

# Regenerative Kraftstoffkonzepte für Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge

Olaf Schröder\*, Kevin Schaper\*\*, Barbara Fey\*\*, Christoph Papst\*\*, Ferdinand Bär\*,  
Nina Rosenkranz\*\*\*, Jürgen Büniger\*\*\*\*, \*\*\*\*\* und Jürgen Krahl\*\*\*\*\*, \*, \*\*\*\*\*

## Zusammenfassung

Bei Plug-In-Hybrid-Fahrzeugen erlangt aufgrund möglicher längerer Verweilzeiten des Kraftstoffs im Tank die Alterungsproblematik eine größere Relevanz. Dies ist insbesondere bei biodieselhaltigen Kraftstoffen der Fall, die eine kürzere Lagerstabilität im Gegensatz zu fossilen Kraftstoffen aufweisen. Um dennoch Biodiesel als Kraftstoffkomponente langfristig einsetzen zu können, wurden verschiedene Fettalkohole und auch Tributylcitrat (TBC) als neuartige, stabilisierende Kraftstoffkomponenten getestet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die neuen Kraftstoffformulierungen die Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 einhalten und somit als Drop-in-Kraftstoffe in den bestehenden Kraftstoffmarkt integriert werden können.

Durch die Beimischung ausgewählter Fettalkohole und TBC können Alterungsprodukte des Biodiesels in sehr unpolaren Kraftstoffen wie HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) in Lösung gehalten werden. Durch den Einsatz dieser Komponenten konnte ein Multikomponentenblend (REG50) definiert werden, der bei einem hohen regenerativen Anteil von bis zu 50 Vol.-% die Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 erfüllt und mit den enthaltenen Lösungsvermittleranteilen auch den gestiegenen Anforderungen von Plug-In-Hybrid-Fahrzeugen genügt. REG50 erwies sich bezüglich der Kraftstoff- und Emissionsparameter als unproblematisch beziehungsweise durch sehr gute Teilergebnisse als besonders geeignet.

**Schlüsselwörter:** *Plug-In-Hybrid, Kraftstoffalterung, Biodiesel*

## Abstract

### Regenerative fuel concepts for plug-in hybrid vehicles

There is an increasing relevance of aging problems in plug-in hybrid vehicles, because in those cars, the fuels will remain in the tank for a longer time. In particular biodiesel-containing fuels, which have a shorter storage stability, will form oligomers. To be able to use biodiesel as a fuel component further on, different fatty alcohols and tributyl citrate (TBC) were tested as novel, stabilized fuel components. It was ensured that the new fuel formulations comply with the diesel fuel standard DIN EN 590 and thus can be integrated in the existing fuels market as a drop-in fuel. Aging products of biodiesel can be kept in solution by the addition of selected fatty alcohols and TBC. With these components, a multi-component blend (REG50) was defined, which has a high proportion of renewable energy (up to 50 % by volume) and fulfills the diesel fuel standard DIN EN 590. The employed solubilizers enable the fuel to meet the advanced requirements of plug-in hybrid vehicles. In respect of emissions and fuel parameters REG50 proved to be unproblematic. The emissions of REG50 showed equal or better results compared to fossil diesel fuel.

**Keywords:** *plug-in hybrid, fuel aging, biodiesel*

\* Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC), Friedrich-Streib-Str. 2, 96450 Coburg

\*\* Thünen-Institut für Agrartechnologie, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig

\*\*\* Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Ruhr-Universität Bochum, Bürkle de la Camp-Platz 1, 44789 Bochum

\*\*\*\* Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Liebigstraße 87, 32657 Lemgo

\*\*\*\*\* Fuels Joint Research Group, [www.fuels-jrg.de/](http://www.fuels-jrg.de/)

## 1 Motivation

Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge vereinigen die Vorteile von Elektrofahrzeugen und konventionellen Verbrennerfahrzeugen. Sie besitzen sowohl einen elektrischen Antrieb als auch einen Verbrennungsmotor. Der Verbrennungsmotor wird nur gestartet, wenn die leistungsstarke Batterie auf längeren Fahrten nicht genügend Energie liefern kann. Bei Kurzstreckenfahrten reicht die Energie der Batterie jedoch aus und sie kann nach der Beendigung der Fahrt wieder am Stromnetz aufgeladen werden. Bei einem Fahrprofil mit hauptsächlich Kurzstrecken wird der Verbrennungsmotor selten benötigt. Es ist daher anzunehmen, dass sich durch verlängerte Standzeiten des Kraftstoffs im Tank die Alterungsproblematik mit dem Risiko der Bildung von Präzipitaten verstärkt. Dies ist insbesondere bei biodieselhaltigen Kraftstoffen der Fall, die eine kürzere Lagerstabilität im Gegensatz zu fossilen Kraftstoffen aufweisen. Um dennoch Biodiesel als Kraftstoffkomponente langfristig einsetzen zu können, wurde zur Vermeidung von solchen Ausfallprodukten nach geeigneten regenerativen Kraftstoffkomponenten gesucht.

## 2 Präzipitatbildung und Lösungsvermittler

Als negative Eigenschaft von Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) kann die Neigung zur Präzipitatbildung in Dieselmotoren gesehen werden (Schaper et al., 2014; Fang und McCormick, 2006). Hierzu trägt jedoch auch die Dieselmotorenqualität bei. Diese Präzipitatbildung kommt dadurch zu Stande, dass bei der Kraftstoffalterung vor allem mehrfach ungesättigte Fettsäuremethylester initialisiert durch Autoxidation zu polaren Oligomeren reagieren. Dabei nimmt der Grad der Oligomerisierung und damit die Polarität mit fortschreitender Alterung weiter zu. Eine Löslichkeit der Oligomere ist im polaren FAME-Reinkraftstoff gegeben. Wenn der gealterte FAME-Kraftstoff aber als Beimischungskomponente zu aktuellen Dieselmotoren hinzugegeben wird, fallen die Oligomere aufgrund der geringeren Polarität des resultierenden Kraftstoffs aus.

Ein Ansatz zur langfristigen Lösung dieser Problematik muss über den Einsatz von Oxidationsstabilisatoren hinausgehen. Während auf diese Weise die Oligomerbildung nur zeitlich begrenzt verhindert wird, ermöglichen Lösungsvermittler permanent die Löslichkeit von bereits gebildeten Oligomeren im Blend. Eigene Studien ergaben, dass bestimmte Fettalkohole als Lösungsvermittler ein großes Potenzial besitzen. Neben anderen getesteten 1-Alkoholen sind 1-Hexanol (HexOH), 1-Heptanol (HeptOH) und 1-Octanol (OctOH), die über die Fischer-Tropsch-Synthese zumindest begrenzt zugänglich sind (Anderson, 1980), hinsichtlich der DIN EN 590-Kriterien, insbesondere der Siedelage und des Flammpunkts, gut geeignet. Der Einsatz der einwertigen C<sub>5</sub>-Fuselalkohole ist in Bezug auf das Flammpunktkriterium

und einer damit verbundenen möglichen Dampfdruckproblematik noch Gegenstand aktueller Forschung. Bei Verwendung von 1-Dodecanol ist bereits die Kältestabilität deutlich gefährdet.

Ebenfalls wurde Tributylcitrat (TBC - C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>) (Schaper et al., 2014), das aufgrund von drei Ester-Gruppen und der Hydroxygruppe zur Steigerung der Polarität beitragen kann, hinsichtlich einer möglichen Lösungsvermittlereffizienz für alterungsbedingte Abbauprodukte und der generellen Eignung als Kraftstoffkomponente untersucht.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Untersuchungen zur Lösungsvermittlereffizienz

Die Polarität sowie ihre Verteilung im Molekül ist für die Effizienz von Lösungsvermittlern für Alterungsprodukte des Biodiesels ein entscheidender Faktor. Zur Überprüfung der Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte wurden daher die ausgewählten Alkohole und TBC mit einer Berechnung der räumlichen Struktur und der Oberflächenladungsdichte mit dem Cosmo-Therm Programm (conductor-like screening model, COSMO-Logic GmbH) untersucht. Damit kann abgeschätzt werden, wie stark die Lösungsvermittler mit polaren Gruppen von Oligomeren wechselwirken.

Des Weiteren wurde zur quantitativen Erfassung der Effizienz der Lösungsvermittler ein gravimetrischer Ansatz gewählt (Munack et al., 2013). Hierfür wurde über 40 Stunden ein Luftstrom durch auf 110 °C erhitzten RME (Rapsölmethylester) geleitet und somit der RME künstlich gealtert. Dieser gealterte Kraftstoff wird im Folgenden mit RMEalt bezeichnet. 2 ml des künstlich gealterten Biodiesels (RMEalt) wurden unter Rühren 8 ml einer Mischung aus Dieselmotorenkraftstoff und fünf bzw. zehn Prozent Lösungsvermittler langsam zugegeben, bis ein Anteil von 20 Vol.-% RMEalt erreicht war. Dieser Anteil wurde gewählt, da hier mit einer maximalen Präzipitatbildung zu rechnen ist (Fang und McCormick, 2006). Nach weiteren zwei Wochen wurde die überstehende Lösung dekantiert und das Gefäß mit den verbleibenden Präzipitaten mit geringen Mengen an n-Hexan gespült. Nach anschließendem Abblasen von Lösemittelresten mit synthetischer Luft wurde die Masse des kompakten Bodensatzes durch Differenzwägung bestimmt.

### 3.2 Versuchsmotor

Für motorische Messungen der ausgewählten Kraftstoffe stand ein Nutzfahrzeugmotor des Typs OM 904 LA der Daimler AG mit einem auf Vanadiumoxid basierenden SCR-Katalysator (Selective Catalytic Reduction) zur Verfügung, der die nach Euro IV geltenden Grenzwerte erreicht (Tabelle 1). Zur Reduzierung der Stickoxide wurde ein SCR-Katalysator eingesetzt. Der Motor wurde gemäß der Richtlinie 2005/55/EG im europäischen transienten Zyklus (ETC) betrieben.

**Tabelle 1**

Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	4
Hubvolumen	4250 cm <sup>3</sup>
Nenn Drehzahl	2200/min
Nennleistung	130 kW
Maximales Drehmoment	675 Nm bei 1200 bis 1600/min
Abgasnachbehandlung	SCR-Katalysator (Vanadiumoxid)
Abgasnorm	Euro IV

### 3.3 Emissionsanalytik

Die gesetzlich reglementierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamt-Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>) wurden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt. Die Probenahme der Partikelmasse erfolgte mit einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der nach ISO 16183:2002 ausgelegt war. Die Partikelmasse wurde nach dem Verdünnungstunnel auf zwei PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern abgeschieden und gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden die Filter jeweils vor der Wägung über 24 Stunden bei 22 ± 3 °C und 45 ± 8 % relativer Luftfeuchte konditioniert. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK, Tabelle 2) sowie des mutagenen Potenzials mittels Ames-Test. Die Auswahl der untersuchten PAK erfolgte entsprechend der Festlegung der amerikanischen Umweltbehörde EPA (EPA, 1984).

**Tabelle 2**

Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK

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

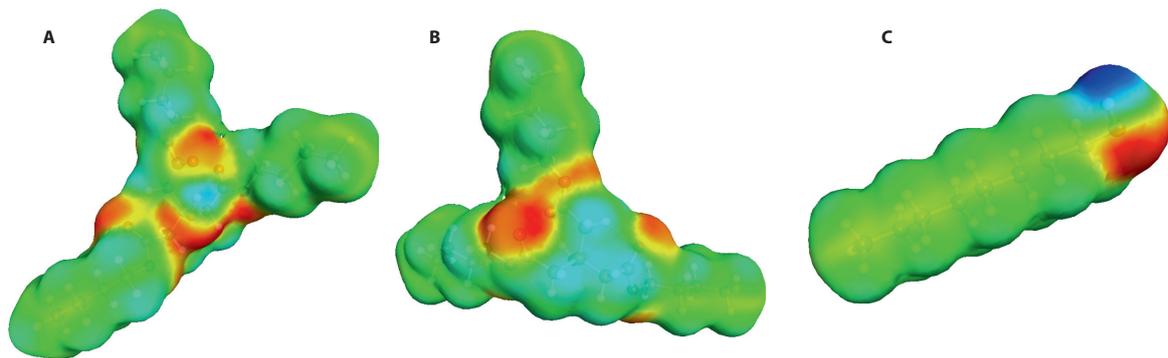
Die PAK sind aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit in der Regel im Abgas an Rußpartikel adsorbiert. Die Probenahme-einrichtung für die Bestimmung der PAK war in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872, Blatt 1, aufgebaut. Die Sammlung der Partikel erfolgte auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern aus dem unverdünnten Rohabgas. Die Konditionierung der Filter wurde analog zur Partikelmasse durchgeführt. Zusätzlich wurden Komponenten aus der Gasphase in einem auf -15 °C gekühlten Kühlsystem abgeschieden. Das resultierende Kondensat und das Partikulat wurden getrennt mit einer HPLC (high performance liquid chromatography) mit Fluoreszenzdetektor untersucht.

### 3.4 Mutagenitätstests

Der Ames-Test (Ames et al., 1973 und 1975) ist das weltweit am häufigsten eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Untersuchung der Mutagenität komplexer Gemische, wie zum Beispiel Verbrennungsprodukten. Er ist seit 1997 von der OECD als Guideline 471 „Bacterial Reverse Mutation Test“ anerkannt (OECD, 1997). Die direkte Mutagenität von Dieselmotorteilchen wird substituierten PAK, insbesondere den Nitro-PAK zugeschrieben, während die indirekte Mutagenität eher durch unsubstituierte PAK hervorgerufen wird. Die Probenahme von Partikulat und Kondensat wurde analog zur PAK-Analytik durchgeführt. Die Tests erfolgten mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monoxygenasen (S9-Fraktion) zur Bestimmung der direkten und indirekten Mutagenität.

## 4 Ergebnisse

TBC hat einen Siedepunkt von 325 °C (Alfa Aesar, 2016) und liegt damit im Bereich von Biodiesel. Da TBC auch ebenso eine erhöhte Polarität aufweist, ist davon auszugehen, dass bei TBC die gleichen Probleme wie bei Biodiesel auftreten. Das betrifft insbesondere die Anreicherung im Motoröl. Damit kann man den Schluss ziehen, dass TBC nur bis zu 5 Vol.-% einem Blend zugemischt werden sollte. Mit einer Dichte von 1,045 g/cm<sup>3</sup> bei 15 °C und einer kinematischen Viskosität von 12,5 mm<sup>2</sup>/s bei 40 °C ergeben sich weitere Faktoren, die die maximale Zugabemenge einschränken würden. Es kann jedoch durch Zugabe von bereits wenigen Volumenprozenten die geringe Dichte der regenerativen Kraftstoffe HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) sowie GtL und BtL (regenerative Fischer-Tropsch-Prozessführung mit Gas und Biomasse) kompensiert werden, sodass der maximale Anteil dieser Kraftstoffe in neuen Kraftstoffformulierungen deutlich erhöht werden kann. Die Eignung der ausgesuchten Fettalkohole ist hinsichtlich der Dichte und dem Siedepunkt unproblematisch.



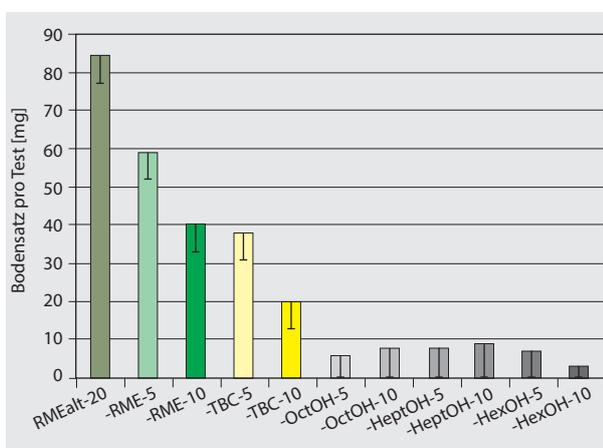
**Abbildung 1**

Oberflächenladung des TBCs aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln (A) und (B) und des 1-Octanols (C) (grün = unpolar; blau = polar (partial positiv); rot = polar (partial negativ) – Farbtintensitäten symbolisieren die Ausprägung der einzelnen Bereiche)

#### 4.1 Lösungsvermittlereffizienz von Fettalkoholen und TBC

Bei Betrachtung der räumlichen Struktur und der Oberflächenladungsdichte des TBC-Moleküls mit dem Cosmo-Therm Programm (COSMO-Logic GmbH), Abbildung 1, wird deutlich, dass die polaren Bereiche im Zentrum des Moleküls liegen und durch die unpolaren Butylgruppen abgeschirmt werden. Auch ist bei dem TBC nicht zu erkennen, dass auf einer Seite des Moleküls eine Teilladung dominiert. Dagegen ist 1-Octanol aufgrund der Kombination aus einer Hydroxygruppe und einem verhältnismäßig großen Alkyl-Rest als Lösungsvermittler unabhängig von bestehenden Unterschieden in der Molmasse besser geeignet. Der unpolare Teil ist ausreichend effektiv, um eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Dieselkraftstoff zu gewährleisten. Der polare Teil ist aber zusätzlich so stark ausgeprägt, dass ein großes Potenzial als Lösungsvermittler für Oligomere angenommen werden kann. Mögliche sterische Hinderungen können hier nicht auftreten.

Die Effizienz der Lösungsvermittlung ist in Abbildung 2 dargestellt. Da mit dem verwendeten Versuchsaufbau auch geringe Mengen von Kraftstoffresten, die nicht komplett entfernt werden können, im Bodensatz und an den Glasoberflächen verbleiben, sind die gemessenen Rückstandsmassen als Obergrenzen zu betrachten. Die Masse des Rückstands liegt gegenüber dem Messwert um ca. 5 bis 10 mg niedriger. Durch Zugabe von ungealtertem RME, der auch als Lösungsvermittler wirkt, und TBC, zeigt sich, dass mit steigender Lösungsvermittlermenge auch der Bodensatz verringert werden kann. Dabei zeigt TBC gegenüber RME eine deutlich höhere Wirksamkeit. Jedoch reicht die Wirksamkeit dieser beiden Lösungsvermittler nicht an die der getesteten Alkohole heran. Bei diesen zeigt sich, dass schon 5 Vol.-% ausreichen, um den gesamten Bodensatz zu lösen. Aufgrund der untereinander gleichbleibenden hohen Effizienz der eingesetzten Fettalkohole bietet es sich für eine Realisierung an, mit einem Gemisch von Alkoholen mit Beimischungen unter 5 Vol.-% zu arbeiten.



**Abbildung 2**

Gravimetrische Bestimmung des Bodensatzes ausgewählter Blends (10 ml); der Basiskraftstoff RMEalt-20 ist eine Mischung aus DK und 20 Vol.-% RMEalt (die Angaben bezeichnen den prozentualen Anteil des entsprechenden Lösungsvermittlers im Basiskraftstoff)

#### 4.2 Emissionsanalytik

Ziel der Untersuchungen war es, einen Multikomponentenblend mit hohem regenerativem Anteil unter Berücksichtigung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 zu formulieren. Durch die Zugabe von 2 Vol.-% TBC kann der Anteil des regenerativen Kraftstoffs HVO auf 38 Vol.-% erhöht werden. Zusammen mit RME und des zumindest im Experimentierstadium befindlichen regenerativen Herstellungsweges entsprechender Fettalkohole ergibt sich ein potenziell möglicher regenerativer Anteil von 50 Vol.-%, sodass REG50 als Akronym für diesen Kraftstoff gewählt wurde. Der Kraftstoff ist dabei in seiner Zusammensetzung variabel. HVO kann durch entsprechende Alkangemische, wie sie alternativ über Fischer-Tropsch-Synthese zugänglich sind, ergänzungsweise ersetzt werden. Rapsölmethylester wurde als heimische Komponente gewählt. Andere FAME-Kraftstoffe können aber auch unter Berücksichtigung möglicher Einschränkungen in der Lagerstabilität, bedingt durch eine höhere Iodzahl, Verwendung finden. Auch der Fettalkoholanteil kann, da diese Gruppe zurzeit nur bedingt durch einen

**Tabelle 3**

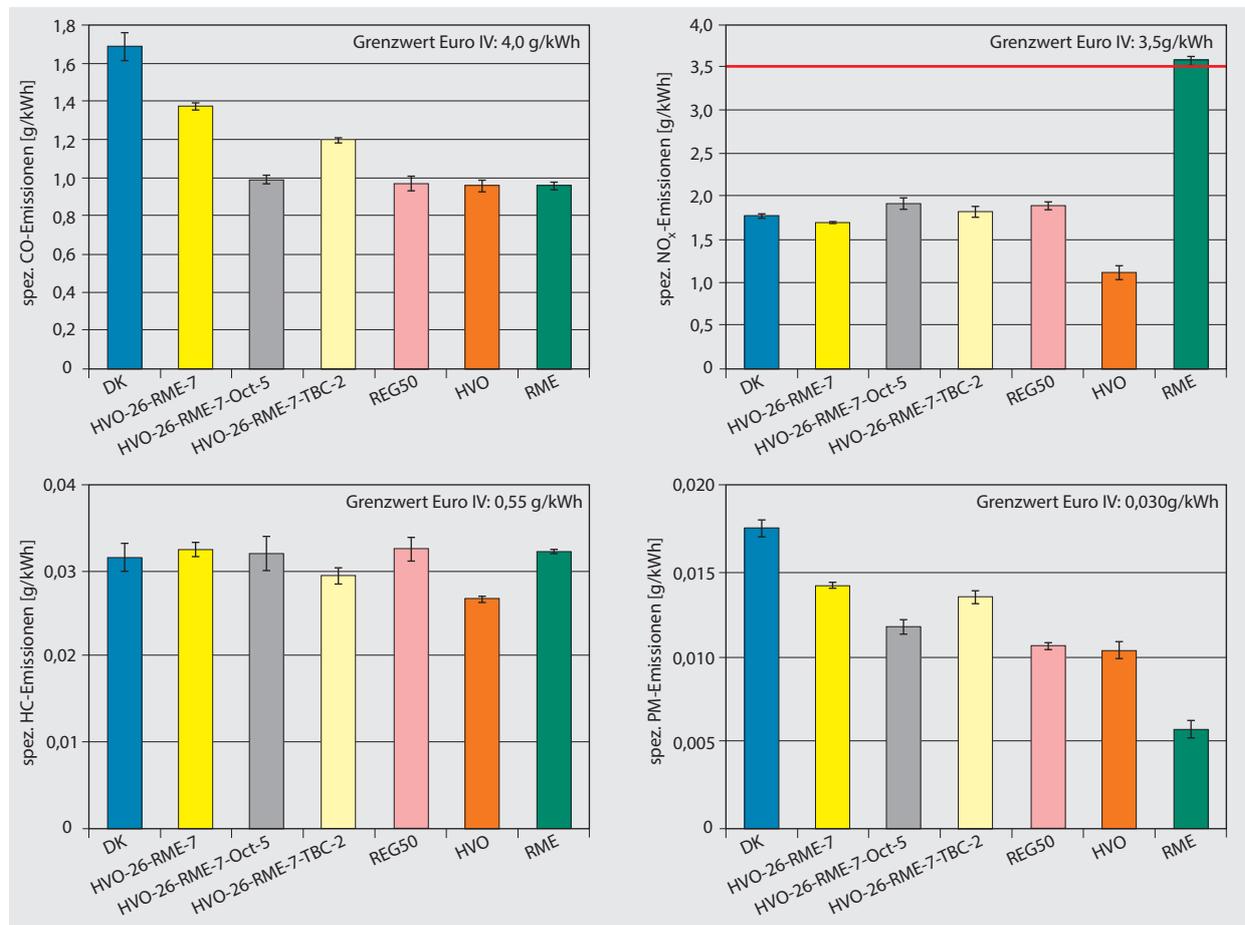
Ausgewählte Multikomponentenblends basierend auf den vorangegangenen Entwicklungsstufen im Vergleich zu DK, HVO und RME

Kraftstoff	Zusammensetzung (Vol.-%)	Cetanzahl	Dichte bei 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )
DK	CEC RF 06-03	53,2	0,834
HVO-26-RME-7	67 % DK, 26 % HVO, 7 % RME	57,6	0,824
HVO-26-RME-7-Oct-5	62 % DK, 26 % HVO, 7 % RME, 5 % 1-Octanol	56,6	0,823
HVO-26-RME-7-TBC-2	65 % DK, 26 % HVO, 7 % RME, 2 % TBC	57,1	0,828
REG50	50 % DK, 38 % HVO, 7 % RME, 3 % 1-Octanol, 2 % TBC	60,5	0,821
HVO	Hydrotreated vegetable oil	79,9	0,780
RME	Rapsölmethylester	54,0	0,883

regenerativen Prozess zugänglich ist, auf eine Mischung der 1-Alkohole von 1-Hexanol bis 1-Decanol verteilt und durch weitere geeignete Fettalkohole ergänzt werden. Zusätzlich zu REG50 wurden weitere Kraftstoffzusammensetzungen ausgewählt, um den Einfluss von 1-Octanol und TBC getrennt untersuchen zu können, Tabelle 3.

Bei Betrachtung der CO-Emissionen wird deutlich, dass Dieselkraftstoff den höchsten Wert aufweist, Abbildung 3.

Schon mit dem Kraftstoff HVO-26-RME-7 kommt es aufgrund einer damit einhergehenden Cetanzahl-Steigerung zu einer deutlichen Absenkung der CO-Emissionen. Sowohl durch die Beimischung von 5 Vol.-% 1-Octanol als auch mit 2 Vol.-% TBC erfolgt eine weitere Absenkung. REG50 zeigt bei einer Erhöhung des HVO-Anteils auf 38 Vol.-%, vergleichbar mit HVO und RME, den niedrigsten CO-Wert. Es kann festgestellt werden, dass sowohl durch eine Cetanzahl-Steigerung mit

**Abbildung 3**

Spezifische CO-, NO<sub>x</sub>-, HC- und PM-Emissionen mit Standardabweichung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwerts nach Euro IV-Abgasnorm

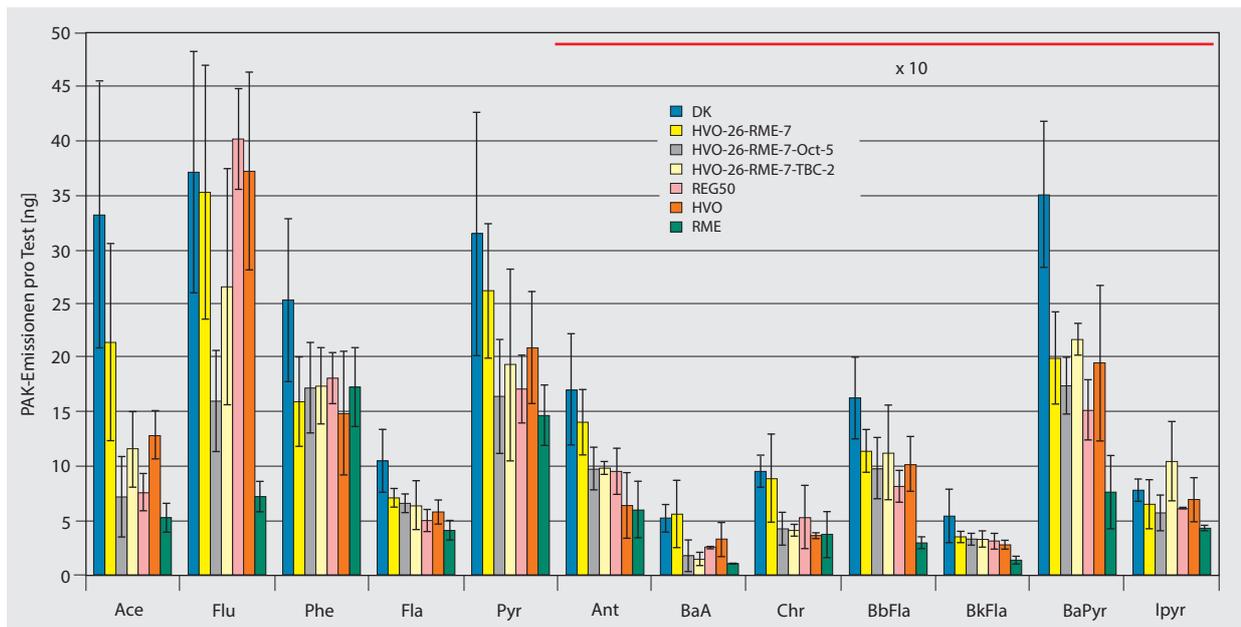


Abbildung 4

PAK-Emissionen (gesamt) mit Standardabweichung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME (Werte ab Anthracen sind mit dem Faktor 10 dargestellt)

HVO als auch mit 1-Octanol und TBC die CO-Emissionen gesenkt werden können.

Die  $\text{NO}_x$ -Emissionen sind beim Motorbetrieb mit RME gegenüber Dieselmotoren deutlich erhöht. Dieses Verhalten ist aus einer Vielzahl von Untersuchungen bekannt (Lapuerta et al., 2008). Bis auf HVO, das eine signifikante Absenkung des  $\text{NO}_x$ -Werts aufweist, liegen alle anderen Kraftstoffe bezüglich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen im Bereich des Dieselmotors. Die drei Kraftstoffe mit 1-Octanol und TBC weisen dabei eine leichte Erhöhung gegenüber Dieselmotoren auf.

Aufgrund der Verwendung eines SCR-Katalysators mit integriertem Oxidationskatalysator liegen die HC-Emissionen auf einem allgemein sehr niedrigen Niveau (Shah et al., 2009) und weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

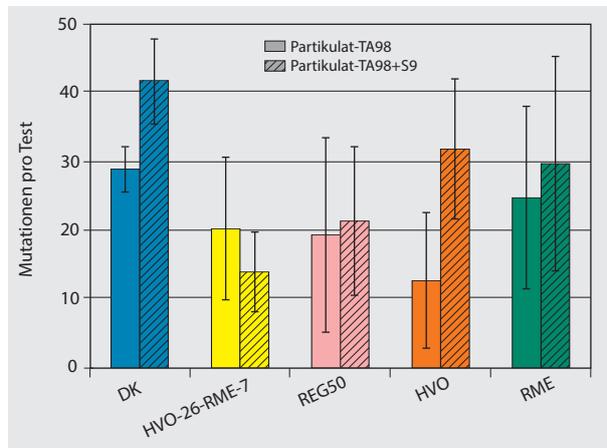
Bei Betrachtung der PM-Emissionen zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den CO-Emissionen. Lediglich bei RME ist eine noch weitere Absenkung der Emissionen feststellbar. Auch hier scheint sich eine Kombination aus ausreichend hohen Cetanzahlen und einem Sauerstoffanteil des Kraftstoffs bei dem verwendeten Motor positiv auszuwirken.

Insgesamt liegen mit Ausnahme des  $\text{NO}_x$ -Werts für RME alle Werte unterhalb des jeweils geltenden Grenzwerts gemäß der Euro IV-Norm.

Bei den PAK-Emissionen, dargestellt als Summe aus Partikulat und Kondensat, ergibt sich durch den Einsatz des SCR-Katalysators ein generell niedriges Emissionsniveau, Abbildung 4. Es kann tendenziell eine Verbesserung der PAK-Emissionen bei den ausgewählten Multikomponentenblends und HVO gegenüber DK erkannt werden. Eine weitere Absenkung der PAK-Emissionen ist für RME bei wenigen Spezies statistisch abgesichert. Insgesamt wird dieses Verhalten nur in Bezug auf DK deutlich; gegenüber den anderen Kraftstoffen kann lediglich von einer tendenziellen Absenkung gesprochen werden. Es kann festgehalten werden, dass die ausgewählten Multikomponentenblends hinsichtlich der PAK-Emissionen unkritisch sind, da sie wie RME gegenüber DK eher eine tendenzielle Verbesserung des Emissionsniveaus bewirken. Dies wurde insbesondere bei der stark krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren deutlich.

Auch bei der Mutagenität findet sich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen ein sehr niedriges Wertniveau. Hierfür lässt sich wie bei den PAK-Emissionen der Einfluss des SCR-Katalysators verantwortlich machen. Der Stamm TA98 zeigt bei den Partikulaten sowohl mit als auch ohne Aktivierung durch S9 eine zwar statistisch abgesicherte, aber dennoch insgesamt unkritische Mutagenität,

Abbildung 5. Auch hier ergeben sich beim Dieselkraftstoff tendenziell höhere Mutagenitätsraten.



**Abbildung 5**

Mutationen (Partikulat) mit Standardabweichung im Stamm TA98 mit und ohne Aktivierung durch S9 am Beispiel ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME

## 5 Zusammenfassung

Durch eine Polaritätssteigerung im Kraftstoff, bedingt durch die Beimischung ausgewählter Fettalkohole und TBC, können Alterungsprodukte des Biodiesels, wie sie verstärkt beim Plug-In-Hybrid aufgrund längerer Standzeiten des Kraftstoffs im Tank vorkommen können, in Lösung gehalten werden. Die Kraftstoffparametrierung führte zu einer Definition eines vielversprechenden Multikomponentenblends (REG50), der bei einem hohen regenerativen Anteil von bis zu 50 Vol.-% die Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 erfüllt und mit den enthaltenen Lösungsvermittleranteilen auch den gestiegenen Anforderungen von Plug-In-Hybrid-Fahrzeugen genügt. REG50 erwies sich bezüglich der Kraftstoff- und Emissionsparameter als unproblematisch beziehungsweise durch sehr gute Teilergebnisse als besonders geeignet. Auf TBC kann bei geringeren Anteilen an gesättigten Alkanen auch vorerst verzichtet werden. Sollten aber gesättigte Alkane in Zukunft in Blends unter Beibehaltung der aktuellen Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 wesentlich stärker eingesetzt werden, ist diese Substanz als Kraftstoffkomponente der zweiten Generation eine vielversprechende Beimischungskomponente, da sie neben mittleren Lösungsvermittlereigenschaften für Alterungsbestandteile des Biodiesels auch als Dichtemodifikator wirken kann.

## Danksagung

Die Autoren danken der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) und der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM) für die Finanzierung der zugrundeliegenden Forschungsvorhaben.

## Literaturhinweise

- Alfa Aesar (2016) Sicherheitsdatenblatt Tributylcitrat [online]. Zu finden in <<https://www.alfa.com/de/content/msds/German/LO2916.pdf>> [zitiert am 08.02.2017]
- Ames BN, Lee FD, Durston WE (1973) An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. *Proc Nat Acad Sci USA* 70:782-786
- Ames BN, McCann J, Yamasaki E (1975) Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutation Res* 31:347-363
- Anderson RB (1980) Nitrided iron catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis in the eighties. *Catal Rev Sci Eng* 21:53-71
- EPA (1984) Health effects assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [online]. Zu finden in <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/2000FD6E.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1986%20Thru%201990&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C86THRU90%5CTXT%5C00000007%5C2000FD6E.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=4&slide>> [zitiert am 19.01.2017]
- Fang H, McCormick R (2006) Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. *SAE Technical Paper* 2006-01-3300
- Lapuerta M, Armas O, Rodriguez-Fernandez J (2008) Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Prog Energy Combust Sci* 34:198-223
- Munack A, Schaper K, Fey B, Schmidt L, Pabst C, Eskiner M, Götz K, Krahl J (2013) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Weitergehende Untersuchungen biodieselspezifischer Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten“ („Mischkraftstoffe 3“). Braunschweig: Thünen-Institut, 77 p
- OECD (1997) OECD guidelines for the testing of chemicals: section 4: Health effects; test no. 471: Bacterial reverse mutation test [online]. Zu finden in <[http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-471-bacterial-reverse-mutation-test\\_9789264071247-en](http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-471-bacterial-reverse-mutation-test_9789264071247-en)> [zitiert am 19.01.2017]
- Schaper K, Munack A, Krahl J (2014) Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation: in Anlehnung an den Abschlussbericht zum FNR-Forschungsvorhaben 22004810. Göttingen: Cuvillier, 173 p, Fuels Joint Res Group 8
- Shah AN, Ge Y, Jiang L, Liu Z (2009) Performance evaluation of a urea-water selective catalytic reduction (SCR) for controlling the exhaust emissions from a diesel engine. *Tr J Eng Env Sci* 33:259-271

