



Jürgen Krahl (Herausgeber)  
**Forschung für zukünftige Mobilität**  
8. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Juli 2016



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7835>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# Kraftstoffe im Regulierungsumfeld und in der Praxis

Norbert Grope<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

## Abstract

Termed „Fuels seen from regulatory and practical perspectives“, the following pages will provide an overview on some relevant topics of control, characterization and evaluation of fuels. It thus serves as an introduction, as did the corresponding talk presented at the 8<sup>th</sup> *Biofuel Symposium* held on July 27-28, 2016 in Coburg. With respect to the temporal and thematic framesetting of this symposium, main focus is on liquid fuels for road vehicle engines. Nevertheless, statements and relationships are applicable to other areas of traffic and to questions of mobility strategies, including technical issues of fuel properties and their supply and quality control.

This overview is subdivided in three sections:

Regulatory fields for fuels (*Regulierungsbereiche für Kraftstoffe*)  
Fuels changing over time (*Kraftstoffe im Wandel der Zeit*)  
Some practical aspects (*Die Praxis*)

## Einleitung

Als Einstieg zu den nachfolgenden Fachbeiträgen des 8. Biokraftstoffsymposiums 2016 wird hier ein kurzer Überblick über relevante Aspekte der Kontrolle, Beschreibung und Beurteilung von Kraftstoffen gegeben. Mit Blick auf den begrenzten zeitlichen Rahmen und die thematische Schwerpunktsetzung der Veranstaltungsreihe liegt der Fokus auf flüssigen Motorenkraftstoffen für Straßenfahrzeuge, viele Aussagen und Zusammenhänge sind jedoch auch auf andere Verkehrsträgerbereiche übertragbar. Dies gilt für Grundsätzliches zur Organisation von Mobilität ebenso wie für eher technische Fragen zu den Eigenschaften oder der Bereitstellung und Qualitätskontrolle von Kraftstoffen.

Der Überblick gliedert sich in drei Abschnitte:

Regulierungsbereiche für Kraftstoffe  
Kraftstoffe im Wandel der Zeit  
Die Praxis



## Regulierungsbereiche für Kraftstoffe

Die Regulierung von Kraftstoffen erstreckt sich auf drei Hauptfelder: Zum einen die gesetzlichen Rahmenbedingungen, die von der Politik über Richtlinien und Gesetze festgelegt werden und die den Stand des Wissens ebenso wie den gesellschaftlichen Konsens zur Gestaltung von Mobilität widerspiegeln (sollten). Zum anderen bestehen zwei Gruppen von technischen Regeln und Normen mit direktem Bezug zu den Eigenschaften von Kraftstoffen: Die technischen Spezifikationen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, die wichtig für die Verwendbarkeit sind, und als Zweites die technischen Normen zur Ermittlung der besagten Eigenschaftswerte durch das Labor.

### Übergeordnete Richtlinien und Gesetze

Im europäischen Raum steht an erster Stelle die Kraftstoffqualitätsrichtlinie (engl. *Fuel Quality Directive, FQD*) [1]. Die erste, mehrere thematisch relevante Vorgängerrichtlinien vereinigende Fassung von 1998 (98/70/EG) gibt in einem Anhang für Ottokraftstoffe Höchstwerte für Benzol, Schwefel und Blei als schädliche bzw. nachteilige Komponenten vor und nimmt an mehreren Stellen Bezug auf die Auswirkungen der Kraftstoffnutzung auf Gesundheit und Umwelt. Mit der Fassung von 2009 (2009/30/EG) wurde erstmals ein System zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgas--(THG-) Emissionen bei Bereitstellung und Nutzung von Kraftstoffen eingeführt. Neu war auch die Verwendungseinschränkung von metallischen Zusätzen, speziell Mangan, und das weitere Vorgehen zur Kontrolle und Bewertung entsprechender Emissionen. In der letzten Aktualisierung (2015/1513/EU) wird eine Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgas-Äquivalenten (CO<sub>2</sub>-eq) im Lebenszyklus eines Kraftstoffs um 6% bis 2020 festgeschrieben.

Vorgaben aus den Anhängen der Richtlinie sind Bestandteil von Kraftstoffnormen, wobei die Richtlinie die Aufnahme weiterer regulierter Parameter sowie die Entwicklung weiterer Normen empfiehlt.

Unmittelbare Auswirkungen auf die Verwendung von Kraftstoffen hat auch die Erneuerbare-Energien-Richtlinie (*Renewable Energy Directive, RED*) von 2009 (2009/28/EG) [2]. Vor dem Hintergrund der immer wichtiger werdenden Themen Nachhaltigkeit, Energieeinsparung, Klima- und Umweltschutz werden darin für den Transportsektor bis 2020 mindestens 10% Anteil erneuerbare Energien, maximal 7% Marktanteil für Biokraftstoffe aus Nahrungspflanzen und die Vermeidung von Land-nutzungs-änderungen festgelegt sowie Nachhaltigkeitskriterien und eine Methodik für THG-Berechnungen eingeführt. Den Anhängen dieser und der Kraftstoffqualitätsrichtlinie ist eine Zusammenstellung von in Frage kommenden Ausgangsstoffen (*feedstocks*) für die Erzeugung erneuerbarer Kraftstoffe und deren THG-Minderungs-potential zu entnehmen.

Weitere Regularien, die mittelbar Einfluss auf die Beschaffenheit oder Nutzung von Kraftstoffen haben können, sind die Richtlinie 2014/94/EU über den Aufbau der Infrastruktur für alternative Kraftstoffe (*Alternative Fuels Infrastructure Directive, AFID*) [3] und die Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa (*Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe, CAFE*) [4]. Hinzu kommen Gesetze zum Schutz von Boden und Wasser,



## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

die der Gefahr der Kontamination durch Kraftstoffe Rechnung tragen (siehe dazu das Beispiel MTBE im Abschnitt „Die Praxis“), worauf auch in der Kraftstoffqualitätsrichtlinie eingegangen wird (mögliche Verwendungsbeschränkungen bei eingetretenen oder drohenden Gesundheits- und Umweltgefahren). Angesichts der flächendeckenden Gegenwart von Kraftstoffen ist dieser Aspekt stets im Auge zu behalten.

### Technische Normen: Spezifikationen

Die auf dem Markt befindlichen Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren müssen den nachfolgend zusammengestellten Spezifikationen („Anforderungen und Prüfverfahren für Kraftstoffe“) entsprechen, je nach Sorte bzw. Anwendungszweck. Die Forderung nach strikter Einhaltung von Spezifikationen ist vor dem Hintergrund der Stabilität bei Lagerung und Transport, des vom Betriebsstoff ausgehenden Gefährdungspotentials und natürlich des reibungslosen und emissionsarmen Betriebs des Kraftfahrzeugs zu sehen.

- DIN EN 590 – Dieselkraftstoff mit bis zu 7% Fettsäure-Methylester (FAME, fatty acid methyl ester; Biodiesel)
- DIN EN 14214 – Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl (rein oder als Blend gemäß DIN EN 590)
- DIN EN 228 – unverbleite Ottokraftstoffe mit bis zu 5% oder bis zu 10% Ethanol

neu:

- DIN EN 16709 – Dieselkraftstoffmischungen mit hohem FAME-Anteil (B20 und B30); gilt nur für Flottenfahrzeuge, d.h. solche mit eigener, nicht öffentlicher Kraftstoffversorgung und höherer Wartungsbetreuung
- E DIN EN 16734 – Dieselkraftstoff mit einem Gehalt an Fettsäuremethylester (FAME) von 10%
- E DIN EN 15940 – Paraffinischer Dieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren

(„E“ kennzeichnet eine Entwurfs- bzw. Prüfversion)

Für die Einhaltung der geforderten Spezifikation ist der Hersteller bzw. Vertreiber des Materials verantwortlich, wobei im Rahmen der Qualitätssicherung zusätzliche Kontrollen im Bereich der Verteilungslogistik und Abgabe an den Endkunden sinnvoll sind.

### Technische Normen: Prüfverfahren (Labormethoden)

In den oben genannten Spezifikationen ist für jede regulierte Kraftstoffeigenschaft eine technische Norm angegeben, nach der bei Kraftstoffanalysen (Bestimmung der Parameter im Labor) vorzugehen ist. In der Regel handelt es sich dabei um europaweit (EN) oder weltweit (ISO) geltende Verfahrensvorschriften, für die langjährige Erfahrungswerte und Qualitätskontrollen vorliegen und die meist gleichlautend den deutschen DIN-Vorschriften entsprechen. Die beauftragten Labore müssen ein angemessenes Qualitätsmanagement einschließlich Ringversuchsteilnahmen nachweisen und je nach den rechtlichen Anforderungen akkreditiert und notifiziert sein.

Die nachfolgende Abbildung zeigt ein typisches Analysenergebnis für einen Forschungskraftstoff.

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl (ACZ)	DIN EN 15195	60,5	51,0	-	-
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	63,9	46,0	-	-
Dichte bei 15°C	DIN EN ISO 12185	821,4	820	845	kg/m <sup>3</sup>
Polycycl. arom. KW (PAK)	DIN EN 12916	2,3	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	<5 (1,8)	-	10	mg/kg
Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	89,0	über 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,10	-	0,30	% (m/m)
Oxidasche	DIN EN ISO 6245	<0,005	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	218	-	200	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1	-	24	mg/kg
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	1	Klasse 1		Korr.Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	4	-	25	q/m <sup>3</sup>
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	53,7	20	-	h
HFRR [Schmierfähigkeit] bei 60°C	DIN EN ISO 12156-1	183	-	460	µm
Kin. Viskosität bei 40°C	DIN EN ISO 3104	2,976	2,0	4,5	mm <sup>2</sup> /s
CFPP	DIN EN 116	-27	-	*	°C
% (V/V) aufgefangen bei 250°C	DIN EN ISO 3405	20,2	-	<65	% (V/V)
% (V/V) aufgefangen bei 350°C		-	85	-	% (V/V)
95 % Punkt		326,9	-	360	°C
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN EN 14078	9,0	-	7,0	% (V/V)

Abbildung 1: Beispiel für ein Analysenergebnis für einen Dieselmotorkraftstoff mit HVO- und Biodieselbeimischung aus der Kraftstoffforschung von TAC und vTI. Messungen durch ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Neuss.

Für besondere Fragestellungen etwa im F&E-Bereich steht es dem Anwender natürlich frei, andere Labore und andere Parameterbestimmungen zu beauftragen, auch wenn dafür keine etablierten Verfahren vorliegen.

## Kraftstoffe im Wandel der Zeit

Die Benzin- oder Tankstellenwerbung früherer Zeiten entlockt uns heute ein Schmunzeln, liefert aber auch Hinweise auf einige der damals verwendeten Kraftstoffbestandteile. Die folgenden Bilder geben in der oberen Reihe Beispiele für pauschale Image-Werbung ohne Aussagen zu Inhaltsstoffen (Abb. 2), in der Reihe darunter wird mit der positiven Wirkung des Bestandteils Benzol bzw. Alkohol geworben (Abb. 3). Die zu Beginn des 20. Jahrhunderts verbreiteten Vergaserkraftstoffe mit bis zu 40% Benzolanteil, eingeführt wegen der hohen Klopfestigkeit des Benzols, wären heute wegen dessen Giftigkeit verboten. Die Kraftstoffqualitätsrichtlinie und die darauf fußenden Normen erlauben maximal 1 Vol.-% Benzol.



## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung



Abbildung 2: Beispiele für Kraftstoffwerbung früherer Zeiten ohne Aussagen zu Bestandteilen



Abbildung 3: Beispiele für Kraftstoffwerbung früherer Zeiten mit expliziter Nennung von Benzol bzw. Alkohol als Bestandteil. (hinter „B.V.“ verbirgt sich „Benzol-Verband“, ein damaliges Konsortium der Petrochemie)

Interessant sind die Erläuterungen der Vorteile von Alkohol (Ethanol) im „Aral Super“ auf dem Plakat, das aus den 1970er oder 1980er-Jahren stammt. Danach soll der Zusatz verstopfte Vergaser reinigen und sauber halten, die bei naßkaltem Übergangswetter drohende Vergaservereinerung verhindern und die unvermeidlich ins Kraftstoffsystem eindringende Feuchtigkeit unschädlich machen, insgesamt also einen wirksamen Korrosionsschutz bieten. Heutzutage wird die wasseranziehende Wirkung von Ethanol eher als mögliche Komplikation ins Kalkül gezogen. Bei den Werbestrategen stünde die Hervorhebung einer regenerativen Beimischung und vielleicht das Potential für verbesserte Abgaswerte im Mittelpunkt.

Die regenerativen Anteile auf dem Kraftstoffmarkt waren in der Frühzeit des Verbrennungsmotors bis etwa zur Mitte des 20. Jahrhunderts noch wesentlich höher als heute. Die damals verwendeten Energieträger kommen uns dabei bekannt vor: Pflanzenöle, Ethanol als sog. „Kartoffelsprit“ oder die auf dem Fahrzeug installierte Holzvergasung, die aus heutiger Sicht einen erschreckend geringen Wirkungsgrad besaß. Giftigkeit und Umweltschädlichkeit von Energieträgern und ihren Emissionen waren kaum bekannt oder untergeordnetes Thema.



## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Durch die billig und massenhaft in den Markt gebrachten fossilen Kraftstoffe, zunächst aus Kohle, dann aus Rohöl, hat sich bis zum Ende des 20. Jahrhunderts eine nahezu vollständige Abhängigkeit von fossilen Quellen eingestellt. Unter dem Eindruck des inzwischen als notwendig angesehenen Umsteuerns hin zu Ressourcenschonung, „Decarbonisierung“, Klima-, Gesundheits- und Umweltschutz werden etwa seit der Jahrtausendwende wieder verstärkt regenerative Brennstoffe entwickelt und bereitgestellt. Trotz der heute weitaus leistungsfähigeren Technik ist die verfügbare Menge an Bioethanol, Biodiesel und der ganzen Palette von Synthesekraftstoffen für eine Gesamtversorgung aber bei Weitem nicht ausreichend.

Als wesentlichen Fortschritt darf man die heute erreichte Qualität der Kraftstoffcharakterisierung ansehen. Zusammensetzung und physikalische Kenngrößen werden kontrolliert und garantiert, die Betriebssicherheit der Motoren ist gewährleistet. Für die Messung und Beschreibung des Abgas-verhaltens gibt es leistungsfähige Instrumente, die allerdings noch längst nicht alle Mechanismen zuverlässig erklären können.

Für die zukünftig marktfähigen Kraftstoffe rücken neben Verfügbarkeit, Quellensicherheit und geringstmöglichen Abgasemissionen die Faktoren Klimarelevanz und Nachhaltigkeit in den Fokus, um die ambitionierten Klimaziele erreichen zu können. Der Anteil fossiler Kraftstoffe muss stark zugunsten regenerativer und effektiv hergestellter Synthesekraftstoffe reduziert werden. In diesem Sinne gelten die folgenden Flüssigbrennstoffe derzeit als tragende Säulen des Umbaus des Kraftstoffmarktes:

- HVO (*hydrogenated vegetable oil*) bzw. HEFA (*hydrotreated esters and fatty acids*);
- Metathesekraftstoffe (aus katalytischem Umbau und Verkürzung der Kettenlängen von Biodiesel);
- Biodiesel und Ethanol aus Abfallstoffen oder Biomasse ohne Nahrungsmittelpotential;
- Dimethylether DME, Oxymethylenether OME, Alkohole, Glykole, Carbonatester, Ketone und weitere „Oxygenate“ aus Synthesegas (GtL) oder anderen Vorstufen;
- Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus hydrierend-thermochemischen Verfahren.

In allen Fällen ist der Einsatz regenerativ erzeugter Prozessenergie im Sinne der Vermeidung von Treibhausgasen anzustreben.

Bei den genannten Materialien bestehen gute Voraussetzungen für die Erfüllung der wichtigsten Kriterien für zukunftsfähige Kraftstoffe, als da wären:

- es werden regenerative Quellen verwendet (Kontrolle/Zertifizierung vorausgesetzt);
- die großtechnische Herstellung ist aus möglichst einfachen, gut verfügbaren Vorstufen möglich;
- die Mischbarkeit mit vorhandenen Kraftstoffen und Kompatibilität mit bestehender Technik ist gegeben;
- die gezielte Einstellung bestimmter Eigenschaften ist möglich;

- der Nachweis des Verbesserungspotentials bei Motoremissionen wurde bereits erbracht.

## Die Praxis

In der praktischen Anwendung, sprich bei Lagerung, Transport und natürlich im Motorenbetrieb, wirken sich die spezifischen Kraftstoffeigenschaften in verschiedenster Weise aus. Physikalische Eigenschaften wie das Kälteverhalten, Siedebereiche und Flammpunkt, Viskosität und Dichte sind leicht einsehbar von Bedeutung für die Funktionalität von Motoren und anderen Aggregaten. Ebenso ist die Bedeutung der chemischen Zusammensetzung leicht nachvollziehbar. Eine umfassende Darstellung ist an dieser Stelle nicht möglich, stattdessen sollen einige Beispiele einen Einblick in die Thematik geben.

### Oxidationsstabilität

Organische Stoffe, wozu auch Motorentreibstoffe zählen, unterliegen insbesondere in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen Substanzen Veränderungen durch Um- und Abbaureaktionen. Dies gilt besonders für ungesättigte Verbindungen, also solche mit Mehrfachbindungen. Betroffen hiervon sind somit bereits mineralische (fossile) Brennstoffe, besonders aber mehrfach ungesättigte Ketten, wie sie in Pflanzenölen und Biodiesel vorkommen. Durch radikalische Prozesse bilden sich reaktive Intermediate, die sowohl zu Kettenspaltung und –verknüpfung als auch zur Bildung stärker sauerstoffhaltiger Produkte führen. Im Ergebnis wird nicht nur das enthaltene Substanzspektrum und damit das Verbrennungsverhalten nachteilig verändert, sondern es kann durch hochmolekulare, allgemein schlechter lösliche Bestandteile zu Verstopfungen und Schädigungen von Bauteilen des Kraftstoffsystems und des Motors kommen. Exemplarisch für das Problem und die angesprochenen Mechanismen seien hier einige Strukturformeln aus der bekannten Arbeit von Fang und McCormick [5] abgebildet, ohne diese im Detail erläutern zu wollen (Abb. 4).

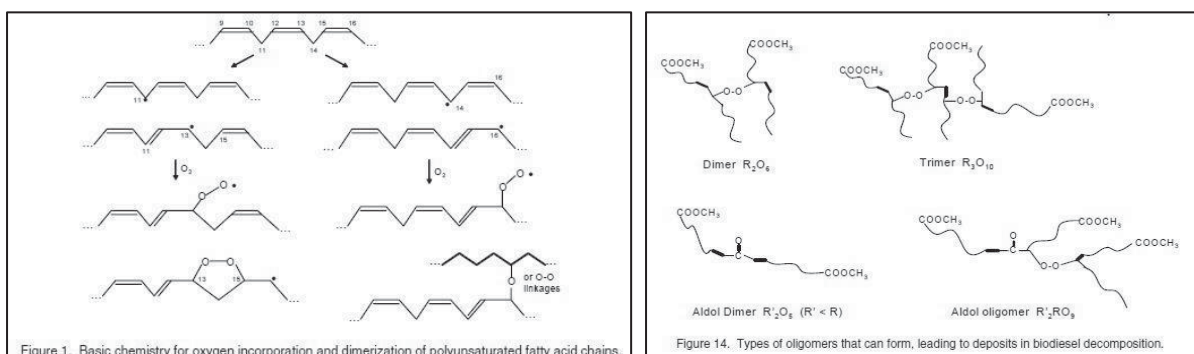


Abbildung 4: Strukturformeln zur Verdeutlichung der einsetzenden radikalischen Prozesse und möglicher höhermolekularer Produkte bei oxidativem Abbau von Biodieselmolekülen. Entnommen aus: Fang und McCormick [5]





## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Zur Verhinderung oder zumindest Verzögerung solcher Abbauprozesse werden den Kraftstoffen Oxidationsstabilisatoren zugesetzt, beispielsweise sterisch gehinderte Phenole. Diese hemmen die Abläufe der radikalischen Kettenreaktionen und werden dabei langsam verbraucht. Die Wirksamkeit des zugesetzten Stabilisators bzw. bei bereits gealterten Proben der verbliebene Abbauschutz wird durch eine simulierte Alterungsmethode, beispielsweise der DIN EN 15751 (Rancimatmethode) überprüft.

Beim Einsatz der Stabilisatoren kann man jedoch auch Überraschungen erleben: Zum Einen können einige Substanzen in zu großen Mengen oder in inkompatibler Umgebung statt anti-oxidativ auch pro-oxidativ wirken, also den unerwünschten Abbau beschleunigen. Zum anderen besteht laut Warnhinweisen in den Dieselnormen offenbar in Gegenwart der Stabilisatoren bei tiefen Temperaturen die Möglichkeit von Ausfällungen im Kraftstoffsystem. Die Warnhinweise lesen sich wie folgt:

DIN EN 590 (Dieselkraftstoff):

„WARNUNG — Es gibt bei niedrigen Temperaturen ein potentielles Risiko zur Bildung von Ausfällungen von Oxidationsinhibitoren in niedrig aromatischen arktischen Kraftstoffen. Daher sollten Oxidationsinhibitoren für den Einsatz in arktischen Kraftstoffen sorgfältig ausgesucht werden.“

DIN EN 14214 (reiner Biodiesel):

"WARNUNG — Additive zur Verbesserung der Oxidationsstabilität sollten bei FAME, welches in den arktischen Klimaklassen eingesetzt werden soll, nicht eingesetzt werden, weil dabei das Risiko besteht, dass in den Diesel/FAME-Mischungen unter diesen Bedingungen Ausfällungen auftreten."

In einer Untersuchung von Schober und Mittelbach [6] wurden allerdings keine nachteiligen Veränderungen der Kältefiltrierbarkeit, ausgedrückt durch den CFPP-Wert (*cold filter plugging point*), gefunden.

### Antiklopfmittel - MTBE

Zur Erhöhung der Klopfestigkeit (Oktananzahl) von Ottokraftstoffen wird diesen häufig der unsymmetrische Ether MTBE (Methyl-tert.-butylether) zugesetzt. Typisch sind Gehalte von einigen Prozent, laut DIN EN 228 wären 22 Vol.-% erlaubt. Die sauerstoffhaltige Substanz ist vollständig mit Kohlenwasserstoffen mischbar, aber auch vergleichsweise gut wasserlöslich. Als Folge davon besteht durch unvermeidliche Leckagen und Freisetzungen das Risiko von Boden- und Grundwasser-Verunreinigungen. Solche Fälle sind in den USA recht bald nach der Einführung des Stoffs eingetreten [7], was als Folge schlechter Infrastruktur und laxer Umgangsformen angesehen wird. Pikant dabei: MTBE wurde nicht hauptsächlich zur Erhöhung der Oktananzahl beigemischt, sondern verpflichtend im Rahmen des *Clean Air Act* als sogenanntes Oxygenat. Mit der Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Benzin und der dadurch verbesserten Verbrennung sollte die Smogentwicklung und Kohlenmonoxidbelastung durch den Autoverkehr reduziert werden. Die Konsequenz aus den vielen Verunreinigungen von Boden, Grund- und sogar Trinkwasser waren Verbote oder Verwendungsbeschränkungen in vielen US-Staaten.



## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Die Problematik der Wirkung als Lösungsvermittler zwischen Kohlenwasserstoffen und Wasser im Umweltbereich gilt ähnlich auch für andere Ether oder Alkohole. Für das weit verbreitete Ethanol stellt Niven [8] dazu entsprechende Überlegungen bezüglich Lösungseffekten und Schadstoffmigration im Bodenbereich an und diskutiert in dem Zusammenhang auch Anforderungen an saubere und umweltgerechte Kraftstoffe.

### Antiklopfmittel - Metalloide

Nachdem die giftigen Organo-Bleiverbindungen, allen voran das Tetraethylblei, als Antiklopfmittel aus den Ottokraftstoffen verbannt worden war, wurden zwei andere Metalloide verstärkt für diese Zwecke beigemischt: Das Eisenpentacarbonyl (Ferrocen) und das Methylcyclopentadienyl-Mangan-Tricarbonyl (MMT). Obwohl toxikologisch sicher weniger bedenklich als Blei, wird auch der Einsatz dieser und anderer Metalle kontrovers bis kritisch gesehen.

Dem MMT werden im Wesentlichen vier Eigenschaften oder Funktionen zugeschrieben:

- Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen (Erhöhung der Oktanzahl);
- Schmierung/Verschleißschutz an Ventilsitzen;
- Verringerung „schädlicher Emissionen“ (?);
- Abbrandbeschleuniger für Dieselpartikel

Die beiden letztgenannten Punkte scheinen in in einem gewissen Zusammenhang zu stehen und verdienen ein paar Bemerkungen: Abgesehen von der Antiklopfwirkung wurden für das MMT schon recht früh günstige Wirkungen auf die Partikelemissionen beschrieben, leider manchmal recht unscharf als „schädliche Motoremissionen“ oder „Rauchentwicklung“. Ähnlich wie Barium- oder Calciumsalze kam es deshalb als „Entrauchungsmittel“ oder „Rauchverminderer“ zum Einsatz, wobei eine Übertragung auf das heutige Verständnis von Partikelemissionen problematisch ist. Dies liegt auch an der früher üblichen Beurteilung von Partikelemissionen durch die Methode der *smoke opacity* (Sichttrübung), die eine recht grobe Messung darstellt und die bei modernen Motoren vorherrschenden Feinstpartikel nicht angemessen abbildet.

Immerhin ist die Möglichkeit der verbesserten Verbrennung von partikulärem Material nicht von der Hand zu weisen, da die katalytische Wirkung vieler Metalle in dieser Richtung bekannt ist. Dementsprechend werden Überlegungen angestellt, das Mangan als Abbrandbeschleuniger für die Regeneration von Dieselpartikelfiltern einzusetzen, und so findet sich das MMT in aktuellen Normen als erlaubter Bestandteil in Dieselmotoren.

Es darf die Frage gestellt werden, ob ein Metallzusatz zur Unterstützung der Partikelverbrennung, neuerdings auch mit dem Seltenerdmetall Cer [9], auf dem Weg zu Niedrigstmissionsfahrzeugen ein gutes Konzept ist. Vergleiche: In Zeiten der Verwendung von Tetraethylblei wurden niedere Halogenalkane (Dichlor-, Dibromethan) zur Verflüchtigung von Blei bzw. Verhinderung motorischer Bleiablagerungen beigemischt (Bleihalogenide sind leichtflüchtig). Heute, in Zeiten der verstopften Partikelfilter, werden Metalloide zur Verbrennung/Verflüchtigung von Ruß beigemischt. Es bedarf also wiederum eines weiteren



## Rahmenbedingungen der Kraftstoffforschung

Zusatzstoffes zur Behebung eines Problems und die Produkte der Umsetzung werden durch den Auspuff in die Umwelt geblasen.

Speziell das MMT ist aus verschiedenen Gründen umstritten:

- Bildung von Ablagerungen in Motor und Abgasstrang (Mangan verbleibt überwiegend im Motor und anderen Bauteilen, vgl. in [10]);
- Schädigung von Abgasnachbehandlungssystemen;
- vergleichsweise geringe Antiklopf-Wirkung;
- Erhöhung der Schwermetallbelastung in der Umwelt;
- über toxikologische Risiken wurde berichtet (z.B. [11])

Umweltmediziner sowie Hersteller von Motoren und Fahrzeugen fordern eine Einschränkung oder ein Verbot der MMT-Verwendung, wogegen die Vermarkter der Substanz keine Risiken sehen und den Nutzen herausstellen. Auch umfangreiches Studien- und Gutachtenmaterial scheint in diesem Meinungsstreit keine Einigung herbeiführen zu können. Aufgrund der bekannten Bedenken ist in der Kraftstoffqualitätsrichtlinie für alle Kraftstoffe im europäischen Markt ein maximal erlaubter Gehalt von 2 mg/l MMT festgelegt und das weitere Monitoring der Substanz gefordert.

### Zündverbesserer (cetane improvers)

In Dieselmotoren kommen neben der Verwendung geeigneter Blendbestandteile zur Einstellung der gewünschten Cetanzahl (Zündwilligkeit) zuweilen auch Zündverbesserer zum Einsatz. Verwendet werden Alkylnitrate, Azoverbindungen oder organische Peroxide. Diese Substanzen sind thermisch labil und bewirken durch die Freisetzung reaktiver Spezies eine frühere bzw. bessere Gemisch-zündung. Der Nachteil dieser Zusätze liegt in der Verringerung der Kraftstoffqualität bei längerer Lagerung, die sich natürlicherweise als Folge ihrer Kettenstart-Qualitäten ergibt, vgl. z.B. in [12]. Mit Zündverbesserern arbeitet man also gewissermaßen gegen die Schutzwirkung der häufig ebenfalls zugesetzten Oxidationsinhibitoren an.

### Motoremissionen

Die „Nagelprobe“ für alle Kraftstoffe ist die Messung der Abgasparameter im Motorbetrieb. Überhöhte Emissionen regulierter Abgaskomponenten, die auf die Kraftstoffzusammensetzung zurückzuführen sind, bedeuten perspektivisch das Aus für diesen Brennstoff, auch weil die erlaubten Abgaswerte mit Blick auf den Gesundheits- und Umweltschutz immer stärker abgesenkt werden.

Angesichts der Vielzahl der Einflußgrößen, die Auswirkungen auf die Abgas-zusammensetzung haben, ist für einen systematischen Vergleich von Kraftstoffen untereinander zunächst die Prüfung in standardisierten Messzyklen erforderlich. Nach Durchlaufen genau definierter Zeiten mit bestimmten Last- und Drehzahlzuständen wird die Menge an emittiertem Schadstoff für den gesamten Zyklus in g/kWh oder g/km berechnet. Vorrangig geht es dabei um die gesetzlich limitierten Parameter Kohlenmonoxid (CO),