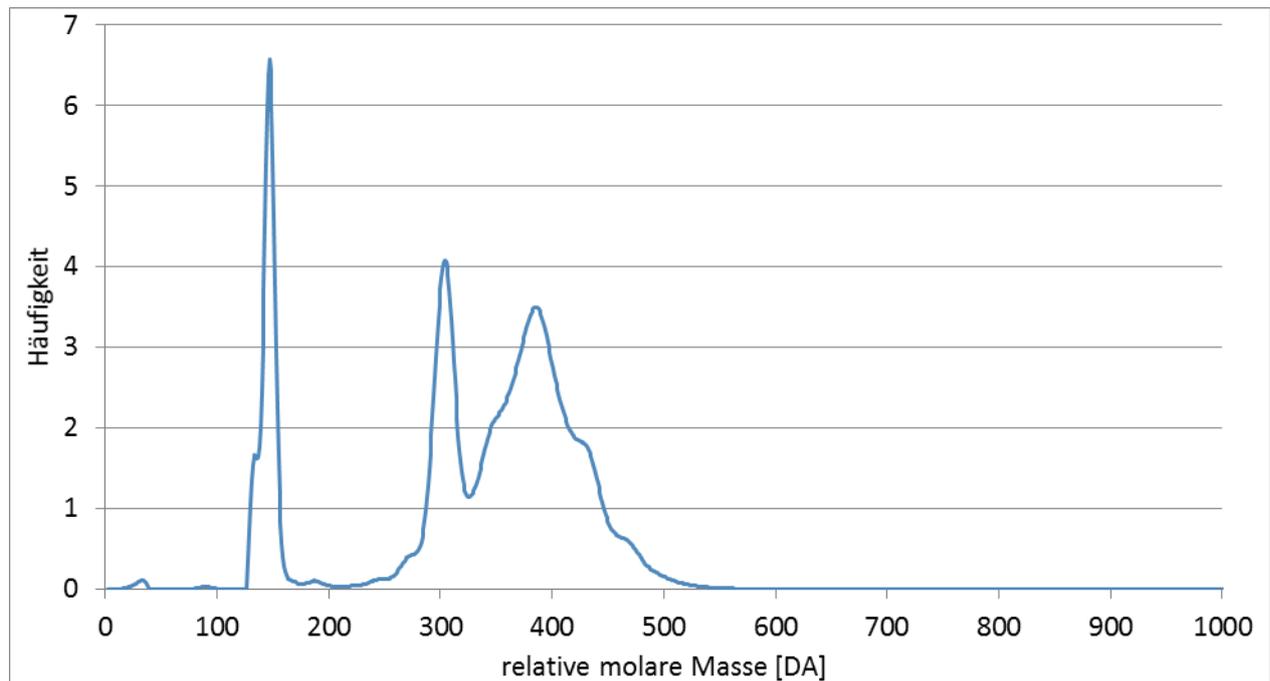


Abbildung 31: GPC-Analyse eines Motorölgemisches 20 % UCOME

Somit ist in Abbildung 29 der linke Peak dem Biodiesel und der rechte Peak dem Motoröl zuzuordnen.

Das Fahrzeug CO-SE-64 wurde mit Dieselkraftstoff betrieben, wohingegen das Kfz CO-SE-65 mit *Diesel R33* betrieben wurde. Beim Fahrzeug CO-SE-64 wurde bei 38729 km für ca. 12000 km der Motorölfilter gewechselt. Zuvor wurde das Fahrzeug bereits mit einer Mischung aus Dieselkraftstoff und *Diesel R33* betrieben. Daher ist ein deutlicher Biodiesel-Peak mit einer Häufigkeit von 7,0 ersichtlich. Nach einem Betrieb von ca. 26000 km mit Dieselkraftstoff konnten ebenfalls ein Biodieselgehalt (Häufigkeit liegt bei 5,5) und ein Motorölgehalt bestimmt werden, der zu erwarten war. Allerdings konnten keine Moleküle festgestellt werden, die eine Molekülmasse von mehr als 1000 Da aufwiesen. Beim Fahrzeug CO-SE-65 wurde der Motorölfilter bei 40139 km getauscht. Nach einem Betrieb von ca. 24000 km mit *Diesel R33* konnte kein Biodiesel-Peak in der Extraktions-Probe aus dem Motorölfilter analysiert werden, obwohl 7 % Biodiesel in Diesel R33 enthalten ist. Dies wurde ebenfalls bei weiteren Fahrzeugen beobachtet. Allerdings tritt dieses Phänomen nicht charakteristisch für *Diesel R33* oder Dieselkraftstoff auf, sondern für beide Kraftstoffe. In herkömmlichen Tankstellendieselmotorkraftstoffen sind ebenfalls bis zu 7 % Biodiesel enthalten. Da eine Häufigkeitsverteilung gezeigt ist, erscheint in dieser Abbildung der Motorölpeak höher als in den anderen Messungen und liegt deshalb oberhalb der anderen Proben in diesem Bereich.

Weitere Diagramme für die Ablagerungsuntersuchung der Kraftstofffilter befinden sich im Anhang E.1 unter Abbildung 89 bis Abbildung 91 und für die Untersuchung der Motorölfilter im Anhang E.2 unter Abbildung 92 bis Abbildung 95.

6.5. Motorölanalysen

Zur Beurteilung des Einflusses von *Diesel R33* auf die Motorölqualität wurden Fahrzeugpaare mit ähnlichen Fahrzeugen (gleiches Modell, gleiches Baujahr) und gleichem Fahrprofil gebildet. Folgend wurde sich auf die Fahrzeuge zwei VW Fox 1,4l PD 51 kW, zwei VW Caddy 1,6l 75 kW sowie zwei T5 2,0l 75 kW, wie bereits in Kapitel 5.4 dargestellt, begrenzt. Exemplarisch sind folgend die Werte zweier VW T5 2,0l mit 75 kW, Bj. 2011 in Abbildung 32 dargestellt, die restlichen Diagramme der Motorölanalysen befinden sich im Anhang F, Abbildung 133 bis Abbildung 134 .

Der Verlauf des Kraftstoffgehalts im Motoröl der sechs VW-Fahrzeuge lässt keine Aussage über ein verändertes Ein- oder Austragsverhalten des Kraftstoffs zu. Bei einem Fahrzeugpaar liegt der Kraftstoffgehalt (Dieselkraftstoff und FAME) mit *Diesel R33* über dem Referenzfahrzeug mit Dieselkraftstoff, bei zwei Fahrzeugen darunter. Die Tendenzen sind für den Dieselkraftstoff- sowie den FAME-Anteil gleich, so dass davon ausgegangen wird, dass die Unterschiede zwischen den Fahrzeugen nicht auf ein unterschiedliches Austragsverhalten des Kraftstoffs, sondern auf ein unterschiedliches Fahrprofil (Fahrweise, Zustand des Fahrzeugs) zurückzuführen sind.

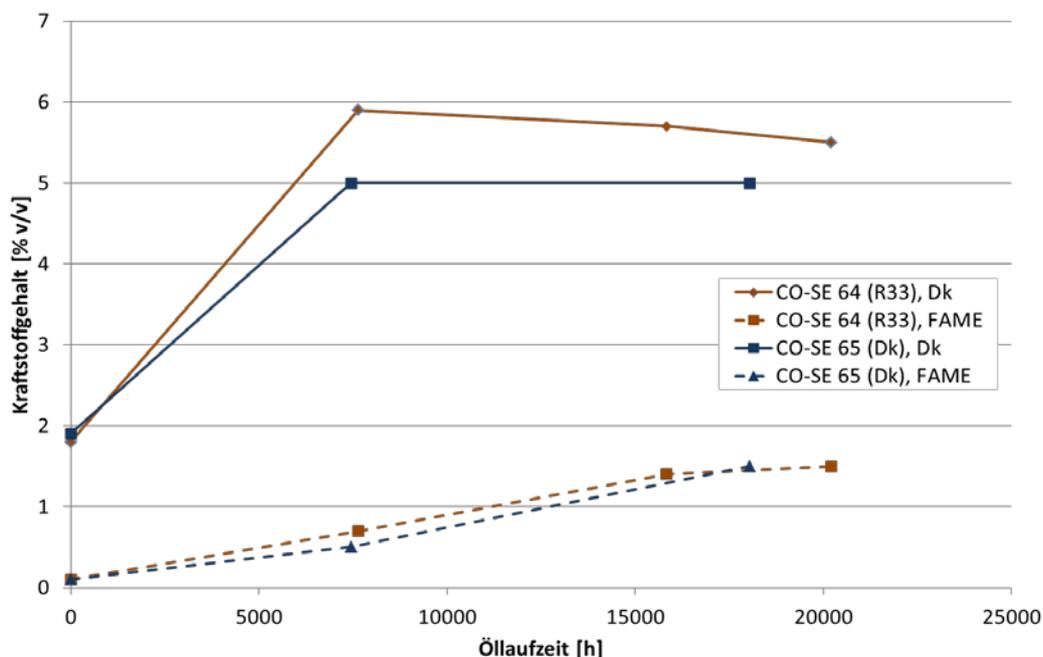


Abbildung 32: Verlauf der Kraftstoffgehalte im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff und *Diesel R33*

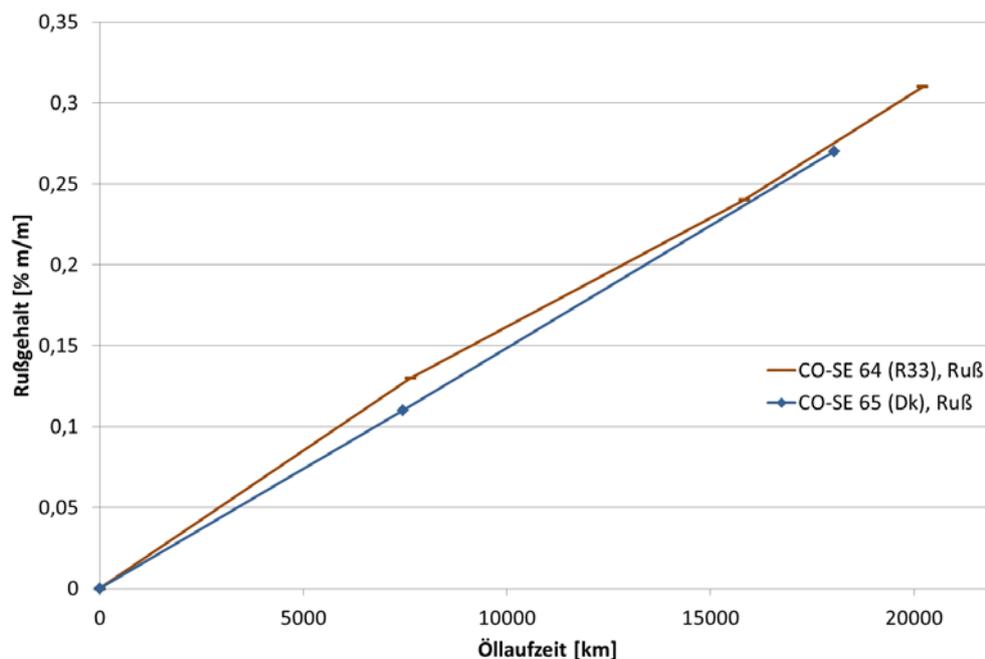


Abbildung 33: Verlauf des Rußgehalts im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff und *Diesel R33*

Der Rußgehalt im Motoröl (Abbildung 33) zeigt außer bei den Paaren CO-SE 66 / CO-S 1001 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Dieselkraftstoff- und *Diesel R33*-Betrieb und keinen signifikanten Unterschied.

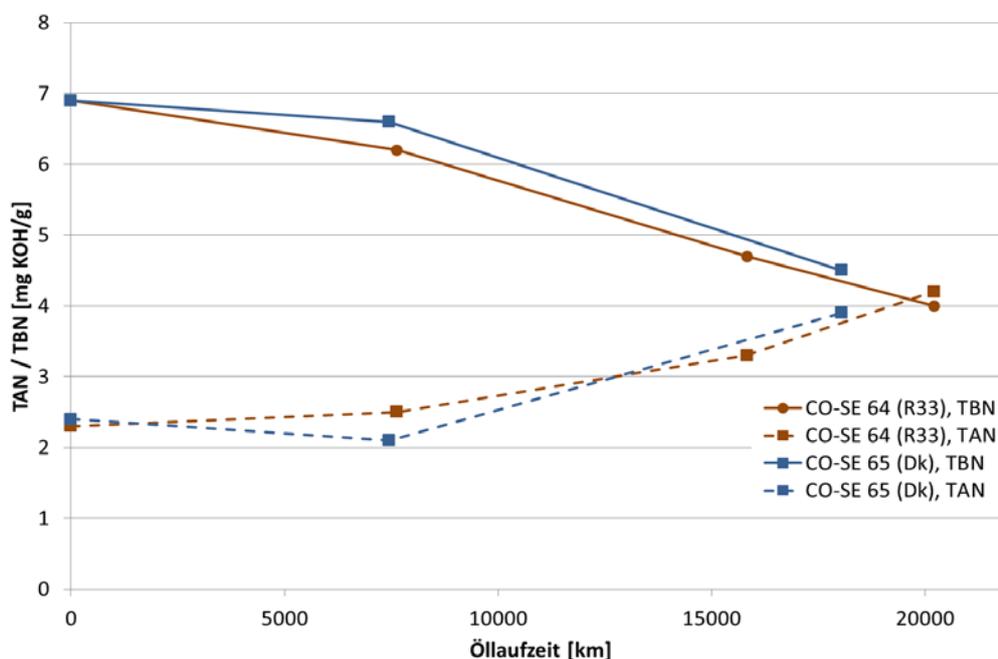


Abbildung 34: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff und *Diesel R33*

Bei den Verläufen von Basen- und Säurezahl des Motors (TBN und TAN, siehe Abbildung 34) ist kein genereller Trend zu erkennen. Bei zwei Fahrzeugpaaren (s. Anhang F.2, Abbildung 135 und Abbildung 136) ergibt sich ein Vorteil für *Diesel R33*, bei einem Fahrzeugpaar (Abbildung 34) ergeben sich keine Unterschiede.

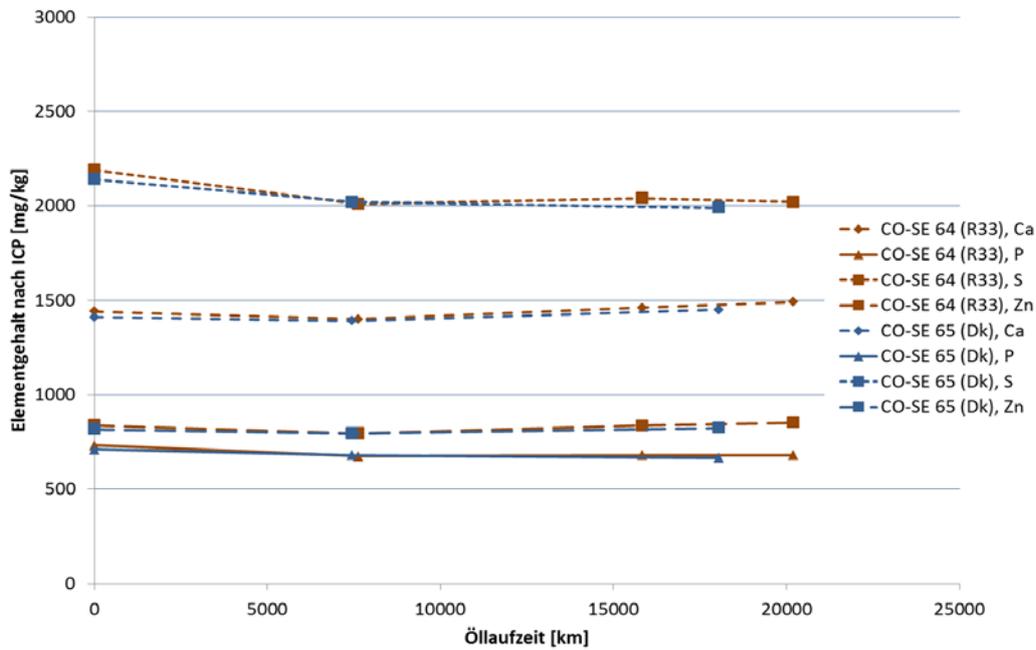


Abbildung 35: Verlauf der Additivelemente des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff und *Diesel R33*

Die Verläufe der Additivelemente Calcium (typisches Detergens) sowie Phosphor, Schwefel und Zink (aus Zinkdialkyldithiophosphat [ZDDP], typisches Verschleißschutzadditiv und Antioxidans) verlaufen nahezu gleich in Abbildung 35.

In der Elementanalyse der beiden Fahrzeuge CO-D 133 und CO-AV 81 sind in den Abbildung 36 bis Abbildung 39 dargestellt.

Beim Bus CO-D 133 bleiben die Elemente Phosphor Schwefel, Zink und Calcium stabil (Abbildung 36). Bei Calcium und Schwefel (33) steigt bei einer Laufzeit von ca. 52000 km der Elementgehalt an. Ein gleicher Anstieg konnte ebenfalls bei Magnesium Schwefel (34), Eisen und Aluminium nach der gleichen Laufleistung beobachtet werden (Abbildung 37). Beim Pkw CO-AV 81 wurde eine Probe doppelt aufgeschlossen und analysiert (Abbildung 38 und Abbildung 39). Hierbei ist eine Differenz von 30 ppm bei Eisen ersichtlich. Somit relativiert sich der Anstieg auf 90 ppm bei 6200 km bei diesem Fahrzeug. Alle weiteren Messungen zeigen einen konstanten Verlauf an.

Zusammenfassend sind in den Elementanalysen des Busses (CO-D 133) keine Veränderungen bei den unterschiedlichen Elementen, wie Magnesium, Calcium, Phosphor, Zink, Schwefel, Aluminium, Eisen, Titan und Chrom über die Motorölaufzeit zu sehen, sowie bei einem Pkw (CO-AV 81).

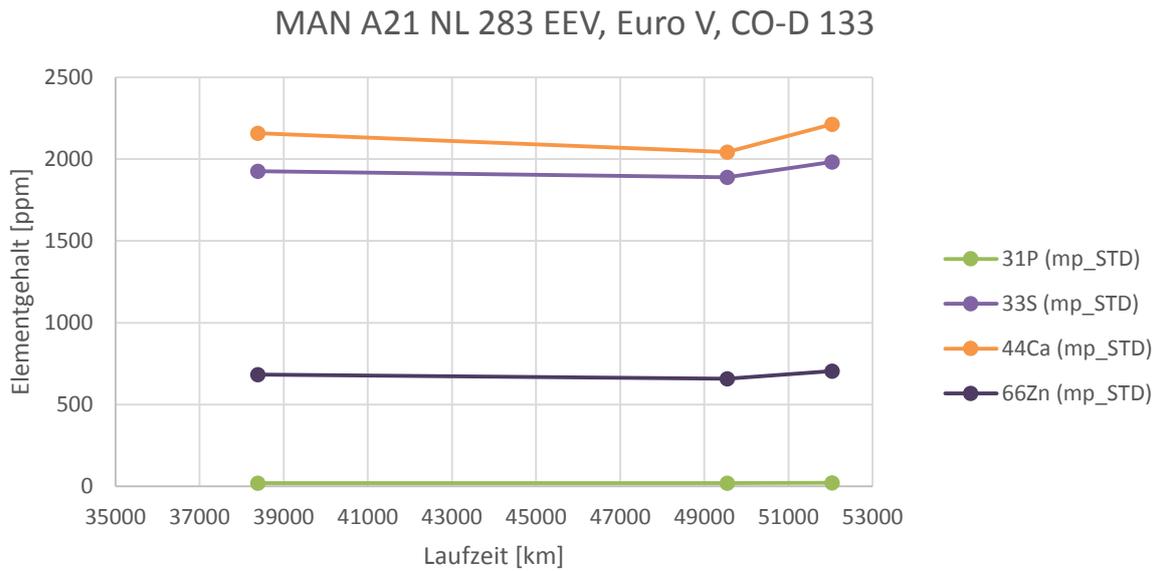


Abbildung 36: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Shell Rimula R6 LME bei Verwendung von Diesel R33

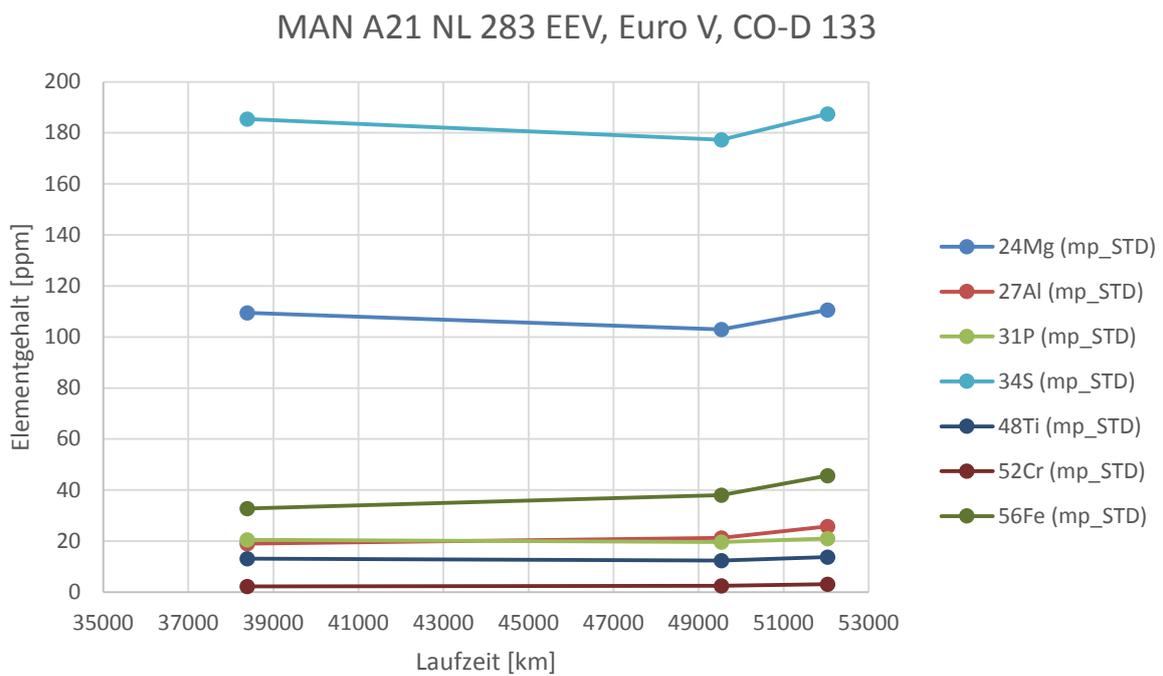


Abbildung 37: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Shell Rimula R6 LME bei Verwendung von Diesel R33

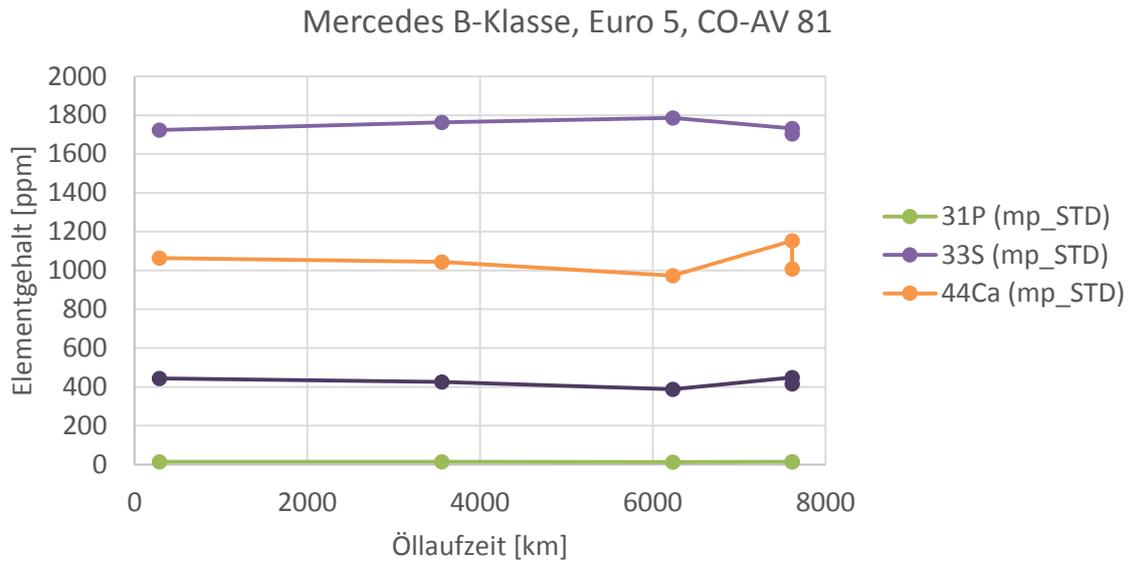


Abbildung 38: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Fuchs 5W30 von CO-AV 81 bei Verwendung von *Diesel R33*

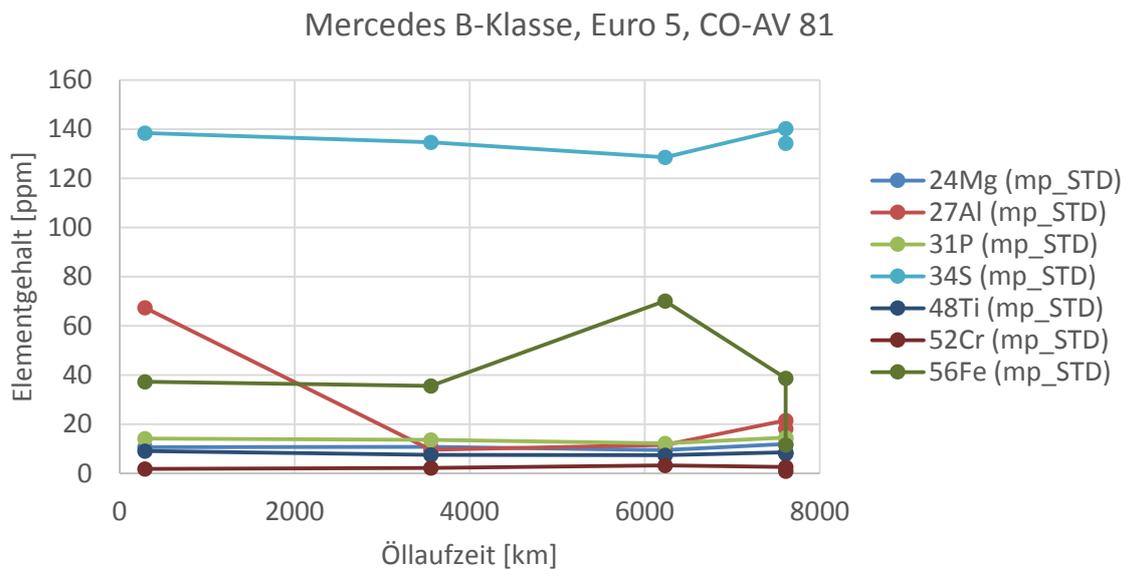


Abbildung 39: Verlauf der Elementanalyse des Motoröls Fuchs 5W30 von CO-AV 81 bei Verwendung von *Diesel R33*

In Abbildung 40 ist die Viskositätsveränderung eines Motoröls für einen MAN Bus (CO-D 133) dargestellt. Beim Kilometerstand von 151562 km wurde ein Motorölwechsel durchgeführt, so dass die erste Probe mit *Diesel R33* nach einer Laufzeit von 38385 km entnommen wurde. Ausgehend von dieser ersten Probe steigt die Viskosität der zweiten (Öllaufzeit: 49537 km) um 5 mm²/s an. Die zweite Probe wurde nach einer Laufzeit von 49537 km entnommen. Nach einer Öllaufzeit von 52030 km bleibt die Viskosität stabil auf einem Wert von ca. 90 mm²/s. Nach einer Öllaufzeit von 65468 km fällt die Viskosität auf 72 mm²/s ab. Eine Erklärung hierfür liegt derzeit nicht vor.

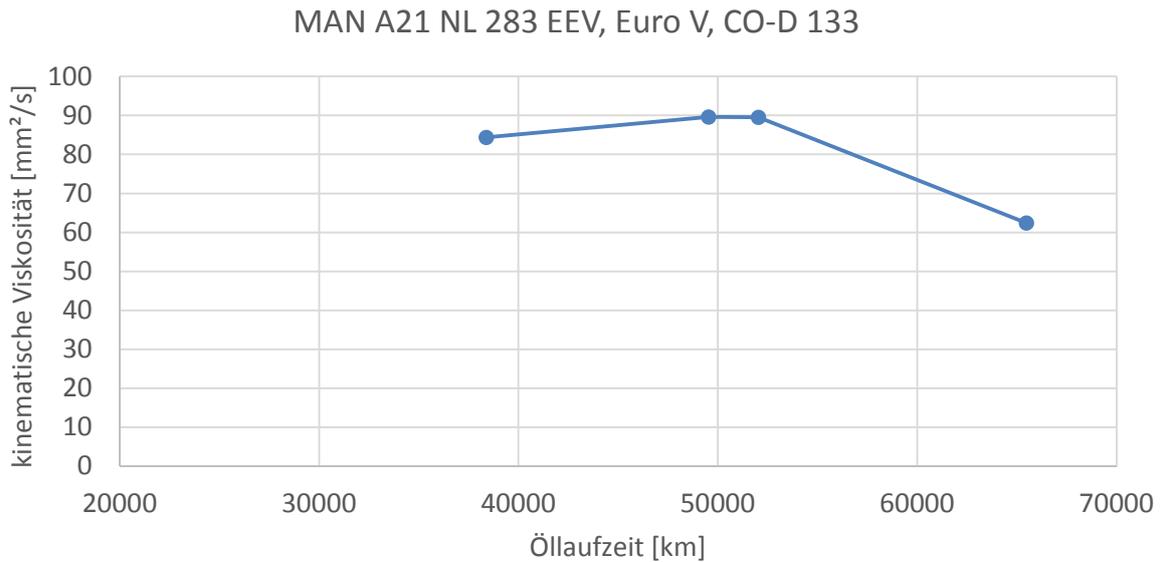


Abbildung 40: Viskositätsuntersuchung des Motoröls (Shell Rimula R6 LME) von CO-D 133 über die Laufzeit betrieben mit Diesel R33

In Abbildung 41 ist am Beispiel des Pkw CO-AV 81 die Viskositätsveränderung dargestellt. Hierbei ist ersichtlich, dass die Viskosität mit Zunahme der Laufzeit stetig abnimmt. In diesem Fall wurden bei diesem Fahrzeug, das mit Diesel R33 betrieben wurde, das Motoröl immer nach bestimmten Laufzeiten (287 km, 3556 km, 6231 km und 7610 km) komplett entnommen und durch frisches Motoröl getauscht. Die Abnahme der Viskosität ist damit zu begründen, dass Kraftstoff ins Motoröl eingetragen wurde. Eine Verdickung des Motoröls wurde bei diesem Fahrzeug nicht gefunden.

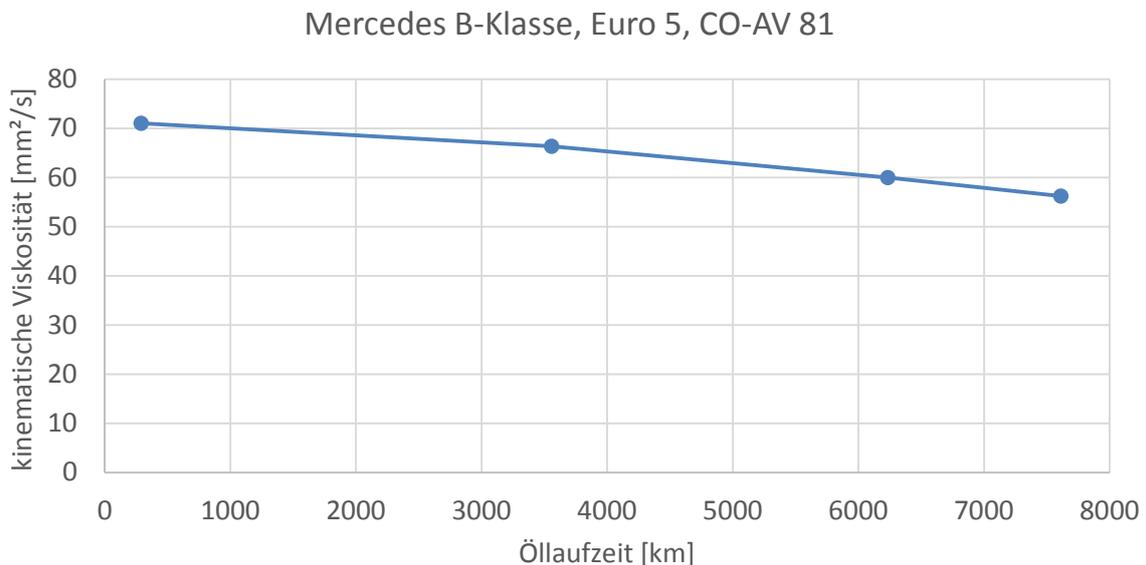


Abbildung 41: Viskositätsuntersuchung des Motoröls (Fuchs 5W30) von CO-AV 81 über die Laufzeit betrieben mit Diesel R33

Die ZLIF-Spektren der Frischöle MAN 3677 Shell Rimula R6 LME, Fuchs 5W30 und Longlife III SAE 5W30 bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm sind in Abbildung 42 dargestellt.

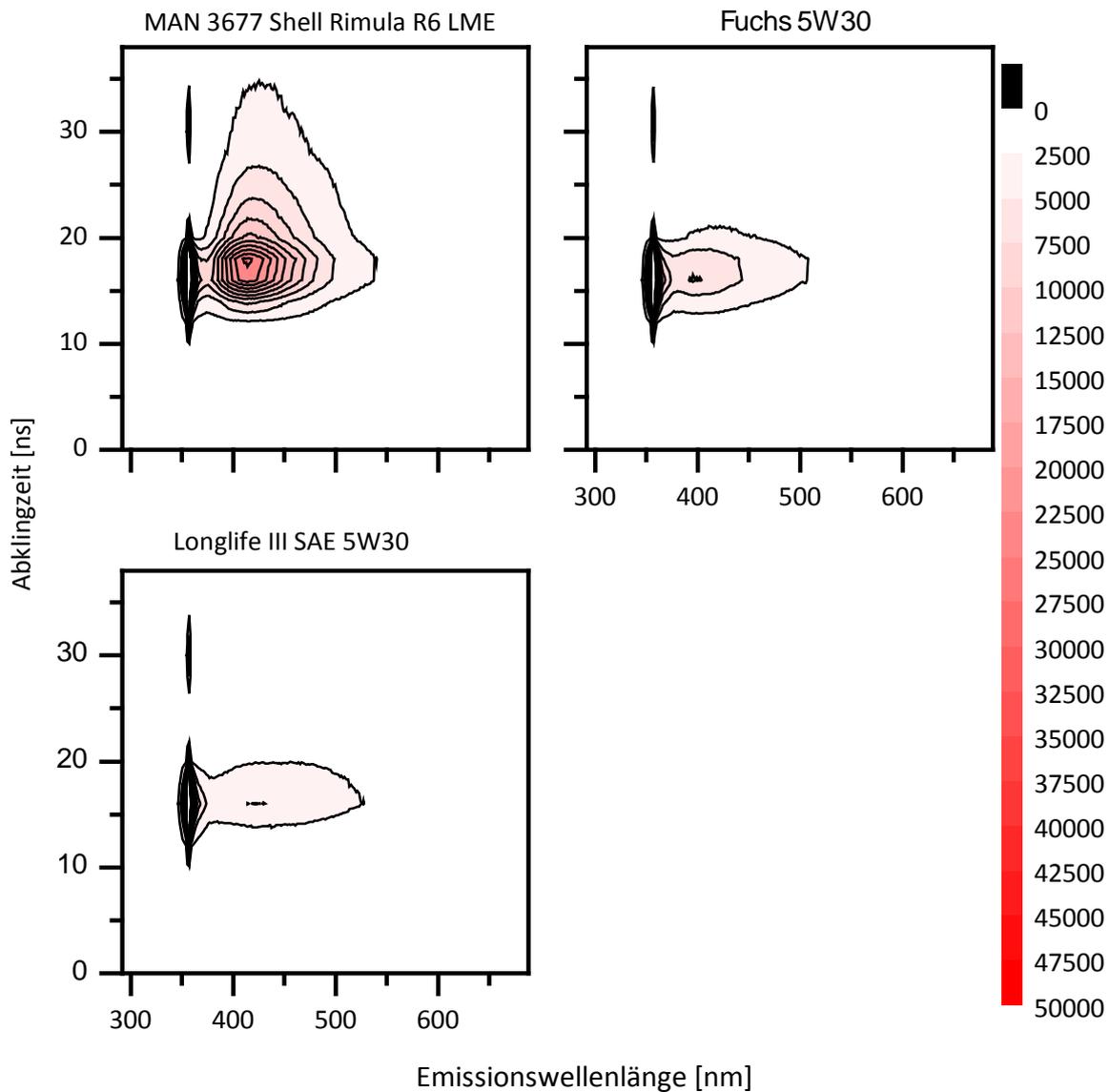


Abbildung 42: ZLIF-Spektren von drei frischen Motorölen

Bereits mit bloßem Auge ist zu erkennen, dass sich die frischen Motoröle in ihrem Spektrum markant unterscheiden. Es wird deutlich, dass die Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer von MAN 3677 Shell Rimula R6 LME größer als die von Fuchs 5W30 und Longlife III SAE 5W 30 ist. Die Werte werden in Tabelle 24 gezeigt.

Tabelle 24: Fluoreszenzintensität und -lebensdauer der reinen Motoröle

MOTORÖL	EMISSIONSWELLENLÄNGE AM MAXIMALEN INTENSITÄT [NM]	FLUORESZENZ-IN- TENSITÄT [-]	FLUORESZENZ-LE- BENSDAUER [NS]
MAN 3677 Shell Rimula R6 LME	414	25159	8,1
Fuchs 5W30	396	6524	6,1
Longlife III SAE 5W 30	421	3690	5,6

Beispielhaft für MAN 3677 Shell Rimula R6 LME sind die ZLIF-Spektren in den Abbildung 43 und Abbildung 44 für die Busse CO-T 132 und CO-Z 130 mit verschiedenen Laufzeiten dargestellt. Die beiden Busse fahren mit Diesel R33. Datum und km-Stand der Probenahme sind im Diagramm gezeigt.

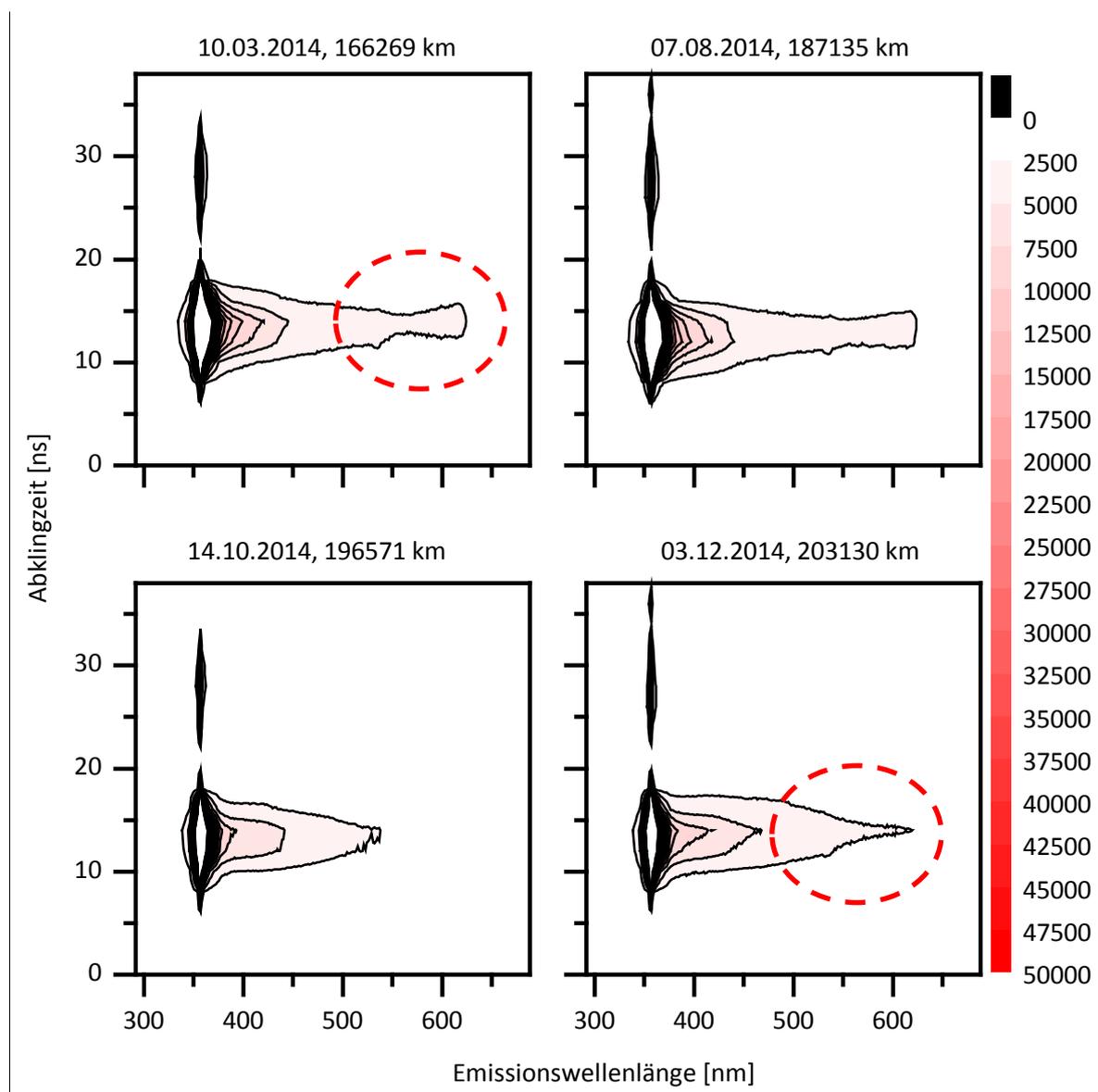


Abbildung 43: ZLIF-Spektren von gealtertem MAN 3677 Shell Rimula R6 LME bei ansteigender Laufzeit am Beispiel von Bus CO-T 132 im Betrieb mit *Diesel R33*

Abbildung 43 zeigt, dass die Fluoreszenzintensität im Emissionsbereich von 550 nm bis 650 nm – vermutlich durch den Abbau von Antioxidantien – mit zunehmender Laufzeit absank und

sich dagegen im Bereich von 400 nm bis 500 nm – vermutlich durch die Bildung von Oxidationsprodukten – erhöhte.

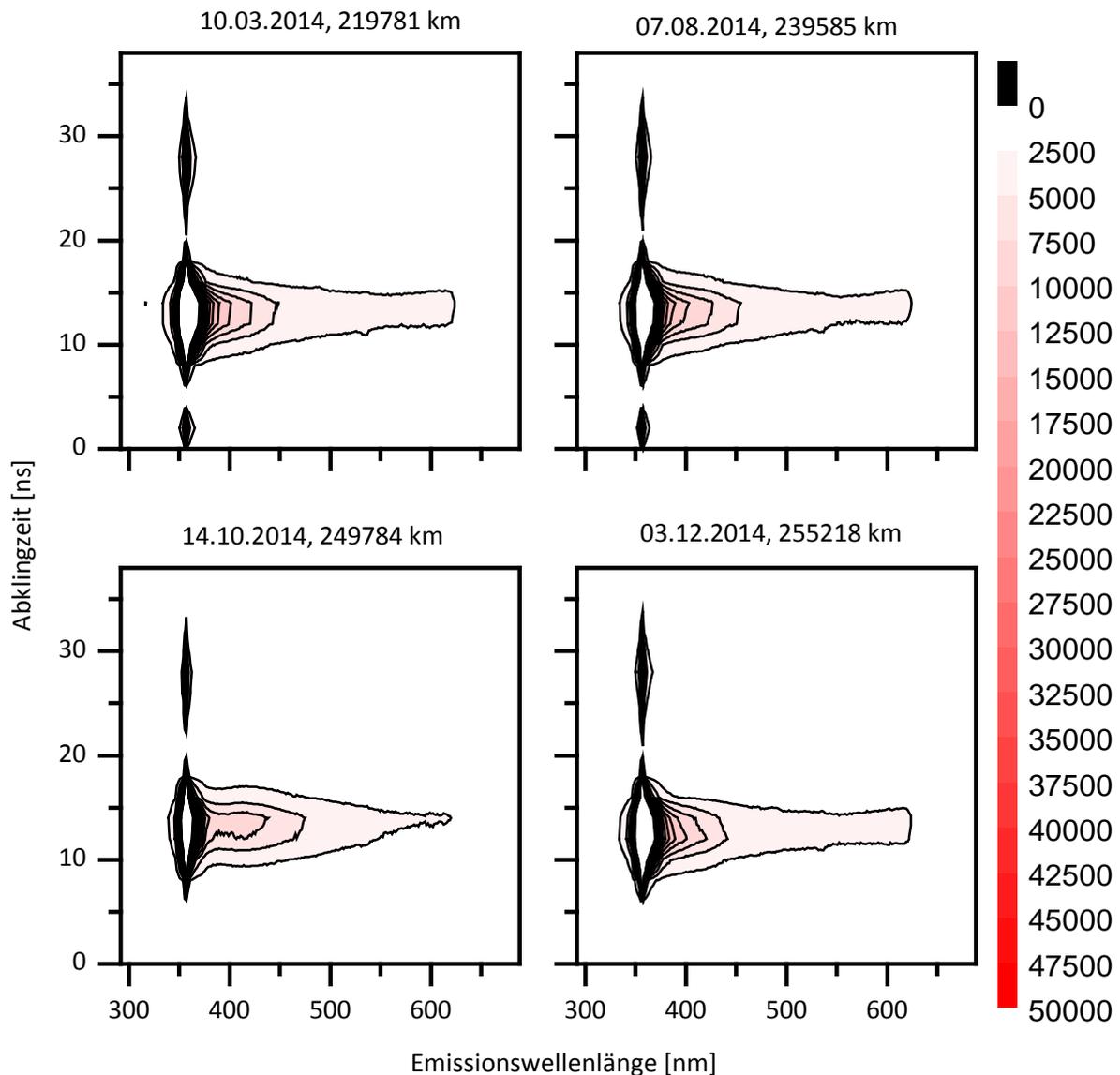


Abbildung 44: ZLIF-Spektren von gealtertem MAN 3677 Shell Rimula R6 LME bei ansteigender Laufzeit am Beispiel von Bus CO-Z 130 im Betrieb mit Diesel R33

Abbildung 44 zeigt analog zu Abbildung 43, dass die Fluoreszenzintensität im Bereich von 550 nm bis 650 nm mit zunehmender Laufzeit absinkt und im Bereich von 400 nm bis 500 nm steigt. Auffällig ist, dass die Fluoreszenzintensität des Öls MAN 3677 Shell Rimula R6 LME (unten rechts in Abbildung 44) am 03.12.2014 im Bereich von 550 nm bis 650 nm wieder anstieg. Vermutlich wurde das Motoröl in der Zwischenzeit nachgefüllt, gewechselt wurde das Motoröl erst bei 263.734 Kilometern.

Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen ZLIF-Spektren vom Shell Helix ECT 5W-30 bei ansteigender Laufzeit am Beispiel der Pkw CO-SE 64 (mit Dieselkraftstoff) und CO-SE 65 (mit Diesel R33).

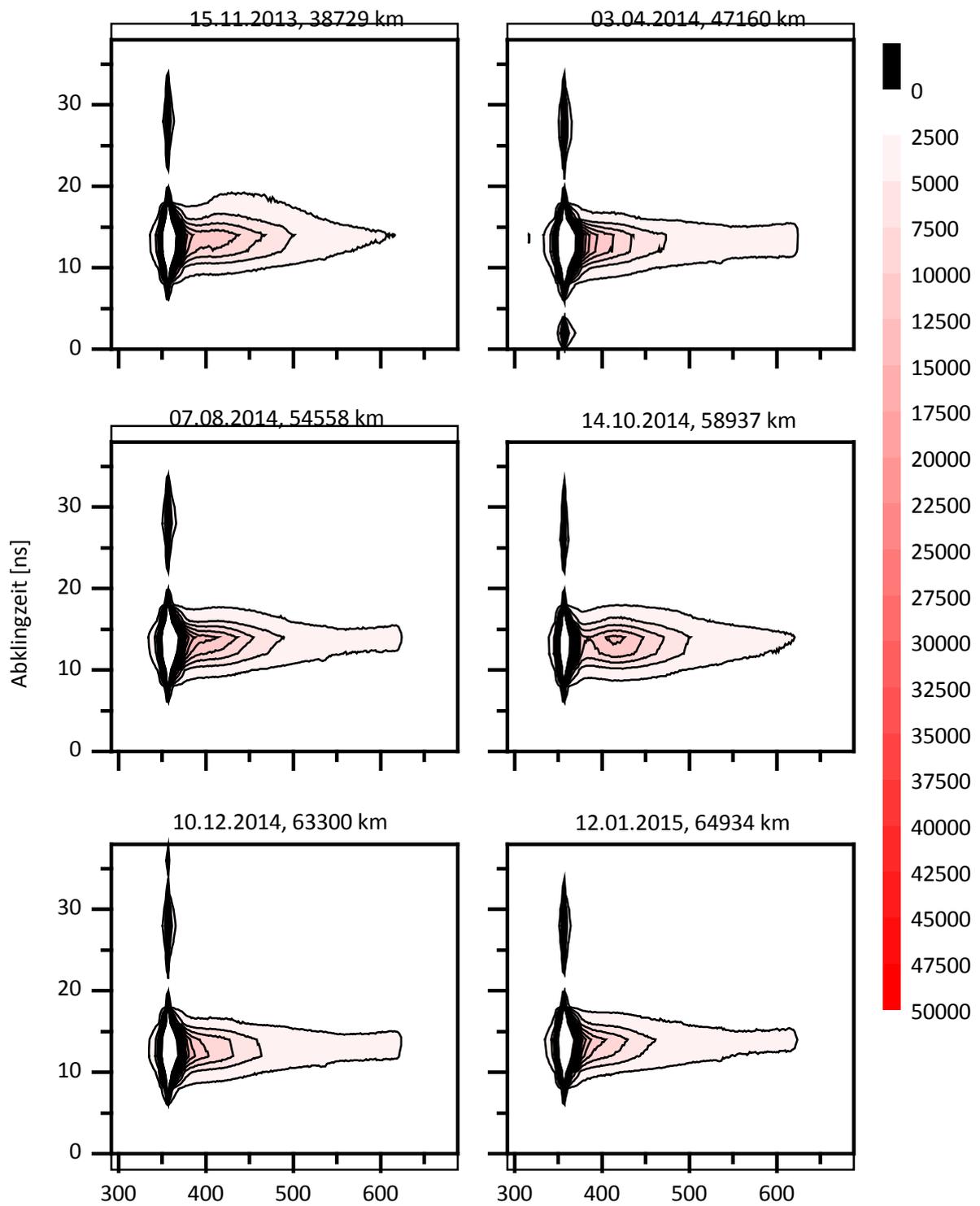


Abbildung 45: ZLIF-Spektren von Shell Helix ECT 5W-30 bei ansteigender Laufzeit am Beispiel der Pkw CO-SE 64 im Betrieb mit DK

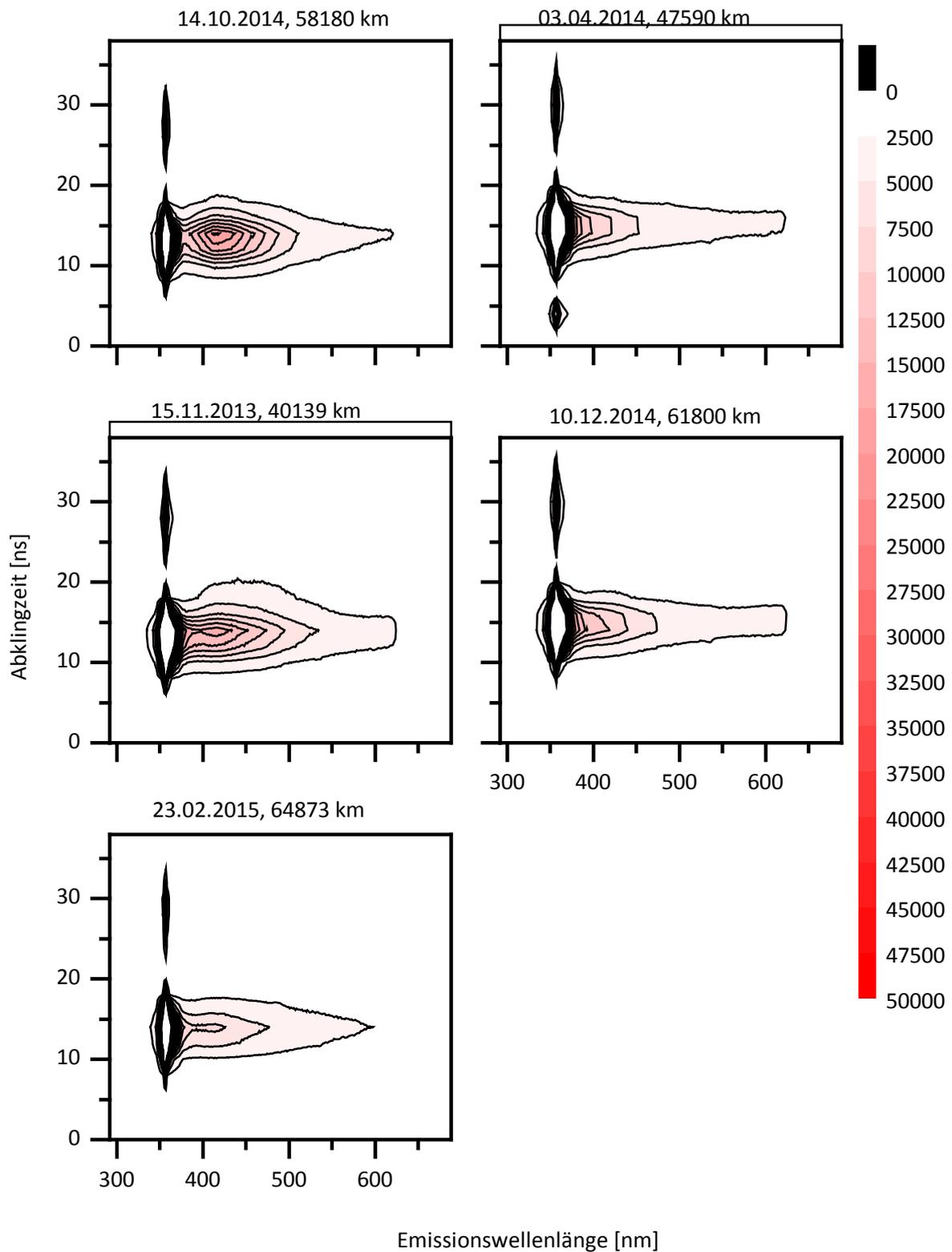


Abbildung 46: ZLIF-Spektren von Shell Helix ECT 5W-30 bei ansteigender Laufzeit am Beispiel der Pkw CO-SE 65 im Betrieb mit Diesel R33

Die Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen, dass die zeitaufgelöste laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie Auskunft über den Alterungszustand von Motorölen geben kann. Aktuell

kann keine abgesicherte wissenschaftliche Aussage über eine Korrelation von Messsignal und chemischer oder physikalischer Änderungen getroffen werden. Die Methode scheint jedoch das Potenzial zur Motorölüberwachung aufzuweisen.

Bei allen in Kapitel 6.5 aufgelisteten Analysen wurden die Motorölproben auch auf Ablagerungen untersucht. Die GPC-Methode erfolgte für Motorölanalysen simultan zu den Kraftstoffanalysen aus Kapitel 5.3.2. Hierbei wurden sechs Pärchen gleichen Fahrzeugtyps gebildet, wobei eines mit *Diesel R33* und das Pendant mit einem DIN EN 590 Dieselkraftstoff betrieben wurde. Des Weiteren wurden weitere Fahrzeugpärchen untersucht, wobei jeweils beide Fahrzeuge mit *Diesel R33* betrieben wurden.

Wie bereits aus Kapitel 6.4 und der Abbildung 30 und Abbildung 31 bekannt ist, sehen zum einen Motoröle unterschiedlich aus, besitzen allerdings ähnliche molare Massen und zum anderen, dass UCOME im Bereich zwischen 100 Da und 200 Da auftritt.

Für die Ergebnisse sind zunächst das Paar CO-SE-64 (Abbildung 47) und CO-SE-65 (Abbildung 48) beispielhaft aufgeführt. Diese wurden mit *Diesel R33* (CO-SE-64) und mit Dieselkraftstoff (CO-SE-65) betrieben. In den GPC-Analysen mit realem Motoröl sind zwei markante Peaks ersichtlich. Zum einen zwischen 100 und 250 Da und zum anderen zwischen 300 Da und 600 Da.

Dieser steigt mit Zunahme der Laufleistung an. Wohingegen der zweite markante Peak dem Motoröl entspricht. Dieser Peak nimmt aufgrund der höheren Häufigkeit bei 200 Da ab.

Mit einer GPC-Analyse können relative Massen identifiziert werden, solange die Reinsubstanzen vorliegen. Somit kann keine Bestimmung des Kraftstoffgehalts im Motoröl mit Hilfe einer GPC-Analyse durchgeführt werden. Für die Ermittlung des Kraftstoffgehaltes muss eine GC-FID-Messung durchgeführt werden.

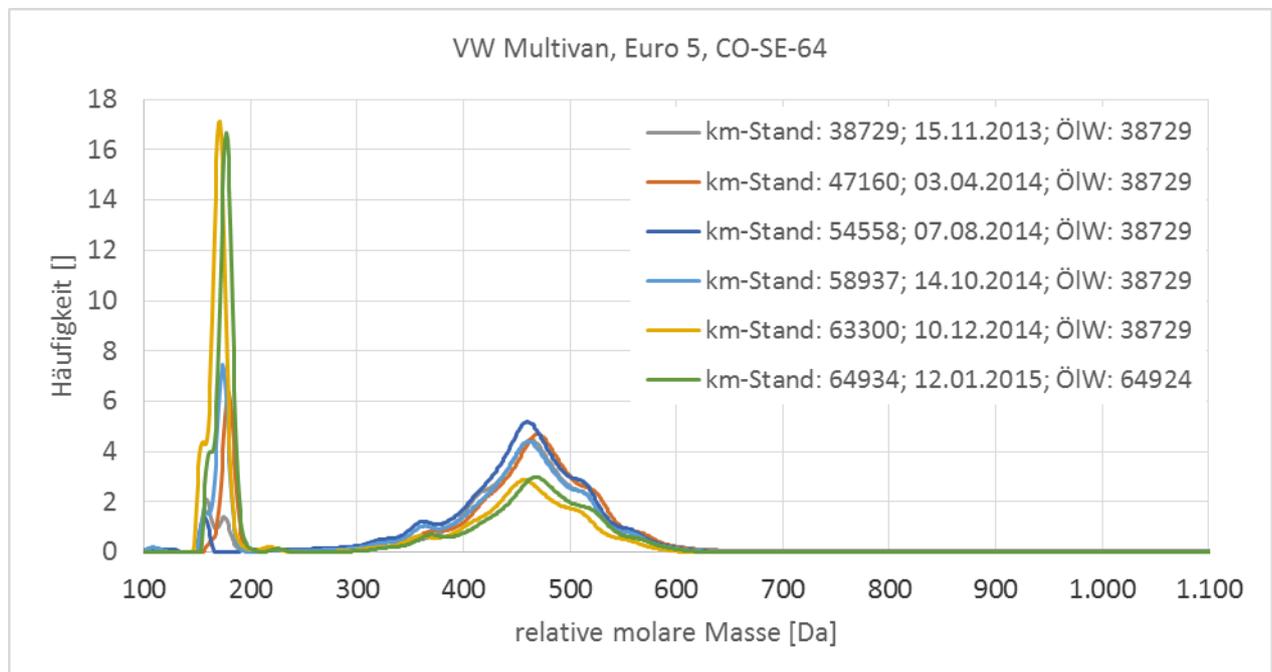


Abbildung 47: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 mit Dieselkraftstoff betrieben

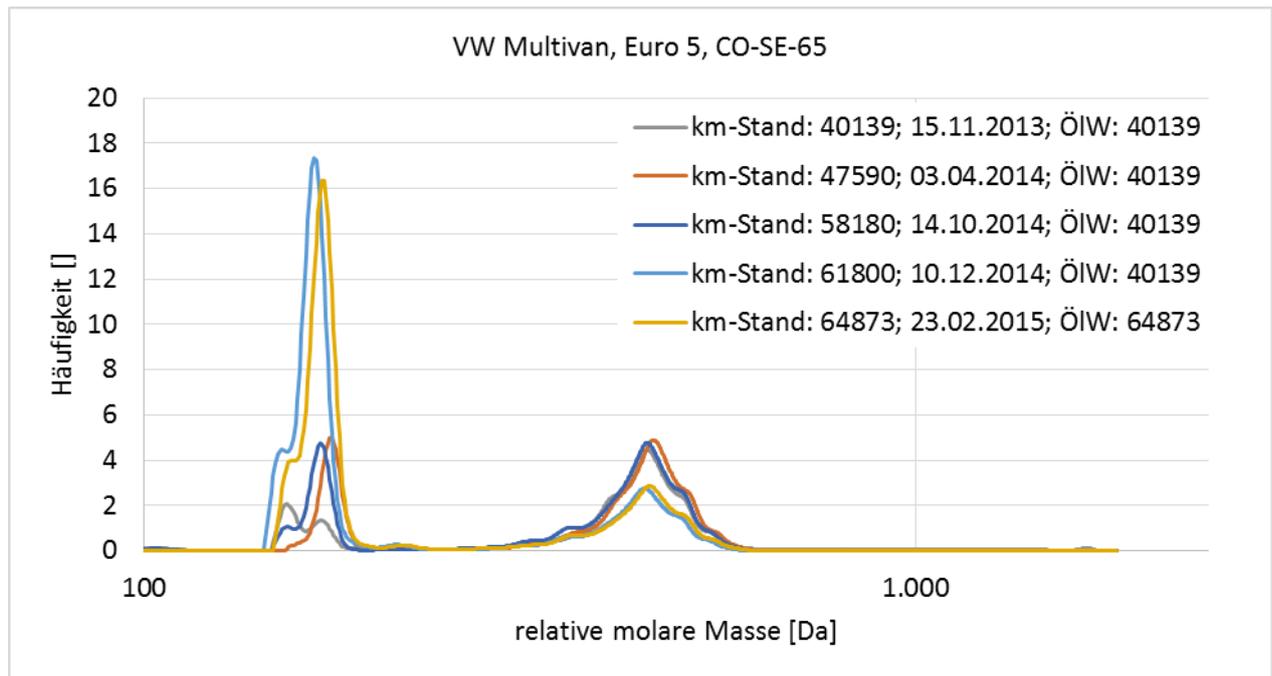


Abbildung 48: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65 mit *Diesel R33* betrieben

Weitere Diagramme sind im Anhang E.3 unter Abbildung 96 bis Abbildung 132 dargestellt. Bei keiner Probe – weder im Betrieb mit Dieselkraftstoff noch im Betrieb mit *Diesel R33* – fanden sich Ablagerungen.

Zusammengefasst führt die Verwendung von *Diesel R33* im Pkw zu keinen negativen Effekten im Motoröl, weder bei den ölwechselrelevanten Parametern Kraftstoff- und Rußgehalt, noch bei den Alterungsindikatoren (TAN/TBN) oder dem Abbau von Additivelementen. Es kann allerdings auch keine Verringerung der Motorölbelastung festgestellt werden. Daher ist es auf Basis dieser Erkenntnisse nicht möglich, das Ölwechselintervall durch Verwendung von *Diesel R33* zu verlängern.

6.6. Abgaskomponenten

6.6.1. Limitierte Abgaskomponenten

Zu Projektbeginn wurde je eine Eingangsmessung mit Abgaszertifizierungskraftstoff (DKB5) und *Diesel R33* durchgeführt. Über die Projektlaufzeit wurden die Fahrzeuge mit *Diesel R33* betrieben. Zum Projektende erfolgte eine Ausgangsmessung, um mögliche Veränderungen, insbesondere Verschlechterungen der Emissionen durch den langfristigen Betrieb mit dem neuen Kraftstoff erfassen zu können.

Sowohl mit DK, der mit 5 %-iger Biodieselbeimischung als DKB5 vorlag, als auch mit *Diesel R33* wurden bei allen Fahrzeugen die jeweils geltenden Emissionsgrenzwerte eingehalten.

Ein genereller Trend zur Verringerung der gasförmigen Nebenprodukte aus unvollständiger Verbrennung (HC, CO) ist bei den Pkws der Abgasklassen Euro 3 (Abbildung 49) und Euro 5 (Abbildung 50 und Anhang G.1, Abbildung 140) sowie Euro 6 (Abbildung 51 und Anhang G.1, Abbildung 141) ersichtlich. Dies lässt sich mit einer besseren Zündwilligkeit des *Diesel R33* im

Vergleich zum herkömmlichen Dieselkraftstoff, ausgedrückt durch eine höhere Cetanzahl von 68,2, begründen.

Weiterhin wird eine gleichbleibende bis leicht steigende NO_x-Emission beobachtet, was ebenfalls mit einer schnelleren Zündung mit der Folge einer Vorverlagerung des Verbrennungsschwerpunkts hin zu höheren Brennraumtemperaturen begründet werden kann.

Hierbei muss angemerkt werden, dass der 67 %-ige Anteil des Grundkraftstoffs in *Diesel R33* nicht dem Grundkraftstoff des Referenzdieselmotors entspricht.

Beim Euro 3-Fahrzeug (Abbildung 49) zeigte sich ein Anstieg der Partikelmasse um 9 bzw. 16 %, was auf Grund der Erfahrung mit HVOB7 (93 % HVO, 7 % Biodiesel) nicht erwartet wurde. Eine mögliche Erklärung liefert auch hier die hohe Cetanzahl des *Diesel R33*, die bei dem Saugmotor des Fahrzeugs zu einer schnellen Zündung ohne zuvor stattfindende ausreichende Homogenisierung des Kraftstoffs im Brennraum führt. Dadurch entstehen lokal fette Zonen, in denen Ruß gebildet wird und lokal magere Zonen mit erhöhter Stickoxidbildung. Der Widerspruch im Partikelverhalten dieses Euro 3-Fahrzeugs zu dem eines anderen Euro 3-Pkw im Projekt *Diesel regenerativ* kann dadurch entstehen, dass in HVOB7 deutlich weniger Rußvorläufersubstanzen enthalten sind als in *Diesel R33*, der zu 67 % aus Dieselkraftstoff besteht. Weiterhin war das Euro 3-Fahrzeug im Projekt *Diesel regenerativ* mit einem Turbodieselmotor (TDI) ausgestattet, wohingegen das Euro 3-Fahrzeug in dem vorliegenden Projekt einen Saugdieselmotor (SDI) hatte, der bei höheren Lasten dem Brennraum konstruktionsbedingt keinen zusätzlichen Sauerstoff bereitstellen kann, um Partikel zu oxidieren.

Bei den Fahrzeugen mit DPF (Euro 5- und Euro 6-Fahrzeuge) liegt die Partikelanzahl unter der Bestimmungsgrenze und wurde daher nicht dargestellt.

Bei der CO₂-Emission zeigt sich ein uneinheitliches Bild. Je nach Fahrzeug und Messung werden bis zu 5% weniger bzw. bis zu 6% mehr CO₂ emittiert.

Start- und Endmessungen zeigen in der Regel gleiche Emissionstendenzen, bei den meisten Fahrzeugen liegen auch die Größenordnungen in einem ähnlichen Bereich. Bedingt durch das nahezu gleiche Verhalten von *Diesel R33* und konventionellem Dieselkraftstoff bei NO_x und CO₂ sind bei Golf Plus_2 (VW Golf Plus, EU5) und Passat_2 (VW Passat Variant, EU6) die Tendenzen umgekehrt, allerdings im einstelligen Prozentbereich.

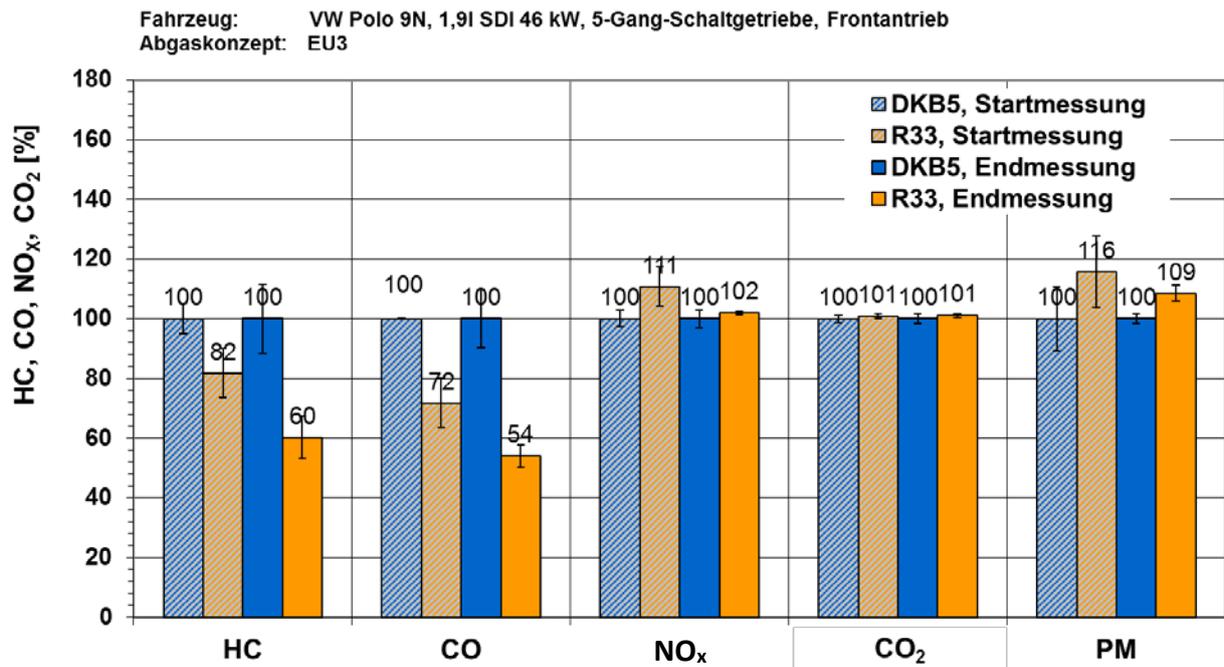


Abbildung 49: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 3-Pkw im Betrieb mit DKB5 und Diesel R33 bei der Eingangs- und Ausgangsmessung (CO-ZZ 11)

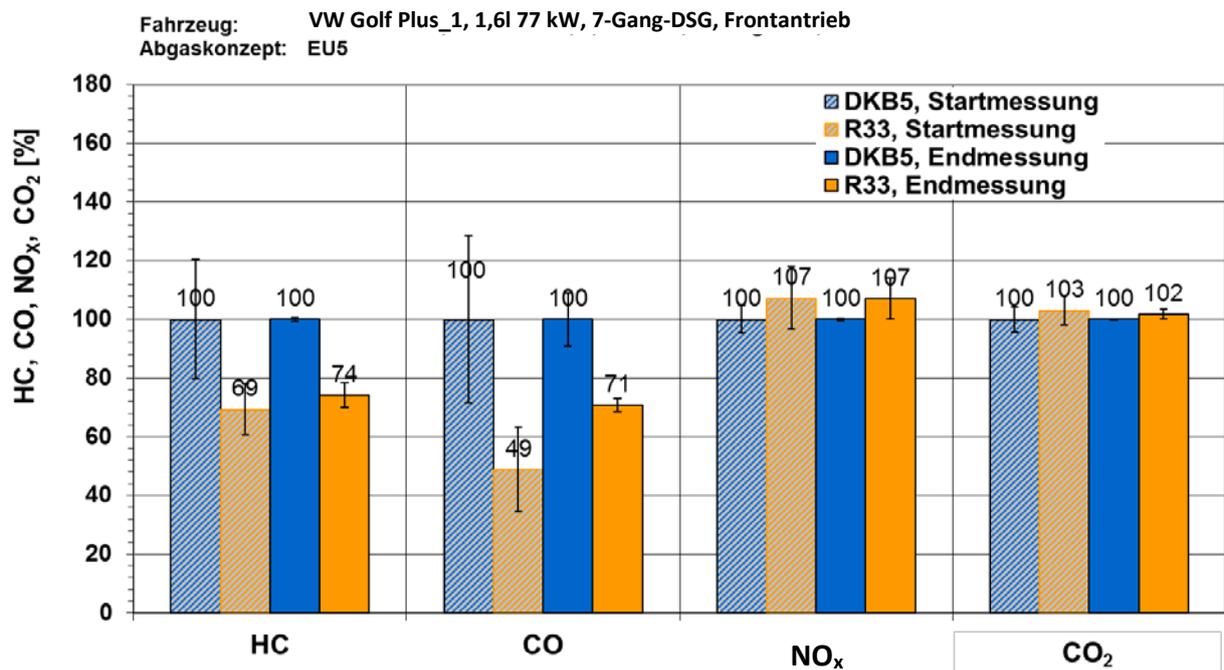


Abbildung 50: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 5-Pkw im Betrieb mit DKB5 und Diesel R33 bei der Eingangs- und Ausgangsmessung (Golf Plus_1)

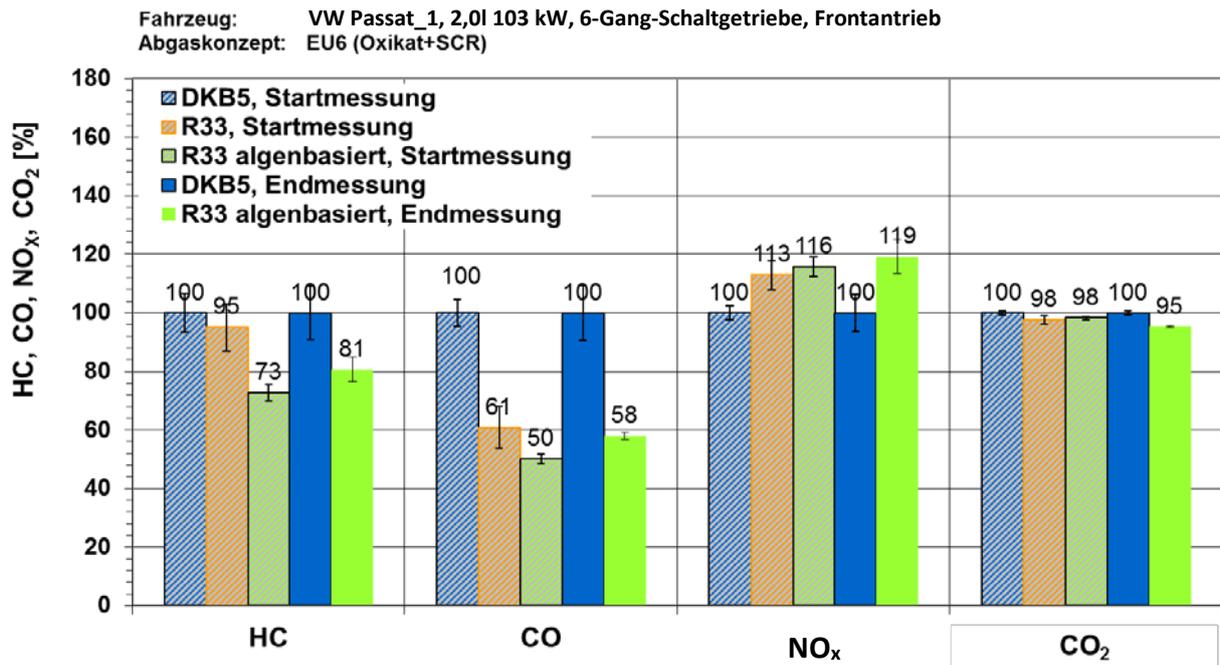


Abbildung 51: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 6-Pkw im Betrieb mit DKB5, Diesel R33 und Diesel R33-Alge bei der Eingangsmessung und bei der Ausgangsmessung mit Diesel R33-Alge und DKB5 (Passat_1)

Zusammengefasst ergeben sich, mit Ausnahme der Partikelemission, Emissionsveränderungen in den Größenordnungen, die dem Betrieb mit HVOB7 entsprechen (Krahl et al. 2012). Dies spricht dafür, dass der HVO-Anteil bei der Initiierung der Verbrennung die dominierende Rolle spielt und das weitere Brennverhalten bestimmt.

Weitere relative Vergleiche der limitierten Abgaskomponenten des zweiten Euro 5-Pkw und des zweiten Euro 6-Pkw sind im Anhang G.1 gezeigt.

Zur Verdeutlichung der Veränderung der limitierten Abgaskomponenten wurden für alle prozentualen Abweichungen mit Diesel R33 sowie Diesel R33-Alge die Mittelwerte gebildet und in Abbildung 52 dargestellt. Somit können HC-Emissionen um ca. 26 % bzw. 23 % mit beiden Kraftstoffen reduziert werden. Auch die CO-Werte weisen für beide Kraftstoffe ein ähnliches Verhältnis auf. Mit Diesel R33 konnten ca. 38 % CO reduziert werden und mit Diesel R33-Alge ca. 46 %. Weiterhin können mit Diesel R33-Alge die CO₂-Emissionen um ca. 4 % vermindert werden. Dies ist mit Diesel R33 nicht der Fall. Diesen Reduzierungen steht der Anstieg der NO_x-Emissionen gegenüber. Mit Diesel R33 wurde eine ca. 3-%ige Erhöhung der NO_x-Emissionen gemessen. Mit Diesel R33-Alge steigen die Stickoxide um ca. 17 Prozent an (Abbildung 52).

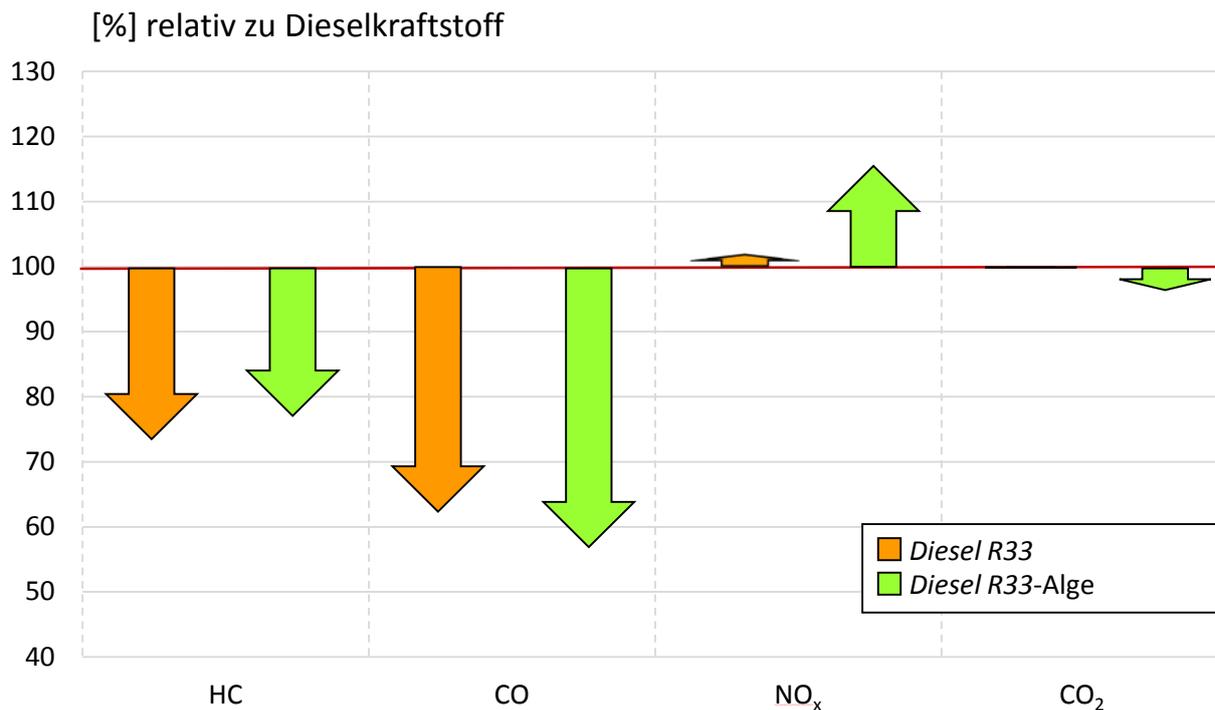


Abbildung 52: Relative Gesamtdarstellung der limitierten Abgaskomponenten von *Diesel R33* und *Diesel R33-Alge*

6.6.2. Nicht limitierte Abgaskomponenten

Für die Markteinführung eines neuen Kraftstoffes ist es wichtig, die aktuelle Fahrzeugflotte in Deutschland möglichst gut abzubilden. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen der nicht limitierten Emissionen drei Fahrzeuge mit den Emissionsklassen Euro 3, Euro 5 und Euro 6 ausgewählt. Die Konzepte Euro 2 und älter blieben unberücksichtigt, da dieses Fahrzeugsegment nur noch in geringem Maße vertreten ist und damit untergeordnet zur Emissionsbildung beiträgt.

Der Flottentest hat jedoch klar gezeigt, dass auch alte und sehr alte Fahrzeuge problemlos mit *Diesel R33* betrieben werden können.

Entsprechend der gültigen Abgasnormen sind die moderneren Fahrzeuge mit einer aufwendigeren Abgasnachbehandlungsanlage ausgestattet. Während das Euro 3-Fahrzeug noch ohne Dieselpartikelfilter die zugehörigen Abgasgrenzwerte einhält, sind die beiden moderneren Fahrzeuge zur Erreichung der deutlich strengeren Grenzwerte mit einem Dieselpartikelfilter ausgestattet. Das Euro 6-Fahrzeug besitzt zusätzlich zum Dieselpartikelfilter einen SCR-Katalysator zur Reduzierung der Stickoxidemissionen.

Zu Projektbeginn wurde eine Eingangsmessung mit Abgaszertifizierungskraftstoff (DKB5) und *Diesel R33* durchgeführt. Über die Projektlaufzeit wurden die Fahrzeuge mit *Diesel R33* betrieben. Zum Projektende erfolgte eine Ausgangsmessung, um mögliche Verschlechterungen der Emissionen durch den langfristigen Betrieb mit dem neuen Kraftstoff erfassen zu können.

6.6.2.1. Carbonylmissionen (Aldehyde und Ketone)

Bei allen untersuchten Fahrzeugkonzepten wurden mit *Diesel R33* etwa 20 bis 50 % weniger Carbonyle emittiert als mit DKB5. Schon beim Vorgängerprojekt *Diesel regenerativ* wurde festgestellt, dass die Carbonylmissionen gut mit den HC-Emissionen korrelieren (Krahl et al. 2012). Diese Beobachtung konnte ebenfalls bei diesem Projekt bestätigt werden, wie aus Abbildung 53 ersichtlich ist.

Bei der Ausgangsmessung des Euro 3-Fahrzeuges konnten mit Dieselkraftstoff aufgrund von Problemen mit der Carbonyl-Messtechnik nur zwei Messwerte erzeugt werden. Eine Wiederholung der fehlerhaften Carbonylmessung war wegen der nur sehr kurzen Verfügbarkeit des Fahrzeuges nicht möglich, deshalb wurden nur zwei Messwerte erzeugt und es wurde folgerichtig auf die Darstellung der Standardabweichung verzichtet.

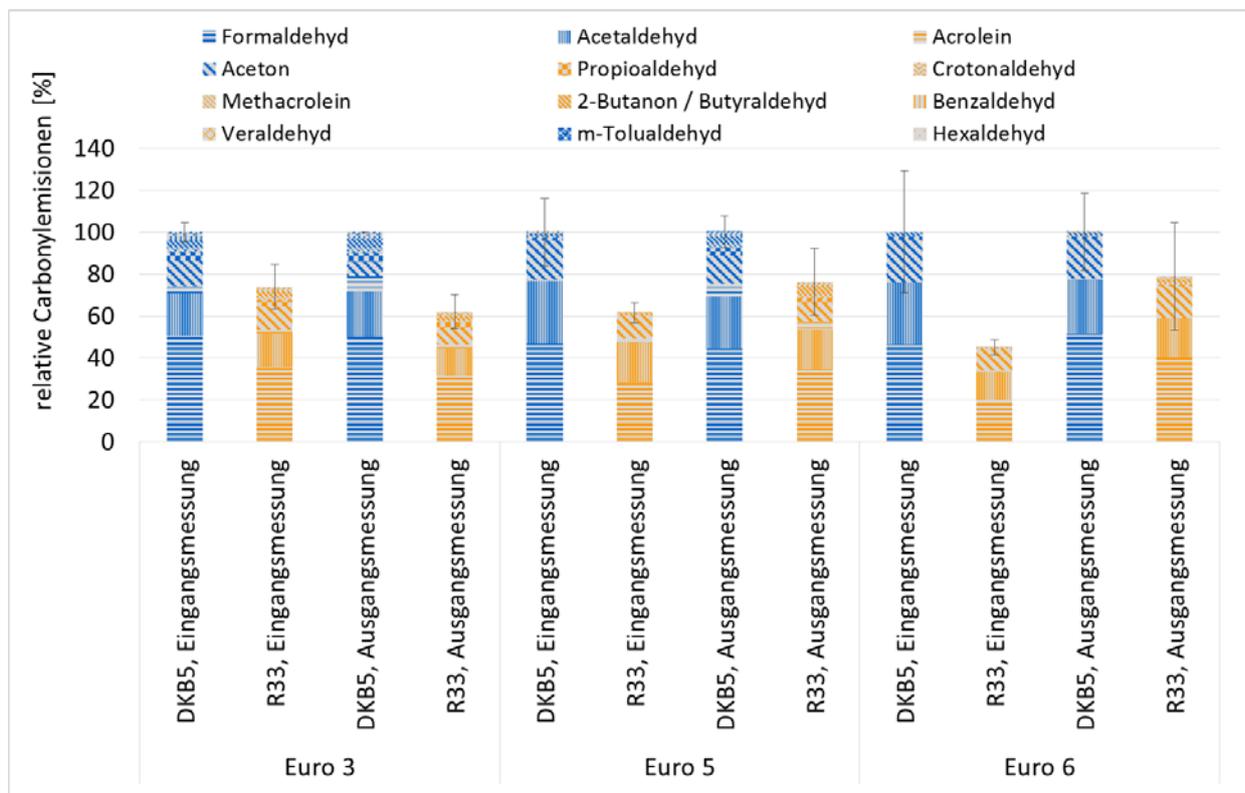


Abbildung 53: Relative Gesamtcarbonylmissionen der Eingangs- und Ausgangsmessung mit DKB5 und *Diesel R33* von je einem Euro 3-, Euro 5- und Euro 6-Pkw

6.6.2.2. PAK-Emissionen

Wie bereits in Kapitel 5.6.4 aufgeführt, sind PAK gesundheitsschädlich und besitzen unterschiedliche Wirkpotenziale. Daher wurden die Wirkpotenziale berechnet für eine bessere Deutung der PAK-Emissionen.

Bei der Ausgangsmessung wurden versehentlich einige Glasfaserfilterproben nach einem anderen Probenvorbereitungsverfahren aufgearbeitet. Hierbei waren zwei von vier Proben mit *Diesel R33* vom Euro 5-Fahrzeug und drei von vier Proben mit DKB5 vom Euro 6-Fahrzeug betroffen. Hierdurch ergeben sich bei den betroffenen Proben für die Bestimmung der PAK die in Tabelle 25 aufgeführten zusätzlichen prozentualen Messunsicherheiten:

Tabelle 25: Maximale zusätzliche Messunsicherheit durch fehlerhafte Probenvorbereitung bei der Ausgangsmessung bei den Fahrzeugen der Emissionsklassen Euro 5 und Euro 6

	PAK-MASSE	TEF
Euro 5	1 %	5 %
Euro 6	5 %	15 %

Abbildung 54 und Abbildung 55 zeigen einen relativen Vergleich der von den verschiedenen Fahrzeugen emittierten PAK-Massen bei der Eingangsmessung und bei der Ausgangsmessung. Deutlich zu erkennen sind die nur sehr geringen Emissionen der beiden neueren Fahrzeuge der Emissionsklassen Euro 5 und Euro 6. Bei der Eingangsmessung betrug die Gesamtmasse an emittierten PAK des Euro 5-Fahrzeuges unter 10 % der emittierten PAK-Masse des Euro 3-Fahrzeuges. Bei der Ausgangsmessung emittierte das Euro 5-Fahrzeug mit DKB5 etwa 40 % der PAK-Masse des Euro 3-Fahrzeuges. Wie später noch gezeigt wird, sind die erhöhten PAK-Emissionen bei der Ausgangsmessung auf erhöhte Naphthalin-Emissionen zurückzuführen.

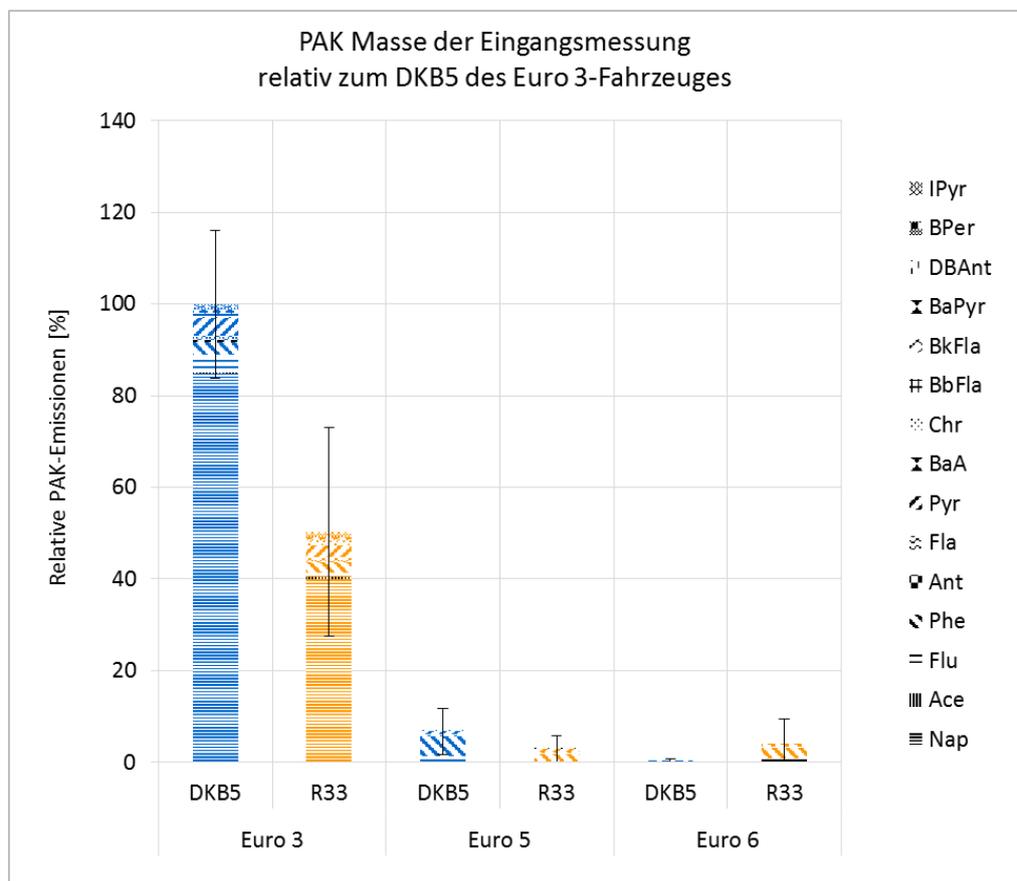


Abbildung 54: Relativer Vergleich der emittierten PAK-Masse der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Eingangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5

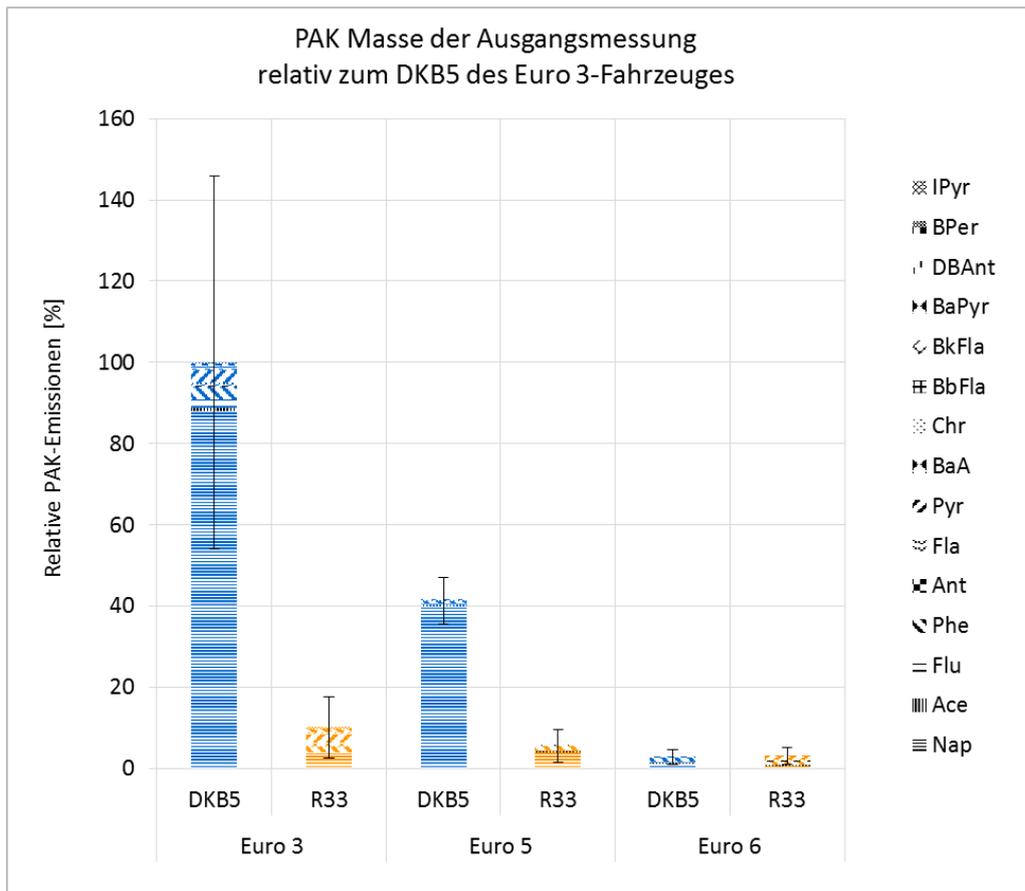


Abbildung 55: Relativer Vergleich der emittierten PAK-Masse der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Ausgangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5

Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen einen relativen Vergleich der aus der PAK-Masse berechneten Wirkäquivalente (TEF).

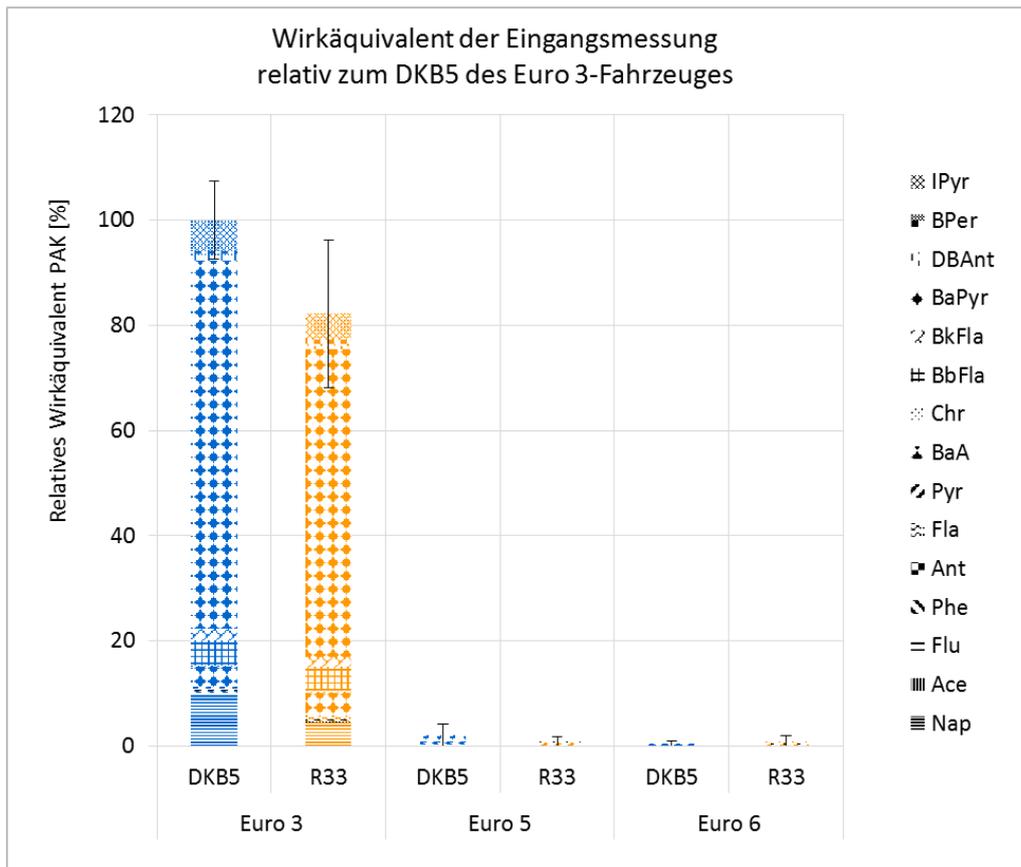


Abbildung 56: Relativer Vergleich des aus der PAK-Masse berechneten Wirkäquivalentes der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Eingangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5

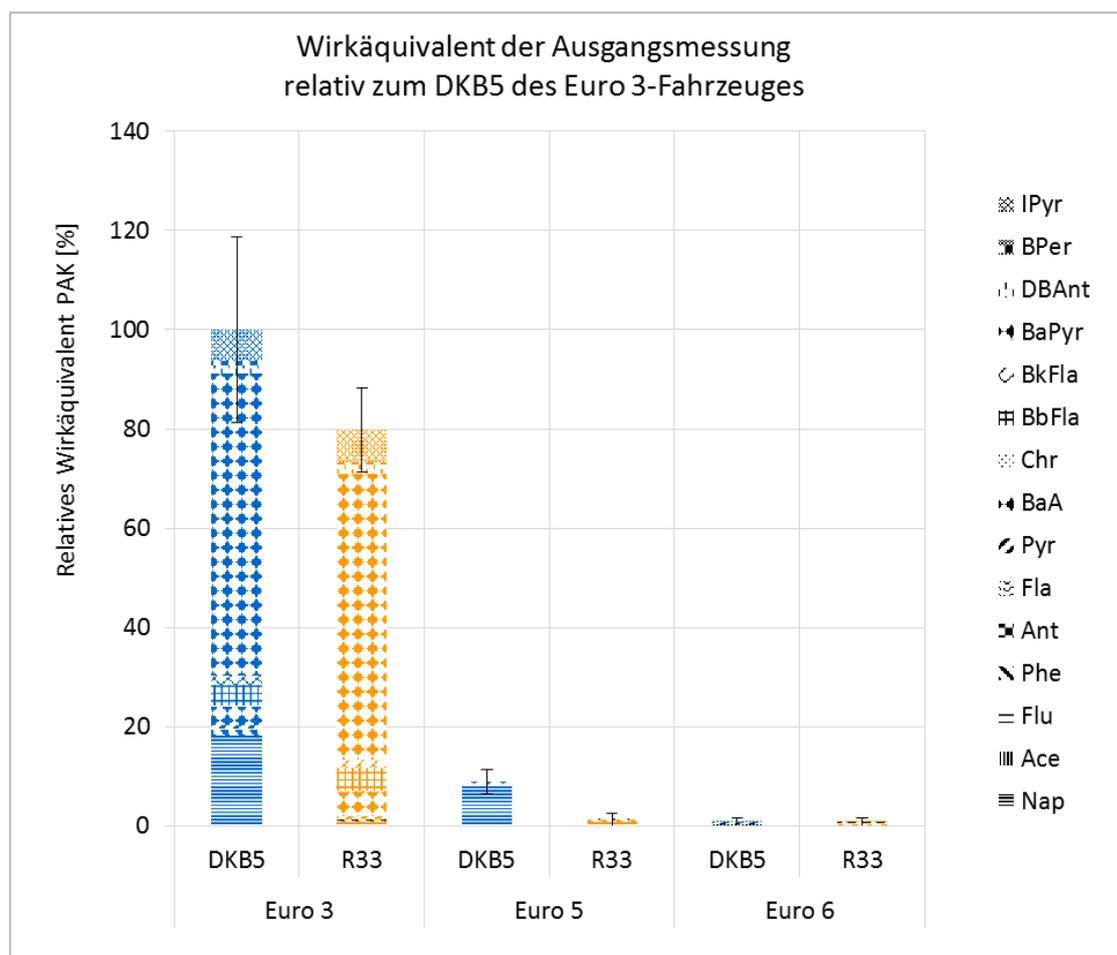


Abbildung 57: Relativer Vergleich des aus der PAK-Masse berechneten Wirkäquivalentes der drei untersuchten Fahrzeuge bei der Ausgangsmessung, normiert auf Euro 3-Fahrzeug mit DKB5

In den Abbildung 58 bis Abbildung 60 sind die relativen PAK-Emissionen und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) der drei Pkw aus den Emissionsklassen Euro 3, Euro 5 und Euro 6 dargestellt.

Für den Euro 3-Pkw ist eine Abnahme der PAK-Emissionen bei einem Betrieb mit Diesel R33 sowie in der Eingangs- als auch in der Ausgangsmessung relativ zum Dieselkraftstoff ersichtlich. Der Trend der Reduzierung setzt sich ebenfalls bei den relativen Wirkäquivalenten fort, wobei dieser Trend geringer ausfällt als bei den relativen PAK-Emissionen.

Die linke Grafik von Abbildung 58 zeigt, die nach Einzelsubstanzen aufgelöste PAK, dabei fällt auf, dass die Substanz Naphthalin einen Großteil der emittierten Masse an PAK ausmacht. Naphthalin hat jedoch nur eine sehr geringe toxische Wirkung, deswegen ist hier der TEF-Wert von 0,001 zugeordnet. Auf der rechten Grafik ist zu sehen, dass die Substanz Benzo[a]pyren einen Großteil des Wirkäquivalentes ausmacht, dies ist durch den im Vergleich zu den anderen PAK relativ hohen TEF-Wert von 1 zu erklären.

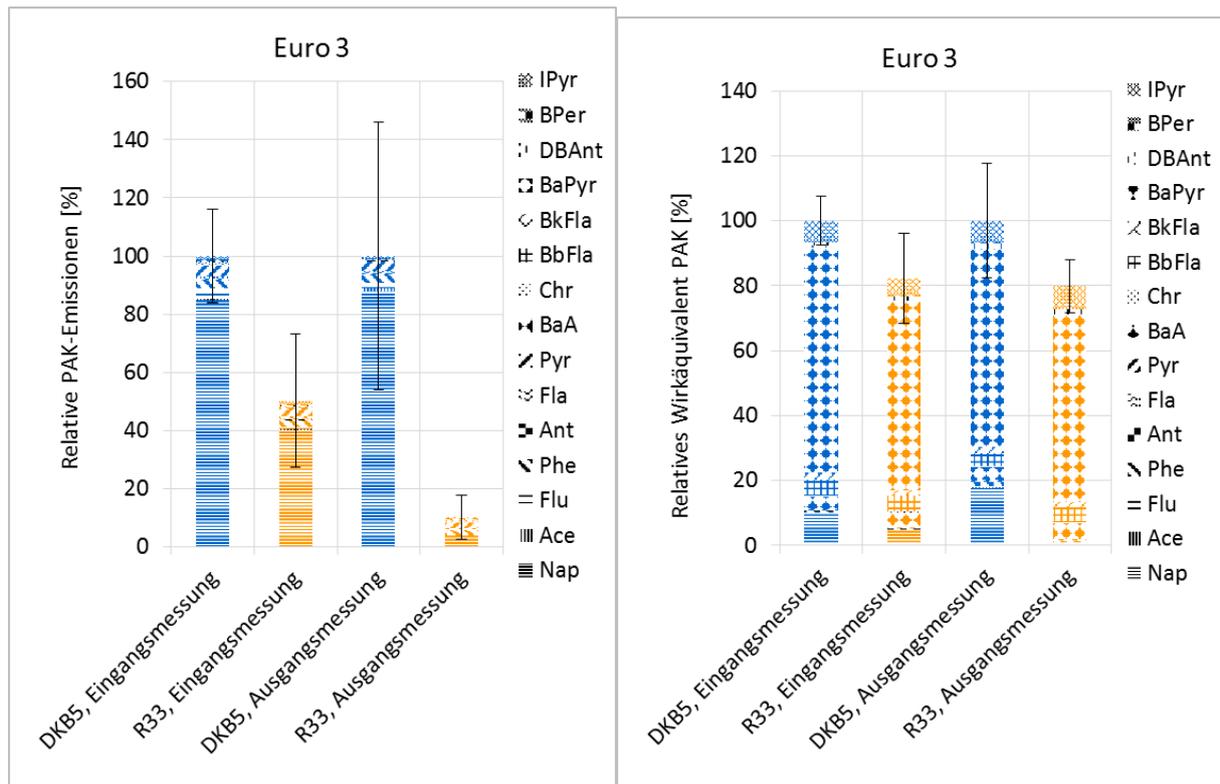


Abbildung 58: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 3-Pkw mit DKB5 und Diesel R33 bei der Eingangs- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5

Bei dem Euro 5-Fahrzeug fallen sofort die deutlich höheren Standardabweichungen auf. Die Ursache hierfür ist, dass dieses Fahrzeug wegen der strengeren Emissionsnorm mit einem Dieselpartikelfilter ausgerüstet ist. Wie auf Abbildung 56 zu sehen ist, wurden bei der Eingangsmessung nur sehr geringe Massen an PAK emittiert. Die Messwerte lagen nur knapp über den Leerwerten, welche zur Abschätzung der Untergrundbelastung auf dem Prüfstand analysiert und jeweils von den Messwerten abgezogen wurden.

Wie in Abbildung 57 zu sehen ist, wurde bei der Ausgangsmessung mit DKB5 eine größere PAK-Masse emittiert. Wie auf Abbildung 59 zu sehen ist, setzten sich die PAK-Emissionen bei der Ausgangsmessung hauptsächlich aus der Substanz Naphthalin zusammen. Das Naphthalin stammt möglicherweise aus dem Kraftstoff und könnte aufgrund der durch die hohe Fahrleistung des Fahrzeuges bedingten Katalysatoralterung in Form von unverbranntem Kraftstoff emittiert worden sein.

Bei der Eingangsmessung kann aufgrund der hohen Standardabweichung kein Vergleich der Kraftstoffe durchgeführt werden.

Bei der Ausgangsmessung wurde mit Diesel R33 weniger PAK-Masse und ein geringeres Wirkäquivalent nachgewiesen. Diese Ergebnisse decken sich mit den geringeren Emissionen an Kohlenwasserstoffen (s. Abbildung 50 und Anhang G.1, Abbildung 140).

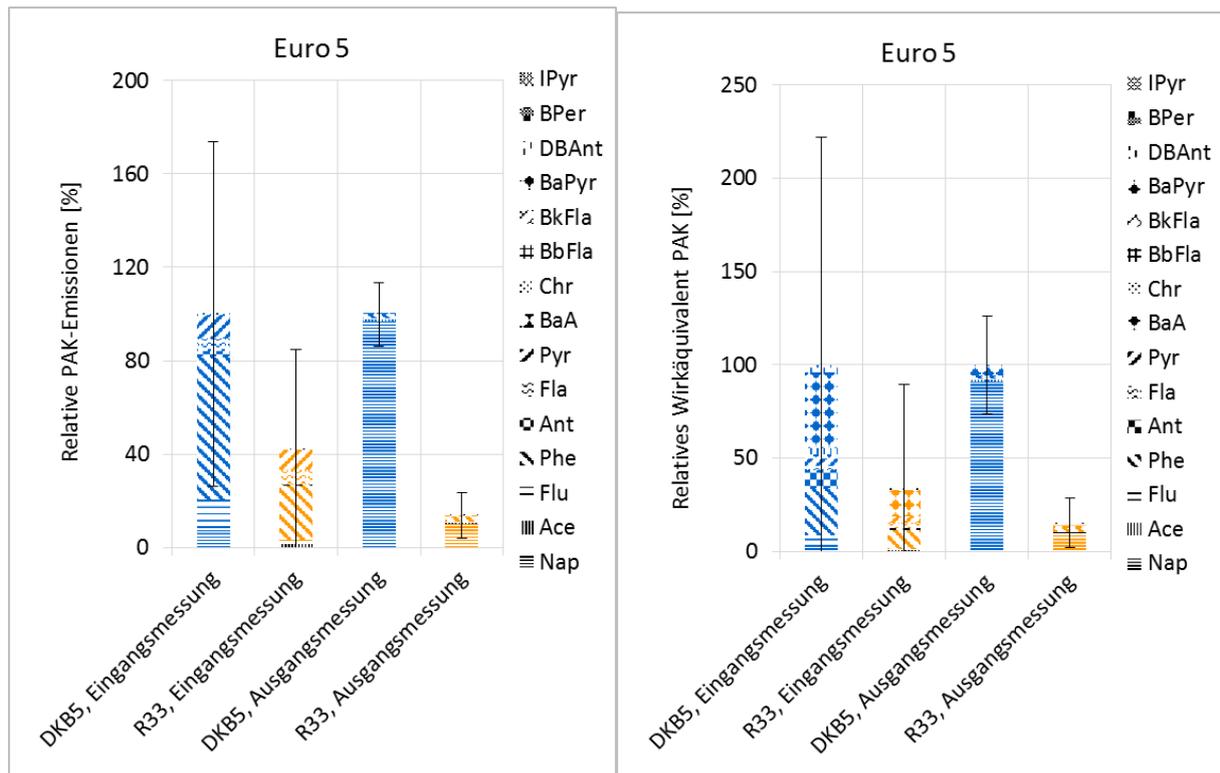


Abbildung 59: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 5-Pkw mit DKB5 und *Diesel R33* bei der Eingang- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5

Bei dem Euro 6-Fahrzeug liegen alle Messergebnisse nur sehr knapp über den Leerwerten (vergleiche Abbildung 54 bis Abbildung 57). Dadurch kommt es zu einer breiten Streuung der Messwerte und ein Vergleich zwischen den beiden untersuchten Kraftstoffen ist somit nicht möglich.

Die ermittelten Messwerte (Abbildung 60) zeigen, dass bei dem Euro 6-Fahrzeug auch nach längerem Betrieb mit *Diesel R33* keine erhöhten PAK-Emissionen nachweisbar sind.

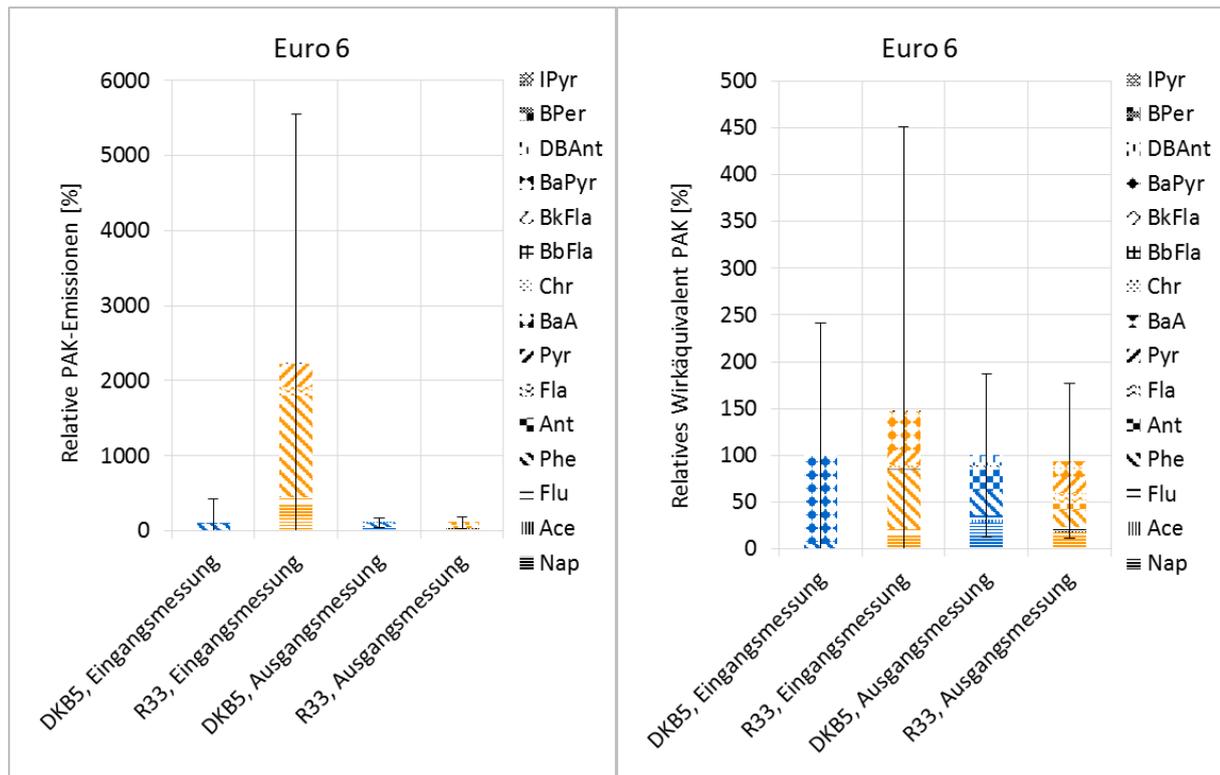


Abbildung 60: Vergleich der relativen emittierten PAK-Masse und die daraus resultierenden Wirkäquivalente (TEF) unterteilt in die einzelnen PAK bei dem Euro 6-Pkw mit DKB5 und Diesel R33 bei der Eingangs- und Ausgangsmessung normiert auf DKB5

6.6.2.3. Partikelanzahl und Partikelanzahlverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels ELPI bestimmt. Nachfolgend werden die Ergebnisse des Euro 3-Fahrzeugs zuerst mit einer linearen y-Achse (Abbildung 61) und anschließend mit einer logarithmischen y-Achse (Abbildung 62) dargestellt. Während bei der linearen Darstellung die Unterschiede zwischen den größeren Messwerten besser sichtbar sind, erlaubt die logarithmische Darstellung die Abbildung eines sehr großen Wertebereiches, so dass auch

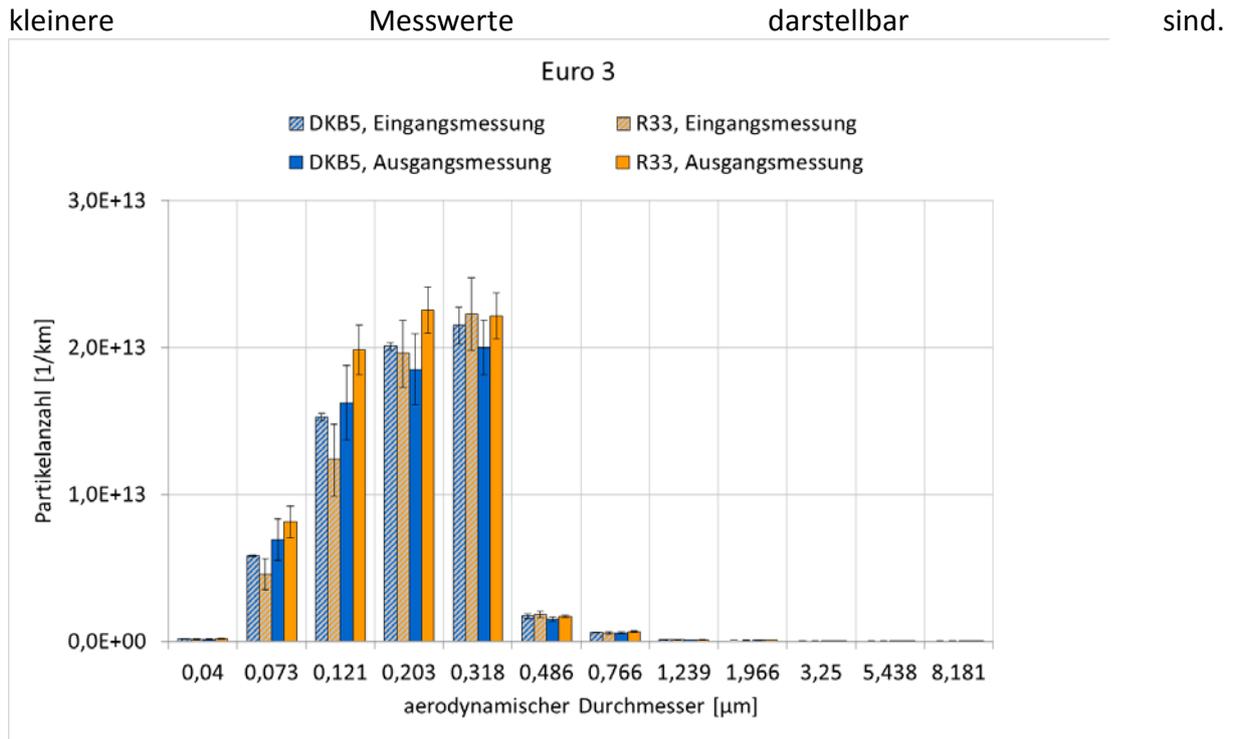


Abbildung 61: Lineare Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 3-Pkw mit DKB5 und *Diesel R33* bei der Eingangs- und Ausgangsmessung

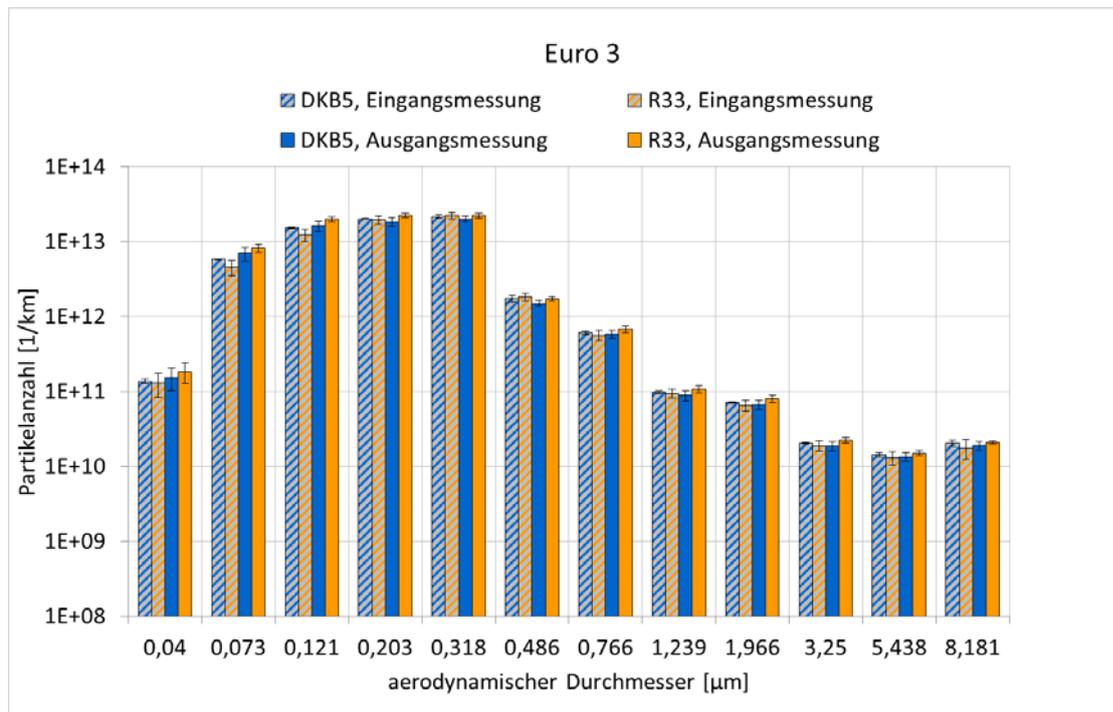


Abbildung 62: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 3-Pkw mit DKB5 und *Diesel R33* bei der Eingangs- und Ausgangsmessung

Bei der Partikelgrößenverteilung sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Kraftstoffen sichtbar. Das Euro 3-Fahrzeug besitzt keinen Dieselpartikelfilter,

deshalb werden ausreichend Partikel emittiert, um mittels ELPI eine Partikelgrößenverteilung ermitteln zu können.

Bei den beiden moderneren Fahrzeugen der Emissionsklassen Euro 5 und Euro 6 werden wegen des Dieselpartikelfilters nur sehr wenige Partikel emittiert. Über weite Strecken der Messung liegen die Messwerte auf dem Niveau des Untergrundrauschens. Manchmal werden direkt nach dem Kaltstart sehr wenige Partikel emittiert.

Da bei der Auswertung grundsätzlich das Untergrundrauschen abgezogen wird, und das Untergrundrauschen nicht konstant ist, erhält man bei einigen Messungen sogar negative Messwerte. Bei den beiden modernen Fahrzeugen wird lediglich eine logarithmische Darstellung der Ergebnisse gezeigt.

Durch die sehr geringen Messwerte ist die Messunsicherheit sehr hoch, das zeigt sich in der großen Standardabweichung der Messwerte. Dadurch können keine Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Kraftstoffen gezeigt werden. Aus den Ergebnissen ist deutlich ersichtlich, dass durch die moderne Abgasnachbehandlung die Partikelemissionen stark gesenkt werden konnten.

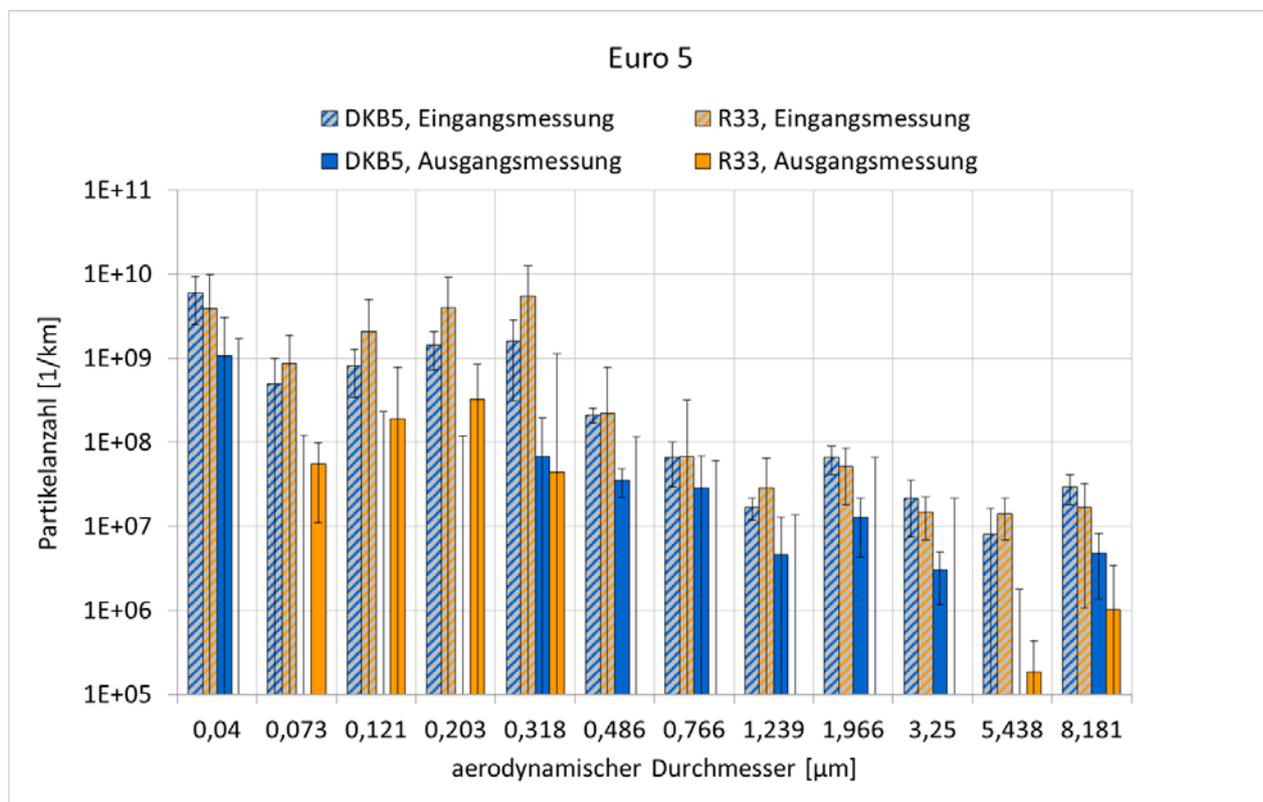


Abbildung 63: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 5-Pkw mit DKB5 und Diesel R33 bei der Eingangs- und Ausgangsmessung

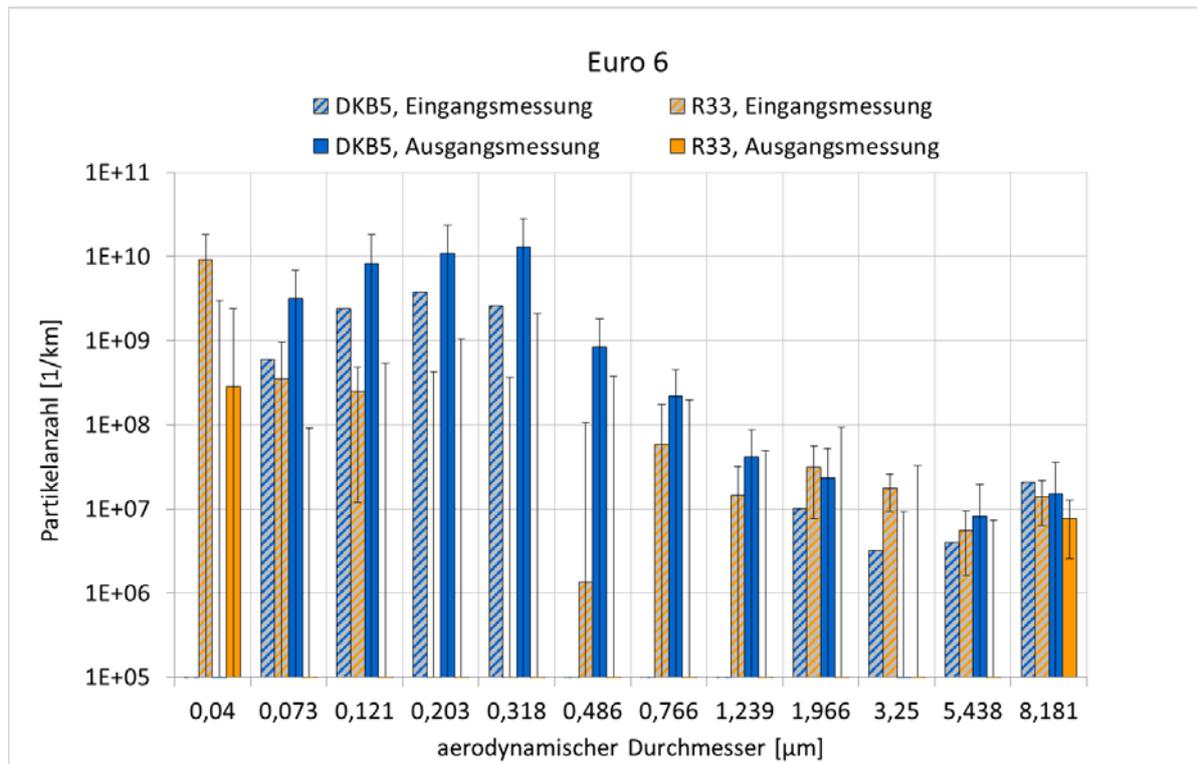


Abbildung 64: Logarithmische Darstellung der Partikelgrößenverteilung eines Euro 6-Pkw mit DKB5 und *Diesel R33* bei der Eingangs- und Ausgangsmessung

6.6.2.4. Wirkuntersuchungen (Ames-Tests)

Die angelieferten Proben wurden getrennt nach Partikelfraktion und Gasphase (Kondensat) untersucht. In Abbildung 65 ist vergleichend die Mutagenität der Partikelextrakte der Verbrennung von *Diesel R33* und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessungen) und am Ende der Studie (Ausgangsmessungen) im Teststamm TA98 dargestellt.

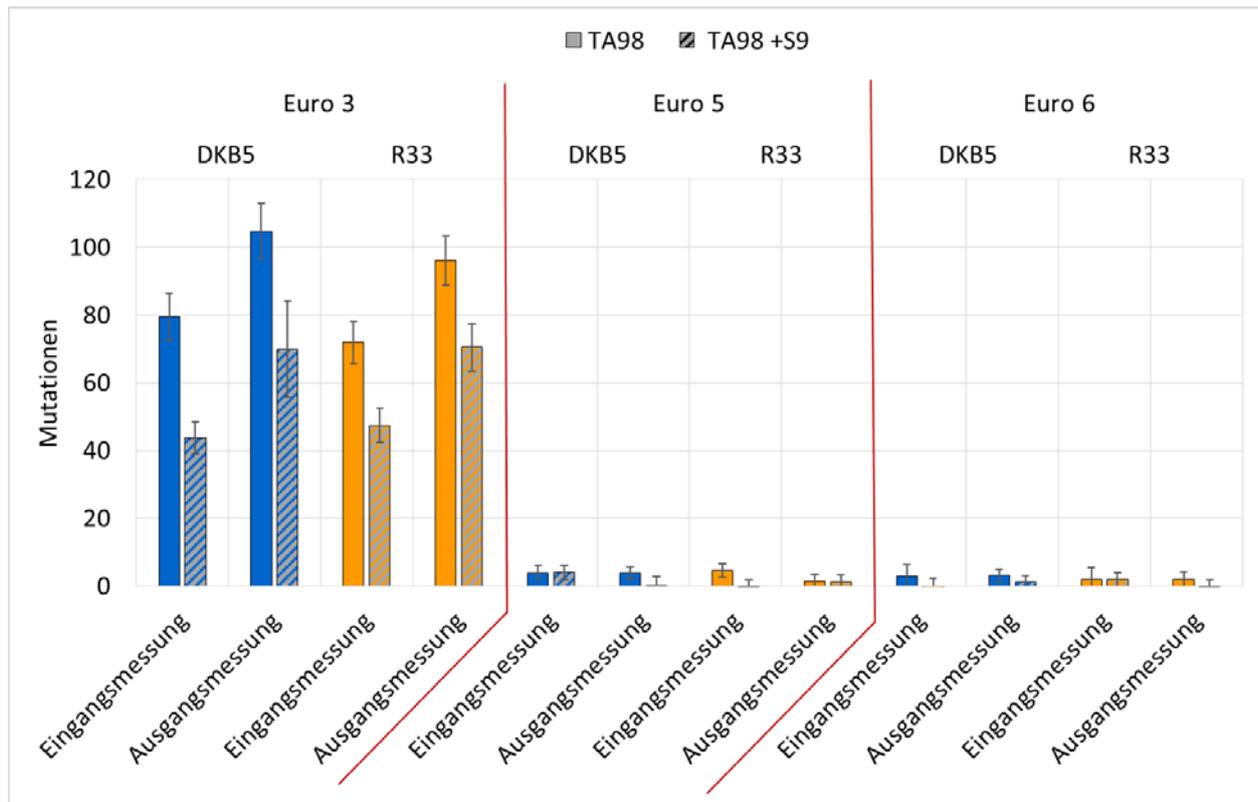


Abbildung 65: Mutagenität der Partikelextrakte nach Verbrennung von *Diesel R33* und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA98

Es wird deutlich, dass die Partikelextrakte der Fahrzeuge der Euroklassen 5 und 6 bei der Eingangs- sowie Ausgangsmessung keine signifikanten Erhöhungen der Mutagenität verursachen, während das Partikulat des Euro 3-Fahrzeugs einen klaren Anstieg der Mutagenität zeigt. Ein signifikanter Unterschied zwischen beiden Kraftstoffen ist beim Vergleich der Eingangs- und der Ausgangsmessung nicht feststellbar. Das leicht angestiegene Niveau der Ausgangsmessung der Mutagenität beim Euro 3-Fahrzeug im Vergleich zur Eingangsmessung ist möglicherweise auf einen Alterungseffekt des Motors zurückzuführen.

Bei der Untersuchung der Kondensate finden sich grundsätzlich parallele Effekte.

Bei den modernen Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen ist die Mutagenität in der Eingangsmessung kaum messbar, während sich ein deutlicher Anstieg der mutagenen Effekte beim Euro 3-Fahrzeug ergibt (Abbildung 66). Dabei ist die Mutagenität bei Verbrennung von R33 etwas stärker als bei DKB5.

Ganz ähnliche Ergebnisse zeigt auch die Ausgangsmessung. Die Mutagenität der Kondensate der Euro 5- und 6-Fahrzeuge ist überwiegend nicht signifikant erhöht, während das Euro 3-Fahrzeug eine deutliche Mutagenität der Kondensate verursacht (Abbildung 66). Dabei ist der Unterschied zwischen *Diesel R33* und DKB5 nicht mehr signifikant.

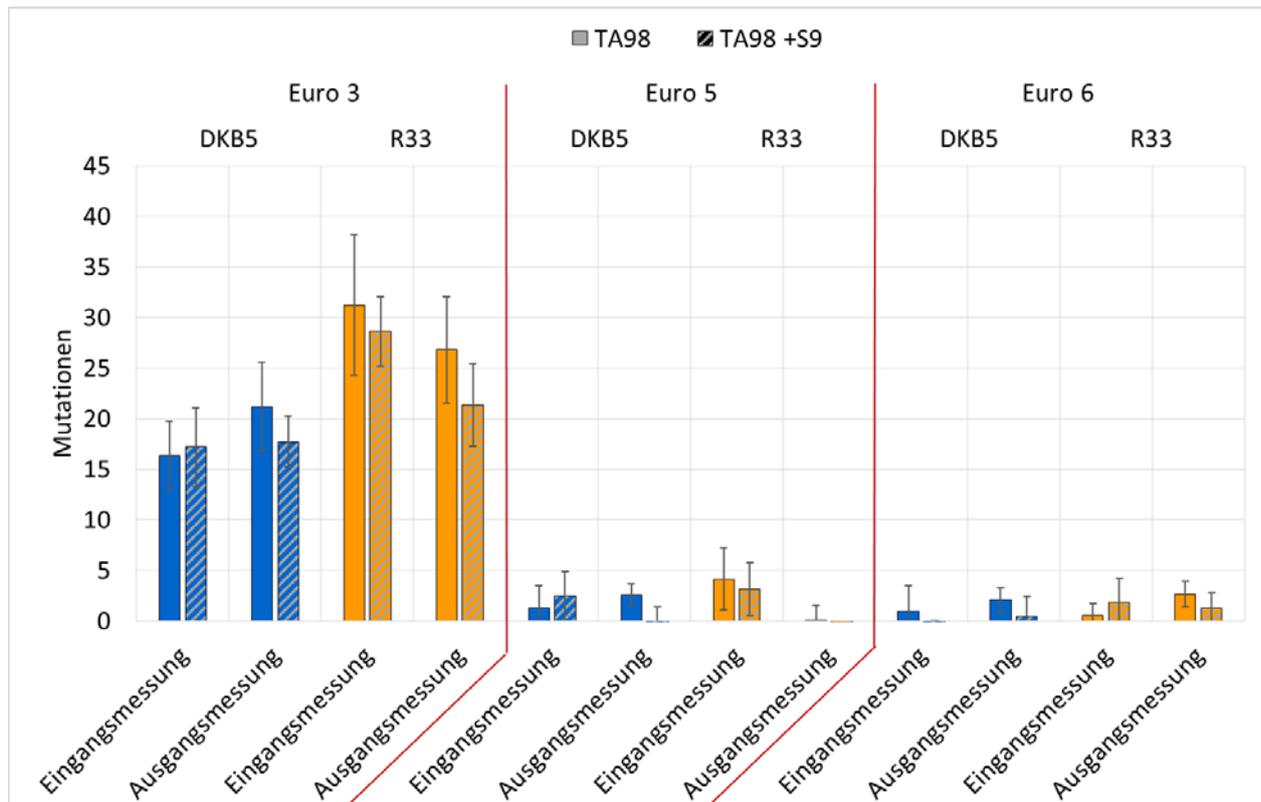


Abbildung 66: Mutagenität der Kondensatextrakte nach Verbrennung von R33 und herkömmlichem DKB5 in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA98

Die Testergebnisse mit dem weniger sensitiven Stamm TA100 ergaben das gleiche Bild (s. Anhang G.2 Abbildung 142 und Abbildung 143).

Zusammenfassend zeigt sich bei den beiden modernen Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung praktisch kein mutagener Effekt im Ames-Test, weder bei den Partikelextrakten noch bei den Kondensaten. Ein Unterschied zwischen den beiden getesteten Kraftstoffen ist ebenfalls nicht zu beobachten, so dass beide Kraftstoffe aus toxikologischer Sicht gleichwertig erscheinen.

7. Resümee

Grundverständnis des Projekts Diesel R33

Die Erfahrung bei der Entwicklung und Einführung von Biokraftstoffen lehrt, dass von Anfang an die Automobilhersteller, deren Zulieferer, die Kraftstofflieferanten, die Wissenschaft, die Landwirtschaft und die Anwender sowie die politischen Entscheidungsträger eingebunden sein müssen. Darüber hinaus kommt der Kommunikationsstrategie eine herausragend wichtige Bedeutung zu.

Die Markteinführung von Biodiesel Mitte der neunziger Jahre und unlängst die von E10 haben die Notwendigkeit eines großen interdisziplinären und ganzheitlichen Ansatzes unter Beweis gestellt.

Daher erschien für das Projekt *Diesel R33* von Anfang an zielführend, 19 unterschiedliche Partner, die zusammen ein interdisziplinäres Team bilden, in die Entwicklung und in die Erprobung des neuen Kraftstoffs einzubinden.

Im Gegensatz zu den üblicherweise wissenschaftlichen Gepflogenheiten, über Projekte erst nach deren Abschluss zu berichten, hat sich das Konsortium von Beginn an dazu entschieden, frühzeitig die Öffentlichkeit, die Politik und die jeweiligen Fachkreise über das Projekt und dessen Fortschritte zu informieren.

Genese von Diesel R33

In einer ersten und bereits abgeschlossenen Projektphase, *Diesel regenerativ*, wurde ein 100 %-iger biogener Kraftstoff getestet. Dieses Projekt wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit und der Europäischen Union gefördert. Diesel regenerativ bestand ausschließlich aus hydriertem Pflanzenöl (HVO), dem zwei bzw. sieben Prozent Biodiesel zugemischt waren. Beide Kraftstoffvarianten wurden erfolgreich in je einer Flotte getestet. Dabei erwies sich Diesel regenerativ als grundsätzlich für die Motorengenerationen Euro 3 bis Euro 6 geeignet. Eine weitere Abwärtskompatibilität wurde nicht untersucht, darf jedoch angenommen werden.

Diesel regenerativ verbesserte die Emission der limitierten Komponenten im Vergleich zu Diesekraftstoff. Eine Ausnahme stellten die Stickoxidemissionen dar, die tendenziell anstiegen. Bei den getesteten Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen konnten darüber hinaus für beide Kraftstoffe keine mutagenen Wirkungen des Abgases gefunden werden. Bei dem älteren Motorkonzept Euro 3 wurde jedoch ein deutlicher Vorteil für Diesel regenerativ ersichtlich.

Die Stickoxiderhöhung durch Diesel regenerativ konnte beispielhaft an einem Versuchsfahrzeug durch eine softwareseitige Motorapplikation beseitigt werden. Dieses lässt sich allerdings nur in Neufahrzeugen umsetzen, bei denen dann eine entsprechende Information im Motorsteuergerät hinterlegt sein muss. Zusätzlich ist eine Kraftstofferkennung im Fahrzeug nötig.

Der entscheidende Nachteil von Diesel regenerativ bestand darin, dass seine geringe Dichte nicht ausreichte, um den Anforderungen der Norm für Diesekraftstoff DIN EN 590 zu entsprechen. Somit verlören Fahrzeuge jeglichen Garantiesanspruch im Betrieb mit Diesel regenerativ. Da die zu geringe Dichte das einzige Problem des neuen

Kraftstoffs war, wurden Anstrengungen unternommen, diesbezüglich Abhilfe zu schaffen. Als probater Ausweg eröffnete sich die Festlegung auf sieben Prozent Biodiesel und die Beimischung von Diesekraftstoff.

Biodiesel liegt in seiner hohen Dichte deutlich über der von HVO und kompensiert teilweise dessen Dichtenachteil. Den dann noch verbleibenden Unterschied gleicht fossiler Diesekraftstoff aus. Eine Additivierung ermöglicht die problemlose Mischung von HVO, Biodiesel und Diesekraftstoff. Zudem musste die vollständige Mischbarkeit des zu entwickelnden Kraftstoffs mit fossilem Diesekraftstoff gegeben sein, damit Mischbetankungen in jedem Verhältnis möglich sind. Der neue Kraftstoff musste damit den Anforderungen eines sogenannten Drop-in Fuels entsprechen.

Die Wahl fiel auf einen Kraftstoff, der zu sieben Prozent aus Altspeiseölmethylester, zu 26 % aus HVO, das zu jeweils 50 % aus Rapsöl und nachhaltigem Palmöl gewonnen wurde, sowie einem qualitativ hochwertig additivierten Diesekraftstoff besteht. Die neue Kraftstoffformulierung erhielt den Namen *Diesel R33*.

Der Begriff *Diesel R33* drückt den Regenerativitätsgrad von 33 Prozent aus.

Diesel R33 erfüllt die DIN EN 590 und die 10. BImSchV.

Ziele des Projektes Diesel R33

Maßgebendes Ziel war die Ermöglichung nachhaltiger Mobilität bei uneingeschränkter technischer Kompatibilität. Daher wurde Biodiesel in Form von Altspeiseölmethylester verwendet, der überwiegend aus gebrauchtem Speiseöl gewonnen wurde, das in der Region Coburg eingesammelt wurde. HVO wurde aus Rapsöl und auch aus nachhaltigem Palmöl hergestellt.

Von wesentlicher Bedeutung war die Berechnung des Klimagaseffekts von *Diesel R33*. Eigens für dieses Ziel wurde die Internationale Energieagentur Bioenergy (Task 39) über eine wissenschaftlich auf diesem Sektor ausgewiesene Person in das Vorhaben eingebunden.

Das technische Ziel bestand in der Eignungsprüfung von *Diesel R33*. Dafür wurde der neue Kraftstoff in Coburg in einem Flottenversuch getestet. Die Flotte bestand aus rund 280 Fahrzeugen (Lkw, Pkw, Busse und mobile Arbeitsmaschinen) der Abgasklassen Euro 0 bis Euro 6. Neben der Eignungsprüfung für den gesamten deutschen Fahrzeugbestand war auch die Abgasuntersuchung ein sehr wichtiges Projektziel.

Fast alle neuen Diesel-Pkw sind heute mit Dieselpartikelfiltern (DPF) ausgestattet. Bei deren Einführung zur Mitte der letzten Dekade erhob sich das technische Problem, den DPF gelegentlich reinigen zu müssen. Technisch gelingt das heute über die sogenannte Kraftstoffnacheinspritzung in den DPF. Der Nutzer merkt gewöhnlich nicht, wann sein Fahrzeug den DPF regeneriert. Die Nacheinspritzung hat jedoch zur Folge, dass Kraftstoff unerwünschterweise auch über die Kolbenwände ins Motoröl gelangt. Reiner Diesekraftstoff kann aus dem Motoröl aufgrund der hohen Temperaturen und der geringen Siedelage (170 – 380 °C) zu großen Teilen destillieren. Biodiesel hingegen besitzt einen Siedebereich zwischen 320 °C bis 360 °C und verbleibt aus diesem Grund im Motoröl, wo er zu erheblichen Schäden führt. Aus diesem Grund liegt die heute erlaubte Biodieselbeimischung in Diesekraftstoff bei maximal sieben Prozent. *Diesel R33* konnte daher auch nur bis zu sieben Prozent Biodiesel enthalten, um normgerecht zu

sein. Da sich der HVO-Anteil wie Dieselkraftstoff im Motoröl verhält und dieses zu großen Teilen wieder verlässt, bestand ein wissenschaftliches Ziel in der Untersuchung des Einflusses von *Diesel R33* auf die Ölalterung.

An den hohen HVO-Anteil knüpfte sich auch das mögliche Potenzial von *Diesel R33*, als emissionsarmer Innenstadtkraftstoff und als Kraftstoff mit verlängertem Ölwechselintervall geeignet zu sein. Dieses zu untersuchen war ebenfalls ein Projektziel.

Eckdaten zum Projekt Diesel R33

Das Projekt hatte eine Laufzeit von zwei Jahren, beginnend am 07.04.2013. Der Kraftstoff stand am 01.08.2013 in üblichen Tankstellenvolumina zur Verfügung.

An der Walther Tankstelle in Coburg wurden vom 01.08.2013 bis zum 04.03.2015 insgesamt 214.100 Liter *Diesel R33* verkauft. Zusätzlich versorgte die SÜC Betriebstankstelle (Stadtwerke Coburg) die eigene Flotte mit 1.685.408 Litern *Diesel R33*. In Summe wurden 1.899.508 Liter *Diesel R33* verbraucht, ohne dass es zu Schäden kam.

Um die Technologiebrücke zu zukünftigen Kraftstoffen zu beschreiten, die nicht der so genannten Teller-Trog-Tank-Diskussion unterliegen, wurde ein Fahrzeug der Diesel R33-Versuchsflotte mit einem HVO-Äquivalent aus hydriertem Algenöl betrieben. Ein weiteres Fahrzeug wurde mit Diesel R33 getestet, bei dem der HVO-Anteil aus hydriertem Hefeöl bestand. Diesel R33 stellt somit kein Einzelprodukt dar, sondern ist eine Produktfamilie, die offen für unterschiedliche Kraftstoffprovenienzen ist.

Im Flottentest wurden fünf Fahrzeuge auf ihre Emissionen geprüft. An je einem Euro 3-, Euro 5- und Euro 6-Pkw wurden zusätzlich die nicht limitierten Emissionen und die Mutagenität des Abgases untersucht. Bei allen Tests wurde *Diesel R33* mit fossilem Dieselkraftstoff verglichen. Diese Vergleichsmessungen erfolgten jeweils zu Projektbeginn und wurden alle zum Projektende erneut durchgeführt, um zu überprüfen, ob *Diesel R33* überproportional zur Alterung der Fahrzeuge beiträgt.

Ergebnisse

Technische Kompatibilität

Diesel R33 erfüllt die Norm für Dieselkraftstoffe und wurde in allen Fahrzeugen störungsfrei eingesetzt. Der hohe Biogenitätsgehalt stellt kein Problem dar. Die Fahrzeuge zeigten keinen erhöhten Verschleiß.

Auch die Fahrzeuge im Betrieb mit *Diesel R33* auf Algen- bzw. Hefeölbasis zeigten keine Auffälligkeiten.

Materialkompatibilität

Diesel R33 erhöht den Elastizitätsmodul; das Material wird somit steifer. Aufgrund der erhöhten Porosität könnte dies zu Rissbildungen und zum Brechen führen.

Einspritzsystem

Diesel R33 zeigt keine Beeinflussung des Common Rail Systems der untersuchten Fahrzeuge mit einer Laufleistung von je ca. 80000 km.

Treibhausgasbilanzierung

Diesel R33 mindert die Treibhausgasemissionen um ca. 17% gegenüber fossilem Dieselkraftstoff.

Limitierte Emissionen

Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenstoffmonoxid (CO) zeigten bei Betrieb mit *Diesel R33* im Vergleich zu herkömmlichem Dieselkraftstoff einen Rückgang von durchschnittlich ca. 26 % für HC und 38 % für CO. Allerdings steigen die Stickoxide (NO_x) im Mittel um ca. drei Prozent an.

Beim Euro 3-Fahrzeug stieg die Partikelmasse mit *Diesel R33* an. Es könnte sich hier um einen für Saugmotoren typischen Effekt handeln, der bei Turboaufladung nicht auftritt.

Auf dem Fahrzeugprüfstand blieben die CO₂-Emissionen für beide Kraftstoffe annähernd gleich. Bei *Diesel R33*-Alge folgten die Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidemissionen tendenziell *Diesel R33*. Allerdings wurde ein NO_x-Anstieg von ca. 17 % festgestellt.

Carbonylmissionen

Die Aldehyd- und Ketonemissionen wurden durch *Diesel R33* je nach Fahrzeug zwischen 20 und 63 % abgesenkt.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Diesel R33 senkt die Emission polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe bei allen getesteten Fahrzeugen tendenziell leicht ab. Bei den Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen ist jedoch weder für Dieselkraftstoff noch für *Diesel R33* eine nennenswerte Emission zu verzeichnen. Dieses ist analog zur Feinstaubemission der wirksamen Abgasreinigung geschuldet.

Wirkungsuntersuchung Mutagenität

Bei den getesteten Euro 5- und Euro 6-Fahrzeugen wurde weder für Dieselkraftstoff noch für *Diesel R33* eine mutagene Wirkung des Abgases gefunden. Beim Euro 3-Fahrzeug zeigte *Diesel R33* einen positiven Einfluss auf die Mutagenität des Abgases.

Motorölanalysen

Diesel R33 beeinflusst das Motoröl nicht. Weder der Kraftstoff- und Rußgehalt, noch die Alterungsindikatoren (TAN/TBN) oder der Additivabbau werden durch *Diesel R33* beeinflusst. *Diesel R33* verlängert nach heutigem Kenntnisstand das Ölwechselintervall nicht.

Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungen

Bei thermooxidativer Belastung blieben alle *Diesel R33*-Formulierungen über 40 Stunden stabil. Bei 80-stündiger Belastung traten in manchen Proben Ablagerungen auf.

Bei einem Stresstest von 80 Stunden bildete *Diesel R33* Ablagerungen und Oligomere, sofern entweder das Additiv BHT oder das R33 Performance Additive eingesetzt wurde. Erstaunlicherweise bildeten sich sowohl ohne BHT und ohne R33 Performance Additive als auch mit beiden Additiven zusammen keine Ablagerungen. Das BHT war

bereits in einer Konzentration von 500 ppm herstellerbedingt im Biodiesel enthalten und das Additivpaket wurde mit 500 ppm hinzugegeben.

Im Praxiseinsatz ergeben sich mit *Diesel R33* keine Probleme. Das verwendete Additivpaket erfüllte seinen Zweck.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass *Diesel R33* problemlos und uneingeschränkt in allen Fahrzeugklassen verwendet werden kann. Für *Diesel R33* auf Basis von Biodiesel aus Altspeiseöl und HVO aus Rapsöl und nachhaltigem Palmöl ergibt sich eine Klimagaseinsparung von ca. 17 %.

Diesel R33 ist kein singuläres Produkt, sondern eine Produktfamilie, in der im Sinn einer Technologiebrücke auch sogenannte *advanced fuels* wie HVO aus Algenöl oder hydriertes Hefeöl eingesetzt werden können.

Abgasseitig wurden für *Diesel R33* überwiegend Vorteile gefunden, allerdings steigen die Stickoxidemissionen leicht an. Dieser Anstieg führte aber aufgrund seiner schwachen Ausprägung bei keinem Fahrzeug zu einem Überschreiten der zulässigen Grenzwerte.

Diesel R33 wurde am Testort Coburg sehr positiv aufgenommen. Dieses ist neben der guten Kommunikationsarbeit auch besonders der Tatsache geschuldet, dass viele Firmen sowie die städtischen Versorgungsbetriebe ihre Fahrzeugflotten in den Versuch einbrachten.

Das Projekt *Diesel R33* war darüber hinaus technisch und wissenschaftlich wegen seines großen, interdisziplinären Konsortiums erfolgreich. Es war bislang jedoch nur auf eine Tankstelle und einen Betriebshof beschränkt.

In einem Folgeprojekt sollte der Versuch auf Oberfranken ausgeweitet werden, um in einem größeren aber dennoch überschaubaren Gebiet weitere Erfahrungen zu sammeln: in der Kraftstoffmodellregion Oberfranken.

In diesem Zuge muss die Information, dass *Diesel R33* problemlos einsetzbar ist, alle Entscheidungsträger in Werkstätten, Firmen und Behörden erreichen. Darüber hinaus muss kommuniziert werden, dass *Diesel R33* einen positiven Klimaeffekt hat und daher die Klimabilanz insbesondere von Körperschaften und Firmen verbessert.

Da das Additivpaket von *Diesel R33* dem von Premiumkraftstoffen entspricht, muss eine Vermarktungsstrategie gemäß dem Motto „Nachhaltig gut“ entwickelt und erprobt werden. Auch zu diesem Zweck ist die Kraftstoffmodellregion Oberfranken erforderlich, die bundesweit als solche einmalig wäre und die bereits vielfach existierenden E-Mobilitätsmodellregionen in hervorragender Weise ergänzte.

Zum heutigen Zeitpunkt erscheint es ausgeschlossen, *Diesel R33* ohne Zwischenschritt über eine Kraftstoffmodellregion bundesweit in den Markt einzuführen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass *Diesel R33* ein geeigneter Kraftstoff mit einer guten Klimabilanz und tendenziell besseren Emissionen ist. *Diesel R33* leistet einen wesentlichen Beitrag zu nachhaltigen Mobilität. Eine Markteinführung kann gelingen,

wenn sie wissenschaftlich und technisch begleitet wird und parallel eine umsichtige Kommunikation erfolgt, die offene Fragen im Dialog beantwortet.

Literaturverzeichnis

- Abdi, H.; Williams, L. J. (2010): Principal component analysis. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics 2*, 2010, S. 433–459.
- Ames, B. N.; Lee, F. D.; Durston, W. E. (1973): An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. In: *Proc Natl Acad Sci USA* 70, 1973, S. 782–786.
- Ames, B. N.; McCann, J.; Yamasaki, E. (1975): Methods for detecting carcinogens and mutagens with the *Salmonella/mammalian-microsome* mutagenicity test. In: *Mutat Res* 31, 1975, S. 347–363.
- Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B. (1998): *Chemometrics. A practical guide*. New York: John Wiley&sons, Inc.
- BMUB (2014): Aktionsprogramm Klimaschutz 2020 Eckpunkte des BMUB. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Online verfügbar unter http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutz_2020_aktionsprogramm_eckpunkte_bf.pdf, zuletzt geprüft am 23.03.2015.
- Bölle, A. (2015): EU-Umweltausschuss stimmt Reform der Biokraftstoff-Politik zu. Unter Mitarbeit von Ecaterina Casinge. Hg. v. EurActiv.com. Online verfügbar unter <http://www.euractiv.de/sections/energie-und-umwelt/eu-umweltausschuss-stimmt-reform-der-biokraftstoff-politik-zu-313809>, zuletzt aktualisiert am 15.04.2015, zuletzt geprüft am 29.06.2015.
- Bundesrepublik Deutschland: Gesetzentwurf der Bundesregierung. Entwurf eines Zwölften Gesetzes zur Änderung des Bundes-Immisionsschutzgesetzes. Online verfügbar unter http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Gesetze/bimschg_12_aenderung_entwurf.pdf.
- Bundesrepublik Deutschland: Nationaler Aktionsplan für erneuerbare Energie gemäß der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen. Online verfügbar unter http://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Broschuere/nationaler_aktionsplan.pdf?__blob=publicationFile&v=4, zuletzt geprüft am 21.08.2014.
- Bünger, J.; Krahl, J.; Franke, H. U.; Munack, A.; Hallier, E. (1998): Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. In: *Mutat Res* 415, 1998, S. 13–23.
- Bünger, J.; Krahl, J.; Schröder, O.; Schmidt, L.; Westphal, G. A. (2012): Potential hazards associated with combustion of bio-derived versus petroleum-derived diesel fuel. In: *Crit. Rev. Toxicol.* 42, 2012, S. 732–750.
- Bünger, J.; Westphal, G. A.; Krahl, J.; Munack, A.; Müller, M.; Hallier, E.; Brüning T. (2013): Dieselmotoren: Emissionen und Effektmarker im Verlauf. In: *Österr Forum Arbeitsmed* 2, 2013, S. 13–16.
- Bünting, U. H. (1999): Auswertemethoden für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie. Dissertation.
- BUWAL (2000): Partikelaustritt von benzinbetriebenen Personenwagen. Untersuchung zur Partikelanzahl und –masse sowie den Messverfahren. Arbeitsunterlage 17. Online verfügbar unter http://www.kein-diesel.at/Partikel-aussto%DF_benzinbetriebener_Fahrzeuge.pdf, zuletzt geprüft am 03.07.2015.
- Copendium Method TO-13A EPA/625/R-96/010b, January 1999: Copendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/ MAss Spectrometry (GC/MS).
- Claxton, L. D. (1983): Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay. a review. In: *Environ Mutagen* 5, 1983, S. 609–631.
- Decker, G.; Beyersdorf, J.; Schulze, J.; Wegener, R.; Weidmann, K. (1996): Das Ozonbildungspotential unterschiedlicher Fahrzeug- und Kraftstoffkonzepte. In: *ATZ*, 1996 (98), S. 280–289.
- Dekati Ltd (2001): ELPI-User Manual. Version 3.13. Tempere.
- Delphi (2014/2015): Worldwide Emissions Standards. Passenger Cars and Light Duty Vehicles. Online verfügbar unter <http://delphi.com/docs/default-source/old-delphi-files/87b5fc76-3bbf-4568-a051-c83d1e4ad9a3-pdf.pdf?sfvrsn=1>, zuletzt geprüft am 23.03.2015.

DIN EN ISO 527-2, Juni 2012: Kunststoffe - Bestimmung der Zugeigenschaften - Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:2012).

DIN EN 590, April 2014: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieseldieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren.

DIN EN 15751, Juni 2014: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Kraftstoff Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieseldieselkraftstoff - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren).

ECE: Regulation No. 83, vom E/ECE/324/Rev.1/Add.82/Rev.4 - E/ECE/TRANS/505/Rev.1/Add.82/Rev.4, zuletzt geprüft am 03.07.2015.

EPA (1996): Appendix A to part 136 methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater. Method 610—polynuclear aromatic hydrocarbons. Washington DC. US Environmental Protection Agency.

EPA (1999): Compendium Method TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Cincinnati, OH 45268. US Environmental Protection Agency.

Europäische Kommission (2013): Bericht der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. Fortschrittsbericht "Erneuerbare Energien". Online verfügbar unter <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/enrneuerbare-energien-fortschrittsbericht>, zuletzt geprüft am 23.03.2015.

Europäische Union: Council Decision of 15 December 1980 amending Decision 71/143/EEC setting up machinery for medium-term financial assistance. 71/143/EEC. In: *Official Journal of the European Communities* 23 (L 375), S. 16. Online verfügbar unter <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:L:1980:375:FULL&from=EN>, zuletzt geprüft am 24.03.2015.

Europäische Union: Commission Directive 93/116/EC adapting to technical progress Council Directive 80/1268/EEC relating to the fuel consumption of motor vehicles. Directive 93/116/EC. In: *Official Journal of the European Communities* (L 329), S. 39–53.

Europäische Union (17.05.2003): Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor. Richtlinie 2003/30/EG, vom 08.05.2003. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (123), S. 42–46.

Europäische Union (31.10.2003): Richtlinie 2003/96/EG des Rates zur Restrukturierung der gemeinschaftlichen Rahmenvorschriften zur Besteuerung von Energieerzeugnissen und elektrischem Strom. Richtlinie 2003/96/EG, vom 27.10.2003. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (283), S. 51–70.

Europäische Union (28.07.2008): Verordnung (EG) Nr. 692/2008 der Kommission zur Durchführung und Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 des Europäischen Parlaments und des Rates über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen hinsichtlich der Emissionen von leichten Personenkraftwagen und Nutzfahrzeugen (Euro 5 und Euro 6) und über den Zugang zu Reparatur- und Wartungsinformationen für Fahrzeuge. Verordnung (EG) Nr. 692/2008, vom 18.07.2008. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 199), S. 1–136.

Europäische Union (05.06.2009): Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG. Richtlinie 2009/28/EG, vom 23.04.2009. In: *Amtsblatt der EG* (140), S. 16–62.

Europäische Union (05.06.2009): Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG. Richtlinie 2009/30/EG, vom 23.04.2009. In: *Amtsblatt der Europäischen Union* (L 140), S. 88–130.

Gazsó, A.; Greßler, S.; Schiemer, F. (2007): Nano. Chancen und Risiken aktueller Technologien: Springer-Verlag Wien New York.

Guimet, F. (2005): Olive oil characterization using excitation-emission fluorescence spectroscopy and three-way methods of analysis. Dissertation. Universität Rovira i Virgili.

- Guimet, F.; Boque, R.; Ferre, J. (2004): Cluster analysis applied to the exploratory analysis of commercial Spanish olive oils by means of excitation-emission fluorescence spectroscopy. In: *J. Agric. Food Chem.* 52, 2004, S. 6673–6679.
- Harndorf, H. (2013): Biofuel Blends in EURO VI Diesel Engines - Long-term Storage Stability and Influence on Combustion Behaviour. 6th International Conference on Biodiesel. Universität Rostock. Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM). Berlin, 07.05.2013.
- Henrion, R.: N-way principal component analysis theory, algorithms and applications. In: *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 25, S. 1–23.
- ICCT.
- ICCT (2014): Upstream Emissions of Fossil Fuel Feedstocks for Transport Fuels Consumed in the EU. Online verfügbar unter https://circabc.europa.eu/sd/a/0eef6ba6-280f-4bcd-a804-3a6bd7794d78/ICCT_Upstream-emissions-of-EU-crude_Feb2014.pdf, zuletzt geprüft am 05.07.2015.
- International Agency for Research on Cancer; World Health Organization (Hg.) (2012): IARC: DIESEL ENGINE EXHAUST CARCINOGENIC. PRESS RELEASE N° 2013. Online verfügbar unter http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf, zuletzt aktualisiert am 12.06.2012, zuletzt geprüft am 29.06.2015.
- Jolliffe, I. F.: Principal Component Analysis. Second Edition. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (2009): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2., neu bearb. und erw. Dordrecht, Heidelberg, London, New York, NY: Springer.
- Krahl, J.; Zimon, A.; Schröder, O.; Fey, B.; Bockey, D. (2012): Diesel regenerativ. 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier (Fuels Joint Research Group (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 2).
- 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. In: *Mutat Res* 276, 1992, S. 33–59.
- Maron, D. M.; Ames, B. N. (1983): Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. In: *Mutat Res* 113, 1983, S. 173–215.
- Mogalle, M. (2014): Methodenentwicklung zur selektiven Entfernung von Pflanzenölmethylester aus Motoröl. Diplomarbeit. Hochschule Coburg, Coburg. Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg.
- Moisio, M. (1999): REal time size measurement of combustion aerosol. Doktorarbeit der Tampere University of Technology.
- Mollenhauer, K.; Tschöke, H. (Hg.) (2007): Handbuch Dieselmotoren. 3., neu bearbeitete Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Mortelmans, K.; Zeiger, E. (2000): The Ames Salmonella. microsome mutagenicity assay. In: *Mutat Res*, 2000 (455), S. 29–60.
- Naumann, K.; Oehmichen, K.; Zeymer, M.; Meisel, K. (2014): Monitoring Biokraftstoffsektor. DBFZ Report Nr. 11. 2. Auflage. Hg. v. DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. Leipzig. Online verfügbar unter https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/DBFZ_Reports/DBFZ_Report11A_web.pdf, zuletzt geprüft am 23.03.2015.
- Nisbet, C.; LaGoy, F. (1992): Toxic Equivalent Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: *Reg. Toxicol. Pharmacol.* 16, S. 290–300.
- O'Connor, D. (2014): GHG Emissions of R33 diesel fuel. (S&T)² Consultants Inc.
- OECD Guideline for Testing of Chemicals, 21.07.1997: Test No. 471: Bacterial Reverse Mutation Test, zuletzt geprüft am 23.03.2015.
- Optimos Manual (2005): Optimos & Optimos-Midi Operation Manual.
- Pearson, K. (1901): On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. In: *Philosophical Magazine* 2 11, 1901, S. 559–572.

- Reif, K. (Hg.) (2010): Dieselmotor-Management im Überblick. einschließlich Abgastechnik. 1. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner Verlag.
- Reschetilowski, W. (2009): Kohlenwasserstoffe aus Pflanzenölen. Deutscher Bioraffinerie-Kongress 2009. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Potsdam, 08.07.2009. Online verfügbar unter <http://www.biorefinica.de/Vortrag%20Reschetilowski.pdf>, zuletzt geprüft am 01.07.2015.
- Schaak, J. (2012): Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen Kohlenwasserstoffe. 1. Aufl. Göttingen: Cu villier (Fuels Joint Research Group (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 1).
- Schmidt, L. (2014): Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern. 1. Aufl. Göttingen: Cu villier (Fuels Joint Research Group (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 6).
- Schumacher, S. (2013): Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm bildung im Motorenöl. Dissertation von Stefan Schumacher. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, zuletzt geprüft am 01.04.2015.
- Shaw, P. J. A. (ed): Multivariate statistics for the Environmental Sciences: A Hodder Arnold Publication.
- Siak, J. S.; Chan, J. L.; Lee, P. S. (1981): Diesel particulate extracts in bacterial test systems. In: *Environ Int* 5, 1981, S. 243–248.
- Sikorska, E.; Khmelinskii, I.; Sikorski, M. (2012): Analysis of Olive Oils by Fluorescence Spectroscopy: Methods and Applications. In: *AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL SCIENCES*, 2012.
- Singer, A.; Ruck, W.; Krahl, J. (2014): Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging. In: *SAE Technical Paper 2014-01-2788*, 2014.
- Smith, L. I. (2002): A tutorial on Principal Components Analysis.
- UFOP (13.10.2014): Umsetzung der Treibhausgas minderungspflicht ab Januar 2015. 3. BBE/UFOP-Fachseminar "Nachhaltige Biokraftstoffe" am 4. Dez. 2014 in Berlin. Berlin, zuletzt geprüft am 23.03.2015.
- Umweltbundesamt: Kyoto-Protokoll. Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/internationale-eu-klimapolitik/kyoto-protokoll>, zuletzt geprüft am 23.03.2015.
- United Nations: AMENDMENTS TO UNECE REGULATIONS REGULATION No. 83. ECE/TRANS/WP.29/GRPE/2007/8, vom 01.05.2007.
- Vandeginste, B. G.; Massart, D. L.; Buydens, L. M. C.; Jong, S. de; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J.: Handbook of chemometrics and qualimetrics. 20B. Amsterdam: Elsevier.
- Verein Deutscher Ingenieure: Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto und Dieselmotoren/Gas chromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt1. Fundstelle: Beuth-Verlag.
- VDI 3872 / Blatt 1, Mai 1989: Messen von Emissionen: Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) - Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren - Gas chromatographische Bestimmung.
- vTI (21.09.09-25.09.09): Abgasmesstechnik an modernen Motoren für Chemiker und Ingenieure. Semiar- und Praktikumsskript. Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) Braunschweig.
- VW Labor Betriebsstoffe (2011): Chassis Dynamometer an Sampling Systems. Hg. v. QS Technik- und Analse-Zentrum. TAZ.
- Westerhuis, J. A.; Kourti, T.; MacGregor, J. F. (1999): Comparing alternative approaches for multivariate statistical analysis of batch process data. In: *J. Chemometr.* 13, 1999, S. 397–413.
- Wollrab, A. (2009): Organische Chemie. Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten. 3. Auflage: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

A. Pressespiegel

A.1. Pressespiegel 2013

Juli 2013

27.07.	Neue Presse	Neuer Kraftstoff für alte Diesel
--------	-------------	----------------------------------

August 2013

01.08.	http://auto-presse.de/autonews.php?newsid=186595	Fuhrpark-Projekt mit neuem Biodiesel
01.08.	http://www.coburg.de/desktopdefault.aspx/tabid-1421/1900_read-7726/usetemplate-Druckansicht/	Coburger Diesel gut für Motor und Umwelt
01.08.	http://www.radioeins.com/default.aspx?ID=4380&show-News=1318680	Diesel-R33-Verbundprojekt gestartet
01.08.	http://www.tv.de/mediathek/video/peter-ramsauer-in-coburg-hochschulprojekt-diesel-r33/#.UkwCQxAdl4M	Peter Ramsauer in Coburg: Hochschulprojekt Diesel R33
01.08.	http://www.br.de/nachrichten/oberfranken/diesel33-hochschule-coburg-100.html	"Diesel 33" im Test
01.08.	http://www.greencarcongress.com/2013/08/r33-20130801.html	Neste Oil in renewable diesel blend demonstration project aimed at commercialization; Diesel R33
01.08.	http://www.4-traders.com/NESTE-OIL-CORPORATION-469009/news/Neste-Oil-Corporation--to-take-part-in-a-renewable-diesel-demonstration-project-aimed-at-product-co-17145387/	Neste Oil Corporation : to take part in a renewable diesel demonstration project aimed at product commercialization in Germany

01.08.	http://energy.seenews.com/news/neste-oil-to-participate-in-renewable-diesel-demonstration-project-in-germany-369483	Neste Oil to participate in renewable diesel demonstration project in Germany
01.08.	http://www.oilandgaspress.com/wp/?p=15209	NESTE OIL TO TAKE PART IN A RENEWABLE DIESEL DEMONSTRATION PROJECT AIMED AT PRODUCT COMMERCIALIZATION IN GERMANY
01.08.	http://www.marketwatch.com/story/neste-oil-to-take-part-in-a-renewable-diesel-demonstration-project-aimed-at-product-commercialization-in-germany-2013-08-01	Neste Oil to take part in a renewable diesel demonstration project aimed at product commercialization in Germany
01.08.	http://www.tankstellenmarkt.com/alternative-kraftstoffe-biodiesel-im-test-1282277.html	Biodiesel im Test
01.08.	http://www.greencarcongress.com/2013/08/r33-20130801.html	Neste Oil in renewable diesel blend demonstration project aimed at commercialization; Diesel R33
01.08.	http://www.finanznachrichten.de/nachrichten-2013-08/27588020-neste-oil-o-yj-neste-oil-to-take-part-in-a-renewable-diesel-demonstration-project-aimed-at-product-commercialization-in-germany-399.htm	Neste Oil Oyj: Neste Oil to take part in a renewable diesel demonstration project aimed at product commercialization in Germany
01.08.	http://www.wallstreet-online.de/nachricht/6288535-neste-oil-to-take-part-a-renewable-diesel-demonstration-project-aimed-at-product-commercialization-germany	Neste Oil in renewable diesel blend demonstration project aimed at product commercialization in Germany
01.08.	http://www.ihk-coburg.de/presse/ihk-zeitschrift/2013/UnsereWirtschaft-2013-08.pdf	Dr. Ramsauer glaubt an den neuen Diesel-Treibstoff
01.08.	http://www.neste-oil.com/default.asp?path=1,41,540,1259,1260,20492,21935	Neste Oil in renewable diesel blend demonstration project aimed at product commercialization in Germany
01.08.	http://www.ufop.de/files/6413/7847/9337/RZ_MI_0913.pdf	Feldversuch mit R33-Diesel
02.08.	http://www.springerprofessional.de/forscher-der-hochschule-coburg-testen-kraftstoff-diesel-r33/4598848.html	Forscher der Hochschule Coburg testen Kraftstoff Diesel R33

02.08.	http://www.omnibusrevue.de/ramsauer-startet-biodiesel-fuhrpark-projekt-in-coburg-1282529.html	Ramsauer startet Biodiesel-Fuhrpark-Projekt in Coburg
02.08.	http://www.autoservicepraxis.de/hydriertes-oel-feldversuch-mit-r33-diesel-1282606.html	Feldversuch mit R33-Diesel
02.08.	http://www.auto.de/magazin/showArticle/article/112291/Fuhrpark-Projekt-mit-neuem-Biodiesel	Fuhrpark-Projekt mit neuem Biodiesel
02.08.	Coburger Tageblatt	Diesen Diesel gibt es derzeit nur in Coburg
02.08.	Coburger Tageblatt	Testgebiet für neuen Kraftstoff
02.08.	Neue Presse	Ramsauer testet Diesel der Hochschule
02.08.	https://idw-online.de/de/news546012	Hochschule Coburg testet neuen Kraftstoff Diesel R33
02.08.	http://www.eurotransport.de/news/biodiesel-testlauf-startet-mit-neuer-mischung-6501087.html	Testlauf startet mit neuer Mischung
02.08.	idw - Informationsdienst Wissenschaft	Hochschule Coburg testet neuen Kraftstoff Diesel R33
02.08.	http://www.auto.de/magazin/showArticle/article/112291/Fuhrpark-Projekt-mit-neuem-Biodiesel	Fuhrpark-Projekt mit neuem Biodiesel
02.08.	http://www.tankstellenwelt.de/kraftstoffe.html?newsid=16234&title=Neste+Oil+beteiligt+sich+an+Biodiesel-Fuhrpark-Projekt+in+Coburg&start=	Neste Oil beteiligt sich an Biodiesel-Fuhrpark-Projekt in Coburg
02.08.	http://www.myvideo.de/watch/9193183/Coburg_Hochschulprojekt_Diesel_R33	Coburg – Hochschulprojekt Diesel R33
02.08.	http://tecosol.de/2013/08/02/tecosol-ist-kooperationspartner-bei-diesel-r33/	TECOSOL ist Kooperationspartner bei Diesel R33
02.08.	http://www.fornebik.bayern.de/allgemein/a_netzwerk_news/pdf_images/131015_HS_Coburg.pdf	Gut für Motor und Umwelt

02.08.	http://www.oilandgas-press.com/wp/?tag=diesel-r33	NESTE OIL TO TAKE PART IN A RENEWABLE DIESEL DEMONSTRATION PROJECT AIMED AT PRODUCT COMMERCIALIZATION IN GERMANY
03.08.		Kraftstoff 3.0: Diesel 33
03.08.	http://www.greentech-germany.com/kraftstoff-3-0-diesel-33-a340557	Kraftstoff 3.0: Diesel 33
03.08.	http://world-of-wildlife.info/umwelt-nachrichten/2013/08/03/kraftstoff-3-0-diesel-33/	Kraftstoff 3.0: Diesel 33
04.08.	http://www.nahverkehr-franken.de/bus/aktuell/aktuell.html	
05.08.	http://www.euwid-energie.de/news/bioenergie/einzelansicht/Artikel/forscher-wollen-diesel-r33-an-280-fahrzeugen-testen.html	Forscher wollen Diesel R33 an 280 Fahrzeugen testen
05.08.	http://www.biotechnologie.de/BIO/Navigation/DE/aktuelles,did=165282.html	Praxistest für neuen Biodiesel R33
05.08.	http://www.euwid-energie.de/news/bioenergie/einzelansicht/Artikel/forscher-wollen-diesel-r33-an-280-fahrzeugen-testen.html	Forscher wollen Diesel R33 an 280 Fahrzeugen testen
05.08.	http://www.freiewerkstatt.de/index.php/129-news/autofahrer/574-neste-oil-beteiligt-sich-an-biodiesel-fuhrpark-projekt-in-coburg	Neste Oil beteiligt sich an Biodiesel-Fuhrpark-Projekt in Coburg
05.08.	http://www.deutsche-botanische-gesellschaft.de/html/News/01All-News2013-08.html	Praxistest für neuen Biodiesel R33
06.08.	http://www.topagrar.com/news/Technik-Techniknews-Diesel-R33-Projekt-gestartet-1216992.html	"Diesel R33"-Projekt gestartet
06.08.	http://www.topagrar.com/news/Energie-Energienews-Hochschule-Coburg-testet-neuen-Biokraftstoff-Diesel-R33-1217379.html	Hochschule Coburg testet neuen Biokraftstoff
06.08.	http://germancircle.blogspot.de/2013/08/neuer-kraftstoff-im-test.html	Neuer Kraftstoff im Test

06.08.	http://www.biomassmagazine.com/articles/9293/neste-oil-reports-strong-q2-performance-in-renewable-fuel-segment	Neste Oil reports strong Q2 performance in renewable fuel segment
07.08.	http://www.autohaus.de/bayern-feldversuch-mit-r33-diesel-1282661.html	Feldversuch mit R33-Diesel
07.08.	http://www.busworld.org/articles/detail/1853	NESTE OIL PARTICIPATES IN RENEWABLE DIESEL BLEND R33
07.08.	http://www.taxi-heute.de/Taxi-News/News/10838/Coburg-testet-neuen-Biokraftstoff	Coburg testet neuen Biokraftstoff
07.08.	https://www.priusfreunde.de/portal/index.php?option=com_kunena&Itemid=117&func=view&catid=12&id=216871	Forumsdiskussion Thema: Diesel R33 - FH Coburg testet
12.08.	http://busdays.com/pages/16331675-busworld-r-all-the-latest-information-about-the-busworld	NESTE OIL participates in renewable diesel blend R33
22.08.	http://www.observatorioruralbogota.gov.co/?x=6672	Diesel R33

September 2013

02.09.	http://www.cleantechfinland.com/?q=content/neste-oil-takes-part-project-aimed-commercialization-high-renewable-content-biodiesel	Neste Oil takes part in project aimed at commercialization of high renewable content biodiesel in Germany
04.09.	http://greenchemicals-blog.com/2013/09/04/biofuel-news-roundup-14/	Biofuel news roundup
05.09.	http://www.omnibusrevue.de/30-prozent-der-deutschen-wollen-auf-oepnv-umsteigen-1288946.html	30 Prozent der Deutschen wollen auf ÖPNV umsteigen
05.09.	http://www.busfahrer magazin.de/30-prozent-der-deutschen-wollen-auf-oepnv-umsteigen-1288952.html	30 Prozent der Deutschen wollen auf ÖPNV umsteigen
08.09.	Die Messe, Messejournal, Caravan Salon 2013	Diesel mit Pflanzenöl; Hochschule Coburg testet neuen Kraftstoff Diesel R33

10.09.	http://www.brennstoffspiegel.de/tankstellen.html?newsid=16622&title=30+%25	30 % bereit für Umstieg auf ÖPNV
18.09.	HUK-i-INTERN	HUK-COBURG unterstützt Forschungsprojekt "Diesel R33"
26.09.	http://www.coburger-hochschulfernsehen.de/zapfpistolen-mit-absperband	Was macht eigentlich R33?

Oktober 2013

01.10.	MTZ - Motortechnische Zeitschrift, Oktober 2013, Volume 74, Issue 10, Personen + Unternehmen	
01.10.	http://fuelsandlubes.com/oiltrends/tag/diesel-r33/	Neste Oil to take part in a renewable diesel demonstration project in Germany

Dezember 2013

04.12.	http://www.brennstoffspiegel.de/technik.html?newsid=17472&title=Neu%3A+Diesel+R33	Neu: Diesel R33
07.12.	Coburger Tageblatt	R33 fällt keinem auf
07.12.	Coburger Tageblatt	R33 läuft und läuft und läuft/Kraftstoffe Seit August wird in Coburg der an der Hochschule entwickelte....
18.12.	Scheinwerfer 4_2013	Autohaus Bender Coburg: Unterstützt Projekt Diesel R33
Zuletzt geöffnet 13.01.2015	http://www.ti.bund.de/index.php?id=4619&L=0	Diesel R33
Zuletzt geöffnet: 13.01.2015	http://www.brm-ev.de/Presse/artikel2.pdf	"Diesel R33" - Projekt gestartet

Zuletzt ge- öffnet 14.01.201 5	http://www.fisaonline.de/index.php?lang=dt&act=projects&p_id=7124	Diesel R33 (Biodiesekraftstoff)
---	---	---------------------------------

A.2. Pressespiegel 2014

Januar 2014

05.01.	http://www.neste-oil.com/default.asp?path=1,41,540,17988,7906,23029&output=print	Renewable Diesel R33 is generating a lot of interest in Germany
07.01.	http://www.tuning-akademie.de/site/news/saisonabschluss-2013/	Saisonrückblick 2013 - 5 Siege in 6 Rennen und wieder FIA Meister!
22.01.	http://naturetec-igw.de/rueckblick/naturetec-2014/impressionen/	Bildergalerie der Naturtec
29.01.	http://www.br.de/radio/bayern2/sendungen/notizbuch/nah-dran/ackertank-biokraftstoff-zukunft-100.html	Hat Rapsöl noch Zukunft?
2014 (1-2)	TankstellenWelt http://www.tankstellenwelt.de/images/newspaper/tw/17866.pdf	Diesel mit wenig Abgasanteil

Februar 2014

03.02.	http://www.infranken.de/regional/coburg/Lob-fuer-Biokraftstoff-Made-in-Coburg;art214,622385	Lob für Biokraftstoff "Made in Coburg"
03.02.	Coburger Tageblatt	Diesel R33 – Lob für Coburger Projekt
04.02.	Neue Presse Coburg	Gas geben mit altem Speiseöl
04.02.	Coburger Tageblatt	Lob für Coburger Projekt
10.02.	http://www.infranken.de/regional/coburg/Der-Tank-der-weiss-was-in-ihm-steckt;art214,630003	Der Tank, der weiß, was in ihm steckt
11.02.	Coburger Tageblatt	Der Tank, der weiß, was in ihm steckt
11.02.	http://www.hs-coburg.de/9970+M5cfc2f4e4d2.html	Kräfte bündeln für die Forschung
11.02.	http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/kraefte-buendeln-fuer-die-forschung/	Kräfte bündeln für die Forschung
20.02.	Coburger Tageblatt	Forschung rund um die Kraftstoffe
28.02.	Coburger Tageblatt	Bundesministerin besucht Hochschule

März 2014

05.03.	https://www.infranken.de/regional/coburg/Coburg-hochschule-R33-Hendricks-Krahl-Poetzling-Umweltministerin-Hendricks-beeindruckt-von-Forschung-aus-Coburg;art214,648909	Umweltministerin Hendricks beeindruckt von Forschung aus Coburg
06.03.	http://www.np-coburg.de/lokal/coburg/coburg/Vorbildliche-und-innovative-Forschung;art83423,3190191	Vorbildliche und innovative Forschung
06.03.	Coburger Tageblatt	Wo Alkohol verjüngend wirkt
06.03.	Neue Presse Coburg	Vorbildliche und innovative Forschung
06.03.	http://www.susann-biedefeld.de/index.php?nr=59412&menu=1	Ministerin Barbara Hendricks zu Besuch an der Hochschule Coburg
07.03.	http://tablet.frankenpost.de/regional/wirtschaft/Wenn-Alkohol-die-Loesung-ist;art2448,3192729	Wenn Alkohol die Lösung ist
11.03.	http://www.mdr.de/einfach-genial/eg_waschstrasse104.html	Sensor gegen Falschtanken
20.03.	http://www.renewableenergyfocus.com/view/37544/green-replacement-fuels-taking-flight/	Green replacement fuels taking flight
24.03.	http://www.erc-online.de/erc-emissions-reduzierungs-concepte-gmbh/newspresse/news/newssingle/zurueck/173/artikel/r33-diesel-biodiesel-im-test/	R33-Diesel (Biodiesel) im Test
24.03.	http://www.erc-online.de/erc-group/aktuelles/artikel/2014/03/r33-diesel-biodiesel-im-test/	R33-Diesel (Biodiesel) im Test
27.03.	http://www.br.de/radio/bayern2/sendungen/notizbuch/biodiesel-wie-bio-ist-er-100.html	Wie bio ist Biodiesel?
28.03.	Coburger Tageblatt	WO ALKOHOL VERJÜNGEND WIRKT
28.03.	Coburger Tageblatt Verlagsbeilage Franken	WO ALKOHOL VERJÜNGEND WIRKT

April 2014

08.04.	http://www.heicosportiv.de/mainframe.asp?lang=en&e1=258&newsid=405	HEICO heralds Jubilee Season
23.04.	http://www.radioeins.com/media-thek/video/klimaschutz-diesel-r33/	Klimaschutz - Diesel R33

Mai 2014

28.05.	http://www.infranken.de/regional/artikel_fuer_gemeinden/Oesterreicher-hat-jetzt-Coburg-im-Tank;art154303,721543	Österreicher hat jetzt Coburg im Tank
31.05.	Neue Presse Coburg	Neuer Biokraftstoff im Test
31.05.	Franken Aktuell	Coburgs "R33" wird bekannter

Juni 2014

03.06.	Coburger Tageblatt Forschungsreport [SS 2014], ISSN 2196-8667, (S. 46-48)	Österreicher hat jetzt Coburg im Tank Kräfte bündeln für die Forschung
--------	--	---

Juli 2014

29.07.	http://www.suec.de/Sli-deshow/R33.php	1 Million Liter Diesel R33 an den Zapfsäulen der SÜC getankt
29.07.	http://www.br.de/nachrichten/oberfranken/inhalt/hochschule-coburg-diesekraftstoff-100.html	Diesekraftstoff "R33" im Praxistest
30.07.	http://www.np-coburg.de/regional/wirtschaft/Kraftstoff-der-Zukunft-kommt-aus-Coburg;art83481,3495892	KRAFTSTOFF DER ZUKUNFT KOMMT AUS COBURG
30.07.	Neue Presse	Der neue Diesel

30.07.	Neue Presse	Kraftstoff der Zukunft kommt aus Coburg
30.07.	Coburger Tageblatt	Mit Altspeiseöl im Tank 150 mal um die ganze Welt

September 2014

16.09.	http://www.br.de/mediathek/video/sendungen/nachrichten/dieselskraftstoff-r33-coburg-100.html	Diesel R33 - Kraftstoff aus regenerativen Komponenten
25.09.	http://www.hans-michelbach.de/index.php/presse/item/77-michelbach-setzt-sich-im-verkehrsministerium-fuer-regionale-infrastruktur-ein	Michelbach setzt sich im Verkehrsministerium für regionale Infrastruktur ein

Dezember 2014

09.12.	http://www.infranken.de/regional/coburg/Bio-Kraftstoff-aus-Coburg-besteht-Testphase;art214,889891	Bio-Kraftstoff aus Coburg besteht Testphase
10.12.	Coburger Tageblatt	R33 Große Bühne für Kraftstoff aus Coburg

A.3. Pressespiegel 2015

Januar 2015

08.01.	https://www.infranken.de/regional/coburg/Coburger-Diesel-fuer-alle-Fahrzeuge;art214,914452	Coburger Diesel für alle Fahrzeuge
10.01.	Wochenspiegel http://www.wochenspiegel-thueringen.de/bpws/epa-per/epa280998,35804,0,5	Zukunft kann man heute schon tanken

12.01.	http://www.pressebox.de/pressemitteilung/erc-emissions-reduzierungs-concepte-gmbh/Forschung-fuer-umweltschonenden-Kraftstoff-ERC-an-R33-Projekt-beteiligt/boxid/720512	Forschung für umweltschonenden Kraftstoff - ERC an R33-Projekt beteiligt
12.01.	http://www.suec.de/Sli-deshow/R33.php	Diesel R33 kann ab sofort jeder tanken
12.01.	http://www.88energie.de/forschung-fuer-umweltschonenden-kraftstoff-erc-an-r33-projekt-beteiligt-1158661.html/	Forschung für umweltschonenden Kraftstoff – ERC an R33-Projekt beteiligt
16.01.	https://www.hs-coburg.de/news-detailseite/news/News/detail/diesel-r33-fuer-jedermann.html	Diesel R33 FÜR JEDERMANN
16.01.	http://www.ufop.de/biodiesel-und-co/aktuelle-meldungen/r33/	Das Projekt Diesel R33 geht in die nächste Runde Neuer Biodiesel für Jedermann
16.01.	http://www.tvo.de/mediathek/video/hochschule-coburg-entwickelt-neuen-diesekraftstoff/	Hochschule Coburg entwickelt neuen Diesekraftstoff
16.01.	http://www.radio-plassenburg.de/diesel-r33-neuer-kraftstoff-made-in-coburg-am-markt-eingefuehrt-2708123/#.VLzUPocQpdk	Diesel R33: Neuer Kraftstoff made in Coburg am Markt eingeführt
16.01.	http://www.focus.de/regional/bayern/coburg-innovative-idee-fuer-kraftstoff_id_4411212.html	Innovative Idee für Kraftstoff
16.01.	Neue Presse Coburg	Neuer Kraftstoff made in Coburg
17.01.	http://www.radio-bamberg.de/biodiesel-aus-franken-4208414/	Biodiesel aus Franken!
26.01.	http://www.huk-blog.de/2015/01/26/diesel-r33-huk-coburg/	Diesel R33 - HUK-COBURG war beim offiziellen Start dabei
Zuletzt geöffnet: 27.01.2015	http://www.hs-coburg.de/veranstaltung/news/News/detail/offizieller-verkaufsstart-diesel-r33.html	Offizieller Verkaufsstart Diesel R33
Zuletzt geöffnet: 27.01.2015	http://www.radio-galaxy.de/galaxy-cities/bambergcoburgkulmbach/news-artikel/article/diesel-r33-ist-jetzt-in-coburg-zu-kaufen.html	Coburger Bio-Diesel kann offiziell getankt werden

Februar 2015

Mohr (Ausgabe 201)

DER NEUE KRAFTSTOFF: DIESEL R33

März 2015

05.03.	http://hans-michelbach.de/index.php/presse/item/92-zukunftskraftstoff-%E2%80%9Er33%E2%80%9C-thema-in-berlin	Zukunftskraftstoff „R33“ Thema in Berlin
--------	---	--

April 2015

	ECHT Oberfranken (Ausgabe 28 April/Mai 2015, Jahrgang. 6)	Neuer Biodiesel für Jedermann
15.04.	http://www.heicosportiv.de/mainframe.asp?lang=en&e1=258&newsid=423	24h-Race Nürburgring 2015

Mai 2015

06.05.	http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/gruener-rasen-in-der-gruenen-hoelle/	Grüner Rasen in der Grünen Hölle
17.05.	http://www.heicosportiv.de/mainframe.asp?lang=en&e1=258	30 laps at the Nürburgring
18.05.	http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/starker-auftritt-mit-rapspower-beim-adac-24h-rennen-2015/	Starker Auftritt mit RapsPower beim ADAC 24h-Rennen 2015
22.05.	http://www.tv0.de/mediathek/video/24-stunden-rennen-am-nuerburgring-tvo-in-der-gruenen-hoelle/	24-Stunden-Rennen am Nürburgring: TV0 in der „Grünen Hölle“

26.05.	http://www.fourmotors.com/	24h-Rennen 2015: Crash-Test für das Care for Climate-Team
--------	---	---

Juni 2015

08.06.	https://www.hs-coburg.de/news-detailseite/news/News/detail/film-portraet-zu-diesel-r33.html	FILMPORTRÄT ZU DIESEL R33
18.06.	http://www.presseportal.de/pm/15598/3049837	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
18.06.	http://www.deutsche-politik-news.de/modules.php?name=News&file=article&sid=197997	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
18.06.	http://www.marbach-academy.de/tag/nachhaltigkeit/	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
18.06.	.	Die Energiewende kommt nicht ohne Biokraftstoffe aus / Neuer Kraftstoff Diesel R33 enthält Anteil von insgesamt 33 Prozent regenerativ er biogener Kraftstoffkomponenten!
18.06.	http://www.presseanzeiger.de/pa/Die-Energiewende-kommt-nicht-ohne-Biokraftstoffe-aus-788947	Die Energiewende kommt (nicht ohne Biokraftstoffe aus)
18.06.	http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/die-energiewende-kommt-nicht-ohne-biokraftstoffe-aus/	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
18.06.	http://www.freie-pressemitteilungen.de/modules.php?name=PresseMitteilungen&file=article&sid=175296	Die Energiewende kommt (nicht ohne Biokraftstoffe aus)
19.06.	http://www.gastip.de/News/28835/Biokraftstoffe.html	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
19.06.	http://nextdrive.de/energiewende-braucht-biokraftstoff/	Energiewende braucht Biokraftstoffe wie Diesel R33
23.06.	http://www.hs-coburg.de/news-detailseite/news/News/detail/diesel-r33-in-bruessel-und-berlin-vorgestellt.html	DIESEL R33 IN BRÜSSEL UND BERLIN VORGESTELLT

24.06.	http://www.infranken.de/regional/artikel_fuer_gemeinden/Projekt-Diesel-R33-ging-auf-Tournee;art154303,1097071	Projekt Diesel R33 ging auf Tournee
24.06.	http://02elf.net/deutschland/die-energie-wende-kommt-nicht-ohne-biokraftstoffe-aus-959438	Die Energiewende kommt – nicht ohne Biokraftstoffe aus
25.06.	http://www.radioeins.com/diesel-r33-auf-erfolgskurs-6529797/	Diesel R33 auf Erfolgskurs
29.06.	Oil Price Information Service, www.opisnet.com .	***R33 Biodiesel Blend Shows Promise; More Data Coming in July

B. Vortragsspiegel

B.1. Vortragsspiegel 2013

Januar

Datum	Konferenz, Ort			Titel (Autoren)
14.01.	Projektvorstellung Grünflächenamt Coburg	Diesel	R33,	Diesel R33 – Projektbeschreibung (K. Götz, J. Krahl)
17.01.	9th International Colloquium Esslingen	Fuels,		Diesel regenerative as fuel for passen- ger cars (A. Zimon, O. Schröder, B. Fey, A. Munack, D. Bockey, J. Krahl)
24.01.	ITV – Uni Hannover	Hannover,		Biokraftstoffe – ein Beitrag zur nach- haltigen Mobilität !/? (J. Krahl, A. Munack, C. Pabst, J. Schaak, L. Schmidt, K. Schaper, B. Fey, J. Bünger, A. Zimon, F. Bär, Z. Fan, A. Mäder, M. Eskiner, K. Götz, O. Schröder)
29.01.	Projektvorstellung Autohaus Bender, Coburg	Diesel	R33,	Diesel R33 – Projektbeschreibung (K. Götz, J. Krahl)

März

Datum	Konferenz, Ort			Titel (Autoren)
11.03.	Bundesverkehrsministerium, Berlin		R33	Diesel (J. Krahl, K. Götz)
20.-21.03.	KTBL/TFZ-Fachgespräch, Straubing			Potenziale von Biokraftstoffen (O. Schröder, C. Pabst, A. Zimon, A. Munack, J. Bünger, L. Schmidt, J. Krahl)

April

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
10.04.	HAS SÜC Coburg	Runde, Diesel R33 – Projektvorstellung (<i>J. Krahl</i> , K. Götz, O. Schröder, J. Bün- ger)
15.04.	Projektbesprechung, StMUG, München	Projektstand Diesel R33 (<i>K. Götz</i> , <i>J. Krahl</i>)
15.04.	Projektbesprechung, StMUG, München	Fahrzeugbeschriftung Diesel R33 (<i>K. Götz</i> , <i>J. Krahl</i>)

Mai

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
23.05.	Besuch Thomas Hacker (FDP), Hochschule Coburg	Forschung und Transfer an der Hoch- schule Coburg (<i>J. Krahl</i>)

Juni

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
11.06.	UFOP Fachkommission Nachwachsen- der Rohstoffe, Berlin	Diesel R33 (<i>J. Krahl</i>)

Juli

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
18.07.	Wirtschaftsausschuss des Landkreises Coburg, Coburg	TAC – Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg Sachstand und zukünftige Planung (J. Krahl)

August

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
01.08.	Eröffnungsveranstaltung, SÜC / HSC Coburg	Projektbeschreibung Diesel R33 (J. Krahl)

September

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
13.09.	HVO Experience Nürburgring	Day, Diesel R33 – a multi stake holder has started (K. Götz, J. Krahl, O. Schröder, J. Bün-ger)

Oktober

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
11.10.	FAD-Ehrenkolloquium Dresden	Dorenkamp, Betriebsstoffe für den Clean Diesel (J. Krahl, T. Garbe)

November

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
07.11	FAD-Konferenz, Dresden	HVO als Kraftstoff in LKW- und PKW- Motoren mit unterschiedlicher Abgas- nachbehandlung (A. Singer, O. Schröder, C. Pabst, B. Fey, A. Munack, J. Bünger, J. Krahl)

Dezember

Datum	Konferenz, Ort	Titel (Autoren)
11.12.	Shell Science Berlin	Slam, Diesel R33 (K. Götz, M. Mogalle, S. Braun, A. Sin- ger, J. Krahl)

B.2. Vortragsspiegel 2014

Februar

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
13.02.	IHK Berufs- und Informationsmesse, Nürnberg	Erfahrungen aus den Projektes „Diesel regenerativ“ und „Diesel R33“ (A. Singer, K. Götz, J. Krahl)
20.02.	Finanzsenat Stadt Coburg, Rathaus Coburg	TAC – Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg Sachstand und zukünftige Planung (J. Krahl)

März

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
05.03.	Ministerbesuch Dr. Barbara Hendricks (MdB) Hochschule Coburg	Nachhaltige Mobilität - Forschungsaspekte im Forschungsschwerpunkt Automotive (J. Krahl)
10.03.	Kreisausschusssitzung Landratsamt Kronach	Kronach, TAC – Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg Sachstand und zukünftige Planung (J. Krahl)
31.03.	Vortragsreihe am Gymnasium Ernestinum, Coburg	Chancen und Grenzen von Biokraftstoffen (J. Krahl, A. Munack, J. Bünger, O. Schröder, M. Eskiner, Z. Fan, et alii)

April

Datum	Konferenz Ort		Titel (Autoren)	
02.04.	IHK-Preis IHK zu Coburg	2013	Interactions between fuel molecules from conventional diesel fuel with bio-diesel (K. Götz)	
04.04.	AGQM-Besuch Hochschule Coburg		Diesel (K. Götz)	R33

Mai

Datum	Konferenz Ort		Titel (Autoren)	
14.05.	UFOP Berlin	Fachkommission	Diesel R33 – aktueller Projektstand (K. Götz, J. Krahl)	
22. – 23.05.	Internationaler Hochschule Coburg	Workshop	Diesel R33 – Actual project status (J. Krahl, K. Götz)	

Juli

Datum	Konferenz Ort		Titel (Autoren)	
23.07.	Projekttreffen Bochum		Diesel R33 – Projektstand (K. Götz, J. Krahl)	
25.07.	1. Ochsenfurter Bio-Kraftstofftag Tecosol Ochsenfurt		Diesel R33 – aktueller Projektstand (K. Götz, J. Krahl)	
29.07.	Veranstaltung zu 1 Million Liter an der SÜC-Betriebstankstelle SÜC Coburg	1 Million Liter	Diesel R33 (J. Krahl, K. Götz)	

November

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
04.11.	Die Coburg	Grünen Chancen und Grenzen von Biokraftstoffen (<i>J. Krahl, A. Munack, J. Bünger, O. Schröder, M. Eskiner, Z. Fan et alli.</i>)

B.3. Vortragsspiegel 2015

Februar

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
03.02.	IHK zu Coburg	Möglichkeiten der Zusammenarbeit mit der Hochschule Coburg (<i>V. Bertels</i>)
04.02.	Internationale Networking-Konferenz „Mobilizing Universities of Applied Sciences for Horizon 2020“ Brüssel	Research at Coburg University of Applied Sciences and Arts (<i>J. Krahl</i>)
05.02.	Besuch der Fa. Coburg	Brose Vorstellung des Fachressort Analytische Chemie & Kraftstoffforschung (<i>J. Krahl</i>)
11.02.	Besuch HS Coburg	Daimler Vorstellung des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (<i>J. Krahl</i>)
12.02.	SÜC/CEB-Klausurtagung Bamberg	Diesel R33 – ein Projektstand (<i>J. Krahl, K. Götz</i>)

April

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
14.04.	UNITI-Tagung Stuttgart	Praxiserfahrung und Potenziale von biogenen Komponenten für hochwertige Dieselkraftstoffe (K. Götz, A. Singer, J. Krahl)

Juni

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
16.06.	Diesel Fuel ‚R33‘ – A contribution to CO ₂ reduction in road transport	The project Diesel R33 (J. Krahl, K. Götz, B. Fey, S. Zickmann)
17.06.	Diesel R33 – Die Energiewende im Verkehr und die Besinnung auf eigene Stärken Berlin	Das Projekt Diesel R33 (J. Krahl, K. Götz, B. Fey, S. Zickmann)

Juli

Datum	Konferenz Ort	Titel (Autoren)
06.07.	Tag der Begabtenförderung – Für unsere Besten Bindlach	Kraftstoffe der Zukunft (J. Krahl, A. Munack, J. Bünger, O. Schröder, M. Eskiner, Z. Fan, et al.)

C. Tabellen zur THG-Berechnung

Tabelle 26: Parameter der Biodiesel Herstellung

PARAMETER	EINHEIT	WERT
Rohstoff	kg Öl/kg FAME	1,05
Elektrizität	kWh/kg FAME	0,043
Erworbener Wasserdampf	kg Wasserdampf/kg FAME	0,225
Heizöl	kg Heizöl/kg FAME	0,004
Methanol	kg MeOH/kg FAME	0,059
Schwefelsäure	kg H ₂ SO ₄ /kg FAME	0,029
Kaliumlauge	kg KOH/kg FAME	0,000
Natronlauge	kg NaOH/kg FAME	0,000
Essigsäure	kg Essigsäure/kg FAME	0,002
Katalysator	kg/kg FAME	0,042
Additive	kg/kg FAME	0,001

Tabelle 27: Emissionsfaktoren zusätzlicher Eingangsstoffe für die Biodieselberechnung

PARAMETER	EMISSIONSFAKTOR	QUELLE
Heizöl	4,312 g CO ₂ /kg	BLE
Wasserdampf	198 g CO ₂ /kg	Südzucker
Essigsäure	1,670 g CO ₂ /kg	Tecosol
Katalysator	1,547 g CO ₂ /kg	Evonik
Additive	2,000 g CO ₂ /kg	Evonik

TABELLEN ZUR THG-BERECHNUNG

Tabelle 28: Rapsölemissionen - spezifisch

STUFE	EMISSIONEN, G CO ₂ EQ/MJ HVO
Anbau von Raps	28,54
Rapstrochnung	0,42
Ölextraktion	2,74
Öltransport	0,48
Gesamt	32,18

Tabelle 29: Palmölemissionen – unspezifisch

STUFE	EMISSIONEN, G CO ₂ EQ/MJ HVO
Anbau von Palme	15,02
Rapstrochnung	0,20
Ölextraktion	0,00
Methanemissionen	30,71
Öltransport	3,58
Gesamt	49,51

Tabelle 30: Operationsparameter von HVO

PARAMETER	WERT
Ertrag	0,99 MJ _{HVO} /MJ _{öi}
Elektrizität	0,0086 MJ/MJ _{öi}
Erdgas und Wasserdampf	0,0142 MJ/MJ _{öi}
Wasserstoff	0,100 MJ/MJ _{HVO}
Zitronensäure	0,0000 kg/MJ _{HVO}
Phosphorsäure	0,0000 kg/MJ _{HVO}
Natronlauge	0,0000 kg/MJ _{HVO}
Bleicherde	0,00016 kg/MJ _{HVO}

D. Kraftstoff-Kraftstoff-Wechselwirkungen

D.1. Visueller Vergleich weiterer Proben

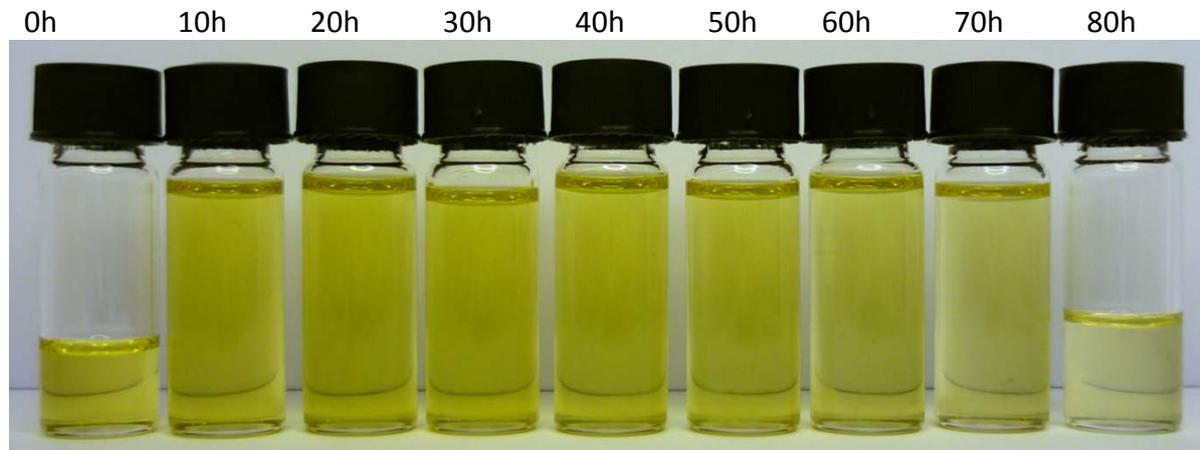


Abbildung 67: Optischer Alterungsvergleich von 67 % $DK_{HS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{HS,IA}U_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

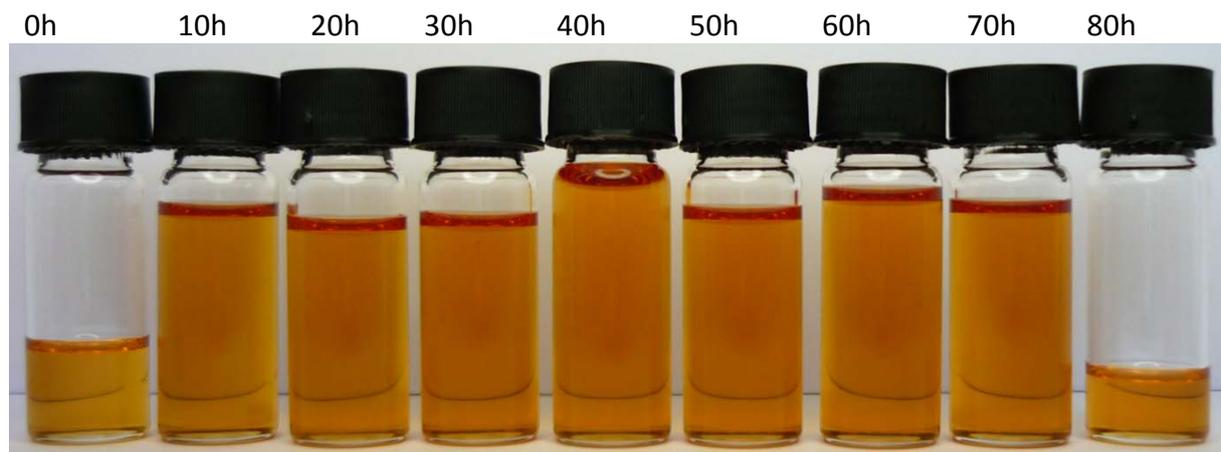


Abbildung 68: Optischer Alterungsvergleich von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{m.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

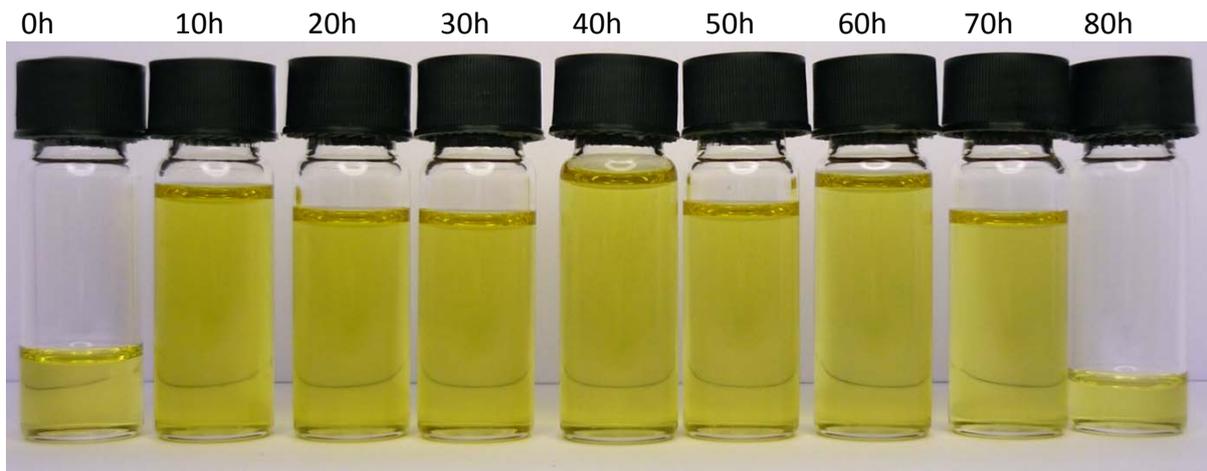


Abbildung 69: Optischer Alterungsvergleich von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden

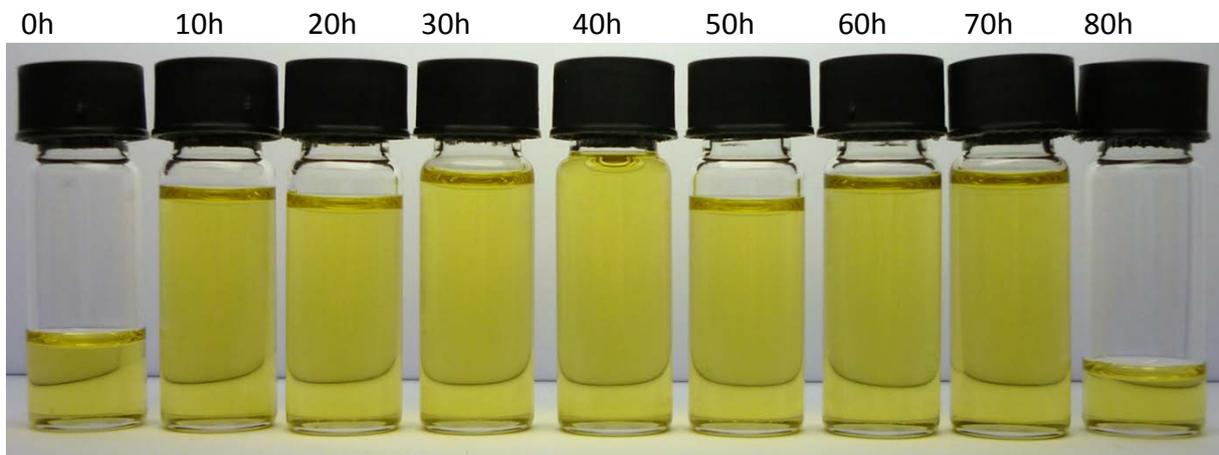


Abbildung 70: Optischer Alterungsvergleich von 66,95% $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}U_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden



Abbildung 71: Optischer Alterungsverlauf von 66,95 % HEL + 7 % $UCOME_{m.BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($HELU_{m.BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden

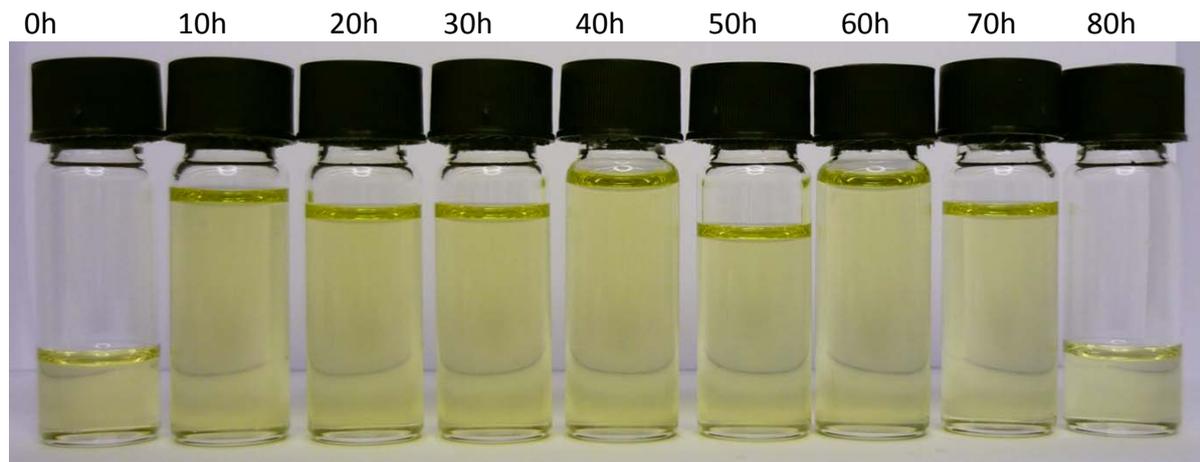


Abbildung 72: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{o,BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}U_{o,BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

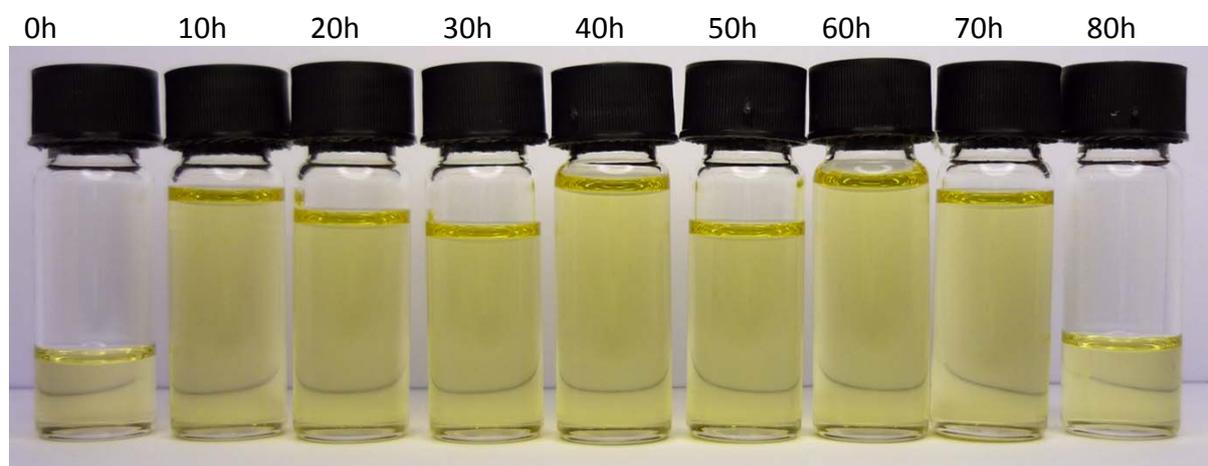


Abbildung 73: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{HS,IA}$ + 7 % $UCOME_{o,BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{HS,IA}U_{o,BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

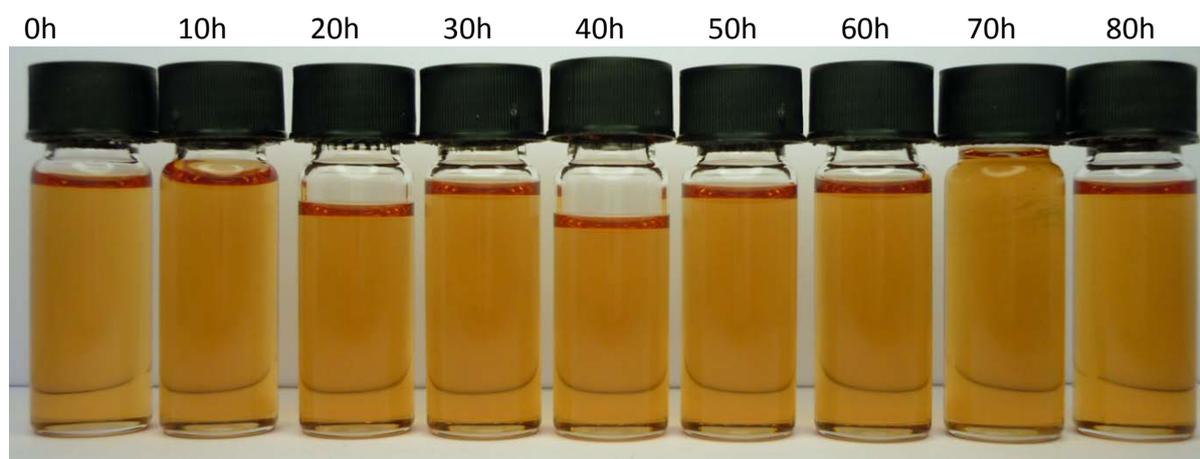


Abbildung 74: Optischer Alterungsverlauf von 66,95% HEL + 7% $UCOME_{o,BHT}$ + 26% HVO + 0,05% R33 Performance Additive ($HELU_{o,BHT}ADD$) von 0 bis 80 Stunden

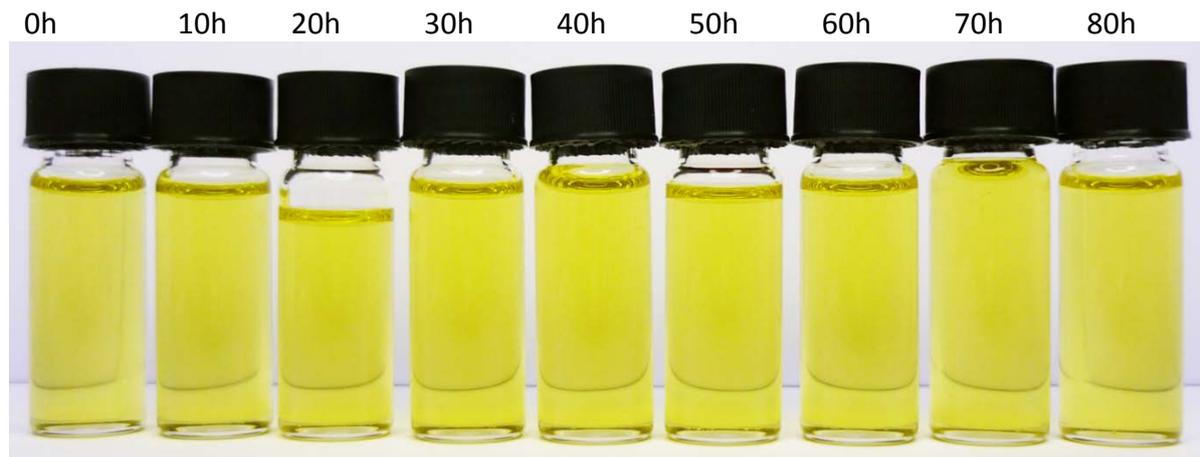


Abbildung 75: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,HA}R_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

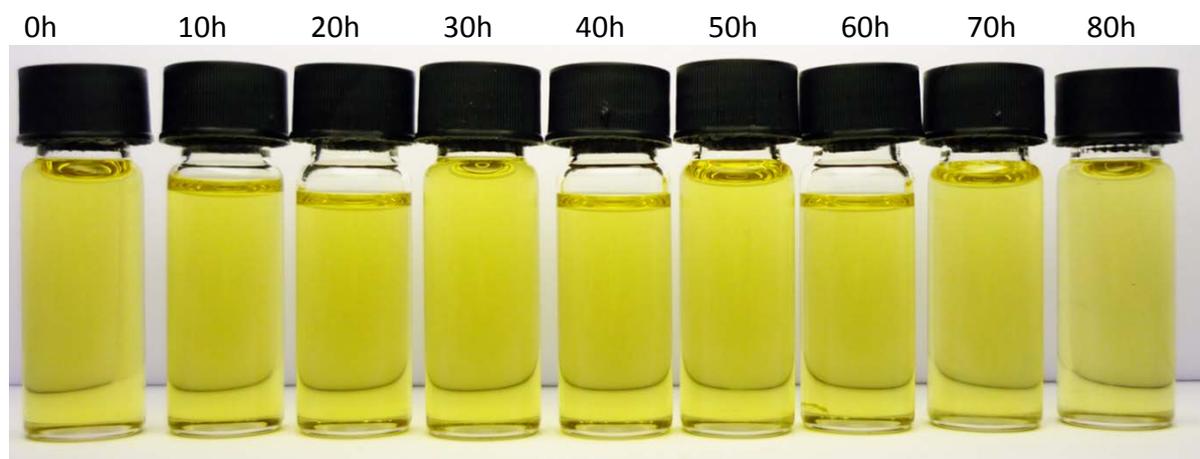


Abbildung 76: Optischer Alterungsverlauf von 67 % $DK_{IS,IA}$ + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{IS,IA}R_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

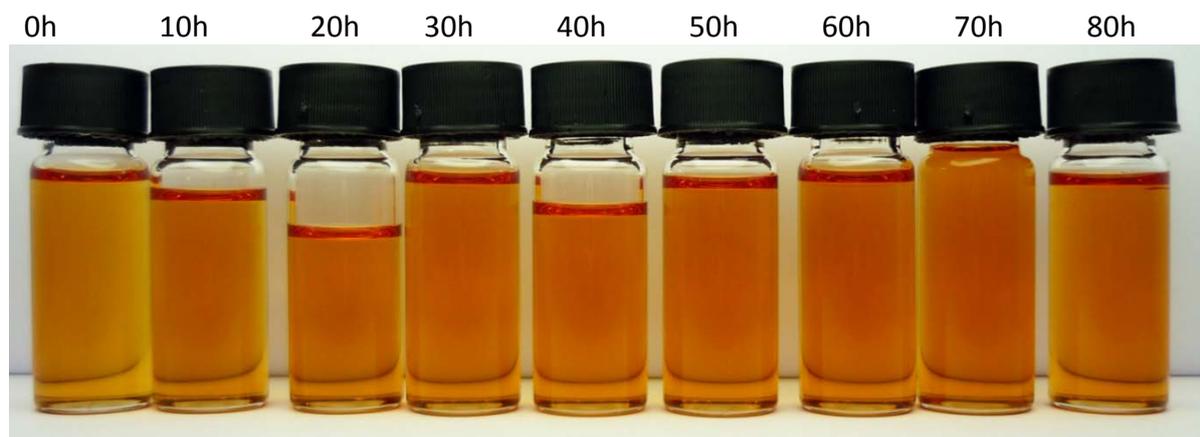


Abbildung 77: Optischer Alterungsverlauf von 67 % HEL + 7 % $RME_{o.BHT}$ + 26 % HVO ($HEL_{o.BHT}$) von 0 bis 80 Stunden

D.2. GPC-Messungen weiterer Proben

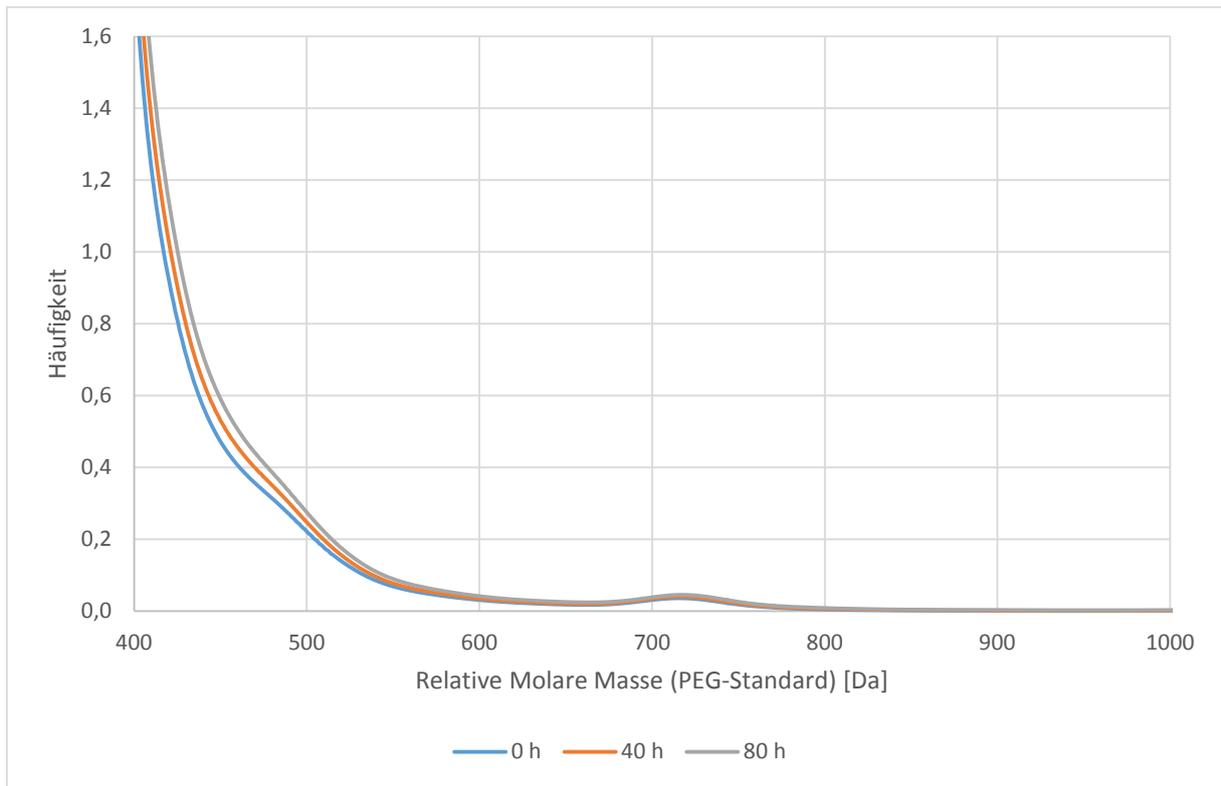


Abbildung 78: GPC-Messung von 67 % $DK_{nS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m,BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{nS,IA}U_{m,BHT}$)

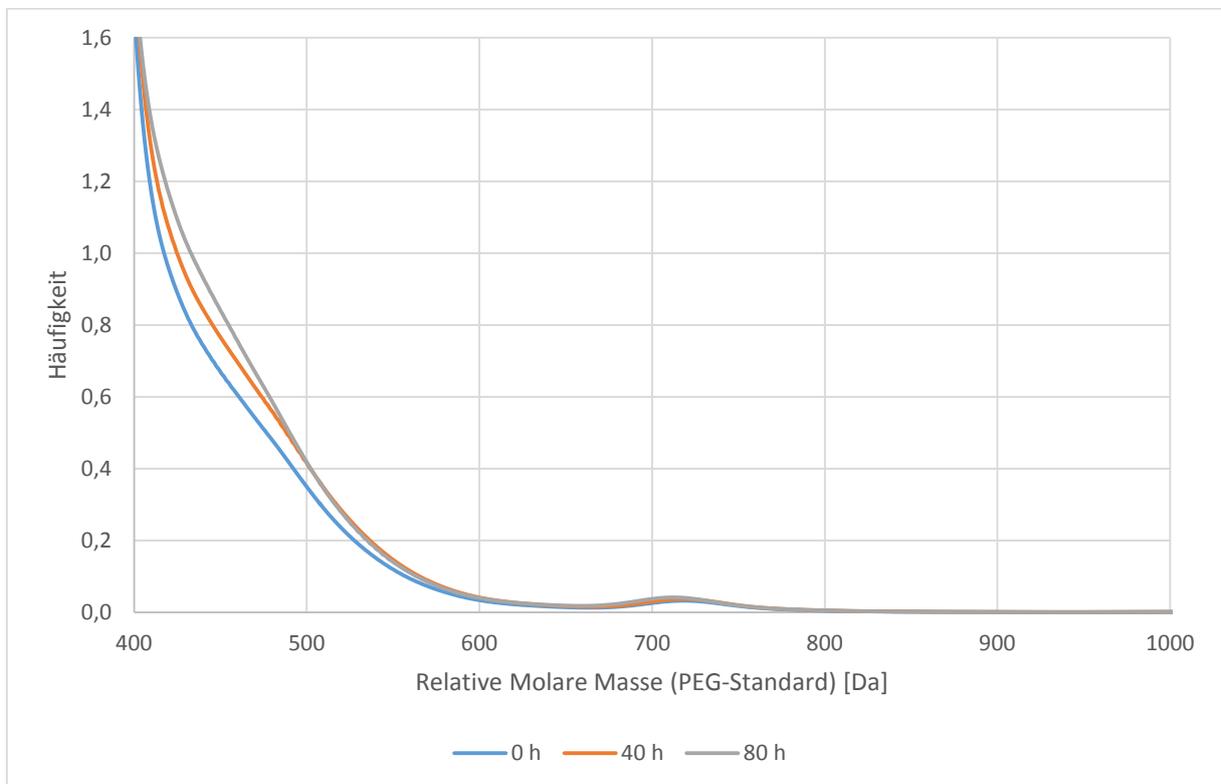


Abbildung 79: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % $UCOME_{m,BHT}$ + 26 % HVO ($HELU_{m,BHT}$)

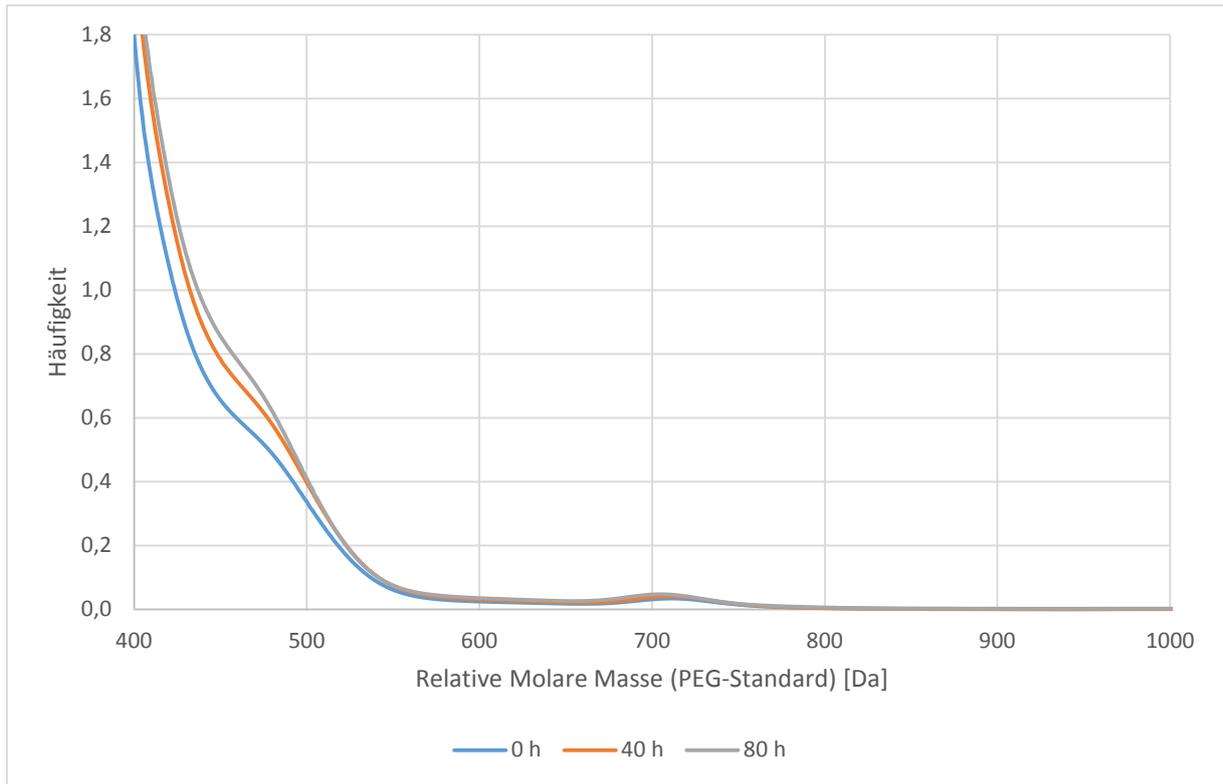


Abbildung 80: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{IS,HA}$ + 7 % $UCOME_{m,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{IS,HA}U_{m,BHT}ADD$)

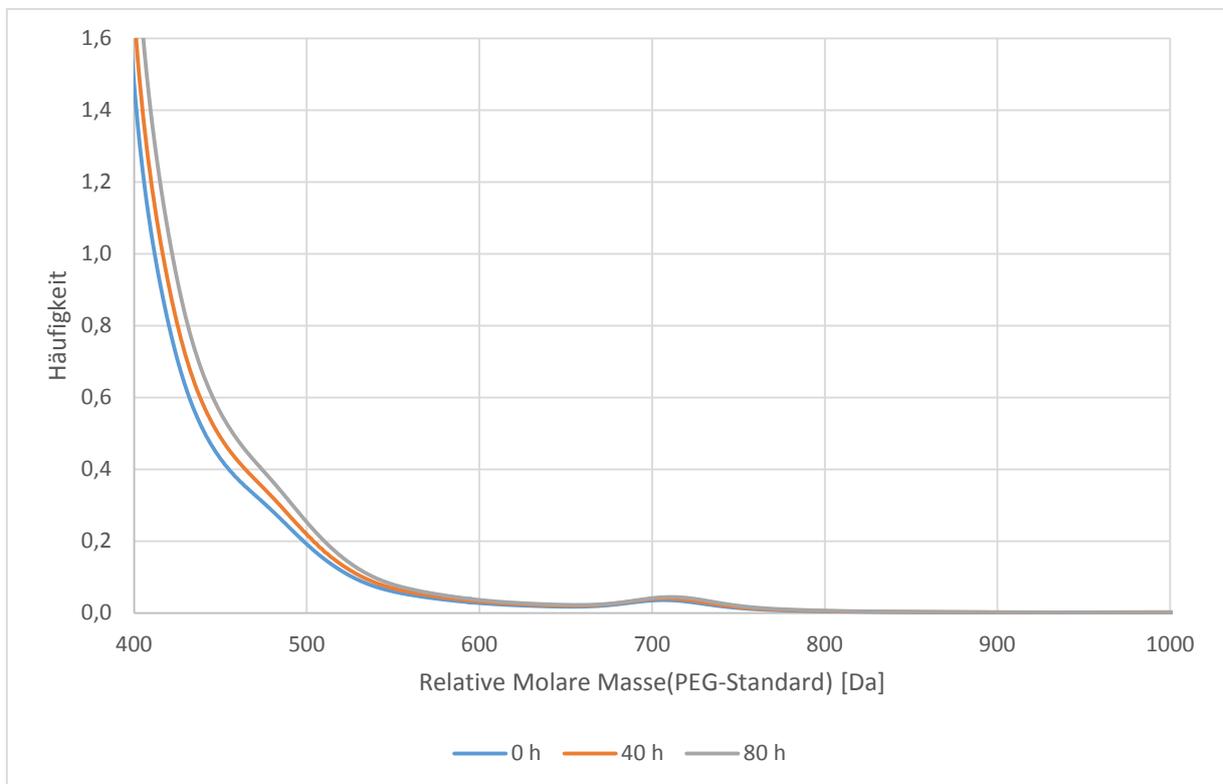


Abbildung 81: GPC-Messung von 66,95 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $UCOME_{m,BHT}$ + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive ($DK_{hS,IA}U_{m,BHT}ADD$)

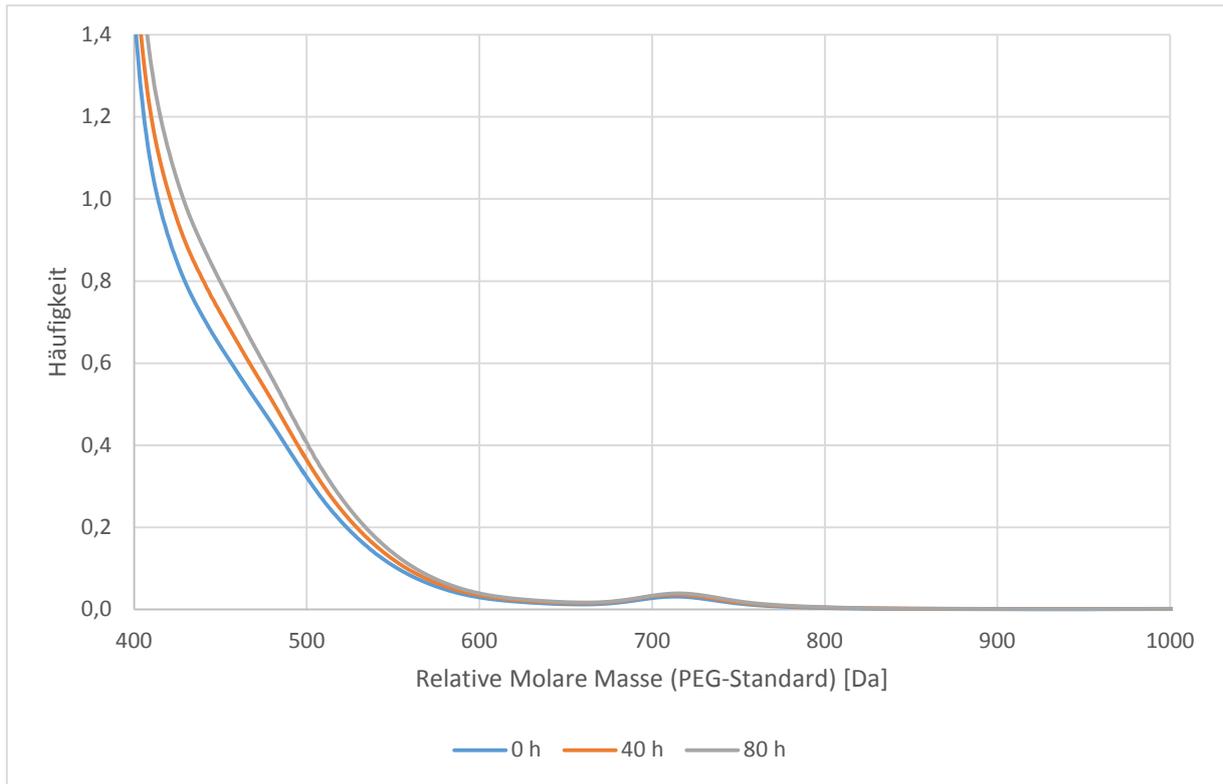


Abbildung 82: GPC-Messung von 66,95 % HEL + 7 % UCOME_{m.BHT} + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive (HELU_{m.BHT}ADD)

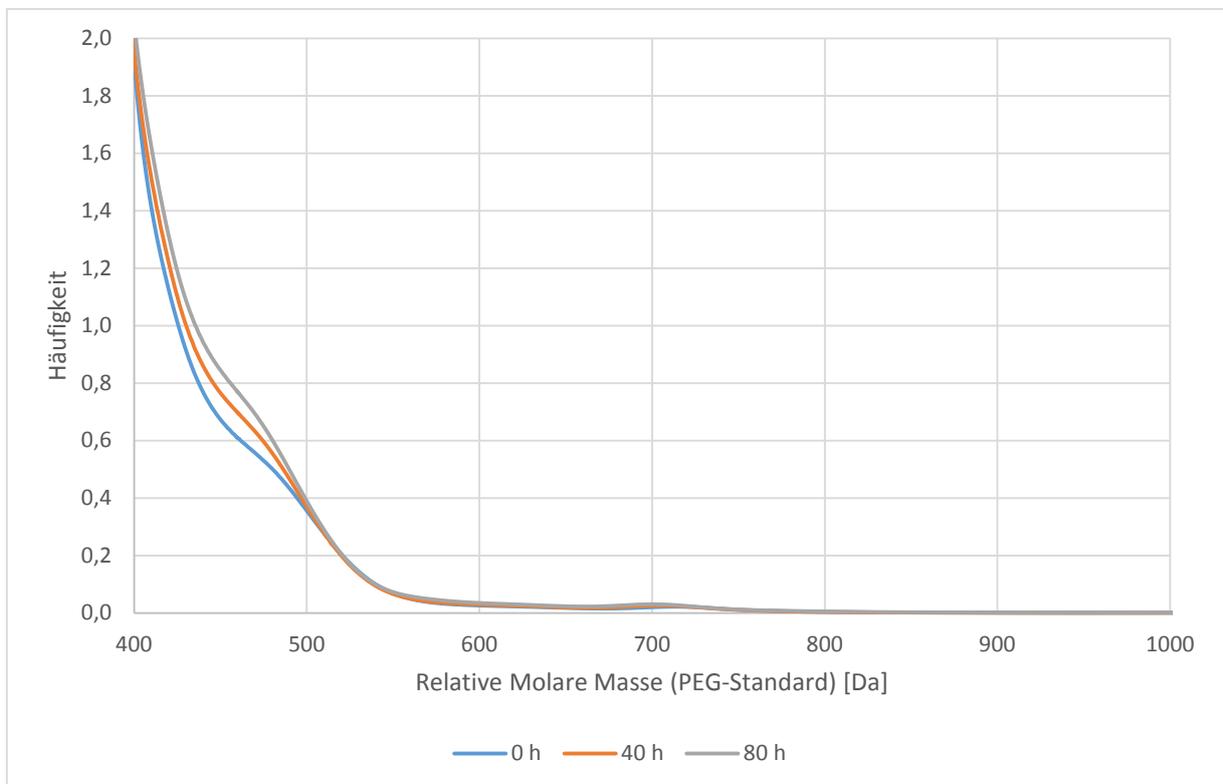


Abbildung 83: GPC-Messung von 67 % DKIS_{hA} + 7 % UCOME_{o.BHT} + 26 % HVO (DKIS_{hA}U_{o.BHT})

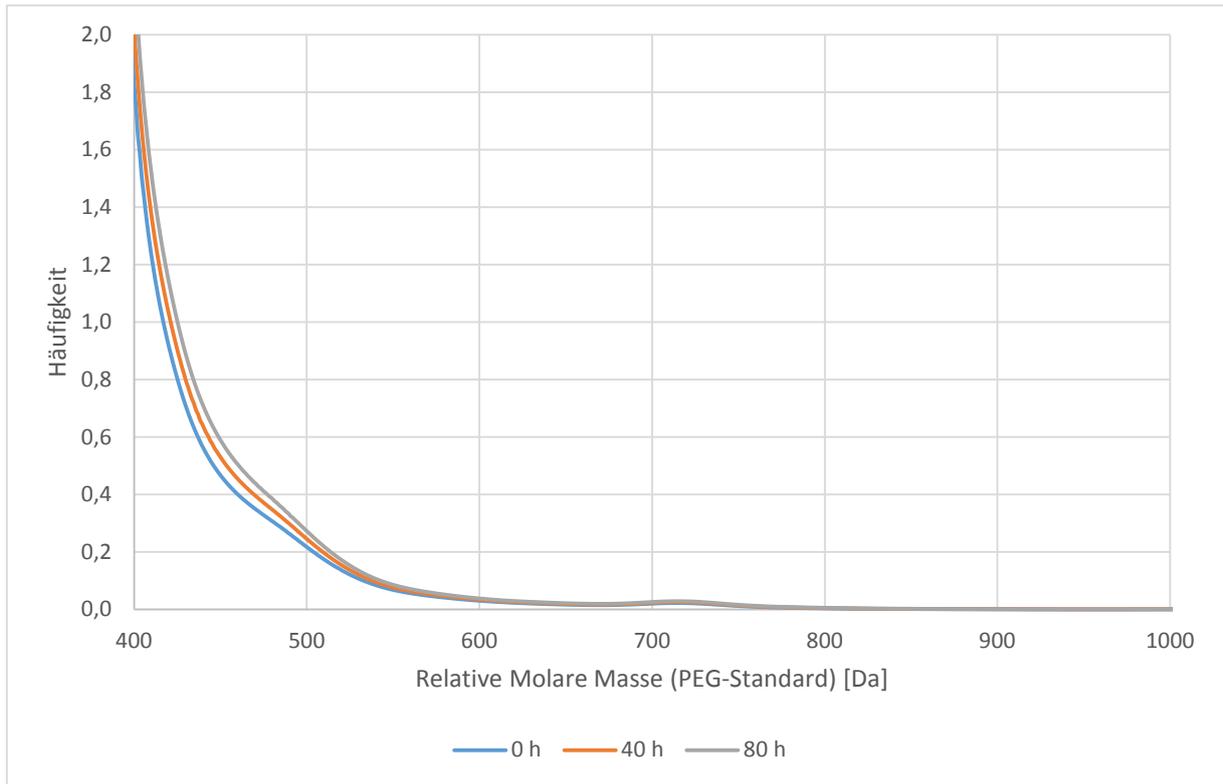


Abbildung 84: GPC-Messung von 67 % DK_{hS,IA} + 7 % UCOME_{o,BHT} + 26 % HVO (DK_{hS,IA}U_{o,BHT})

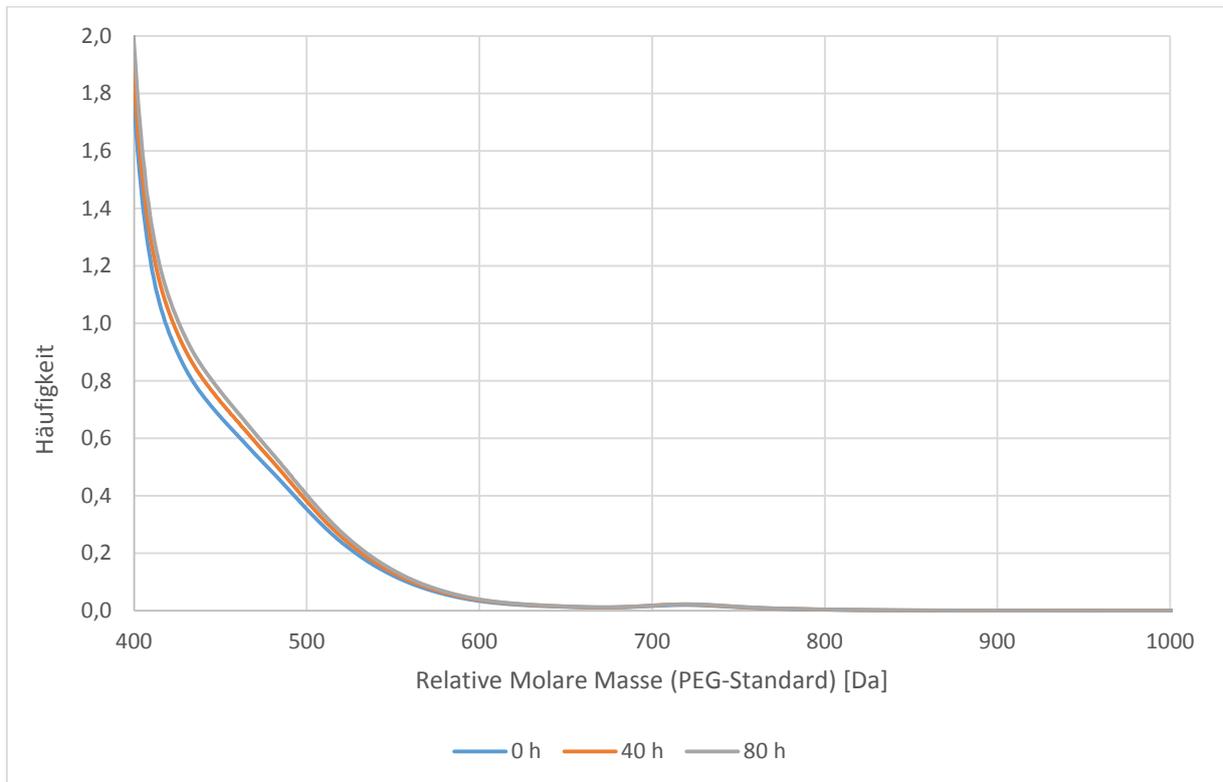


Abbildung 85: GPC-Messung von 66,95 % HEL + 7 % UCOME_{o,BHT} + 26 % HVO + 0,05 % R33 Performance Additive (HELU_{o,BHT}ADD)

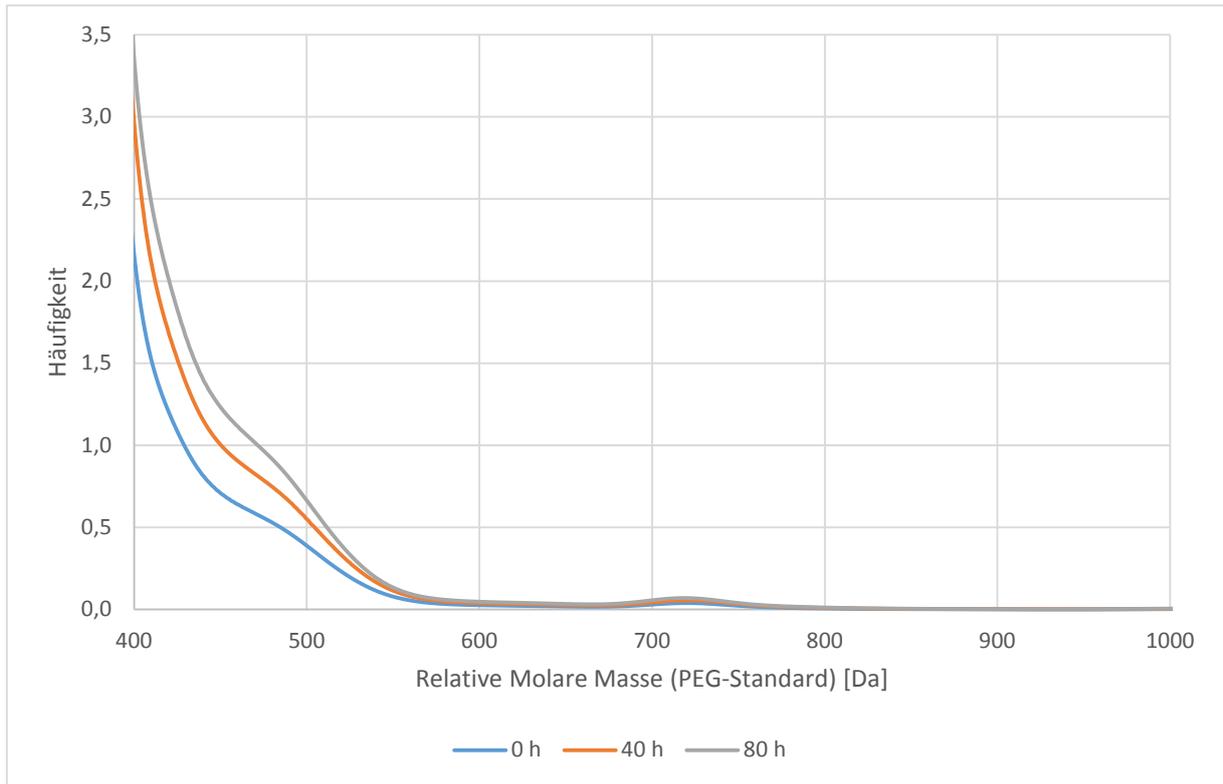


Abbildung 86: GPC-Messung von 67% $DK_{IS,HA}$ + 7% $RME_{o,BHT}$ + 26% HVO ($DK_{IS,HA}R_{o,BHT}$)

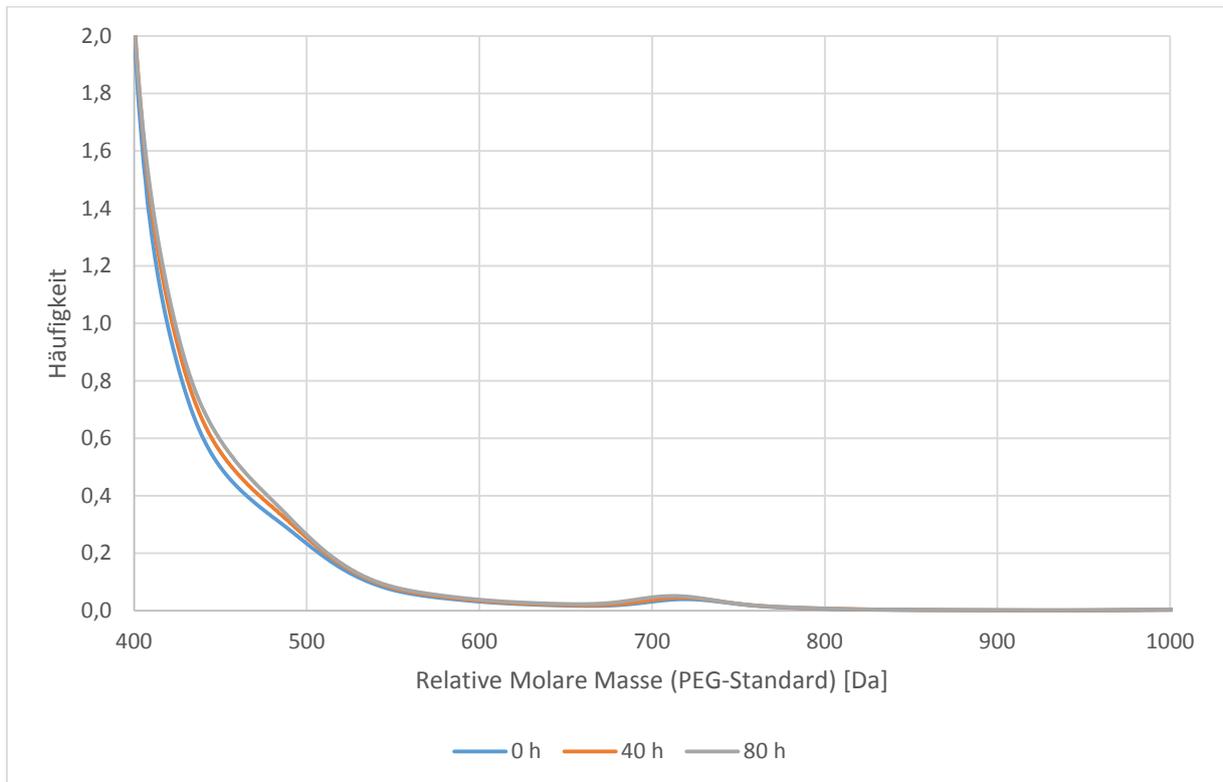


Abbildung 87: GPC-Messung von 67 % $DK_{hS,IA}$ + 7 % $RME_{o,BHT}$ + 26 % HVO ($DK_{hS,IA}R_{o,BHT}$)

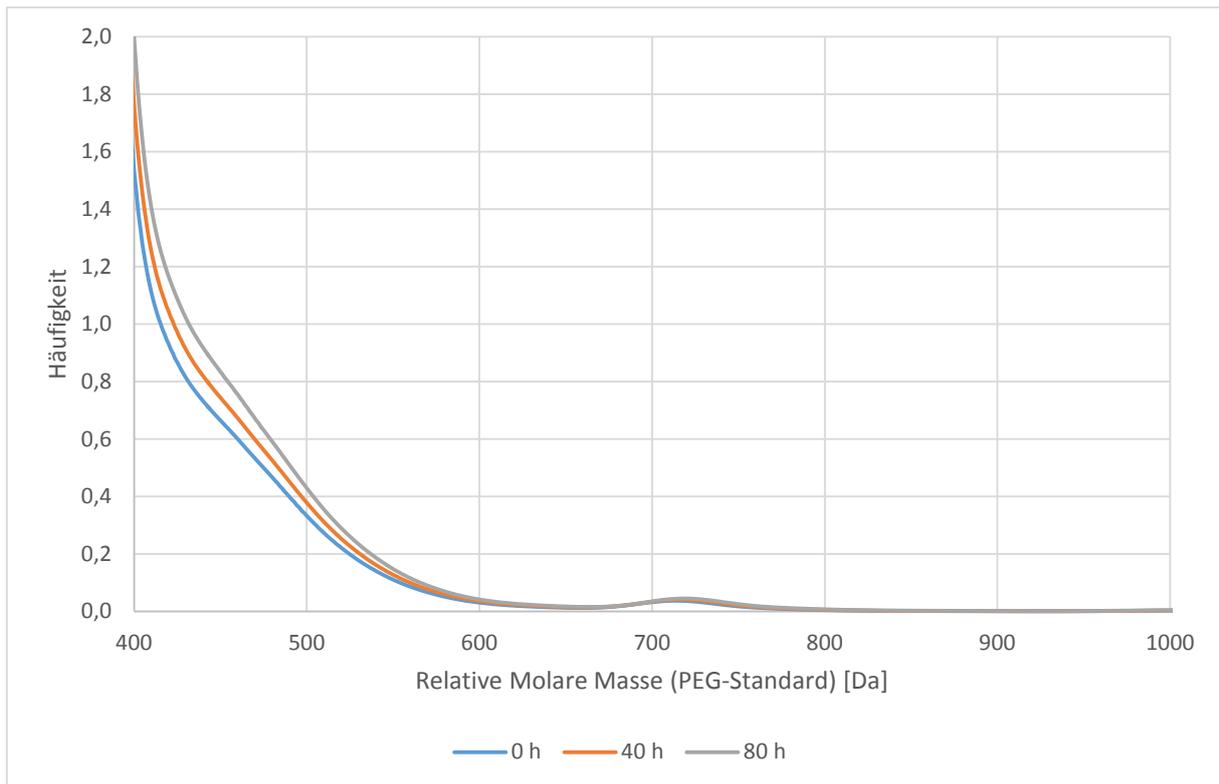


Abbildung 88: GPC-Messung von 67 % HEL + 7 % RME_{o,BHT} + 26 % HVO (HELRO_{o,BHT})

D.3. Analysedaten der verwendeten Dieselkraftstoffe

Tabelle 31: Analysen der Dieselkraftstoffe DK_{IS,HA} und DK_{HS,IA} im Vergleich zur Norm DIN EN 590

	EINHEIT	GRENZWERTE		METHODE	DK _{HS,IA}	DK _{LS,HA}
		MIN.	MAX			
Cetanzahl	-	49	-	DIN EN ISO 5165	52,9	53,5
Dichte (15 °C)	kg/m ³	820	845	DIN EN ISO 12185	834,4	834,4
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	% (m/m)	-	11	DIN EN 12916/IP 391	3,7	4,8
Schwefelgehalt	mg/kg	-	50	DIN EN ISO 20884	1,5	0,8
Flammpunkt	°C	> 55	-	DIN EN ISO 2719	90	85
Koksrückstand	% (m/m)	-	0,30	DIN EN ISO 10370	<0.01	< 0.1
Aschegehalt	% (m/m)	-	0,01	DIN EN ISO 6245	<0.001	< 0.001
Wassergehalt	mg/kg	-	200	DIN EN ISO 12937	20	35

KRAFTSTOFF-KRAFTSTOFF-WECHSELWIRKUNGEN

	EINHEIT	GRENZWERTE		METHODE	DK _{HS,LA}	DK _{LS,HA}
		MIN.	MAX			
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50 °C)	Korr. Grad	-	1	DIN EN ISO 2160	1A	1A
Oxidationsstabilität	g/m ³	-	25	DIN EN ISO 12205	3	2
HFRR (bei 60°C)	µm	-	460	DIN EN ISO 12156-1	216	205
KIN. VISKOSITÄT (40 °C)	MM ² /s	2		4,5	DIN EN ISO 3104	2,975
CFPP	°C	-	0/-10/-20 Jahreszeitabhängig	DIN EN 116	-19	2,876
Destillationsverlauf						-21
95 % Punkt	°C	-	360	DIN EN ISO 3405	347,3	
FAME-Gehalt	%(V/V)	-	5	DIN EN ISO 14078	bestanden	347,1
Wasserstoff	%			(ASTM D 3343)	13,62	bestanden
Kohlenstoff	%			(ASTM D-3343)	86,38	13,59
Heizwert	MJ/kg			(ASTM D 3338)	43,18	86,41
Cloudpoint	°C			EN 23015	-19	43,171
Neutralisationszahl	mg KOH/g			(ASTM D 974)	<0.02	-20
Monoaromaten	% (m/m)			(IP 391)	20,2	< 0.02
Diaromaten	% (m/m)			(IP 391)	3,6	20,4
Polyaromaten*,**	% (m/m)			(IP 391)	3,7	4,8
Tri+weitere	% (m/m)				0,1	4,8
Gesamtaromaten	% (m/m)			(IP 391)	24	< 0.1

* Polyaromaten = Polyzyklen

** Polyaromaten = Tri + weitere

D.4. Heizölnorm DIN 51603

Tabelle 32: Auszug aus der Brennstoffnorm DIN 51603-1:2011-09

EIGENSCHAFT	EINHEITEN	ANFORDERUNG		PRÜFUNG NACH
		MIN.	MAX.	
Dichte bei 15 °C	kg/m ³		860	DIN 51757 oder DIN EN ISO 12185
Brennwert, H _s	MJ/kg	45,4		DIN 51900-1 und DIN 51900- 2 oder DIN 51900-3 oder Berechnung ^a
Flammpunkt im geschlossenen Tiegel nach Pensky-Martens	°C	>55		DIN EN ISO 2719
Kinematische Viskosität bei 20 °C	Mm ² /s		6,00	DIN 51562-1
Destillationsverlauf Insgesamt verdampfte Volumenanteile bis 250 °C bis 350 °C	% %	85		<65
Cloudpoint	°C		3	DIN EN ISO 3405

EIGENSCHAFT	EINHEITEN	ANFORDERUNG		PRÜFUNG NACH
		MIN.	MAX.	
Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP) in Abhängigkeit vom Cloudpoint Cloudpoint = 3 °C Cloudpoint = 2 °C Cloudpoint ≤ 1 °C	°C °C °C		-12 -11 -10	DIN EN 235015
Koksrückstand nach Conradson (10 % Dest.rückstand)	%(m/m')		0,3 ^c	DIN EN 116
Schwefelgehalt für Heizöl DIN 51603-1 EL schwefelarm	mg/kg		50	DIN EN ISO 10370 oder DIN 51551-1
Schwefelgehalt für Heizöl DIN 51603-1 EL schwefelarm	%(m/m)		0,005	DIN EN ISO 20884 oder DIN EN ISO 20846
Wassergehalt	Mg/kg		200	
Gesamtverschmutzung	Mg/kg		24	DIN 51777-1 oder DIN EN ISO 12937
Asche	%(m/m)		0,01	DIN EN 12662
Thermische Stabilität (Sediment)	Mg/kg		140	DIN EN ISO 6245
Lagerstabilität	Mg/kg	Ist anzugeben	DIN 51471	DIN 51371

^a Berechnung des Brennwertes HS in MJ/kg von Heizöl EL: $HS = 59 - (15,78 * \rho_{15/1000}) - 0,337 * w(S)$

Dabei ist die Dichte des Heizöles bei 15 °C und w(S) der Massenanteil in % an Schwefel im Heizöl.

E. Ablagerungsuntersuchungen

E.1. Ablagerungsuntersuchung im Kraftstofffilter

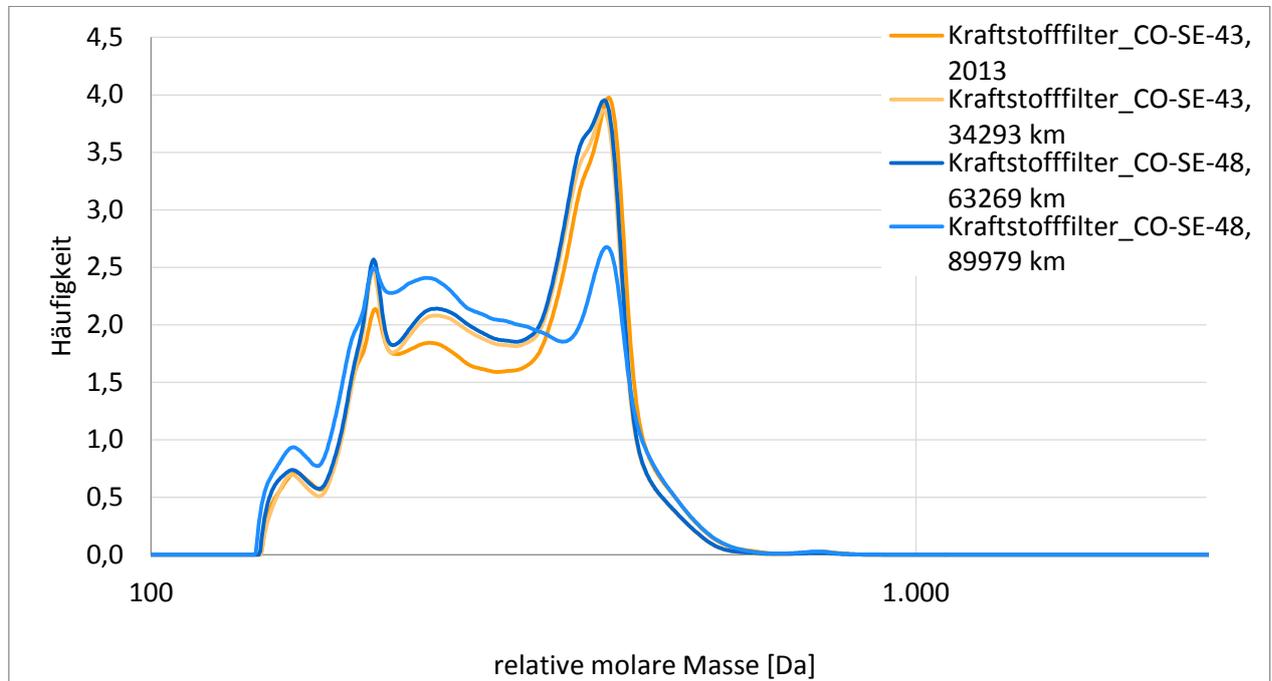


Abbildung 89: Kraftstofffiltervergleich von VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-43 mit *Diesel R33* betrieben und VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-48 mit Dieselkraftstoff betrieben

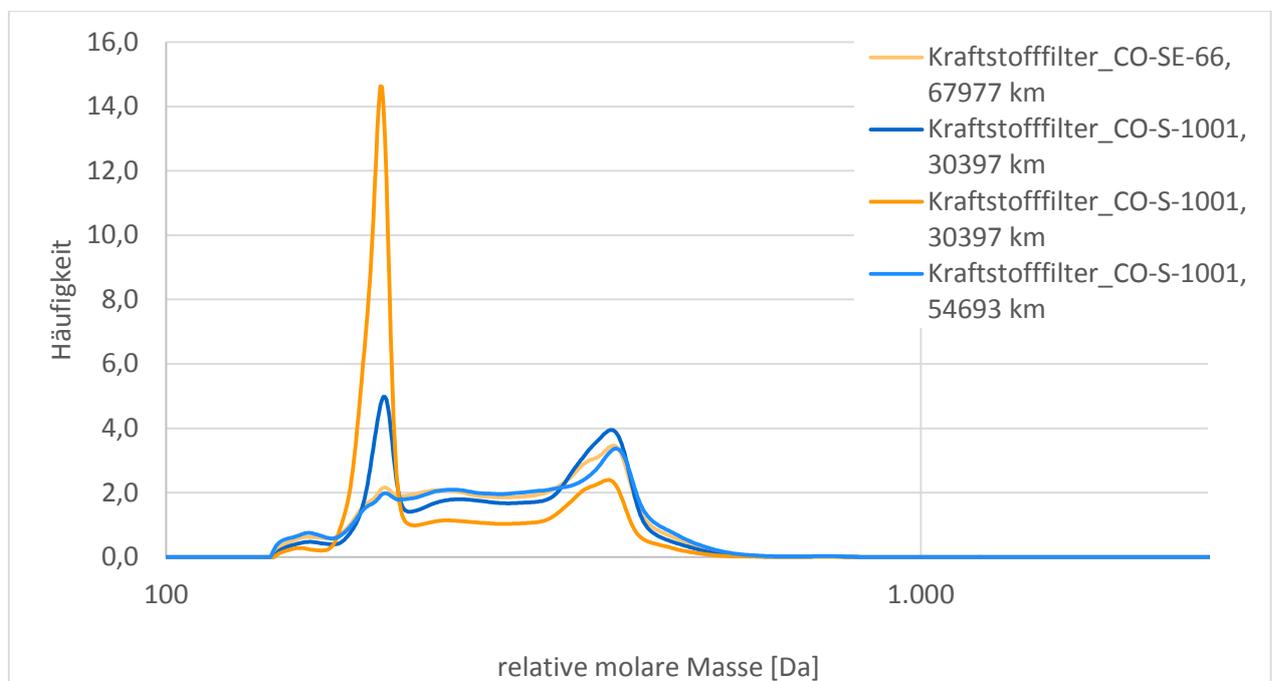


Abbildung 90: Kraftstofffiltervergleich von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit *Diesel R33* betrieben und VW Caddy TDI (Euro 5) CO-S-1001 mit Dieselkraftstoff betrieben

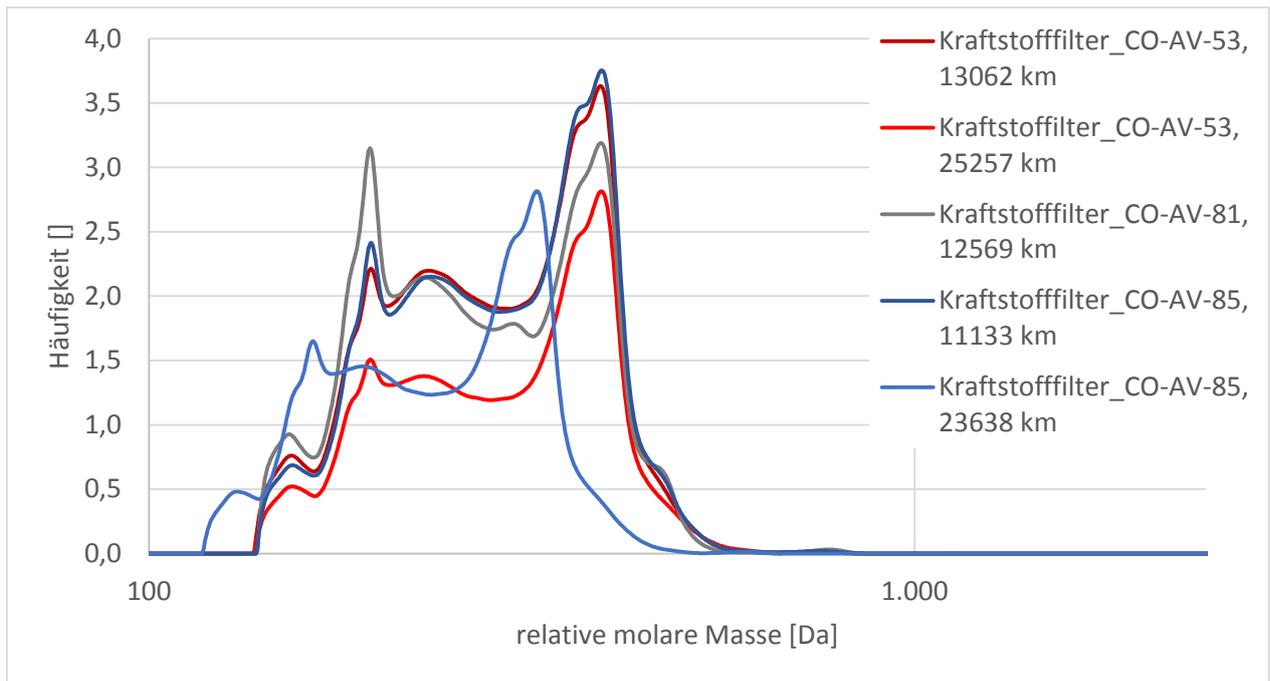


Abbildung 91: Kraftstofffiltervergleich von B-Klasse (Euro 5) CO-AV-53, B-Klasse (Euro 5) CO-AV-81 und B-Klasse (Euro 5) CO-AV-85 mit *Diesel R33* betrieben

E.2. Ablagerungsuntersuchung im Ölfilter

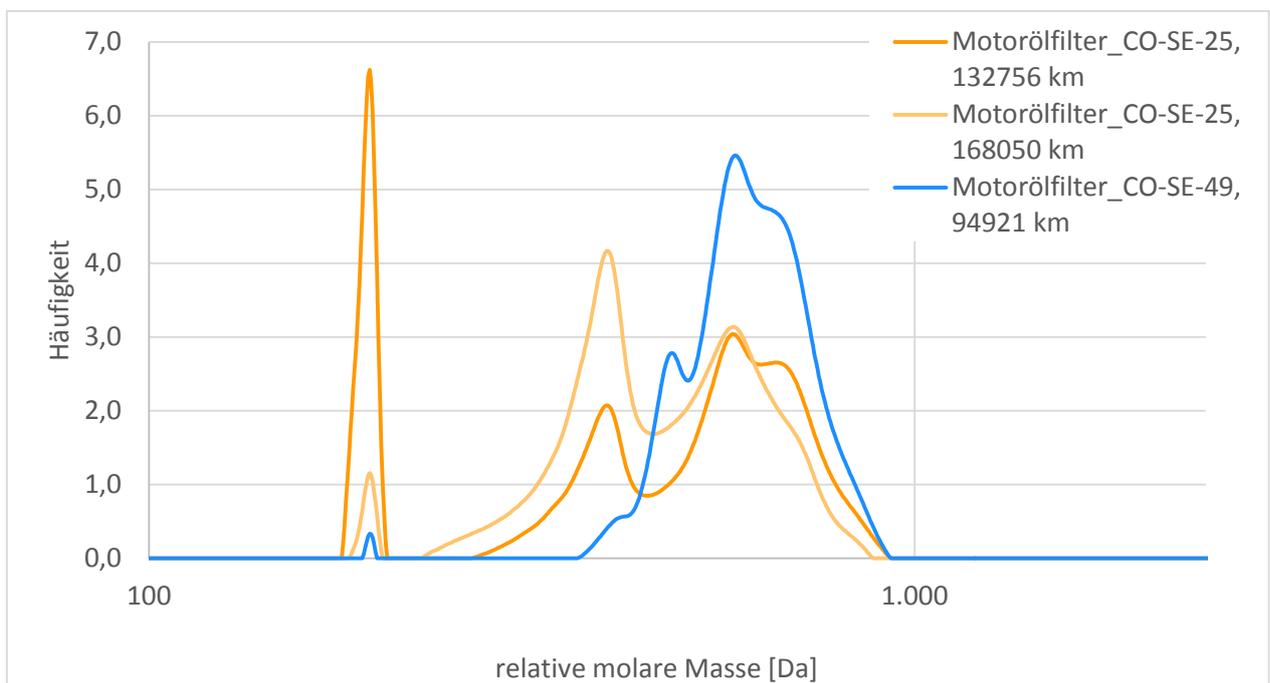


Abbildung 92: Motorölfiltervergleich von VW Synchro (Euro 5) CO-SE-25 mit *Diesel R33* betrieben und VW Synchro (Euro 5) CO-SE-49 mit *Dieseldieselkraftstoff* betrieben

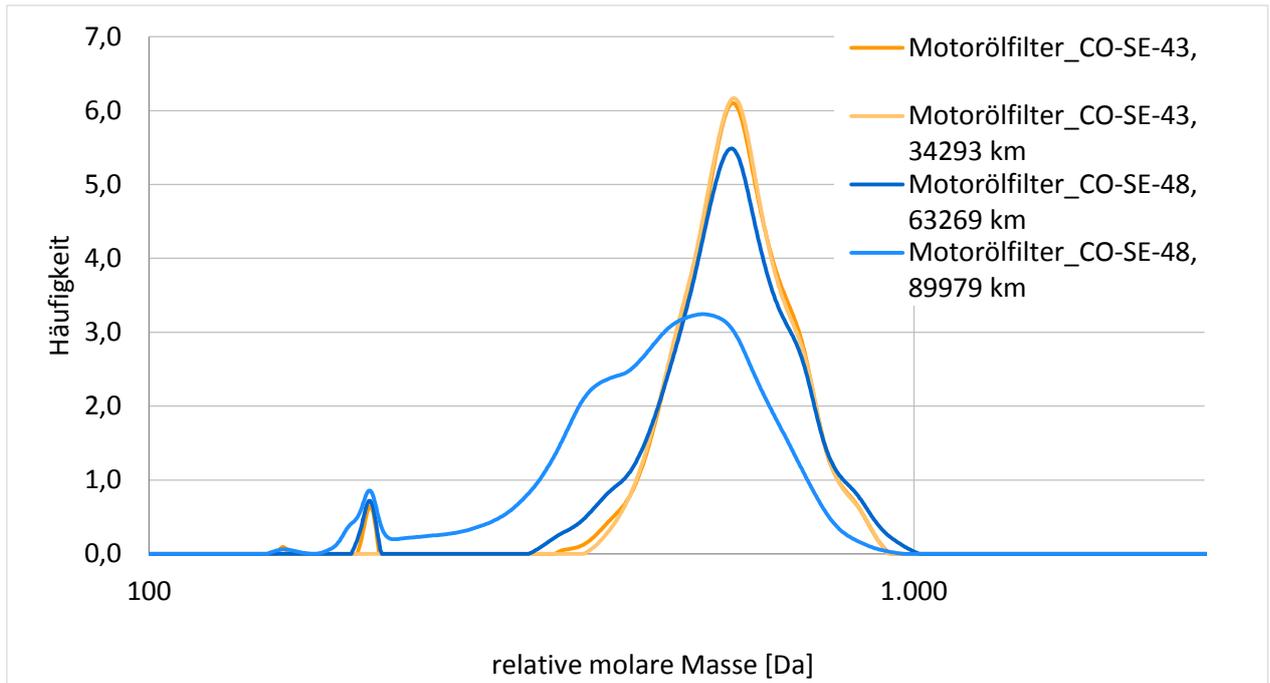


Abbildung 93: Motorölfiltervergleich von VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-43 mit *Diesel R33* betrieben und VW Kastenwagen (Euro 5) CO-SE-48 mit Dieselkraftstoff betrieben

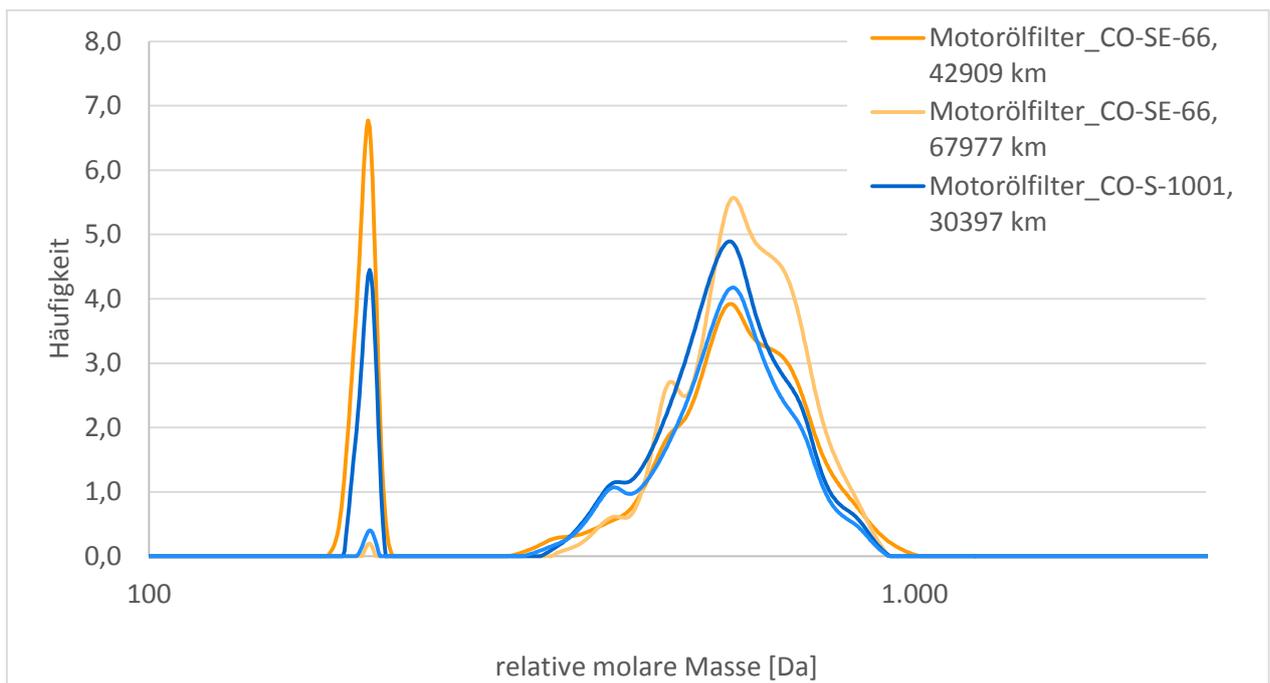


Abbildung 94: Motorölfiltervergleich von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit *Diesel R33* betrieben und VW Caddy TDI (Euro 5) CO-S-1001 mit Dieselkraftstoff betrieben

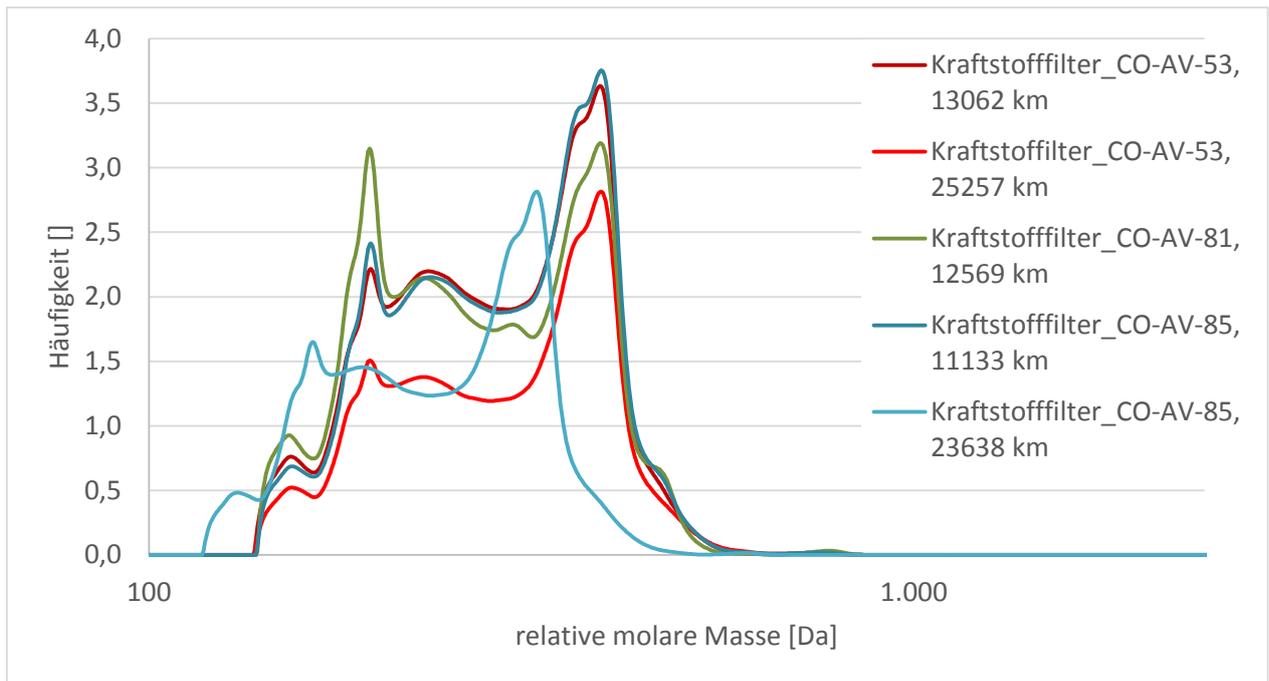


Abbildung 95: Motorölfilttervergleich von B-Klasse (Euro 5) CO-AV-53, B-Klasse (Euro 5) CO-AV-81 und B-Klasse (Euro 5) CO-AV-85 mit *Diesel R33* betrieben

E.3. Ablagerungsuntersuchung im Motoröl

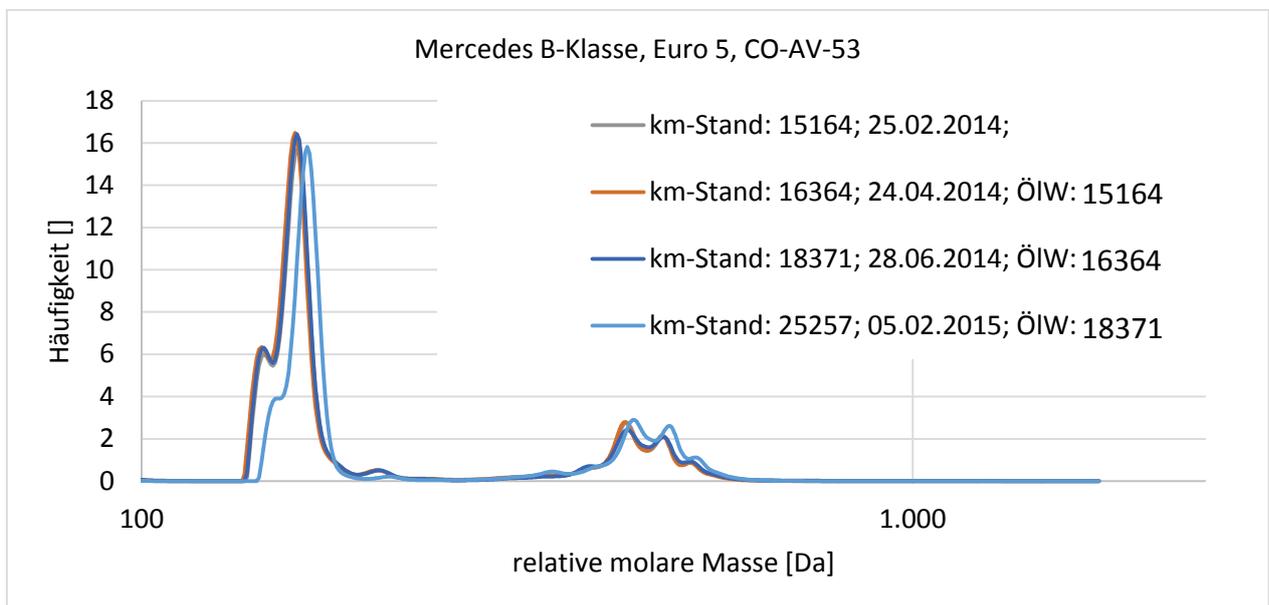


Abbildung 96: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO-AV-53 mit *Diesel R33* betrieben

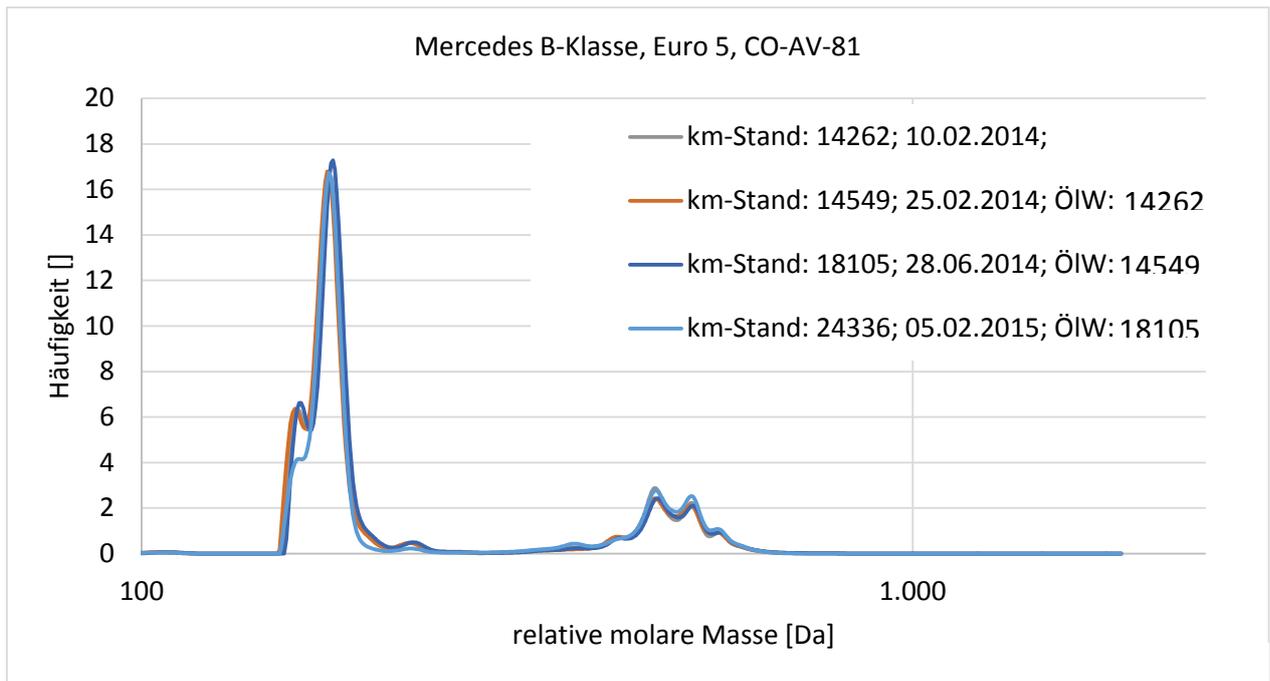


Abbildung 97: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO-AV-81 mit *Diesel R33* betrieben

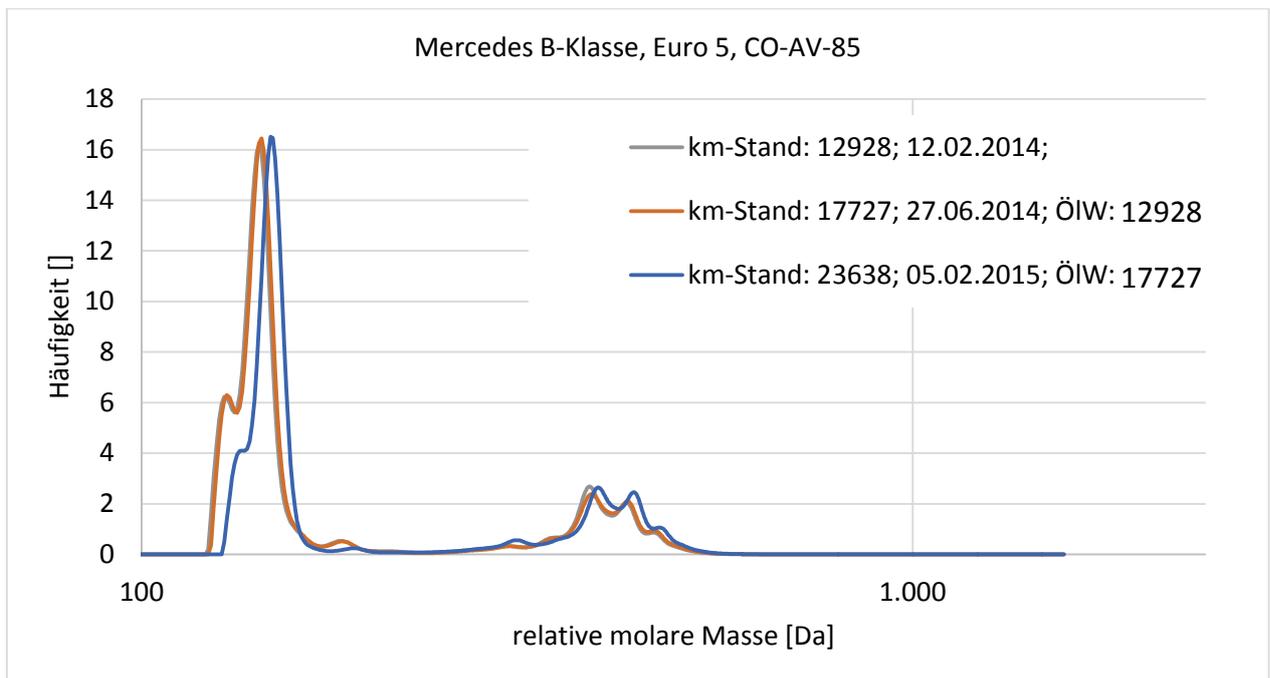


Abbildung 98: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes B-Klasse (Euro 5) CO-AV-85 mit *Diesel R33* betrieben

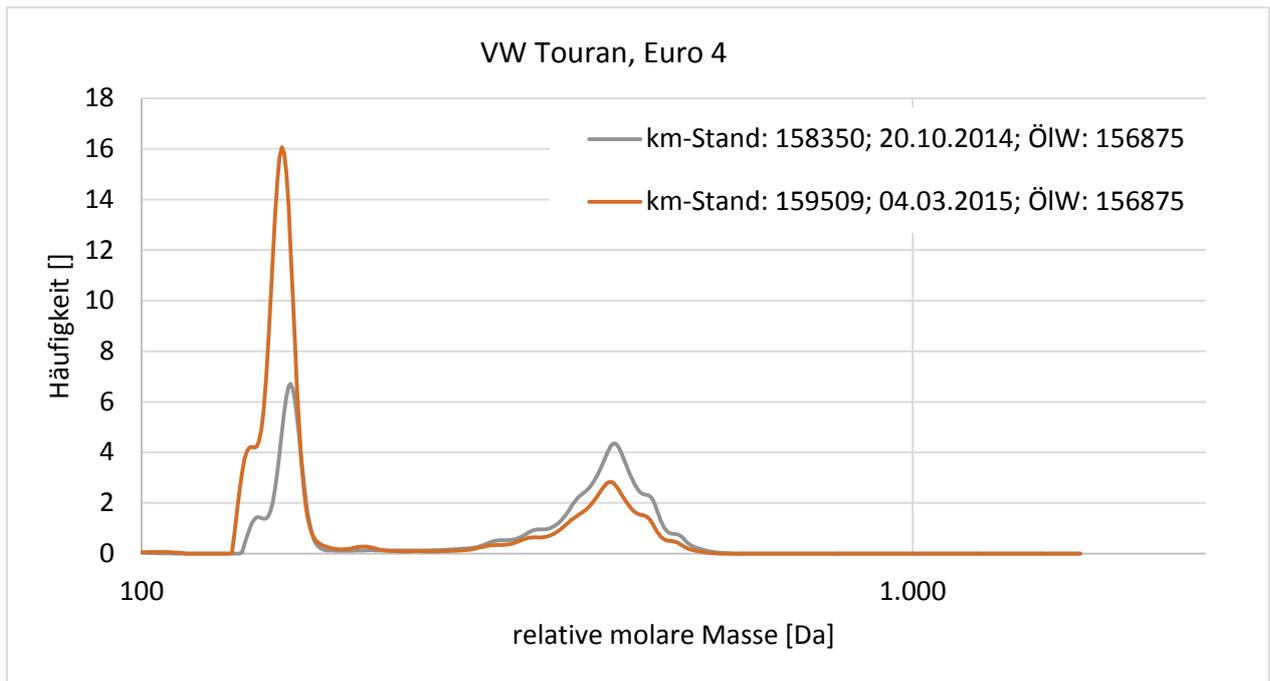


Abbildung 99: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Touran (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

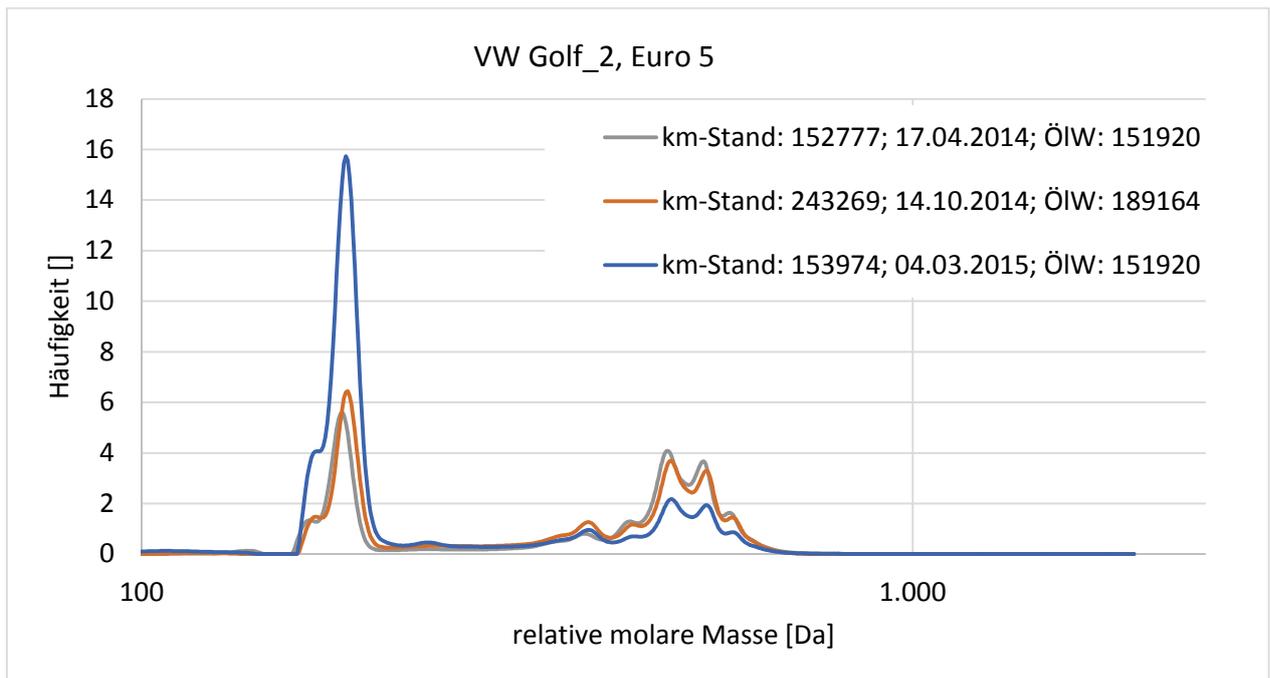


Abbildung 100: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf (Euro 5) VW Golf_2 mit *Diesel R33* betrieben

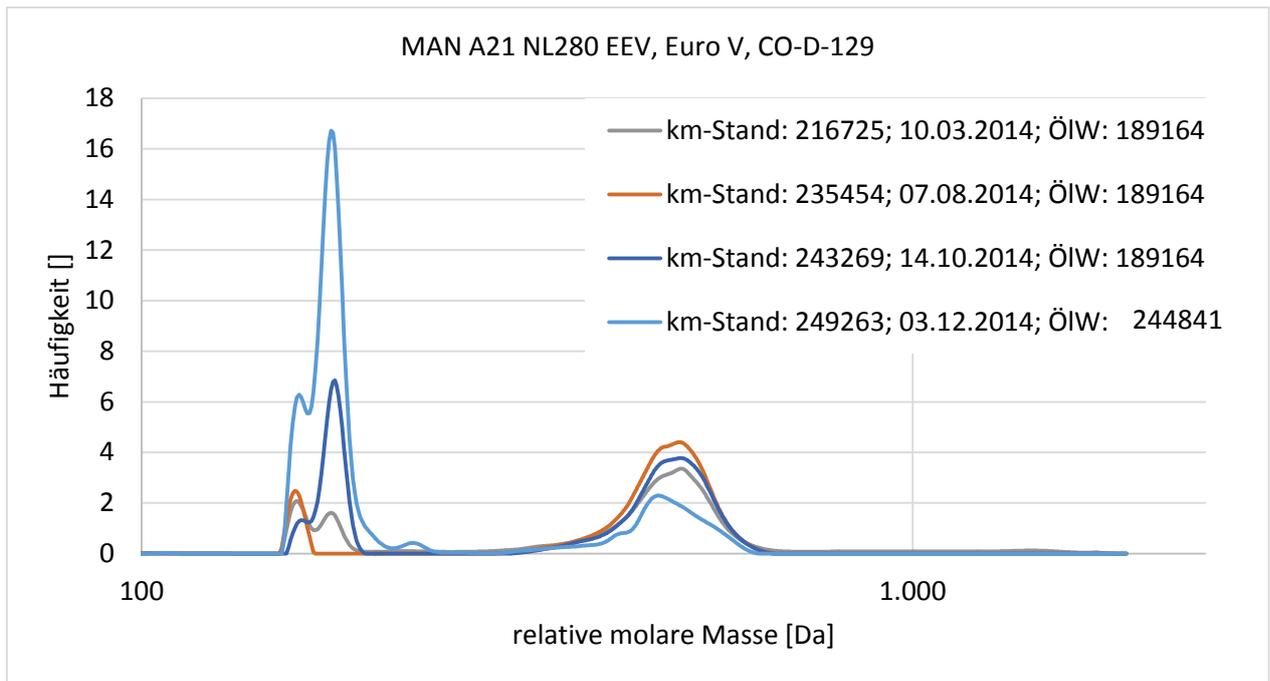


Abbildung 101: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A 21 NL280 EEV (Euro V) CO-D-129 mit *Diesel R33* betrieben

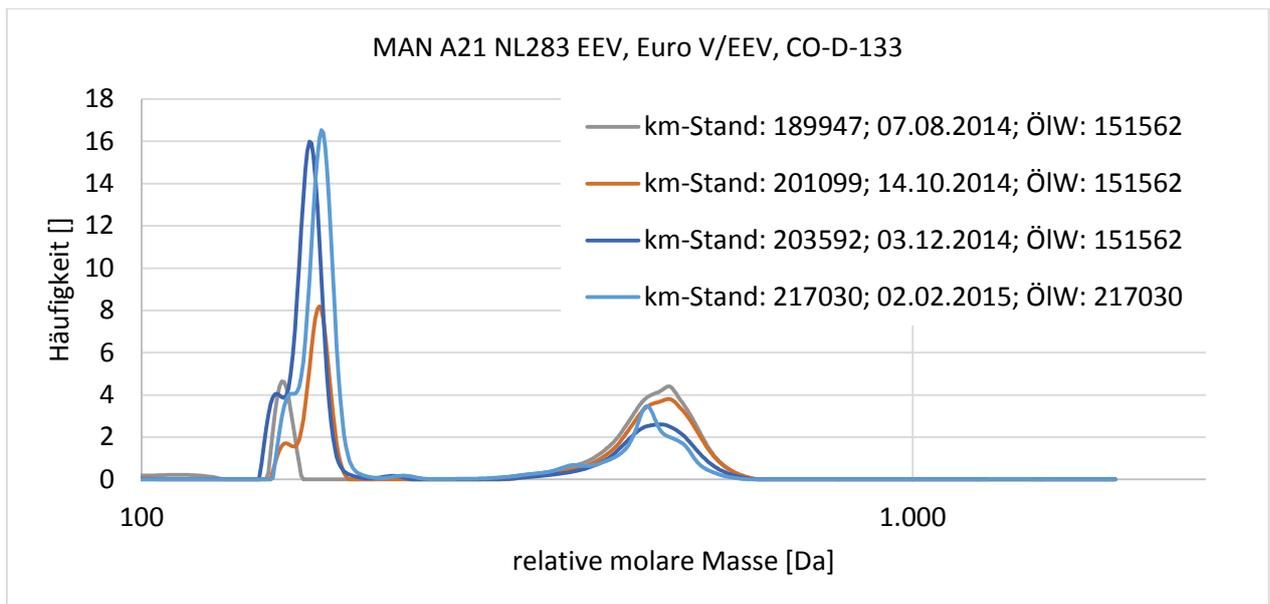


Abbildung 102: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 NL283 EEV (Euro V/EEV) CO-D-133 mit *Diesel R33* betrieben

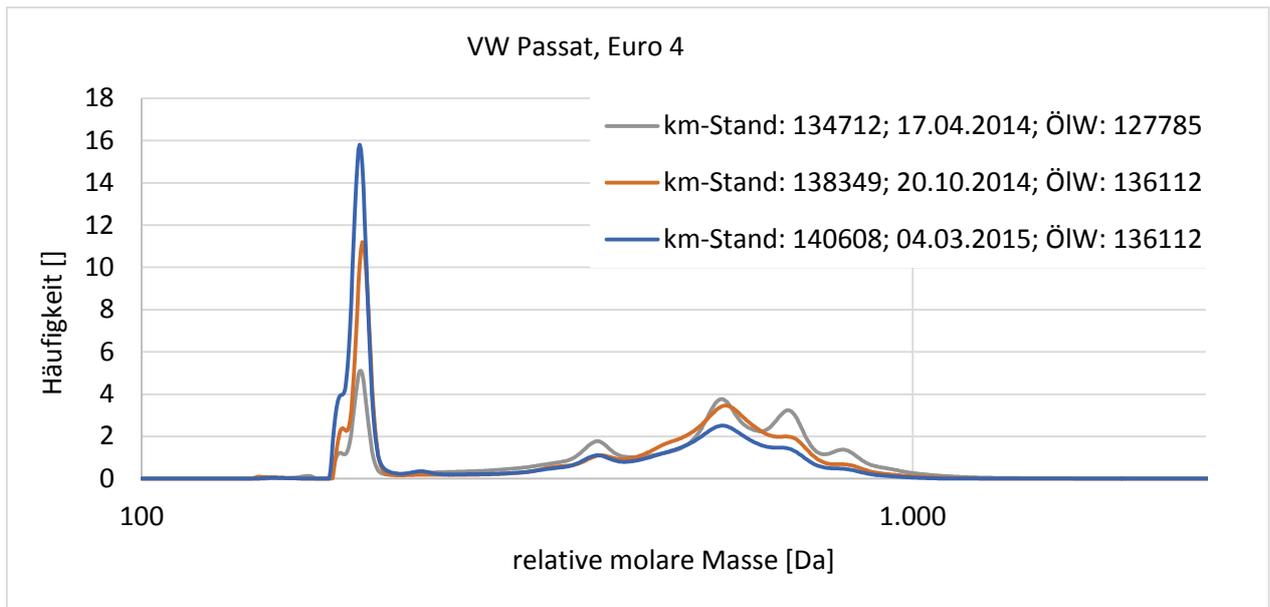


Abbildung 103: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

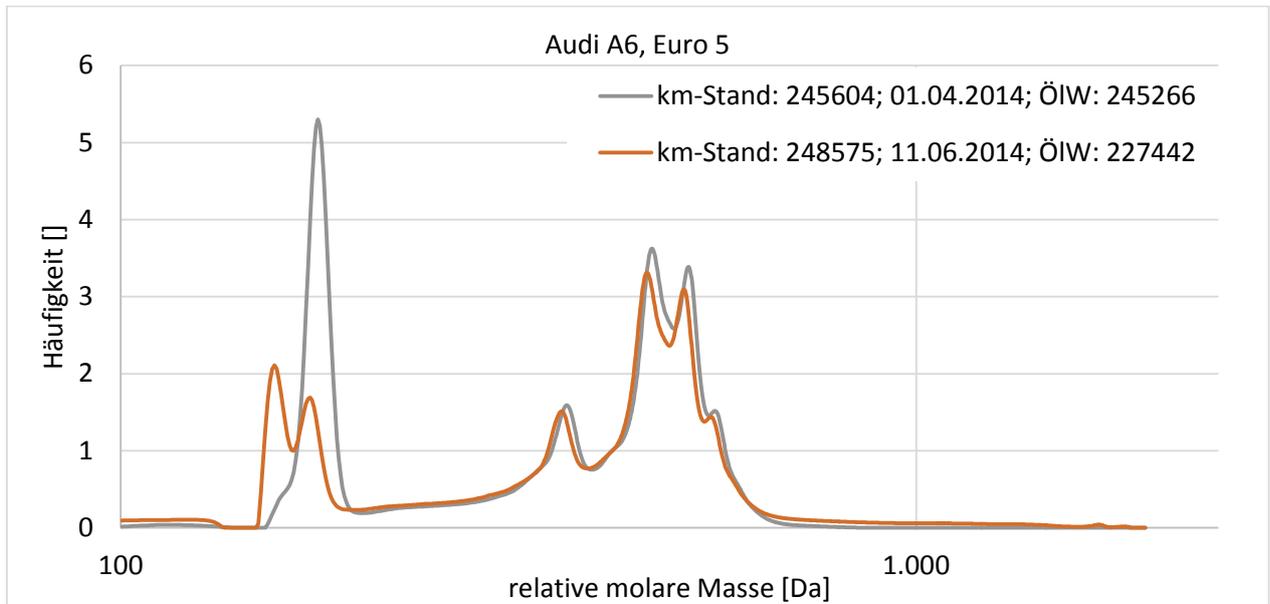


Abbildung 104: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Audi A6 (Euro 5) mit *Diesel R33* betrieben

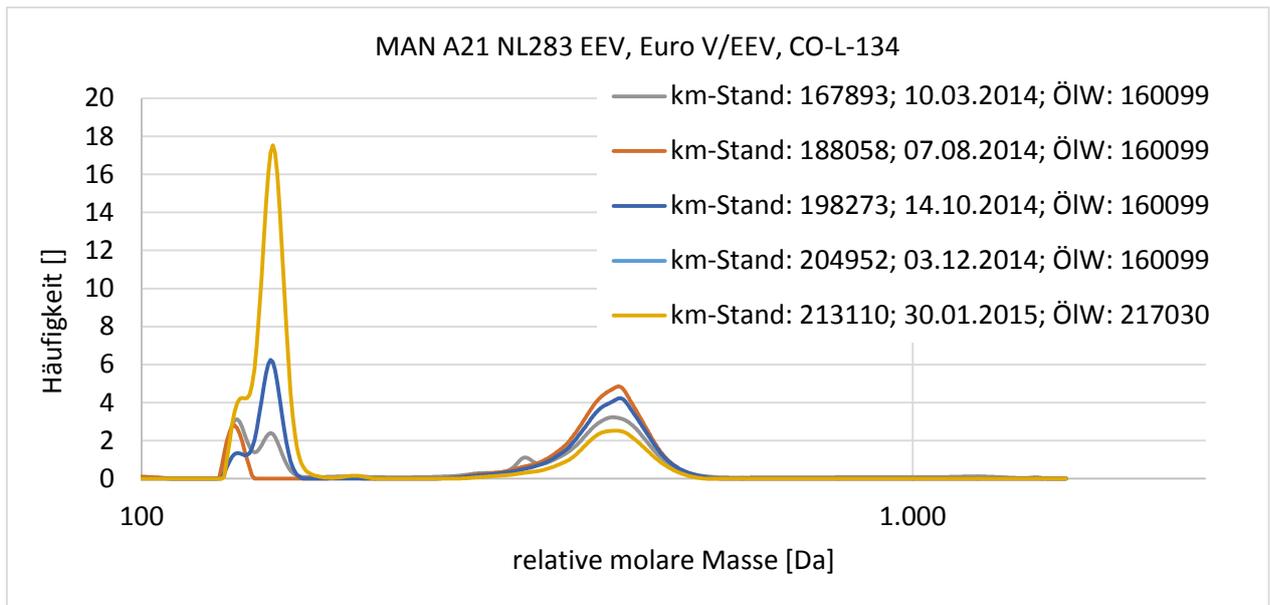


Abbildung 105: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 NL283 EEV (Euro V/EEV) CO-L-134 mit *Diesel R33* betrieben

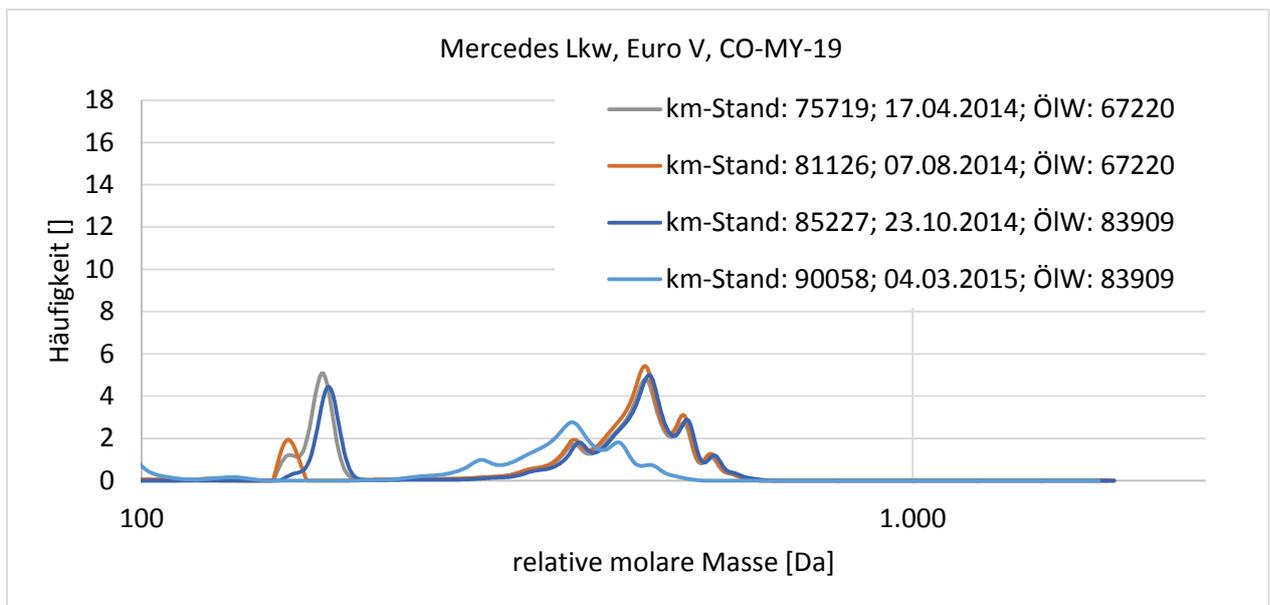


Abbildung 106: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-19 mit *Diesel R33* betrieben

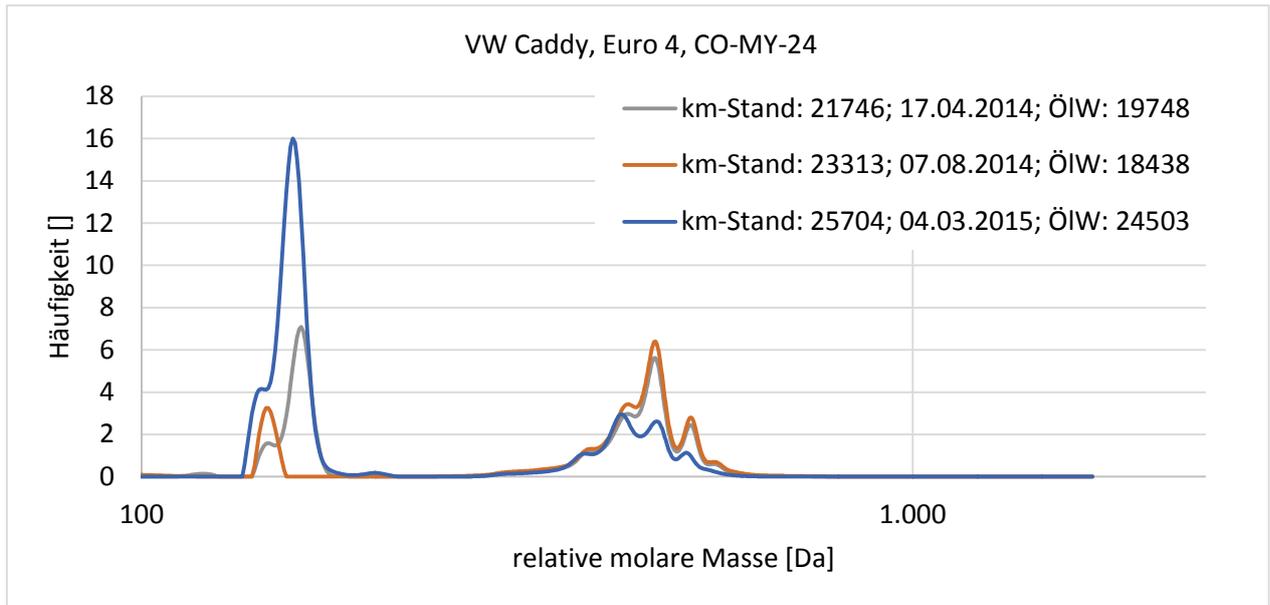


Abbildung 107: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy (Euro 4) CO-MY-24 mit *Diesel R33* betrieben

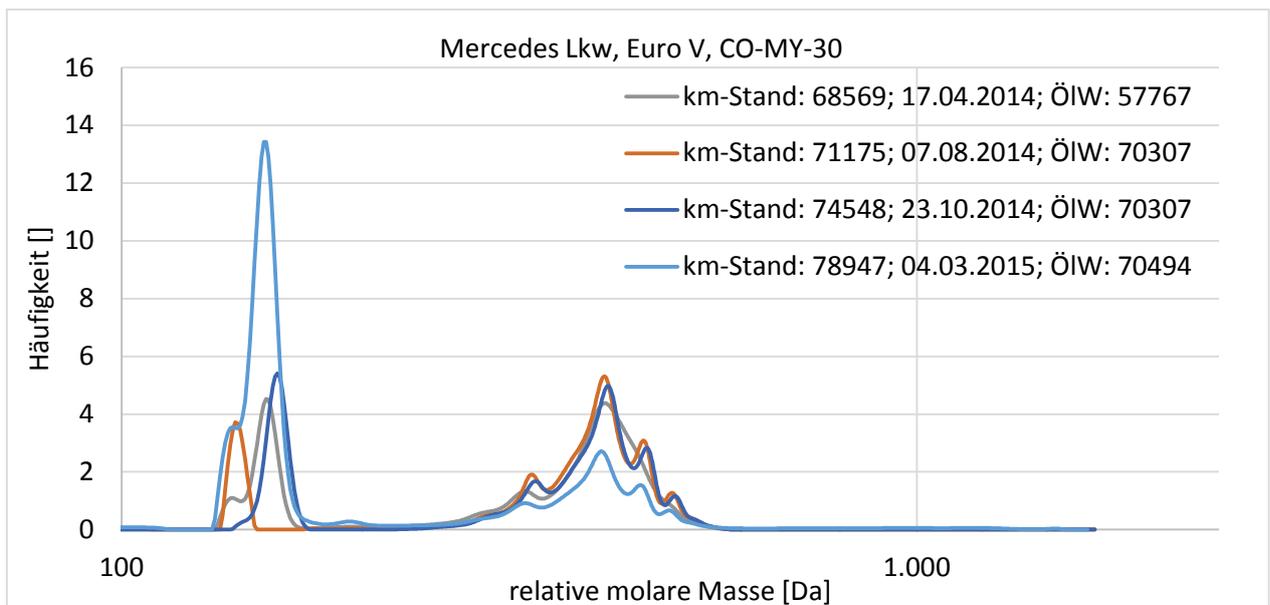


Abbildung 108: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-30 mit *Diesel R33* betrieben

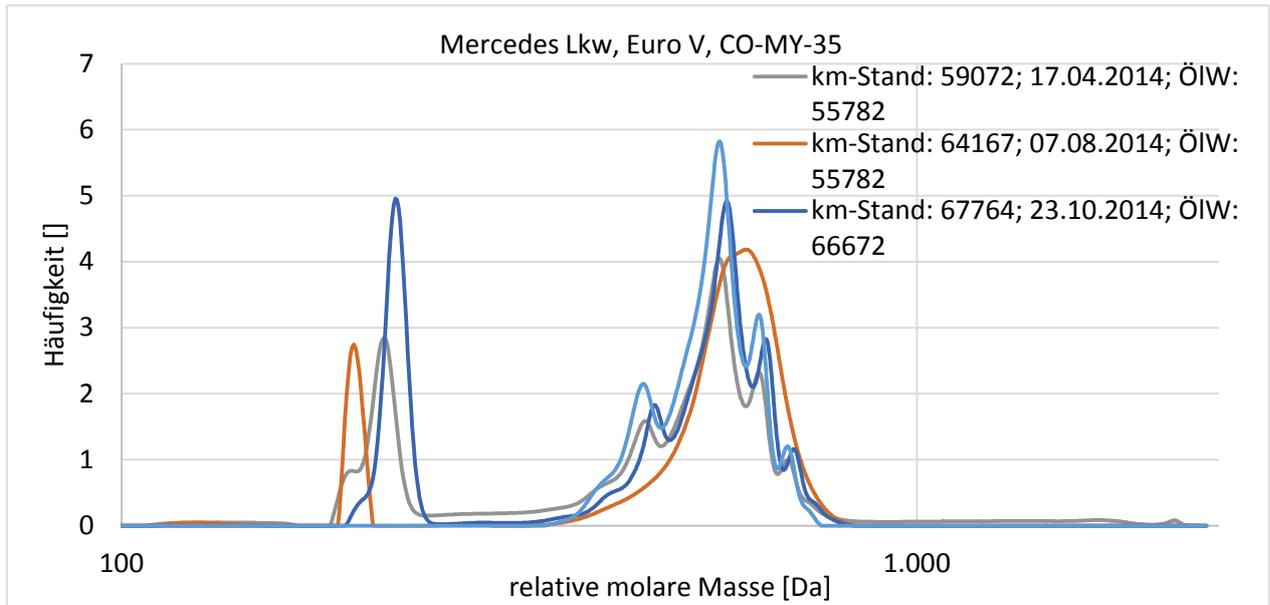


Abbildung 109: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-35 mit *Diesel R33* betrieben

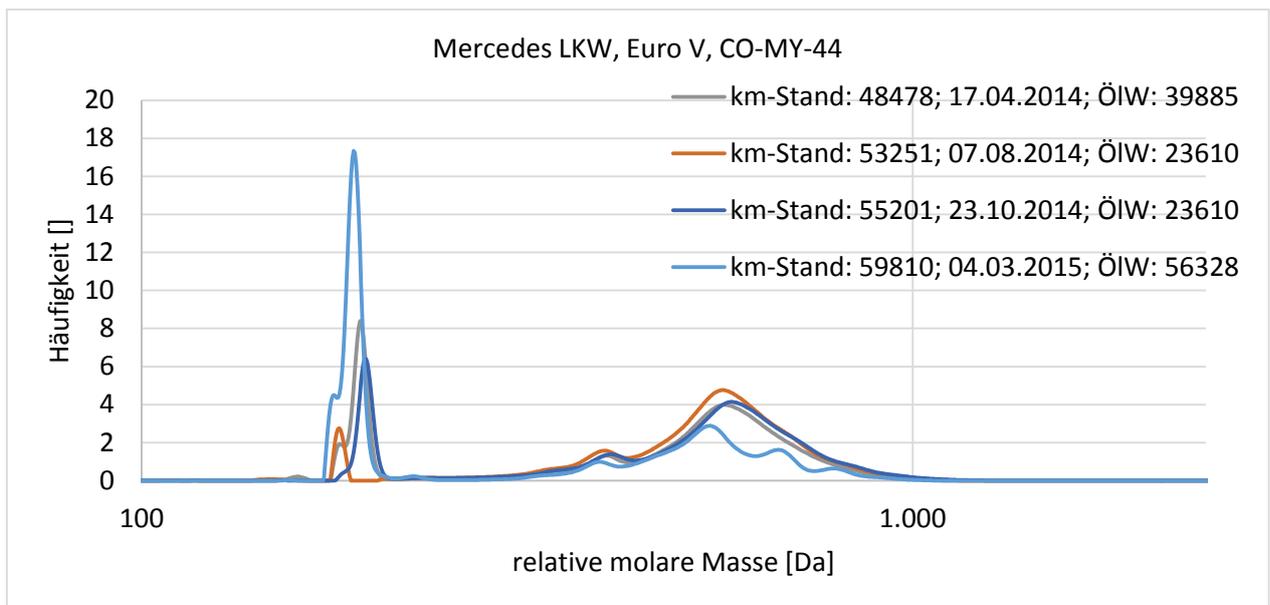


Abbildung 110: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-44 mit *Diesel R33* betrieben

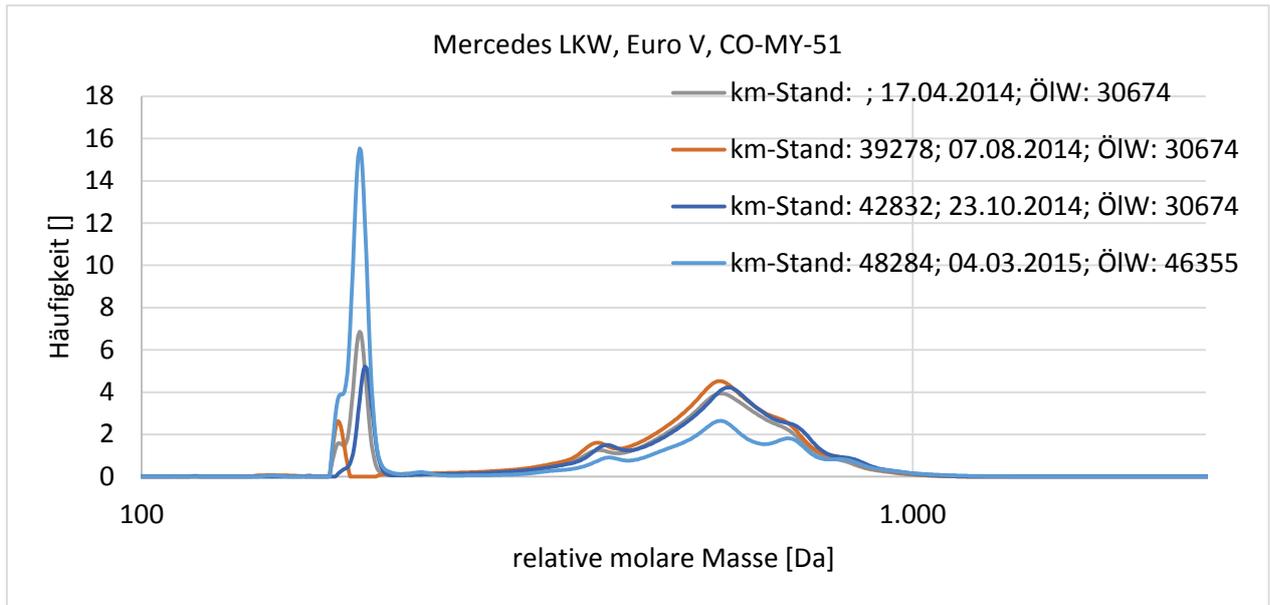


Abbildung 111: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-51 mit *Diesel R33* betrieben

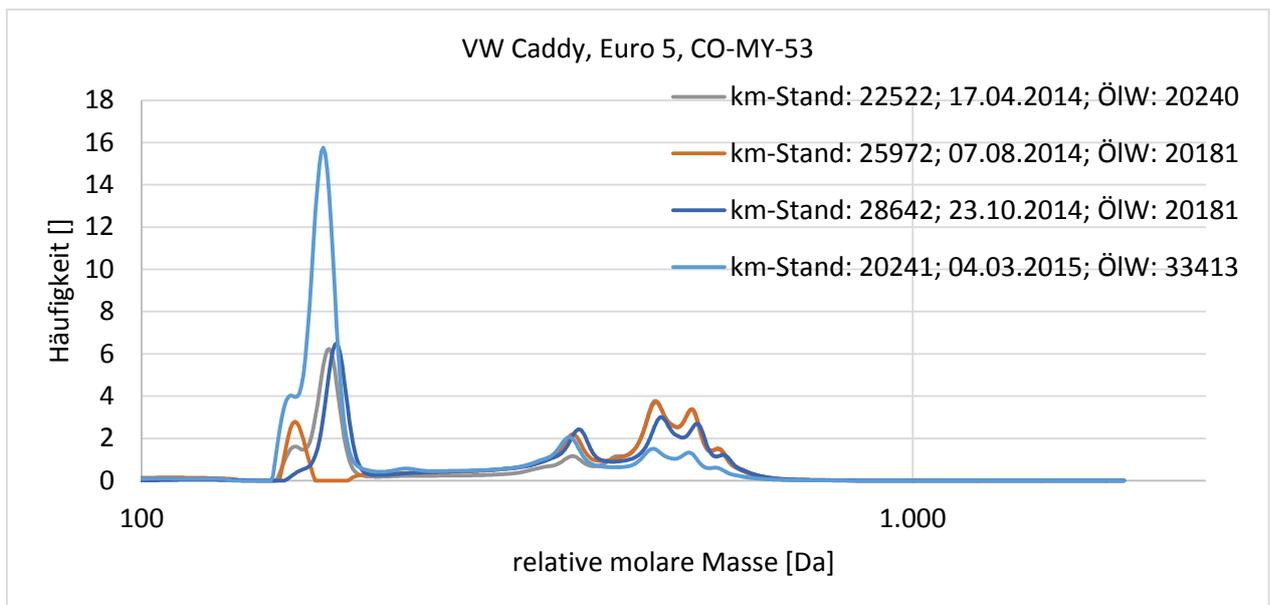


Abbildung 112: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-53 mit *Diesel R33* betrieben

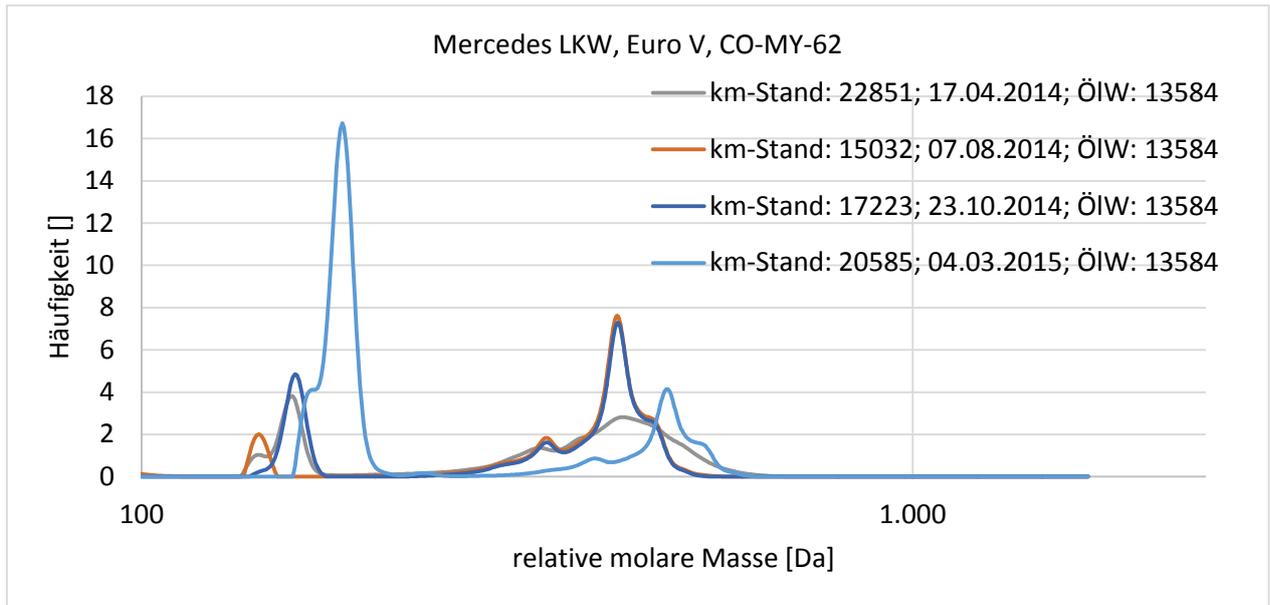


Abbildung 113: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Mercedes Lkw (Euro V) CO-MY-62 mit *Diesel R33* betrieben

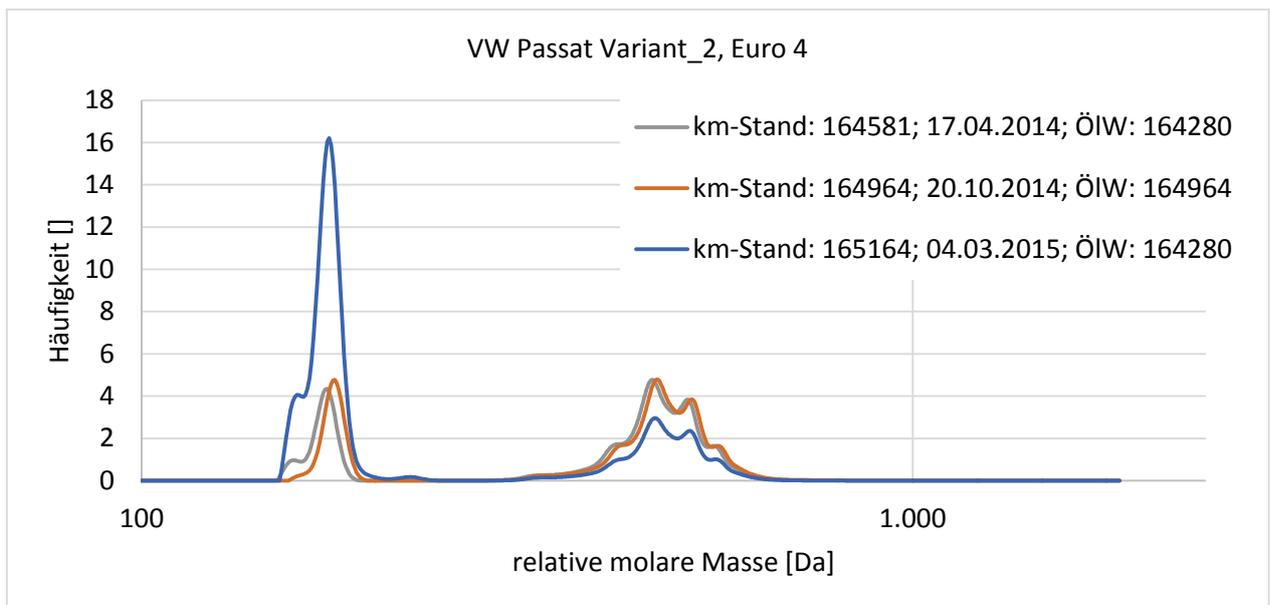


Abbildung 114: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat Variant_2 (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

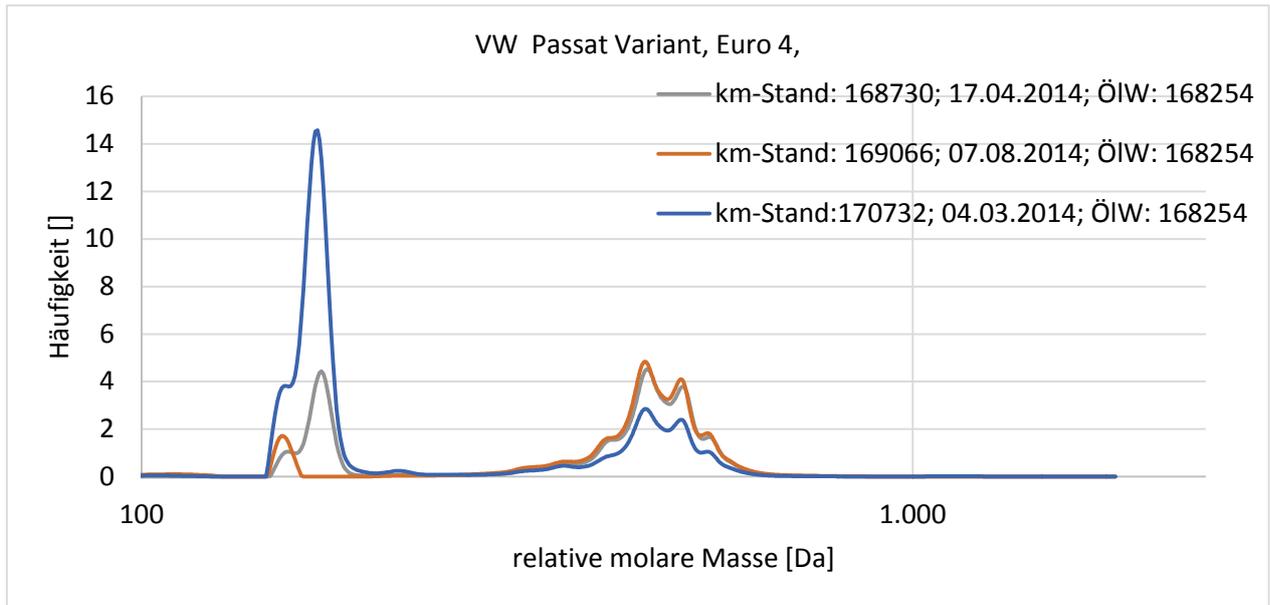


Abbildung 115: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat Variant_1 (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

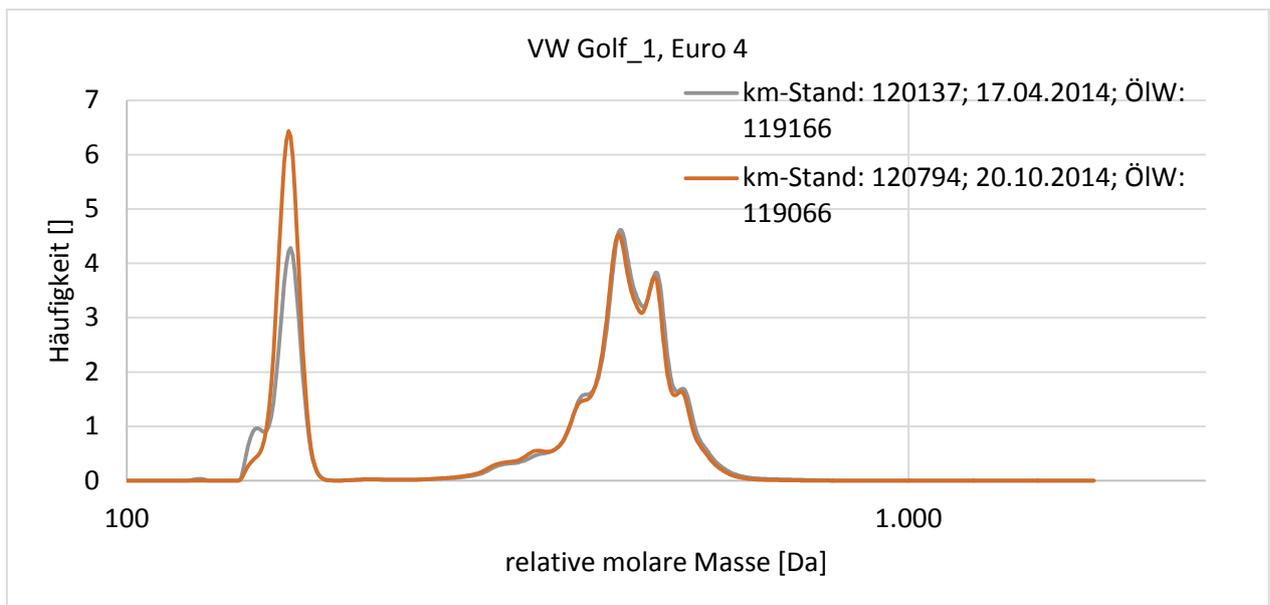


Abbildung 116: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf_1 (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

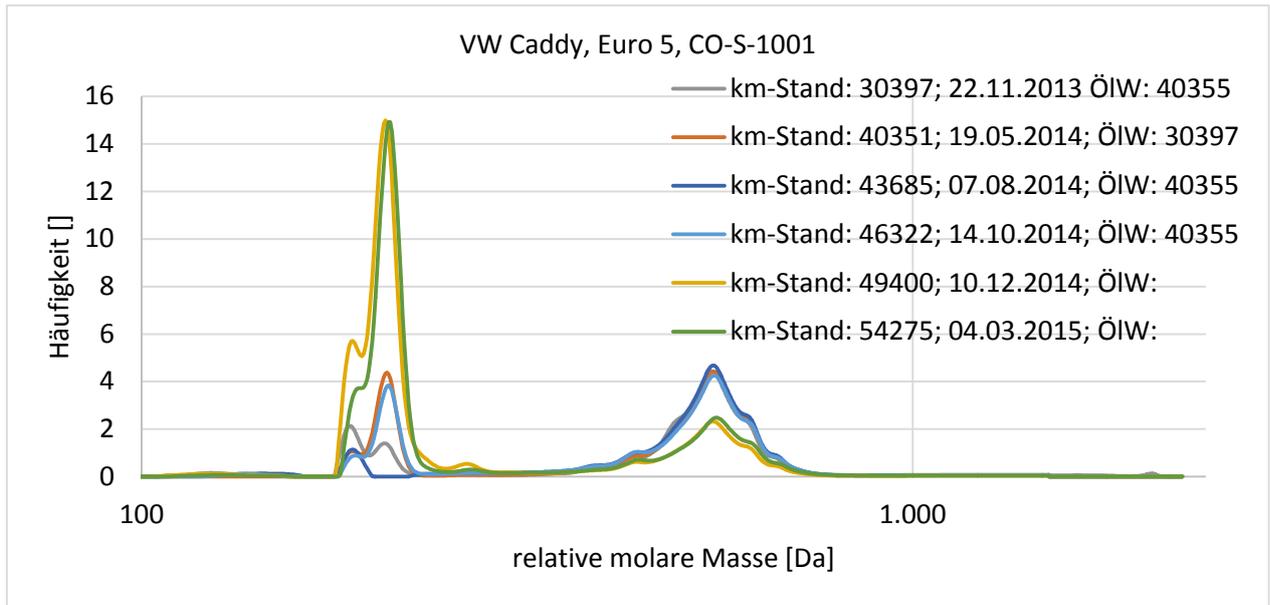


Abbildung 117: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy (Euro 5) CO-S-1001 mit Dieselkraftstoff betrieben

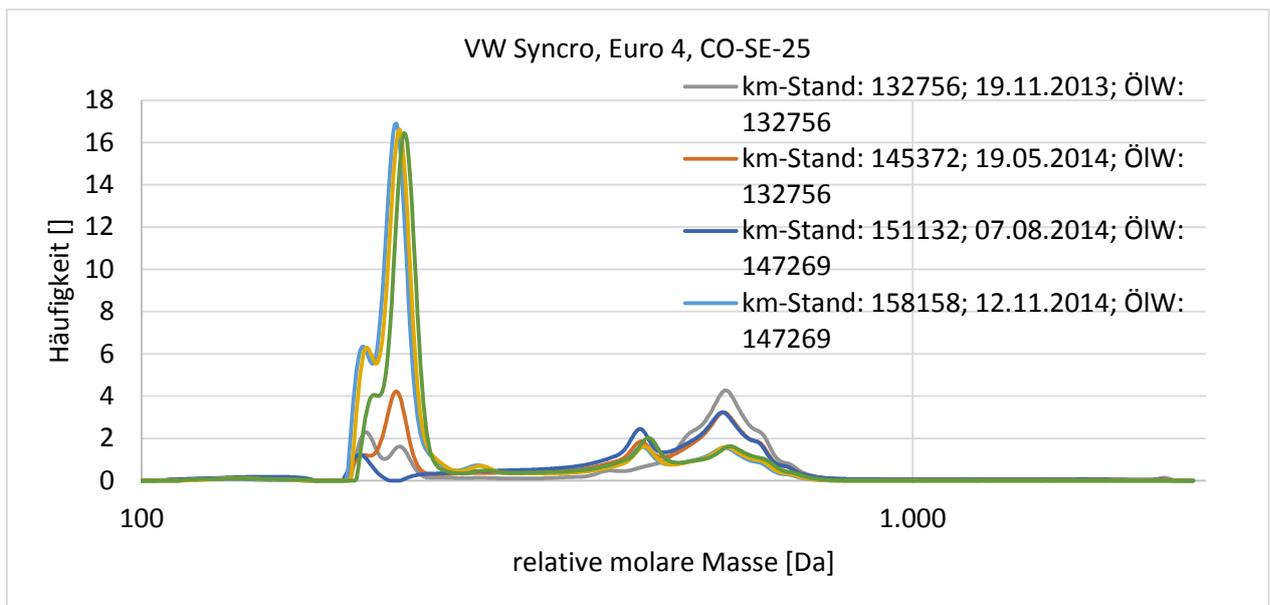


Abbildung 118: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Syncro (Euro 4) CO-SE-25 mit Diesel R33 betrieben

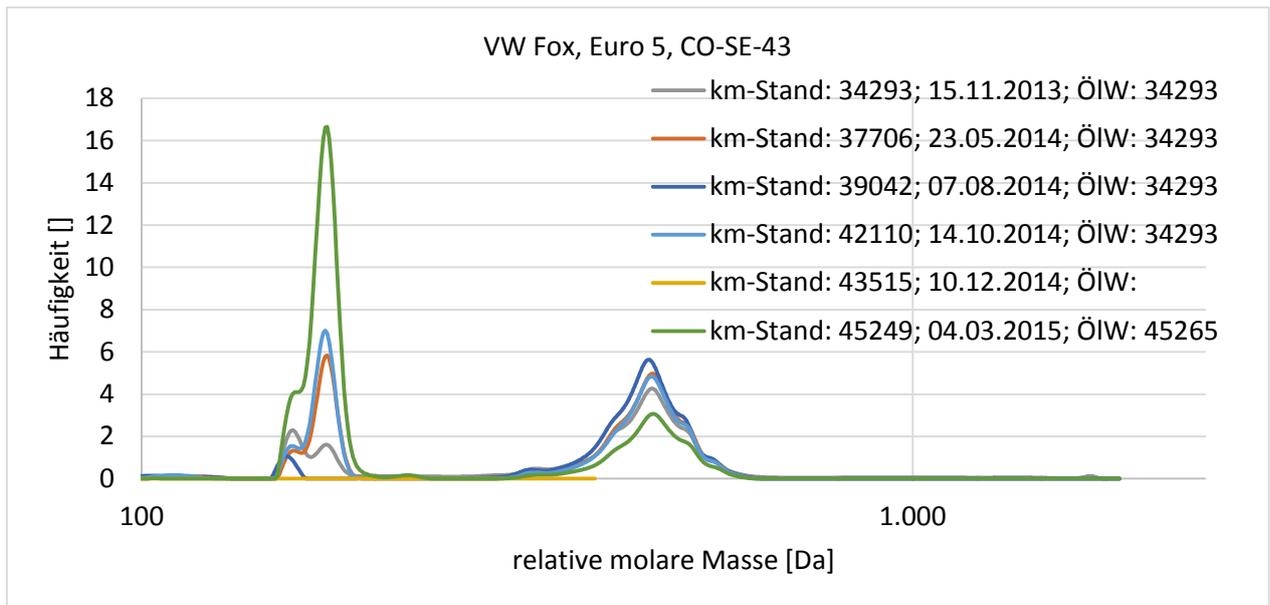


Abbildung 119: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Fox (Euro 5) CO-SE-43 mit *Diesel R33* betrieben

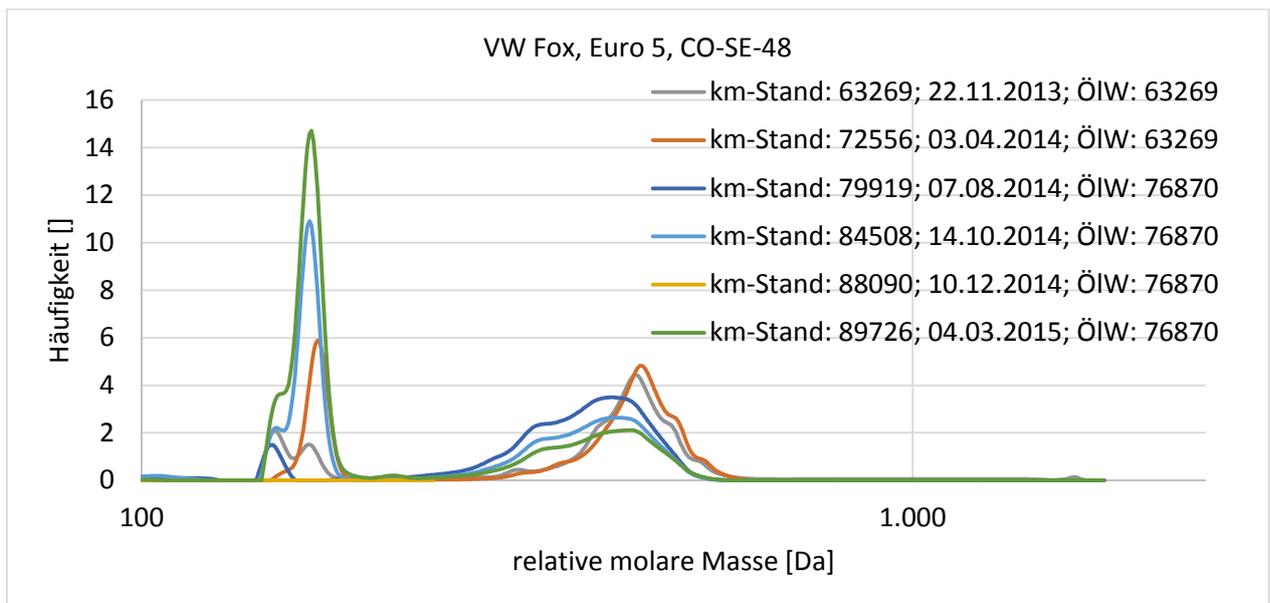


Abbildung 120: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Fox (Euro 5) CO-SE-48 mit *Dieselmotoren* betrieben

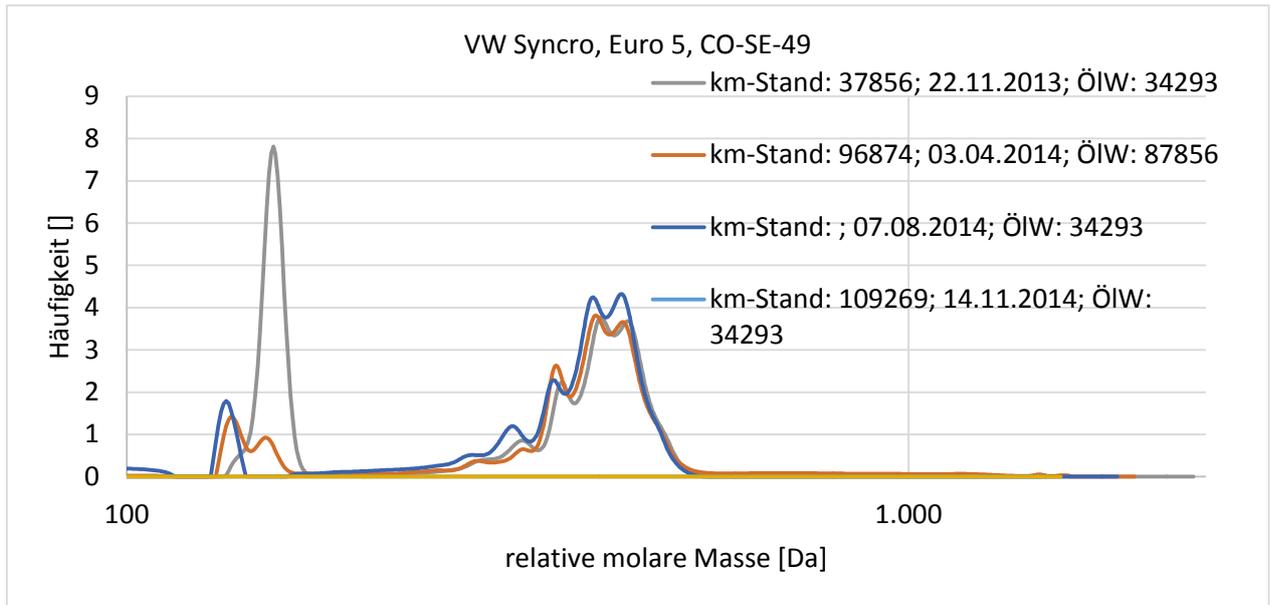


Abbildung 121: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Syncro (Euro 5) CO-SE-49 mit Dieselkraftstoff betrieben

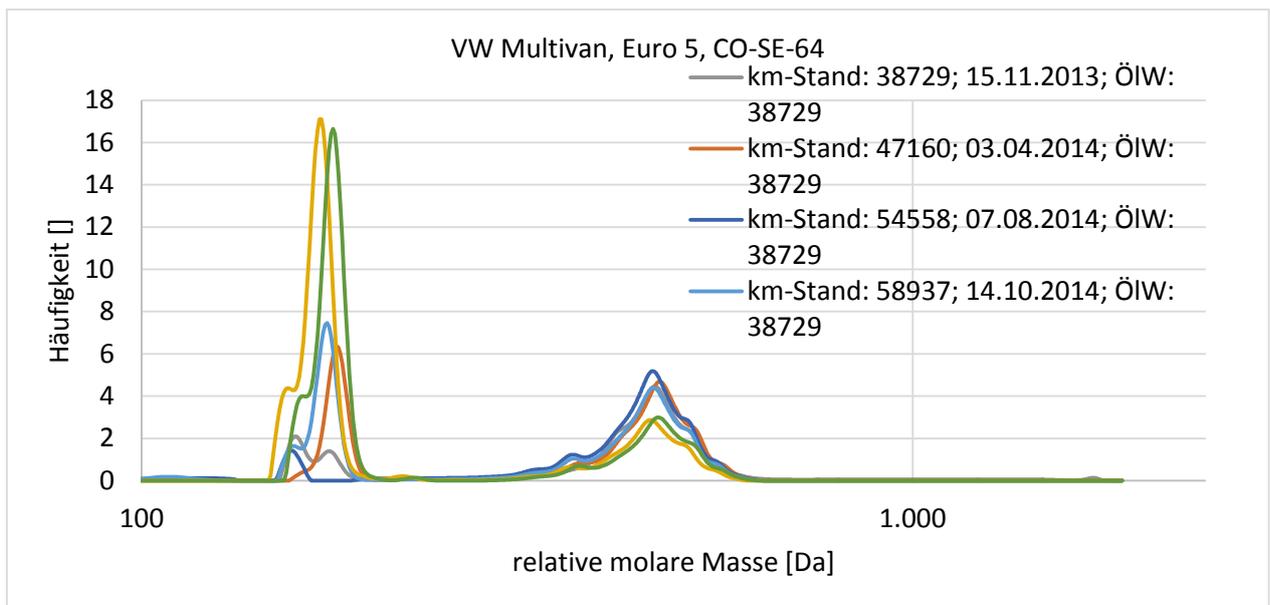


Abbildung 122: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-64 mit Diesel R33 betrieben

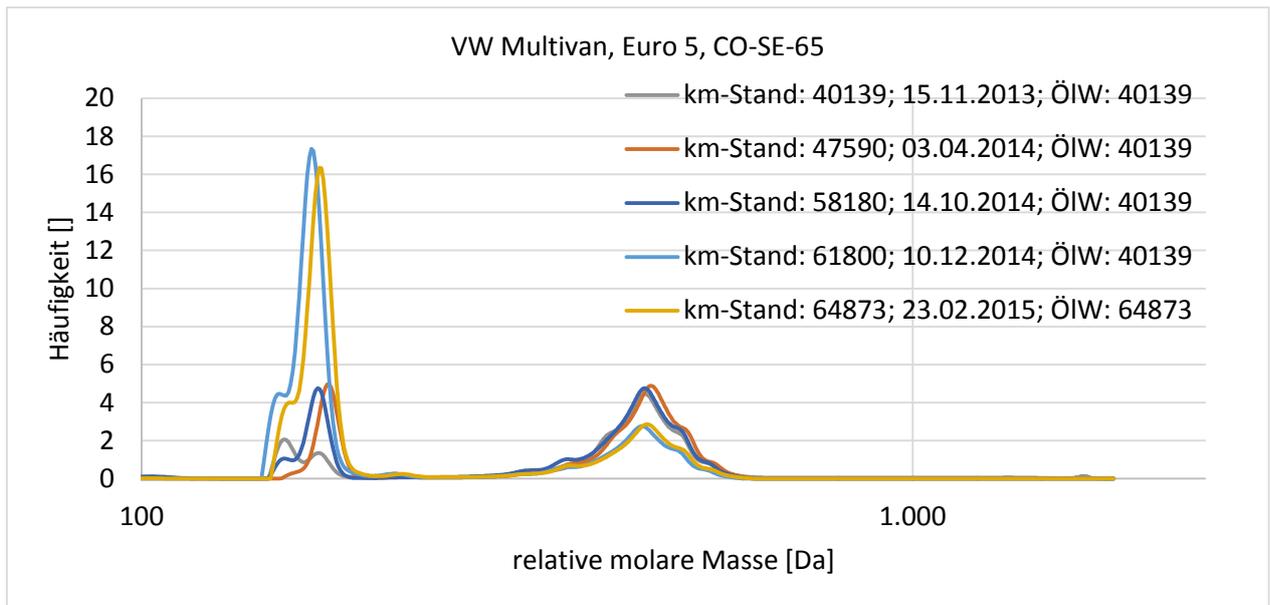


Abbildung 123: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Multivan (Euro 5) CO-SE-65 mit Dieselkraftstoff betrieben

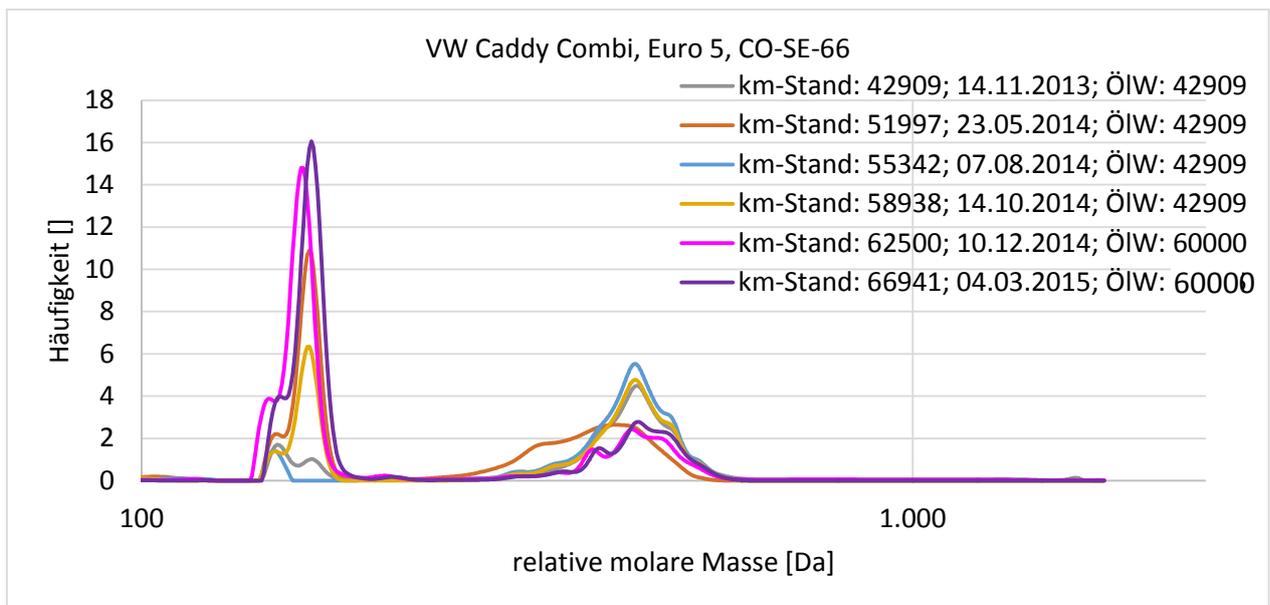


Abbildung 124: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Caddy Combi (Euro 5) CO-SE-66 mit Diesel R33 betrieben

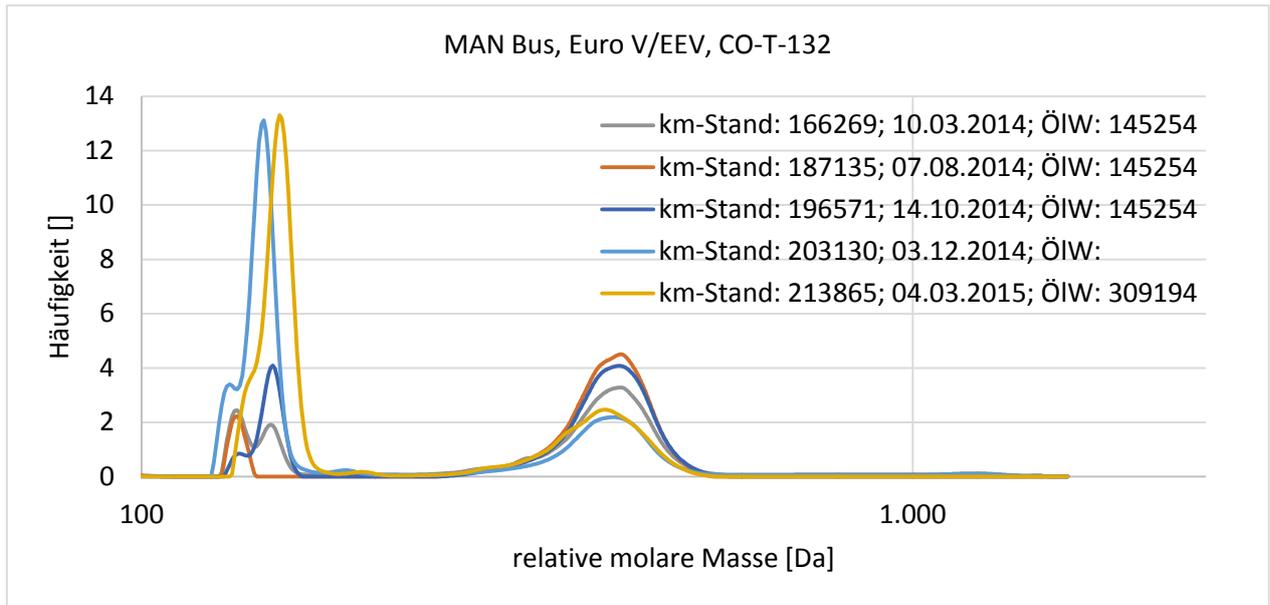


Abbildung 125: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-T-132 mit Diesel R33 betrieben

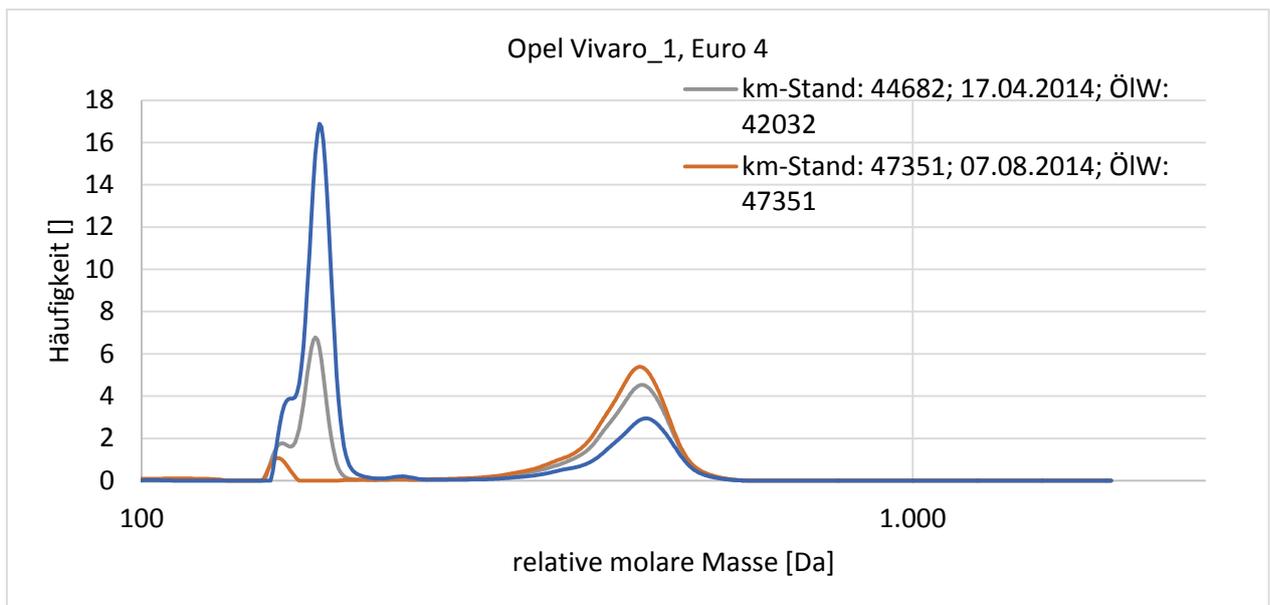


Abbildung 126: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Opel Vivaro_1 (Euro 4) mit Diesel R33 betrieben

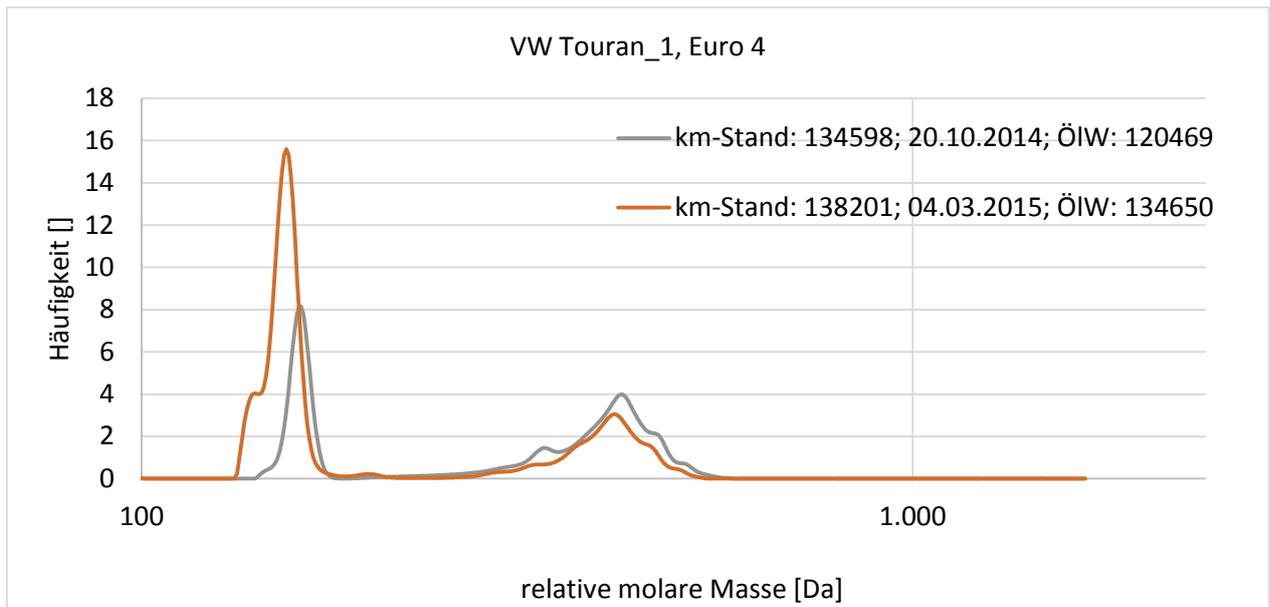


Abbildung 127: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Touran_1 (Euro 4) mit *Diesel R33* betrieben

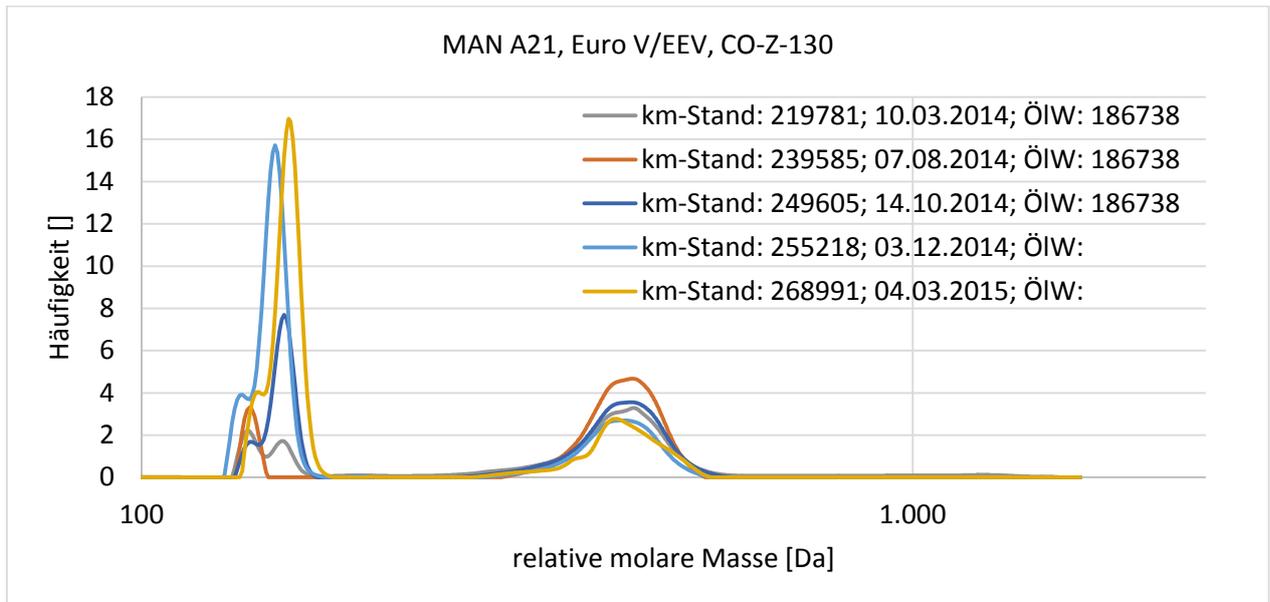


Abbildung 128: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-Z-130 mit *Diesel R33* betrieben

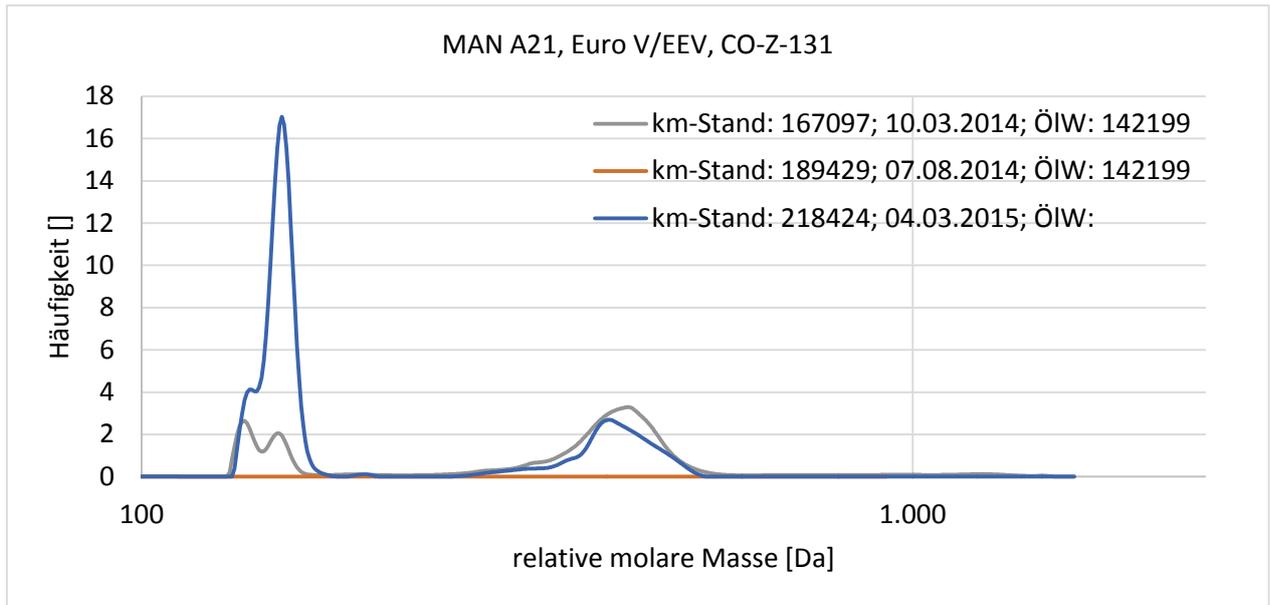


Abbildung 129: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von MAN A21 (Euro V/EEV) CO-Z-131 mit *Diesel R33* betrieben

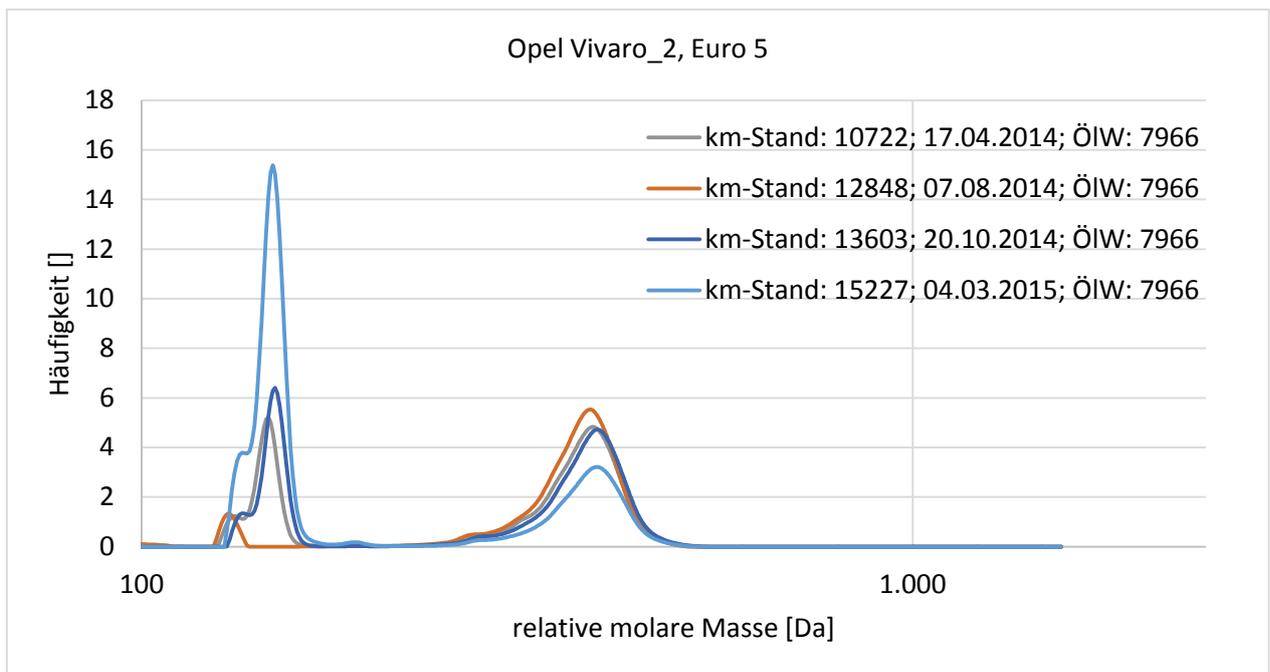


Abbildung 130: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von Opel Vivaro_2 (Euro 5) mit *Diesel R33* betrieben

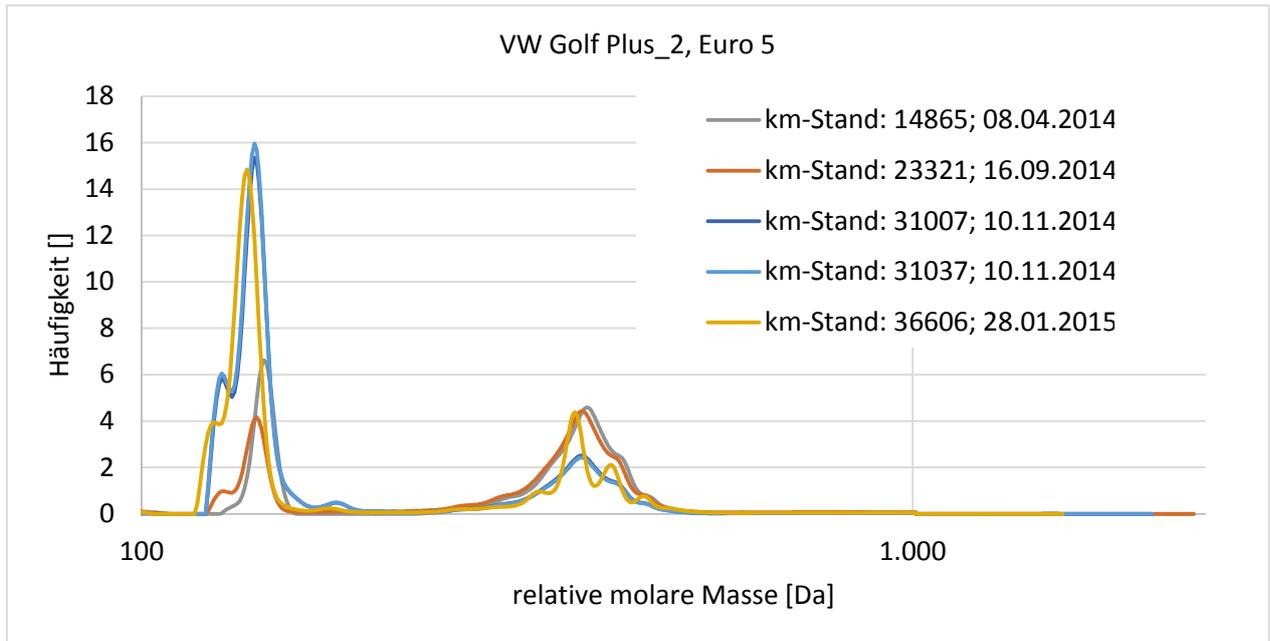


Abbildung 131: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Golf Plus (Euro 5) WOB-VB-120 mit *Diesel R33* betrieben

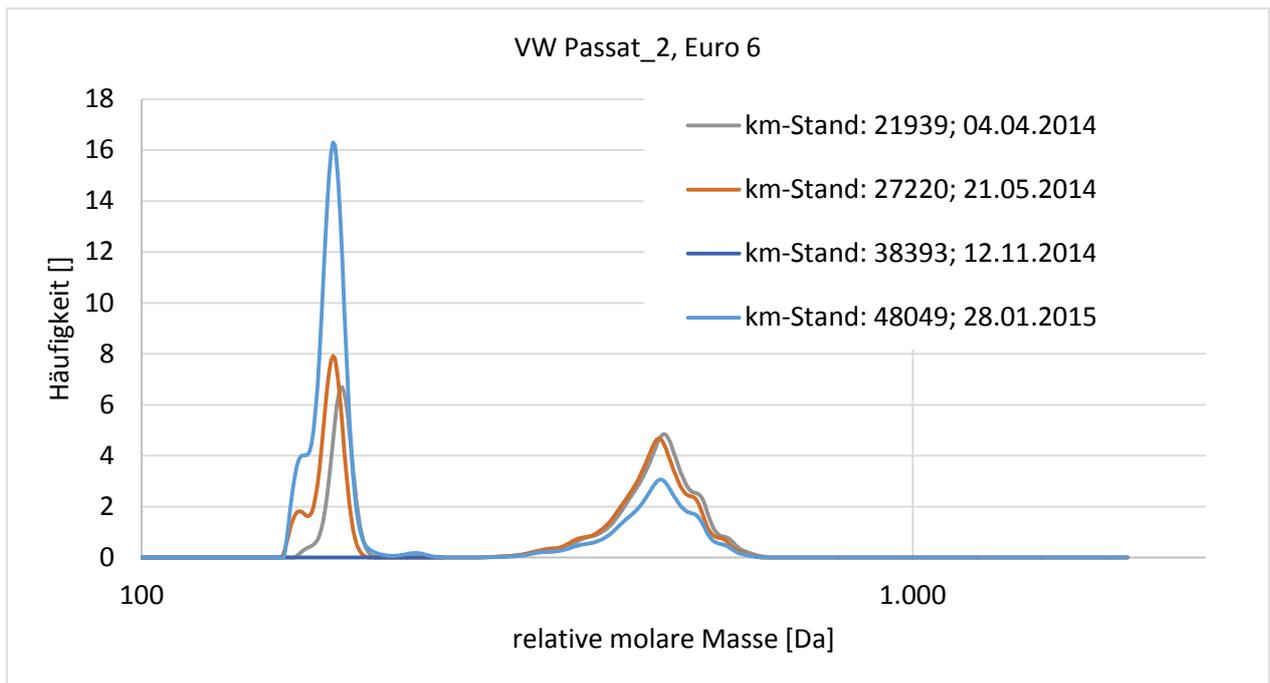


Abbildung 132: Ablagerungsuntersuchung in Motoröl mittels GPC von VW Passat (Euro 6) mit *Diesel R33*-Alge betrieben

F. Motorölanalysen

F.1. Analysen des Kraftstoffgehaltes im Motoröl

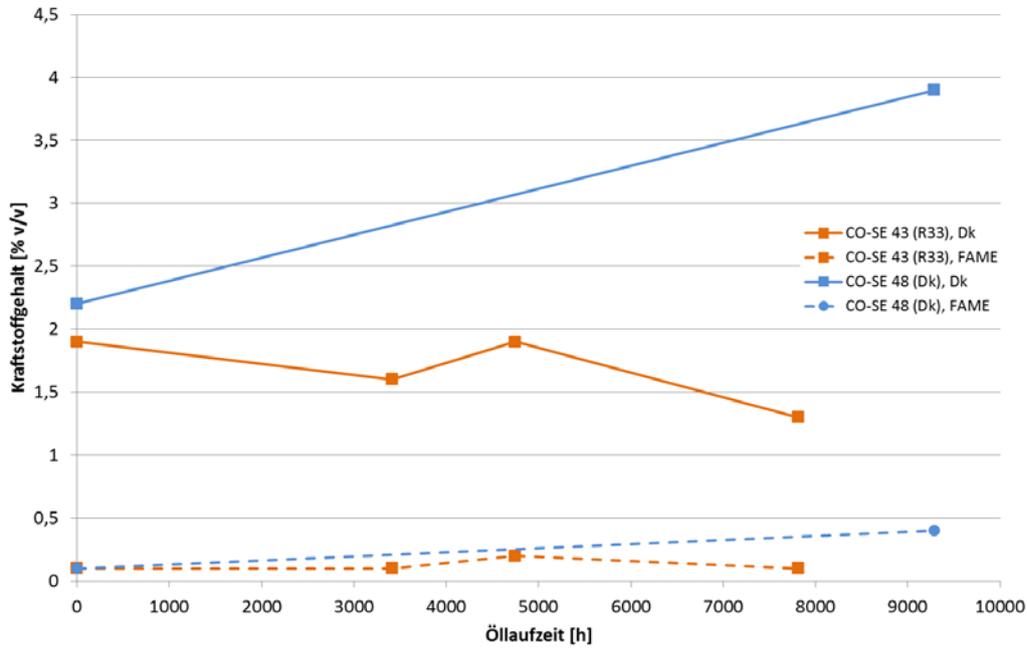


Abbildung 133: Verlauf des Kraftstoffgehaltes im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und *Diesel R33* (CO-SE 43)

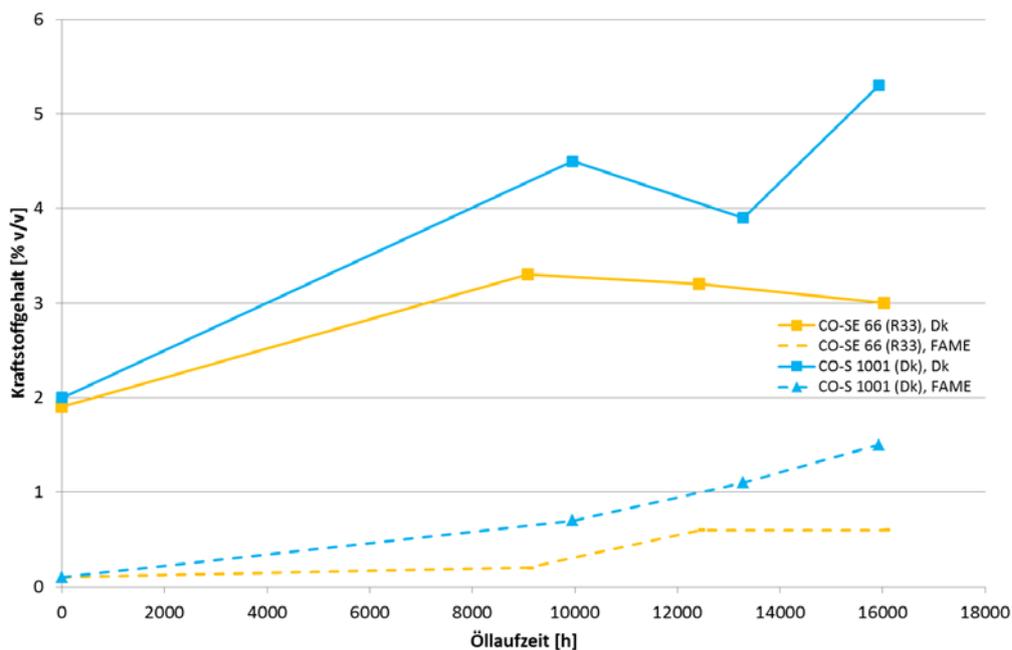


Abbildung 134: Verlauf des Kraftstoffgehaltes im Motoröl bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und *Diesel R33* (CO-SE 66)

F.2. Analysen der Basen- und Säurezahl des Motoröls

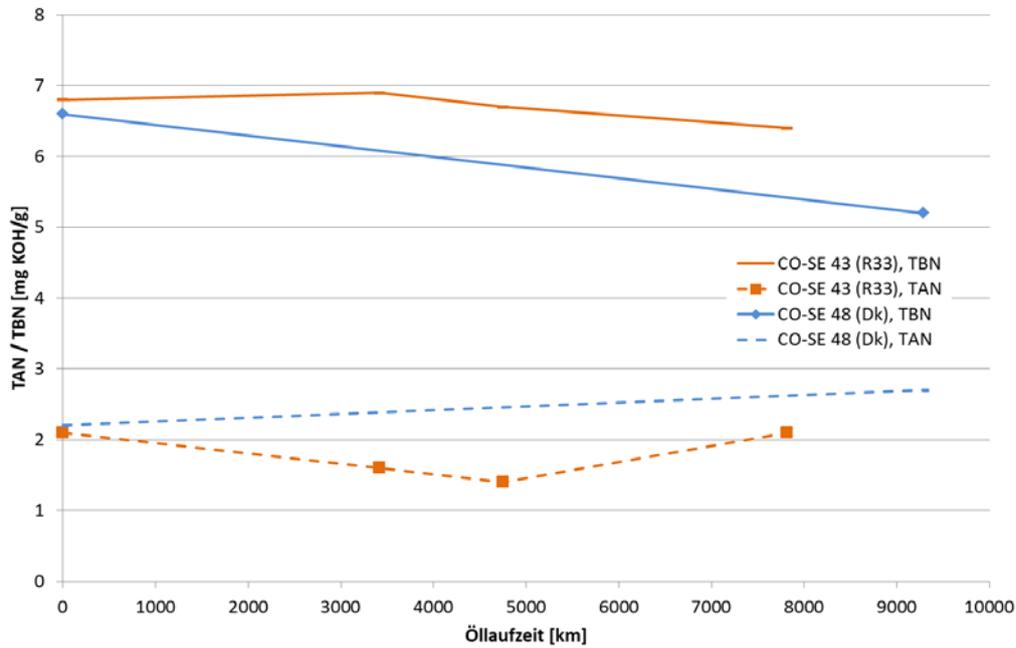


Abbildung 135: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und Diesel R33 (CO-SE 43)

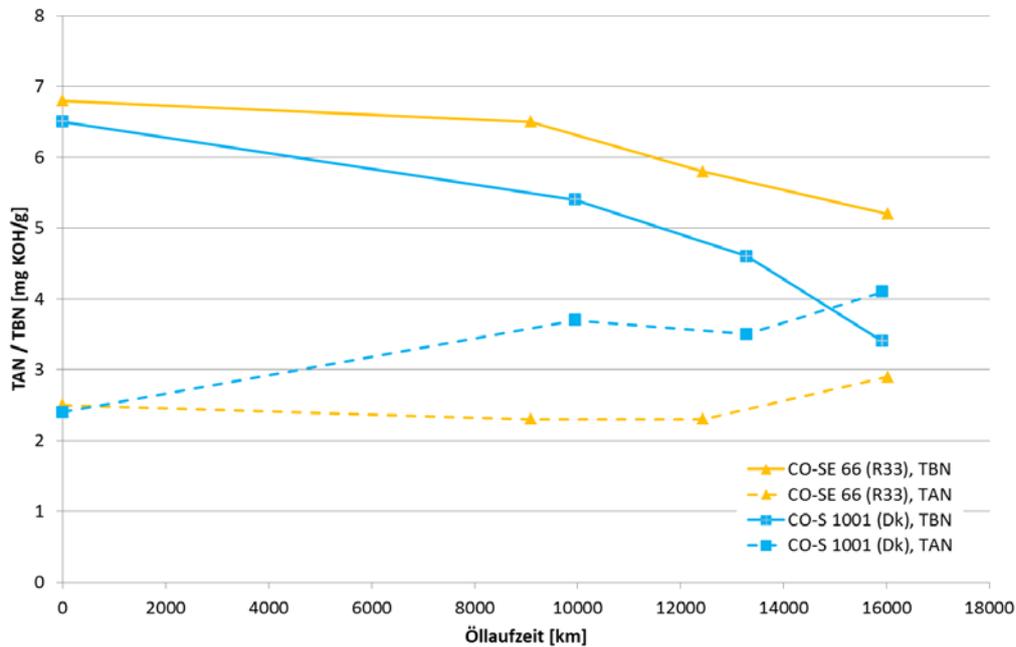


Abbildung 136: Verlauf der Basen- und Säurezahl des Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und Diesel R33 (CO-SE 66)

F.3. Analysen des Rußgehaltes im Motoröl

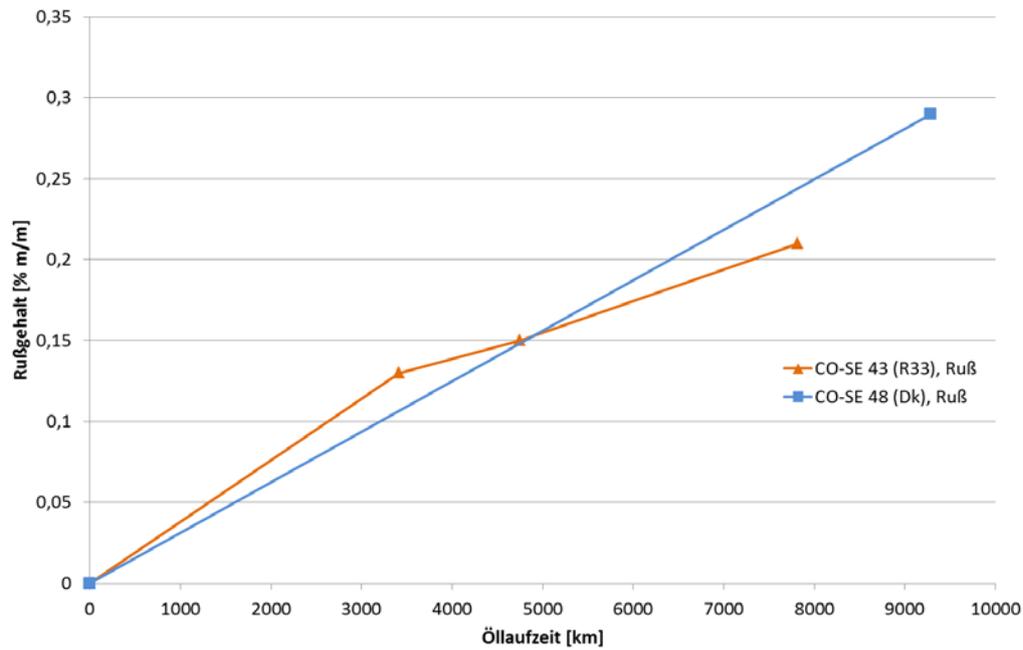


Abbildung 137: Verlauf des Rußgehaltes im Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und *Diesel R33* (CO-SE 48)

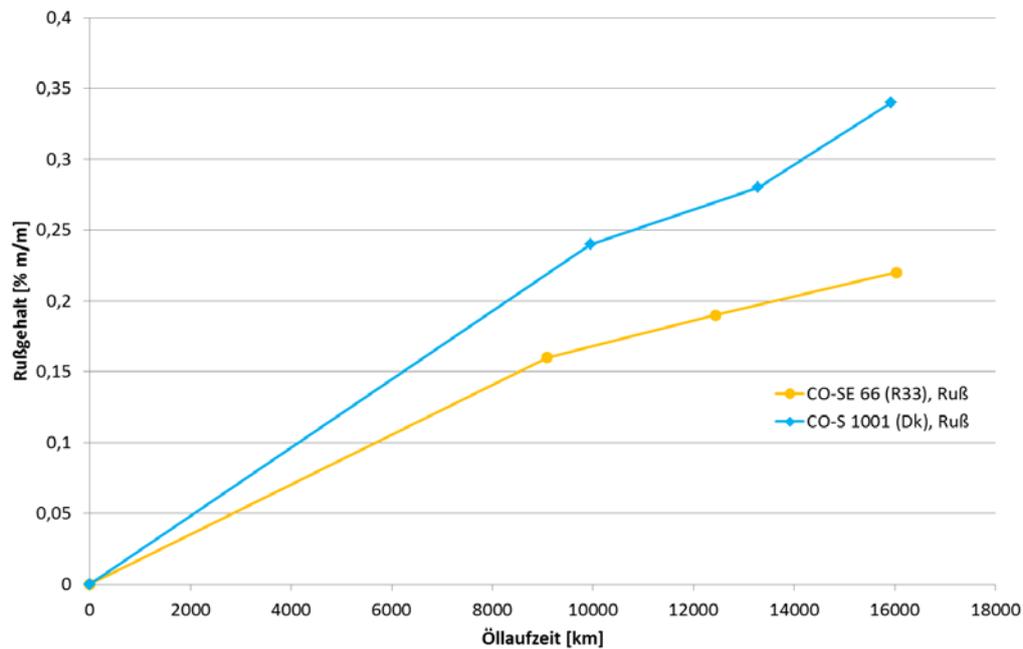


Abbildung 138: Verlauf des Rußgehaltes im Motoröl bei der Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-S 1001) und *Diesel R33* (CO-SE 66)

F.4. Analyse des Additivgehaltes

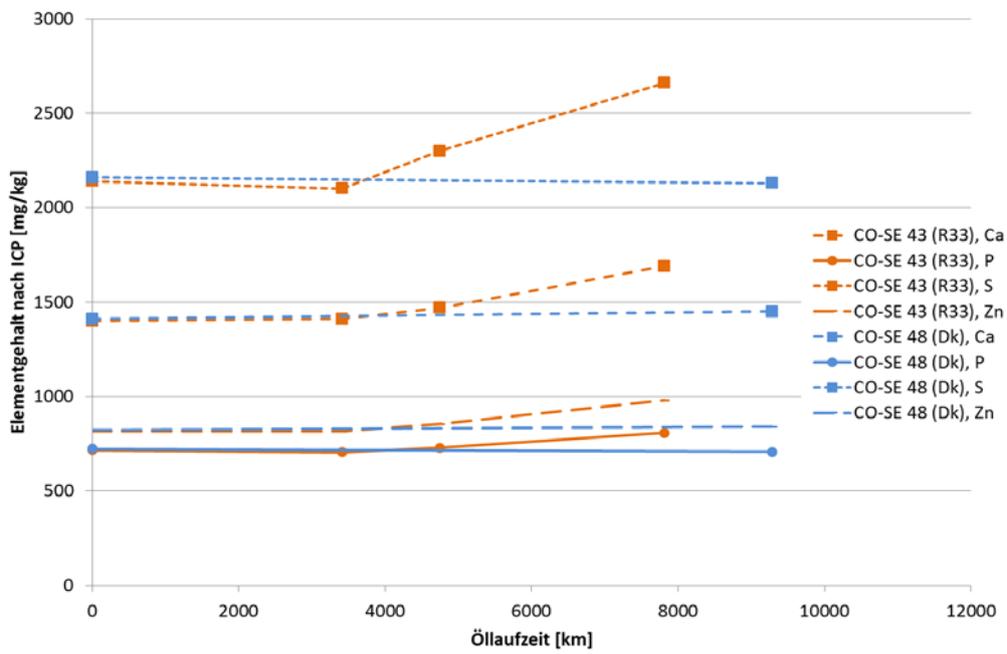


Abbildung 139: Verlauf der Additivelemente des Motoröls bei Verwendung von Dieselkraftstoff (CO-SE 48) und Diesel R33 (CO-SE 43)

G. Abgaskomponenten

G.1. Limitierte Abgaskomponenten

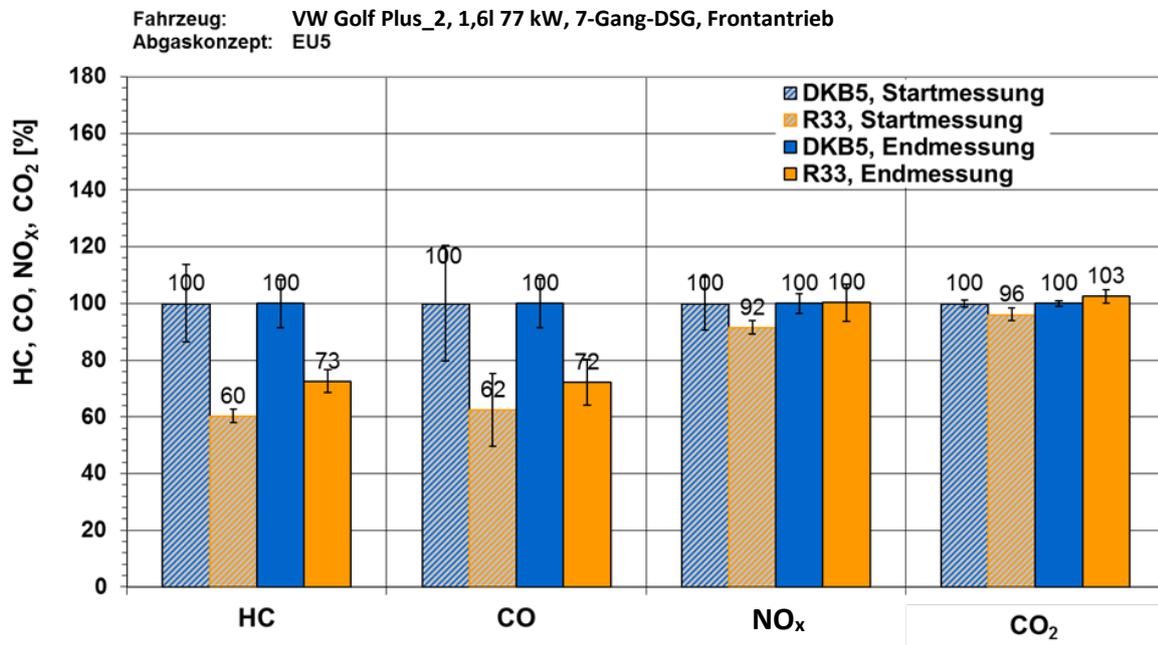


Abbildung 140: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 5-Pkw im Betrieb mit DKB5 und Diesel R33 von der Eingangs- und Ausgangsmessung (Golf Plus_2)

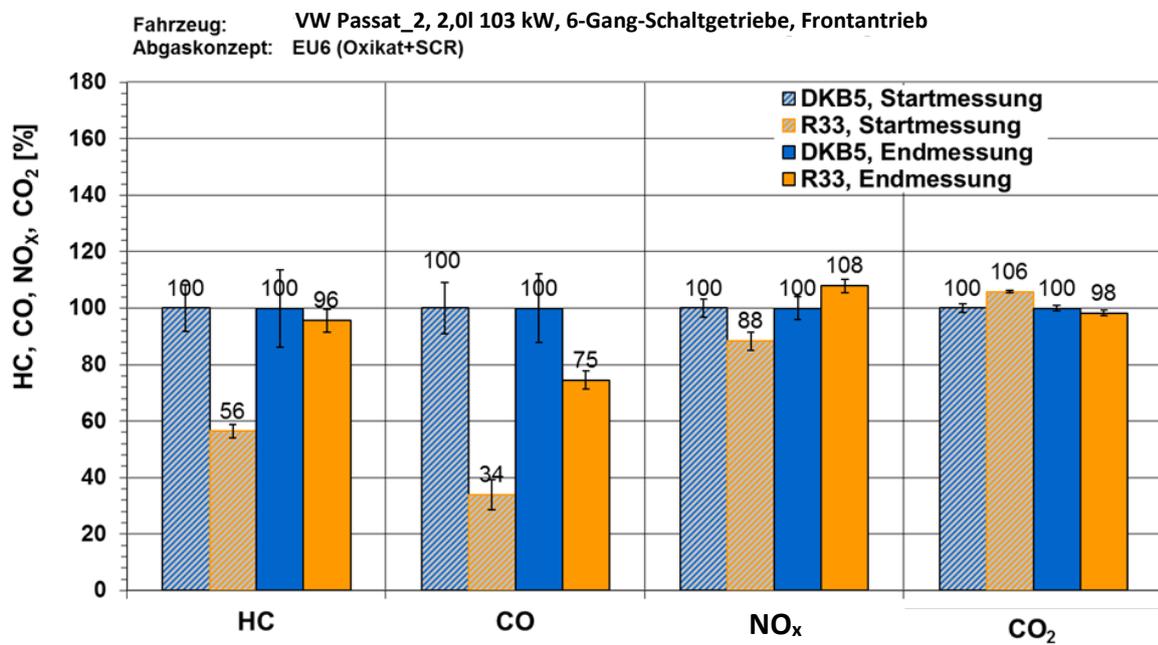


Abbildung 141: Relativer Vergleich der limitierten Abgaskomponenten eines Euro 6-Pkw im Betrieb mit DKB5 und Diesel R33 von der Eingangs- und Ausgangsmessung (Passat_2)

G.2. Nicht limitierte Abgaskomponenten

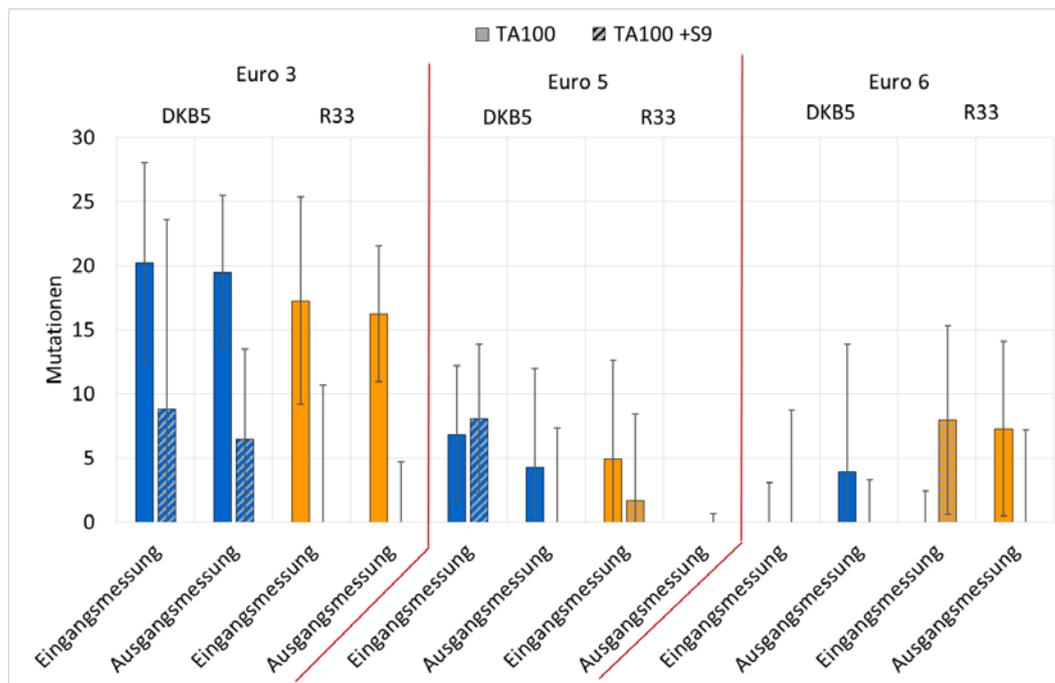


Abbildung 142: Mutagenität der Partikelextrakte nach Verbrennung von *Diesel R33* und herkömmlichem *DKB5* in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA100

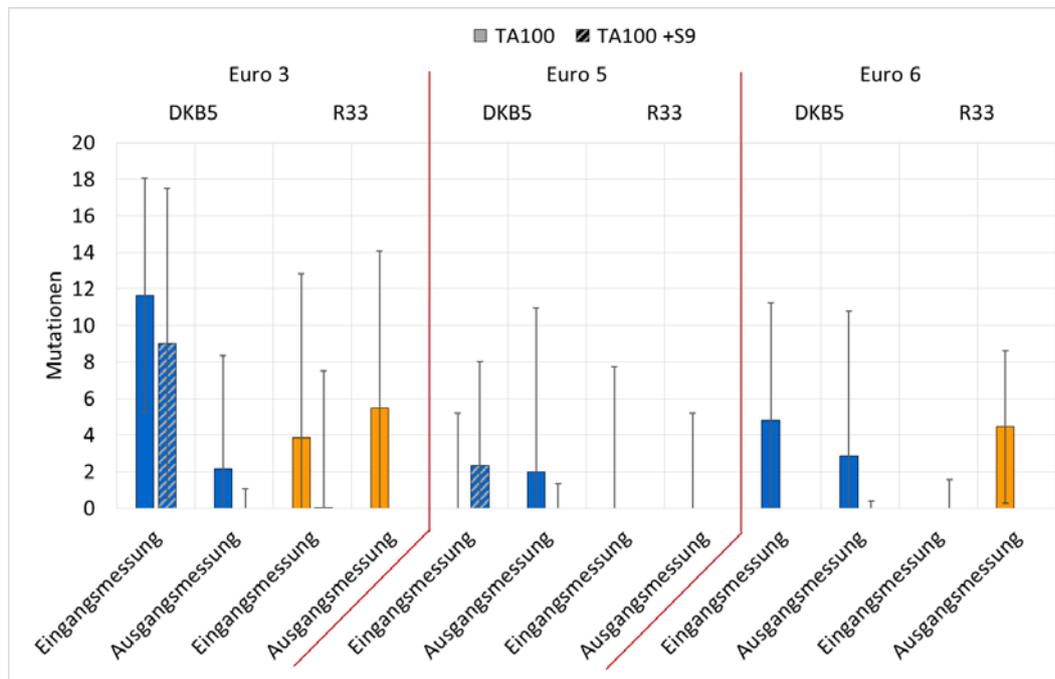


Abbildung 143: Mutagenität der Kondensatextrakte nach Verbrennung von *R33* und herkömmlichem *DKB5* in 3 Fahrzeugen am Beginn der Studie (Eingangsmessung) und Ende der Studie (Ausgangsmessung) im Teststamm TA10