

2 Einleitung

Weltweit hat die Anzahl der Fahrzeuge sowohl im Pkw- als auch im Nfz-Bereich deutlich zugenommen. Stan (2012) berichtet von einem stetigen Anstieg seit 1935 und geht auch zukünftig vom weiteren Ansteigen aus. Im Jahr 2012 wurde mit der weltweiten Zulassung von 69,1 Millionen Pkw ein neuer Spitzenwert erreicht. Die Anzahl der gesamten neu zugelassenen Kraftfahrzeuge betrug mehr als 82 Millionen (VDA, 2013). Entgegen diesem Trend geht die Verfügbarkeit von Rohöl als Energieträger zur Herstellung von Kraftstoffen laufend zurück. Nach einer aktuellen Studie der Energy Watch Group (Zittel et al., 2013) hat die Rohölförderung ihr Maximum bereits erreicht und wird bis 2030 um 40% bezogen auf das Jahr 2012 zurückgehen. Dabei berichtet die Quelle allerdings zugleich auch von einer Studie der Internationalen Energieagentur aus dem Jahre 2012, die von einem leichten Anstieg der Ölförderung bis 2030 ausgeht. Diese Daten machen deutlich, dass der Bedarf an Energie für den Automobilsektor nur durch Alternativen zu den rohöl-basierten Kraftstoffen gedeckt werden kann. Der Einsatz von Biokraftstoffen ist eine Möglichkeit, die Anhängigkeit vom Erdöl zu senken, ohne die aktuelle Antriebstechnologie grundlegend zu verändern.

In Abb. 2-1 ist die Zusammensetzung des verbrauchten Kraftstoffs in Deutschland dargestellt. Mit über 30 Millionen Tonnen stellt der Dieselmotorkraftstoff den größten Anteil. Dieser Umstand spiegelt sich auch in den Neuzulassungen in Deutschland wider, die bei den Pkw im Jahr 2011 einen Anteil von 50% mit Dieselmotor erreichten.

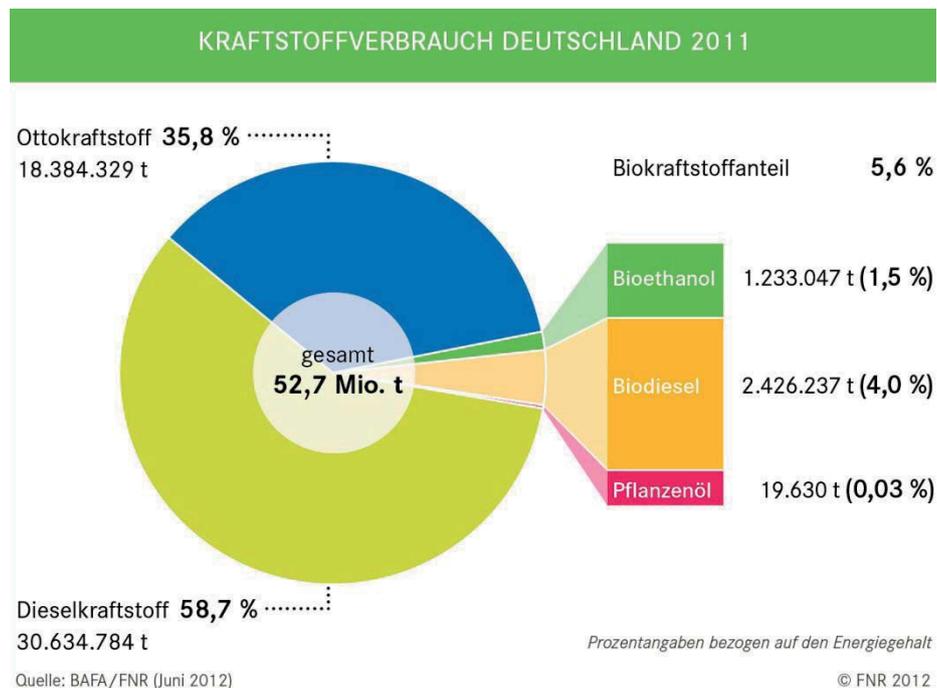


Abb. 2-1: Kraftstoffverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2011 (FNR, 2012)



Da dieser Trend schon seit mehreren Jahren besteht, ist auch in den kommenden Jahren von einem großen Anteil des Dieselmotorkraftstoffs am deutschen Kraftstoffmarkt auszugehen.

Neben der dominierenden Rolle des Dieselmotorkraftstoffs ist auch der Anteil der Biokraftstoffe mit 5,6% aufgeführt. Von der Europäischen Union ist für das Jahr 2020 ein regenerativer Energieanteil von 20% am gesamten Energieverbrauch und von 10% am Transportsektor vorgeschrieben (EG Richtlinie 2009/28). Somit ist in diesem Bereich eine deutliche Steigerung erforderlich, um die Vorgaben zu erfüllen.

Zusätzlich zu der Verfügbarkeit von fossilen Quellen spielt der globale CO₂-Ausstoß eine wichtige Rolle, da CO₂ das entscheidende anthropogene Treibhausgas darstellt und somit in großem Maße zur globalen Erwärmung beiträgt. Die Erwärmung der Atmosphäre betrug in den Jahren von 1901 bis 2011 0,8 °C, wobei über 65% des Temperaturanstiegs seit den 1970er Jahren stattfand (UBA, 2013). Zur Reduzierung der CO₂-Emissionen im Automobilssektor führte die Europäische Union im Jahre 2009 einen Emissionsgrenzwert von 130 Gramm CO₂ pro km für die Neuwagenflotte ein, der zum ersten Mal im Jahr 2012 durch 65% der Flotte erfüllt werden musste und jährlich ausgedehnt wird, bis er ab dem Jahr 2015 alle neuen Pkw betrifft (EG Verordnung 443/2009, 2009). Außerdem fordert die Verordnung eine zusätzliche Absenkung um 10 Gramm CO₂ pro km durch Maßnahmen wie eine Erhöhung der regenerativen Anteile im Kraftstoff oder besondere technische Innovationen. Auch für leichte Nutzfahrzeuge wird ab 2017 ein Flottengrenzwert von 175 Gramm CO₂ pro km einzuhalten sein. Derzeit gibt es für schwere Nutzfahrzeuge noch keinen CO₂-Grenzwert. Eine Einführung befindet sich jedoch in der Diskussion. Allerdings spielt bei schweren Nutzfahrzeugen aufgrund von großen Kilometerleistungen die Effizienz ohnehin eine entscheidende Rolle, so dass hier in der Entwicklung bereits großer Wert auf die Einsparung von Kraftstoff gelegt wird (VDA, 2013). Bezüglich der Einsparung von CO₂-Emissionen bieten die biogen erzeugten Kraftstoffe neben der effizienteren Energienutzung durch technische Weiterentwicklungen ein großes Reduktionspotenzial. Ein Vorteil der Biokraftstoffe gegenüber der technischen Weiterentwicklung ist, dass sich die Nutzung von Biokraftstoffen auf die gesamte Fahrzeugflotte auswirkt und nicht auf neue Fahrzeuge beschränkt. Vorwiegend werden Biokraftstoffe als Beimischkomponenten verwendet. Im Dieselmotorkraftstoff ist eine Quote von 7% vorgeschrieben (BioKraftQuG, 2006). Dabei ist die maximale Beimischung von Fettsäuremethylestern (FAME) nach der Dieselmotorkraftstoffnorm (DIN EN 590:2010) gleichzeitig auf 7% beschränkt. Eine weitere Erhöhung der regenerativen Anteile beispielsweise durch hydriertes Pflanzenöl (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) ist nach den aktuellen Normvorgaben möglich.

Das Potenzial zur Einsparung von CO₂ hängt neben der erlaubten Höchstkonzentration aufgrund der Dieselmotorkraftstoffnorm stark von der Art des Biokraftstoffs und seiner Herstellung ab. Die Reduktionspotenziale sind in Abb. 2-2 dargestellt. Die Emissionen durch Anbau, Transport und Herstel-



lung sind getrennt abgebildet. So lässt sich klar erkennen, dass insbesondere der verwendete Rohstoff einen deutlichen Einfluss auf das Einsparpotenzial hat. Somit ergeben sich deutliche Vorteile für Kraftstoffe auf Basis von Abfallprodukten wie Altspeisefetten oder Gülle. Nach den gesetzlichen Vorgaben müssen Biokraftstoffe ab dem Jahr 2017 mindestens 50% der CO₂-Emissionen einsparen und ab 2018 mindestens 60%. Damit dürfte Biodiesel aus heimischem Raps, der wie in Abb. 2-1 dargestellt aktuell den größten Anteil am Biokraftstoffsektor stellt, nicht mehr in den Markt gebracht werden, ohne dass vorher Optimierungen in der Rohstoffproduktion oder der Herstellung vorgenommen werden. Mit aktuellem Stand der Entwicklung würde ab 2018 nur Biodiesel aus Abfällen als Dieselsubstitut für die Erfüllung der vorgegebenen Biokraftstoffquoten bleiben. Somit sind Weiterentwicklungen im Bereich der Biokraftstoffe erforderlich. Hier stehen insbesondere die Kraftstoffe der so genannten zweiten Generation aus den bereits erwähnten Abfallprodukten im Fokus. Betrachtet man beispielsweise Biodiesel und HVO aus Altspeisefetten, so entfällt der CO₂-Anteil des Anbaus. Die aktuellen Kraftstoffnormen bleiben aber zu erfüllen, so dass von Kraftstoffen auszugehen ist, die zu den aktuell in marktrelevanten Mengen verfügbaren Kraftstoffen (Biodiesel und hydriertem Pflanzenöl) vergleichbar sind, auch wenn die Ausgangsstoffe aus anderen Quellen stammen.

Die in Abb. 2-2 dargestellten Werte entsprechen der gesetzlichen Vorgabe der Europäischen Union (EG 2009/28, 2009). Es ist nicht klar ersichtlich, wie sich beispielsweise ein Unterschied im Anbau zwischen Biodiesel aus Raps und Rapsöl ergeben kann, da ja die anzubauende Frucht in beiden Fällen der Raps ist. Auch bezüglich der Herstellung von HVO und Biodiesel aus Raps finden sich beispielsweise bei Arvidsson et al. (2001) von den hier dargestellten Werten abweichende Angaben. So gibt die Studie für HVO gegenüber RME erhöhte Emissionen aufgrund des hohen Energieverbrauchs des bei der Herstellung erforderlichen Hydrierungsprozesses an. Dieser Umstand könnte beispielsweise durch die Verwendung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff und ebenfalls regenerativ erzeugter Wärme für den Herstellprozess verändert werden. Unabhängig von den in Studien beschriebenen Werten gelten für die Zulassung am Markt die dargestellten gesetzlichen Vorgaben der Europäischen Union.

Neben der Einhaltung der CO₂-Vorgaben sind auch die übrigen Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Diesbezüglich existieren Grenzwertvorgaben für Stickoxide (NO_x), Partikelmasse (PM), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC). Mit Einführung der Euro VI-Abgasnorm kommen noch die Partikelanzahl und Ammoniak (NH₃) als limitierte Abgasbestandteile hinzu. Neben den CO₂-Emissionen können auch diese limitierten Emissionen von Biokraftstoffen beeinflusst werden. So bietet beispielsweise der Biodiesel das Potenzial, die Emissionen von Partikelmasse, von Kohlenmonoxid und von Kohlenwasserstoffen deutlich zu senken, wobei es jedoch zu einem Anstieg der Stickoxidemissionen kommt (Knothe, 2010; Hoekman et al., 2012). Aber auch andere

mögliche Komponenten zeigen in ersten Untersuchungen emissionsreduzierende Eigenschaften. So führt HVO als Kraftstoff zu einem Rückgang der limitierten Emissionen beim Einsatz im Nutzfahrzeugmotor (Kuronen et al., 2007; Munack et al., 2010). Allerdings finden sich für Pkw-Motoren auch Ergebnisse, die einen leichten Anstieg der Stickoxidemissionen im Vergleich zum fossilen Dieselkraftstoff bei Verwendung von HVO zeigen (Krahl et al., 2012).

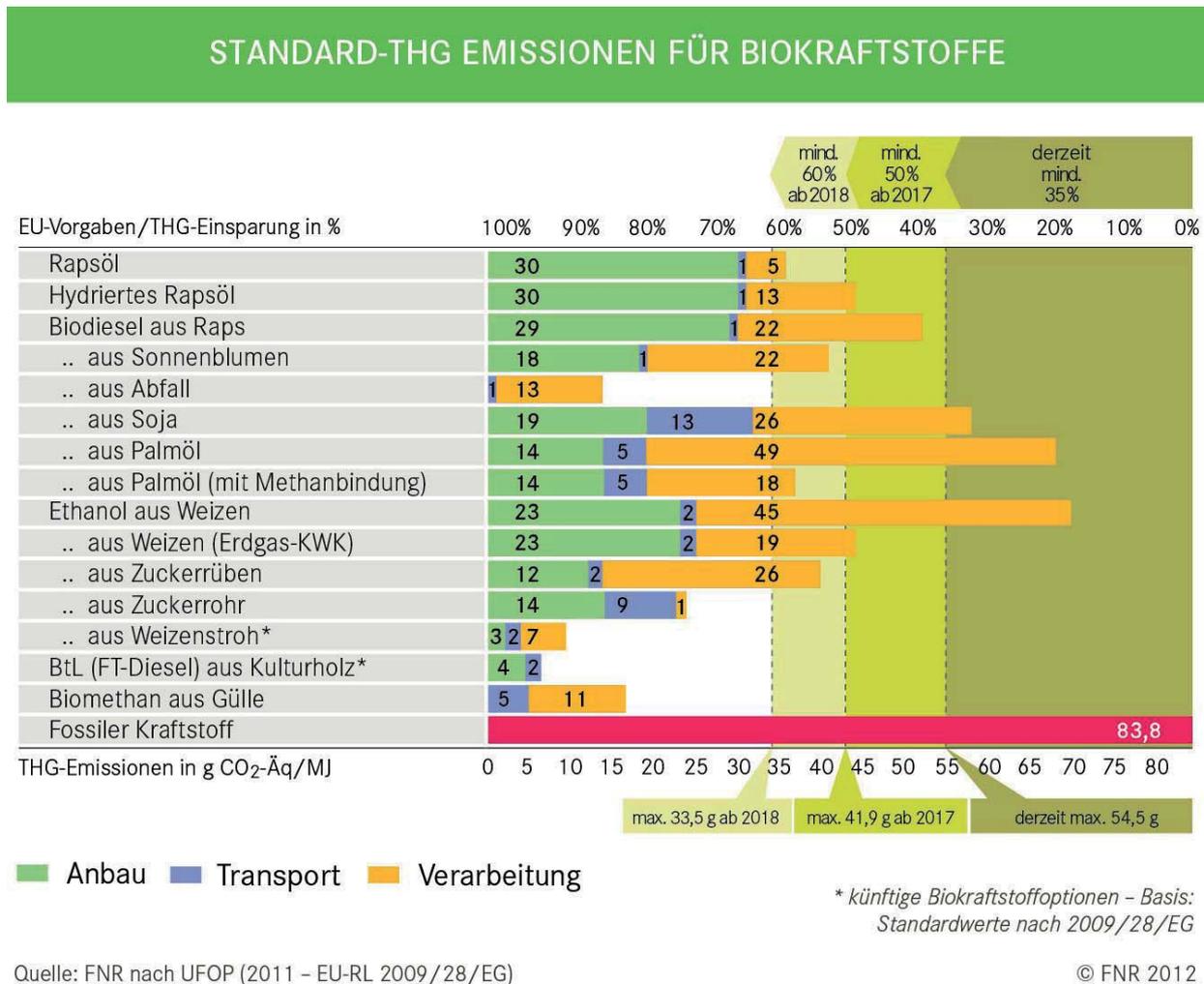


Abb. 2-2: Standard-THG Emissionen von Biokraftstoffen (FNR, 2012b)

Doch neben den positiven Auswirkungen wie der CO₂-Reduzierung und dem Rückgang einiger limitierter Emissionen dürfen auch negative Auswirkungen und Probleme beim Einsatz von Biokraftstoffen nicht vernachlässigt werden. Dabei sind vor allem zwei Punkte zu nennen. Zum einen die Teller-Tank-Diskussion und zum anderen die Verträglichkeit der Kraftstoffe mit den Verbrennungsmotoren.

Bezüglich der Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion hat die europäische Kommission 2012 vorgeschlagen, den Anteil der auf Nahrungsmitteln basierenden Biokraftstoffe, der zum Erreichen der vorgesehenen 10% für 2020 zugelassen ist, auf 5% zu begrenzen (Europäische Kommission,



2012). Ein entsprechender Entwurf einer Richtlinie zur Änderung der bestehenden Gesetzeslage liegt bereits in einer finalen Version vor (EG 2012/0288, 2012). Der Verband der deutschen Automobilindustrie berichtet jedoch, dass nur 2 bis 3% der weltweiten Ackerflächen für die Biokraftstoffherstellung verwendet werden und der Einfluss auf die Preise von Nahrungsmitteln somit minimal ist (VDA, 2012).

Neben der Konkurrenz zu Nahrungsmitteln ist die Verträglichkeit der Motoren für den Einsatz von Biokraftstoffen entscheidend. Hier kommt es bei der Verwendung von späten Nacheinspritzungen zwecks Regeneration von Partikelfiltern zu einem Eintrag von Kraftstoff in Motoröl und einer Herabsetzung der Schmierfähigkeit. Dies führt bei Biodieselbeimischung zu verkürzten Ölwechselintervallen, da der Kraftstoff aufgrund seiner hohen Siedelage von 350 °C bis 360 °C kaum durch Verdampfung aus dem Öl entfernt wird (Tschöke et al, 2008). Dieser Umstand soll im Rahmen der Arbeit durch die Veränderung der Siedelage von Biodiesel als eine Facette der möglichen Erhöhung der Beimischung von biogenen Kraftstoffkomponenten betrachtet werden.

Zum Erreichen der gesetzlichen Vorgaben sind aber nicht nur Partikelfilter zur Senkung der Partikelmasse erforderlich. Moderne Abgasnachbehandlungssysteme für Dieselmotoren bestehen aus einer Kombination unterschiedlicher Katalysatoren. Dabei sind Oxidationskatalysatoren, Katalysatoren zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden und die bereits erwähnten Partikelfilter zu nennen. Bei der SCR-Reaktion werden Stickoxide mit aus Harnstofflösung generiertem Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgewandelt. Zu diesen drei Katalysatortypen kommen noch NO_x-Speicher-katalysatoren, die vorwiegend bei Pkw-Motoren verwendet werden. Somit ist am Markt eine Vielzahl von unterschiedlichen Kombinationen der Katalysator-technologie im Einsatz, die mit den verwendeten Kraftstoffen die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte gewährleisten muss. Damit sind abhängig von den emittierten Rohemissionen des verwendeten Verbrennungsmotors und der Gesetzesvorgabe bestimmte Emissionsreduktionen des Nachbehandlungssystems erforderlich. Setzt man die Ausgangswerte der Rohemissionen und die Werte des nachbehandelten Abgases ins Verhältnis, so ergibt sich eine erforderliche Umsatzrate für das verwendete Katalysatorsystem.

Für die Einhaltung der Grenzwerte werden vom Gesetzgeber ein Prüfzyklus, der die Lastpunkte für den Motor enthält, und ein zu verwendender Referenzkraftstoff (z.B. CEC RF-06-03) vorgeben. Damit ist die Einhaltung der Emissionsgrenzen für das Gesamtsystem aus Motor und Abgasnachbehandlung mit dem definierten Kraftstoff im jeweiligen Testzyklus gewährleistet. Die Kraftstoffvorgaben für den marktverfügbaren Dieselmotorkraftstoff (DIN EN 590) sind allerdings weiter gefasst als für den Referenzkraftstoff, so dass es hier zu Abweichungen zu den Referenzmessungen kommen kann.



Neben der Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben spielen insbesondere bezüglich der Umwelt- und Gesundheitswirkungen von Dieselmotoremissionen (DME) noch weitere Abgasbestandteile eine Rolle. So wurde die Einstufung der DME im Jahr 2012 durch die World Health Organisation (WHO, 2012) von „vermutlich krebserregend“ zu „krebserregend“ angehoben. Zu den krebserregenden Stoffen im Abgas gehören die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), von denen die 15 wichtigsten von der amerikanischen Umweltbehörde, der Environmental Protection Agency (EPA) in einer Liste geführt werden. In der Arbeit von Schaak (2012) konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Mutagenität des Abgases und der Anwesenheit von nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (N-PAK) nachgewiesen werden. Weitere Beispiele für relevante Abgaskomponenten sind Aldehyde und Ketone, die zu Reizungen von Augen und Schleimhäuten führen können (Scheepers und Bos, 1992). Daher werden in der vorliegenden Arbeit neben den Auswirkungen einer Beimischung von RME und HVO zum DK auf die limitierten Emissionen auch einige nicht limitierte Abgaskomponenten untersucht. Aus der Gruppe der nicht limitierten Emissionen werden die PAK, die Carbonyle und die Partikelgrößenverteilung analysiert und die Mutagenität des Abgases wird ermittelt.



3 Zielsetzung

Die Motivation zur Erstellung der vorliegenden Arbeit steht im Kontext der politischen Rahmenbedingungen für den Automobilssektor, der technischen Entwicklung und der Verfügbarkeit, Verwendung und der Auswirkungen der Emissionen von Kraftstoffen. Wie bereits in der Einleitung angesprochen, fordert die Politik eine Reduzierung von CO₂-Emissionen und der Emission von limitierten Komponenten im Abgas, zu denen Stickoxide, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Partikelmasse und mit der Einführung der Euro VI-Abgasnorm (01.01.2014) auch Partikelanzahl und Ammoniak gehören. Zur Einhaltung aller gesetzlichen Vorgaben sind eine Emissionsreduzierung und eine Erhöhung der regenerativen Anteile im Kraftstoff erforderlich.

Optimal wäre ein Kraftstoff, der das Erreichen beider Ziele erleichtert. Dazu müsste er zu erhöhten Anteilen aus regenerativen Quellen stammen und gleichzeitig die limitierten Emissionen senken. Dabei ist von besonderer Bedeutung, dass der Kraftstoff mit der aktuell verwendeten Motoren- und Abgasnachbehandlungstechnologie einsetzbar ist. Da zur Einhaltung der Euro IV-Norm auch erstmalig die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden zur Abgasnachbehandlung als neues System in Serie eingesetzt worden ist, soll die Interaktion von Biokraftstoffen mit SCR-Systemen im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden. Dabei soll sowohl der am Markt eingesetzte Kraftstoff mit einem Bioanteil von bis zu 7% betrachtet werden als auch eine erhöhte Beimischung von biogenen Komponenten. Hintergrund für die Kraftstoffauswahl ist die Abschätzung des Potenzials zur Reduktion von limitierten Emissionen und CO₂ durch die Beimischung. Dabei sollen Gemische aus den in marktrelevanten Mengen hergestellten Biokomponenten RME und HVO mit fossilem Dieselkraftstoff (DK) untersucht werden. Im ersten Schritt werden binäre Gemische aus einem der beiden Biokraftstoffe und DK untersucht. Berücksichtigt werden sowohl der aktuelle Spielraum der Kraftstoffnorm als auch deutlich höhere Beimischungen und die Verwendung der reinen Kraftstoffe, um mögliche Wege für die zukünftige Weiterentwicklung aufzeigen zu können und nichtlineare Verhaltensweisen zu ermitteln. Die aus den Komponenten erstellten Blends sollen anhand ihrer Emissionen bewertet werden. Aufgrund der gesundheitlichen Auswirkungen von Verbrennungsprodukten und auch der Einflüsse von Biokraftstoffen auf eben diese Produkte sollen jedoch nicht ausschließlich gesetzlich limitierte Emissionen betrachtet werden. Einen entscheidenden Einfluss auf die Kraftstoffbewertung nehmen auch die nicht limitierten Emissionen, zu denen beispielsweise die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gehören. Auch die Mutagenität des Abgases als gesundheitliche Auswirkung der DME soll untersucht werden.

Als nächster Schritt sollen dann ternäre Gemische ausgewählt werden, die eine Kombination der in der Einleitung erwähnten emissionsreduzierenden Eigenschaften der beiden Komponenten ermöglichen könnten. Neben den Emissionen sollen begleitend auch einige wichtige physikalische Kraft-



stoffeigenschaften der Gemische untersucht werden, um die Auswirkungen auf die Emissionen besser bewerten zu können. Dazu werden die Dichte, Viskosität und der Siedeverlauf ausgewählter Blends analysiert und mit DK verglichen.

Neben den marktverfügbaren Kraftstoffen soll vor dem Hintergrund der Ölverdünnung durch RME auch die Beimischung von in der Siedelage veränderten Kraftstoffen erfolgen. Die Veränderung der Siedelage erfolgt durch eine Anpassung der Molekülstruktur mittels Olefin-Metathese. Das Ziel dieser chemischen Veränderung des Biokraftstoffs ist ein Angleichen der physikalischen Eigenschaften an den Dieselmotor Kraftstoff bezüglich der Siedelage. Damit soll sich eine Verringerung der Ölverdünnung ergeben, da der Kraftstoff nicht wie für Biodiesel üblich erst bei 350 °C bis 360 °C siedet sondern der Siedebeginn unterhalb von 200 °C liegt. Der Kraftstoff könnte somit ähnlich wie der DK das Motoröl zu großen Teilen wieder verlassen. Zu untersuchen ist, inwieweit sich die Veränderung der Kraftstoffmoleküle und damit einhergehend auch die Änderung der Kraftstoffeigenschaften auf die Emissionen des Motors auswirken.

Sämtliche Messungen werden an einem Motor mit SCR-Abgasnachbehandlung durchgeführt. Damit ist eine Bewertung der Interaktion dieser technischen Neuerung in der Abgasnachbehandlung von Kraftfahrzeugen mit den untersuchten Biokraftstoffen möglich. Damit ergibt sich auch die Möglichkeit, die Umsätze des verwendeten Katalysators bei Einsatz verschiedener Kraftstoffgemische zu betrachten. Daraus sollen Ansätze zur Anpassung der Nachbehandlung auf einen veränderten Kraftstoff und damit veränderte Rohemissionen folgen. Dabei steht insbesondere das Verhalten bezüglich der Stickoxidumwandlung, für die der Katalysator konzipiert ist, im Vordergrund. Da gerade bei der Beimischung von Biodiesel steigende Stickoxidemissionen zu erwarten sind (Hoekman und Robbins, 2012), sollen die Umsatzraten betrachtet und gegebenenfalls Anpassungen in der Dosierung des Reduktionsmittels vorgenommen und deren Einfluss auf die Emissionen untersucht werden. Insbesondere soll auch der in der Literatur wenig betrachtete Einfluss des SCR-Systems auf die nicht limitierten Emissionen und die gesundheitlichen Auswirkungen der Emissionen untersucht werden, da hier bei einer weiten Verbreitung der Technologie direkte Folgen für den Menschen auftreten können. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich das Emissionsverhalten für die verwendeten Kraftstoffe wie in der Einleitung erwähnt bei anderen Motoren auch anders darstellen kann.

Mit den hier beschriebenen Ansätzen soll ein Kraftstoff mit gesteigertem biogenem Anteil ermittelt werden, der möglichst niedrige limitierte Emissionen am verwendeten Serienmotor im für den Motor vorgesehenen normierten Prüfzyklus liefert (European Transient Cycle, vgl. 5.2). Damit sollen mögliche Ansatzpunkte für den Gesetzgeber, die Kraftstoffhersteller und die Hersteller der Motoren und Nachbehandlungssysteme aufgezeigt werden, um eine Erhöhung der Biokraftstoffanteile und damit eine verringerte CO₂-Emission und eine verringerte Abhängigkeit vom Erdöl zu erzielen.



Abschließend sollen aus den durchgeführten Arbeiten Wege der Weiterentwicklung im Bereich der Beimischung biogener Kraftstoffe zum Dieselkraftstoff, der chemischen Veränderung von Kraftstoffmolekülen und der Anpassung von SCR-Systemen zur Abgasnachbehandlung aufgezeigt werden.



4 Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester, hydriertes Pflanzenöl und Metathesekraftstoff als mögliche Substitute

Neben fossilem Dieselkraftstoff werden für den Betrieb von Dieselmotoren auch Kraftstoffe eingesetzt, die regenerativ erzeugt werden. Daher sollen in diesem Abschnitt einige der Alternativen zum Dieselkraftstoff näher beschrieben werden. Dabei geht es sowohl um die Herstellung als auch um generelle Unterschiede im Bereich der Emissionen beim Vergleich mit DK. Biodiesel und hydriertes Pflanzenöl werden als in marktrelevanten Mengen verfügbare biogene Kraftstoffe zur Substitution von Dieselkraftstoff betrachtet. Des Weiteren erfolgt ein Blick auf die mögliche Veränderung der Siedelage von Biodiesel durch das Prinzip der Metathese, um eine Anpassung an den fossilen Dieselkraftstoff zu erreichen.

4.1 Dieselkraftstoff

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte	
			Min.	Max.
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	51	-
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	46	-
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	820	845
Polycycl. aromatische HC	DIN EN 12916	% (m/m)	-	8
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	10
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	> 55	-
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	-	0,01
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg	-	200
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	24
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korr.Grad	-	1
FAME-Gehalt	DIN EN ISO 14078	% (V/V)	-	7
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	g/m ³	-	25
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	h	20	-
HFRR (bei 60°C)	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2	4,5
Destillationsverlauf				
%(V/V) 250°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	-	< 65
%(V/V) 350°C	DIN EN ISO 3405	% (V/V)	85	-
95 % Punkt	DIN EN ISO 3405	°C	-	360
CFPP	DIN EN 116	°C	-	0/-10/-20

Tabelle 4-1: Vorgaben der DIN EN 590 für die Eigenschaften von Dieselkraftstoffen



Fossiler Dieselkraftstoff ist ein Gemisch aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen. Das Gemisch besteht zu jeweils ca. einem Drittel aus Aromaten und Cycloalkanen und das letzte Drittel setzt sich aus n- und iso-Alkanen zusammen (Pitz und Mueller, 2010). Die genaue Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe kann jedoch sehr stark variieren. Der am Markt verfügbare Dieselkraftstoff erfüllt die Vorgaben der DIN EN 590, in der viele Eigenschaften des Kraftstoffs beschrieben werden. Doch auch anhand der Schwankungsbreiten in den Vorgaben (siehe Tabelle 4-1) wird deutlich, dass die Zusammensetzung durchaus nicht immer gleich sein muss. So kann beispielsweise der Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zwischen 0% und 8% variieren und auch für viele weitere Eigenschaften finden sich nur Ober- bzw. Untergrenzen.

4.2 Biodiesel

Biodiesel ist einer der am Markt verfügbaren biogenen Kraftstoffe und ein mögliches Substitut für den fossilen Dieselkraftstoff. Unter dem Begriff Biodiesel versteht man eine Mischung verschiedener Methylester, die durch Umesterung aus pflanzlichen und tierischen Fetten hergestellt werden. Ein mögliches Verfahren ist die Umwandlung von Triglyceriden mit Methanol unter Einsatz von Katalysatoren (z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid) zu Fettsäuremethylestern und Glycerin (Van Gerpen, 2005). Die genaue Zusammensetzung der Methylester unterscheidet sich abhängig von dem für die Biodieselherstellung verwendeten Rohstoff. In Europa wird bei der Umesterung vorwiegend Rapsöl als Rohstoff eingesetzt und entsprechend Rapsölmethylester erzeugt. In den USA findet vorwiegend Sojaölmethylester (SME) Verwendung und in Asien überwiegt die Produktion von Palmölmethylester (PME) (Hoekman et al., 2012). Weitere mögliche Rohstoffe wären beispielsweise Kokosnussöl (KME), Jatrophaöl (JME) oder auch Altspeisefette. In Deutschland stellte Biodiesel im Jahr 2011 mit 2,4 Mt den mit über 70% größten Anteil der verwendeten Biokraftstoffe dar (BMU, 2012). Für den europäischen Markt muss der Biodiesel unabhängig von den Rohstoffen die DIN EN 14214 erfüllen. Die enthaltenen Vorgaben sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Biodiesel kann als Reinkraftstoff oder in unterschiedlichen Beimischungen verwendet werden, da die Fettsäuremethylester bezüglich ihrer Eigenschaften insbesondere im Bereich der Viskosität deutlich näher am Dieselkraftstoff liegen als die Pflanzenöle (28 - 40 mm²/s). Dennoch bleiben gewisse Unterschiede bestehen. Einer der Hauptunterschiede ist der im Biodiesel enthaltene Sauerstoffanteil von ca. 11%, der zu einem geringeren Energiegehalt des Kraftstoffs führt. Außerdem hat Biodiesel bezogen auf fossilen Dieselkraftstoff eine deutlich erhöhte Siedelage zwischen 350 °C und 360 °C (vgl. Abb. 4-3).



Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte	
			Min.	Max.
Estergehalt	DIN EN 14103	% (m/m)	96,5	
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	860	900
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120	
CFPP	DIN EN 116	°C		0/-10/-20
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg		10,0
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)		0,3
Cetanzahl	IP 498		51	
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0,02
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	mg/kg		500
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad	Klasse 1	
Oxidationsstabilität (110°C)	DIN EN 14112	h	6	
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g		0,5
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g		120
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	% (m/m)		12
Gehalt an Fettsäuremethylester \geq 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	%		1
Methanolgehalt	DIN EN 14110	% (m/m)		0,20
Monoglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,80
Diglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20
Triglyceride	DIN EN 14105	% (m/m)		0,20
Freies Glycerin	DIN EN 14105	% (m/m)		0,02
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	% (m/m)		0,25
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		4

Tabelle 4-2: Vorgaben der DIN EN 14214 für die Eigenschaften von Biodiesel

Auch die Viskosität liegt mit Werten von 4 bis 5 mm²/s trotz der Umesterung noch leicht oberhalb der vom DK (3 mm²/s). Die Angaben können je nach dem für die Herstellung genutzten Rohstoff schwanken. So liegt beispielsweise die Viskosität von KME mit 2,8 mm²/s unterhalb von den anderen Methylestern in der Größenordnung des DK. Weitere Informationen zu den Schwankungsbreiten und den Eigenschaften unterschiedlicher Methylester finden sich bei Hoekman et al., 2012. Bei Einsatz von Biodiesel zeigt sich in der Regel ein Rückgang der PM-, HC- und CO-Emissionen. Die Stickoxidemissionen hingegen steigen bei Biodiesel und seinen Blends gegenüber DK leicht an (Lapuerta et al., 2008, Hoekman und Robbins, 2012). Auf den Anstieg der Stickoxide durch Biodieselbeimischung wird in Kapitel 5.5 nochmals gesondert eingegangen.



4.3 Hydriertes Pflanzenöl

Hydriertes Pflanzenöl wird genau wie der Biodiesel aus pflanzlichen Ölen gewonnen. Auch tierische Fette könnten als Rohstoff dienen, wobei eine derartige Verwendung in Deutschland nicht erlaubt ist. Sowohl der Herstellprozess als auch das Endprodukt weisen jedoch deutliche Unterschiede gegenüber Fettsäuremethylestern auf. Hier sollen nun die Produktion und die grundlegenden Eigenschaften des hydrierten Pflanzenöls (HVO) näher beschrieben werden.

Die Herstellung von hydrierten Pflanzenölen kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: Zum einen durch die Beimischung von Pflanzenölen in der Verarbeitung von mineralischem Rohöl und zum anderen durch die Hydrierung des Pflanzenöls in speziell dafür vorgesehenen Anlagen. Da bei dem ersten Verfahren aufgrund des beigemischten Anteils an Pflanzenöl zum Vakuumbgasöl bei der Rohölverarbeitung nur ein biogener Anteil von ca. 30% am Endprodukt erreicht werden kann (Kaltschmitt et al., 2009), soll hier nur der zweite Prozess zur Herstellung von HVO betrachtet werden. Weitergehende Informationen zu den Produktionsprozessen von hydriertem Pflanzenöl finden sich in der Literatur (Kaltschmitt et al., 2009).

Zur Produktion von reinem HVO wird erst das Pflanzenöl aufgereinigt und dann bei 350 bis 450 °C im Hydrotreater mit Wasserstoffpartialdrücken zwischen 48 und 152 bar umgewandelt. Neben dem gewünschten Endprodukt HVO mit einem massespezifischen Wirkungsgrad von 81% entsteht Propan, das beispielsweise als Brenngas Verwendung findet. Weiterhin entstehen CO, CO₂ und Wasser.

Das hydrierte Pflanzenöl besteht nach Abschluss des Prozesses aus n- und iso-Paraffinen und ist nahezu frei von Aromaten und Schwefel (Kuronen et al., 2007). Mit einem Produktionsvolumen von ca. zwei Mio. Tonnen (Neste Oil, 2012) gehört HVO zu den marktrelevanten biogenen Komponenten im Kraftstoffsektor.

Bezüglich seiner Eigenschaften ähnelt das hydrierte Pflanzenöl sehr stark dem fossilen Dieseldieselkraftstoff. Es gibt jedoch auch einige Unterschiede. So zeichnet sich HVO beispielsweise durch eine deutlich höhere Cetanzahl von ca. 80 aus. Die Dichte des Kraftstoffs liegt mit ca. 780 kg/m³ unterhalb der von DK und auch unterhalb der europäischen Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590, so dass HVO nach Norm mit einem Anteil von fast 30% beigemischt werden könnte. Diese Beimischung würde den unteren Grenzwert der Norm bezüglich der Dichte von 820 kg/m³ gerade einhalten. Der Siedeverlauf ist dem Dieseldieselkraftstoff deutlich ähnlicher als beispielsweise der des Biodiesels (siehe Abb. 7-61), wobei die Siedelinie zu Beginn oberhalb und das Ende deutlich unterhalb des DK liegt. Hieraus ergeben sich Vorteile wie z.B. eine verringerte Ölverdünnung (Garbe et al., 2009). Auch bei der Betrachtung der Emissionen von HVO ergeben sich Vorteile gegenüber fossilem Dieseldieselkraftstoff. So führt HVO zu deutlichen Rückgängen von CO, HC und PM und zu einem leichten Rückgang der NO_x-Emissionen in der Größenordnung von 10% beim Einsatz in Nutzfahrzeugmoto-



ren (Kuronen und Mikkonene, 2007; Hartikka et al. 2012). Im Bereich von Pkw-Motoren finden sich aber auch Ergebnisse mit um 10% erhöhten Stickoxidemissionen. Für die übrigen limitierten Abgasbestandteile ergeben sich Rückgänge von ca. 30% für PM, ca. 40% für HC und über 60% bei CO (Krahl et al., 2012).

4.4 Metathesekraftstoff

Die Grundlage der Metathesekraftstoffe bilden chemisch veränderte Biodieselmoleküle. Die chemische Modifikation von Biodiesel erfolgt mittels einer bekannten katalytischen Reaktion, der Olefin-Metathese, um die Siedekurve von Biodiesel zu senken. Hauptziel dieser Absenkung ist die Anpassung des Siedeverhaltens des Biodiesels an fossilen Dieselkraftstoff. Bei der Olefin-Metathese handelt es sich um eine Spaltung und Neubildung von Doppelbindungen durch eine Folge von [2+2] Cycloadditionen mit Hilfe von Katalysatoren [Fuhrhop und Li, 2003]. Zur Kraftstoffherstellung werden Biodieselmoleküle und 1-Hexen mit einem Ruthenium-Katalysator umgesetzt und bilden ein Gemisch neuer Kohlenwasserstoffe, die sowohl aus Selbstmetatheseprodukten der Biodieselmoleküle als auch aus Kreuzmetatheseprodukten mit 1-Hexen bestehen (Abb. 4-1). In der Abbildung sind die Selbstmetatheseprodukte mit SM 1 bis SM 6 bezeichnet. Sie setzen sich aus Molekülbestandteilen des Biodiesels zusammen. Die mit CM 1 bis CM 6 bezeichneten Kreuzmetatheseprodukte hingegen bestehen aus einer Kombination eines Molekülfragments des 1-Hexens mit einem des Biodiesels. Durch diese Veränderung der Molekülzusammensetzung wird ein neuer Kraftstoff mit verändertem Siedeverhalten erzeugt, der eine Anpassung der Siedelinie des Biodiesels an die des fossilen Dieselkraftstoffs ermöglicht (Montenegro und Meier, 2012).

Die Veränderung der Siedelage erfolgt durch die Variation der Kettenlänge der Fettsäuremethylester. Da es sich um einen neu entwickelten biogenen Kraftstoff handelt, gibt es bislang nur wenig Literatur zu Metatheseprodukten als Kraftstoff. Weil der Kraftstoff noch nicht als Biokraftstoff etabliert ist, wird auf seine Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit genauer eingegangen als dies für DK, RME und HVO der Fall ist. Die verfügbaren Informationen finden sich in den Veröffentlichungen von Montenegro und Meier (2012), Munack et al. (2013) und Munack et al. (2014).

Zur Beeinflussung des Verhältnisses von Selbstmetathese- und Kreuzmetatheseprodukten im erzeugten Kraftstoff lässt sich eine Variation der 1-Hexen-Anteile bezogen auf den Biodiesel nutzen. Damit ergeben sich Kraftstoffe, die für reinen Biodiesel nur Selbstmetatheseprodukte und bei hohen 1-Hexen-Anteilen vorwiegend Kreuzmetatheseprodukte enthalten.

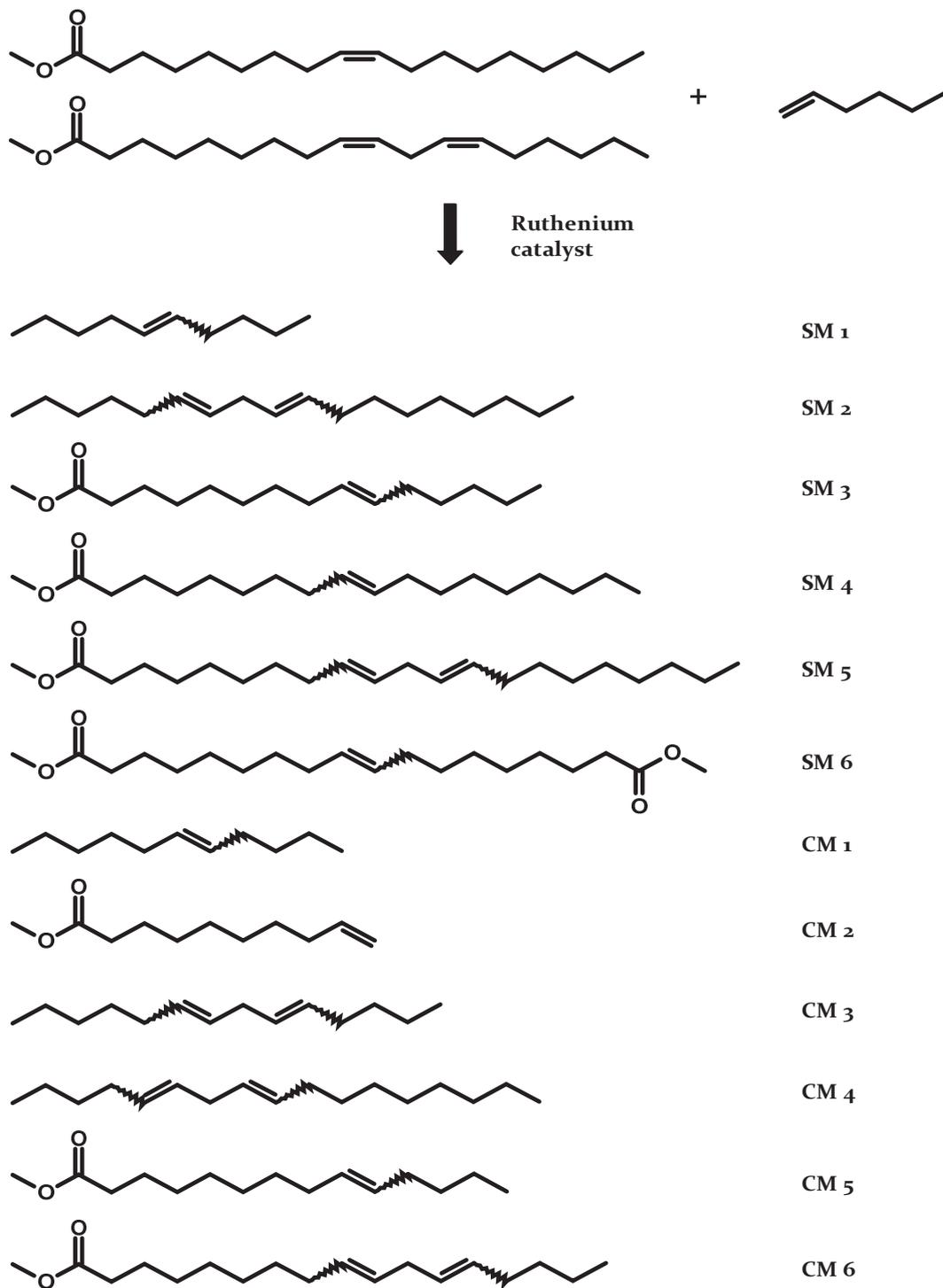


Abb. 4-1: Bei der Kreuzmetathese von Biodiesel mit 1-Hexen entstehendes Produktgemisch (Montenegro und Meier, 2012)

Beispielhaft sind die von der Arbeitsgruppe Meier bestimmten Ausgangsstoffe und Produkte der Reaktion in Abhängigkeit des 1-Hexen-Anteils in Abb. 4-2 dargestellt. Auch hier sind mit SM die Selbstmetathese- und mit CM die Kreuzmetatheseprodukte markiert. Die gebildeten Produkte sind mit ansteigender Siedelage von links nach rechts sortiert. Anhand der Verhältnisse der Produkte

wird deutlich, dass eine Steigerung des 1-Hexen-Anteils zur Bildung niedrig siedender Verbindungen führt.

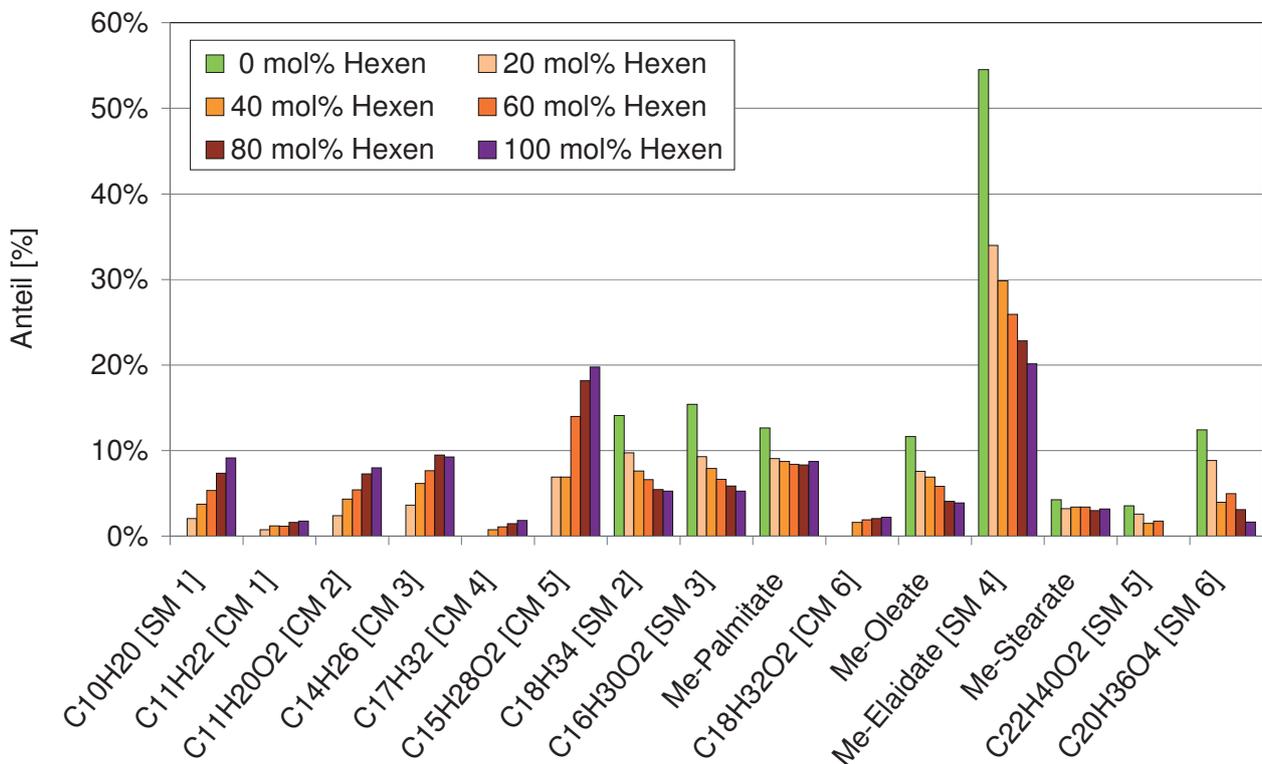


Abb. 4-2: Zusammensetzung nach der Metathesereaktion mit unterschiedlichen Mengen von 1-Hexen (die Daten wurden von der Arbeitsgruppe Meier mittels GC ermittelt) (Munack et al. 2013)

Bezüglich der Ausgangsstoffe bleibt die Menge der gesättigten Moleküle konstant, während Methyloleate teilweise umgesetzt werden. Methylolinoleat wird in den Reaktionen vollständig verbraucht. Neben den Untersuchungen zum Verhältnis der Edukte wird von Montenegro und Meier (2012) auch ein Katalysatorscreening mit dem Ziel der Erreichung von möglichst vollständigen Umsätzen vorgestellt. Die hohen Umsatzraten sind entscheidend, da sie ausschlaggebend für die Möglichkeit einer Siedelinienänderung über die gesamte Kraftstoffmasse sind. So führen beispielsweise geringe Umsatzraten von ca. 40% dazu, dass 60% der Ausgangsmoleküle des Biodiesels und damit auch ihr Siedeverhalten bestehen bleiben (Munack et al. 2013).

Abb. 4-3 zeigt beispielhaft das Siedeverhalten von drei Metatheseprodukten, die für Untersuchungen zur Verwendbarkeit der Metathesereaktion zur Kraftstoffherstellung produziert worden sind. Weitere Informationen zu den Kraftstoffen und den Entwicklungen im Herstellprozess finden sich bei Montenegro und Meier (2012) und Munack et al. (2013).

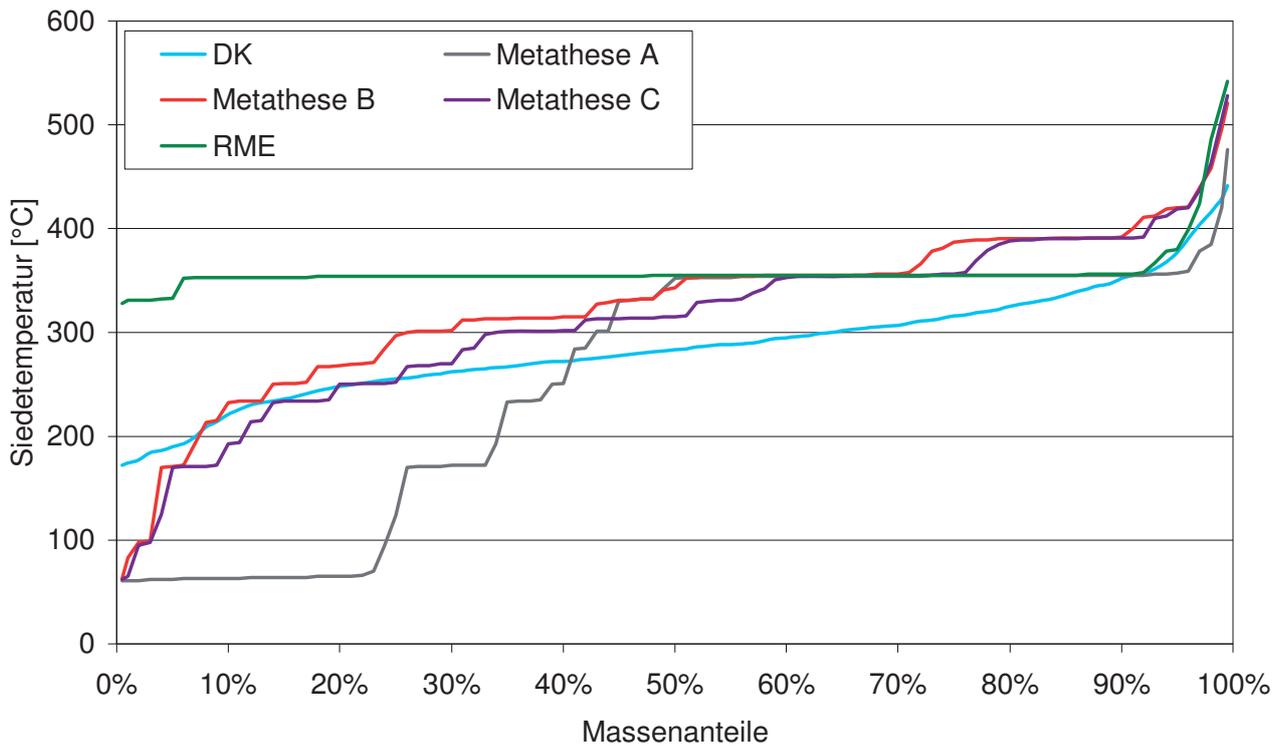


Abb. 4-3: Siedeverläufe der Metathesekraftstoffe A, B und C ohne Aufreinigung (Munack et al., 2013)

Zum Vergleich ist das Siedeverhalten von fossilem Dieselmotorkraftstoff sowie Rapsölmethylester mit aufgeführt. Neben dem Verfahren zur Kraftstoffherstellung ist auch eine Methode zur Aufreinigung der Kraftstoffe entwickelt worden. Dabei wird dem Metathesekraftstoff mit dem enthaltenen Katalysator wässriges Wasserstoffperoxid zugeführt. Nach kräftigem Rühren wird die wässrige Phase entfernt und so ein Rutheniumanteil in Kraftstoff von nur 6 ppm erreicht (Montenegro und Meier, 2012; Munack et al., 2013).



5 Emissionen und Abgasnachbehandlung bei der dieselmotorischen Verbrennung

Im folgenden Abschnitt wird der Ablauf der dieselmotorischen Verbrennung erläutert und die Eigenschaften der einzelnen Abgasbestandteile werden näher betrachtet. Die Abgasbestandteile gliedern sich in zwei Bereiche. Zum einen werden die gesetzlich limitierten Emissionen vorgestellt. Dazu gehören Kohlenstoffmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe, Stickoxide, die Partikelmasse und mit der Einführung der Euro VI-Abgasnorm die Partikelanzahl und Ammoniak. Zum andern erfolgt eine Betrachtung von nicht limitierten Emissionen. Dabei sind Carbonyle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie die Mutagenität des Abgases zu nennen.

5.1 Ablauf der dieselmotorischen Verbrennung

Bei der vollständigen Verbrennung von reinem Dieselmotorkraftstoff ohne jegliche Verunreinigungen ergeben sich aus den Kohlenwasserstoffen lediglich CO_2 und H_2O . Aufgrund der Gegebenheiten im Verbrennungsmotor und der zusätzlichen Bestandteile des Dieselmotorkraftstoffs kommt es zu einer deutlich größeren Anzahl von Produkten, zu denen auch die in den Kapiteln 5.2 und 5.3 diskutierten limitierten und nicht limitierten Schadstoffe gehören.

Für die dieselmotorische Verbrennung sind die Luftverdichtung, Kraftstoffeinspritzung, Gemischbildung, Selbstzündung und die Verbrennung ausschlaggebende Merkmale (van Basshuysen und Schäfer, 2006). Dabei wirkt sich die Kraftstoffeinspritzung mit Spritzbeginn und Einspritzdruck auf die Strahlausbildung und die Größenverteilung der Kraftstofftröpfchen aus. Somit lässt sich durch das Einspritzsystem und insbesondere durch den Einspritzdruck sowie die Anzahl und den Durchmesser der Düsenlöcher eine innermotorische Emissionsminderung erzielen (Reif, 2012). Bei den direkteinspritzenden Dieselmotoren unterscheidet man zwischen Pumpe-Leitung-Düse-Systemen (PLD) und Common-Rail-Systemen (CR), wobei die CR-Systeme eine Entkopplung der Einspritzung von der Druckerzeugung ermöglichen. Mit der Kraftstoffeinspritzung beginnt in der heißen verdichteten Luft auch die Gemischaufbereitung bis hin zur Selbstzündung. Die Zeit vom Spritzbeginn bis hin zur Zündung wird als Zündverzug bezeichnet. Mit der Selbstzündung erfolgt dann die Phase der schnellen Verbrennung der schon vorgemischten Zylinderladung, die mit einem starken Druckanstieg und großer Wärmefreisetzung verbunden ist. Anschließend folgt die Phase der durch die weitere Gemischaufbereitung kontrollierten Verbrennung, bis die Umsetzungsreaktionen schließlich durch Expansion und die daraus resultierenden schnell sinkenden Temperaturen und Drücke „einfrieren“ (Ban-Weiss et al., 2007).

Die Vorgänge der Vermischung von Luft und Kraftstoffstrahl sind in Abb. 5-1 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Stickoxidentstehung vorwiegend in den heißen Außenbereichen des Kraftstoffstrahls stattfindet. Partikel und teiloxydierte Bestandteile hingegen werden im Inneren des Kraftstoffstrahls bzw. der Kraftstoffwolke gebildet, wo ein lokaler Sauerstoffmangel herrscht.

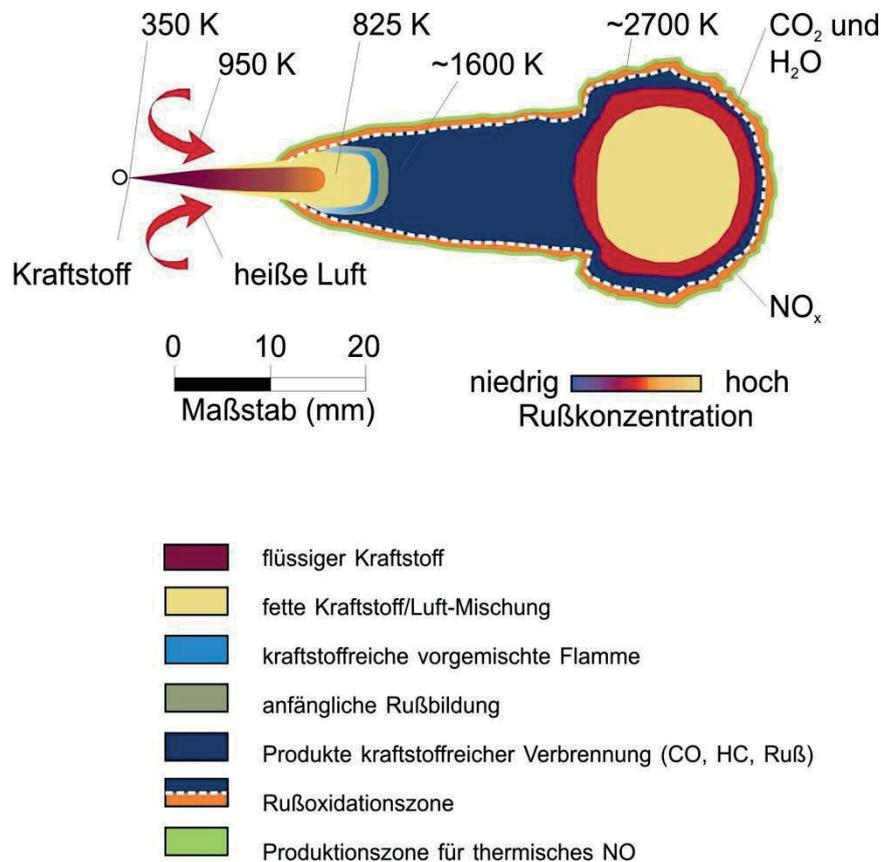


Abb. 5-1: Dieselmotorische Verbrennung eines Kraftstoffstrahls (Stein, 2008; nach Flynn et al., 1999)

Neben den brennstoffseitigen Einflüssen auf die Emissionen bietet auch die zugeführte Luft Möglichkeiten der innermotorischen Emissionsminderung. Hier liegt das Hauptaugenmerk auf der Abgasrückführung (AGR) zur Reduktion von Stickoxidemissionen. Der durch Abgas ersetzte Teil der zugeführten Frischluft führt zu einem erhöhten Anteil von inerten Komponenten in der Zylinderladung und einer Absenkung des Sauerstoffanteils. Dadurch wird die Brenngeschwindigkeit herabgesetzt und die spezifische Wärmekapazität der Ladung erhöht. Damit sinken die lokalen Spitzentemperaturen. Das geringere Temperaturniveau resultiert in geringeren NO_x -Emissionen. Auch eine höhere Aufladung wirkt sich durch die gesteigerte Ladungsmasse und die daraus resultierende höhere AGR-Verträglichkeit positiv auf die Emissionen aus (Reif, 2012).

5.2 Prüfzyklen und limitierte Abgasemissionen

Von Seiten des Gesetzgebers gibt es Vorgaben zur Senkung der Emissionen aus dem Straßenverkehr. Diese betreffen sowohl eine Absenkung bestehender Limits als auch die Aufnahme neuer Abgaskomponenten in die Reglementierung. Ziel der immer strenger werdenden Gesetzgebung ist die Reinhaltung der Luft im lokalen Maßstab und auch die Vermeidung oder Begrenzung von globalen Auswirkungen, wie beispielsweise der Klimaerwärmung durch die Emission von Treibhausgasen. Jede Sparte des Kraftfahrzeugsektors hat eigene Richtlinien. So müssen beispielsweise Nutzfahrzeuge andere Grenzwerte erfüllen als Pkw oder Off-Road-Maschinen. Die Einhaltung der Vorgaben wird in genormten Prüfzyklen kontrolliert, die für den Nutzfahrzeugbereich vorgestellt werden sollen. Dabei beschränken sich die Ausführungen auf die Entwicklung der Prüfzyklen ab dem Jahr 2000. Für Nutzfahrzeuge sind sowohl stationäre als auch transiente Tests vorgeschrieben. Dabei gelten für die Abgasnormen Euro III bis Euro V die europäischen Prüfzyklen. Die Vorgaben beziehen sich jeweils auf die Vollastkurve des zu prüfenden Motors und sind daher in % der Nenndrehzahl und dem Teillastverhältnis angegeben. Die Werte für den europäischen stationären Zyklus (ESC) sind in Abb. 5-2 aufgeführt.

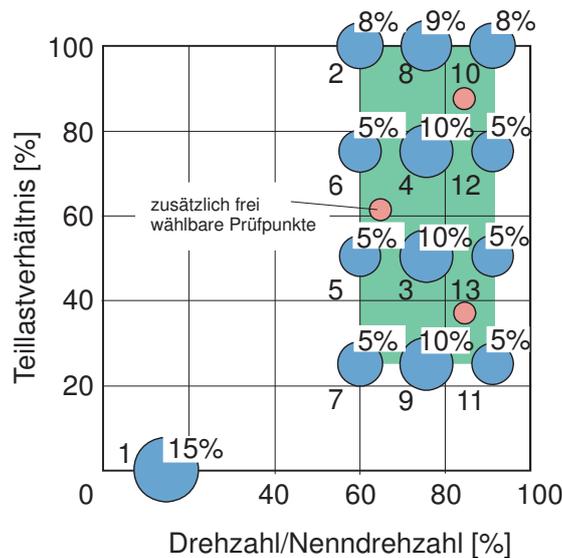


Abb. 5-2: Lastpunkte des ESC-Tests (Munack et al., 2007; nach EG 1999/99, 1999)

Während des Prüflaufs werden 13 verschiedene Lastzustände eingestellt, die jeweils für zwei Minuten gehalten werden, wobei die Bestimmung der Emissionen jeweils in der zweiten Minute erfolgt. Zur Ermittlung des Endergebnisses ist eine Gewichtung der einzelnen Punkte zueinander vorgegeben, die in Summe genau 100% erreicht.

Neben dieser stationären Prüfung ist für die gleichen Abgasnormen auch ein europäischer transienter Zyklus (ETC) vorgesehen, dessen Lastpunkte in Abb. 5-3 dargestellt sind. In diesem Test wer-