

## Emissionsprüfung synthetischer Dieseldieselkraftstoffe

Axel Munack\*, Jürgen Krahl\*.\*\*, Thomas Wilharm\*\*\*, Yvonne Ruschel\*, Jens Schaak\*, Olaf Schröder\* und Lasse Schmidt\*

### Kurzfassung

Synthetisch hergestellte Kraftstoffe werden allgemein als nächster Schritt in Richtung auf eine nachhaltige Mobilität angesehen. Über das Emissionsverhalten solcher Kraftstoffe ist jedoch noch wenig bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Emissionen von synthetischen Kraftstoffen untersucht. Durch Destillation und gezieltes Mischen der Destillate eines GtL-Kraftstoffes (Gas-to-Liquid) biogenen Ursprungs wurden durch die Cutec-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Fischer-Tropsch-Kraftstoffe verschiedener Zusammensetzung nachgebildet. Diese Kraftstoffe sowie fossiler Dieseldieselkraftstoff und RME (Rapsölmethylester) wurden in einem LKW-Dieselmotor eingesetzt, um limitierte sowie nicht limitierte Abgaskomponenten zu untersuchen.

Trotz erheblicher Unterschiede in der Zusammensetzung der synthetischen Kraftstoffe wurden zum Teil nur geringe Unterschiede im Emissionsverhalten festgestellt. Die Grenzwerte für die limitierten Abgaskomponenten wurden nur bei RME (Stickoxide) und DK (Partikelmasse) nicht eingehalten. Deutlichere Unterschiede zwischen den einzelnen synthetischen Kraftstoffen ergaben sich für die CO- und HC-Emissionen, in einigen Fällen für die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie die Partikelanzahlverteilung.

*Schlüsselworte: Fischer-Tropsch-Kraftstoff, GtL, Dieselmotoremissionen, limitierte Abgaskomponenten, PAK, nicht limitierte Abgaskomponenten*

### Abstract

#### Emissions from synthetic diesel fuels

Synthetic fuels are widely considered to be the next step towards sustainable mobility. However, there is not much known about the emissions of such fuels. In the present work, the emissions of synthetic fuels are investigated. Through distillation and specific mixing of the distillates of a GtL fuel (Gas-to-Liquid) of biogenic origin, the Cutec-Institute GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Germany, synthesized variably composed Fischer-Tropsch fuels. These fuels as well as rapeseed oil methyl ester (RME) and fossil diesel fuel (DK) were used in a heavy-duty diesel engine to investigate the regulated and non-regulated exhaust components.

Despite of large differences in the composition of the synthetic fuels, only small differences in the emissions could be detected. Except for RME and DK the limits of the regulated emissions were satisfied by the fuels. For the CO and HC emissions as well as in some cases for the polycyclic hydrocarbons (PAH) and the particle size distributions distinct differences between the synthetic fuels were observed.

*Keywords: Fischer-Tropsch fuel, GtL, diesel engine emissions, regulated emissions, PAH, non-regulated emissions*

\* Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Braunschweig, (axel.munack@vti.bund.de)

\*\* Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg

\*\*\* ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Neusäss

## 1 Einleitung

Seit Jahrzehnten werden Dieselmotoren in vielen Industriezweigen sowie im Bereich Transport und Verkehr eingesetzt. In den 90er Jahren des letzten Jahrhunderts gelangte der Dieselmotor jedoch wegen seiner Emissionen in die Kritik. Im Vordergrund aktueller Diskussionen stehen dabei insbesondere die deutlich erhöhten Stickoxid- und Partikelemissionen im Vergleich zum Ottomotor. Neben diesen Komponenten sind noch eine Vielzahl weiterer Substanzen im Abgas vorhanden, die für die Schädlichkeit von Dieselmotorabgasen verantwortlich sind. In diesem Aufsatz wird neben den limitierten Abgaskomponenten  $\text{NO}_x$ , HC, CO und Partikelmasse auch die Konzentration von Aldehyden und Ketonen, polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und die Partikelanzahlverteilung betrachtet.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Motor und Motortestbedingungen

Die Untersuchungen erfolgten an einem MAN-Motor D0836 LFL 51 (206 kW) Baujahr 2002 mit Turbolader und Ladeluftkühlung (Tabelle 1).

Tabelle 1:

Technische Daten des MAN-Motors D0836 LFL 51

Zylinderhub	125 mm
Zylinderbohrung	108 mm
Anzahl Zylinder	6
Hubvolumen	6871 cm <sup>3</sup>
Nenn Drehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	206 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 – 1800 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18,0 : 1

Der Sechszylinder-Reihenmotor arbeitet mit einem Common-Rail-Einspritzsystem. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung ist der Motor nach den geltenden Emissionsgrenzwerten von Euro IV zertifiziert. Zur Abgasnachbehandlung ist ein kontinuierlich arbeitender Partikelfilter, ein so genannter PM-Kat<sup>®</sup>, angeschlossen. Der Motor ist an eine Asynchron-Vier-Quadrantenbremse DynoRoad 205/3,5 SL der Firma AVL gekoppelt. Damit können gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union der europäische stationäre Zyklus (ESC) und der europäische transiente Zyklus (ETC) automatisch gefahren werden. Die realen Testverläufe sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die Lastpunkte des ESC-Tests und deren Gewichtung zeigt Abbildung 3.

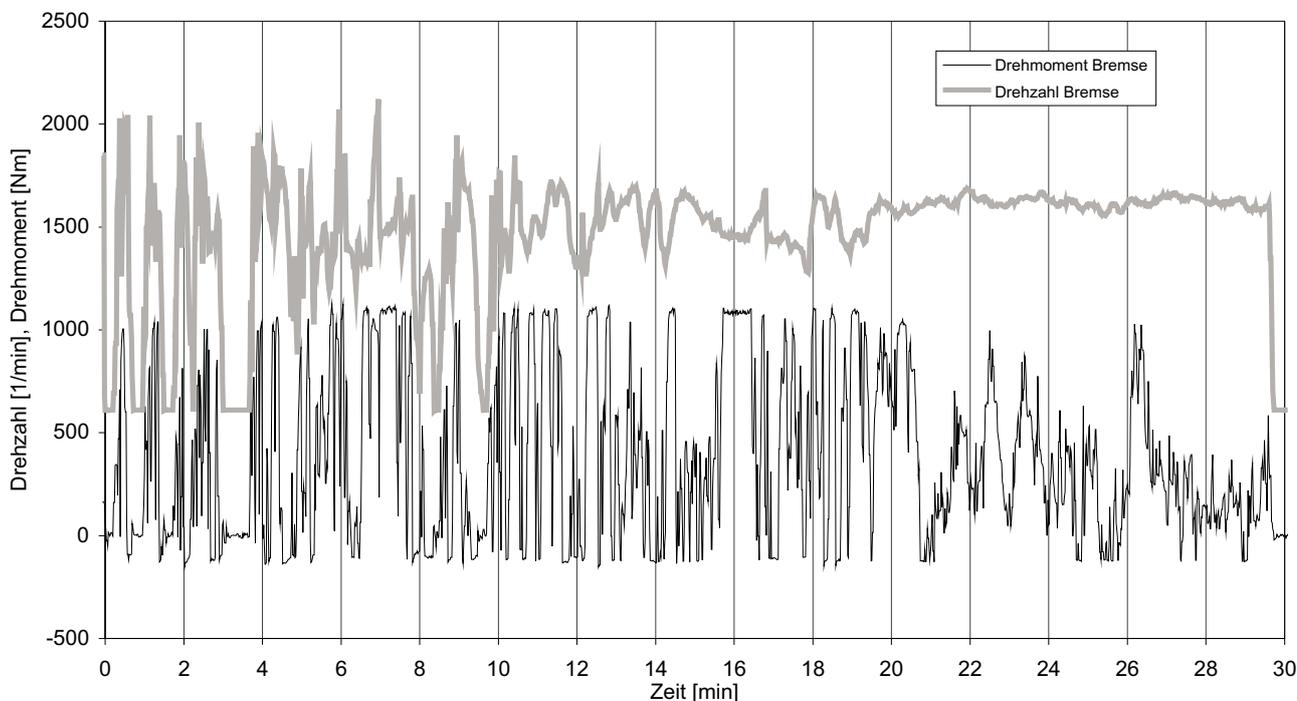


Abbildung 1:

Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ETC-Tests (Kraftstoff: DK)

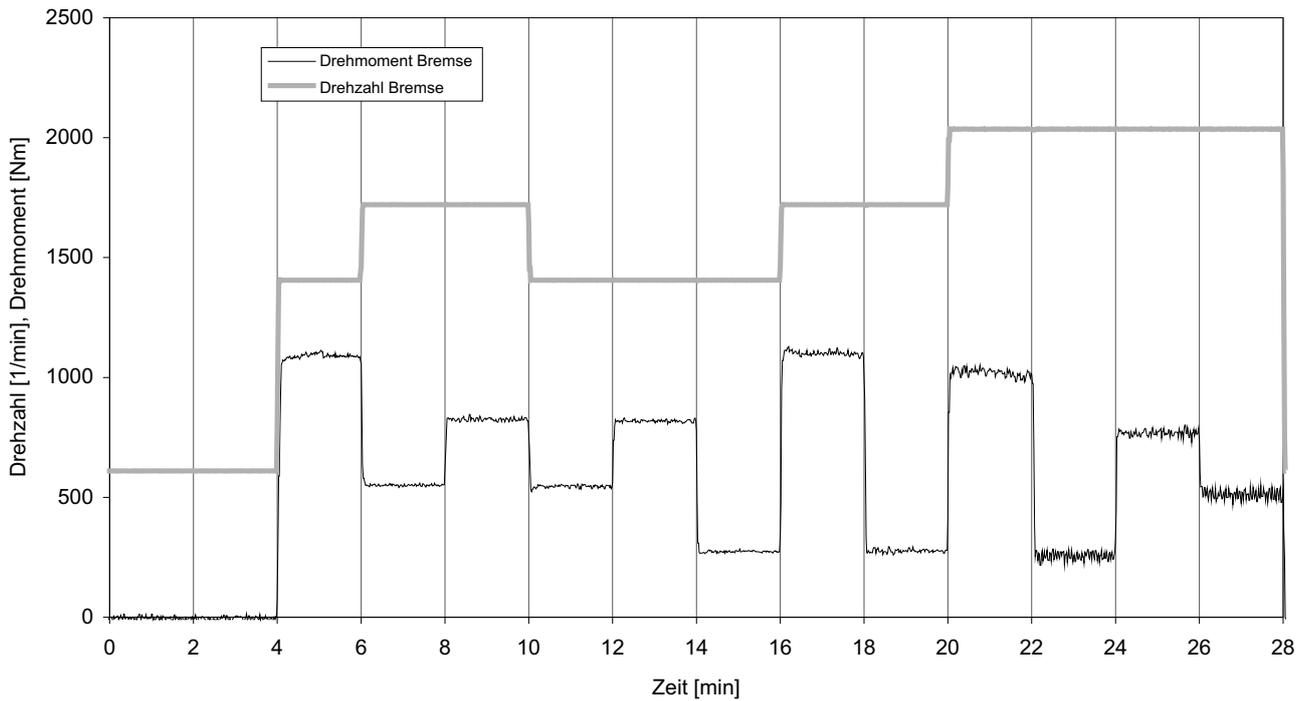


Abbildung 2:  
 Drehzahl und Drehmoment im Verlauf des ESC-Tests

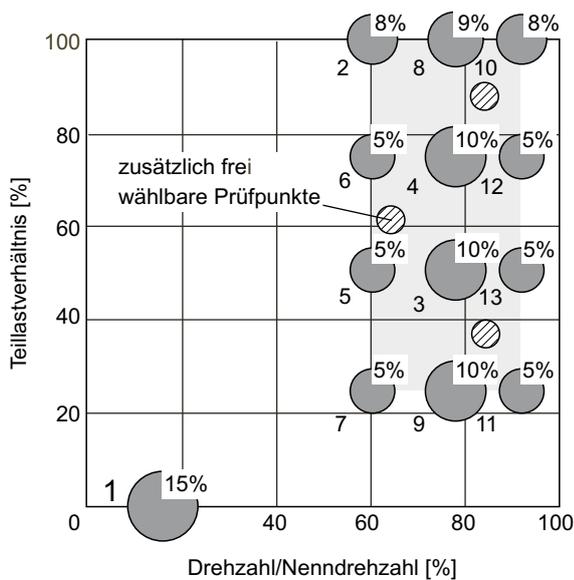


Abbildung 3:  
 Motorbetriebspunkte des ESC-Tests

## 2.2 Kraftstoffe und Analysemethoden

Mineralischer Dieselmotorkraftstoff gemäß DIN EN 590 (DK) wurde von ADM Silo Rothensee GmbH & Co. KG, Hamburg, geliefert. Rapsölmethylester (RME) gemäß der Norm DIN EN 14214 wurde vom Bio-Ölwerk Magdeburg GmbH, Magdeburg, hergestellt. Die mit CUT 1 bis CUT 4 benannten Kraftstoffe wurden von der Cutec-Institut GmbH bereitgestellt und in deren Verantwortung formuliert. Sämtliche Informationen über Herstellung und Zusammensetzung dieser Kraftstoffe stammen von der Cutec-Institut GmbH. Die Eigenschaften der Kraftstoffe, die in den jeweiligen Normen festgelegt sind, wurden von dem Bio-Ölwerk Magdeburg (RME) und der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH (DK und CUT 1 bis CUT 4) bestimmt (Tabelle 2).

Tabelle 2:

Eigenschaften der Kraftstoffe laut Analysenberichten

	Grenzwert DIN EN 14214	RME	Grenzwert DIN EN 590:2004	DK	CUT 1	CUT 2	CUT 3	CUT 4
Dichte (15 °C) [kg/m <sup>3</sup> ]	860-900	883	820-845	832,5	796,0	807,7	814,2	789,3
kin. Viskosität (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	3,5-5,0	4,42	2-4,5	3,04	2,55	3,74	4,72	2,22
Flammpunkt [°C]	min. 120	176	>55	69	92	99	107	90
C.F.P.P. [°C]	max. 0	-21	max. 0	-9	-53	-40	-31	-42
Schwefel [mg/kg]	max. 10	1,5	max. 50	6,3	<1	14	2,4	<1
Koksrückstand [% (m/m)]	max. 0,30	0,06	max. 0,20	<0,01	0,03	0,02	<0,01	<0,01
Aschegehalt [% (m/m)]	max. 0,02	<0,001	max. 0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cetanzahl [-]	min. 51	51,3	min. 51	56,5	58,5	61,1	62,0	54,3
Cetanindex [-]			min. 46,0	56,0	65,5	68,8	71,7	67,8
Wassergehalt [mg/kg]	max. 500	146	max. 200	29	17	57	30	25
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	max. 24	4	max. 24	2	<1	21	119	6
Kupfer Korrosion [Korr.Grad]	max. 1	bestanden	max. 1	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden	bestanden
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	max. 0,5	0,04						
Oxidationsstabilität [g/m <sup>3</sup> ]			max. 25	2	101	keine Angaben	550	1
H.F.R.R. [µm]			max. 400	264	259	243	229	235
PAK [% (m/m)]			max. 11	1,52	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Destillationsverlauf aufgefangen bei 350 °C [% (V/V)]			max. 65	29,5	63,1	27,0	5,3	67,9
Destillationsverlauf aufgefangen bei 350 °C [% (V/V)]			max. 85	92,5	>97	94,6	93,1	>97
Destillationsverlauf 95 %-Punkt [°C]			max. 360	357,8	327	352,4	359,6	313,1
FAME-Gehalt [% (V/V)]		>99,0	max. 5	2,2	<0,1	0,2	0,2	<0,1
Gehalt an Linolensäure-methylester [%]	max. 12	7,7						
Methanolgehalt [%]	max. 0,2	0,03						
Monoglyceride [%]	max. 0,8	0,75						
Diglyceride [%]	max. 0,2	0,13						
Triglyceride [%]	max. 0,2	0,07						
Freies Glycerin [%]	max. 0,01	<0,01						
Gesamtglycerin [%]	max. 0,25	0,22						
Alkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Erdalkaligehalt [mg/kg]	max. 5	<0,5						
Phosphorgehalt [mg/kg]	max. 10	<0,5						
Oxidationsstabilität [h]	min. 6	8,7						
Jodzahl [g Iod/100g]	max. 120	114						

Bei CUT 1 bis CUT 3 handelt es sich um Kraftstoffe, die durch Mischen von drei Siedeschnitten eines GtL-Kraftstoffes („BioPar“) hergestellt wurden (Tabelle 3). Das Ausgangsprodukt wurde mittels Destillation in drei Fraktionen getrennt (S1, S2 und S3 in aufsteigender Reihenfolge der Siedetemperatur). Anschließend wurden durch gezieltes Mischen dieser Fraktionen die vorliegenden Kraftstoffe erstellt. Dabei wurden von der Cutec-Institut GmbH die Siedelinien von verschiedenen Fischer-Tropsch-Kraftstoffen nachgebildet.

Tabelle 3:

Zusammensetzung der Kraftstoffe CUT 1 bis 3

	Anteil S1 [% (V/V)]	Anteil S2 [% (V/V)]	Anteil S3 [% (V/V)]
CUT 1	57	22	20
CUT 2	27	24	49
CUT 3	14	17	69

Der Kraftstoff CUT 4 wurde durch Beimischen von 30 % geradzahligter Olefine ( $C_{12}$  bis  $C_{18}$ ) mit endständigen Doppelbindungen zu CUT 1 hergestellt. Die Beimischung von Olefinen hatte nahezu keinen Einfluss auf die Siedelinie von CUT 4, die damit der von CUT 1 gleicht (Abbildung 4). CUT 1 bis CUT 3 zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Siedelinie, sowie ihren Paraffin- und Alkenanteilen, wie Abbildung 4 und Tabelle 4 zeigen. Die Siedelinie CUTEC 3 SIMDIST wurde mit einer simulierten Destillation mittels Gaschromatograph aufgenommen. Die GC-Messung liefert besonders in den Randbereichen der Kurve noch Signale, die bei der atmosphärischen Destillation nicht beobachtet werden können. Verfahrensbedingt verlaufen somit die Kurven CUTEC 3, SIMDIST und CUTEC 3 nicht über den gesamten Bereich parallel. Jedoch lässt sich der ungefähre Verlauf durch die simulierte Destillation bestätigen.

Die limitierten Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid, Gesamtkohlenwasserstoffe und Stickoxide wurden im unverdünnten Abgas durch herkömmliche Gasanalysatoren (CO: Multor 710, Fa. Maihak; HC: RS 55-T, Fa. Ratfisch;  $NO_x$ : CLD 700 EL ht, Fa. EcoPhysics) bestimmt und ihre Werte sekundlich aufgezeichnet. Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der nach den europäischen Richtlinien ECE-R 49 (1992) und EWG 88/77 (1992) ausgelegt wurde. Des Weiteren wurden die nicht limitierten Abgasbestandteile Aldehyde und Ketone, PAK sowie die Partikelanzahlverteilung untersucht. Es wurden für jeden Kraftstoff jeweils der ESC- und ETC-Test mindestens dreimal gefahren. Die Emissionen der gasförmigen limitierten Abgaskomponenten wurden im ETC- und ESC-Test ermittelt. Im ETC-Test wurden die Massenströme der limitierten

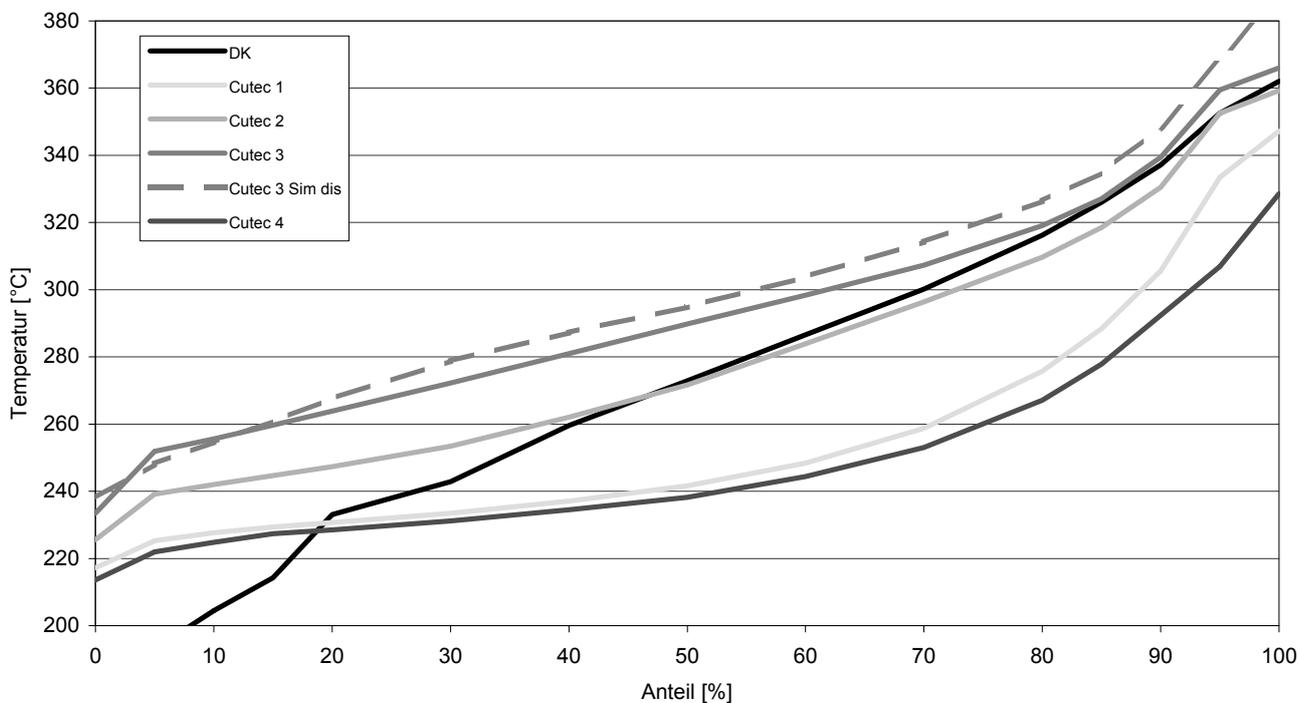


Abbildung 4: Siedelinien von CUT 1, CUT 2, CUT 3, CUT 4 und DK

Tabelle 4: Beschreibung der Cutec-Kraftstoffe

Bezeichnung	Beschreibung
CUT 1	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich $C_{11}$ bis $C_{15}$
CUT 2	Synthetischer Kraftstoff, ausgeglichener Paraffinanteil im Bereich $C_{11}$ bis $C_{15}$ sowie im Bereich $C_{16}$ bis $C_{22}$
CUT 3	Synthetischer Kraftstoff, höherer Paraffinanteil im Bereich $C_{16}$ bis $C_{22}$
CUT 4	Synthetischer Kraftstoff mit niedrigem Paraffinanteil (Leichtfraktion) und höherem Olefinanteil

gasförmigen Komponenten entgegen der Norm nicht im verdünnten Abgas bestimmt, sondern aus den sekundlich aufgezeichneten Werten von Konzentration, Ansaugvolumenstrom und Verbrauch ermittelt. Der Massenstrom wurde dann wie beim ESC-Test auf die Masse der Abgaskomponente pro Motorarbeit [g/kWh] umgerechnet.

Aus dem ESC-Test wurden zusätzlich die Partikelmasse und die Partikelanzahlverteilung bestimmt. Die Probenahme der Aldehyde und PAK erfolgte im ETC-Test. Außerdem wurde eine vergleichende Untersuchung der Partikelanzahlverteilung aus dem verdünnten Abgas durchgeführt.

Die Partikelanzahlverteilungen in Abhängigkeit vom aerodynamischen Durchmesser und vom elektrischen Mobilitätsdurchmesser wurden jeweils mit einem Electronical Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd. (Dekati, 2001) und einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der Firma TSI gemessen.

Die Aldehyde und Ketone wurden nach der DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin)-Methode auf DNPH-Kartuschen gesammelt, aufgearbeitet und mit einer HPLC mit Diodenarraydetektor (Fa. VWR/Hitachi) analysiert (EPA, 2000; Tang et al., 2004). Den DNPH-Kartuschen wurde dabei eine Kaliumiodid-Kartusche vorgeschaltet, um störendes  $\text{NO}_2$  aufzuhalten.

Die partikelgebundenen PAK wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (VDI, 1989) gesammelt. Mit Hilfe der Anreicherung durch eine Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) und einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Fa. VWR/Hitachi) wurden die PAK analysiert.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Limitierte Abgasbestandteile

In den Abbildungen 5 bis 10 sind jeweils die Ergebnisse für den ESC- und den ETC-Test für die Emissionen von CO, HC und  $\text{NO}_x$  gezeigt. Die Emissionen der Partikelmasse im ESC-Test sind in Abbildung 11 wiedergegeben.

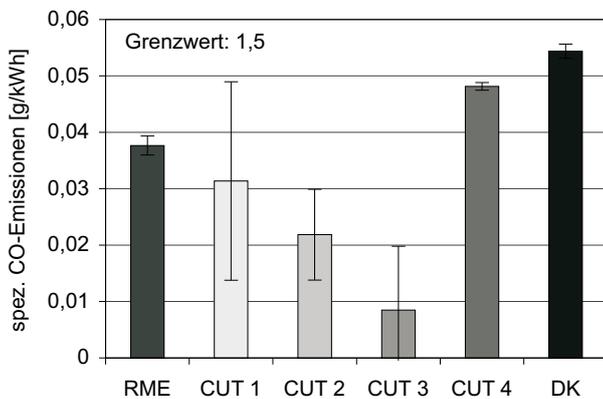


Abbildung 5:  
Spezifische CO-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Die Abbildung 5 zeigt im ESC-Test deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen in den spezifischen CO-Emissionen. RME sowie CUT 1 bis CUT 4 liegen mit ihren Emissionen unter DK. CUT 3 schneidet dabei am besten ab, während CUT 4 die höchsten Emissionen nach DK zeigt. Aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens sind die CO-Emissionen von RME wie erwartet unter denen des DK (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). Die verringerten CO-Emissi-

onen gegenüber DK und RME von CUT 1 bis CUT 3 waren durch deren höhere Cetanzahlen ebenfalls zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). CUT 4 hat eine niedrigere Cetanzahl als DK, jedoch ließ dessen niedrigeres Siedende die gemessenen CO-Emissionen erwarten (SFB 224, 1995).

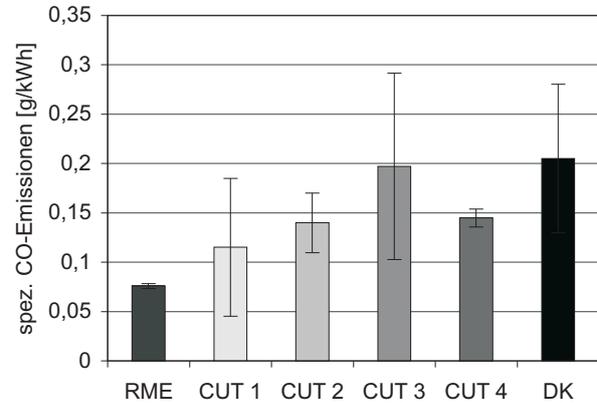


Abbildung 6:  
Spezifische CO-Emissionsmassenströme im ETC-Test

Die Abbildung 6 zeigt für den ETC-Test ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen in den CO-Emissionen. Wie beim ESC-Test sind auch beim ETC-Test aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens die CO-Emissionen von RME erwartungsgemäß unter denen des DK (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). CUT 3 zeigt die höchsten, während CUT 1 die niedrigsten Emissionen der CUT-Kraftstoffe zeigt. Auch die geringeren CO-Emissionen gegenüber DK von CUT 1 und CUT 2 waren durch deren höhere Cetanzahlen ebenfalls zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). CUT 4 hat eine niedrigere Cetanzahl als DK, jedoch ließ dessen niedrigeres Siedende die gemessenen CO-Emissionen erwarten (SFB 224, 1995). Für CUT 3 mit der höchsten Cetanzahl der getesteten Kraftstoffe wurden wie beim ESC-Test die niedrigsten Emissionen erwartet. Es zeigen sich hier jedoch die höchsten CO-Emissionen unter den CUT-Kraftstoffen. Das Ergebnis ist durch die veränderten Bedingungen im transienten Fahrzyklus zu erklären. Im transienten Prozess treten lokal fettere Gemische im Zylinder auf als im stationären Prozess. Durch den dadurch gegebenen lokalen Sauerstoffmangel läuft die Nachoxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  schlechter ab. Dies erklärt auch die insgesamt deutlich höheren spezifischen CO-Emissionen im ETC-Test für alle Kraftstoffe. CUT 3 begünstigt möglicherweise durch seine höhere Viskosität und seinen ungünstigen Siedeverlauf die Bildung von fetten Gemischen (Lee et al., 2002; Lapuerta et al., 2008; Hagen et al., 2006).

Im transienten Test liegen die CO-Emissionen gegenüber dem stationären Test deutlich höher. Dies war aufgrund der ungünstigeren Gemischbildung zu erwarten. Es zeigt sich jedoch, dass die CO-Emissionen der Kraftstoffe CUT 1

bis CUT 4 zwischen ESC- und ETC-Test nicht in gleichem Maße ansteigen. Während CUT 4 im ESC-Test die höchsten CO-Emissionen der CUT-Kraftstoffe zeigt, erreichten die CO-Emissionen im ETC-Test niedrigste Werte. Umgekehrt zeigt CUT 3 im ESC-Test die geringsten CO-Emissionen aller Kraftstoffe und im ETC-Test die höchsten. Das Verhältnis der Emissionen zwischen RME und DK ist im Vergleich von ESC- und ETC-Test ebenfalls nicht gleich geblieben. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften der Kraftstoffe und die Verbrennungsbedingungen sich unterschiedlich auf die CO-Bildung auswirken.

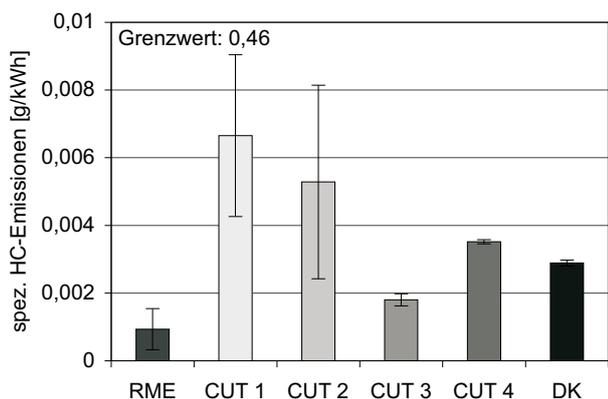


Abbildung 7:  
Spezifische HC-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Die Abbildung 7 zeigt deutliche Unterschiede in den HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe. RME schneidet am besten ab, während CUT 1 die höchsten HC-Emissionen zeigt. Bis auf CUT 3 liegen die HC-Emissionen der CUT-Kraftstoffe über denen von DK. Wie bei den CO-Emissionen gilt auch hier, dass aufgrund seines höheren Sauerstoffanteils und des vorteilhafteren Einspritzverhaltens die HC-Emissionen von RME wie erwartet unter denen des DK liegen (Ren et al., 2008; Lapuerta et al., 2008). CUT 3 zeigt erwartungsgemäß, der höchsten Cetanzahl entsprechend, die besten HC-Emissionen der CUT-Kraftstoffe. Für CUT 1, CUT 2 und CUT 4 hätten die Cetanzahlen und der jeweilige Siedebeginn eine andere Emissionsreihenfolge vermuten lassen. Ohne weitere Untersuchungen lassen sich diese Ergebnisse nicht erklären.

Die Kraftstoffe CUT 2 bis CUT 4 zeigen im ETC-Test mit DK vergleichbare HC-Emissionen. Bei RME fallen die HC-Emissionen dagegen etwas geringer aus (Abbildung 8). Für CUT 1 wurde wegen Problemen bei der Datenerfassung kein Wert für den ETC-Test ermittelt. RME zeigt wie erwartet geringere HC-Emissionen als DK. Auffällig sind auch hier wieder, wie bei den CO-Emissionen, die relativ hohen HC-Emissionen von CUT 3 beim ETC-Test im Vergleich zum ESC-Test. Dieses Ergebnis ist, wie oben, durch den Siedeverlauf und die hohe Viskosität zu erklären. CUT 2 und CUT 4 zeigen ähnliche HC-Emissionen wie DK,

was aufgrund der physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe durchaus zu erwarten war.

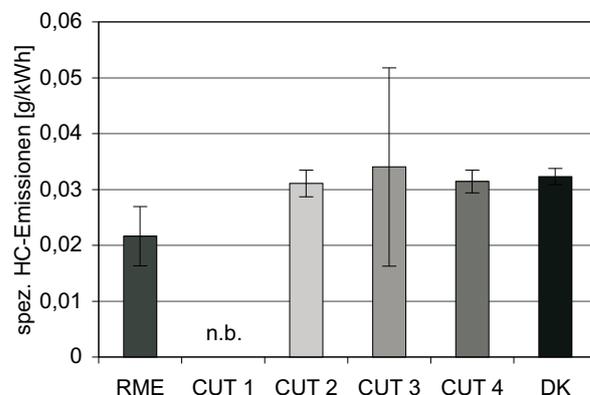


Abbildung 8:  
Spezifische HC-Emissionsmassenströme im ETC-Test

Die Emissionen im ETC-Test sind gegenüber dem ESC-Test um den Faktor 5 bis 20 erhöht. Dies ist mit den vielen starken Lastwechseln im Verlauf des ETC-Test zu erklären. Auch im Verlauf des ESC-Test treten bei Lastwechseln, insbesondere beim Lastwechsel von Leerlauf auf Volllast, deutlich erhöhte HC-Konzentrationen auf. Diese Testphasen gehen jedoch nicht in das Testergebnis ein.

Wie bei den CO-Emissionen ändern sich die HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe zwischen ESC- und ETC-Test nicht gleichmäßig. Die Eigenschaften der Kraftstoffe wirken sich abhängig von den Verbrennungsbedingungen ebenfalls unterschiedlich auf die HC-Bildung aus.

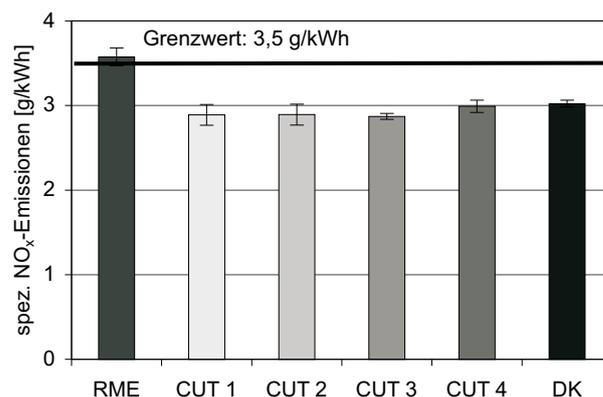


Abbildung 9:  
Spezifische Stickoxidmassenströme im ESC-Test

Bei den Stickoxidemissionen im ESC-Test (Abbildung 9) unterschreiten die ermittelten Emissionsmassenströme der Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 sowie von mineralischem Dieseldieselkraftstoff den vorgeschriebenen Grenzwert (Euro IV) von 3,5 g/kWh. Der Wert für RME liegt mit 3,6 g/kWh leicht darüber. Die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stickoxidemissionen nur gering-

fällig untereinander. Sie liegen jedoch knapp unterhalb der Werte für DK. Der ETC-Test lieferte ähnliche Ergebnisse (Abbildung 10).

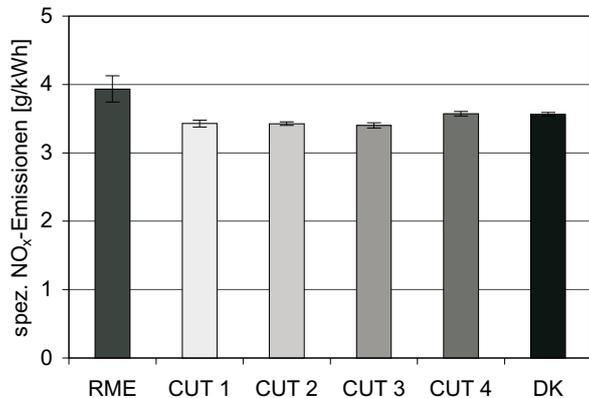


Abbildung 10:

Spezifische Stickoxidmassenströme im ETC-Test

Bei den Stickoxidemissionen im ETC-Test (Abbildung 10) unterscheiden sich die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 nur geringfügig untereinander. Sie liegen jedoch bis auf CUT 4 knapp unterhalb der Werte für DK. RME zeigt hier wie im ESC-Test die höchsten Stickoxidemissionen.

Die erhöhten NO<sub>x</sub>-Emissionen des RME waren aufgrund des Einspritzverhaltens und der damit zusammenhängenden höheren Temperaturspitzen zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). Unter den CUT-Kraftstoffen und DK waren allerdings größere Unterschiede zu erwarten. Allein die Unterschiede zwischen den Cetanzahlen hätten zu deutlich höheren NO<sub>x</sub>-Emissionsunterschieden führen müssen. Vermutlich ist mit kraftstoffverändernden Maßnahmen im hier gegebenen Rahmen nahezu keine Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen zu erreichen, da die Bildung von NO<sub>x</sub> durch motorische Eigenschaften kontrolliert wird. Schon Garbe (2002) wies auf eine Grenze der NO<sub>x</sub>-Reduzierung durch Kraftstoffmaßnahmen hin. Auch die Ähnlichkeit der Ergebnisse von ETC- und ESC-Test lässt auf limitierte Möglichkeiten schließen, die NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Kraftstoffdesign zu verbessern.

Aus Abbildung 11 wird deutlich, dass hinsichtlich der Partikelemissionen der Grenzwert von 0,02 g/kWh für DK nicht eingehalten wird. Die Einzelwerte liegen dabei reproduzierbar oberhalb des Grenzwertes. Dagegen wird für die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 3 der Grenzwert knapp unterschritten, wobei sich mit Ausnahme von CUT 1 sehr geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen ergeben. Bei DK und RME ist dagegen eine starke Streuung der der Einzelmessungen zu erkennen; die höchsten und geringsten gemessenen Partikelmassen der beiden Kraftstoffe unterscheiden sich um 100 %. Der Grund für diese starken Schwankungen konnte nicht geklärt werden. Die Verdünnungsluft des eingesetzten Verdünnungstunnels

wurde gefiltert, sodass Partikel mit Durchmessern von über 10 µm nicht aus der Verdünnungsluft in die Probe-nahme gelangen sollten. Bei kleineren Partikeln zeigten sich relativ zu den CUT-Kraftstoffen jeweils geringere Werte in der Partikelanzahl (Abbildung 12). Auch waren bei der Partikelanzahl die Schwankungen deutlich geringer. Eine mögliche Erklärung wäre, dass sich große Teilchen, die sich im Abgassystem abgelagert hatten, wieder lösten und somit die Messwerte verfälschten.

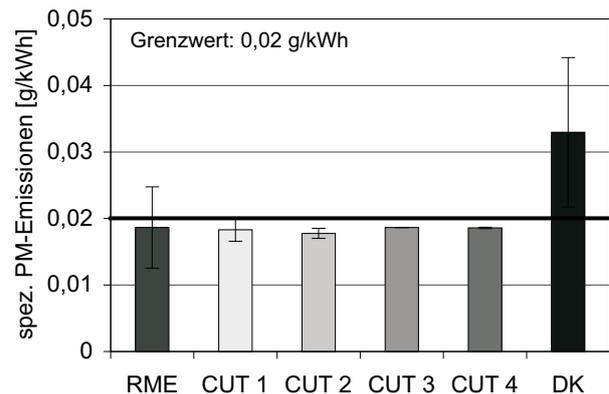


Abbildung 11:

Spezifische PM-Emissionsmassenströme im ESC-Test

Das günstigere Abschneiden von RME im Vergleich zu DK war aufgrund des Sauerstoffgehalts im RME zu erwarten (Lapuerta et al., 2008). Die PM-Emissionen für CUT 1 bis CUT 4 waren im Vergleich zum DK nicht zu erwarten. Die uns bekannten Eigenschaften der CUT-Kraftstoffe, die für das Ausmaß der Partikelbildung verantwortlich sein könnten (Morita und Sugiyama, 2003; Lapuerta et al., 2008), können den Unterschied zum DK bzw. die Ähnlichkeit untereinander nicht erklären.

### 3.2 Nicht limitierte Abgasbestandteile

In den Abbildungen 12 und 13 sind die Partikelanzahlverteilungen, die mittels ELPI gemessen wurden, sowie die mit dem SMPS ermittelten Partikelanzahlverteilungen im ESC-Test zu sehen.

Es kann festgestellt werden, dass RME die niedrigste Partikelanzahl der getesteten Kraftstoffe aufweist. Diese sind gegenüber DK um den Faktor 2 bis 6 verringert. Sowohl in ELPI- als auch in SMPS-Messungen ergeben die Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 trotz abweichender Zusammensetzung relativ ähnliche Ergebnisse. RME ließ aufgrund des Einspritzverhaltens und des Sauerstoffgehalts eine niedrigere Partikelanzahl erwarten (Lapuerta et al., 2008). Die Ergebnisse der Kraftstoffe CUT 1 bis CUT 4 sowie für DK lassen sich ohne weitere Untersuchungen nicht erklären.

Aus Abbildung 14 ist ersichtlich, dass Formaldehyd und Aceton als Hauptkomponenten für die Substanzklasse der

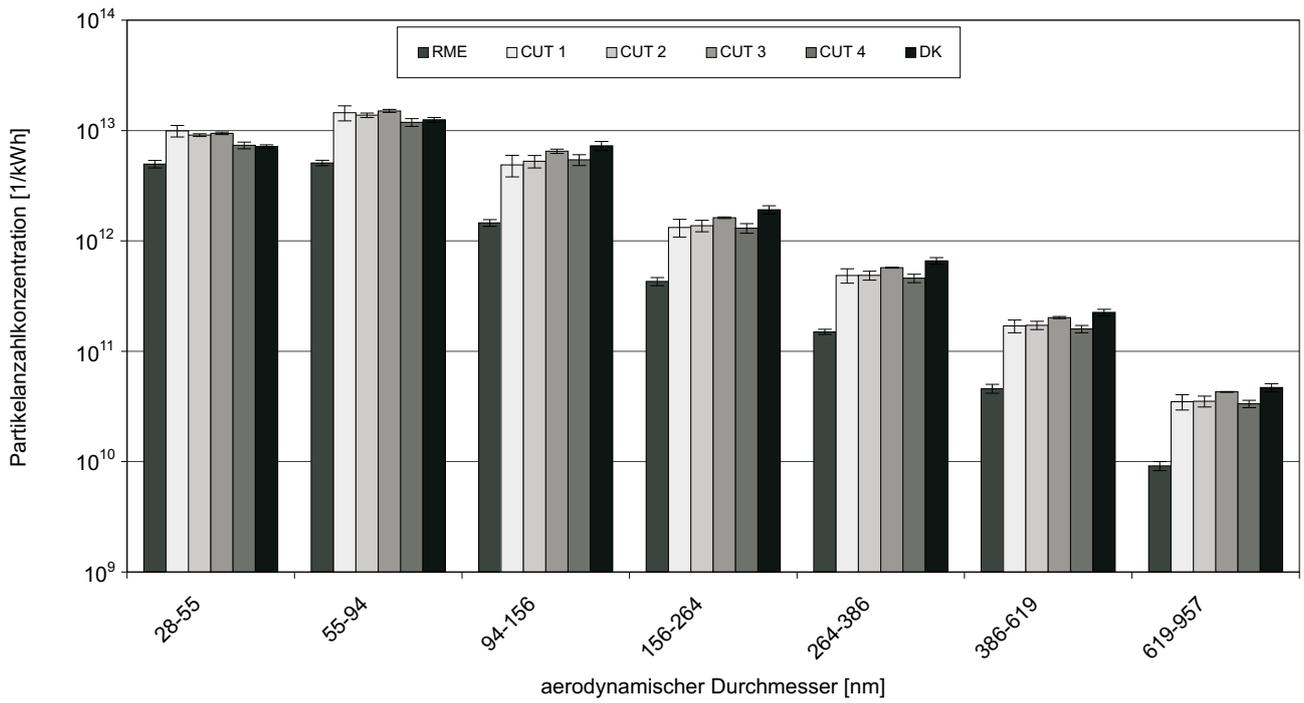


Abbildung 12:  
Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (ELPI)

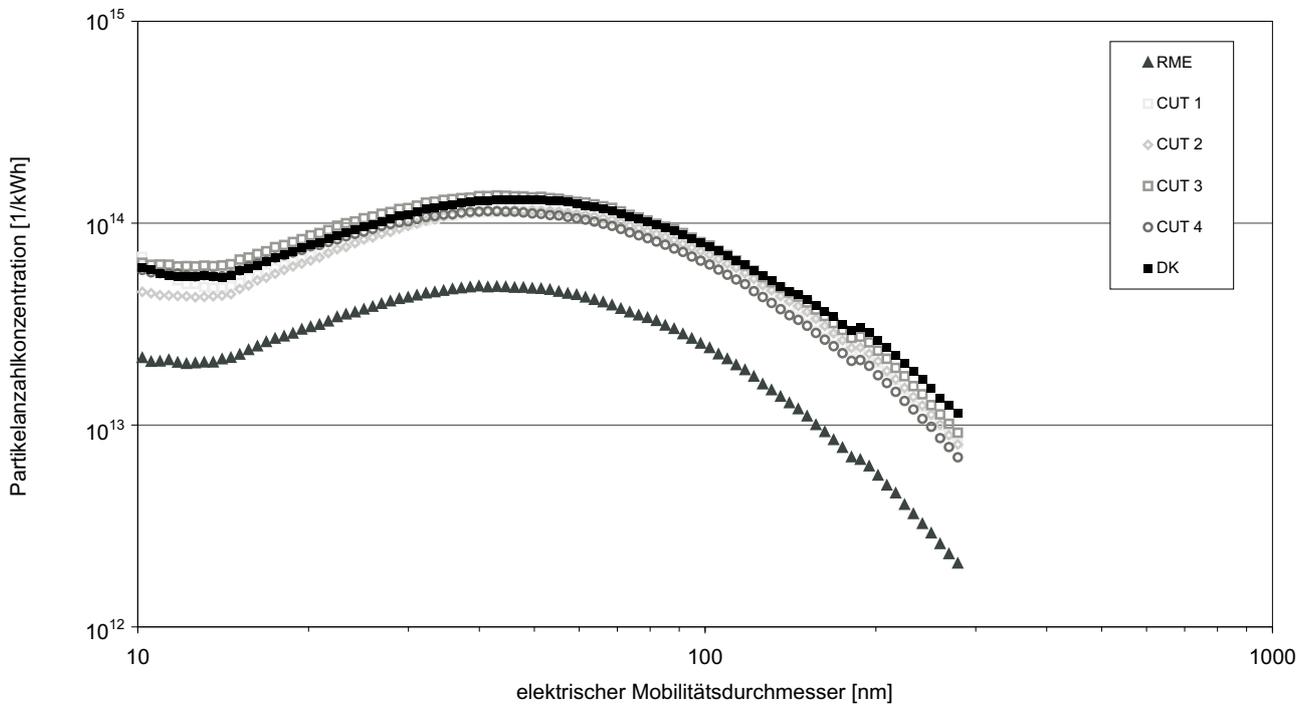


Abbildung 13:  
Partikelanzahlverteilung im ESC-Test (SMPS)

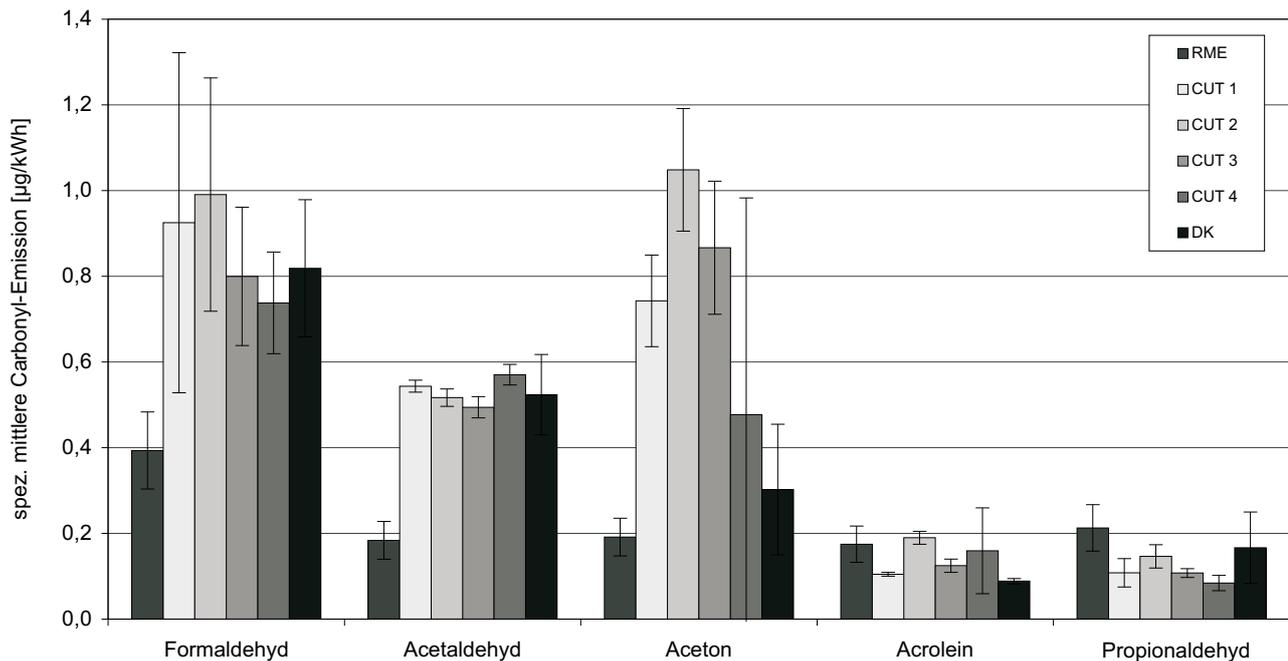


Abbildung 14:

Vergleich einzelner Aldehyd- und Keton-Emissionen im ETC-Test

Aldehyde und Ketone erhalten werden. Es fallen für Aceton relativ hohe Emissionen für die Kraftstoffe CUT 1 bis 3 auf. Im direkten Vergleich der CUT-Kraftstoffe werden leicht erhöhte Emissionen für CUT 2 erhalten. Aldehyde mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen kommen im Abgas kaum noch vor und sind hier nicht weiter aufgeführt.

Die geringen Emissionen von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton bei RME-Betrieb war zu erwarten und ist auf den hohen Sauerstoffgehalt sowie das Einspritzverhalten und die damit bessere Verbrennung zurückzuführen (Lapuerta et al., 2008; Peng et al., 2008). Die höheren Acrolein- und Propionaldehyd-Emissionen lassen sich mit Glyzerid-Verunreinigungen des RME erklären (Peng et al., 2008). DK ließ nach Merker et al. (2004) eine andere Relation der einzelnen Aldehyd- und Keton-Emissionen zueinander erwarten. Die Abweichung kann durch motorische Einflüsse und veränderte Verbrennungsbedingungen erklärt werden. Die Aldehyd- und Ketonemissionen der CUT-Kraftstoffe lassen keine eindeutige Zuordnung bestimmter Kraftstoffeigenschaften auf den Emissionseinfluss zu. Beispielsweise könnten die niedrigen Formaldehyd-, Aceton- und Propionaldehyd-Emissionen von CUT 4 durch dessen günstigen Siedeverlauf und niedrige Viskosität erklärt werden. Dem widersprechen allerdings die relativ hohen Acetaldehyd- und Acrolein-Emissionen. Ebenso lässt sich keine Erklärung für die zumeist höchsten Aldehyd- und Ketonemissionen von CUT 2 finden. CUT 2 befindet sich

mit seinen Eigenschaften einheitlich im Mittelfeld aller getesteten Kraftstoffe.

Für die CUT-Kraftstoffe sowie RME ergaben sich bis auf zwei Ausnahmen (BbFla und DBAnt bei CUT 1) geringere durchschnittliche Emissionen an Einzel-PAK gegenüber dem untersuchten mineralischen Dieselmotorkraftstoff, siehe Abbildung 15. Dieser Vorteil ist neben RME besonders deutlich für CUT 4 (durchschnittlicher relativer Anteil 28 % bzw. 32 %). Die überwiegend geringen Emissionswerte der CUT-Kraftstoffe lassen sich auf keine Kraftstoffeigenschaften zurückführen, bei der DK nicht ähnliche Werte vorzuweisen hat. Nach Merker et al. (2004) entstehen PAK in fetter unvollständiger Verbrennung. Ein Hinweis auf eine fette Verbrennung sind erhöhte HC- und CO-Emissionen. Doch auch CO- und HC-Emissionen lassen keinen Zusammenhang erkennen, der eine Erklärung der Ergebnisse ermöglichen würde.

#### 4 Zusammenfassung

Referenzdieselmotorkraftstoff (DK), Biodiesel (RME) und vier synthetisch hergestellte Fischer-Tropsch-Kraftstoff-Nachbildungen der CUTEK-Institut GmbH wurden an einem LKW-Motor hinsichtlich ihrer Emissionen getestet. Im stationären ESC-Test und im transienten Testverlauf (ETC) wurden die limitierten Abgaskomponenten sowie die nicht limitierten Komponenten Partikelanzahlverteilung,

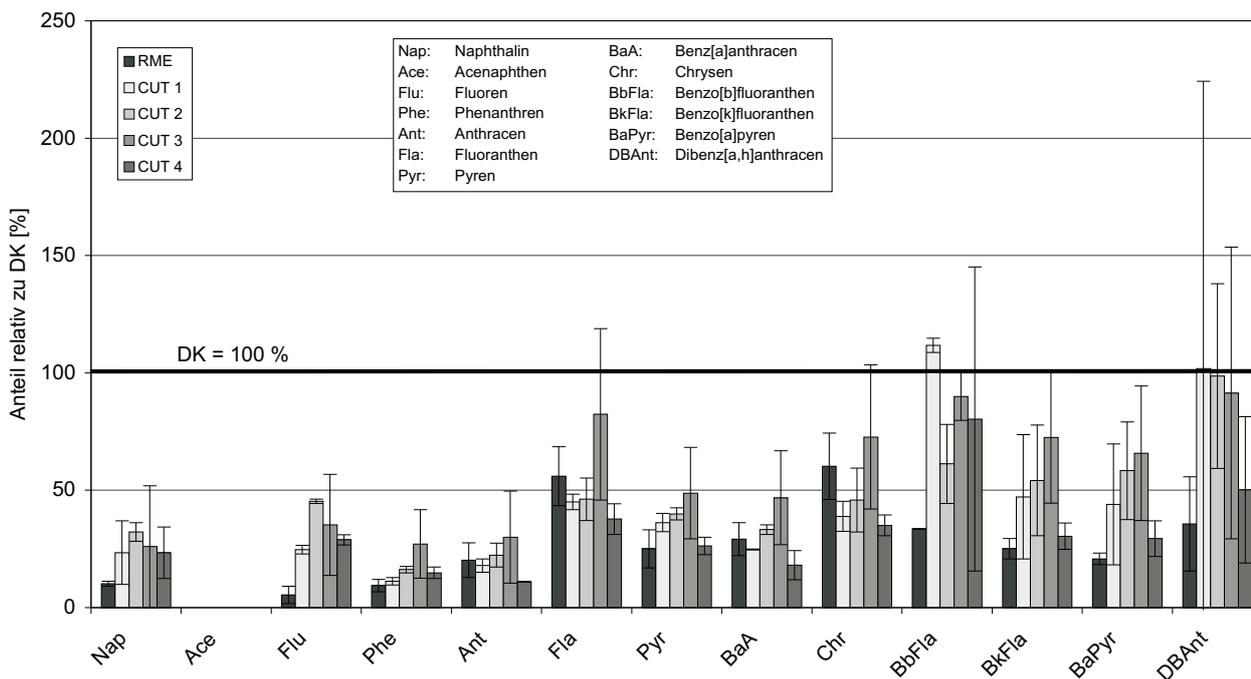


Abbildung 15:  
 Relative Anteile der PAK im Verlauf des ETC-Tests im Vergleich zu DK

Aldehyde, Ketone und PAK gemessen. Trotz zum Teil erheblicher Unterschiede in der Kraftstoffzusammensetzung wurden nur geringe Unterschiede im Emissionsverhalten festgestellt. Allerdings wichen die Ergebnisse der transienten Tests z.T. erheblich von denjenigen der stationären Versuche ab. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen CUT-Kraftstoffen ergaben sich für die CO- und HC-Emissionen, in einigen Fällen für die PAK sowie die Partikelanzahlverteilung. Für die Partikelanzahlverteilung sowie die Komponenten Formaldehyd, Aceton und Propionaldehyd ergeben sich Vorteile für CUT 4. Durchschnittlich geringer ist auch der Anteil polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dagegen sind für diesen Kraftstoff die Stickoxidemissionen sowie die Acetaldehydkonzentration erhöht. Emissionen aus dem Betrieb mit CUT 1, 2, und 3 erzielten Höchstwerte hinsichtlich der Partikelanzahlkonzentration (ELPI) im Größenbereich unter 94 nm (aerodynamischer Durchmesser) sowie für die Acetonkonzentration. Im Gegensatz zu DK und RME wurden jedoch alle limitierten Abgasgrenzwerte bei Verwendung der CUT-Kraftstoffe eingehalten.

Dem Einsatz der untersuchten synthetischen Kraftstoffe in LKW-Motoren steht aus Emissionssicht nichts entgegen. Zwar lässt sich für den verwendeten LKW-Motor kein deutlicher allgemeiner Vorteil gegenüber den Dieselmotoren erkennen, jedoch zeigen sich geringe Vorteile bei der PAK- und PM-Emission.

Für die Formulierung zukünftiger Kraftstoffe lassen sich folgende Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen gewinnen:

- der Sauerstoffgehalt und das Einspritzverhalten von RME sorgen für beste oder gleichwertige Ergebnisse (Ausnahme NO<sub>x</sub>) aller getesteten Kraftstoffe
- Viskosität, Cetanzahl und Siedeverlauf scheinen nur einen begrenzten Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen zu haben
- Kohlenstoffkettenlänge, Viskosität, Siedeverlauf, Cetanzahl und Dichte scheinen keinen eindeutigen Einfluss auf CO-, HC-, PM-, PAK-, Aldehyd- und Ketonemissionen zu haben. Ebenso kann keine der Eigenschaften allein für eine Veränderung der Partikelanzahl verantwortlich gemacht werden.

### Danksagungen

Die Autoren danken dem Niedersächsischen Ministerium für den ländlichen Raum, Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz für die Förderung des Projekts. Ferner danken die Autoren der Cutec-Institut GmbH für die Überlassung der Kraftstoffe.

## Literaturverzeichnis

- Dekati (2001) ELPI : user manual version 3.13. Tampere : Dekati
- ECE-R 49 (1993) Regelung Nr. 49 : einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Motoren mit Selbstzündung und der mit einem Motor mit Selbstzündung ausgerüsteten Fahrzeuge hinsichtlich der Emission von Schadstoffen aus dem Motor (Mit Berichtigung 1 vom 2. März 1983, Änderung 01 vom 14. Mai 1990, Berichtigung 2 vom 11. September 1992 und Änderung 02 vom 30. Dezember 1992) ; Revision1. In:FEE – Fahrzeugtechnik EWG-ECE : Richtlinien der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft für Straßenfahrzeuge (EWG-Richtlinien) und Regelungen der Economic Commission for Europe für Kraftfahrzeuge und ihre Anhänger (ECE-Regelungen). Bonn-Bad Godesberg : Kirschbaum, 23. Ergänzungslieferung
- EWG 88/77 (1988) Richtlinie des Rates vom 3. Dezember 1987 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Massnahmen gegen die Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Selbstzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen und die Emission gasförmiger Schadstoffe aus mit Erdgas oder Flüssiggas betriebenen Fremdzündungsmotoren zum Antrieb von Fahrzeugen (88/77EG) [online]. Zu finden in <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSL EG:1988L0077:20010421:DE:PDF>> [zitiert am 05.10.2009]
- Garbe (2002) Senkung der Emissionen eines PKW mit direkt einspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siedepunkt und Zündverhalten [online]. Zu finden in <<http://edok01.tib.uni-hannover.de/edoks/e01dh01/357610318.pdf>> [zitiert am 01.10.2009]
- Hagena JR, Filipi ZS, Assanis DN (2006) Transient diesel emissions : analysis of engine operation during a tip-in. SAE-Paper 2006-01-1151
- Krahl J (1993) Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsöl im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff. Düsseldorf : VDI-Verl, 113 p, Fortschrittberichte VDI : Reihe 15: Umwelttechnik 110
- Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O (2007a) Comparison of emissions and mutagenicity from biodiesel, vegetable oil, GTL and diesel fuel. SAE-Paper 2007-01-4042
- Krahl J, Munack A, Grope N, Ruschel Y, Schröder O, Bünger J (2007b) Biodiesel, rapeseed oil, gas-to-liquid, and a premium diesel fuel in heavy duty diesel engines : endurance, emissions and health effects. Clean 35(5):417-426
- Lapuerta M, Armas O, Rodriguez-Fernandez J (2008) Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Prog Energy Combust Sci 34:198-223
- Lee S-W, Tanaka D, Kusaka J, Daisho Y (2002) Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine. Rev Automotive Eng / JSAE 23:407-414
- Merker G, Schwarz C, Stiesch G, Otto F (2004) Verbrennungsmotoren : Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung. Stuttgart : Teubner, 410 p
- Morita A, Sugiyama G (2003) Influence of density and viscosity of diesel fuel on exhaust emissions. SAE-Paper 2003-01-1869
- Peng C-Y, Yang H-H, Lan C-H, Chien S-M (2008) Effect of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. Atmos Environ 42:906-915
- Ren Y, Huang Z, Miao H, Di Y, Jiang D, Zeng K, Liu B, Wang X (2008) Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends. Fuel 87(12):2691-2697
- SFB 224 (1995) Sonderforschungsbereich 224 „Motorische Verbrennung“: Verbrennung, Schadstoffbildung und Akustik [online]. Zu finden in <[http://www.sfb224.rwth-aachen.de/Kapitel/kap4\\_4.htm](http://www.sfb224.rwth-aachen.de/Kapitel/kap4_4.htm)> [zitiert am 05.10.2009]
- VDI 3872 (1989) Messen von Emissionen / Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) / Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren / Gaschromatographische Bestimmung. Berlin : Beuth-Verlag, VDI 3872, Blatt 1