



Berichte aus dem TFZ

Additivierung von Rapsölkraftstoff

Projektphase 2:
Langzeit- und Prüfstands-
untersuchungen



Additivierung von Rapsölkraftstoff

**Projektphase 2:
Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen**



Additivierung von Rapsölkraftstoff

**Projektphase 2:
Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen**

Abschlussbericht

FKZ 22012211

Johannes Kastl
Dr. Edgar Remmele
Dr. Klaus Thuneke

Berichte aus dem TFZ 35

Straubing, August 2013

Titel: Additivierung von Rapsölkraftstoff
Projektphase 2:
Prüfstands- und Langzeituntersuchungen
Abschlussbericht

Projektleiter: Dr. Edgar Remmele
Bearbeiter und Autor: Johannes Kastl
Bearbeiter: Roland Fleischmann
Sebastian Kirner
Dr. Klaus Thuneke
Dr.-Ing. Peter Emberger

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) unter dem Förderkennzeichen 22012211 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

© 2014
Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), Straubing

Alle Rechte vorbehalten.
Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

ISSN: 1614-1008
Hrsg.: Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ)
Schulgasse 18, 94315 Straubing
E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de
Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Johannes Kastl
Verlag: Eigenverlag, Technologie- und Förderzentrum
Erscheinungsort: Straubing
Erscheinungsjahr: 2014
Gestaltung: Johannes Kastl
Fotonachweis: SKC Inc., USA (Abbildung 6)

Vorwort

Unser Dank gilt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) für die Finanzierung der beiden Forschungsvorhaben zur Additivierung von Rapsölkraftstoff. Insbesondere möchten wir uns bei Herrn Ronny Winkelmann und Herrn Robert Heggemann für die unkomplizierte und freundliche Zusammenarbeit bedanken.

Für die Bereitstellung der Muster und die gute Zusammenarbeit danken wir den Herstellern der im Rahmen der Arbeiten verwendeten Additive und deren Mitarbeitern:

- BASF SE, Herrn Dr. Matthias Hof, Herrn Dr. Ralf-Lorenz Schmitt und Herrn Matthias Lang
- Chimec S. P. A., Herrn Norbert Schuster und Herrn Dr. Stefano Tortora
- Lubrizol Deutschland GmbH, Herrn Simon Peal und Herrn Dr. Robert Quigley
- MVG[®] Mathé-Schmierstofftechnik GmbH, Herrn Olaf Dobrowolski

Bedanken möchten wir uns weiterhin beim John Deere European Technology Innovation Center, Kaiserslautern, insbesondere bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pickel, Frau Dr. Stefanie Dieringer und Herrn Christian Düsseldorf, sowie bei Herrn Dr.-Ing. Axel Kunz von den John Deere Werken Mannheim für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung des Traktors für die Prüfstandsversuche.

Bei den Mitarbeitern der Fa. Analytik-Service Gesellschaft mbH möchten wir uns für die schnelle und zuverlässige Bearbeitung unserer Analysen bedanken. Herrn Dr. Thomas Wilharm gilt ein besonderer Dank für die ergiebige fachliche Diskussion verschiedenster Mess- und Analysefragen.

Großer Dank gebührt dem Helmholtz Zentrum München und dessen Kooperationsgruppe "Comprehensive Molecular Analytics" für die PAK-Analytik. Für die schnelle und fundierte Klärung aller Fragen und Unklarheiten möchten wir uns bei Frau Dr. Jutta Lintelmann bedanken.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	7
Abbildungsverzeichnis	11
Tabellenverzeichnis.....	19
1 Einleitung und Problemstellung	21
2 Zielsetzung.....	23
3 Stand der Wissenschaft und Technik	25
3.1 Emissionen und Betriebsverhalten von rapsöltauglichen Traktoren	25
3.2 Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).....	25
4 Material und Methoden	31
4.1 Additive und Additivpakete	31
4.2 Wirksamkeit von Additivkombinationen	31
4.3 Versuchskraftstoffe	33
4.4 Untersuchung der Lagerstabilität von Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen.....	34
4.5 Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen.....	35
4.6 Untersuchung der Zündwilligkeit	36
4.7 Untersuchung des Einflusses der Additive auf Betriebsverhalten und Emissionen eines pflanzenöltauglichen Traktors	37
4.7.1 Beschreibung des verwendeten Versuchstraktors	37
4.7.2 Prüfstands Aufbau.....	37
4.7.3 Bestimmung von Motorleistung, Motordrehzahl und Kraftstoffverbrauch	38
4.7.4 Untersuchung gasförmiger Emissionen mittels Gasanalyse	39
4.7.5 Partikelmassebestimmung.....	41
4.7.6 Prüfzyklen	42
4.7.6.1 Acht-Phasen-Zyklus C1 nach ISO 8178-4	42
4.7.6.2 Zusätzliche Prüfphasen	43
4.7.7 Untersuchung des Kaltstartverhaltens	45
4.7.8 Belastbarkeit der Messdaten und statistische Auswertung der Prüfzyklen und der Startvorgänge	46
4.7.9 Untersuchung der Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.....	47
4.7.9.1 Probenahme und Prüfstands Aufbau.....	47
4.7.9.2 Probenaufbereitung und Analytik	48
4.7.9.3 Versuchsdurchführung.....	52
4.7.9.4 Evaluierung des Messaufbaus	53
4.7.9.5 Statistische Auswertung der Ergebnisse	54

4.8	Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen an einem realitätsnahen Kraftstoffsystem	55
4.8.1	Versuchsaufbau und Komponenten	55
4.8.2	Temperierung	59
4.8.3	Versuchsablauf und -durchführung	60
4.8.4	Auswertung und Vergleich der Varianten	62
5	Ergebnisse und Diskussion	63
5.1	Einfluss der Additive auf Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors	63
5.1.1	Einfluss der Additivzugabe auf Leistung und Kraftstoffverbrauch	63
5.1.2	Messung gesetzlich limitierter Abgaskomponenten	65
5.1.2.1	8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178 C1	65
5.1.2.2	NO _x -Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178	66
5.1.2.3	CO-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178	67
5.1.2.4	HC-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178	68
5.1.2.5	PM-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178	69
5.1.2.6	Zusätzliche Schwachlast-Prüfphasen	70
5.1.2.7	Beurteilung der gesetzlich limitierten Emissionen	74
5.1.3	Einfluss der Additivzugabe auf die Emissionen beim Startvorgang des Versuchstraktors	75
5.1.3.1	Ergebnisse der kontinuierlichen Emissionsmessungen	75
5.1.3.2	Ergebnisse der Bestimmung der Partikelmasse	79
5.1.3.3	Beurteilung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Startvorgang des Versuchstraktors	80
5.1.4	Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)	80
5.1.4.1	Vergleich der PAK-Konzentrationen der untersuchten Schadstoffe	82
5.1.4.2	Vergleich der PAK-Konzentration nach untersuchtem Versuchskraftstoff	83
5.1.4.3	Einfluss der Additivierung auf die Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen	102
5.1.4.4	Vergleich der Emissionen von Dieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff	102
5.1.5	Einfluss der Additivzugabe auf weitere gesetzlich nicht limitierte Emissionskomponenten	103
5.2	Einfluss der Additive auf die Lagerstabilität von Rapsölkraftstoff	104
5.2.1	Einfluss der Lagerung auf die Kraftstoffparameter der Norm DIN 51605	104
5.2.1.1	Einfluss der Lagerung auf die Oxidationsstabilität	105
5.2.1.2	Einfluss der Lagerung auf die Säurezahl	107
5.2.2	Einfluss der Lagerung auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen	109
5.2.2.1	Lagerungsvariante "Kühlung"	109
5.2.2.2	Lagerungsvariante "Tagesgang"	114
5.2.3	Einfluss der Lagerung auf die Zündwilligkeit	116
5.2.4	Untersuchung der Stabilität der Mischungen	118
5.3	Einfluss der Additive auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen in einem realitätsnahen Kraftstoffsystem	120
5.3.1	Temperaturkonstanz unter stationären Bedingungen	120
5.3.2	Einfluss der Temperatur auf das Kraftstoffförderverhalten	120
5.3.3	Einfluss der Additivierung auf das Kraftstoffförderverhalten	122

5.3.4 Bewertung der Ergebnisse und Vergleich mit der Labormethode 129

Zusammenfassung 131

Quellenverzeichnis 133

Anhang... 141

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verläufe der dynamischen Viskosität der untersuchten Additivkombinationen, der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen und der Nullprobe	32
Abbildung 2:	Temperaturprofil zur Untersuchung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit	36
Abbildung 3:	Prüfstands Aufbau zur Messung von Leistung, Kraftstoffverbrauch und Emissionen an einem pflanzenölsauglichen Schlepper	38
Abbildung 4:	Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4 sowie Mittelwerte und Spannweite der Volllastkurve (n=3) für den verwendeten Traktor	43
Abbildung 5:	Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus und der drei zusätzlichen Phasen sowie Mittelwerte und Spannweite der Messpunkte auf der Volllastkurve (n=3) für den verwendeten Traktor	44
Abbildung 6:	Schematischer Aufbau der XAD-2-Kartuschen zur Bestimmung der Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Bildquelle: SKC)	48
Abbildung 7:	Versuchsaufbau mit Kraftstoffpumpe (grün) sowie den beiden Kraftstofffiltern (rechts Filter 1, links Filter 2)	55
Abbildung 8:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Fließverhaltens an einem Traktorkraftstoffsystem	56
Abbildung 9:	Kraftstoffpumpe und -filter im Versuchsaufbau zur Untersuchung des Kraftstoffförderverhaltens bei niedrigen Temperaturen	57
Abbildung 10:	Leistung, abgenommen an der Zapfwelle des Versuchstraktors, dargestellt als Mittelwert mit Spannweite der Einzelmessungen für alle untersuchten Prüfphasen und Versuchskraftstoffe	64
Abbildung 11:	Kraftstoffverbrauch, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Einzelmessungen für alle untersuchten Prüfphasen und Versuchskraftstoffe	64
Abbildung 12:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen für NO _x , CO, HC und Partikelmasse, jeweils bezogen auf die Zapfwellenleistung, dargestellt für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	66
Abbildung 13:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des NO _x -Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	67
Abbildung 14:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des CO-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe,	

	die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	68
Abbildung 15:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des HC-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	69
Abbildung 16:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des PM-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	70
Abbildung 17:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des NO _x -Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	71
Abbildung 18:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des CO-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	72
Abbildung 19:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des HC-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	73
Abbildung 20:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des PM-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen	74
Abbildung 21:	Verlauf der Motordrehzahl während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	76
Abbildung 22:	Verlauf der NO _x -Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	77
Abbildung 23:	Verlauf der CO-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	78
Abbildung 24:	Verlauf der HC-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	79
Abbildung 25:	Partikelmasse-Emissionen der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen pro Variante, normiert auf das durch jeden Filter geförderte Abgasvolumen	80

Abbildung 26:	Mittelwert und Spannweite der drei HPLC-Bestimmungen der Benzo[a]pyren-Konzentration beim Betrieb des Versuchstraktors mit Rapsölkraftstoff ohne Additive, dargestellt für die drei Probenahmen im Leerlauf, in Vollast und für die Blindprobe, sowie die auf den Volumenstrom normierten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen81
Abbildung 27:	Mittelwert und Spannweite der Benzo-[a]-pyren-Konzentration der jeweils drei Probenahmen während der Messungen bei Leerlauf respektive Vollast mit Rapsölkraftstoff ohne Additive sowie der Blindprobe82
Abbildung 28:	Vergleich der Konzentrationsniveaus der analysierten PAK (ohne Naphthalin) am Beispiel der Nullprobe, jeweils dargestellt für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast.....83
Abbildung 29:	Acenaphthen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen84
Abbildung 30:	Acenaphthylen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen85
Abbildung 31:	Anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen86
Abbildung 32:	Benzo[a]anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen87
Abbildung 33:	Benzo[a]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen88
Abbildung 34:	Benzo[b]fluoranthren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen89
Abbildung 35:	Benzo[e]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen90
Abbildung 36:	Benzo[ghi]perylen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen91
Abbildung 37:	Benzo[k]fluoranthren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen92
Abbildung 38:	Chrysen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen93

Abbildung 39:	Coronen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	94
Abbildung 40:	Dibenz[ah]anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen.....	95
Abbildung 41:	Fluoranthren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	96
Abbildung 42:	Fluoren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	97
Abbildung 43:	Indeno[1,2,3-cd]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen.....	98
Abbildung 44:	Naphthalin-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	99
Abbildung 45:	Phenanthren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	100
Abbildung 46:	Pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Vollast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen	101
Abbildung 47:	Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des Formaldehyd-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen.....	104
Abbildung 48:	Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei gekühlter Lagerung bei +5 °C, dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung.....	105
Abbildung 49:	Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe zu Versuchsbeginn, dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung.....	106
Abbildung 50:	Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang"), dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung	107
Abbildung 51:	Säurezahl der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei gekühlter Lagerung bei +5 °C, dargestellt als Mittelwert der drei Einzelmessungen mit Standardabweichung	108

Abbildung 52:	Säurezahl der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang"), dargestellt als Mittelwert der drei Einzelmessungen mit Standardabweichung	109
Abbildung 53:	Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben zu Beginn des Langzeitversuches	110
Abbildung 54:	Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben nach 26 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C	110
Abbildung 55:	Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben nach 52 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C	111
Abbildung 56:	Vergleich des Verlaufs der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K03 bei gekühlter Lagerung bei +5 °C mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn	112
Abbildung 57:	Vergleich des Verlaufs der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K07 bei gekühlter Lagerung bei +5 °C mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn	113
Abbildung 58:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13, 26 und 52 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C.....	113
Abbildung 59:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")	115
Abbildung 60:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03 zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")	115
Abbildung 61:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K07 zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")	116
Abbildung 62:	Zündverzögerungen der Proben zu Versuchsbeginn sowie nach gekühlter Lagerung bei +5 °C über 26 bzw. 52 Wochen.....	117
Abbildung 63:	Zündverzögerungen der Versuchskraftstoffe zu Versuchsbeginn sowie nach 7 Wochen Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")	118
Abbildung 64:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03+Z09, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger gekühlter Lagerung.....	119

Abbildung 65:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung Z09, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung.....	119
Abbildung 66:	Gemittelte Verläufe der ab Versuchsbeginn geförderten Kraftstoffmasse für die untersuchten Temperaturen bei der Nullprobe ohne Additive	121
Abbildung 67:	Darstellung der Kraftstoffmassenströme der Nullprobe ohne Additive bei den untersuchten Temperaturen.....	121
Abbildung 68:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von +10 °C	122
Abbildung 69:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von 0 °C	123
Abbildung 70:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -5 °C	124
Abbildung 71:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -10 °C	125
Abbildung 72:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -13 °C	125
Abbildung 73:	Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -15 °C	126
Abbildung 74:	Vergleich der Massenströme in den Auffangbehälter für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -5 °C in der Abkühlphase und in der Aufwärmphase	128
Abbildung 75:	Vergleich der Massenströme in den Auffangbehälter für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von 0 °C in der Abkühlphase und in der Aufwärmphase	128
Abbildung 76:	Verlauf der Formaldehyd-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	141
Abbildung 77:	Verlauf der Acetaldehyd-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen	142
Abbildung 78:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03+Z13, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung.....	143
Abbildung 79:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K07, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung.....	144

Abbildung 80:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung Z13, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung	145
Abbildung 81:	Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung	146

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Untersuchte Additive und Additivpakete	31
Tabelle 2:	Kraftstoffkennwerte der beiden verwendeten Rapsöl-Vollraffinate	34
Tabelle 3:	Technische Daten des Versuchstraktors John Deere 6930 Premium	37
Tabelle 4:	Technische Daten des Messgerätes AVL SESAM FTIR 4 zur Analyse der gasförmigen Abgasbestandteile	40
Tabelle 5:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der verwendeten Messverfahren	41
Tabelle 6:	C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4.....	42
Tabelle 7:	Zusätzliche Prüfphasen	43
Tabelle 8:	Eingestellte Drehzahlen, Verweildauer vor der Partikelprobenahme sowie Dauer der Partikelprobenahme	45
Tabelle 9:	Retentionszeiten, Anregungs- (λ_{EX}) und Emissionswellenlängenpaare sowie Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der analysierten PAK	51
Tabelle 10:	Spezifikation der verwendeten Drucksensoren im Schlauchsystem des Versuchsaufbaus	58
Tabelle 11:	Spezifikation der verwendeten Temperaturfühler.....	58
Tabelle 12:	Spezifikationen der verwendeten Waagen.....	59
Tabelle 13:	Technische Daten der Tiefkühlzelle	60
Tabelle 14:	Ablauf eines Versuchslaufs zur Untersuchung des Fließverhaltens am realen Kraftstoffsystem	61
Tabelle 15:	Kraftstoffmassenströme der Nullprobe ohne Additive bei den untersuchten Temperaturen.....	122

1 Einleitung und Problemstellung

Zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in serienmäßig pflanzenöлтаuglichen oder zum Betrieb mit Rapsölkraftstoff umgerüsteten Motoren liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Diese zeigen, dass beim Betrieb dieser Motoren mit normgerechtem Kraftstoff eine hohe Betriebssicherheit erreicht werden kann (z. B. [12] [50] [48] [13] [14] [17]). Von den Nutzern von Rapsölkraftstoff wird wie bei der Verwendung von Dieselloskraftstoff eine hohe Betriebssicherheit der pflanzenöлтаuglichen Motoren und die Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte erwartet. Um diese Anforderungen auch bei zukünftigen Verschärfungen der Abgasgesetzgebung erfüllen zu können, ist eine aufeinander abgestimmte Weiterentwicklung der Motorentechnik und der Kraftstoffqualität erforderlich.

Die Kraftstoffqualität für einen störungsfreien und emissionsarmen Betrieb pflanzenöлтаuglicher Motoren ist durch die Normen DIN 51605 [7] und DIN SPEC 51623 [8] beschrieben. Die Qualitätsanforderungen beider Normen können sowohl bei der zentralen als auch bei der dezentralen Herstellung von Rapsölkraftstoff eingehalten werden.

In der Kraftstoffnorm DIN 51605 wird eine Additivierung von Rapsölkraftstoff ausdrücklich erlaubt, sofern bestimmte Rahmenbedingungen erfüllt sind. Hierzu zählen neben der Einhaltung der Grenzwerte der Norm vor allem die Beibehaltung der Einstufung des Kraftstoffs als „nicht wassergefährdend“, zudem darf der Einsatz von Additiven keine negativen Auswirkungen auf das Betriebsverhalten oder die Wirksamkeit der Abgasnachbehandlung zeigen. Während bei Diesellokraftstoffen die Nutzung von Additiven zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften üblich und notwendig ist, um die hohen Anforderungen moderner Motoren zu erfüllen, ist der Einsatz von Additiven bei Rapsölkraftstoff bisher nicht üblich. Auf Grund des derzeit begrenzten Marktvolumens ist auch die Anzahl an Additiven oder Additivpaketen, die speziell für Rapsölkraftstoff angeboten werden, recht gering. Bei den bisherigen Anstrengungen zur Optimierung der Rapsölkraftstoffqualität wurde das Potenzial einer Qualitätsverbesserung durch Additivierung noch nicht ausgeschöpft.

Deshalb ist es sinnvoll zu prüfen, ob durch Zugabe von Additiven das Einsatzspektrum von Rapsölkraftstoff z. B. auf tiefere Außentemperaturen erweitert, und die Betriebssicherheit der Motoren, v. a. in ungünstigen Betriebszuständen, erhöht werden kann. Von besonderem Interesse sind hierbei die Eigenschaften und Kennwerte, in denen sich Rapsölkraftstoff stark von Diesellokraftstoff unterscheidet. Durch die höhere Viskosität von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Außentemperaturen kann es zu Beeinträchtigungen kommen, die bislang durch technische Maßnahmen wie eine Kraftstoffvorwärmung oder eine Beimischung von Diesellokraftstoff vermieden werden. Eine weitere Eigenschaft, in der sich Rapsölkraftstoff von Diesellokraftstoff unterscheidet, ist die Zündwilligkeit. Die Zugabe von Additiven zur Verbesserung der Zündwilligkeit und infolge dessen zur Optimierung der Verbrennung ist bei Diesellokraftstoffen seit vielen Jahren üblich und entsprechend gut erforscht. Inwiefern der Einsatz derartiger Additive bei Rapsölkraftstoff die Zündwilligkeit verbessern kann, ist bisher nicht bekannt.

2 Zielsetzung

Ziel des Vorhabens „Additivierung von Rapsölkraftstoff - Projektphase 1: Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit“ (FKZ 22004607) [28] war es, potenziell geeignete Additive auszuwählen und deren Wirksamkeit in Laboruntersuchungen zu überprüfen. Zudem sollten Einflüsse der Additive auf weitere kraftstoffrelevante Eigenschaften untersucht werden. Es konnten sowohl für die Verbesserung der Zündwilligkeit als auch für die Beeinflussung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen je zwei Erfolg versprechende Additive bzw. Additivpakete gefunden werden, deren Einsatz bei Rapsölkraftstoff gemäß den Anforderungen der DIN 51605 möglich ist. Dies betrifft sowohl die geforderte Einstufung der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung als „nicht wassergefährdend“ als auch die Einhaltung der in der Norm genannten Kraftstoffparameter.

In Projektphase 2 „Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen“ sollen die in Laboruntersuchungen als Erfolg versprechend bewerteten Additive bzw. Additivpakete in Prüfstands- und Langzeituntersuchungen auf ihre Praxistauglichkeit untersucht werden. Dies beinhaltet folgende Arbeitsschwerpunkte:

- Zunächst soll die Wirksamkeit von Additivkombinationen aus Zündwilligkeits- und Fließverbesserer geprüft werden. Ziel ist es, die Möglichkeiten einer gleichzeitigen Zugabe von Additiven aus den beiden Gruppen Zündverbesserer und Fließverbesserer zu untersuchen und eine gegenseitige Beeinflussung der Additive auszuschließen.
- In einem Langzeitversuch soll die Lagerstabilität von additivierten Rapsölkraftstoffen ermittelt werden, um negative Einflüsse der Additivierung auf Haltbarkeit und Qualität des additivierten Rapsölkraftstoffs auszuschließen und eventuelle Veränderungen der Wirksamkeit über den Lagerzeitraum nachzuweisen.
- Der Einfluss der Additive auf den motorischen Betrieb soll bei Messungen an einem rapsölkraftstofftauglichen Traktor eingehender untersucht werden. Zielgrößen sind hierbei die Auswirkungen auf das Betriebsverhalten, zum Beispiel Leistung und Kraftstoffverbrauch, sowie auf limitierte und nicht-limitierte Emissionskomponenten. Als Referenz wird nicht additivierter Rapsölkraftstoff verwendet.
- Es soll untersucht werden, ob durch die Zugabe von Additiven zum Kraftstoff Veränderungen der Emissionen und des Betriebsverhaltens bei Startvorgang und Warmlauf des Traktors zu beobachten sind.
- Die Wirksamkeit der fließverbessernden Additive auf die Förderung des Kraftstoffs soll schließlich anhand eines praxisnahen Traktor-Kraftstoffsystems in einer temperierten Umgebung getestet werden. Ziel ist es, die in Projektphase 1 im Rotationsviskosimeter nachgewiesenen günstigen Einflüsse der Additive auf die Viskosität auch im praktischen Betrieb nachzuvollziehen.

3 Stand der Wissenschaft und Technik

Ein ausführlicher Überblick zur Verwendung von Additiven, sowohl in fossilen Dieselmotoren als auch bei Fettsäuremethylestern und Pflanzenölen, ist im Abschlussbericht der ersten Projektphase zu finden, der als TFZ-Bericht 25 [28] veröffentlicht wurde. Dort sind auch Informationen über den Stand der Forschung im Hinblick auf die beiden Zielgrößen Zündwilligkeit und Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen zu finden.

3.1 Emissionen und Betriebsverhalten von rapsöltauglichen Traktoren

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht, die sich mit dem Einsatz von Rapsölkraftstoff in pflanzenöltauglichen Traktoren beschäftigen. Daher sei an dieser Stelle nur eine Auswahl genannt.

Zum Betriebs- und Emissionsverhalten beim Betrieb von landwirtschaftlichen Maschinen mit Rapsölkraftstoff sind Ergebnisse z. B. von THUNEKE et al. (2009) [50] (2011) [49], EMBERGER et al. (2013) [13][14] sowie GASSNER et al. (2013) [17] veröffentlicht worden. Ergebnisse zum "100-Traktoren"-Demonstrationsprojekt, dessen Ziel die Untersuchung des Praxiseinsatzes von rapsöltauglichen Traktoren war, sind von HASSEL et al. (2006) [20] [21] beschrieben worden. In Österreich wurden Untersuchungen zu rapsöltauglichen Traktoren z. B. im "35-Traktoren"-Programm gewonnen [41]. Die Dauerhaltbarkeit von rapsöltauglichen Traktoren wurde in einem Forschungsvorhaben der Universität Rostock untersucht [44], aufbauend auf den Ergebnissen des "100-Traktoren"-Programms.

3.2 Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist in den letzten Jahrzehnten vermehrt in den Fokus der Wissenschaft gerückt, insbesondere was die human-toxische Gefährdung betrifft. Als polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden Verbindungen bezeichnet, die aus mindestens zwei anellierten Benzolringen bestehen. Durch die Kombination mit Heteroatomen wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff können verschiedenste Varianten gebildet werden. Der Wissenschaft sind mehrere Hundert PAK bekannt.

Die amerikanische Umweltbehörde EPA hat in den 1980er Jahren eine Liste von 16 PAK veröffentlicht, die als "priority pollutants" eingestuft wurden. Diese Stoffe werden seitdem häufig stellvertretend für die Gesamtheit an PAK untersucht.

In der Literatur gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit den PAK-Emissionen beim Betrieb mit Rapsölkraftstoff beschäftigen. Eine Literaturstudie zur Mutagenität von Rapsölkraftstoffemissionen, die auch die Emissionen an PAK betrachtet, ist von THUNEKE und REMMELE (2010) [51] veröffentlicht worden. Ein umfangreicher Stand des Wissens

zur Entstehung und Wirkung von limitierten und nicht limitierten Emissionskomponenten ist bei MUNACK et al. (2010) [38] zu finden. Eine Übersicht über die Emissionen von Dieselmotoren beim Betrieb mit fossilen und biogenen Kraftstoffen findet sich bei WÖRGETTER et al. (2009) [57].

WIDMANN et al. (1992) [56] untersuchten die Emissionen von vier Fahrzeugen mit u. a. Dieselkraftstoff, Diesel-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie Fettsäuremethylestern. Ein weiteres rapsöлтаugliches Fahrzeug wurde stattdessen mit Diesel und Rapsölkraftstoff betrieben. Als Testzyklus wurde der amerikanische FTP-75-Test verwendet. Während bei den nicht-rapsöлтаuglichen Fahrzeugen durch Zumischung von Rapsölkraftstoff eine Verringerung der PAK-Emissionen im Vergleich zu Dieselkraftstoff festgestellt wurde, bewirkte der Einsatz von reinem Rapsölkraftstoff im pflanzenöлтаuglichen Fahrzeug eine Zunahme der PAK-Emissionen. Allerdings lag das Emissionsniveau bei diesem Fahrzeug "erheblich niedriger" als bei den anderen Fahrzeugen, auch beim Betrieb mit Rapsölkraftstoff [56].

MAY (1994) [37] stellte eine Reduktion der PAK-Emissionen beim Betrieb mit Rapsöl um 70 % im Vergleich zum Dieselmotor fest. TSCHÖKE (1997) [45] kam in seiner Literaturstudie zum Schluss, dass mit Rapsöl gleiche bzw. niedrigere PAK-Emissionen als für Dieselkraftstoff erreicht werden können.

KERN 1998 [31] verglich die bis zum damaligen Zeitpunkt durchgeführten Veröffentlichungen im Hinblick auf die Emissionen beim Betrieb mit Diesel, Fettsäuremethylestern oder Pflanzenölkraftstoffen. Unter anderem wurden die genannten Arbeiten von MAY und WIDMANN berücksichtigt. Der Autor kommt zu der Einschätzung, dass vermutlich kein Unterschied in den PAK-Emissionen von Diesel und Fettsäuremethylestern besteht.

Von der Autorengruppe um KRAHL, BÜNGER und MUNACK wurden mehrfach Ergebnisse veröffentlicht, die eine höhere Mutagenität von Rapsölkraftstoff im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff ergeben [4] [33] [34] [35] [32]. Konzentrationen an einzelnen PAK sind in den Veröffentlichungen nicht angegeben, jedoch gelten PAK als verantwortlich für die mutagene Wirkung der Abgasemissionen. Die Veröffentlichungen basieren hierbei auf den Untersuchungen von BÜNGER et al. (2006) [4]. Allerdings werden unterschiedliche Angaben zur Vorgehensweise, insbesondere zur Umrüstung des Versuchsmotors, zur Probenahme und zum verwendeten Kraftstoff, gemacht (siehe auch die Literaturstudie von THUNEKE und REMMELE (2010) [51]). Laut KRAHL et al. (2007) [34] ist dem Kraftstoff ein nicht näher spezifiziertes Additiv zur Verringerung der Viskosität beigemischt.

Arbeiten von THUNEKE et al. (2007) [47], die an einem Motor der Abgasstufe II durchgeführt wurden, zeigten, dass die über den gesamten 8-Phasen-Prüfzyklus gesammelten Partikel im Rapsölbetrieb geringere Konzentrationen an PAK und nitro-PAK als im Dieselmotor aufwiesen. Im Leerlauf lag die Konzentration an nitro-PAK im Betrieb mit Rapsölkraftstoff deutlich unter der Konzentration im Dieselmotor. Der Summengehalt an PAK der Rapsölpartikel lag im Leerlauf jedoch doppelt so hoch wie bei den Dieselpartikeln.

LEA-LANGTON et al. (2008) [36] stellten für zwei stationäre Prüfpunkte ebenfalls eine Reduktion der PAK im Vergleich zum Dieselbetrieb fest. Die Arbeiten wurden an einem Motor der Abgasstufe II durchgeführt, als Kraftstoff wurde ein "Rapspeiseöl" nicht näher beschriebener Qualität verwendet.

Untersuchungen des Clausthaler Umwelttechnik-Instituts CUTEC [5] aus dem Jahr 2008 ergaben vergleichbare Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Betrieb eines umgerüsteten LKW mit Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmotorkraftstoff. Dabei wurde die Summe der untersuchten PAK, bezogen auf das Abgasvolumen, zugrunde gelegt.

BLASSNEGGER et al. (2009) [2] führten Untersuchungen an einem LKW-Motor (Abgasnorm Euro V) und einem Traktormotor (Abgasstufe IIIA) im Betrieb mit Rapsölmotorkraftstoff durch. Die Autoren stellten im Rapsölbetrieb höhere PAK-Emissionen als mit Dieselmotorkraftstoff fest. Die PAK-Konzentration wurde beim LKW durch die Wahl des Prüfzyklus stark beeinflusst, beim Traktormotor waren die PAK-Emissionen weitgehend unabhängig vom Prüfzyklus. Beim Traktormotor wurden im Betrieb mit Rapsölmotorkraftstoff zwischen 30 bis 75 % geringere nitro-PAK im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff beobachtet.

In den Arbeiten von MUNACK et al. (2010) [38] werden zwei Motoren unterschiedlicher Abgasnorm verglichen. Bei dem Motor der Abgasnorm Euro III sind höhere Emissionen bei Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff zu beobachten, sofern die Summenemission aus Kondensat und Partikeln betrachtet wird. Beim Motor der Abgasnorm Euro IV ist hingegen ein Unterschied zwischen Rapsölmotorkraftstoff und Dieselmotorkraftstoff nur erkennbar, wenn man sich auf die Betrachtung von PAK mit vier oder mehr anellierten Ringen beschränkt. Im Vergleich zwischen den beiden Abgasnormen sind die PAK-Emissionen beim Motor der Abgasnorm Euro III deutlich erhöht.

In der Literatur existiert keine erschöpfende Bewertung der gesundheitlichen Gefahren, die von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgehen. Für einige Stoffe existierten MAK-Werte oder sogenannte "toxicity equivalents" (TEQ). Allerdings ist auf Grund der Vielzahl der Studien keine einheitliche Bewertung möglich. Eine umfassende Übersicht ist in der Publikation "Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten" der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgesellschaft DFG [18] auf z. B. den Seiten 87 und 93 zu finden.

Der ursprüngliche Entwurf einer Bewertungsmatrix, welche die amerikanische Umweltbehörde EPA 1984 vorstellte, sah eine Unterteilung der 16 EPA-PAK in kanzerogene und nicht-kanzerogene Stoffe vor. Die Stoffe Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Fluoranthen, Anthracen, Phenanthren und Pyren wurden mit einem "Kanzergenitäts-Äquivalenzfaktor" von Null bewertet.

Den restlichen Stoffen Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b+j]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Dibenzo[a,h]anthracen und Benzo[g,h,i]perylen wurde ein Faktor von 1 zugeordnet. Allerdings weisen diese Stoffe

zumeist eine geringere Wirkung als das ebenfalls mit dem Faktor 1 bewertete Benzo[a]pyren auf, was zu einer Verfälschung des Gefährdungspotenzials führt [39].

Der genannten Quelle ist zu entnehmen, dass eine Vielzahl weiterer Untersuchungen zur Bestimmung von Äquivalenzfaktoren durchgeführt wurde. Da es Hinweise auf eine veränderte Kanzerogenität eines Stoffes bei gleichzeitiger Exposition mit anderen Schadstoffen [39] gibt, ist jedoch noch keine abschließende Bewertung der humantoxischen Gefährdung der PAK an dieser Stelle möglich.

Den genannten Literaturstudien von z. B. THUNEKE und REMMELE (2010) [51] ist zu entnehmen, dass der Vergleich der Ergebnisse mehrerer Arbeiten nur eingeschränkt möglich ist. Im Folgenden sollen einzelne Aspekte kurz umrissen werden, aus denen sich die Vorgehensweise für die Arbeiten in diesem Vorhaben ableiten lässt.

In der Literatur werden verschiedene stationäre und transiente Prüfzyklen verwendet, während derer die Probenahme erfolgt. BLASSNEGGER et al. (2009) [2] stellten einen deutlichen Einfluss des Prüfzyklus auf die PAK-Emissionen bei einem der verwendeten Motoren fest. THUNEKE und REMMELE (2010) [51] nennen auch den Einfluss der transienten Übergänge zwischen den einzelnen stationären Phasen, die in der Literatur z. T. in die Probenahme einfließen. Es erscheint für die Untersuchungen in diesem Vorhaben sinnvoll, statt eines Prüfzyklus, der einen nach bestimmten Kriterien gewichteten Durchschnittswert einer Vielzahl von Drehzahl-Last-Zuständen beschreibt, zwei diskrete Drehzahl-Last-Zustände zu verwenden, die die Extreme beim motorischen Betrieb abbilden. Diese Vorgehensweise erleichtert die Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielstellung, durch Additivzugabe verursachte Veränderungen im Emissionsverhalten zu identifizieren.

Darüber hinaus sind die PAK-Emissionen, wie auch die Emissionen an gesetzlich limitierten Emissionskomponenten [45], abhängig vom Motortyp und der Abgasnorm bzw. -stufe, die der Motor erfüllt. Diese Unterschiede, die z. B. von MUNACK et al. (2010) [38] beschrieben werden, erschweren eine vergleichende Beurteilung verschiedener Arbeiten. Gemäß der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit sollen nur die relativen Unterschiede zwischen Rapsölkraftstoff ohne und mit Additiv(en) verglichen werden. Mögliche Wechselwirkungen durch unterschiedliche Motoren können jedoch nicht erfasst werden.

Daneben gibt es weitere Unterschiede hinsichtlich der Art der Probenahme, die gegebenenfalls Einfluss auf die Ergebnisse hat. Diese Unterschiede liegen im Aggregatzustand der PAK begründet, die je nach Temperatur und Druck gasförmig oder an Partikel gebunden vorliegen können. Je nach verwendetem Prüfverfahren können nicht alle gasförmigen Anteile in der Probe wiedergefunden werden. MUNACK et al. (2010) [38] nennen verschiedene Arbeiten, denen zufolge bis zu 90 % der Emissionen gasförmig vorliegen und dadurch gegebenenfalls nicht erfasst werden können. Im vorliegenden Forschungsvorhaben soll durch die Wahl der Probenahme mittels XAD-2-Kartuschen versucht werden, dieser Tatsache Rechnung zu tragen. Laut VDI-Richtlinie 3872 Blatt 2 [54] können durch Verwendung eines Adsorbens auch PAK mit drei oder vier anellierten Benzolringen erfasst werden, was bei ausschließlicher Verwendung von Filtern nicht möglich ist.

PAK mit zwei Ringen, zu denen Naphthalin zählt, können jedoch weiterhin nicht verlässlich erfasst werden.

Die größte Schwierigkeit beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Studien stellt jedoch die Beurteilung der Emissionen einzelner Schadstoffe dar. Die meisten genannten Arbeiten bewerten die Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in ihrer Gesamtheit, d.h. der Summengehalt an PAK wird verglichen. Betrachtet man die in den Vorversuchen ermittelten Konzentrationen an Naphthalin (vgl. Abschnitt 4.7.9.4) im Abgas, so scheint diese Vorgehensweise nicht zweckführend. Auch wenn das Probeverfahren nach VDI 3872 Blatt 2 [54] nur bedingt für Naphthalin geeignet ist, da nur ein Teil der Naphthalin-Emissionen erfasst wird, so zeigt der Vergleich der Emissionen der unterschiedlichen PAK ein Problem der Bewertung anhand des Summengehalts auf. Werden die Naphthalin-Emissionen mit in den Summengehalt eingerechnet, so stellt Naphthalin mit Konzentrationen über 40.000 ng/m^3 den überwiegenden Anteil an PAK dar. Gleichwohl gilt Naphthalin laut der ursprünglichen Beurteilung der amerikanischen EPA als nicht kanzerogen und weist eine deutlich geringere humantoxische Wirkung als beispielsweise Benzo[a]pyren auf. Dessen Konzentration lag in den vorliegenden Untersuchungen unter 300 ng/m^3 , es wird daher im Summengehalt von Naphthalin überlagert.

Daher sollen in der vorliegenden Arbeit die Emissionen der einzelnen Schadstoffe verglichen werden, was allerdings die Komplexität erhöht und eine Bewertung auf Grund der vielfältigen Emissionscharakteristika ebenfalls erschwert.

4 Material und Methoden

Im Folgenden werden die für die Untersuchungen verwendeten Materialien und Methoden beschrieben.

4.1 Additive und Additivpakete

Für die Untersuchungen in Projektphase 2 wurden die drei Additive und ein Additivpaket ausgewählt, welche in der ersten Projektphase als Erfolg versprechend eingestuft wurden. Details hierzu sind im Abschlussbericht der ersten Projektphase [28] zu finden. Weitere Informationen zu den verwendeten Additiven zeigt Tabelle 1, unter anderem sind die verwendeten Konzentrationen der Additive angegeben. Die Konzentrationen entsprechen den in Projektphase 1 als wirksam identifizierten Konzentrationen.

Tabelle 1: *Untersuchte Additive und Additivpakete*

Code	Kategorie	Bezeichnung	WGK	Hersteller	Konzentration
K03	cold flow improver	IRGAFLO 649 P	1	CIBA AG	0,27 Vol.-%
K07	Zündverbesserer, cold flow improver, Detergens	Mathy Plus DA/W	2	MVG Mathé-Schmierstofftechnik GmbH	0,19 Vol.-%
Z09	Zündverbesserer	Chimec 9133	2	Chimec S.P.A	0,19 Vol.-%
Z13	Zündverbesserer	OS62648	2	Lubrizol	0,10 Vol.-%

4.2 Wirksamkeit von Additivkombinationen

In Projektphase 1 konnten jeweils zwei Additive gefunden werden, die einen positiven Einfluss auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen bzw. die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff aufwiesen [28]. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden Kombinationen zweier Additive untersucht, um beide Zielgrößen gleichzeitig zu verbessern und gegenseitige Beeinflussungen auszuschließen. Besondere Beachtung galt dabei der Einhaltung der Anforderungen hinsichtlich der Wassergefährdung. Aus diesem Grund konnten die beiden zündverbessernden Additive Z09 und Z13 nur mit dem Fließverbesserer K03 kombiniert werden, da eine Kombination mit K07 nicht mehr als "nicht wassergefährdend" laut "Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe" (VwVwS, 2005) [3] eingestuft würde und damit nicht mehr der Norm DIN 51605 [7] entspräche. Die Kombination der Additive mit geringerer Konzentration war nicht sinnvoll, da geringere Konzentrationen der Additive in Projektphase 1 keine Wirksamkeit aufwiesen.

Ist im Folgenden von den Additivkombinationen K03+Z09 oder K03+Z13 die Rede, so ist immer Rapsölkraftstoff gemeint, der mit beiden Additiven versetzt wurde.

Die beiden Additivkombinationen wurden auf die Einhaltung der Anforderungen der Norm DIN 51605 [7] untersucht. Hier waren keine Auffälligkeiten zu bemerken, beide Additivkombination-Rapsölkraftstoff-Mischungen entsprachen der Norm.

Die Verläufe der dynamischen Viskositäten der Additivkombinationen und der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Einzeladditive, in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, sind in Abbildung 1 im Vergleich mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe dargestellt.

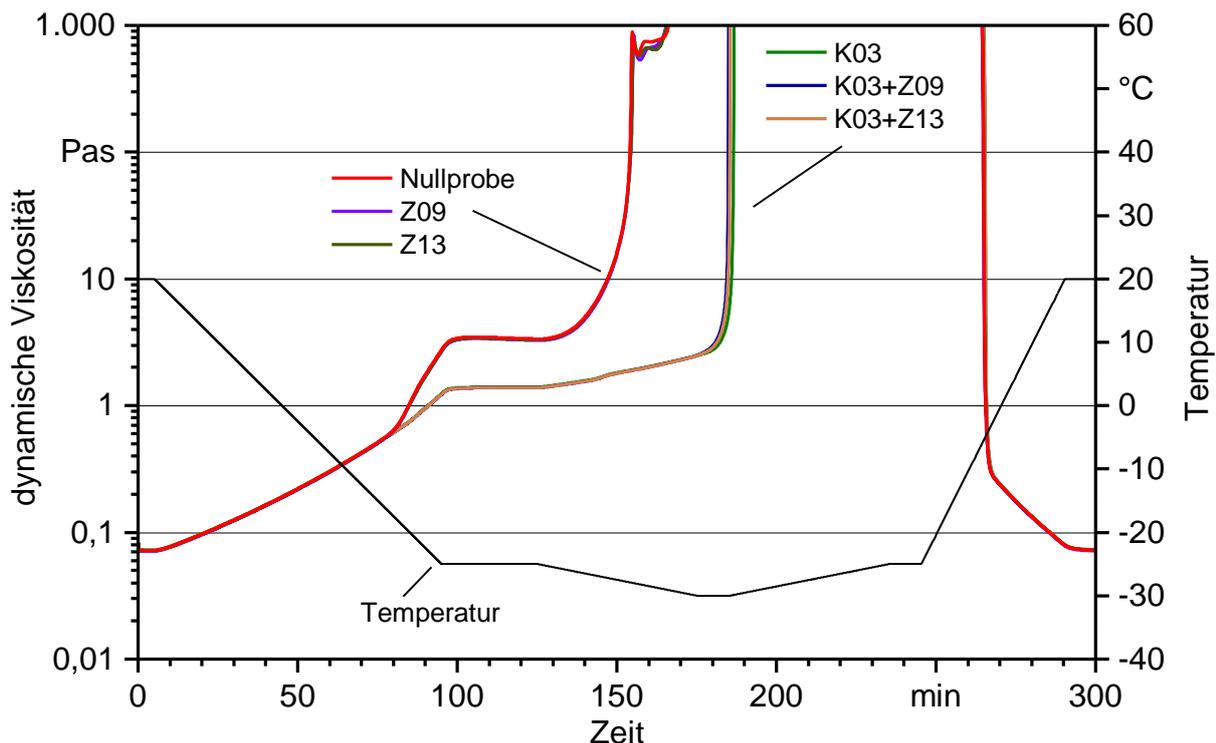


Abbildung 1: Verläufe der dynamischen Viskosität der untersuchten Additivkombinationen, der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen und der Nullprobe

Wie Abbildung 1 zu entnehmen ist, entspricht die dynamische Viskosität der Additivkombinationen weitestgehend der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoffmischung des Additivs K03. Eine Beeinflussung der Wirksamkeit durch Kombination des Additivs K03 mit einem der beiden Zündverbesserer ist somit nicht ersichtlich.

Auf Grund eines Defektes am „Fuel Ignition Tester“, auf den in Abschnitt 4.6 näher eingegangen wird, konnte der Einfluss des Additivs K03 auf die Wirksamkeit der Additive Z09 bzw. Z13 nicht überprüft werden. Auf Grund des weiterhin bestehenden positiven Einflusses auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen wurden die beiden Additivkombinationen im Verlauf des Vorhabens weiter untersucht.

4.3 Versuchskraftstoffe

Für die Untersuchungen werden zwei Chargen Rapsöl-Vollraffinat als Nullprobe sowie als Basis für die verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen verwendet. Charge 1 wird für die Untersuchungen zur Wirksamkeit der Additivkombinationen verwendet, Details zu den Kraftstoffeigenschaften zeigt Tabelle 2. Für die Messungen an einem pflanzenöltauglichen Traktor sowie die Untersuchungen zum Kraftstoffförderverhalten wird eine weitere Charge Rapsölkraftstoff-Vollraffinat verwendet. Die Kennwerte von Charge 2 sind ebenfalls der Tabelle zu entnehmen.

Charge 1 erfüllt die in DIN 51605 definierten Anforderungen. Bei Charge 2 ist eine geringfügige Überschreitung des Grenzwerts für Calcium analysiert worden. Auf Grund der noch nicht vorhandenen Erfahrungen und fehlender Ablehnungsgrenzwerte, die erst noch durch Ringversuche ermittelt werden müssen, wird die geringfügige Überschreitung akzeptiert. Eine Beeinträchtigung der Messergebnisse ist hierdurch nicht zu befürchten.

Bei den Messungen der Zündwilligkeit wird zur Kontrolle des Messgeräts zusätzlich Referenzdieselmotorkraftstoff gemäß Spezifikation CEC RF-06-03 verwendet.

Tabelle 2: Kraftstoffkennwerte der beiden verwendeten Rapsöl-Vollraffinate

Prüfparameter	Einheit	Methode	Grenzwert DIN 51605	Messwerte Charge 1	Messwerte Charge 2
Dichte (15 °C)	kg/m ³	DIN EN ISO 12185	915 - 925	919,9	920,1
Flammpunkt nach Pensky-Martens	°C	DIN EN ISO 2719	min. 101	>101	>101
Kinematische Vis- kosität bei (40 °C)	mm ² /s	DIN EN ISO 3104	max. 36,0	35,63	35,45
Heizwert, unterer	MJ/kg	DIN 51900-2	min. 36,0	36,88	37,4
Iodzahl	g Iod / 100g	DIN EN 14111	max. 125	109	110
Schwefelgehalt	mg/kg	DIN EN ISO 20884	max. 10	3,0	1,1
Gesamt- verschmutzung	mg/kg	DIN EN 12662	max. 24	12	2
Säurezahl	mg KOH/g	DIN EN 14104	max. 2,0	0,029	0,057
Oxidationsstabilität bei 110 °C	h	DIN EN 14112	min. 6,0	8,3	9,1
Phosphorgehalt	mg/kg	DIN 51627-6	max. 3,0*	<0,5	1,7
Calciumgehalt	mg/kg	DIN 51627-6	max. 1,0*	<0,5	1,2 **1,2
Magnesiumgehalt	mg/kg	DIN 51627-6	max. 1,0*	<0,5	<0,5
Wassergehalt K.-F.	mg/kg	DIN EN ISO 12937	max. 750	111	64
* Grenzwerte gültig ab 01.01.2012					
** Wiederholungsmessung					

4.4 Untersuchung der Lagerstabilität von Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Zur Untersuchung der Lagerstabilität von additiviertem Rapsölkraftstoff werden die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen gelagert und periodisch untersucht. Hierbei werden die Zündwilligkeit und das Fließverhalten als Kriterien für die Wirksamkeit der Additive sowie die Säurezahl und die Oxidationsstabilität untersucht. Über die beiden letztgenannten Parameter kann die Alterung des Kraftstoffs beurteilt werden [42]. Als Kontrolle dienen Proben von Rapsölkraftstoff ohne Additive, die unter den gleichen Bedingungen gelagert werden. Zusätzlich werden Proben eingelagert, die nach einer Lagerungsdauer von einem Jahr auf Entmischungseffekte geprüft werden. Hierzu werden aus jeweils zwei Probenflaschen pro untersuchter Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung aus der oberen bzw. der unteren Schicht Proben gezogen.

Die Proben werden in HDPE-Flaschen mit einem Volumen von 500 ml gelagert, wobei für jede Beprobung ein zweites Rückstellmuster vorbereitet wird. Der Deckel wird mit einer Bohrung versehen, in der ein Silikonschlauch befestigt wird. Dieser dient dem Luftaustausch mit der Umgebung, ohne das direkte Eindringen von Fremdkörpern oder Flüssigkeit zu erlauben.

Als Varianten für die Lagerung wurden die gekühlte Lagerung bei +5 °C sowie die Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ausgewählt. Die beiden Varianten werden im Folgenden als Variante "Kühlung" sowie Variante "Tagesgang" bezeichnet. Die Lagerungsvariante "Kühlung" wird an fünf Zeitpunkten beprobt: bei Versuchsstart und nach 13, 26, 39 und 52 Wochen Lagerung. Die Gesamtlaufzeit des Versuchs beträgt ein Jahr.

Die Probenflaschen sind bei beiden Varianten nicht luftdicht verschlossen, so dass der Luftaustausch mit der Umgebung gewährleistet ist. Hierüber kann es bei der Variante "Tagesgang" auch zum Eintrag von Luftfeuchtigkeit kommen. Das direkte Eindringen von Niederschlägen ist jedoch nicht möglich.

Die Lagerungsvariante "Tagesgang" stellt die ungünstigen Bedingungen nach, bei denen wechselnde Temperaturen, Sonneneinstrahlung und das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Luft zu verstärkter Alterung führen können. Diese Lagerungsvariante wird daher über einen Zeitraum von 26 Wochen an vier Zeitpunkten beprobt, da die Lagerung unter diesen Bedingungen über mehr als 26 Wochen die Qualität von Rapsölkraftstoff voraussichtlich stark beeinträchtigt [42]. Die Beprobungszeitpunkte sind zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung, um vor allem die Veränderungen in der Anfangsphase der Lagerung untersuchen zu können.

Alle Messungen mit Ausnahme der Zündwilligkeitsuntersuchungen erfolgen in dreifacher Bestimmung, die Messung erfolgte in randomisierter Reihenfolge. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Fließverhaltens werden als gemittelter Verlauf grafisch dargestellt. Die Ergebnisse der Parameter Oxidationsstabilität und Säurezahl werden mit der Statistiksoftware SAS[®] ausgewertet. Hierzu wird ein multipler Mittelwertvergleich mit Tukey-Korrektur auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ vorgenommen, sowohl pro Additiv als auch pro Probenahmezeitpunkt.

4.5 Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen

In Projektphase 1 wurde eine Messmethode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Additiven zur Verbesserung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Dabei wird die dynamische Viskosität der zu untersuchenden Probe bei der genau definierten Abkühlung auf -30 °C sowie dem anschließenden Wiedererwärmen auf die Ausgangstemperatur gemessen. Jede Probe wird dreifach bestimmt, anschließend wird der gemittelte Verlauf berechnet. Durch den Vergleich mit der Nullprobe kann der Einfluss der Additivzugabe aufgezeigt werden. Eine ausführliche Beschreibung des Vorgehens ist im Abschlussbericht von Projektphase 1 [28] zu finden.

Das verwendete Temperaturprofil ist in Abbildung 2 dargestellt, auf der rechten Ordinate ist die Temperatur, auf der linken Ordinate die dynamische Viskosität logarithmisch aufgetragen. Diese Form der Ergebnisdarstellung wird im weiteren Verlauf beibehalten.

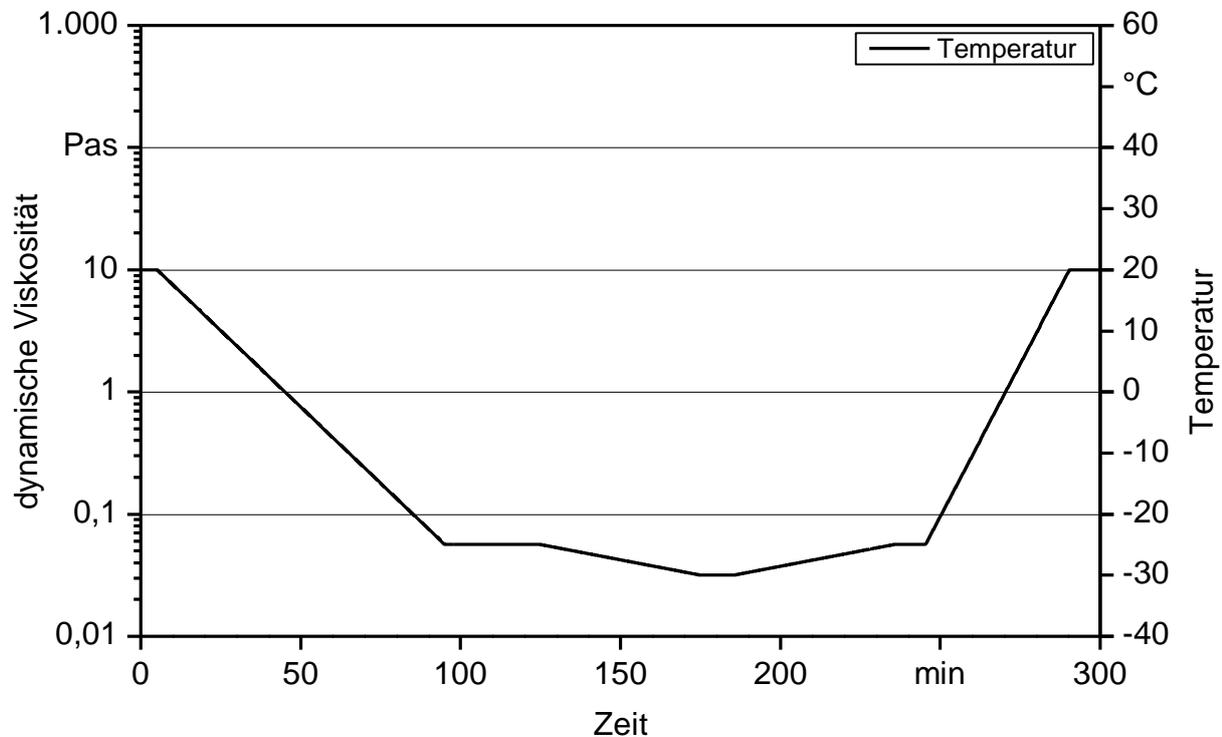


Abbildung 2: Temperaturprofil zur Untersuchung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

4.6 Untersuchung der Zündwilligkeit

Die Untersuchung der Zündwilligkeit sollen mittels des Messgeräts vom Typ "Fuel Ignition Tester" durchgeführt werden. Die Eignung dieses Messgeräts zur Untersuchung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff wurde von ATTENBERGER und REMMELE (2003) [1] beschrieben.

Allerdings trat kurz nach Aufnahme der Messungen ein Defekt am Nadelhubsensor des "Fuel Ignition Tester" auf, der zunächst unentdeckt blieb. Dieser Defekt ließ sich später auf Grund unbefriedigender Ersatzteilbereitstellung durch den Gerätehersteller und den Servicepartner des Herstellers nicht beheben. Die Untersuchungen wurden daher an die Fa. Analytik Service Gesellschaft mbH vergeben, welche die Messungen mit einem Messgerät ähnlicher Bauart ("Fuel Ignition Analyzer") durchführen konnte.

Aus den genannten Gründen war nur die Analyse einer eingeschränkten Anzahl an Proben und Wiederholungen möglich. Daher sind die im Folgenden dargestellten Werte jeweils Ergebnis einer Einfachbestimmung. Zudem wurden nicht von allen Beprobungszeitpunkten Proben (vgl. Abschnitt 4.4) untersucht.

4.7 Untersuchung des Einflusses der Additive auf Betriebsverhalten und Emissionen eines pflanzenöлтаuglichen Traktors

4.7.1 Beschreibung des verwendeten Versuchstraktors

Als Versuchsträger für die Untersuchungen am Traktorenprüfstand des Technologie- und Förderzentrums wurde ein Traktor des Typs John Deere 6930 Premium verwendet. Es handelt sich um einen Prototypen, der direkt vom Hersteller an den Betrieb mit Rapsölkraftstoff angepasst wurde. Zwei Traktoren dieses Typs wurden im Rahmen bisheriger Arbeiten zum Einsatz von pflanzenöлтаuglichen Traktoren auf bayerischen Versuchsgütern bereits mehrfach untersucht. Dementsprechend liegen umfangreiche Erfahrungen zu Handhabung und Emissionen dieses Traktortyps vor [14]. Details zum Versuchstraktor sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Technische Daten des Versuchstraktors John Deere 6930 Premium

Hersteller	John Deere
Typenbezeichnung	6930 Premium
Hubraum in ccm	6788
Anzahl der Zylinder	6
Nennleistung in kW	134
Baujahr	2008
Abgasstufe	IIIA
Einspritzsystem	Common Rail Hochdruckeinspritzung

4.7.2 Prüfstandsaufbau

Der Traktorenprüfstand des Technologie- und Förderzentrums ist konzipiert für die Messung von gasförmigen Abgaskomponenten und Partikelemissionen von Traktormotoren im eingebauten Zustand. Der Aufbau des Prüfstandes und die technischen Merkmale der Prüfstandsbestandteile entsprechen im Wesentlichen der Beschreibung von THUNEKE et al. [50] [49] [46]. Der Aufbau ist in Abbildung 2 in der Übersicht dargestellt.

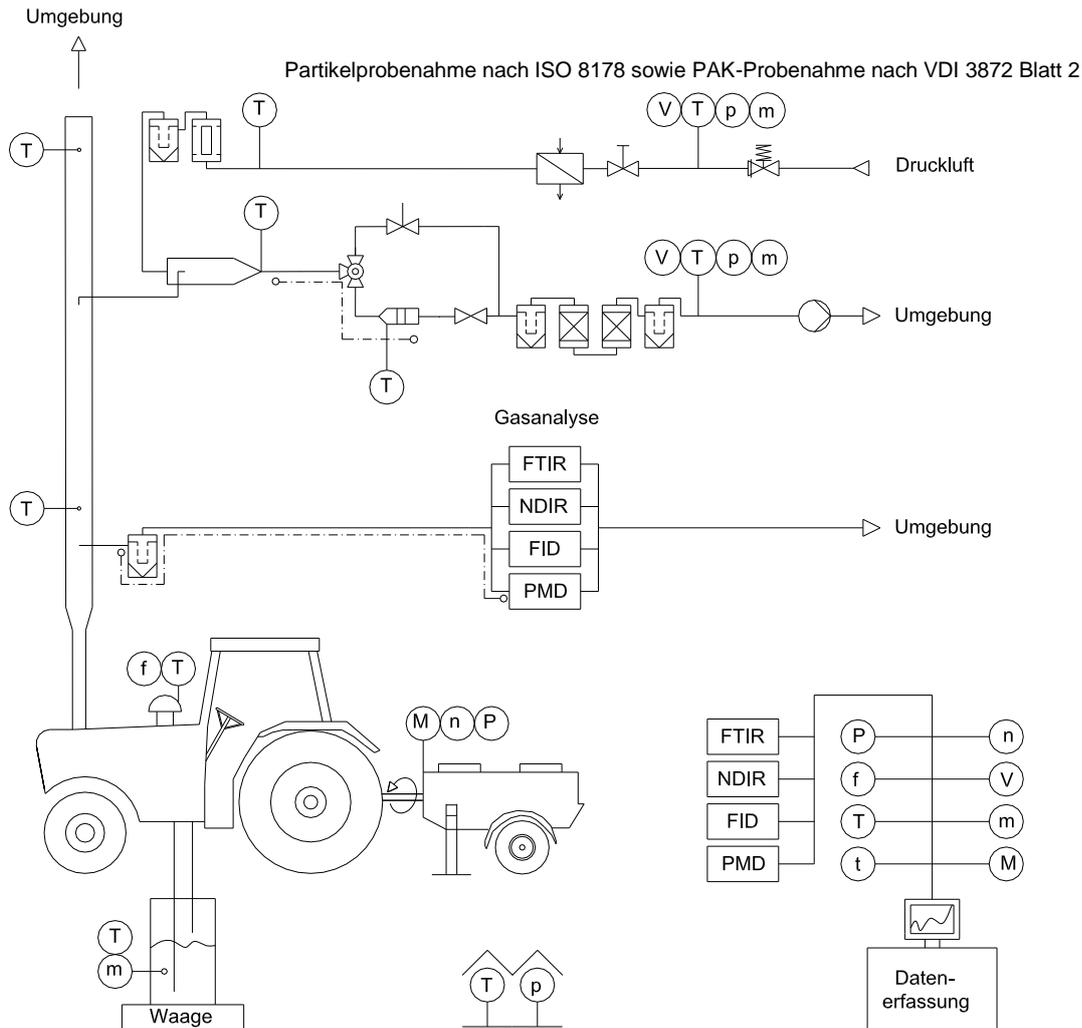


Abbildung 3: Prüfstands Aufbau zur Messung von Leistung, Kraftstoffverbrauch und Emissionen an einem pflanzenöлтаuglichen Schlepper

4.7.3 Bestimmung von Motorleistung, Motordrehzahl und Kraftstoffverbrauch

Die Bestimmung der Motorleistung und Motordrehzahl im Typprüfungsverfahren hat nach Richtlinie 2000/25/EG [16] bzw. ISO 8178 [23] an einem Motorenprüfstand direkt an der Kurbelwelle zu erfolgen. Dafür wäre es notwendig, den Motor aus dem Fahrzeug auszubauen. Da in den vorliegenden Untersuchungen die Übereinstimmung mit der Praxis von großer Wichtigkeit ist, ist die Messung am Versuchstraktor mit allen Zusatz- und Hilfsaggregaten zielführender. Die vorliegenden Untersuchungen werden daher in Anlehnung an ISO 8178-1 [23] mit den Motoren im eingebauten Zustand und Leistungsabnahme an der Zapfwelle durchgeführt.

Am Prüfstand des Technologie- und Förderzentrums wird die Zapfwellenleistung nach OECD Code 2 [40] bestimmt. Nach dieser Richtlinie soll die Zapfwellenleistung nicht hinsichtlich Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur korrigiert werden. Auch nach Richtlinie 2000/25/EG bzw. ISO 8178 ist die unkorrigierte Motorenleistung bei der Auswertung der Ergebnisse heranzuziehen, jedoch werden Bedingungen für die Gültigkeit

der Prüfung gestellt. Nach ISO 8178 wird der Faktor f_a zur Überprüfung der Gültigkeit der Umgebungsbedingungen definiert:

$$f_a = \left(\frac{99}{p_s}\right)^{0,7} \cdot \left(\frac{T_u}{298}\right)^{1,2} \quad (1)$$

p_s atmosphärischer Druck in kPa

T_u Umgebungstemperatur in K

Nach ISO 8178 ist eine Prüfung der Abgasemissionen gültig, wenn die Bedingung $0,93 \leq f_a \leq 1,07$ erfüllt wird. Alle Messungen im Rahmen dieses Projektes bewegen sich in diesem Gültigkeitsbereich.

Die Zapfwellenleistung P_{ZW} wird über eine Wirbelstrombremse (EGGERS PT 301 MES, max. 340 kW, Auflösung 0,1 kW) durch Messung von Drehmoment M_{ZW} und Drehzahl n_{ZW} ermittelt.

Der Kraftstoffverbrauch wird gravimetrisch mittels einer Waage (Mettler-Toledo Tischwaage KB60.2, max. 60 kg) erfasst. Dazu wird am Traktor das Kraftstoffsystem am Tank aufgetrennt und Kraftstoffvorlauf und -rücklauf in einen Versuchskraftstoffbehälter geleitet, dessen Masse über die Waage kontinuierlich erfasst wird.

4.7.4 Untersuchung gasförmiger Emissionen mittels Gasanalyse

Zur Gasanalyse wird ein System SESAM FTIR 4 des Herstellers AVL Emission Test Systems verwendet. Das Gasanalyse-System besteht im Wesentlichen aus einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskop (FTIR), einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem paramagnetischen Detektor. Das FTIR bietet den Vorteil, dass nicht nur die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenstoffmonoxid (CO), Stickstoffoxide (NO_x) und Kohlenwasserstoffe (HC) erfasst werden können, sondern auch gesetzlich nicht limitierte Emissionen wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Lachgas und Ammoniak.

Eine Übersicht über die technischen Daten der Messgeräte zur Analyse der gasförmigen Abgasbestandteile gibt Tabelle 4. Alle Messwerte werden kontinuierlich in einem Abstand mit einer Frequenz von 1 Hz erfasst und mit Hilfe des Datenerfassungssystems (LabVIEW™) aufgezeichnet.

Tabelle 4: Technische Daten des Messgerätes AVL SESAM FTIR 4 zur Analyse der gasförmigen Abgasbestandteile

Messgröße	Analysator	Messprinzip/ Messverfahren
O ₂	PMD i60	Paramagnetischer Detektor (PMD)
HC ²⁾	FID 4000hh	Flammenionisations-Detektor (FID)
CO	Antaris IGS	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskop (FTIR)
CO ₂		
NO		
NO ₂		
NO _x ¹⁾		
N ₂ O		
NH ₃		
SO ₂		
Formaldehyd		
Acetaldehyd		

¹⁾ NO_x = NO + NO₂

²⁾ Summe der flüchtigen organischen Verbindungen; Messung im heißen Abgas

Um die Nachweisgrenzen für das verwendete Gasanalyzesystem zu bestimmen, wurden Blindwert-Messungen mit synthetischer Luft (Hersteller: Air Liquide; Qualität: KW-frei) durchgeführt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die untersuchten Substanzen wurden nach folgender Formel ermittelt:

$$NG = y_B + 3 \cdot s_B \quad (2)$$

$$BG = y_B + 9 \cdot s_B \quad (3)$$

y_B Mittelwert des Blindwerts

s_B Standardabweichung des Blindwerts

Die folgende Tabelle 5 enthält die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 5: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der verwendeten Messverfahren

Messgröße	Einheit	Nachweisgrenze	Bestimmungsgrenze
O ₂	Vol.-%	0,01	0,04
CO	ppm	3,2	10,7
CO ₂	Vol.-%	0,03	0,08
HC	ppm	0,4	0,5
NO	ppm	3,6	10,4
NO ₂	ppm	1,5	4,2
NO _x	ppm	3,9	11,0
NH ₃	ppm	1,5	4,4
N ₂ O	ppm	0,5	1,7
SO ₂	ppm	5,9	17,1
Acetaldehyd	ppm	6,6	20,7
Formaldehyd	ppm	2,5	7,5

4.7.5 Partikelmassebestimmung

Am Prüfstand des Technologie- und Förderzentrums werden die Partikelemissionen diskontinuierlich nach den Vorgaben der Richtlinie 97/68/EG [15] bzw. ISO 8178 [23] im verdünnten Abgas erfasst.

Bei der Messung nach Richtlinie 97/68/EG [15], welche im Wesentlichen auf der ISO 8178 beruht, wird aus dem Abgasstrom ein Teilgasstrom entnommen. Der Teilgasstrom wird über ein Übertragungsrohr in den Verdünnungstunnel geleitet. Über die Zufuhr von Verdünnungsluft wird der verdünnte Abgasstrom unmittelbar über dem Filterhalter auf Temperaturen zwischen 42 °C und 52 °C gehalten. Die Verdünnungsluft erfüllt die Druckluftklasse 1.4.1 nach ISO 8573 [22]. Das Verdünnungsluftvolumen wird über einen Massendurchflussregler (Bürkert 8711, Messgenauigkeit ± 1 %) gemessen und mit Hilfe der Prüfstandssoftware der Volumenstrom geregelt. Die zugeführte Verdünnungsluft wird über einen Wärmetauscher auf Temperaturen zwischen 20 °C und 30 °C konditioniert und anschließend über einen Aktivkohlefilter (Riegler, FA 33 K) und über einen Mikrofilter (Riegler, FM 33 K, Borosilikat-POM, Filterfeinheit 0,01 μm , Wirkungsgrad 99,999 %) weiter aufbereitet.

Die Partikelabscheidung erfolgt in einem Filtergehäuse durch ein im Abstand von 17 mm hintereinander angeordnetes Filterpaar (Hauptfilter und Nachfilter). Zur Abscheidung dienen teflonbeschichtete Glasfaserfilter (Pall Life Sciences, EmfabTM Filters, TX40HI20WW, 44 mm Durchmesser) mit einem Abscheidegrad von 99,9 % Dioctylphtalat (DOP 0,3 μm).

Nach der Partikelabscheidung wird das verdünnte Abgas getrocknet und gefiltert, bevor die Abgasmasse über einen Massendurchflussmesser (Bürkert 8701, Messgenauigkeit

± 1 %) erfasst wird. Alle Temperaturen, Drücke und Volumina werden kontinuierlich mit Hilfe des Datenerfassungssystems (LabVIEW™) aufgezeichnet.

4.7.6 Prüfzyklen

4.7.6.1 Acht-Phasen-Zyklus C1 nach ISO 8178-4

Die Emissionsmessungen werden in Anlehnung an ISO 8178-1 [23] unter Verwendung des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4 [6] durchgeführt. Dieser Prüfzyklus wird unter anderem auch vom Gesetzgeber für die Prüfung von Motoren landwirtschaftlicher Zugmaschinen herangezogen. Der C1-Prüfzyklus besteht aus acht Prüfphasen, die in einer festgelegten Reihenfolge einzustellen sind.

Bei den ersten vier Prüfphasen wird die vom Hersteller angegebene Nenndrehzahl angefahren, wobei verschiedene Leistungen eingestellt werden. Für drei weitere Betriebspunkte wird eine Zwischendrehzahl angefahren. Die Zwischendrehzahl wird dort festgelegt, wo der Motor sein höchstes Drehmoment besitzt. Liegt das höchste Drehmoment jedoch bei unter 60 % der Nenndrehzahl, so wird die Zwischendrehzahl bei 60 % der Nenndrehzahl festgelegt. Liegt das höchste Drehmoment bei mehr als 75 % der Nenndrehzahl, so wird die Zwischendrehzahl bei 75 % der Nenndrehzahl definiert.

Auch bei der Zwischendrehzahl werden drei verschiedene Leistungen eingestellt. Die letzte Prüfphase des Prüfzyklus ist der Leerlaufbetriebspunkt. Bei der Berechnung der spezifischen Emissionen des Prüfzyklus wird aus den Messwerten der einzelnen Prüfphasen ein gewichteter Mittelwert gebildet. Tabelle 6 gibt einen Überblick zu den Vorgaben des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178 inklusive der Wichtungsfaktoren der einzelnen Prüfphasen, in Abbildung 4 sind die Prüfphasen schematisch im Motorenkennfeld eingezeichnet.

Tabelle 6: C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4

Prüfphase	1	2	3	4	5	6	7	8
Drehzahl	Nenn- drehzahl	Nenn- drehzahl	Nenn- drehzahl	Nenn- drehzahl	Zwischen- drehzahl	Zwischen- drehzahl	Zwischen- drehzahl	Leer- lauf
Last	100 %	75 %	50 %	10 %	100 %	75 %	50 %	0 %
Wichtungsfaktor	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15

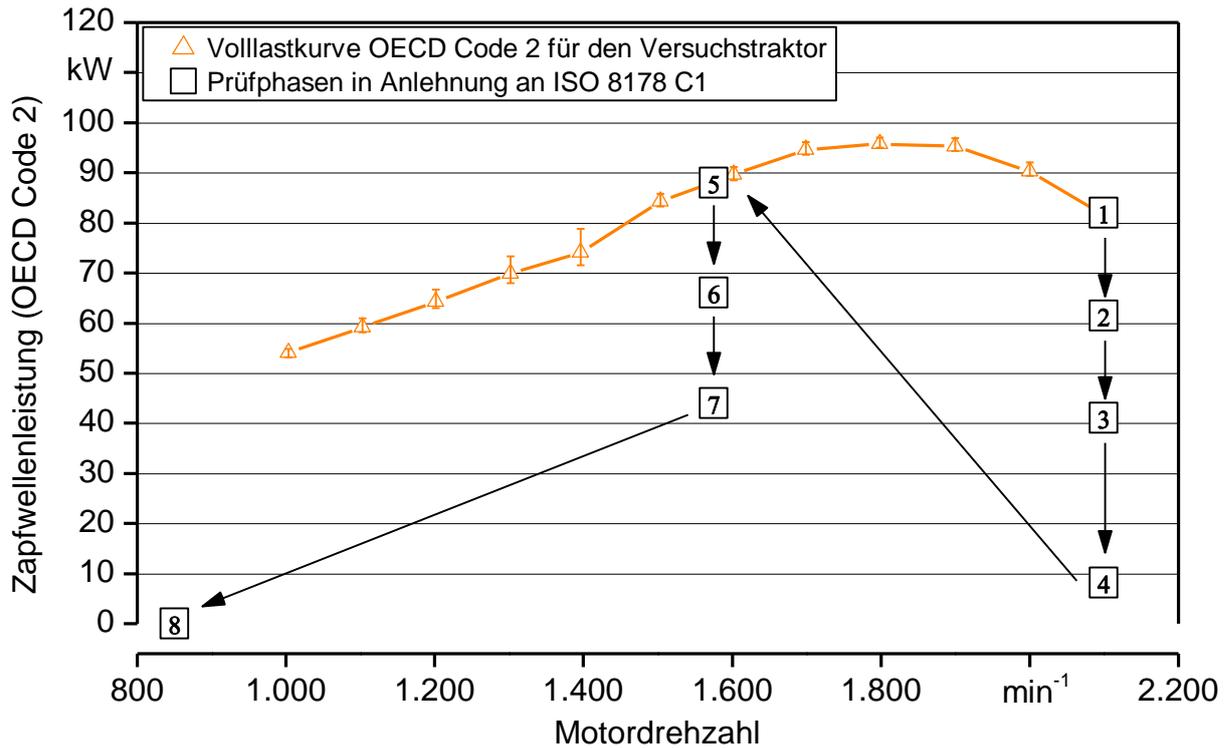


Abbildung 4: Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4 sowie Mittelwerte und Spannweite der Vollastkurve (n=3) für den verwendeten Traktor

4.7.6.2 Zusätzliche Prüfphasen

Bei Betrieb mit Rapsölkraftstoff gelten Leerlauf bzw. Lastzustände mit niedriger Last als kritisch hinsichtlich der Emissionen [50] [13] [14] [12]. Zusätzlich zu den im C1-Zyklus definierten acht Prüfphasen werden daher bei den Emissionsmessungen im Rahmen dieser Untersuchungen drei weitere Schwachlast-Punkte im Motorkennfeld angefahren, um mehr Informationen über das Betriebsverhalten bei niedriger Last zu erhalten.

Der Acht-Phasen-Zyklus wird wie vorgesehen durchfahren, anschließend werden die Prüfpunkte 9, 10 und 11 gemessen. Die Merkmale der zusätzlichen Phasen 9 bis 11 sind in Tabelle 7 aufgeführt. Abbildung 5 zeigt die schematische Darstellung des Motorkennfelds mit den acht Punkten des C1-Zyklus und den zusätzlichen Prüfpunkten.

Tabelle 7: Zusätzliche Prüfphasen

Prüfphase	9	10	11
Drehzahl	Nenndrehzahl	Zwischendrehzahl	Zwischendrehzahl
Last	0 %	10 %	0 %

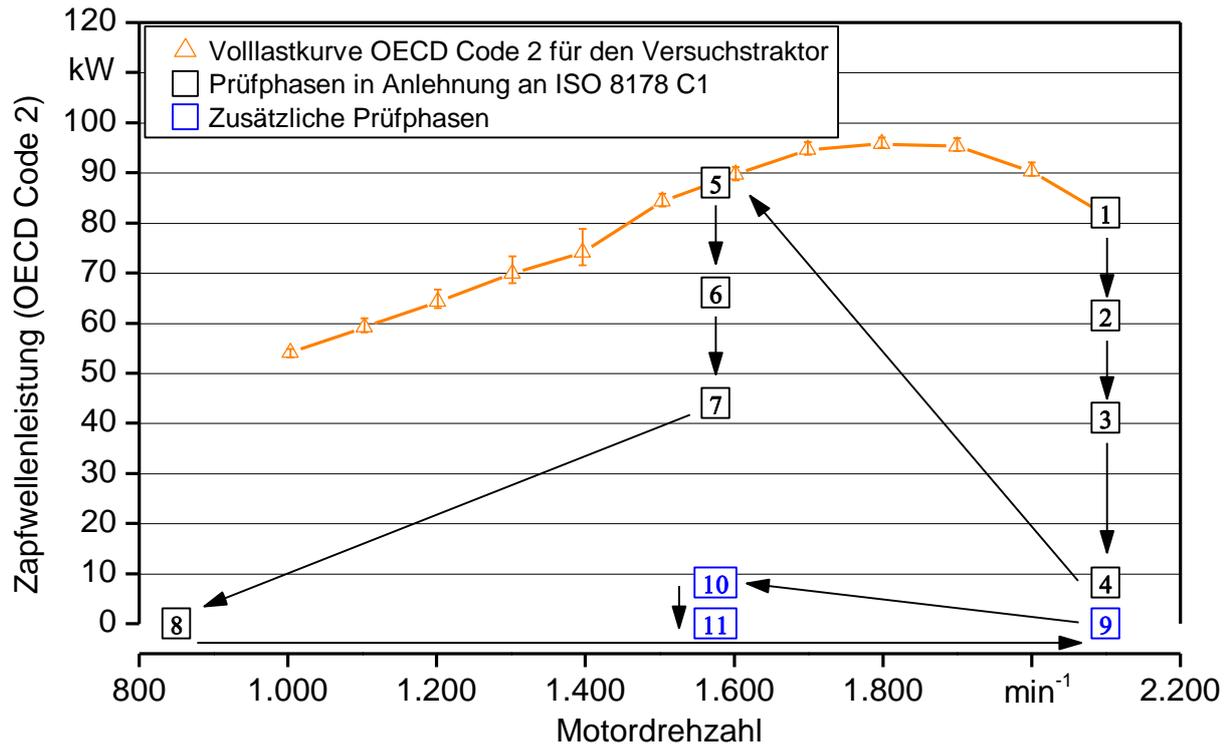


Abbildung 5: Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus und der drei zusätzlichen Phasen sowie Mittelwerte und Spannweite der Messpunkte auf der Volllastkurve ($n=3$) für den verwendeten Traktor

Für die Verweildauer auf der jeweiligen Prüfphase wird nach ISO 8178-4 [6] ein Mindestzeitraum von zehn Minuten angegeben. Bei Emissionsmessungen am Gesamtsystem Traktor reicht dieser Mindestzeitraum allerdings nicht aus, um in allen Prüfphasen ein stabiles Emissionsbild zu erreichen [10]. Aus diesem Grund wurden feste Verweildauern auf den einzelnen Prüfphasen definiert, bevor mit der Partikelprobenahme (Einzelfiltermethode für jede Prüfphase nach ISO 8178-1) begonnen wurde. Die Verweildauern sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Partikel werden über einen Zeitraum von zehn Minuten pro Prüfphase gesammelt, um für jede Prüfphase eine Filterbeladung im empfohlenen Bereich von 0,1 mg nach ISO 8178-1 [23] zu erreichen. In Tabelle 8 sind für jede Prüfphase die angefahrte Drehzahl, die Verweildauer auf den jeweiligen Prüfphasen vor jeder Partikelprobenahme und die Dauer der Partikelprobenahme aufgeführt. Zur Auswertung der gasförmigen Abgasbestandteile werden gemäß den Vorgaben der ISO 8178 die Messwerte der letzten drei Minuten der jeweiligen Prüfphase herangezogen.

Tabelle 8: *Eingestellte Drehzahlen, Verweildauer vor der Partikelprobenahme sowie Dauer der Partikelprobenahme*

Prüfphase	Eingestellte Drehzahl in min^{-1}	Verweildauer vor Partikelprobenahme in min	Dauer der Partikelprobenahme in min
1	2.100	30	10
2	2.100	6	10
3	2.100	6	10
4	2.100	10	10
5	1.575	15	10
6	1.575	10	10
7	1.575	10	10
8	850	10	10
9	2.100	10	10
10	1.575	10	10
11	1.575	10	10

4.7.7 Untersuchung des Kaltstartverhaltens

In Ergänzung zu den Emissionsmessungen bei fest definierten Prüfphasen und betriebswarmem Motor wird das Startverhalten des Traktors aufgezeichnet, wenn der Motor zu Beginn jedes Messtags angelassen wird. Hier sind sowohl Motor- und Getriebeöl als auch das Kraftstoffsystem noch nicht auf Betriebstemperatur aufgewärmt. Durch Verbesserung der Zündwilligkeit und des Fließverhaltens des Kraftstoffs ist es denkbar, dass der durch Additive optimierte Rapsölkraftstoff in diesem Betriebszustand einen positiven Einfluss auf die Emissionen und das Betriebsverhalten hat.

Der genaue Anlasszeitpunkt des Traktormotors kann variieren, da sowohl der verwendete Kraftstoff als auch Unterschiede in den Umgebungstemperaturen Einfluss auf den Anlassvorgang haben können. Aus diesem Grund wird die Partikelprobenahme eine Minute vor dem Anlassen während der vom Hersteller vorgeschriebenen Vorwärmzeit gestartet. Während dieser Vorwärmzeit wird eine spezielle, im Motor integrierte Heizung aktiviert. Dadurch soll mit dem Motor bereits ab 5 °C Außentemperatur ein Kaltstart mit Rapsölkraftstoff möglich sein [19]. Die Dauer der Partikelprobenahme musste verkürzt werden, da es beim Start zu vermehrter Rußbildung und damit schneller zum Zusetzen des Filters kommt. In Vorversuchen erwies sich eine Probenahmedauer von insgesamt sechs Minuten als praktikabel, davon ca. 5 min bei laufendem Motor.

Um die Ergebnisse verschiedener Filterbeladungen vergleichbar zu machen, wird die gravimetrisch bestimmte Partikelmasse jedes Filters auf das Abgasvolumen normiert, das bei der zugehörigen Messung durch den Filter gefördert wurde. Die Ergebnisse der

nachgeschalteten Kontrollfilter werden überprüft, um Durchbrüche, Leckagen o. ä. erkennen zu können.

4.7.8 Belastbarkeit der Messdaten und statistische Auswertung der Prüfzyklen und der Startvorgänge

Bei der Planung und Durchführung der Prüfstandsmessungen am Versuchstraktor wurde besonderes Augenmerk auf die Belastbarkeit des erhaltenen Datenmaterials gelegt, speziell im Hinblick auf die statistische Auswertung.

Um Schwankungen der Messwerte durch wechselnde Umgebungsbedingungen oder Veränderungen am Versuchstraktor zu minimieren, werden alle Messungen dreifach durchgeführt. Dies bedeutet, dass die komplette Abfolge aller 11 Prüfphasen inklusive genau spezifizierter Pausen zwischen den Prüfphasen an drei verschiedenen Versuchstagen durchfahren wird. Um den Einfluss von Verschleppungen der Additive im Kraftstoffsystem zu minimieren, werden die jeweils drei Versuchstage pro untersuchter Kraftstoffvariante in randomisierter Reihenfolge durchgeführt. Dies trifft auch auf die Untersuchung des Startvorgangs zu.

Pro untersuchtem Versuchskraftstoff, Wiederholung und Versuchsparameter wird für jede Prüfphase ein Wert berechnet. Aus jeweils drei Werten pro Parameter und Versuchskraftstoff wird für jede Prüfphase ein Mittelwert errechnet, der mit der Spannweite der Einzelwerte grafisch dargestellt wird. Zusätzlich werden die drei Einzelwerte pro Parameter und Versuchskraftstoff statistisch mit den Werten der anderen Versuchskraftstoffe in der gleichen Prüfphase verglichen. Hierbei wird das Statistikprogramm SAS[®] verwendet. Auf einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ wird ein multipler t-Test mit Korrektur der multiplen Vergleiche nach Tukey durchgeführt. Zudem wird ein multipler t-Test nach Dunnett mit der Nullprobe als Kontrolle berechnet.

Für die gesetzlich limitierten Komponenten wird zudem ein Zykluswert pro Versuchstag berechnet, in den die Werte aller acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus mit den in Tabelle 6 genannten Wichtungsfaktoren eingehen. Die jeweils drei Zykluswerte pro Versuchskraftstoff und Emissionskomponenten werden ebenfalls mittels SAS[®] statistisch ausgewertet. Auch hier werden sowohl ein multipler t-Test mit Tukey-Korrektur als auch ein Dunnett-Test mit der Nullprobe als Kontrolle, jeweils auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$, durchgeführt.

4.7.9 Untersuchung der Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

4.7.9.1 Probenahme und Prüfstands Aufbau

Zusätzlich zu den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten CO, NO_x, HC und Partikelmasse werden mittels Gasanalyse weitere Stoffgruppen wie Aldehyde, Lachgas oder Ammoniak gemessen. Von Interesse ist jedoch zudem die Auswirkung der Additivzugabe auf die Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Abgas. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bestehen aus mehreren anellierten Benzolringen. Durch die große Zahl an Kombinationsmöglichkeiten gibt es eine Vielzahl an PAK, von denen die wenigsten bisher hinreichend erforscht wurden. Die amerikanische Bundesumweltbehörde EPA hat daher eine Liste mit 16 PAK veröffentlicht, die stellvertretend für die Gruppe der PAK untersucht werden können. Die Liste dieser "priority pollutants" enthält PAK mit zwei (Naphthalin) bis sechs anellierten Ringen (Benzo[ghi]perylen).

Die Untersuchung auf PAK-Gehalte erfolgt in Anlehnung an das Vorgehen der VDI-Richtlinie VDI 3872 Blatt 2 „Messen von Emissionen, Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), Messen von PAH in verdünnten Abgasen von Pkw-Otto- und Dieselmotoren mit Hilfe der Gaschromatographie - Teilstrommethode“ [54]. In der Richtlinie wird die Verdünnung des Abgases mit einem Vollstromverdünnungstunnel und Teilstromprobenahme beschrieben. Im Unterschied hierzu erfolgt die Probenahme am Traktorenprüfstand des TFZ mit einem Teilstromverdünnungstunnel mit Gesamtstromprobenahme. Untersuchungen von SCHWEIZER und STEIN (2010) [43] ergaben, dass bezüglich der Ergebnisse der Partikelmassebestimmung keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen Vollstrom- und Teilstromverdünnungstunneln festzustellen sind.

Bei Probenahme mittels Filter können nur PAK mit fünf bis sieben Ringen bestimmt werden. Daher wird die Probenahme nicht per Filter vorgenommen, sondern mittels einer sogenannten XAD-2-Kartusche (SKC Sorbent Tube, XAD-2 OVS (Glass Fiber Filter), Model No. 226-30-16). Diese enthält zusätzlich zu einem Glasfaserfilter zwei Schüttungen mit XAD-2 (270 bzw. 140 mg), um gasförmige PAK zu adsorbieren. Der Aufbau einer Kartusche ist in Abbildung 6 dargestellt. Durch die zusätzlichen Adsorbenschichten in den Kartuschen ist auch die Bestimmung von PAK mit drei bis vier Ringen möglich. Durch diese Art der Probenahme kann somit bei geringem Mehraufwand die Aussagekraft der Ergebnisse erhöht werden.

Die Vorrichtung zur Aufnahme der Kartuschen wurde speziell angefertigt, sie befindet sich im Prüfstands Aufbau, dargestellt in Abbildung 3, an der Stelle der Partikelprobenahmeverrichtung.

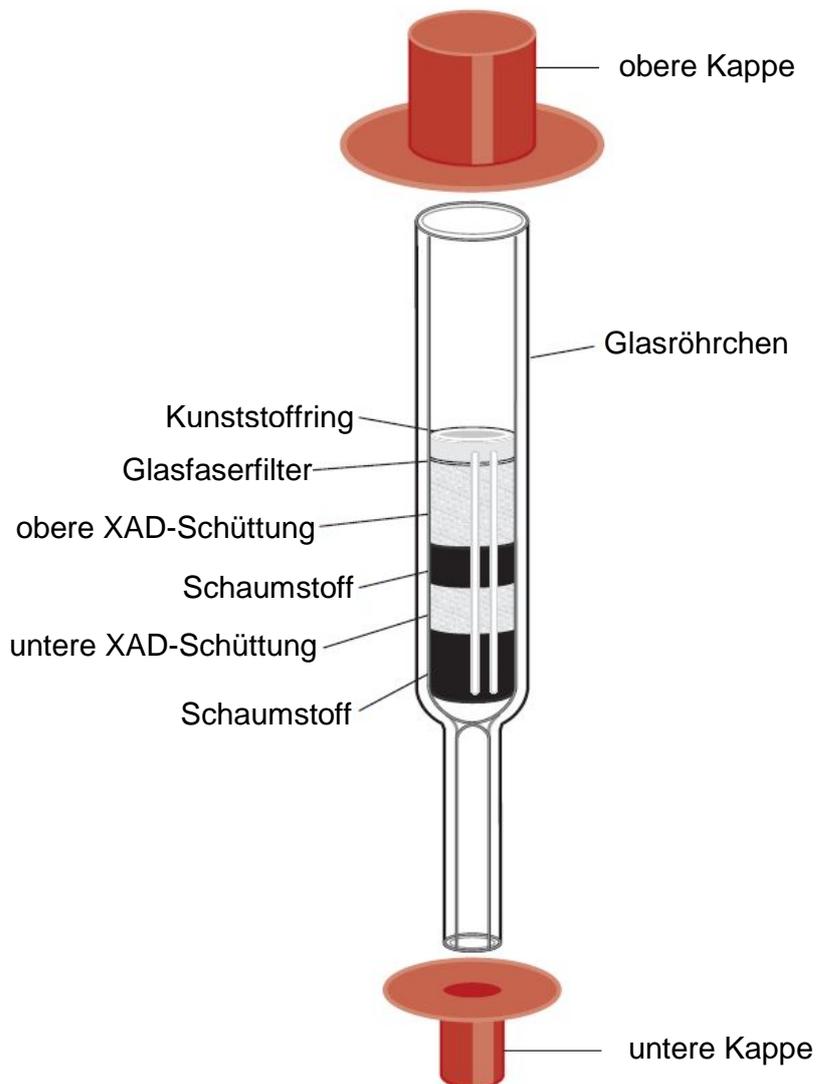


Abbildung 6: Schematischer Aufbau der XAD-2-Kartuschen zur Bestimmung der Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Bildquelle: SKC)

4.7.9.2 Probenaufbereitung und Analytik

Die Probenaufbereitung und Analytik wurde an das Helmholtz-Zentrum in München-Neuherberg vergeben, im Folgenden wird die Vorgehensweise des Labors bei Extraktion und Analytik näher beschrieben.

Die Bestimmung der einzelnen PAK erfolgt abweichend von der Richtlinie mittels HPLC („High Performance Liquid Chromatography“, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) mit Fluoreszenzdetektor. Dieses Verfahren wird auch von anderen Autoren, z. B. bei MUNACK et al. (2010) [38] oder BLASSNEGGER et al. (2009) [2], für die Bestimmung von PAK eingesetzt. Nach Aussage des Labors am Helmholtz-Zentrum, welches diese Methode für alle Untersuchungen von PAK-Gehalten in Emissionen anwendet, bietet die Bestimmung per HPLC Vorteile hinsichtlich der Nachweisgrenzen gegenüber der in VDI 3872 Blatt 2 vorgesehenen Gaschromatographie-Methode.

Zusätzlich zu den 16 in der EPA-Liste enthaltenen "priority pollutants" werden auch die Gehalte an Coronen und Benzo[e]pyren analysiert.

Chemikalien

Hochreine Lösemittel (Dichlormethan, Acetonitril, Dimethylformamid) wurden von Fisher (UK), Roth (Deutschland) oder Rathburn (UK) bezogen. Wasser für die Chromatographie wird in einem Milli-Q Wassersystem (Millipore, Eschborn, Deutschland) generiert.

Standardsubstanzen

Für die Bestimmung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) wird eine zertifizierte Standardlösung mit den 16 EPA-PAK von LGC Standards (Deutschland) verwendet. Aus der zertifizierten Lösung werden durch Verdünnung mit Acetonitril Standardlösungen auf sechs unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (2 pg/µl bis 400 pg/µl) hergestellt und zur externen Kalibrierung herangezogen.

Als interne Standards zur Kontrolle der Wiederfindung kommen 6-Methylchrysen und Pyren-d10 zum Einsatz (LGC Standards, Deutschland).

Geräte

Für die Soxhletextraktion werden 250 ml Glaskolben, 100 ml Soxhletaufsätze sowie entsprechende Extraktionshülsen (Schleicher-Schüll, Deutschland) verwendet.

Für die Einengung der Extrakte werden ein Büchi-Syncore-System (Büchi, Schweiz) und ein Probenaufbereitungssystem vapo-therm von Barkey (Deutschland) eingesetzt.

Das verwendete HPLC-System HP 1100 der Firma Agilent Technologies (Deutschland) besteht aus folgenden Modulen: Vakuumentgaser, Gradientenpumpe, Säulenthmostat, Diodenarraydetektor, Fluoreszenzdetektor und eine Computerworkstation. Die PAK werden auf einer MZ-PAH-Säule (C-18, 5 µm, 250 x 3 mm I.D., MZ Analysetechnik, Deutschland) getrennt.

Probenaufbereitung

Drei Soxhletapparaturen inklusive Hülsen werden vor der Extraktion drei Stunden mit Dichlormethan unter Soxhletbedingungen ohne Probe betrieben, um Verunreinigungen zu entfernen. Die beladenen Kartuschen werden geöffnet und der gesamte Inhalt in eine Extraktionshülse überführt. Das Material wird mit 10 µl der internen Standardlösung versetzt und in 10 Extraktionszyklen (ca. 150 min) mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird quantitativ in den Büchi Syncore überführt und das Dichlormethan im Vakuum bis auf ca. 1 ml abgedampft (800 mbar, 40 °C). Anschließend wird der restliche Extrakt quantitativ in einen 1 ml Kolben überführt, mit 200 µl Dimethylformamid als Keeper versetzt und unter einem Stickstoffstrom eingeengt. Das zurückgebliebene Dimethylformamid wird mit Acetonitril auf 1 ml aufgefüllt. Die Lösung wird in ein 1,5 ml-Autosamplervial filtriert (Spartan 13/0,2 RC, Whatman GmbH, Deutschland) und der HPLC-Analyse zugeführt.

Analytik

Die untersuchten PAK verfügen mit Ausnahme von Acenaphthylen über native Fluoreszenz. Diese Eigenschaft wird zur empfindlichen und selektiven Detektion der Analyten eingesetzt. Acenaphthylen hingegen ist nicht fluoreszenzaktiv. Es wird deshalb mittels UV-Detektion erfasst. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die zur PAK-Bestimmung verwendeten Detektions- und Quantifizierungsparameter.

Die Konzentrationen der einzelnen PAK wurden anhand ihrer Peakflächen und der durch Analyse der Standards erhaltenen Kalibriergeraden ermittelt. Anhand der internen Standards wird die Wiederfindung der Extraktion berechnet.

In Tabelle 9 sind die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen des Verfahrens für die untersuchten PAK aufgeführt. Die Nachweisgrenze (englisch "limit of detection", LOD oder "lower detection limit", LDL) gibt den Wert an, unter dem keine Aussage über das Vorhandensein eines Analyten getroffen werden kann. Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze werden daher z. B. als "<0,5 pg/µl" angegeben, wenn die Nachweisgrenze bei 0,5 pg/µl liegt. Die Nachweisgrenze berechnet sich aus der Standardabweichung des Verfahrens.

Um die Mittelwertbildung nicht zu verzerren, wird im Folgenden bei Werten unter der Nachweisgrenze der Wert der Nachweisgrenze als Messwert angenommen. Diese Annahme bewirkt eine konservative Bewertung, da sie den schlechtesten möglichen Wert darstellt, der mit dem verwendeten Analyseverfahren gerade noch gemessen werden kann.

Die Bestimmungsgrenze (englisch "limit of quantitation", LOQ) gibt den Wert an, oberhalb dessen ein Messwert mit einer festgelegten Präzision quantitativ bestimmt werden kann. Im Bereich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze kann nur eine qualitative Aussage über das Vorhandensein des Analyten getroffen werden, eine qualitative Angabe ist hier nicht möglich.

Tabelle 9: Retentionszeiten, Anregungs- (λ_{EX}) und Emissionswellenlängenpaare sowie Nachweis- (NG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der analysierten PAK

PAK	Retentionszeit in min	λ_{ex} in nm	λ_{em} in nm	NG in pg/ μ l	BG in pg/ μ l
Naphthalin (Nap)	7,4	275	350	12,12	26,10
Acenaphthylen (Acn) ^a	8,3	320 ^a	-	20,13	40,63
Acenaphthen (Ace)	10,1	275	350	1,30	5,41
Fluoren (Flu)	10,5	275	350	2,07	3,77
Phenanthren (Phe)	11,7	260	420	1,80	3,86
Anthracen (Ant)	13,4	260	420	0,49	1,23
Fluoranthen (Fla)	14,7	270	440	1,39	3,44
Pyren-d10 (DPyr)	15,4	270	440	*	*
Pyren (Pyr)	16,0	270	440	3,73	5,73
Benzo[a]anthracen (Baa)	22,3	260	420	0,47	1,01
Chrysen (Cry)	22,7	260	420	0,44	0,66
6-Methylchrysen (MCry)	23,4	260	420	*	*
Benzo[e]pyren (Bep)	25,3	290	430	1,73	2,42
Benzo[b]fluor anthen (Bbf)	26,4	290	430	0,90	2,05
Benzo[k]fluor anthen (Bkf)	29,1	290	430	0,23	0,63
Benzo[a]pyren (Bap)	30,9	290	430	2,11	2,40
Dibenz[a,h] anthracen (Dbh)	34,6	290	410	0,05	0,25
Benzo[ghi]perylen (Bgh)	35,0	290	410	0,92	1,39
Indeno[1,2,3-cd] pyren (Ind)	37,1	250	500	0,72	1,21
Coronen (Cor)	46,0	290	430	3,86	6,84

^a Acenaphthylen ist nicht fluoreszenzaktiv. Es wird deshalb mittels UV-Detektion erfasst. Die angegebene Wellenlänge entspricht der Detektionswellenlänge.

*

Es handelt sich um die internen Standards, für die keine Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berechnet werden.

Technisch bedingt variiert das Abgasvolumen, das während der Probenahme durch eine Kartusche strömt. Aus diesem Grund werden die auf die Kartusche bezogenen PAK-Konzentrationen aus der Analytik ($c_{Kartusche}$ angegeben als pg/ μ l Extrakt bzw. ng pro Kartusche) mit dem für die jeweilige Kartusche gemessenen Abgasvolumenstrom V_{Abgas} normiert. Der Abgasvolumenstrom wird über die im Prüfstandsaufbau befindlichen Messgeräte ermittelt und in Normkubikmeter umgerechnet. Es ergibt sich somit eine Konzentration c_{Abgas} in ng pro m³ Abgas. Dies ermöglicht den Vergleich der Konzentrationen untereinander bei unterschiedlichen Abgasvolumina.

$$c_{Abgas} = \frac{c_{Kartusche}}{V_{Abgas}} \quad (4)$$

Messwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze weisen eine höhere Varianz auf als Werte weit oberhalb der Bestimmungsgrenze. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse werden daher in der grafischen Darstellung, sofern möglich, die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze zum Vergleich mit aufgetragen. Zur Darstellung dieser Grenzen werden die in Tabelle 9 genannten Werte ebenfalls mit dem während der Probenahme über die jeweilige Kartusche geströmten Abgasvolumen in ng pro m³ umgerechnet.

4.7.9.3 Versuchsdurchführung

Für jede zu untersuchende Additivvariante werden die Gehalte der 16 PAK gemäß EPA im Abgas sowohl für den Volllastbetrieb als auch im Leerlauf untersucht. Als Vergleich dienen Messungen mit Rapsölkraftstoff ohne Additive sowie mit Prüfdiesel CEC RF-06-03, ebenfalls im Leerlauf und bei Volllast.

Jeder der beiden Betriebspunkte Leerlauf und Volllast wird dreifach bestimmt, d. h. es erfolgt eine dreifache Wiederholung der Probenahme. Die Probenahmezeiten sind in Vorversuchen ermittelt worden und betragen 10 min im Leerlauf sowie 15 min für Volllast.

Die eigentliche Analyse jeder Kartusche per HPLC wird zusätzlich dreifach durchgeführt, um Schwankungen des Messverfahrens aufzuzeigen. Das Analyseergebnis pro Kartusche wird anschließend auf das während der Probenahme durch die Kartusche geströmte Abgasvolumen normiert, so dass sich ein Messwert in ng pro m³ Abgas ergibt. Analog werden Nachweis- und Bestimmungsgrenze normiert, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. In der grafischen Darstellung werden die drei Probenahmen jedes Betriebspunkts gegenübergestellt, wobei jeweils der Mittelwert der drei HPLC-Analysen mit Spannweite aufgetragen wird.

Eine der Kartuschen der Variante Z09 wies einen Transportschaden auf, sodass die Ergebnisse dieser Kartusche daher verworfen wurden. Die Ergebnisse für Z09 unter Volllast basieren daher auf der Analyse der zwei intakten Kartuschen.

4.7.9.4 Evaluierung des Messaufbaus

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden in Vorversuchen die genauen Probenahmezeiten ermittelt, da hierzu noch keine Erfahrungen vorlagen. Um die Eignung der Vorgehensweise bei der Probenahme zu überprüfen, wurde ebenfalls in den Vorversuchen mehrere Kartuschen beladen und analysiert. Hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Werte und somit eine gute Wiederholbarkeit der Messungen.

Während des Messzeitraums werden wiederholt sogenannte Blindproben genommen. Die Probenahme erfolgt nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise. Im Unterschied zu den oben beschriebenen Probenahmen ist der Motor des Versuchstraktors nicht in Betrieb, es strömt also kein Abgas durch die Kartusche. Jedoch wird ein adäquates Volumen Umgebungsluft durch den Verdünnungstunnel angesaugt und über die Kartusche geleitet. Hierdurch lässt sich das Hintergrundrauschen durch eine eventuelle Vorbelegung der Kartuschen oder durch Ausdünstungen aus den Leitungen des Verdünnungstunnels ermitteln, was die Auswertung und Beurteilung der Analysen erleichtert.

In den Analysewerten der Blindproben zeigen sich für die meisten untersuchten Schadstoffe Konzentrationen unter oder im Bereich der Nachweisgrenze. Für die Komponenten Pyren und Acenaphthen wurden Gehalte auf dem Niveau der Bestimmungsgrenze gefunden. Dies bedeutet, dass die Stoffe vorhanden, jedoch nicht oder nur mit großer Unsicherheit quantitativ erfassbar sind.

Einzig für Phenanthren wurden in den Blindproben Konzentrationen von etwa der zehnfachen Bestimmungsgrenze gefunden. Dies wird bei der Beurteilung der Phenanthren-Konzentrationen mit berücksichtigt.

Um auszuschließen, dass es durch vollständige Beladung der Adsorbenschichten zu einem Durchschlag und somit zu einer Verfälschung der Versuchsergebnisse kommt, wurde mit einer modifizierten Probenahmeverrichtung gemessen, bei der zwei Kartuschen in Serie geschaltet werden. Sollte es zu einem Durchschlag kommen, so kann dieser durch Analyse der zweiten Kartusche nachgewiesen werden. Bei der Analyse der zweiten Kartusche wurden bei allen Komponenten außer Naphthalin nur geringfügige Konzentrationen gefunden, die sich zumeist im Bereich der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze bewegen. Auf Grund der Tatsache, dass die Blindproben ebenfalls auf diesem Niveau lagen, ist anzunehmen dass es nicht zu nennenswerten Durchschlägen gekommen ist. Daher wurde die Probenahme mit einer Kartusche als ausreichend erachtet.

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, dass ein Durchschlag von Naphthalin nicht auszuschließen ist. Dies stimmt mit der Aussage in der VDI-Richtlinie überein, welche die Nutzung von XAD-2-Kartuschen für die Messung von PAK mit drei oder mehr anellierten Ringen nennt. Naphthalin gehört mit zwei anellierten Ringen nicht zu dieser Gruppe. Daher sind die im Folgenden dargestellten Naphthalin-Konzentrationen mit erheblich höherer Unsicherheit behaftet als die Konzentrationen der übrigen PAK.

4.7.9.5 Statistische Auswertung der Ergebnisse

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, wird die Probenahme für jeden Versuchskraftstoff und Betriebspunkt dreifach durchgeführt. Auch hier erfolgt eine Randomisierung der Abfolge der Versuchskraftstoffe, um etwaige Einflüsse durch z. B. wechselnde Umgebungsbedingungen, Veränderungen am Versuchstraktor oder Verschleppungen der Additive zu minimieren. Jede der beladenen XAD-2-Kartuschen wird mittels HPLC dreifach analysiert, so dass aus den drei HPLC-Einzelmessungen ein Kartuschen-Mittelwert berechnet werden kann. Dieser wird mit dem über die Kartusche geströmten Abgasvolumen normiert.

Aus jeweils drei Kartuschen-Mittelwerten pro Versuchskraftstoff, Betriebspunkt und Schadstoffkomponente (PAK) wird der Mittelwert mit Spannweite gebildet und grafisch aufgetragen. Zudem werden diese Werte mit Hilfe der Statistiksoftware SAS[®] auf signifikante Unterschiede überprüft. Hierzu werden mehrere multiple Mittelwertvergleiche auf dem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$

- für die Messwerte im Leerlauf,
- für die Messwerte unter Volllast und
- für alle Messwerte

durchgeführt. Hierdurch können sowohl Unterschiede im selben Betriebspunkt als auch zwischen Varianten bei verschiedenen Betriebspunkten statistisch nachgewiesen werden. Bei allen Mittelwertvergleichen kamen sowohl die Korrektur nach Tukey als auch nach Bonferroni zum Einsatz. Da die Bonferroni-Korrektur bei unbalancierten Designs, wie im vorliegenden Fall von der fehlerhaften Kartusche bei Z09 unter Volllast verursacht, als konservativer und robuster gilt, wird deren Ergebnis bevorzugt, sofern Diskrepanzen zwischen den beiden Korrekturen bestehen sollten.

Zusätzlich werden Dunnett-Tests gegen die Nullprobe als Kontrolle sowie gegen Diesel als Kontrolle, jeweils für die Werte eines Betriebspunkts, vorgenommen. Auch hier wird ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ verwendet.

Unterschiede zwischen den Emissionen einer Variante in beiden Betriebspunkten werden mittels eines t-Tests (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$) statistisch ausgewertet. Hierbei erfolgt auch eine Kontrolle auf die Gleichheit der Varianzen.

4.8 Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen an einem realitätsnahen Kraftstoffsystem

4.8.1 Versuchsaufbau und Komponenten

Zur Validierung der Ergebnisse der Laboruntersuchungen zum Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen, die im Rahmen von Projektphase 1 durchgeführt wurden, werden Versuche an einem realitätsnahen Traktorkraftstoffsystem angestellt. Hierzu wird der Niederdruckbereich des Kraftstoffsystems des für die Emissionsmessungen verwendeten Traktors (s. Abschnitt 4.7), vom Ansaugstutzen bis zur Übergabe an die Hochdruckpumpe, auf einem Grundgerüst montiert. Besonderes Augenmerk liegt auf der realitätsnahen Montage inklusive passender Schlauchlängen, Schlauchführungen und Ausgangshöhen. Ein Ausschnitt des Aufbaus ist in Abbildung 7 gezeigt, Abbildung 8 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus.

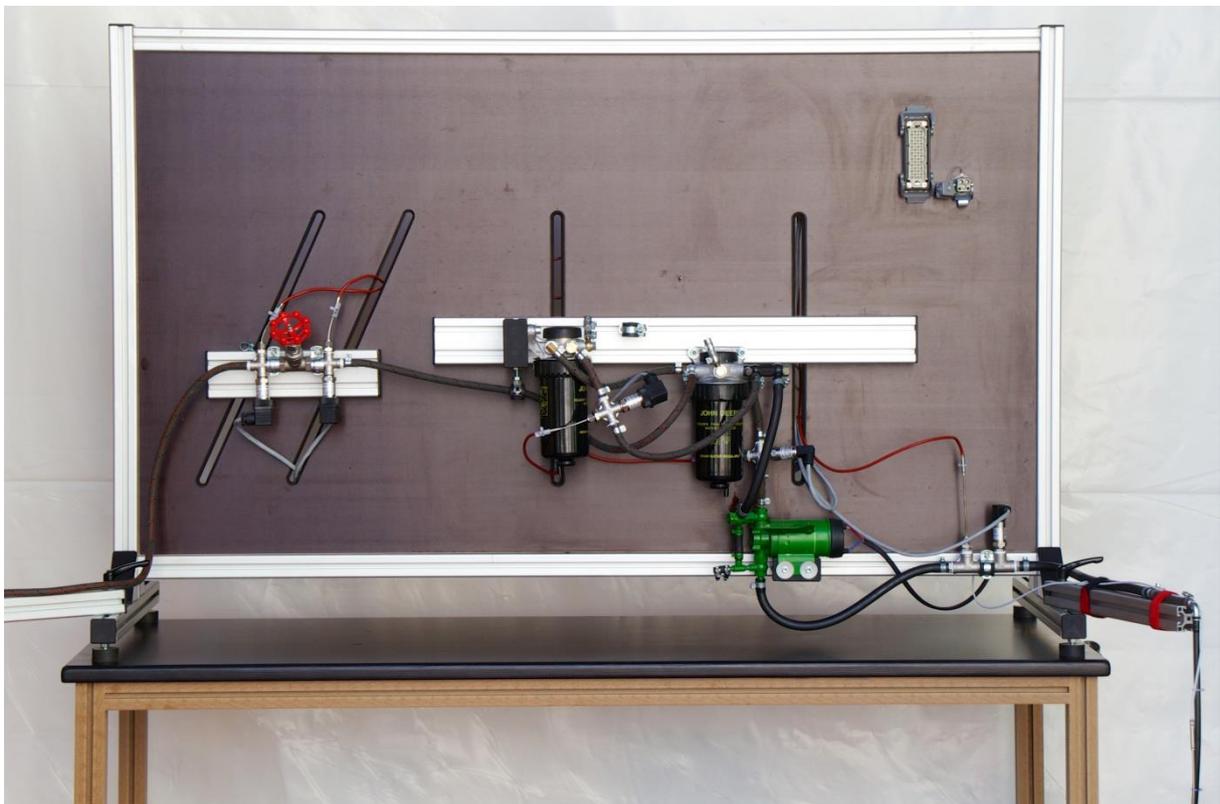


Abbildung 7: Versuchsaufbau mit Kraftstoffpumpe (grün) sowie den beiden Kraftstofffiltern (rechts Filter 1, links Filter 2)

Auf der rechten Seite (nicht im Bild) ist der Kraftstofftank, von dem aus der Kraftstoff von der Kraftstoffpumpe angesaugt und zu den parallel geschalteten Kraftstofffiltern gefördert wird. Nach den Filtern ist eine Drossel eingebaut, um gegebenenfalls den Druck an dieser Stelle auf praxisnahe Werte zu regulieren. Von der Drossel aus wird der Kraftstoff in einen Auffangbehälter gepumpt.

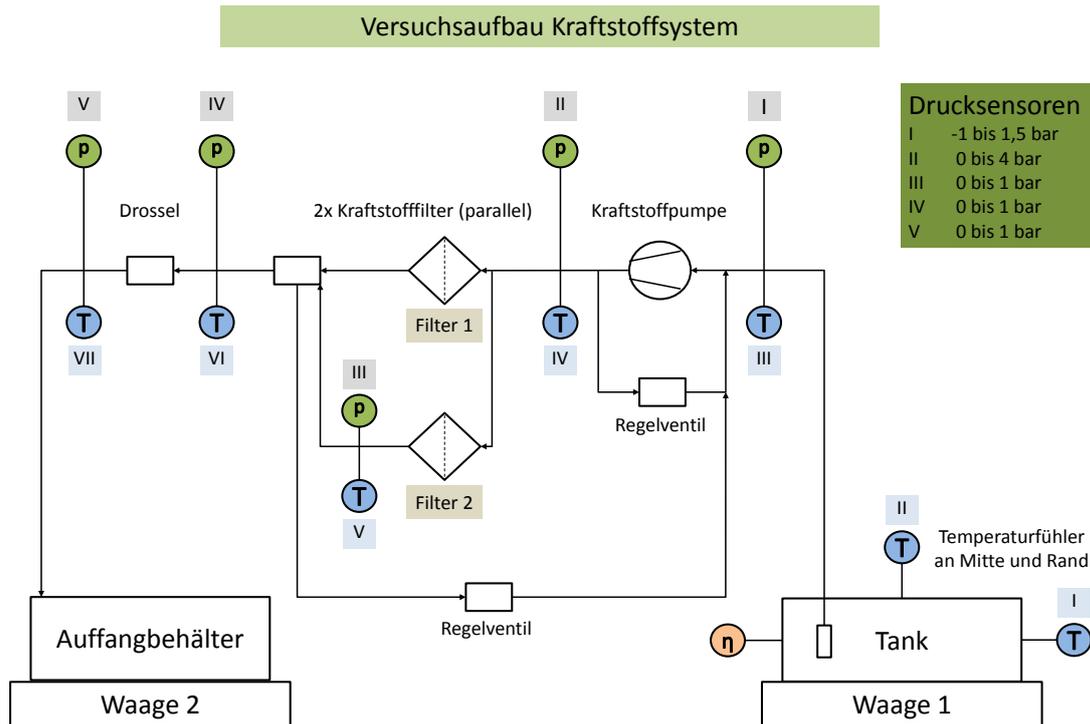


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Fließverhaltens an einem Traktorkraftstoffsystem

Um die Bedingungen im Kraftstoffsystem zu dokumentieren, sind an mehreren Stellen Druck- und Temperatursensoren verbaut. Die Messpunkte und die Benennung der Sensoren sind ebenfalls Abbildung 8 zu entnehmen. Die Messstellen befinden sich

- an der Außenwand des Kraftstofftanks (Temperatur I),
- im Inneren des Kraftstofftanks (Temperatur II), eingetaucht in den Kraftstoff,
- in der Kraftstoffleitung auf der Saugseite der Kraftstoffpumpe (Temperatur III, Druck I),
- in der Kraftstoffleitung zwischen Kraftstoffpumpe und den Kraftstofffiltern (Temperatur IV, Druck II) sowie
- in der Kraftstoffleitung vor und nach der Drossel (Temperatur VI bzw. Temperatur VII, Druck IV bzw. Druck V).

Abweichend vom realen Kraftstofftank wird als Vorrattank ein Fass mit einem Volumen von 50 l verwendet, um die abzukühlende Masse an Kraftstoff möglichst gering zu halten. Grund hierfür ist, dass die Reaktion des ganzen Systems auf Temperaturschwankungen zunehmend träger wird, je mehr Masse sich im Inneren der Tiefkühlzelle befindet.

Wegen der baulichen Gegebenheiten am realen Traktor ist der Kraftstofffilter 2, obwohl theoretisch parallel geschaltet, durch längere Schlauchleitungen weiter von der Kraftstoffpumpe sowie von der Drossel entfernt (siehe Abbildung 9). Um zu überprüfen, ob

diese Bauweise Einflüsse auf die Druck- und Temperaturverhältnisse hat, ist nach Kraftstofffilter 2 eine weitere Messstelle vorgesehen (Temperatur V, Druck III).

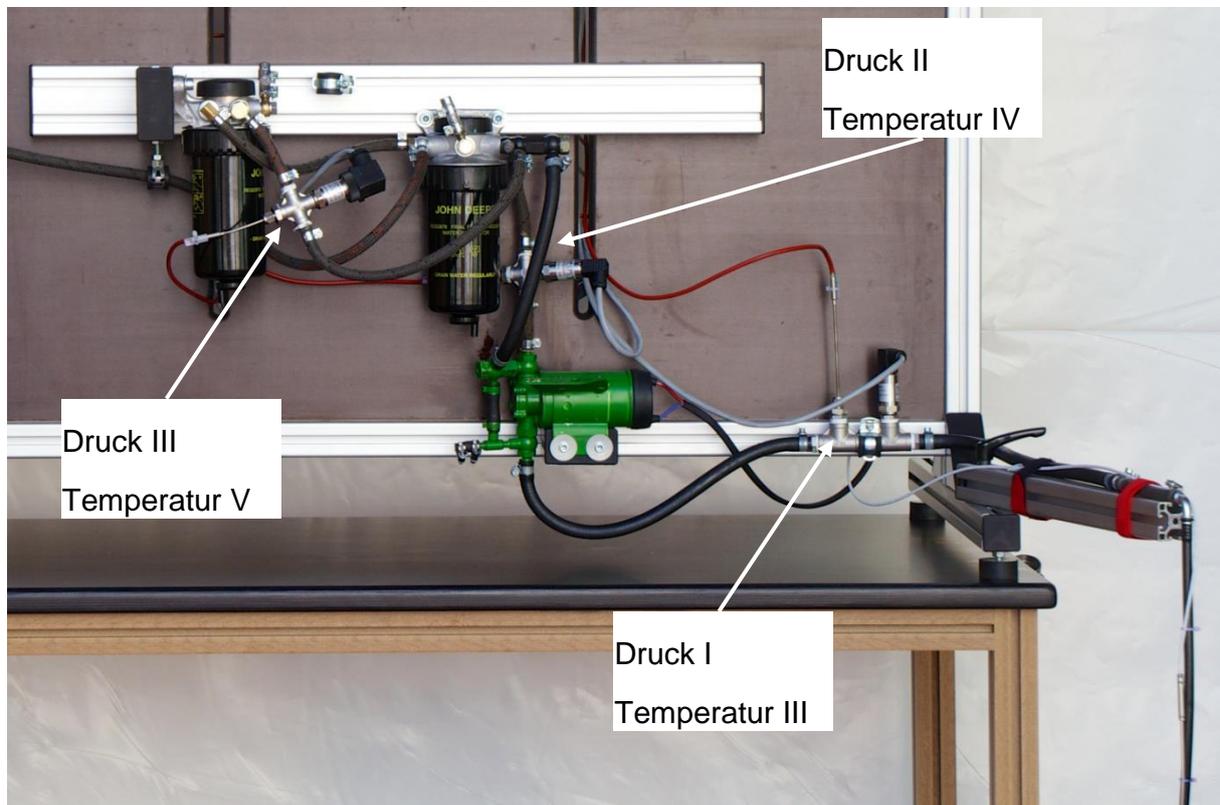


Abbildung 9: Kraftstoffpumpe und -filter im Versuchsaufbau zur Untersuchung des Kraftstoffförderverhaltens bei niedrigen Temperaturen

Details zu den verwendeten Drucksensoren sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen. Bei den Temperaturfühlern handelt es sich um Mantel-Widerstandsthermometer des Typs PT100, Einzelheiten sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die Aufzeichnung der Daten erfolgt mittels des Programms LabVIEW™ in Intervallen von 10 Sekunden. Während der eigentlichen Messungen wird das Aufzeichnungsintervall auf 1 s verkürzt, um auch schnelle Änderungen an Drücken und Temperaturen zu registrieren.

Tabelle 10: Spezifikation der verwendeten Drucksensoren im Schlauchsystem des Versuchsaufbaus

Hersteller	SUKU
Typenbezeichnung	3340
Messbereich	-1 bis +1,5 bar (Druck_I) 0 bis 4 bar (Druck_II) 0 bis 1 bar (Druck_III) 0 bis 1 bar (Druck_IV) 0 bis 1 bar (Druck_V)
Ausgangssignal	4 - 20 mA
Genauigkeit	0,25 %
Gewindeanschluss	G1/4 Edelstahl
Schutzklasse	IP65
Einsatzbereich	-40 bis +125 °C

Tabelle 11: Spezifikation der verwendeten Temperaturfühler

Hersteller	MSR Golombek
Bezeichnung	MWT 1Pt100-3,0-80-1TS
Typ	Mantelwiderstandsthermometer PT100 in 4-Leiterschaltung ab Messwiderstand
Grundwertreihe	nach DIN EN 60751, Kl. A
Mantelmaterial	1.4541
Manteldurchmesser	3,0 mm
Nennlänge	80 mm
Temperaturbereich	-50 °C bis 400 °C

Um Schäden an den Bauteilen zu vermeiden, sind beim Versuchstraktor zwei mechanische Überdruckventile verbaut. Das Regelventil nahe der Kraftstoffpumpe begrenzt den Druck, der auf die Filter wirkt, indem bei Bedarf das Medium im Kreis gepumpt werden kann. Zum Einsatz kommt dieses Regelventil nur, wenn auf Grund von Verschmutzungen oder Schäden der Kraftstofffluss durch die Kraftstofffilter vermindert ist.

Ein weiteres Regelventil verhindert zu hohe Drücke am Eingang zur Hochdruckpumpe, in unserem Fall durch die Drossel dargestellt. Auch hier wird der Kraftstoff bei Bedarf wieder zur Saugseite der Pumpe geleitet und im Kreis gefördert.

Auf Grund des vorgesehenen Temperaturbereichs von +10 °C bis -15 °C und der dadurch wechselnden Temperatur und Dichte des Kraftstoffs ist die Messung des Durchflusses mit herkömmlichen Durchflussmessgeräten nicht möglich. Daher wird auf die

bereits in den Emissionsmessungen verwendete gravimetrische Messung zurückgegriffen, die sich als exakt und zuverlässig herausgestellt hat. Im vorliegenden Aufbau werden sowohl die Masse des Kraftstofftanks als auch des Auffangbehälters mittels zweier Waagen kontinuierlich gravimetrisch erfasst. Die Entnahme und Zuführung des Kraftstoffs erfolgt hierbei ohne mechanische Verbindung zum Kraftstofftank, d. h. dass durch die Schläuche keine Kraft auf die Waagen ausgeübt wird. Einzelheiten zu den verwendeten Waagen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 12: Spezifikationen der verwendeten Waagen

Hersteller	Mettler-Toledo	PESA
Wägebrücke	KB60.2	BR2.2
Terminal	ICS429d	BR100
Wägebereich	0 - 60 kg	0,5 - 60 kg
Ablesbarkeit	1 g	1 g

Zusätzlich zu den Druck- und Temperatursensoren wird ein kombinierter Viskositäts-Temperatur-Sensor Flucon Lubricon TQ78DP/VA am Kraftstofftank angebracht. Der Sensor wurde bereits in einem anderen Forschungsvorhaben [52] zur Untersuchung der Motorölqualität verwendet, jedoch in einem anderen Temperaturbereich. Laut technischem Datenblatt ist die Anwendung des Sensors auch bei Temperaturen von -40 °C noch möglich. Auf Grund der Baugröße des Sensors wird auf die Einbindung in die Schlauchverbindungen verzichtet, da dies zu größeren Beeinflussungen der Strömungs- und Druckverhältnisse, u. a. wegen des großen Totraums im Sensor, führen würde.

4.8.2 Temperierung

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Druckverhältnisse und das Kraftstoffförderverhalten werden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie bei den Laboruntersuchungen am Rotationviskosimeter wird nicht nur der Abkühlvorgang aufgezeichnet, sondern auch der Vorgang des Wiedererwärmens.

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens ist es nicht möglich, einen Traktor über mehrere Monate in einer entsprechend dimensionierten Kälteprüfkammer zu untersuchen. Dies liegt nicht nur an den immensen Kosten, die mit einem derartigen Versuchsaufbau verbunden sind. Auch die Komplexität des Aufbaus und die Wartezeiten zwischen den Versuchen steigen überproportional zum Mehrwert an Datenbelastbarkeit oder -genauigkeit an.

Aus diesem Grund werden die Versuche in einer Tiefkühlzelle durchgeführt. Die Innenabmessungen der Zelle betragen $2,4\text{ m} \times 2,4\text{ m}$ bei einer Innenhöhe von $2,45\text{ m}$. Weitere Details zur Tiefkühlzelle sind in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13: Technische Daten der Tiefkühlzelle

Typenbezeichnung	TECTO WL 100
Innenabmessungen	2,40 m x 2,40 m
Innenhöhe	2,45 m
Wanddicke	100 mm
Wandmaterial	Polyurethan-Hartschaum mit Cyclopentan geschäumt
Bodenmaterial	Edelstahl (1.4301), Rutschfestigkeit Klasse R11
Kälteaggregat	LH44/2FC-3.2 Y. halbhermetische Bauart
Kälteleistung	1,8 kW (bei -33 °C Verdampfer Temperatur)
Verdampfer	Hochleistungsverdampfer GEA Küba DEBE 091 D
Temperaturregelung	+10 °C bis -25 °C
Regelgenauigkeit	±1 °C

4.8.3 Versuchsablauf und -durchführung

Im Folgenden soll der Versuchsablauf zur Untersuchung der verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen beschrieben werden. Da aufgrund der langen Abkühl- und Aufwärmzeiten pro Kraftstoff nur ein Versuchslauf über zwei Wochen durchgeführt werden kann, wurde bei der Planung der Versuchsläufe großes Augenmerk auf die Verhinderung bzw. Minimierung von thermischen und zeitlichen Einflüssen gelegt. Einzelheiten des Versuchsablaufs sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Ausgangspunkt jedes Versuchslaufs ist die Vorkühlung des Kraftstoffs auf die Ausgangstemperatur von +10 °C. Diese erfolgt über das Wochenende, so dass der eigentliche Versuchslauf am Montag der ersten Testwoche begonnen werden kann. An diesem Tag kann der entleerte Versuchsaufbau mit reinem Rapsölkraftstoff ohne Additive gespült werden, woraufhin neue Kraftstofffilter eingebaut werden. Anschließend erfolgt die Befüllung des Systems mit dem zu untersuchenden Kraftstoff. Durch die Vortemperierung des Kraftstoffs ist die Zeit bis zum Erreichen eines stationären Temperaturzustands im Inneren des Systems relativ kurz. Daher kann bereits die erste Dreifachbestimmung durchgeführt werden, wobei zwischen den Einzelmessungen eine Pause von ca. 1 h liegt.

Als Einzelmessung wird der Betrieb der Kraftstoffpumpe über einen Zeitraum von 300 s bezeichnet. In diesem Zeitraum wird das Aufzeichnungsintervall auf 1 s verringert.

Sollte bedingt durch den Einfluss der Temperatur innerhalb von 60 s keine Veränderung der Masse von Kraftstoffvorratsbehälter oder Auffangbehälter zu beobachten sein, so wird die Messung abgebrochen.

Da die Regelung der Tiefkühlzelle getaktet arbeitet, laufen Gebläse und Verdampfer nicht kontinuierlich. Daher wird das Ende eines Kühltaktes abgewartet, bevor eine Messung gestartet wird. Die entstehenden Verzögerungen liegen im Minutenbereich und sind daher zu vernachlässigen. Anderenfalls käme es durch geringe Temperaturschwankun-

gen und Luftströme in der Tiefkühlzelle zu Abweichungen bei Temperaturen sowie schwankenden Anzeigen der beiden Waagen.

An den folgenden Tagen der ersten Messwoche werden ebenfalls jeweils drei Bestimmungen durchgeführt. Da die Störungen des thermischen Gleichgewichts durch die eingetragene Wärme der Kraftstoffpumpe mit sinkender Solltemperatur zunehmen, werden die Pausen zwischen den Messungen erhöht. In Vorversuchen hat sich eine Pause von ca. 2 h als ausreichend erwiesen.

Tabelle 14: Ablauf eines Versuchslaufs zur Untersuchung des Fließverhaltens am realen Kraftstoffsystem

Tag	Solltemperatur	
Freitag	+10 °C	Beginn der Vortemperierung
Montag	+10 °C	Vorbereitung und Versuchsstart
	+10 °C	Messungen bei +10 °C
	0 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Dienstag	0 °C	Messungen bei 0 °C
	-5 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Mittwoch	-5 °C	Messungen bei -5 °C
	-10 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Donnerstag	-10 °C	Messungen bei -10 °C
	-13 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Freitag	-13 °C	Messungen bei -13 °C
	-15 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Samstag/Sonntag	-15 °C	Warten
Montag	-15 °C	Messungen bei -15 °C
	-5 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Dienstag	-5 °C	Warten
Mittwoch	-5 °C	Messungen bei -5 °C
	0 °C	Einstellen der neuen Solltemperatur
Donnerstag	0 °C	Warten
Freitag	0 °C	Messungen bei 0 °C
	-	Versuchsende
	+10 °C	Beginn der Vortemperierung

In Vorversuchen mit der Nullprobe zeigte sich, dass die Wartezeiten bis zur Einstellung eines Gleichgewichts speziell beim Übergang von -13 °C auf -15 °C stark ansteigen, da

es in diesem Temperaturbereich (bei der Nullprobe) zum Erstarren des Öls kommt. Daher wurden die Messungen erst für den Montag der zweiten Messwoche festgesetzt, so dass 68 h zwischen der Änderung der Solltemperatur und der ersten Messungen bei -15 °C liegen.

Bedingt durch das Fehlen einer Heizung in der Tiefkühlzelle nimmt auch das Wiederaufwärmen Zeit in Anspruch. Daher werden für die zweite Messwoche nur zwei Temperaturen festgelegt, die mit jeweils einem Tag Pause am Mittwoch und Freitag erreicht werden. Nach den abschließenden Messungen am Freitag der zweiten Woche kann die Solltemperatur der Zelle wieder auf $+10\text{ °C}$ gestellt und der nächste Versuchskraftstoff über das Wochenende in der Tiefkühlzelle vortemperierte werden.

4.8.4 Auswertung und Vergleich der Varianten

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, werden während des Versuchslaufs kontinuierlich Temperaturen, Drücke und Massen aufgezeichnet. Anschließend werden die eigentlichen Messungen gesondert ausgewertet.

Hierzu wird aus den drei Einzelmessungen einer Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung bei einer bestimmten Solltemperatur ein gemittelter Verlauf für jeden Parameter berechnet. Dieser gemittelte Verlauf kann anschließend mit den gemittelten Verläufen anderer Varianten bei gleicher Solltemperatur oder den gemittelten Verläufen derselben Variante bei den anderen Solltemperaturen verglichen werden. Die Verläufe werden als Kurvenschar dargestellt, die jeweils über den Zeitraum der Messung (300 s) aufgetragen wird.

5 Ergebnisse und Diskussion

Auf den folgenden Seiten sollen die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen präsentiert und beurteilt werden, bevor eine zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse vorgenommen wird.

5.1 Einfluss der Additive auf Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors

Zur Untersuchung des Einflusses der Additivzugabe auf Betriebsverhalten und Emissionen wurden Untersuchungen an einem pflanzenöлтаuglichen Traktor durchgeführt. Dabei werden sowohl die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Partikelmasse (PM) als auch bisher nicht limitierte Schadstoffe wie z. B. Aldehyde oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe erfasst. Die Ergebnisse sollen im Folgenden näher erläutert werden.

5.1.1 Einfluss der Additivzugabe auf Leistung und Kraftstoffverbrauch

Neben den gesetzlich limitierten und nicht-limitierten Emissionskomponenten werden bei den Messungen am Versuchstraktor auch die Leistung und der Kraftstoffverbrauch aufgezeichnet. Abbildung 10 zeigt die an der Zapfwelle abgenommene Leistung für die 11 untersuchten Prüfphasen, aufgeschlüsselt nach Versuchskraftstoff. Der Kraftstoffverbrauch ist in Abbildung 11 gezeigt.

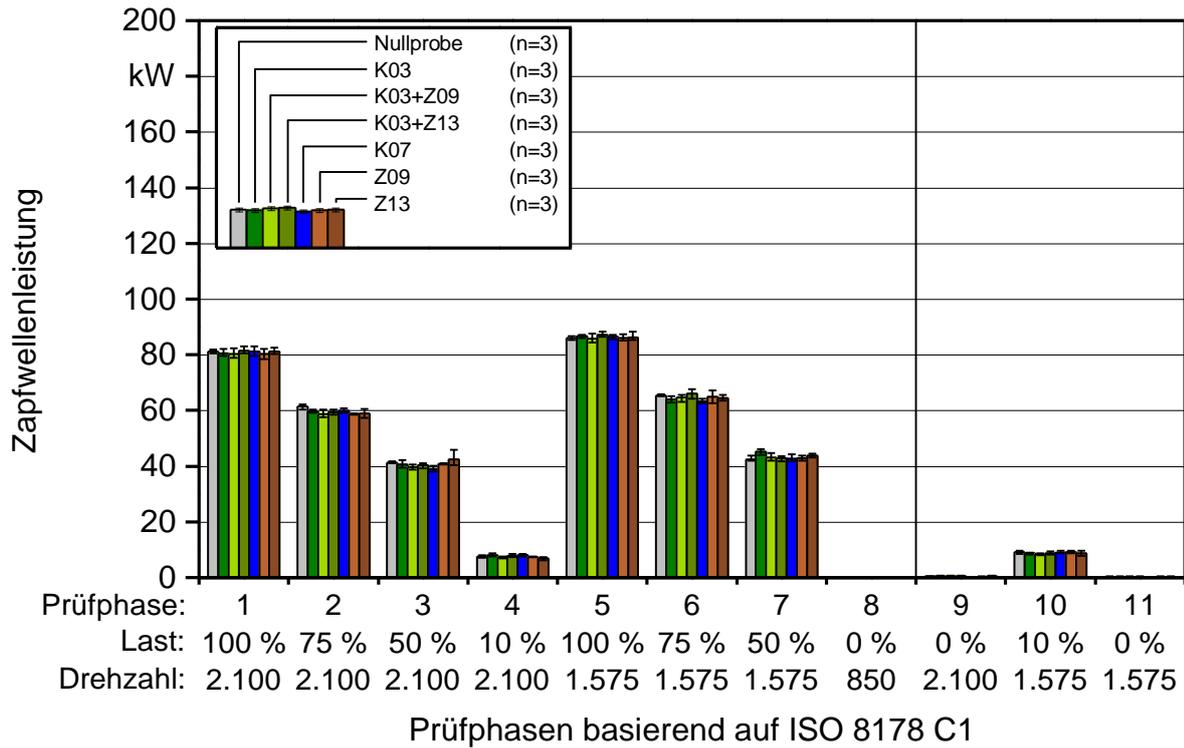


Abbildung 10: Leistung, abgenommen an der Zapfwelle des Versuchstraktors, dargestellt als Mittelwert mit Spannweite der Einzelmessungen für alle untersuchten Prüfphasen und Versuchskraftstoffe

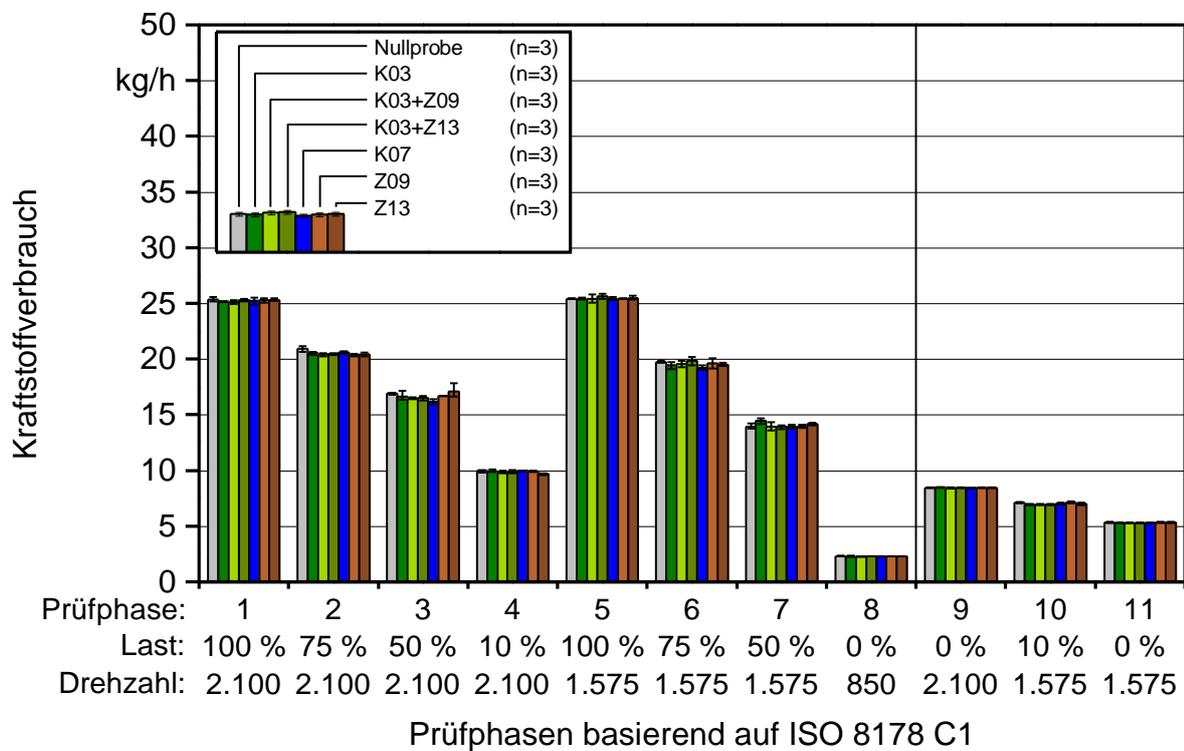


Abbildung 11: Kraftstoffverbrauch, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Einzelmessungen für alle untersuchten Prüfphasen und Versuchskraftstoffe

Etwaige Leistungsunterschiede in den Prüfphasen 1 und 5 sowie 8, 9 und 11 wären auf den Kraftstoff zurückzuführen, da hier das Gaspedal in Maximalstellung (1, 5) bzw. Minimalstellung (8, 9, 11) steht. Hier sind jedoch keine auffälligen Unterschiede zu erkennen. In den übrigen Prüfphasen können Unterschiede auch durch Einstellungenauigkeiten des Gaspedals verursacht werden.

Deutliche Unterschiede in der Leistung zeigen sich in den Prüfphase 2, 3 und 7. Statistisch signifikant sind nur die Unterschiede der Versuchskraftstoffe K03+Z09 sowie Z09 in Prüfphase 2. Hier ist eine geringere Zapfwellenleistung im Vergleich zur Nullprobe zu verzeichnen. Da in Prüfphase 2 auch ein geringerer Kraftstoffverbrauch zu verzeichnen ist, sind diese Unterschiede nicht auf die Additivzugabe zurückzuführen.

Im Vergleich über alle Prüfphasen lassen sich keine negativen Einflüsse der Additive auf Leistung oder Kraftstoffverbrauch belegen. Die zu beobachtenden Leistungsunterschiede bewegen sich im Bereich von unter 5 % und sind als vernachlässigbar einzuordnen.

5.1.2 Messung gesetzlich limitierter Abgaskomponenten

Ein wichtiger Teil der Emissionsmessungen am Versuchstraktor ist die Beurteilung des Einflusses der Additive auf die gesetzlich limitierten Emissionskomponenten. Zur Beurteilung dieser Schadstoffkomponenten werden vor allem die Ergebnisse des 8-Phasen-Prüfzyklus herangezogen.

5.1.2.1 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178 C1

Bei den Untersuchungen an einem Traktor werden unter anderem die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Kohlenmonoxid CO, Stickoxide NO_x, Kohlenwasserstoffe HC und Partikelmasse PM bei der Nutzung der verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoffmischungen überprüft. Abbildung 12 zeigt den Zykluswert der genannten Abgaskomponenten für die untersuchten Versuchskraftstoffe als Mittelwert von drei Prüfzyklen mit Spannweite der Werte. Der Zykluswert jedes Zyklus berechnet sich aus den Emissionen der acht Prüfphasen mit den in Tabelle 6 genannten Wichtungsfaktoren. Die Darstellung erfolgt in Gramm pro Kilowattstunde abgegebene Leistung an der Zapfwelle.

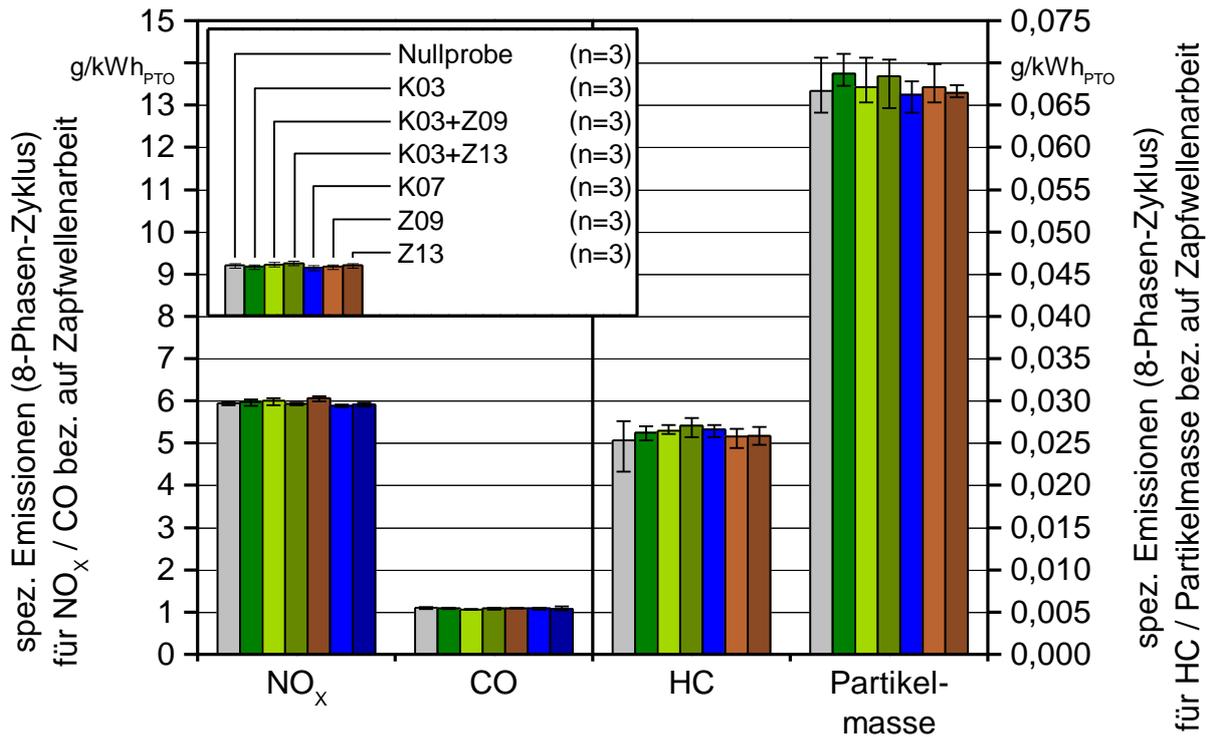


Abbildung 12: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen für NO_x, CO, HC und Partikelmasse, jeweils bezogen auf die Zapfwellenleistung, dargestellt für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen.

Für die beiden Emissionskomponenten NO_x und CO, die sich auf die linke Ordinate beziehen, sind in dieser Darstellung nur geringe Unterschiede und geringe Spannweiten zu beobachten. Die statistische Auswertung zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchskraftstoffen für beide Parameter. Dies gilt auch für die beiden Komponenten HC und Partikelmasse, bei denen ebenfalls keine statistisch signifikanten Unterschiede zu beobachten sind.

5.1.2.2 NO_x-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178

Die im vorhergehenden Abschnitt zu findende Darstellung des gewichteten Mittelwerts aus allen acht Prüfphasen ist nicht geeignet, etwaige Einflüsse der Additivzugabe bei speziellen Lastpunkten oder Drehzahlen zu zeigen. Daher werden im Folgenden die Werte der einzelnen Prüfphasen dargestellt. In dieser Darstellung sind die Emissionen nicht auf die Zapfwellenleistung normiert, um alle Prüfphasen inklusive des Leerlaufs gegenüberstellen zu können.

Die Stickoxid-Konzentrationen im Abgas für alle untersuchten Kraftstoffe sind in Abbildung 13 abgebildet. Laut statistischer Auswertung sind nur die Emissionen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen K03 bzw. K07 in Prüfphase 7 signifikant unterschiedlich von der Nullprobe. Diese Unterschiede sind allerdings auf den leicht unterschiedlichen Kraft-

stoffverbrauch (siehe Abbildung 11) zurückzuführen, da bei erhöhtem Kraftstoffverbrauch bedingt durch die Mehreinspritzung an Kraftstoff zwangsläufig höhere NO_x-Emissionen auftreten.

Ein negativer Einfluss der Additivzugabe auf die NO_x-Emissionen ist in den untersuchten Drehzahl-Last-Zuständen nicht ersichtlich.

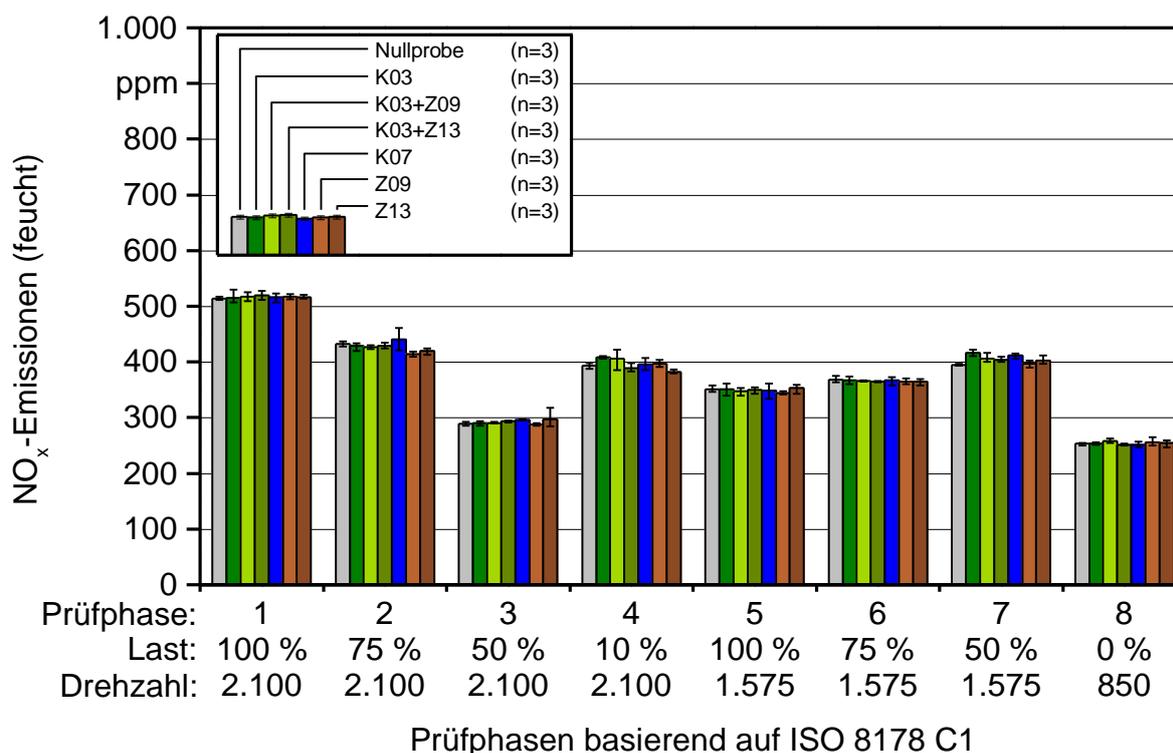


Abbildung 13: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des NO_x-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.1.2.3 CO-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178

Die CO-Emissionen der Versuchskraftstoffe für alle Prüfphasen sind in Abbildung 14 dargestellt. In Übereinstimmung mit dem Stand der Forschung (z. B. [50] [14] [55]) sind die CO-Emissionen aller Versuchskraftstoffe vor allem in den Prüfphasen mit niedriger Last (Punkte 4 und 8) erhöht. Größere Unterschiede zwischen den einzelnen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen und der Nullprobe sind nicht zu beobachten, statistisch signifikante Abweichungen von der Nullprobe sind nur in Prüfphase 7 für K03 bzw. K07 zu belegen.

Ein negativer Einfluss der Additivzugabe auf die CO-Emissionen ist daher nicht nachzuweisen.

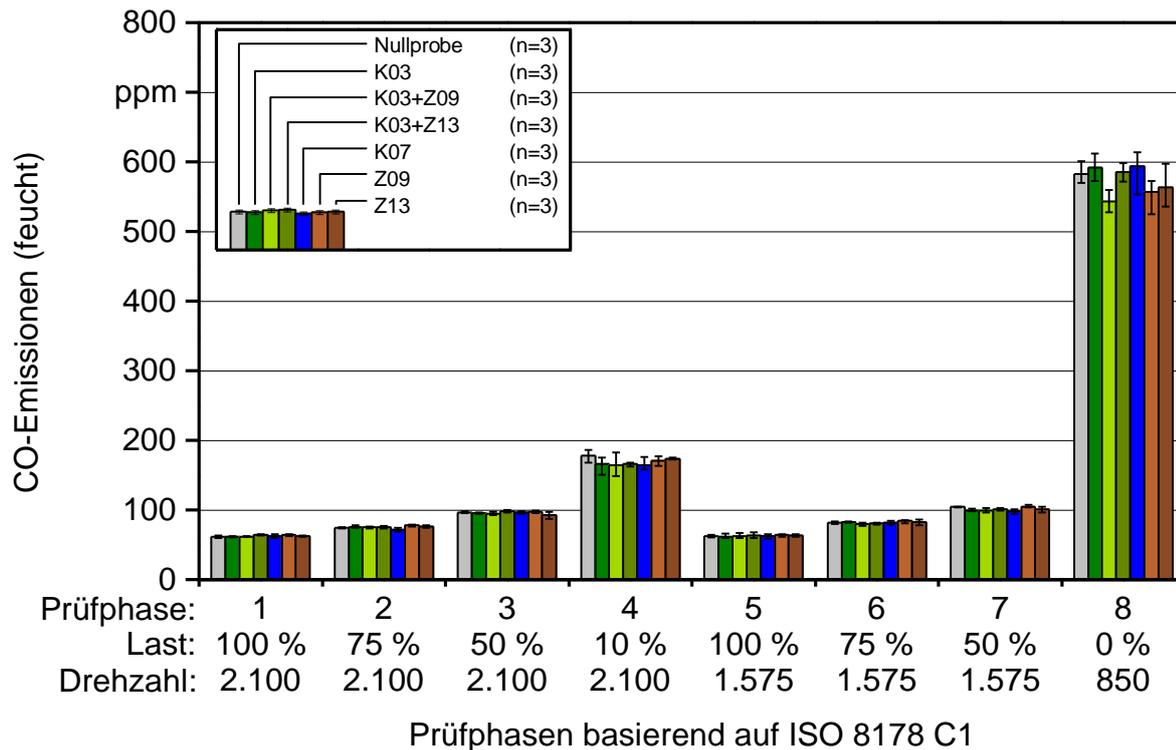


Abbildung 14: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des CO-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.1.2.4 HC-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178

Abbildung 15 zeigt die HC-Emissionen im Rohabgas aufgeschlüsselt nach den einzelnen Prüfphasen des C1-Zyklus. Es wird deutlich, dass im Leerlauf die HC-Emissionen bei allen untersuchten Kraftstoffen am höchsten sind, gefolgt von Prüfphase 4, bei der ebenfalls nur eine geringe Last abgenommen wird. Die Bildung von unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Motor folgt dabei ähnlichen Gesetzmäßigkeiten wie die CO-Emissionen, da es sich bei beiden um Produkte unvollständiger Verbrennung handelt.

Im Leerlauf (Prüfphase 8) sind deutliche Unterschiede zwischen den Additivvarianten erkennbar, auf Grund der z. T. hohen Schwankungen der Messwerte existieren jedoch keine statistisch signifikanten Unterschiede zur Nullprobe. Bei den Prüfphasen 1 bis 7 liegen die Emissionen bei allen Kraftstoffen auf ähnlichem Niveau, was auch die statistische Auswertung belegt.

Ein negativer Einfluss der Additivzugabe auf die HC-Emissionen ist daher nicht ersichtlich.

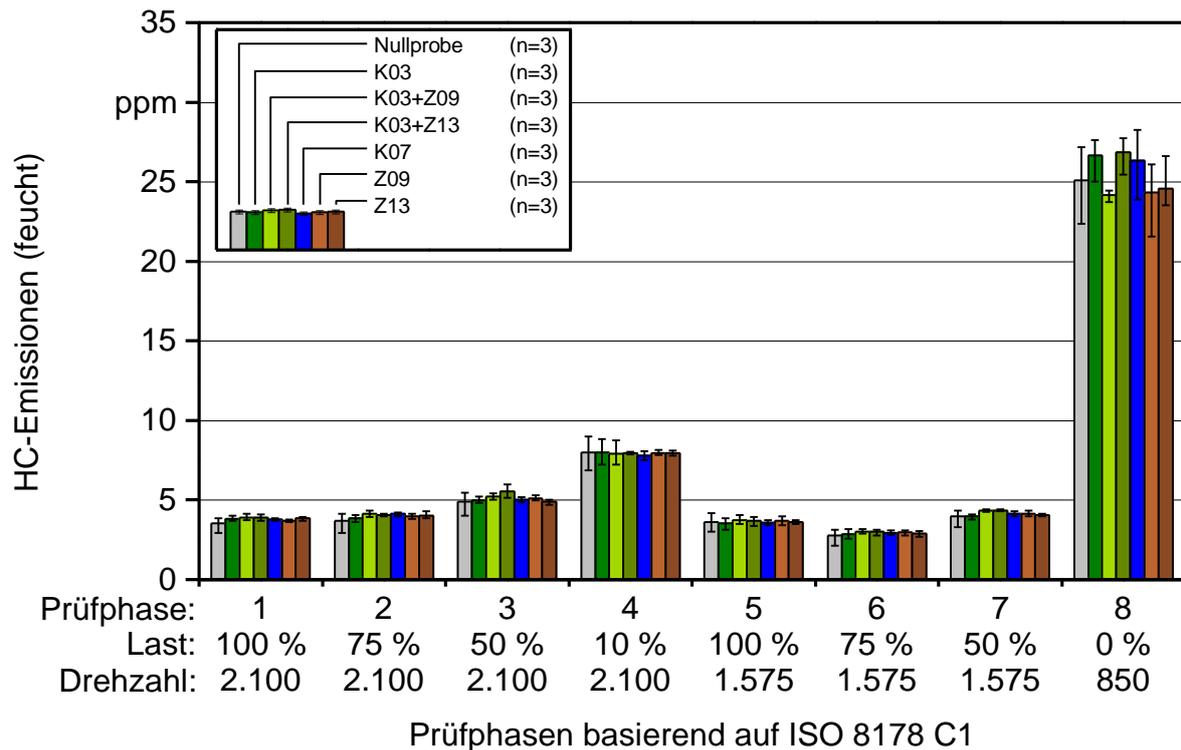


Abbildung 15: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des HC-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.1.2.5 PM-Emissionen der einzelnen Prüfphasen des 8-Phasen-Zyklus nach ISO 8178

In der folgenden Abbildung 16 sind die Partikelmasseemissionen in den einzelnen Prüfphasen des C1-Zyklus abgebildet. Auffällig ist hier die vergleichsweise hohe Spannweite der Messwerte. Es sind z. T. deutliche Unterschiede der Mittelwerte zu beobachten, auf Grund der starken Schwankungen sind jedoch keine statistisch signifikanten Unterschiede nachweisbar.

Ein negativer Einfluss der Additivzugabe auf die PM-Emissionen ist daher nicht zu erkennen.

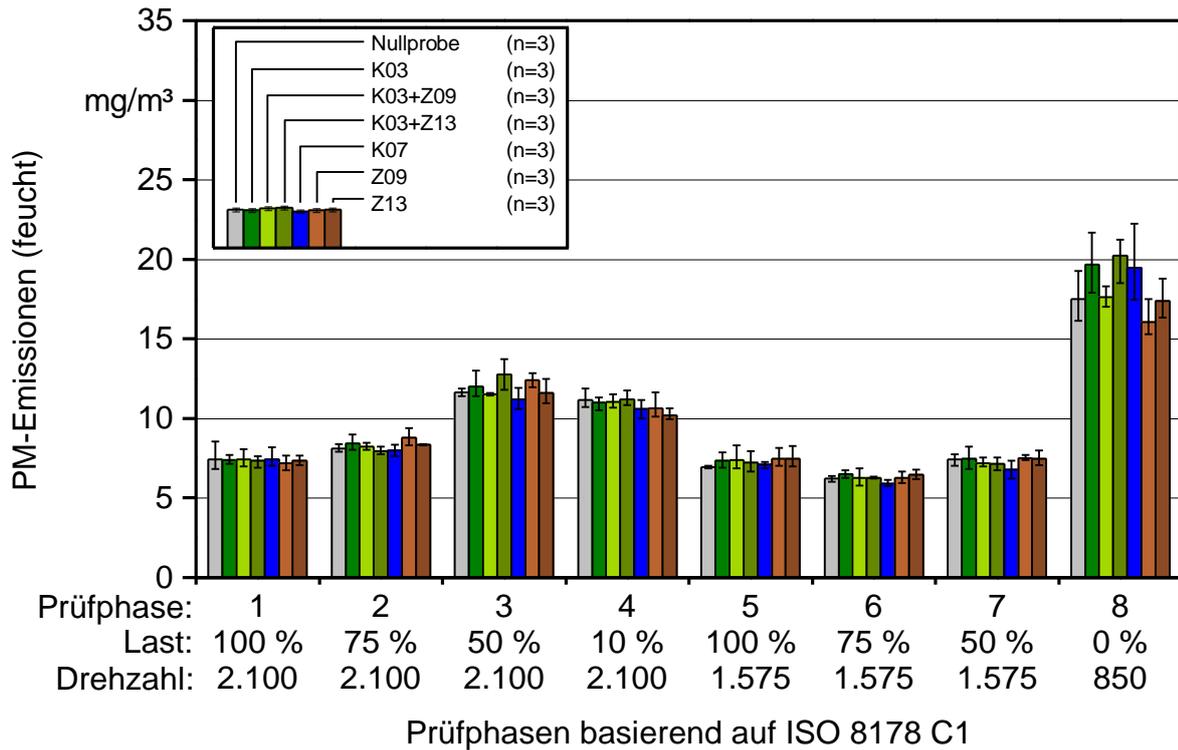


Abbildung 16: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des PM-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.1.2.6 Zusätzliche Schwachlast-Prüfphasen

Zusätzlich zu den acht Prüfphasen des C1-Zyklus nach ISO 8178 wurden drei weitere Schwachlast-Punkte aus dem Motorkennfeld ausgesucht und im Rahmen der Emissionsmessungen untersucht. Die folgenden Abbildungen 17 bis 20 stellen die Ergebnisse der Emissionsmessungen im Vergleich zu den Prüfphasen 4 und 8 des 8-Phasen-Zyklus grafisch dar.

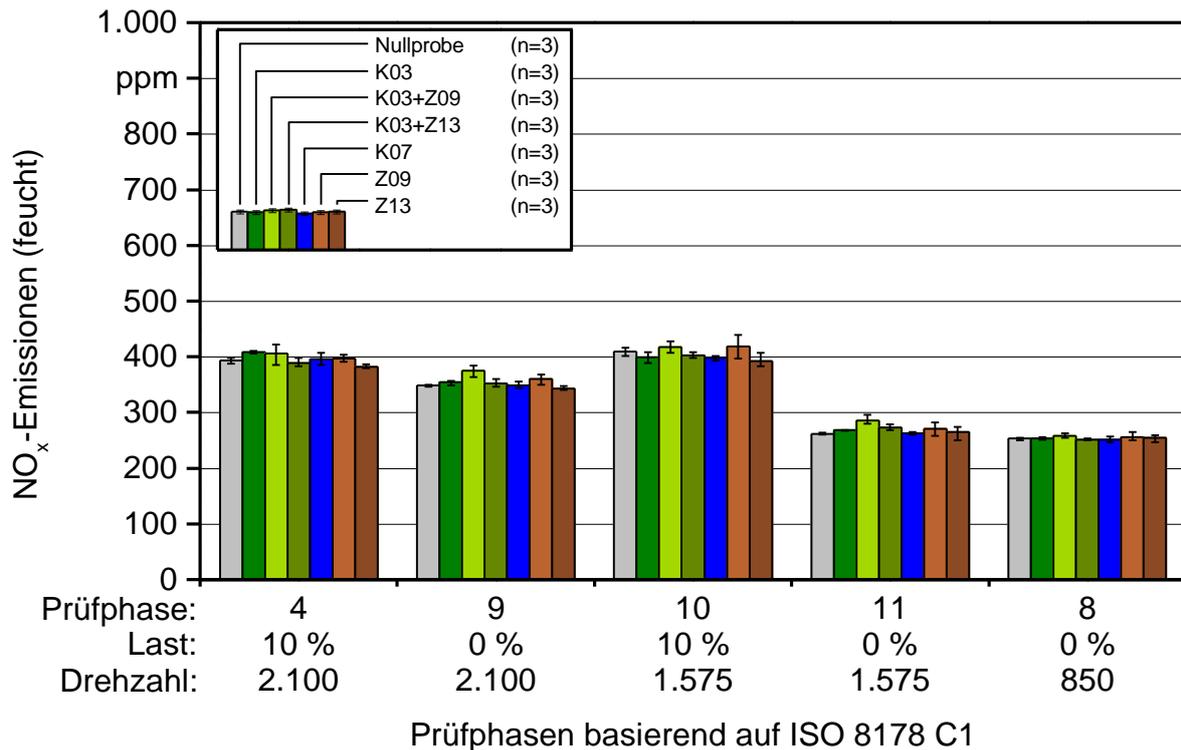


Abbildung 17: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des NO_x -Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

Abbildung 17 zeigt die NO_x -Emissionen der 11 Prüfphasen. Die statistische Auswertung ergibt eine Signifikanz der Abweichung der Additivkombination K03+Z09 von der Nullprobe in den Prüfphasen 9 und 11. Hier ist jeweils ein Anstieg der Emissionen zu beobachten, während in Prüfphase 10 keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchskraftstoffen festgestellt wurden.

Die CO-Emissionen aller 11 Prüfphasen sind in Abbildung 18 gezeigt. Auch hier zeigen sich in den Prüfphasen 9 und 11 statistisch signifikante Abweichungen der Emissionen der Additivkombination K03+Z09 von der Nullprobe. In diesem Fall handelt es sich jedoch um eine positive Veränderung, d. h. eine Verringerung der Emissionen. Ebenfalls signifikant unterschiedlich von der Nullprobe sind die Emissionen der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung Z09 in Prüfphase 11. Hier ist ebenfalls eine verringerte Emission zu beobachten. In Prüfphase 10 sind die Unterschiede zwischen den Versuchskraftstoffen statistisch nicht signifikant.

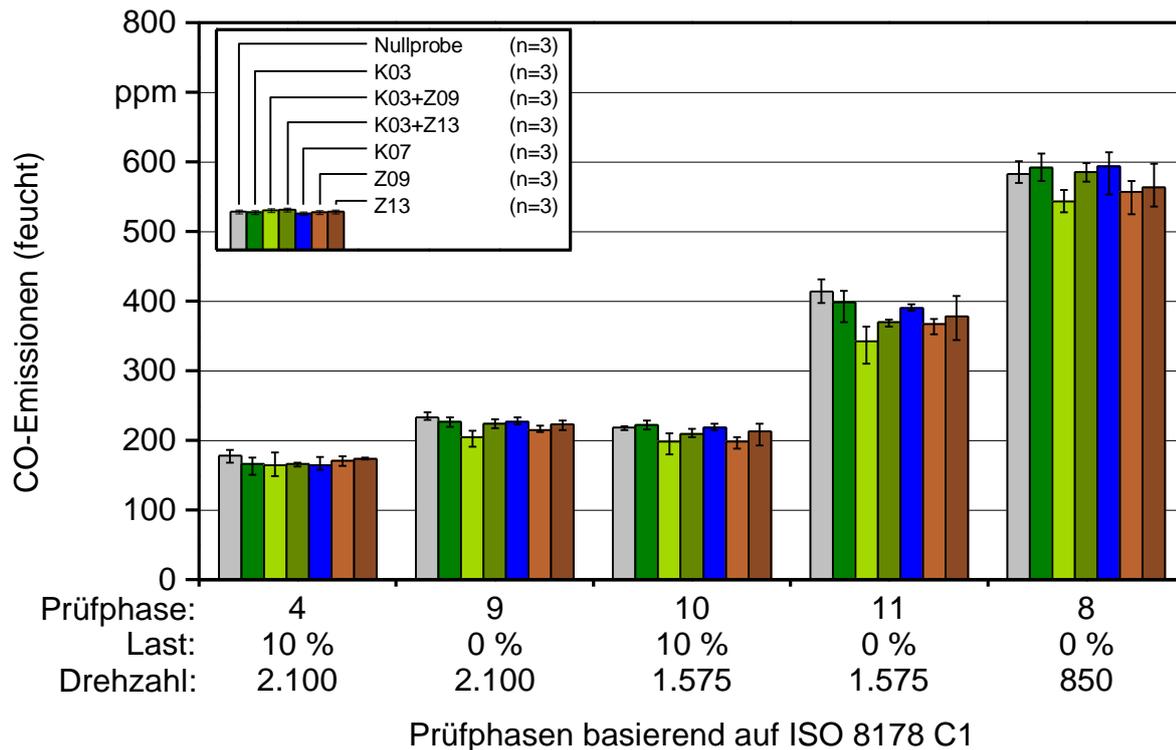


Abbildung 18: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des CO-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

Generell fallen die hohen Schwankungen der Messwerte in Punkten mit geringer Last auf. Dies betrifft, neben den Prüfphasen 4 und v. a. 8, die zusätzlichen Prüfphasen 9 bis 11.

Ein ähnliches Verhalten ist bei der Betrachtung der HC-Emissionen, dargestellt in Abbildung 19, erkennbar. Auch hier schwanken neben den Werten der Prüfphasen 4 und v. a. 8 auch die Werte der zusätzlichen Prüfphasen 9 bis 11. Statistisch signifikante Unterschiede zur Nullprobe zeigen sich nur in Prüfphase 10 (K03+Z09, Z09, Z13) und Prüfphase 11 (K03+Z09, Z09). Hier ist jeweils eine Verringerung der Emissionen erkennbar. Die HC-Emissionen der Versuchskraftstoffe in Prüfphase 9 unterscheiden sich im Gegensatz zu den CO-Emissionen nicht signifikant.

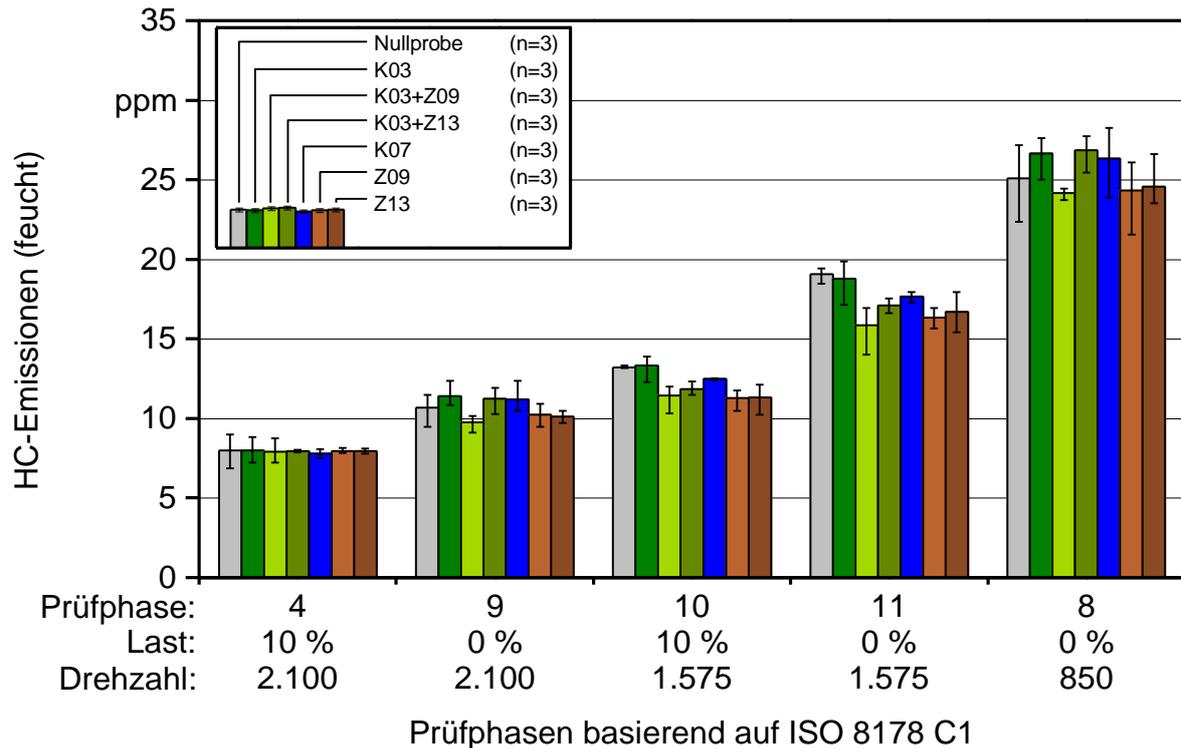


Abbildung 19: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des HC-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

Abbildung 20 zeigt die Emissionen an Partikelmasse für die untersuchten Schwachlast-Prüfphasen 4, 8, 9, 10 und 11. Laut statistischer Auswertung sind nur die Emissionen der Versuchskraftstoffe K03+Z09, Z09 sowie Z13 in Prüfphase 11 signifikant unterschiedlich von der Nullprobe. Dies ist auch auf die starken Schwankungen der Messwerte zurückzuführen, in der Grafik durch die Spannweiten verdeutlicht.

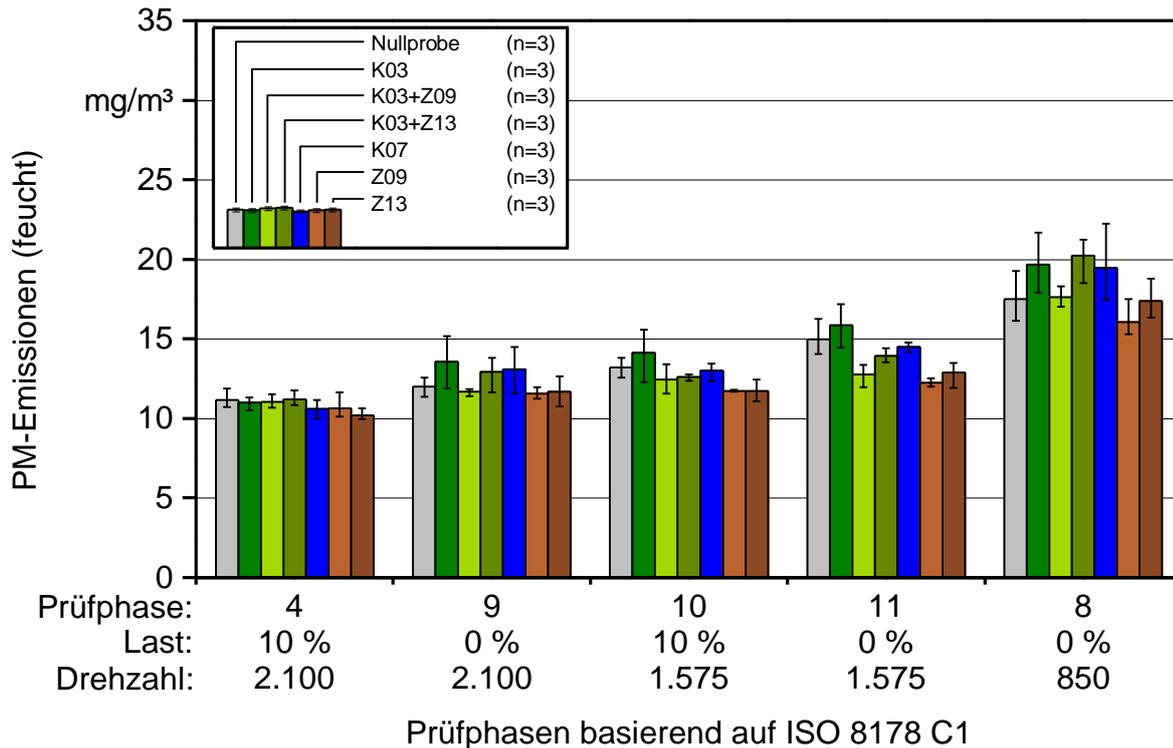


Abbildung 20: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des PM-Gehalts für die Prüfphasen 4 und 8 des C1-Zyklus und die drei zusätzlichen Prüfphasen für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.1.2.7 Beurteilung der gesetzlich limitierten Emissionen

Die gemessenen Emissionen an gesetzlich limitierten Schadstoffen beim Betrieb mit Rapsölkraftstoff ohne Additive stimmen gut mit früheren Untersuchungen [17] [9] [14] an Traktoren dieses Typs überein. Sowohl die Werte der acht Prüfphasen des C1-Zyklus als auch der über alle Prüfphasen berechnete gewichtete Mittelwert liegen auf ähnlichem Niveau.

In den Zykluswerten nach ISO 8178 zeigen sich keine statistisch signifikanten Unterschiede in den limitierten Emissionskomponenten, die durch die Zugabe eines Additivs hervorgerufen werden. Bei der Betrachtung der einzelnen Prüfphasen sind nur in Prüfphase 7 für NO_x und CO Unterschiede zur Nullprobe erkennbar. Diese sind auf den erhöhten Kraftstoffverbrauch zurückzuführen und nicht durch die Zugabe eines Additivs verursacht.

Im Vergleich der zusätzlichen Schwachlast-Prüfphasen zeigen sich signifikante Unterschiede der Additiv-Kombination K03+Z09 im Vergleich zur Nullprobe. In den Prüfphasen 9 und 11 ist ein Anstieg der NO_x -Emissionen um ca. 10 % zu verzeichnen, was auf eine verbesserte Verbrennung hindeuten könnte. Diese könnte auch die Ursache für die verminderten CO-Emissionen (Prüfphasen 9 und 11) und HC-Emissionen (Prüfphasen 10 und 11) sein. Zudem sind die PM-Emissionen in Prüfphase 11 signifikant geringer als

bei der Nullprobe. Die Abnahme der HC-, CO und PM-Emissionen bewegt sich im Bereich bis max. 18 %, je nach Prüfphase.

Die Versuchskraftstoffe Z09 und Z13 zeigen in den Prüfphasen 10 und 11 um ca. 15 % verringerte HC-Emissionen, in Prüfphase 11 sinken zudem die Emissionen an Partikelmasse um max. 18 %. Ein signifikanter Anstieg der NO_x-Emissionen wurde für diese Versuchskraftstoffe nicht festgestellt.

Insgesamt zeigt sich somit beim Einsatz der Zündverbesserer in Schwachlastphasen eine Tendenz zu verringerten Emissionen von Schadstoffen aus unvollständiger Verbrennung, wie z. B. Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffe. Die Unterschiede bewegen sich auf geringem Niveau. Inwiefern höhere Konzentrationen der Zündverbesserer die Emissionen weiter absenken war nicht Gegenstand der Arbeiten, da mit höheren Konzentrationen der entstehende Rapsölkraftstoff nicht mehr den Anforderungen der Norm DIN 51605 [7] entspricht. In Arbeiten von EMBERGER et al. (2010) [11] konnte ein Einfluss des Zündverbesserers 2-Ethyl-Hexyl-Nitrat auf die gesetzlich limitierten Emissionskomponenten erst bei Konzentrationen von 1 Masse-% oder höher beobachtet werden. Diese Konzentration liegt deutlich über den verwendeten Konzentrationen der beiden Zündverbesserer (Z09 0,19 Vol.-%, Z13 0,10 Vol.-%).

Bei Prüfphasen mit mittlerer oder hoher Last zeigen sich für die untersuchten Versuchskraftstoffe keine Unterschiede im Emissionsverhalten.

5.1.3 Einfluss der Additivzugabe auf die Emissionen beim Startvorgang des Versuchstraktors

Um den Einfluss der Additive unter praktischen Bedingungen zu untersuchen, wurden während des Startvorgangs des Traktors inklusive Anlassen und Warmlaufen die Emissionen kontinuierlich aufgezeichnet. Zudem wurden die partikelförmigen Emissionen ermittelt, die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.1.3.2 vorgestellt.

5.1.3.1 Ergebnisse der kontinuierlichen Emissionsmessungen

Abbildung 21 zeigt die Drehzahl des Motors während des Startvorgangs. Die Darstellung zeigt den gemittelten Verlauf von je drei Startvorgängen pro untersuchter Kraftstoffvariante.

Am Verlauf der Drehzahl lässt sich gut der Ablauf einer Messung beobachten. Der Anlassvorgang beginnt nach 60 s, anschließend bleibt der Motor für ca. 5,5 min auf der Leerlaufdrehzahl von ca. 850 min⁻¹. Nach dem Ende der Partikelprobeentnahme wird der Motor manuell auf die Nenndrehzahl eingestellt, hierbei ist technisch bedingt ein Überschwinger zu beobachten. Zu erkennen ist zudem die gute Wiederholbarkeit der Messungen. Nach dem Erreichen der Nenndrehzahl beginnt der eigentliche Warmlaufprozess, der Traktor nähert sich den optimalen Betriebsbedingungen immer weiter an.

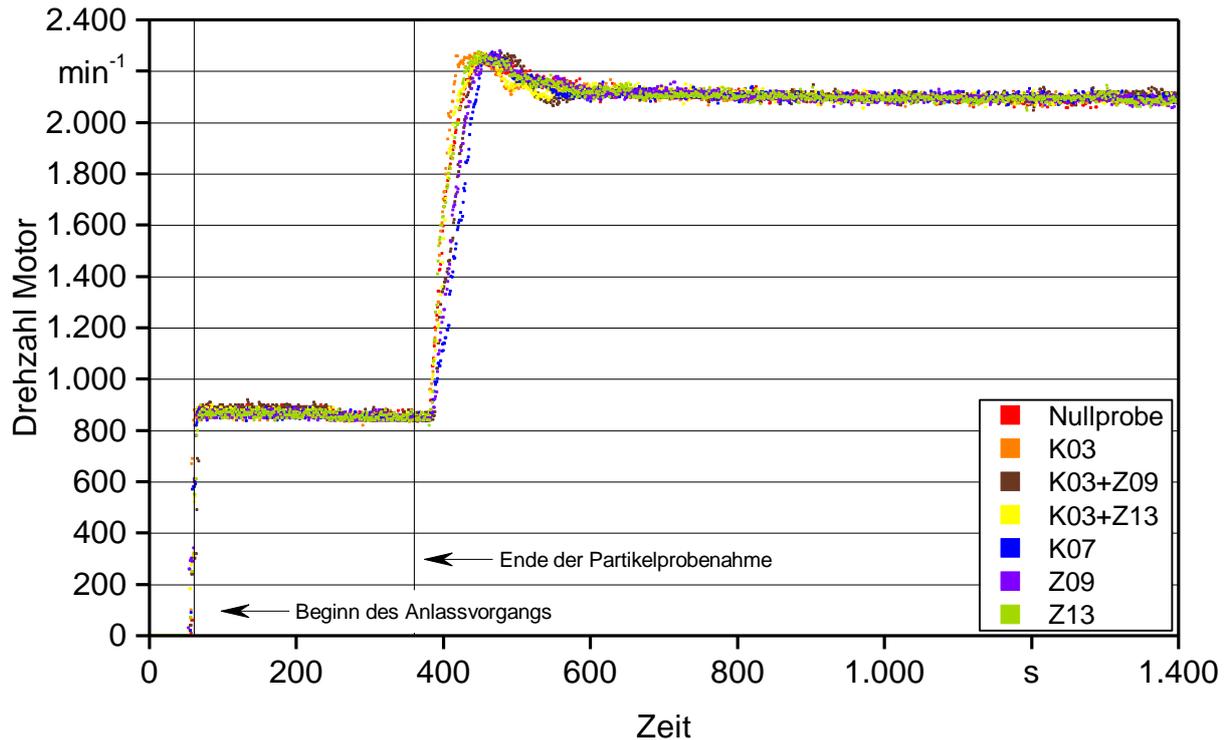


Abbildung 21: Verlauf der Motordrehzahl während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigte sich, dass sowohl die Temperaturverläufe als auch die Emissionscharakteristika ähnlich sind. Deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sind nicht zu erkennen, daher werden im Folgenden nur einige Emissionskomponenten exemplarisch dargestellt. Die Darstellungen für die weiteren untersuchten Parameter sind im Anhang ab Seite 142 zu finden, sofern die Messwerte oberhalb der Nachweisgrenzen (vgl. Tabelle 5) lagen.

In Abbildung 22 sind die NO_x -Emissionen während des Startvorgangs zu sehen. Bis auf kleinere Unterschiede zu Beginn der Drehzahlerhöhung nach ca. 360 s sind die Emissionen der untersuchten Varianten ähnlich. Im genannten Bereich unterscheiden sich die Emissionen geringfügig, ein klarer Vorteil eines Versuchskraftstoffs ist nicht ersichtlich. Die zu beobachtenden Unterschiede sind vermutlich durch Unterschiede in der Abgasrückführung des Versuchstraktors bedingt und nicht auf die Additivzugabe zurückzuführen.

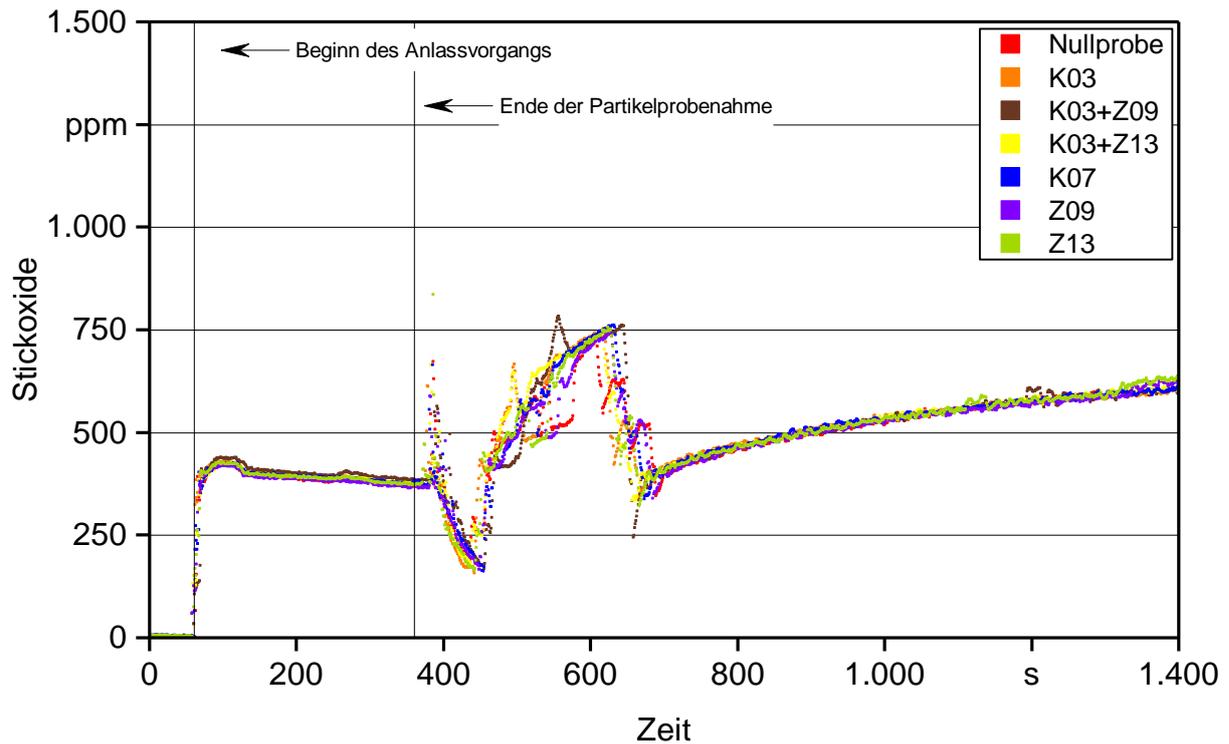


Abbildung 22: Verlauf der NO_x -Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

Die CO-Emissionen in den ersten 1.400 s des Startvorgangs zeigt Abbildung 23. Hier sind geringfügige Unterschiede nach dem Anlassvorgang bis zum Ende der Partikelprobenahme erkennbar. Hier sind die Emissionen wie erwartet am höchsten, da es sich bei Kohlenmonoxid um das Produkt einer unvollständigen Verbrennung handelt. Die Verbrennungsqualität ist im betriebswarmen Zustand und unter Volllast am besten, nach dem Start und im Leerlauf kann es vermehrt zu unvollständiger Verbrennung kommen.

Nach dem Ende der Partikelprobenahme wird der Motor auf Nenndrehzahl gebracht, hier ist ein massives Absinken der CO-Emissionen zu beobachten. Wie bei den NO_x -Emissionen sind bis zum Erreichen der Nenndrehzahl vereinzelte Schwankungen im Verlauf der Emissionen zu beobachten. Die festzustellenden Unterschiede sind jedoch auch bei CO wohl nicht auf die Additive zurückzuführen, zumal der weitere Verlauf ab ca. 700 s Messzeit bei allen Varianten gleich ist

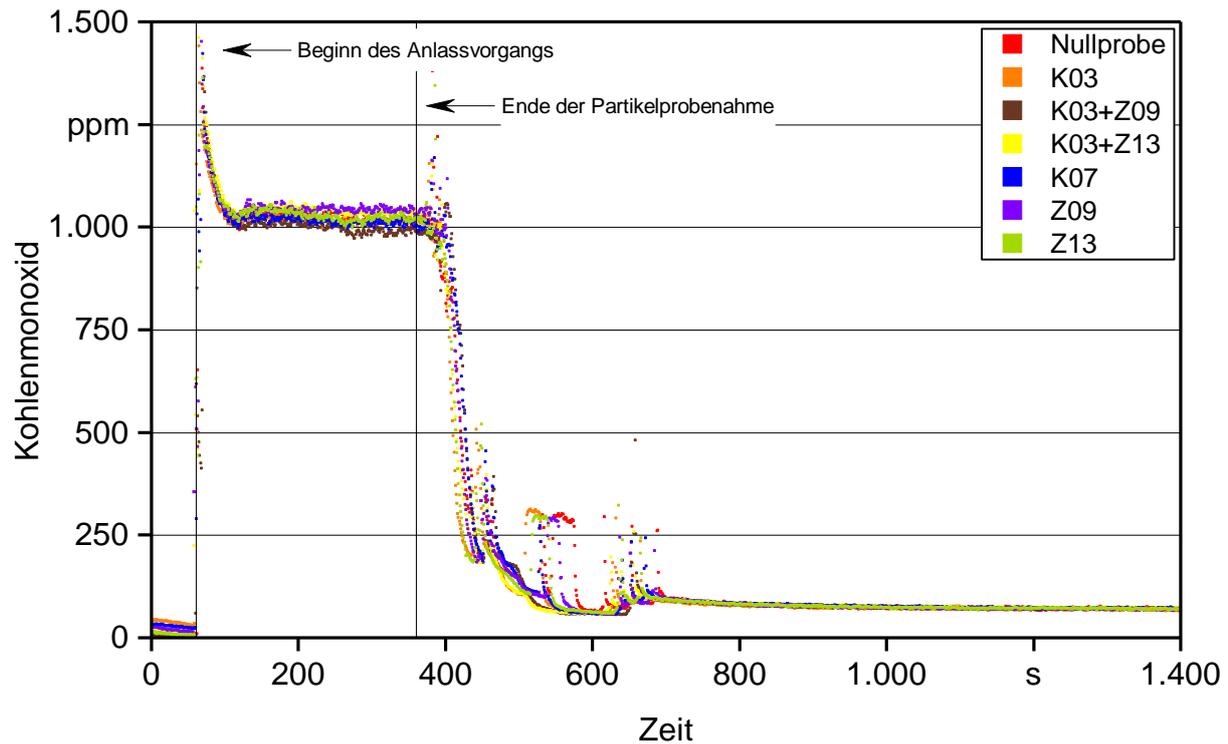


Abbildung 23: Verlauf der CO-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

Wie bei den Emissionsmessungen nach dem 8-Phasen-Zyklus besitzen Kohlenmonoxid CO und die unverbrannten Kohlenwasserstoffe HC auch beim Start des Traktors die gleiche Emissionscharakteristik, da beide Produkte unvollständiger Verbrennung sind. Dies kann auch der folgenden Abbildung 24 entnommen werden. Im Fall der HC-Emissionen scheinen die Unterschiede der Varianten im Bereich bis 360 s Messzeit größer zu sein. Dies ist jedoch auf die unterschiedliche Skalierung der Abbildung auf Grund eines insgesamt niedrigeren Emissionsniveaus im Vergleich zu Kohlenmonoxid zurückzuführen, welches um den Faktor 10 geringer ist.

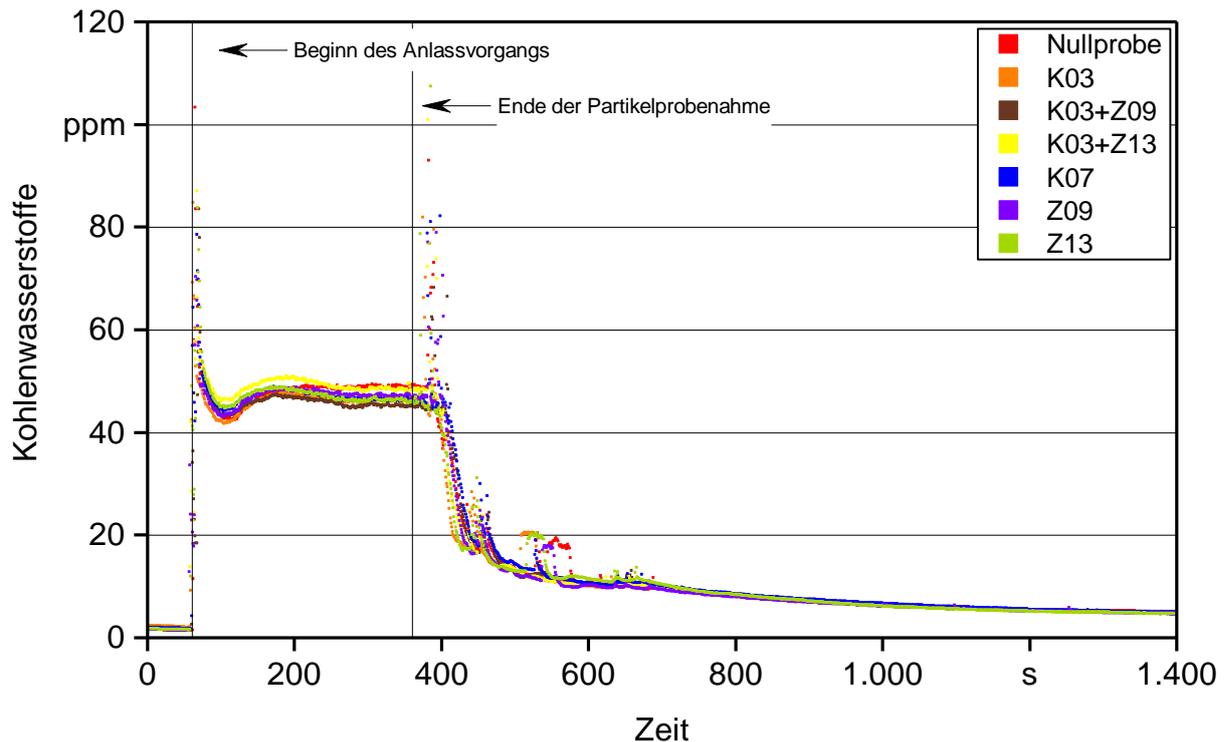


Abbildung 24: Verlauf der HC-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

5.1.3.2 Ergebnisse der Bestimmung der Partikelmasse

Neben der kontinuierlichen Messung der Emissionskomponenten wurden bei jedem Startvorgang zwei Filter beladen, wie in 4.7.5 bereits beschrieben. Die Mittelwerte aus je drei Filtern pro Variante sind mit der Spannweite der Einzelwerte in Abbildung 25 abgebildet. Die Ergebnisse der dem ersten Filter nachgeschalteten Kontrollfilter waren unauffällig, d. h. ein Durchbruch bzw. Versagen des ersten Filters war bei keiner Messung festzustellen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegen die Emissionen an Partikelmasse (PM) aller Varianten auf ähnlichem Niveau, was auch die statistische Auswertung bestätigt. Signifikante Unterschiede sind, bedingt durch die großen Spannweiten, nicht zu erkennen.

Im vorhergehenden Abschnitt wurde eine unterschiedlich schnelle Beladung der Filter als Grund für die unterschiedliche Druckabnahme im Verlauf der Messung vermutet. Diese Hypothese lässt sich mit den Ergebnissen der gravimetrischen Partikelmassebestimmung nicht belegen. Allerdings kann z. B. auch eine veränderte Größenverteilung der Partikel Ursache für den unterschiedlichen Druckverlust der beladenen Filter sein. Diese würde jedoch in der gravimetrischen Bestimmung der Partikelmasse auf dem Filter nicht erfasst.

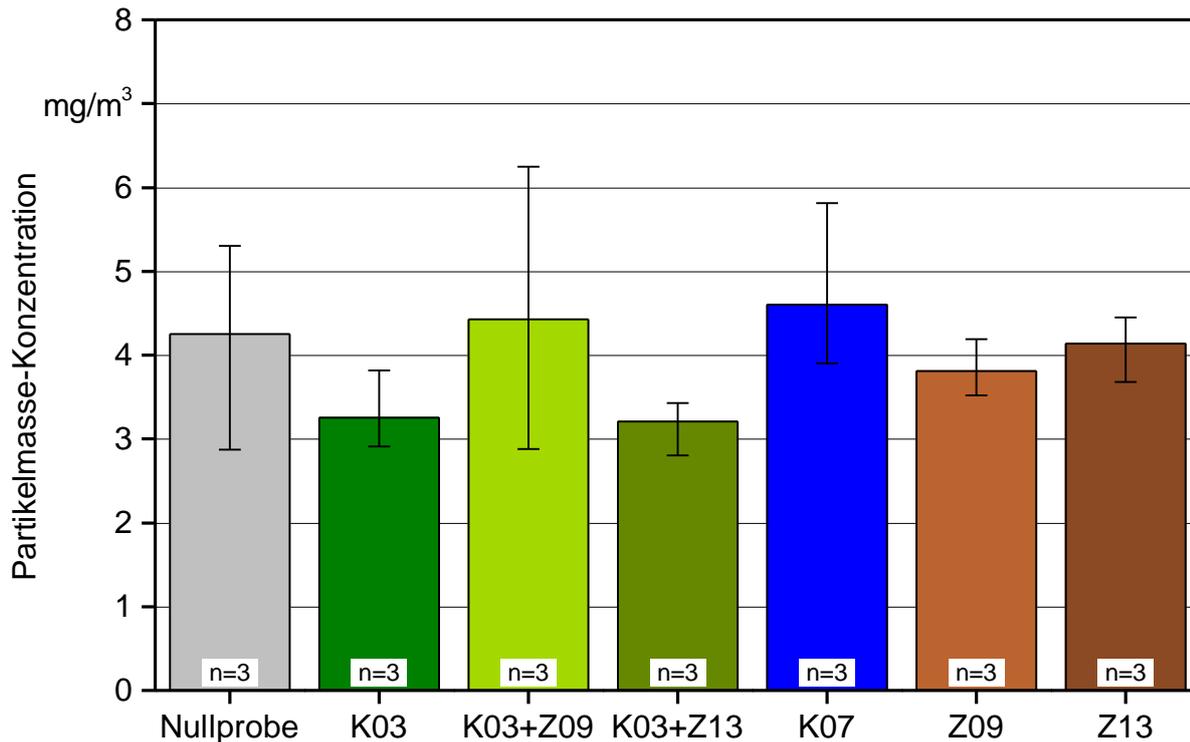


Abbildung 25: Partikelmasse-Emissionen der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen pro Variante, normiert auf das durch jeden Filter geförderte Abgasvolumen

5.1.3.3 Beurteilung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Startvorgang des Versuchstraktors

In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Ergebnisse sowohl der kontinuierlichen Untersuchungen des Startvorgangs als auch der Partikelprobenahme beim Startvorgang beschrieben. In den Ergebnissen wurde eine gute Übereinstimmung der Verläufe der Temperaturen am Versuchstraktor gefunden, was auf eine wiederholbare Versuchsdurchführung schließen lässt. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen zeigen weitgehend ähnliche Verläufe während des Traktorstarts, ein Einfluss der Additivzugabe ist nicht ersichtlich. Dies gilt auch für die Partikelprobenahme, auch hier sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

5.1.4 Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Neben den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten wurden auch die Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Abgas untersucht. Im Gegensatz zur Messung der gasförmigen Emissionen in den vorhergehenden Abschnitten, die mittels Gasanalytoren kontinuierlich ("on-line") durchgeführt wurde, wurden die PAK-Gehalte im Labor analysiert. Die Vorgehensweise bei der Auswertung, die bereits in Abschnitt 4.7.9.5 beschrieben wurde, wird am Beispiel Benzo[a]pyren näher erläutert.

In Abbildung 26 sind die Gehalte an Benzo[a]pyren während der Messung mit Rapsölkraftstoff ohne Additive dargestellt. Die mit Leerlauf 1, Leerlauf 2 und Leerlauf 3 bezeichneten Balken sind den drei Probenahmen (Kartuschen) im Leerlauf zugeordnet. Der dargestellte Wert jedes Balkens ist der Mittelwert aus einer Dreifachbestimmung der Kartusche mittels HPLC, die Spannweite wird durch die Fehlerbalken verdeutlicht. Die Werte von zwei Probenahmen bei Volllast (Volllast 1, Volllast 2) sowie der Wert der Blindprobe liegen unterhalb der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens, in der Grafik durch den roten Balken dargestellt. Im weiteren Verlauf wurden bei der Berechnung der Mittelwerte Analysewerte unterhalb der Nachweisgrenze nicht als Null, sondern mit dem Wert der Nachweisgrenze einbezogen. Durch diese Vorgehensweise wird eine konservative Betrachtung der Emissionen ermöglicht, ohne die Gefahr der Unterschätzung der PAK-Gehalte.

Wie der Darstellung zu entnehmen ist, existiert ein deutlicher Unterschied zwischen den Messungen bei Volllast und im Leerlauf. Die Werte der drei Leerlauf-Probenahmen liegen alle in der gleichen Größenordnung, auch die drei Probenahmen der Volllast-Messungen liegen auf ähnlichem Niveau nahe der Nachweisgrenze. Dies belegt die gute Wiederholbarkeit der Probenahme, jedoch auch die Notwendigkeit der Dreifachbestimmung per HPLC.

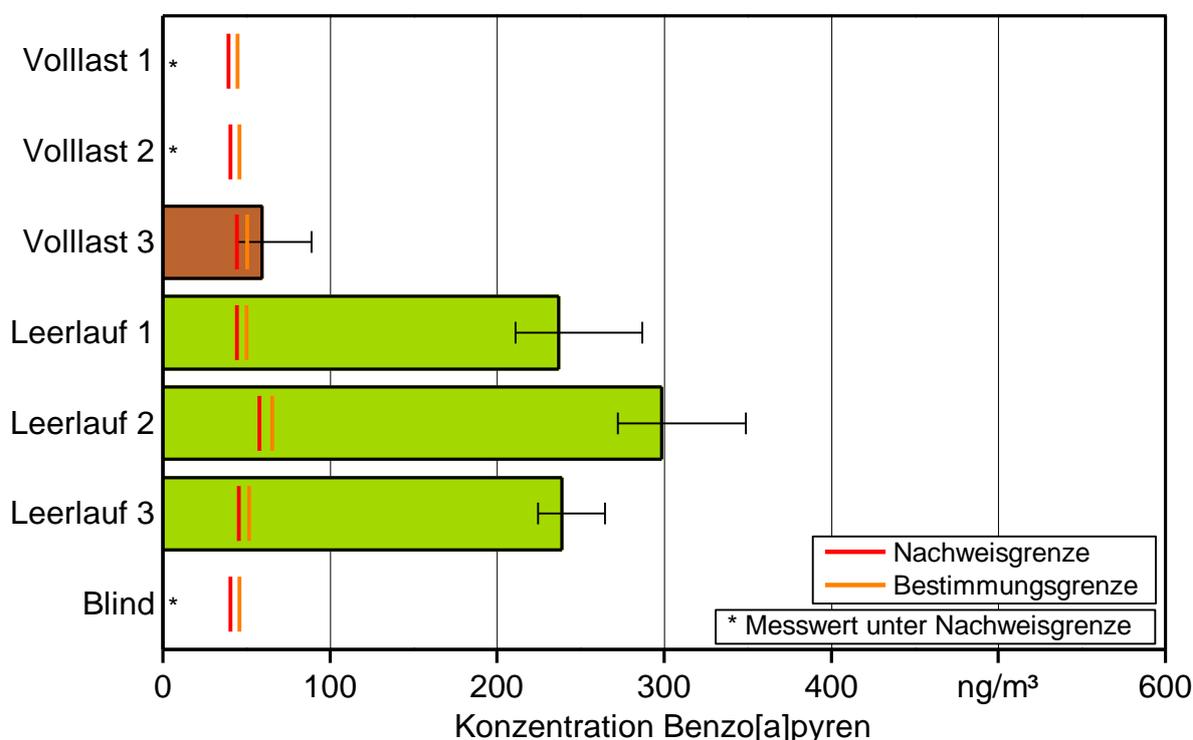


Abbildung 26: Mittelwert und Spannweite der drei HPLC-Bestimmungen der Benzo[a]pyren-Konzentration beim Betrieb des Versuchstraktors mit Rapsölkraftstoff ohne Additive, dargestellt für die drei Probenahmen im Leerlauf, in Volllast und für die Blindprobe, sowie die auf den Volumenstrom normierten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Aus den Mittelwerten der drei Probenahmen wird nach Kontrolle auf etwaige Ausreißer jeweils ein Mittelwert gebildet, anhand dessen die Emissionen eines bestimmten PAK bei verschiedenen Versuchskraftstoffen verglichen werden können. Abbildung 27 zeigt die gemittelten Konzentrationen an Benzo[a]pyren während der Messung im Leerlauf bzw. unter Volllast für Rapsölkraftstoff ohne Additive sowie die Spannweite der Probenahmemittelwerte. Die Konzentration der Blindprobe liegt unter der Nachweisgrenze und wird daher wie oben beschrieben als Wert der Nachweisgrenze dargestellt. Auch in dieser Darstellung ist der deutliche Unterschied zwischen Leerlauf- und Volllastbetrieb sichtbar.

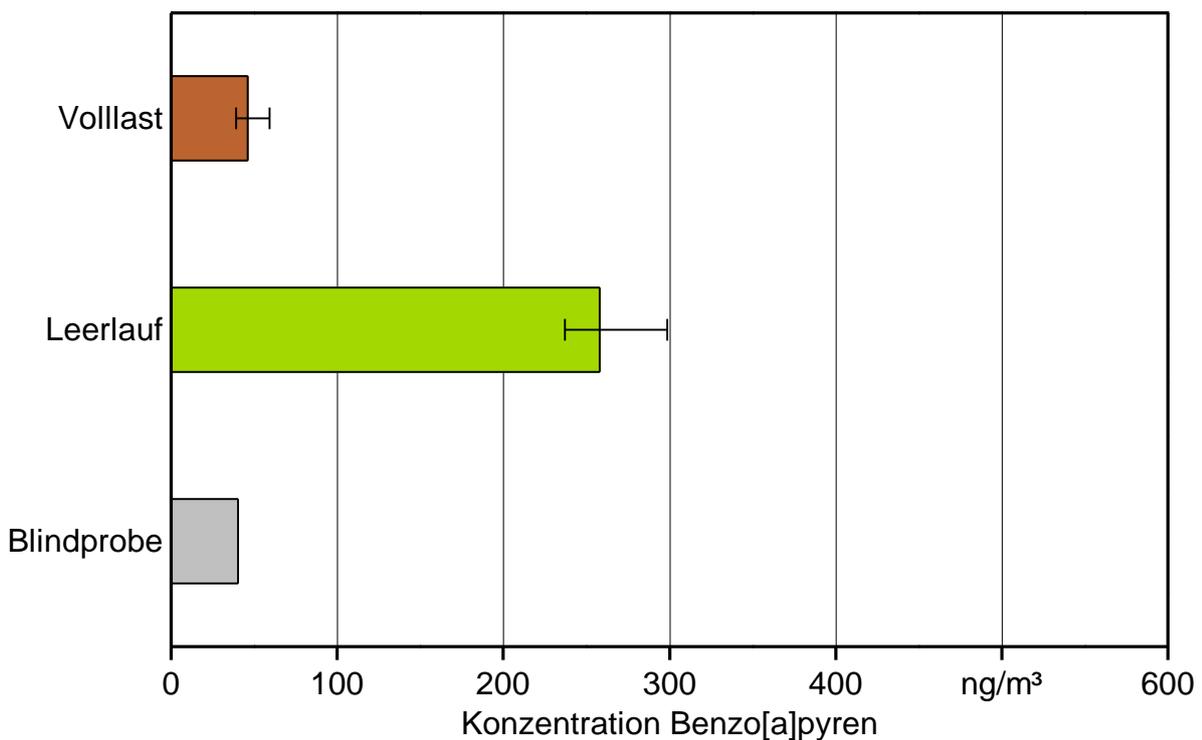


Abbildung 27: Mittelwert und Spannweite der Benzo-[a]-pyren-Konzentration der jeweils drei Probenahmen während der Messungen bei Leerlauf respektive Volllast mit Rapsölkraftstoff ohne Additive sowie der Blindprobe

5.1.4.1 Vergleich der PAK-Konzentrationen der untersuchten Schadstoffe

Um die im Folgenden dargestellten Ergebnisse der einzelnen PAK besser einordnen zu können, zeigt Abbildung 28 eine Gegenüberstellung der Konzentrationen der einzelnen Schadstoffe am Beispiel der Nullprobe. In der Grafik wird auf die Darstellung der Naphthalin-Konzentration verzichtet, da diese zum einen ein deutlich höheres Niveau aufweist. Zum anderen ist diese Konzentration wie in der Methodik beschrieben mit einer höheren Ungenauigkeit behaftet.

Informationen zur Einstufung einzelner Schadstoffe nach Gesundheitsgefährdung sind im Stand des Wissens auf Seite 25 angegeben.

In den Analysen wurden stark unterschiedliche Konzentrationen der einzelnen Komponenten ermittelt, die von ca. 30 ng/m³ bis über 4.500 ng/m³ reichen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegen die Konzentrationen der meisten Schadstoffe bei der Nullprobe im Bereich unter 2.000 ng/m³. Zudem sind z. T. deutliche Unterschiede zwischen Leerlauf und Volllastwerten zu beobachten.

Bei der Betrachtung der Einzelkomponenten wird zur Verbesserung der Übersichtlichkeit eine der jeweiligen Konzentration angepasste Achsenskalierung verwendet.

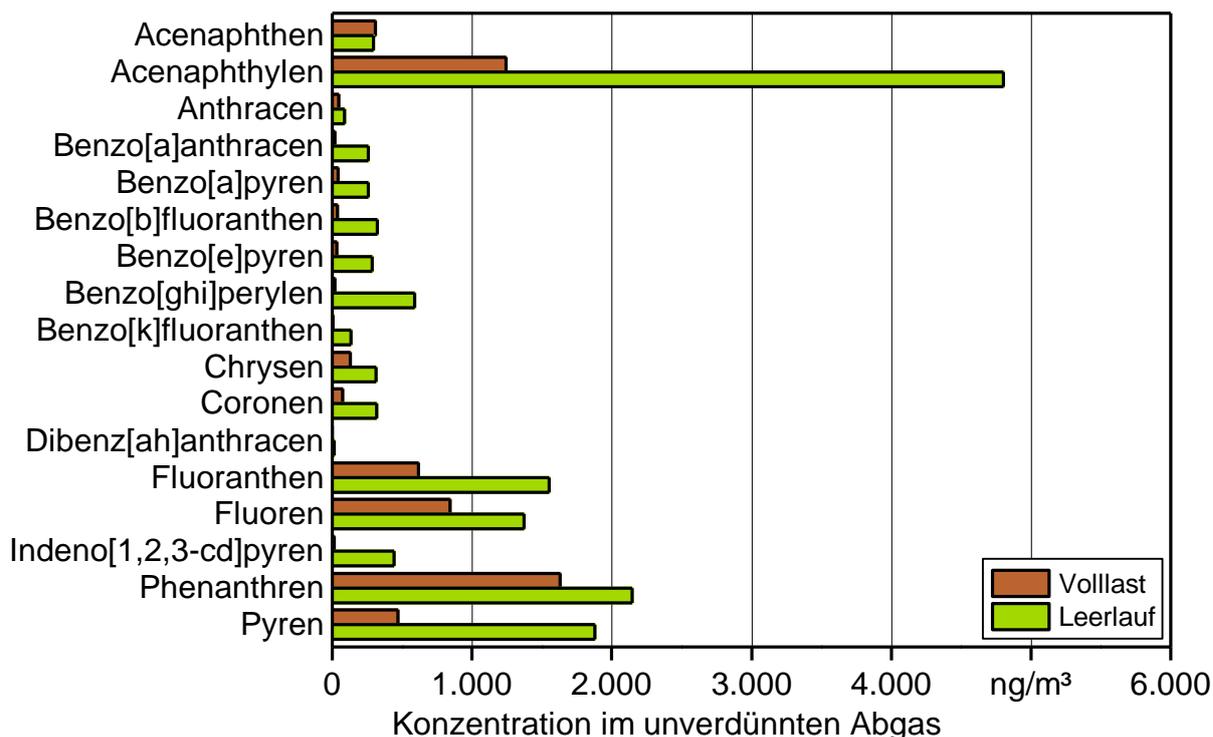


Abbildung 28: Vergleich der Konzentrationsniveaus der analysierten PAK (ohne Naphthalin) am Beispiel der Nullprobe, jeweils dargestellt für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast

5.1.4.2 Vergleich der PAK-Konzentration nach untersuchtem Versuchskraftstoff

In den Abbildungen 29 bis 46 sind die Konzentrationen der untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in alphabetischer Reihenfolge von Acenaphthen bis Pyren dargestellt. Aufgetragen sind jeweils Mittelwert und Spannweite der je drei Probenahmen für Leerlauf und Volllast für die untersuchten Versuchskraftstoffe (Referenzdiesel, Nullprobe, K03, K07, Z09, Z13 sowie die Additivkombinationen K03+Z09 und K03+Z13). Wie in der Methodik beschrieben, wies eine Probenahmekartusche der Variante Z09 in Volllast einen Transportschaden auf. Daher basieren die Werte für diese Variante auf nur zwei Probenahmen.

Acenaphthen

Abbildung 29 zeigt die Konzentration an Acenaphthen im Abgas. Auf Grund der starken Schwankungen der Messwerte kann keine klare Unterscheidung zwischen Leerlauf- und Volllastbetrieb getroffen werden. Einzig bei Dieselkraftstoff scheinen die Emissionen an Acenaphthen im Volllastbetrieb höher zu sein als im Leerlauf, hier ist jedoch auch eine große Spannweite der Werte zu erkennen.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Laut statistischer Auswertung gibt es für keinen Kraftstoff einen Unterschied zwischen den Emissionen in Leerlauf und Volllast.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten nachweisbar.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Bedingt durch die hohen Schwankungen der Messwerte (ca. 250 ng/m³ bis 650 ng/m³) bei Dieselkraftstoff ergibt die statistische Auswertung keine signifikanten Unterschiede zwischen Diesel- und Rapsölkraftstoffvarianten.

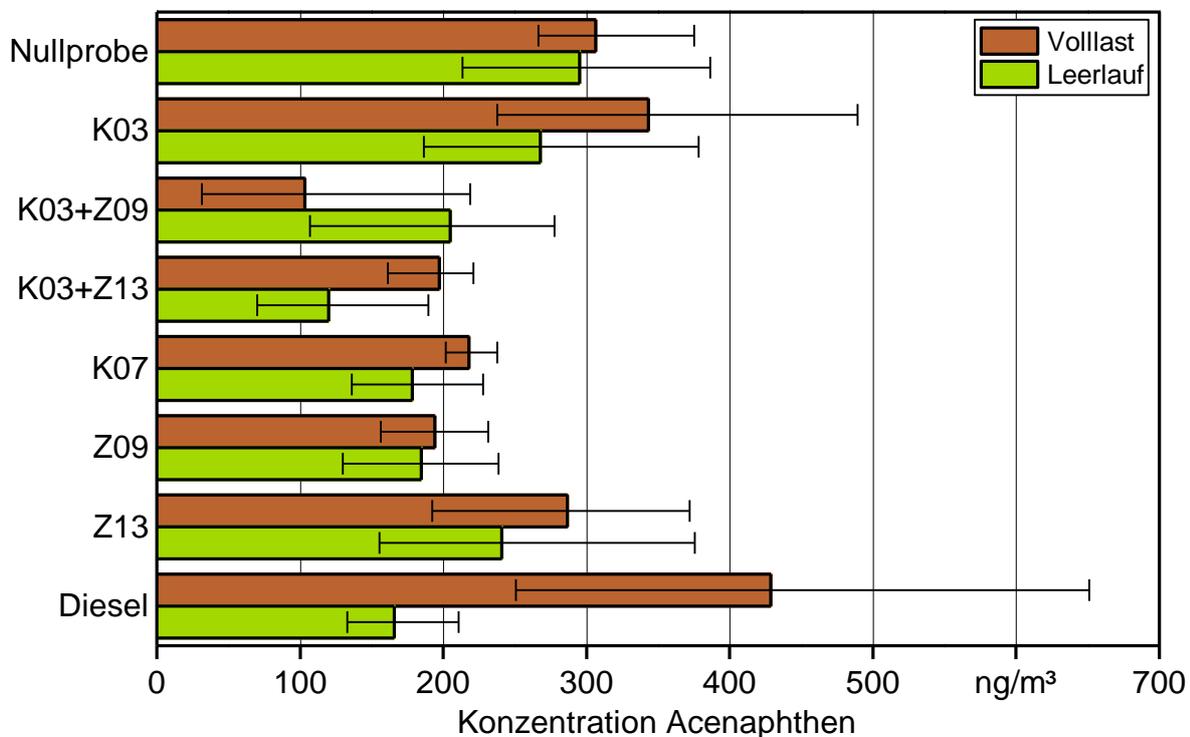


Abbildung 29: Acenaphthen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Acenaphthylen

Bei der Beurteilung der Acenaphthylen-Emissionen fällt der große Unterschied zwischen den Emissionen der rapsölbasierten Versuchskraftstoffe und der Dieselvariante im Leerlauf auf. Bei Diesel sind die Emissionen im Leerlauf geringer als unter Volllast, zudem sind erheblich geringere Emissionen als bei den Rapsölkraftstoffen im Leerlauf zu verzeichnen. Die Emissionen im Volllastbetrieb sind hingegen bei Diesel und den Rapsölkraftstoffen von ähnlicher Größenordnung.

Auffällig sind die hohen Spannweiten der Messwerte bei den Leerlaufemissionen der Versuchskraftstoffe K03, K03+Z09 sowie Z13, die z. T. um 100% schwanken.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Ein Unterschied zwischen Leerlauf und Volllast ist für alle Varianten außer K03 und Z13 statistisch zu belegen.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht festzustellen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Die Messwerte der Volllastmessungen unterscheiden sich hingegen nicht statistisch signifikant voneinander. Im Leerlauf sind die Acenaphthylen-Emissionen von Diesel signifikant geringer als bei K03, K03+Z13, K07, Z09 und der Nullprobe.

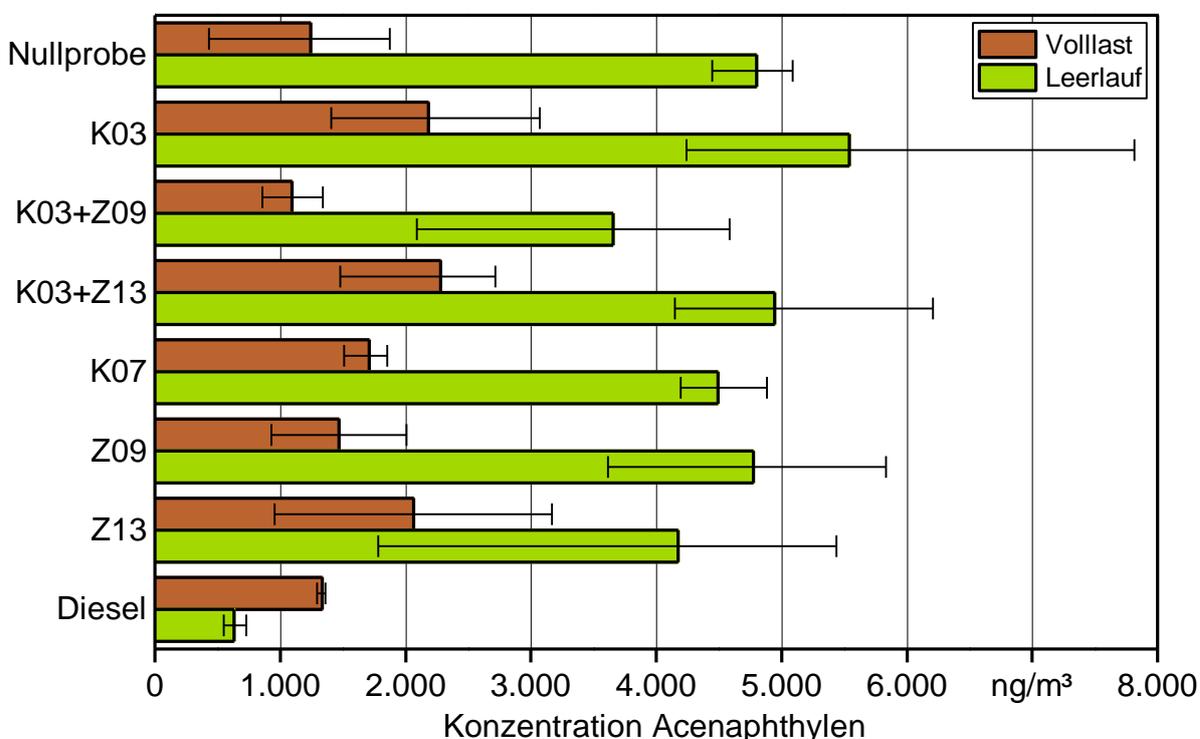


Abbildung 30: Acenaphthylen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Anthracen

Auch bei den Emissionen von Anthracen zeigt sich ein gegensätzlicher Einfluss der Last bei Diesel und den Rapsölkraftstoffen, wie in Abbildung 31 ersichtlich. Die Emissionen der beiden Lastpunkte liegen bei Rapsöl auf ähnlichem Niveau, auch die Leerlauf-Emissionen bei Diesel befinden sich in diesem Bereich. Allerdings sind die Volllast-Emissionen bei Diesel um den Faktor 4 bis 5 höher als im Leerlauf ($>200 \text{ ng/m}^3$). Einzig für Z13 im Leerlauf wurde bei einer Probenahme ein Wert dieser Größenordnung gemessen.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Ein Unterschied zwischen Leerlauf und Volllast ist nur für Diesel und die Nullprobe statistisch zu belegen.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten festzustellen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselmotorkraftstoff:

Die Anthracen-Emission im Dieselmotorkraftstoffbetrieb ist bei Volllast signifikant höher als bei Rapsölkraftstoffen, im Leerlauf besteht hingegen kein signifikanter Unterschied zwischen Diesel und den Rapsölkraftstoffvarianten.

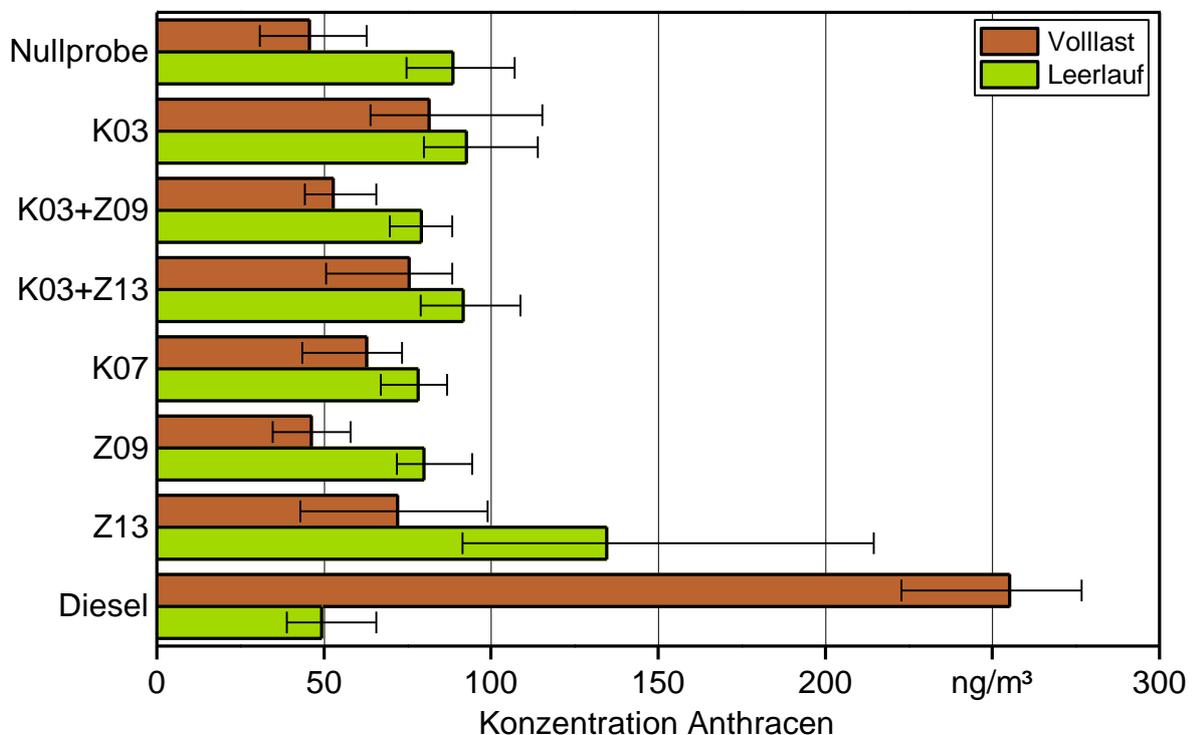


Abbildung 31: Anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[a]anthracen

Abbildung 32 zeigt die Konzentrationen an Benzo[a]anthracen für die Versuchskraftstoffe. Hier fällt auf, dass die Leerlaufemissionen der Rapsölkraftstoffvarianten um ein Vielfaches höher sind als die Emissionen unter Volllast. Wiederum zeigt Dieselkraftstoff ein gegensätzliches Verhalten. Die Emissionen von Diesel in beiden Betriebspunkten sowie beim Betrieb mit einem der rapsölbasierten Versuchskraftstoffe unter Volllast liegen auf ähnlichem Niveau, einzig Volllast bei K03 weist einen höheren Wert auf. Die Leerlaufemissionen der additivierten Kraftstoffe und der Nullprobe liegen um den Faktor 4 bis 10 höher.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Der deutlich zu erkennende Unterschied zwischen Leerlauf- und Volllast-Messungen ist laut statistischer Auswertung für alle Versuchskraftstoffe außer Diesel signifikant.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

In beiden Betriebspunkten ist kein signifikanter Unterschied der rapsölbasierten Kraftstoffe untereinander nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Im Leerlauf sind die Emissionen bei Diesel signifikant geringer als bei den Rapsölkraftstoffen. Unter Volllast sind die Emissionen bei Diesel signifikant höher als bei K03+Z09 und K07, laut Tukey-Test auch signifikant höher als bei K03+Z13 und der Nullprobe.

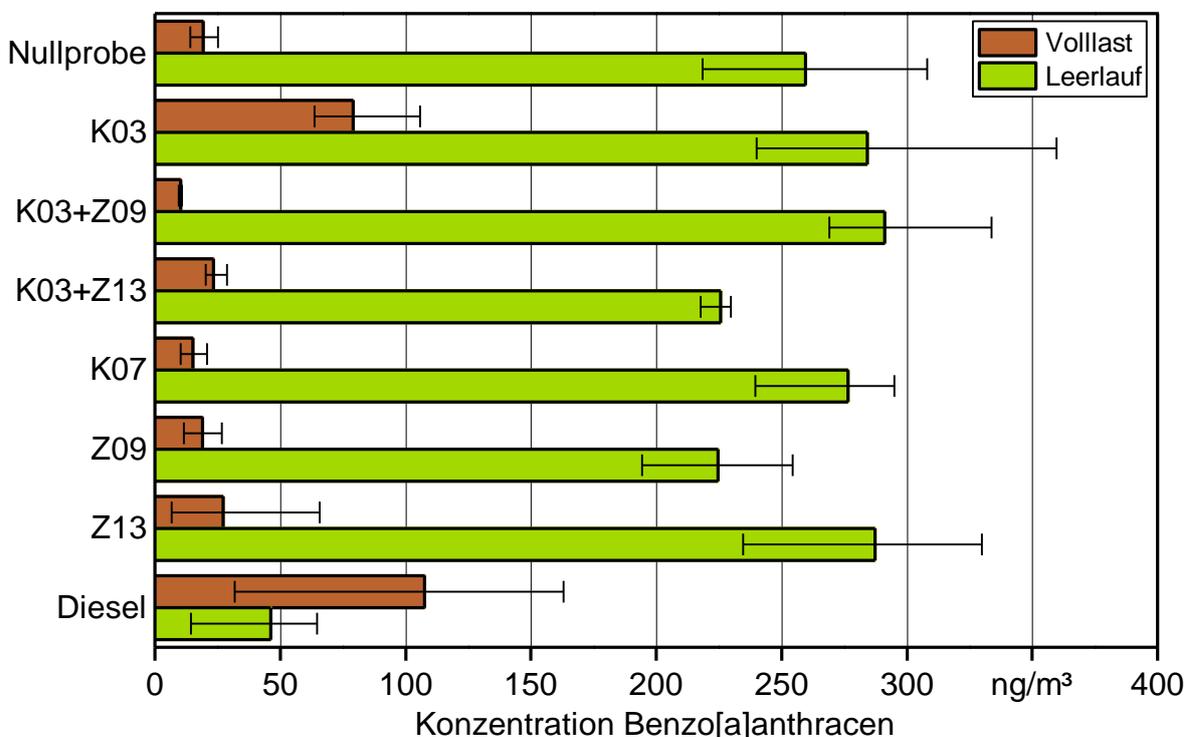


Abbildung 32: Benzo[a]anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[a]pyren

Auch bei Benzo[a]pyren ist das unterschiedliche Last-Emissions-Verhalten von Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmotorkraftstoff zu beobachten (Abbildung 33). Die Emissionen sind bei allen Rapsölvarianten unter Volllast geringer als im Leerlauf, die absolute Konzentration liegt auf ähnlichem Niveau wie die Leerlauf-Emission bei Dieselmotorkraftstoff. Unter Volllast zeigt Dieselmotorkraftstoff eine höhere Benzo[a]pyren-Emission, diese liegt mit einem Wert von ca. 140 ng/m³ unter den Leerlauf-Emissionen der Rapsölvarianten.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Zwischen den beiden Betriebspunkten gibt es bei allen Versuchskraftstoffen signifikante Unterschiede.

Vergleich der Additiv-Rapsölmotorkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölvarianten sind nicht nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselmotorkraftstoff:

Die Emissionen von Diesel unterscheiden sich im selben Betriebspunkt statistisch signifikant von allen anderen Versuchskraftstoffen. Im Leerlauf sind die Emissionen bei Diesel geringer, unter Volllast signifikant höher als bei den Rapsölmotorkraftstoffen.

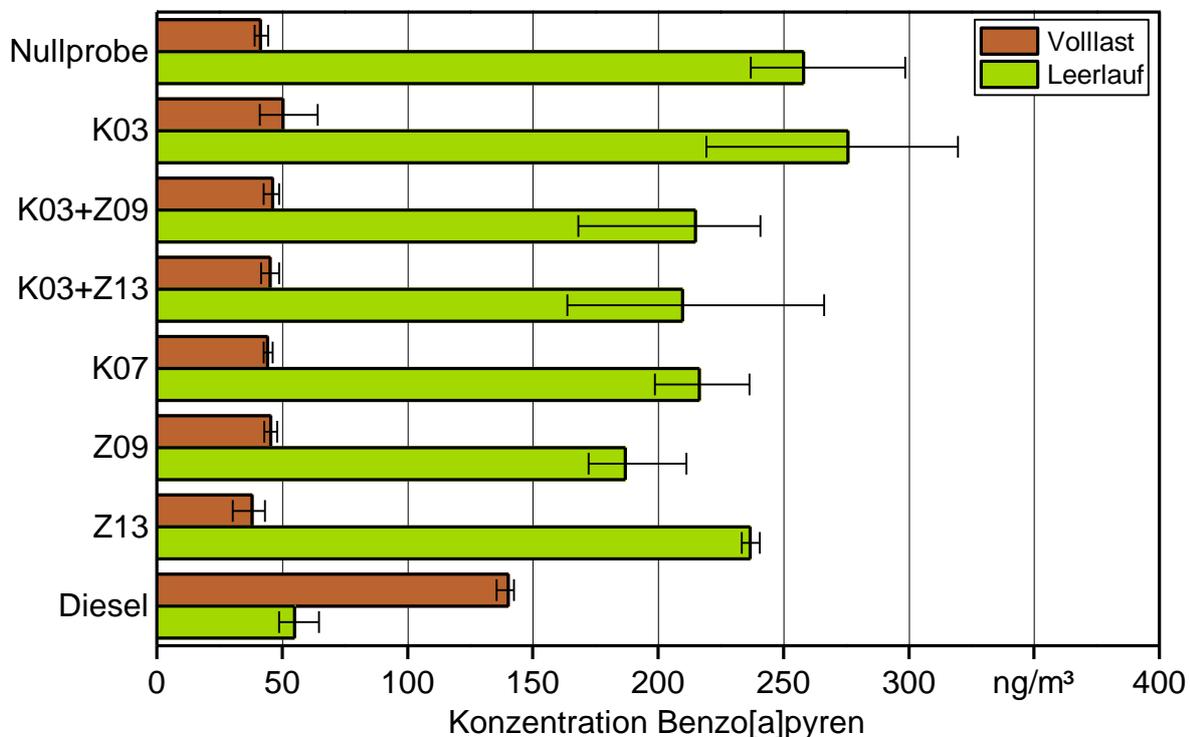


Abbildung 33: Benzo[a]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[b]fluoranthen

Wie bei Benzo[a]anthracen und Benzo[a]pyren sind auch bei Benzo[b]fluoranthen die Emissionen der Rapsölvarianten im Leerlauf am höchsten, wohingegen die Emissionen unter Volllast mit den Leerlauf-Emissionen von Diesel auf ähnlichem Niveau liegen. Wiederum sind die Emissionen bei Diesel im Volllastbetrieb höher als im Leerlauf.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Zwischen den beiden Betriebspunkten gibt es bei allen Versuchskraftstoffen signifikante Unterschiede.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölvarianten sind nicht nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieseldieselkraftstoff:

Die Emissionen von Diesel unterscheiden sich im selben Betriebspunkt statistisch signifikant von allen anderen Versuchskraftstoffen. Im Leerlauf sind die Emissionen bei Diesel geringer, unter Volllast signifikant höher als bei den Rapsölkraftstoffen.

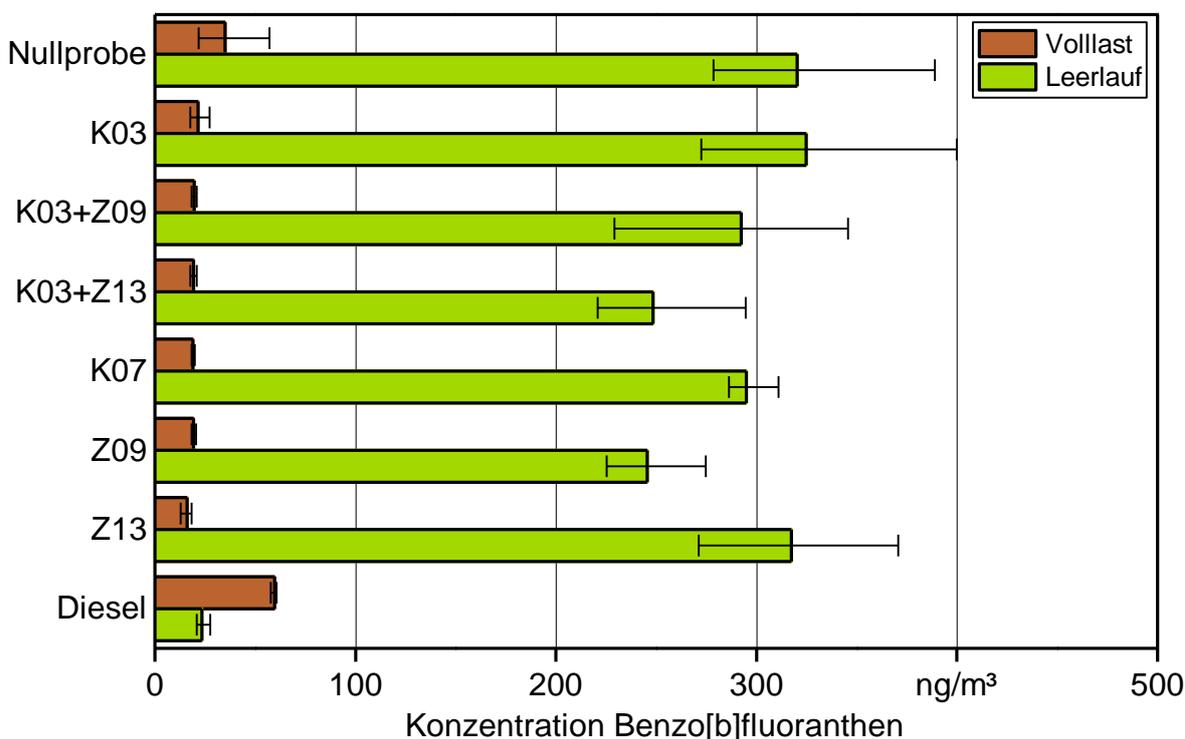


Abbildung 34: Benzo[b]fluoranthene-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[e]pyren

Auch im Fall von Benzo[e]pyren sind die Emissionen im Leerlauf bei den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen absolut am höchsten, wie bei den zuletzt beschriebenen PAK sind auch hier die Volllast-Emissionen bei Rapsölkraftstoff mit den Leerlauf-Emissionen bei Diesel auf ähnlichem Niveau. Die Volllast-Emissionen bei Diesel sind um den Faktor 2 höher als im Leerlauf.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Zwischen den beiden Betriebspunkten gibt es bei allen Versuchskraftstoffen außer K03+Z09 und K03+Z13 signifikante Unterschiede. Die fehlende Signifikanz der beiden Varianten ist auf die unterschiedliche Varianz der Messungen zurückzuführen.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölvarianten sind in beiden Betriebspunkten nicht zu belegen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Die Emissionen unter Volllast sind bei Diesel statistisch signifikant höher als bei allen anderen Versuchskraftstoffen. Im Leerlauf emittiert Diesel signifikant geringer als K07, Z13 und die Nullprobe, der Tukey-Test ergibt zusätzlich signifikante Unterschiede zu K03 und K03+Z13. Diese wird ist vermutlich durch die ungleichen Varianzen verursacht

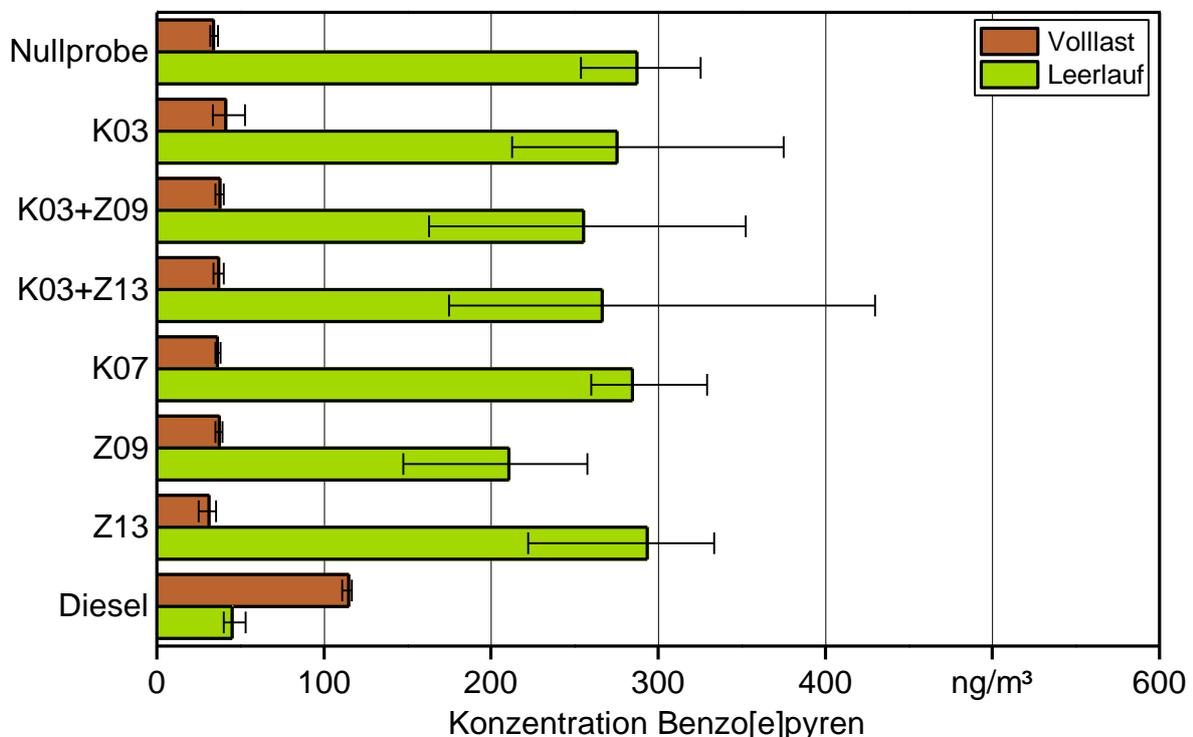


Abbildung 35: Benzo[e]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[ghi]perylen

Die Emissionen an Benzo[ghi]perylen sind bei den Rapsölkraftstoffvarianten im Leerlauf um ca. den Faktor 20 höher als die Emissionen unter Volllast, die auf dem Niveau der Diesel-Emissionen (Leerlauf) liegen. Wiederum sind die Emissionen bei Diesel im Leerlauf geringer als unter Volllast, wie der nachfolgenden Abbildung 36 entnommen werden kann.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Zwischen den beiden Betriebspunkten gibt es bei allen Versuchskraftstoffen signifikante Unterschiede.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölvarianten sind nicht nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Die Emissionen von Diesel unterscheiden sich im selben Betriebspunkt statistisch signifikant von allen anderen Versuchskraftstoffen. Im Leerlauf sind die Diesel-Emissionen signifikant geringer, unter Volllast signifikant höher als bei den Rapsölvarianten.

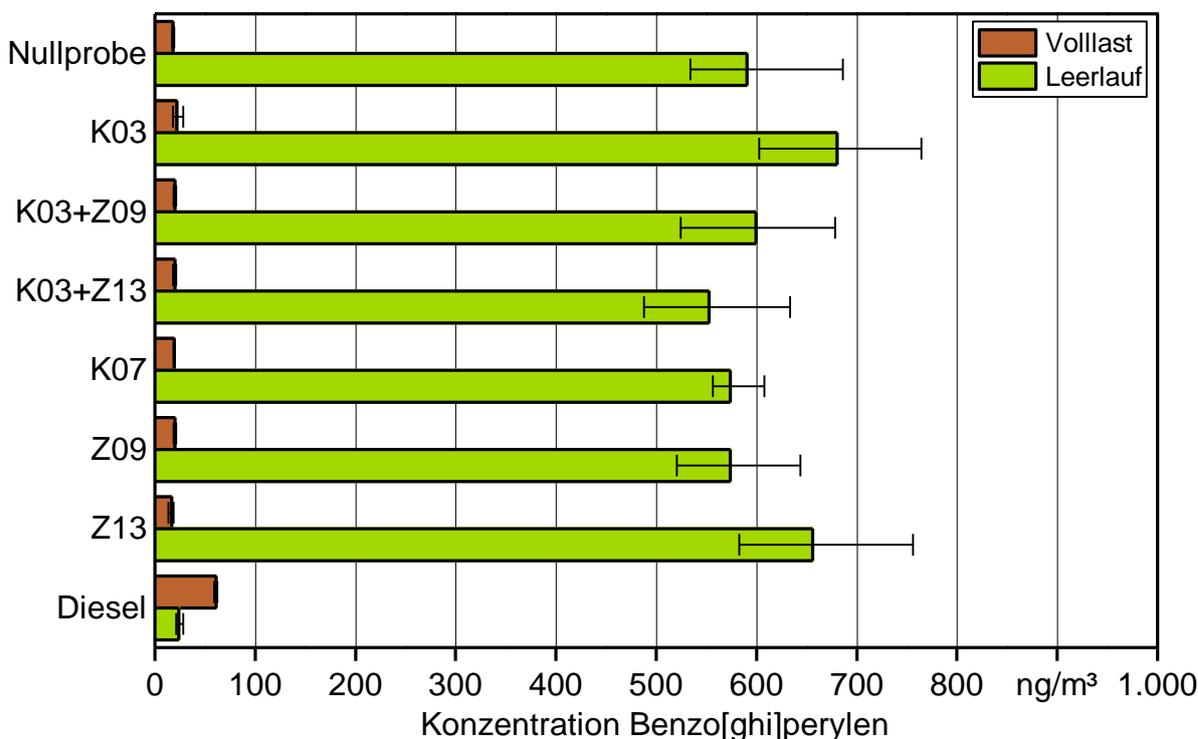


Abbildung 36: Benzo[ghi]perylen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Benzo[k]fluoranthen

Das Emissionsverhalten bei Benzo[k]fluoranthen, dargestellt in Abbildung 37, gleicht dem Verhalten bei Benzo[ah]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[e]pyren und Benzo[ghi]perylen. Bei den Varianten mit Rapsöl übersteigen die Emissionen im Leerlauf diejenigen unter Volllast deutlich (ca. Faktor 20 und höher), während Diesel ein entgegengesetztes Verhalten zeigt. Die Emissionen der Rapsölvarianten unter Volllast und von Diesel im Leerlauf liegen auf ähnlichem Niveau.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Die Werte für Leerlauf und Volllast bei Diesel unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, während bei den anderen Varianten ein signifikanter Unterschied besteht.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten festzustellen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselmotorkraftstoff:

Im Leerlauf sind die Emissionen mit Diesel signifikant geringer als bei Rapsölvarianten. Durch die ungleichen Varianzen sind unter Volllast keine signifikanten Unterschiede zwischen Diesel und den Rapsölkraftstoffvarianten statistisch zu belegen.

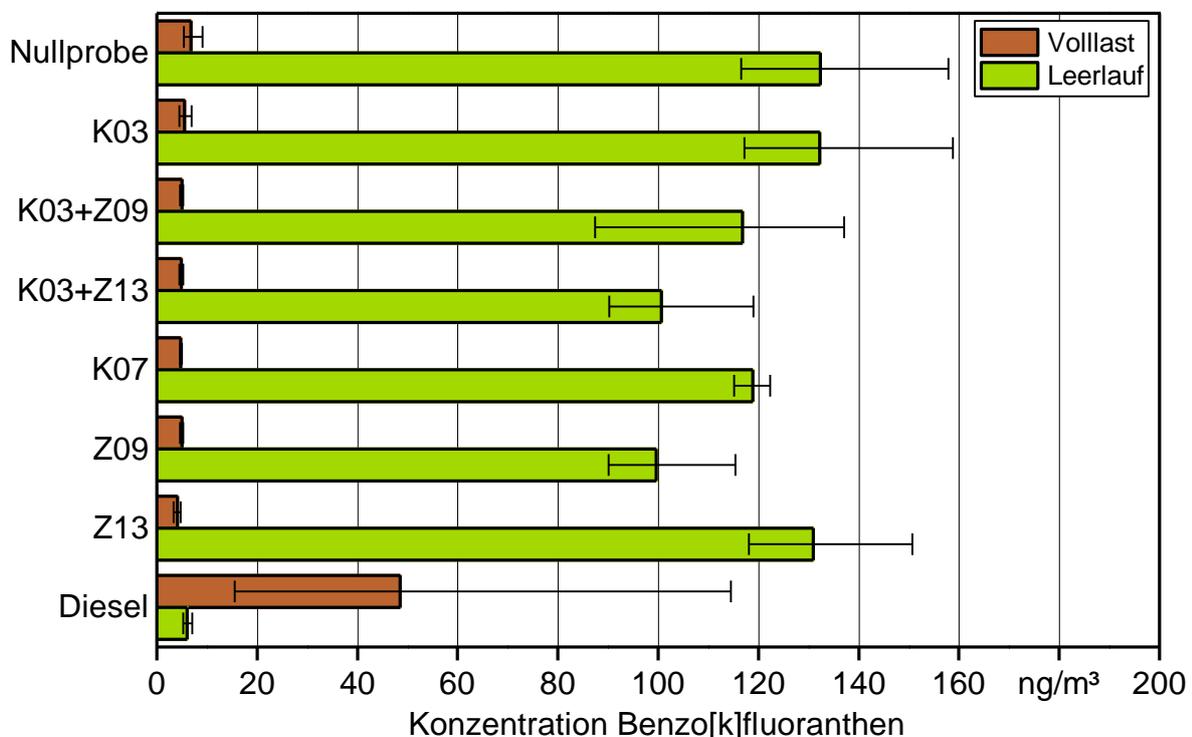


Abbildung 37: Benzo[k]fluoranthene-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Chrysen

Bei der Untersuchung der Chrysen-Emissionen der Versuchskraftstoffe zeigen sich für Dieselkraftstoff, wie in Abbildung 38 zu erkennen ist, im Leerlauf um den Faktor 10 geringere Emissionen als bei den Rapsölkraftstoffvarianten. Die Emissionen im Volllastbetrieb liegen hingegen in einer ähnlichen Größenordnung wie bei den Rapsölvarianten, sieht man von K03 und der Nullprobe ab. Bei den Volllastmessungen dieser beiden Varianten treten hohe Spannweiten auf. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Bei allen Varianten außer der Nullprobe und K03 unterscheiden sich die Emissionen in Leerlauf und Volllast statistisch signifikant voneinander. Bei der Nullprobe und K03 liegt die fehlende Signifikanz in den unterschiedlichen Varianzen begründet.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Signifikante Unterschiede zwischen den Rapsölvarianten sind statistisch nicht zu belegen, auch auf Grund der ungleichen Varianzen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Im Leerlauf sind die Chrysen-Emissionen bei Diesel signifikant geringer als bei den Rapsölvarianten. Die Emissionen aller Versuchskraftstoffe unter Volllast unterscheiden sich hingegen laut statistischer Auswertung nicht signifikant voneinander, was in den unterschiedlichen Varianzen begründet liegt.

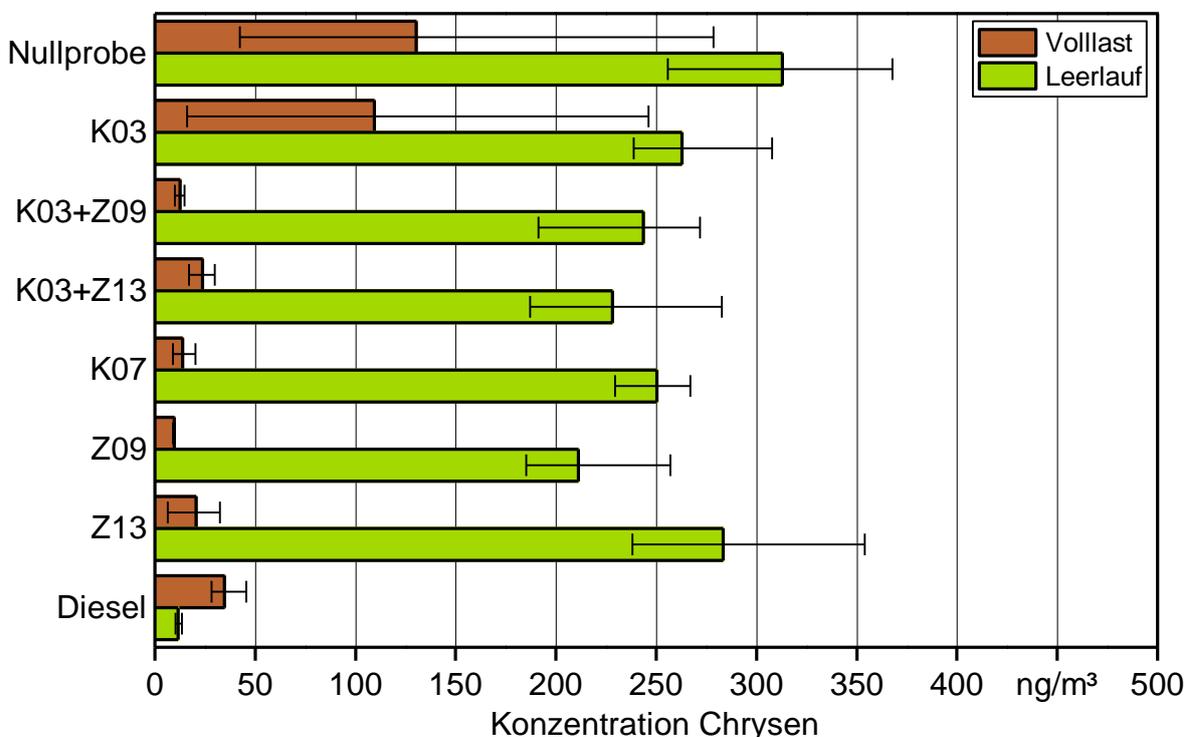


Abbildung 38: Chrysen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Coronen

Auch bei Coronen zeigen Diesel und die Rapsölvarianten eine entgegengesetzte Emissionscharakteristik. Wie bei den bereits dargelegten Benzo-PAK (Abbildung 32 ff.) sind bei den Rapsölvarianten die Leerlaufemissionen höher als unter Volllast, Diesel verhält sich umgekehrt. Die Emissionen liegen dabei auf jeweils ähnlichem Niveau.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Zwischen Leerlauf und Volllast besteht bei allen Varianten ein signifikanter Unterschied.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Die Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht statistisch signifikant.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselmotorkraftstoff:

Die statistische Auswertung zeigt ein von den Rapsölkraftstoffvarianten abweichendes Verhalten von Diesel, wenn man die Leerlaufemissionen oder die Volllastemissionen jeweils untereinander vergleicht. So emittiert der Versuchstraktor im Volllastbetrieb mit Diesel signifikant mehr als die bei den Rapsölkraftstoffen, während die Emissionen im Leerlauf signifikant unter den Emissionen der Rapsölvarianten liegen. Vergleicht man die Leerlaufemissionen von Diesel mit den Volllastemissionen der Rapsölvarianten, oder umgekehrt, so ergibt sich kein signifikanter Unterschied.

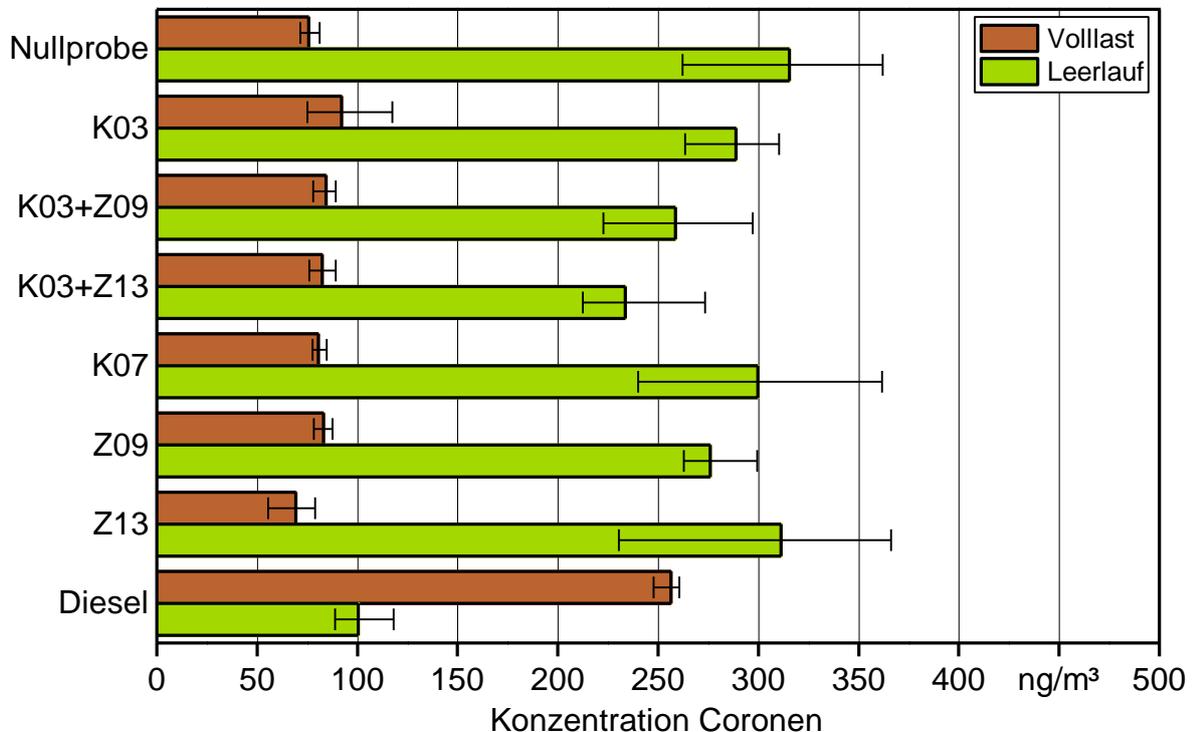


Abbildung 39: Coronen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Dibenz[ah]anthracen

Abbildung 40 stellt die Emissionen von Dibenz[ah]anthracen für die untersuchten Versuchskraftstoffe grafisch dar. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Volllast- und Leerlaufbetrieb bei den Rapsölkraftstoff-Varianten. Bei Dieselkraftstoff ist der Unterschied geringer, zudem ist hier die Emission im Leerlauf geringer als unter Volllast und liegt auf ähnlichem Niveau zur Volllast-Emission der rapsölbasierten Versuchskraftstoffe.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Die statistische Auswertung weist einen signifikanten Unterschied zwischen den Leerlauf- und Volllast-Emissionen bei allen Versuchskraftstoffen mit Ausnahme von K03+Z09 und Z13 nach, da diese unterschiedliche Varianzen aufweisen.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Die Emissionen der Nullprobe im Volllastbetrieb unterscheiden sich signifikant von allen anderen Rapsölkraftstoffvarianten. Im Leerlauf sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Im Volllastbetrieb sind die Emissionen bei Diesel signifikant höher als bei allen anderen Versuchskraftstoffen. Im Leerlauf ergibt sich bei Diesel eine Signifikanz der Abweichungen von allen Versuchskraftstoffen außer Z13 und der Nullprobe, bedingt durch die unterschiedlichen Varianzen.

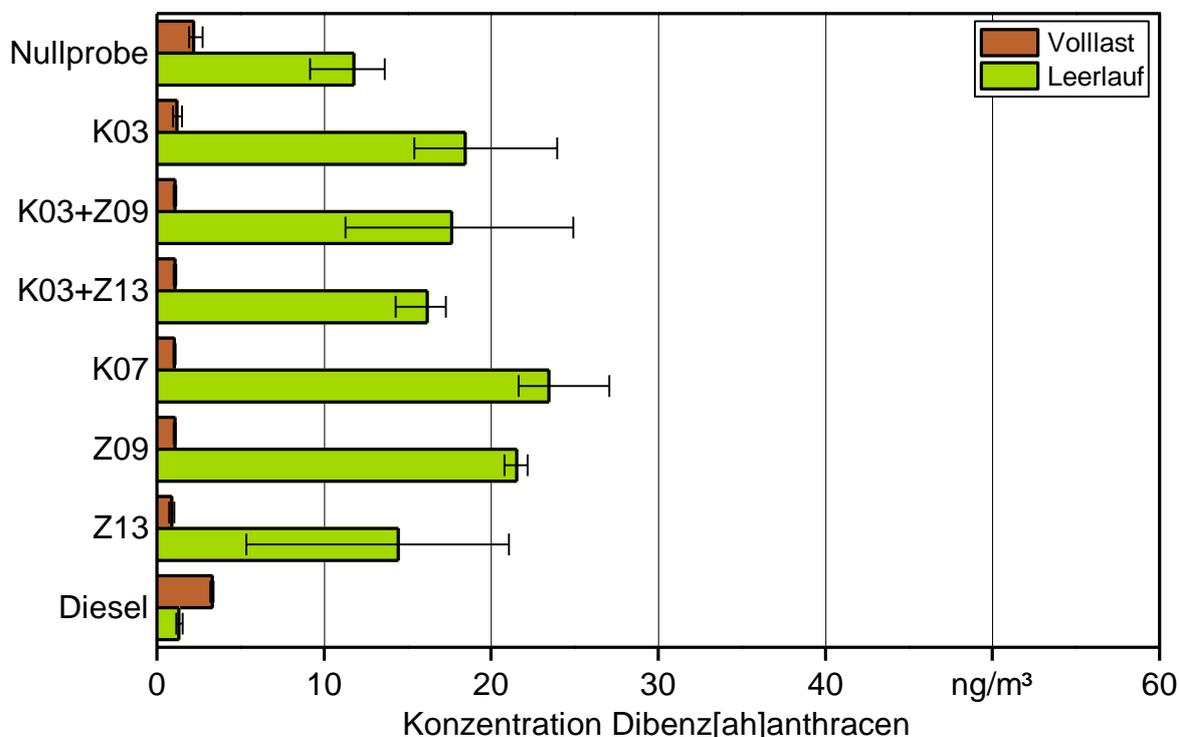


Abbildung 40: Dibenz[ah]anthracen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Fluoranthen

Auch bei Fluoranthen ist ein gegensätzliches Verhalten von Dieseldieselkraftstoff und den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen zu beobachten, wie in Abbildung 41 grafisch dargestellt. Bei den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen sind generell die Emissionen im Leerlauf höher als unter Volllast, bei Dieseldieselkraftstoff geringer.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Signifikante Unterschiede zwischen Leerlauf und Volllast bestehen laut statistischer Auswertung bei allen Varianten außer Diesel, da sich bei Diesel die Varianzen unterscheiden.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht statistisch signifikant.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieseldieselkraftstoff:

Die Emissionen der Dieselvariante unterscheiden sich sowohl im Leerlauf als auch bei Volllast signifikant von den Emissionen der anderen Versuchskraftstoffe im gleichen Lastpunkt. Die Leerlaufemissionen im Dieseldieselbetrieb unterscheiden sich zudem von allen Rapsöl-Volllastemissionen bis auf Z09.

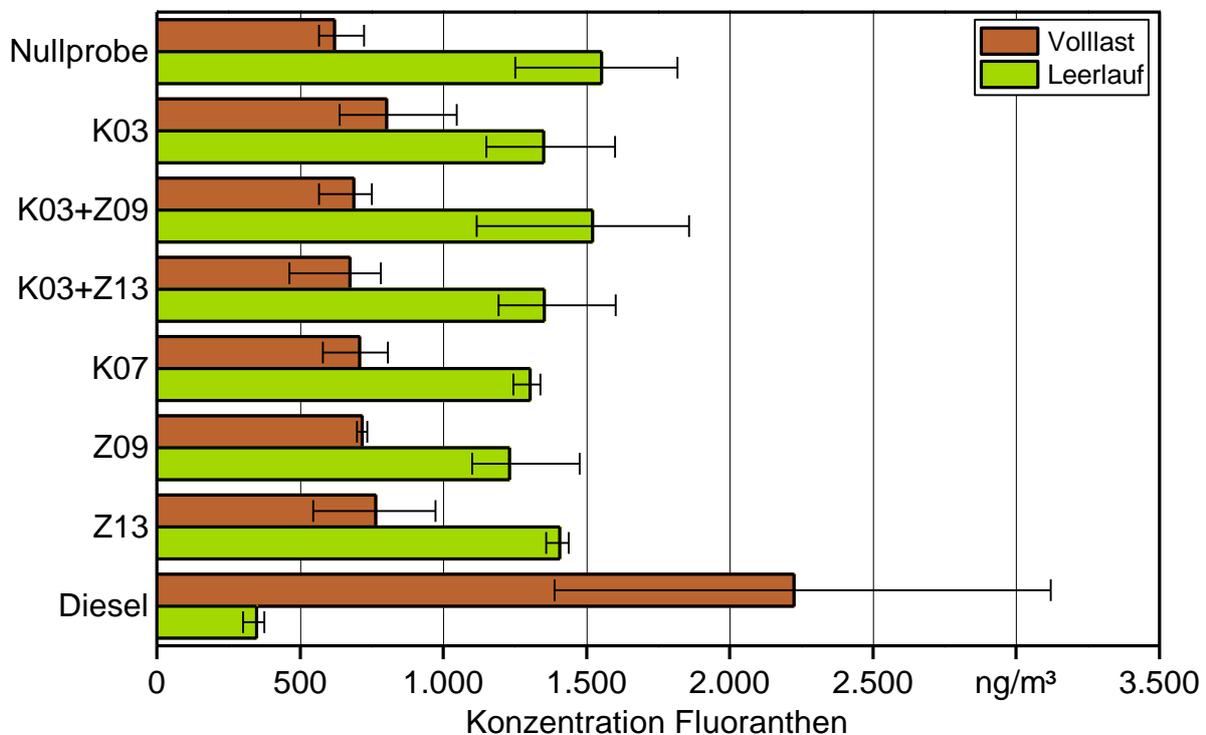


Abbildung 41: Fluoranthen-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Fluoren

Abbildung 42 zeigt die Fluoren-Emissionen der untersuchten Versuchskraftstoffe. Im Gegensatz zu den meisten bisher beschriebenen Emissionen ist bei Fluoren weder ein abweichendes Verhalten von Diesel und Rapsöl noch ein deutlicher Unterschied zwischen Leerlauf und Volllast zu erkennen.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Der Unterschied zwischen Leerlauf- und Volllastemissionen ist nur bei Diesel statistisch signifikant.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht signifikant.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselmotorkraftstoff:

Die Fluoren-Emissionen bei Diesel im Leerlauf unterscheiden sich nicht signifikant von den Leerlauf-Emissionen der Rapsölkraftstoffe. Im Volllastbetrieb sind signifikante Unterschiede zu allen Rapsölkraftstoffvarianten außer K03 und Z13 nachweisbar.

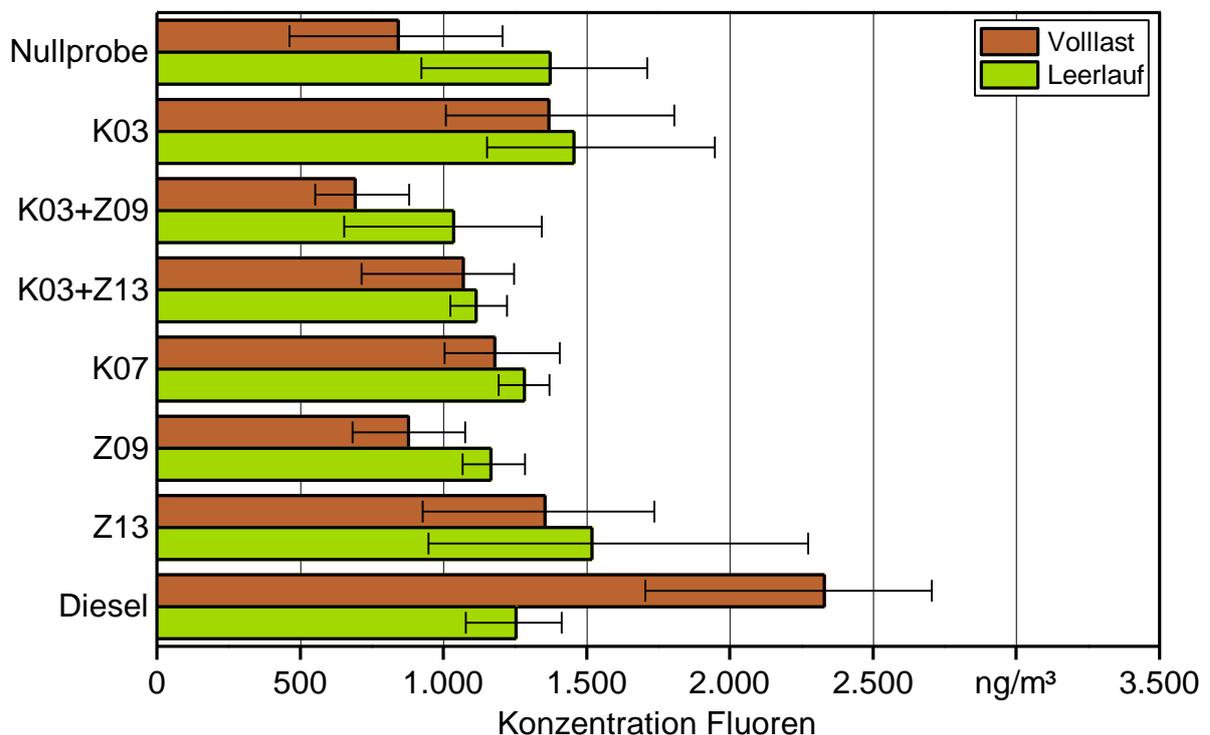


Abbildung 42: Fluoren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Indeno[1,2,3-cd]pyren

Die Konzentrationen an Indeno[1,2,3-cd]pyren im Abgas unterscheiden sich deutlich, je nachdem ob Dieselkraftstoff oder einer der rapsölbasierten Versuchskraftstoffe verwendet wurde. Wie Abbildung 43 darstellt sind die Konzentrationen im Leerlauf bei den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen um ein Vielfaches höher als bei Dieselkraftstoff (bis zu Faktor 25), unabhängig vom Lastpunkt im Dieselbetrieb. Im Dieselbetrieb ist der Leerlauf günstiger, während bei Rapsölkraftstoff im Volllastpunkt deutlich geringere Emissionen als unter Volllast zu verzeichnen sind.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Ein signifikanter Unterschied zwischen den Emissionen bei Leerlauf und Volllast besteht für alle Versuchskraftstoffe.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Statistisch unterscheiden sich die Emissionen bei den Rapsölvarianten weder im Leerlauf noch unter Volllast voneinander.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

In beiden Betriebspunkten gibt es signifikante Unterschiede zwischen Diesel und den Rapsölkraftstoffvarianten. Die Emissionen bei Diesel im Leerlauf sind nicht signifikant unterschiedlich von den Volllast-Emissionen der Rapsölvarianten.

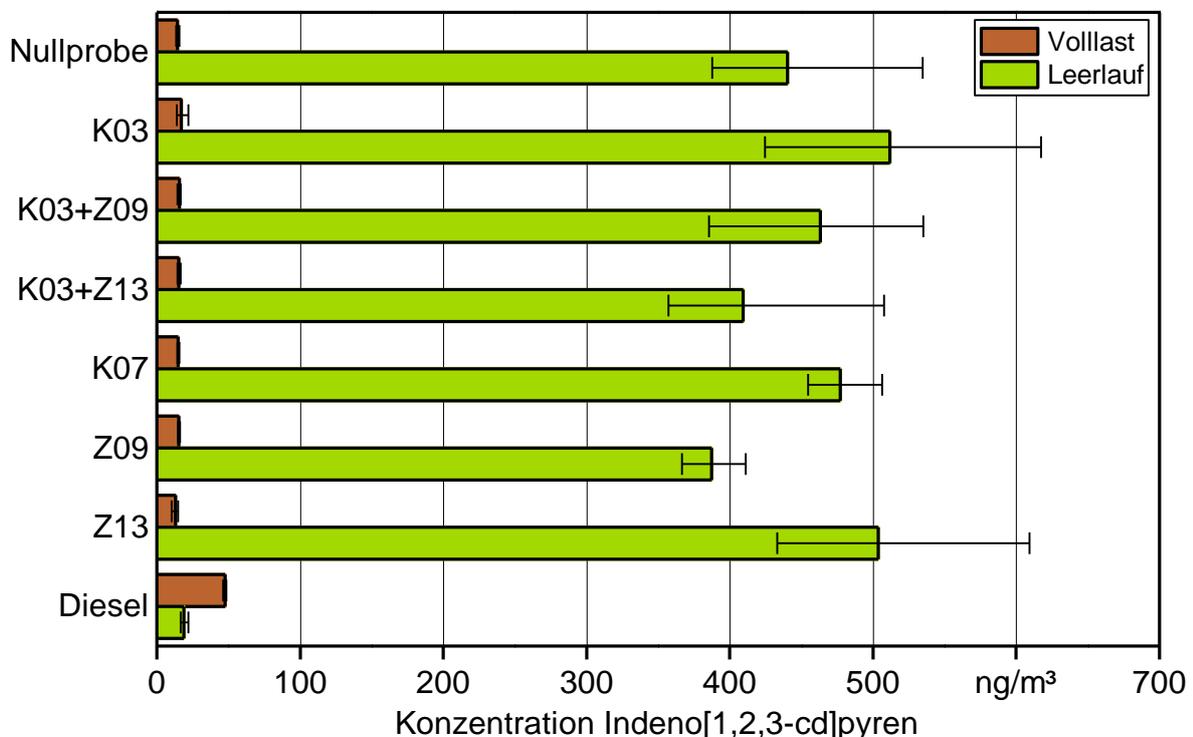


Abbildung 43: Indeno[1,2,3-cd]pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Naphthalin

Wie in der Methodik beschrieben, sind die Naphthalin-Konzentrationen mit größeren Unsicherheiten behaftet, da ein Durchschlag durch die Probenahmekartusche nicht auszuschließen ist. Die Ergebnisse sind daher nur der Vollständigkeit halber dargestellt.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Die Unterschiede zwischen Leerlauf und Volllast sind nur bei der Nullprobe, bei K07 und Z09 statistisch signifikant.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht statistisch signifikant.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Es sind keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen Diesel- und Rapsölkraftstoffvarianten zu belegen.

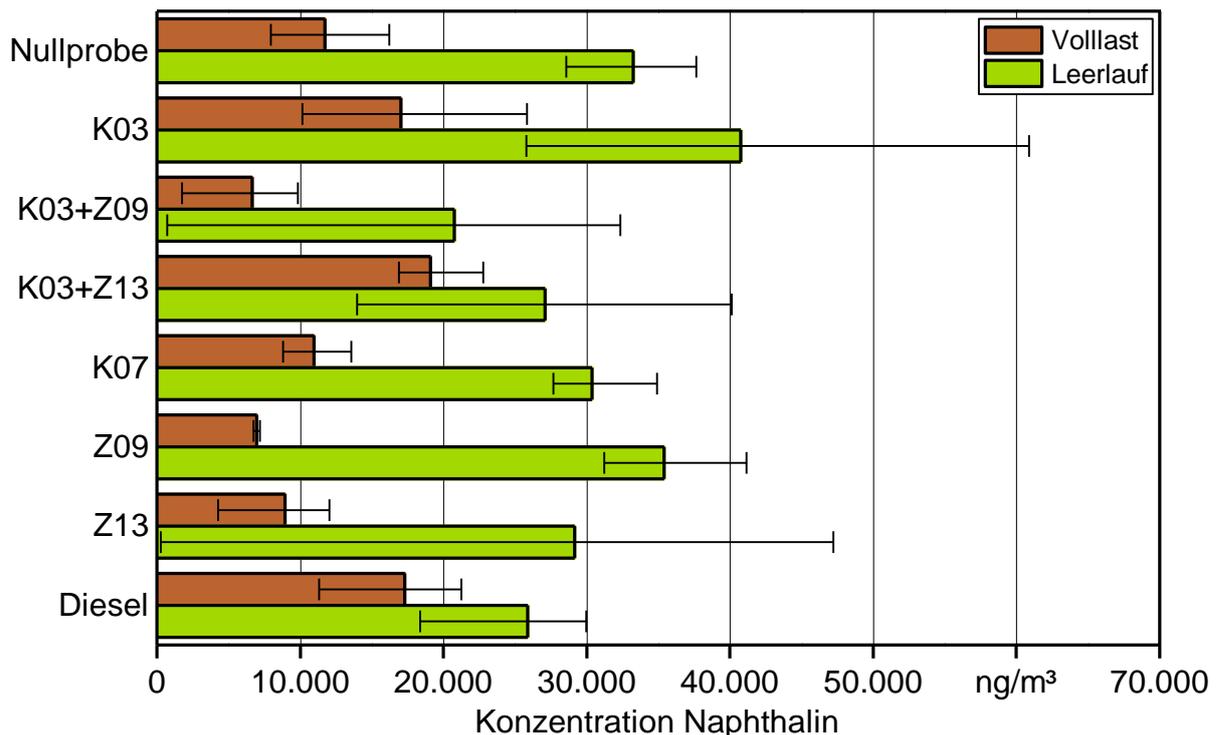


Abbildung 44: Naphthalin-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Phenanthren

Am Beispiel von Phenanthren zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen Dieselkraftstoff auf der einen Seite und den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen auf der anderen Seite, siehe die nachfolgende Abbildung. Während bei Dieselkraftstoff Konzentrationen von 15.000 ng/m³ und mehr gemessen wurden, liegen die Konzentrationen beim Betrieb mit den verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen unter 5.000 ng/m³.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zu beachten, dass in den Blindproben Konzentrationen an Phenanthren im Bereich von ca. 600 ng/m³ bis 1.400 ng/m³ gefunden wurden.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Die Unterschiede der Leerlauf- und Volllast-Emissionen sind nur bei K03+Z09 statistisch signifikant.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Signifikante Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht nachzuweisen.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Die statistische Auswertung zeigt signifikant höhere Emissionen bei Diesel als bei den rapsölbasierten Versuchskraftstoffen in beiden Betriebspunkten.

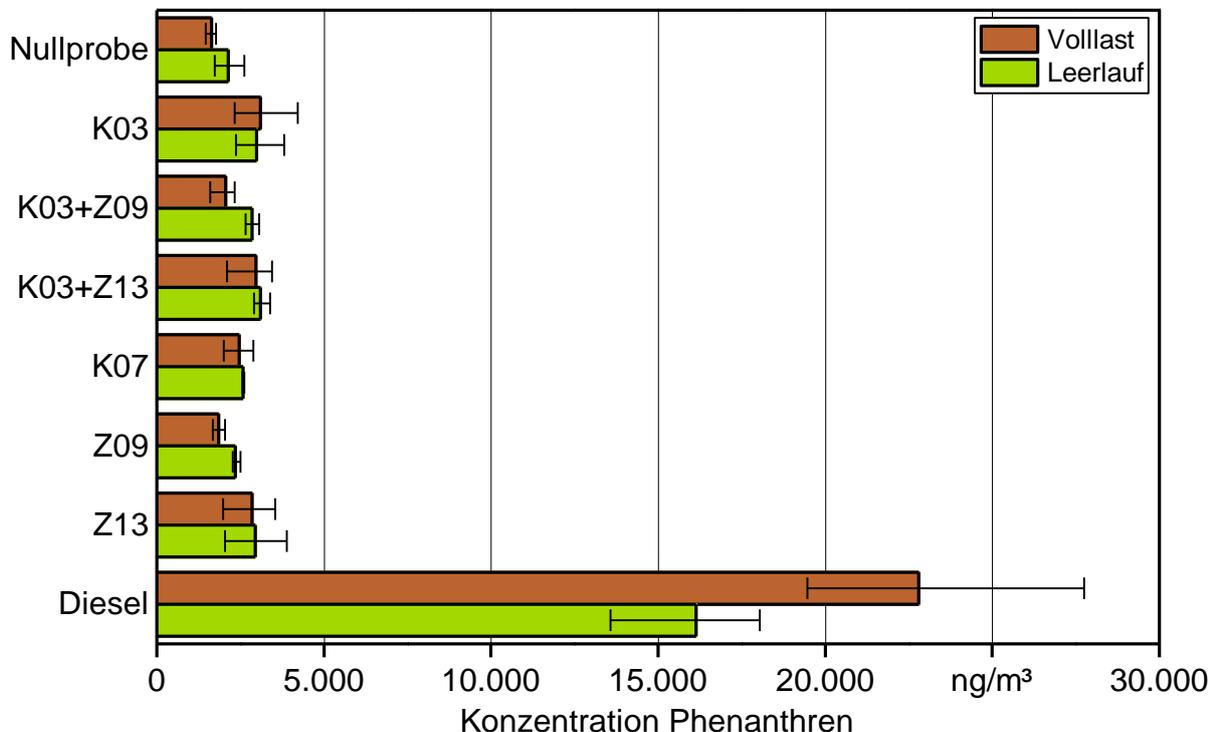


Abbildung 45: Phenanthren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

Pyren

Wie Abbildung 46 zeigt unterscheidet sich der Bildungsmechanismus von Pyren beim Betrieb mit Dieselkraftstoff und Pflanzenölen. Beim Volllast-Betrieb mit Dieselkraftstoff ist die Konzentration an Pyren im Abgas deutlich höher als im Leerlauf, während das Verhalten bei den verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen genau entgegengesetzt ist. Hier ist die Pyren-Konzentration unter Volllast deutlich geringer als im Leerlauf.

Vergleich der Betriebspunkte Volllast und Leerlauf:

Signifikante Unterschiede zwischen Leerlauf und Volllast wurden für alle Varianten außer Diesel festgestellt. Bei Diesel liegt die fehlende Signifikanz an der Ungleichheit der Varianzen.

Vergleich der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit der Nullprobe:

Die Unterschiede zwischen den Rapsölkraftstoffvarianten sind nicht statistisch signifikant.

Vergleich der Rapsölvarianten mit Dieselkraftstoff:

Bei den Messungen im Leerlauf sind die Emissionen bei Diesel signifikant geringer als bei allen anderen Varianten. Bei Volllast sind die Pyren-Emissionen von Diesel hingegen signifikant höher.

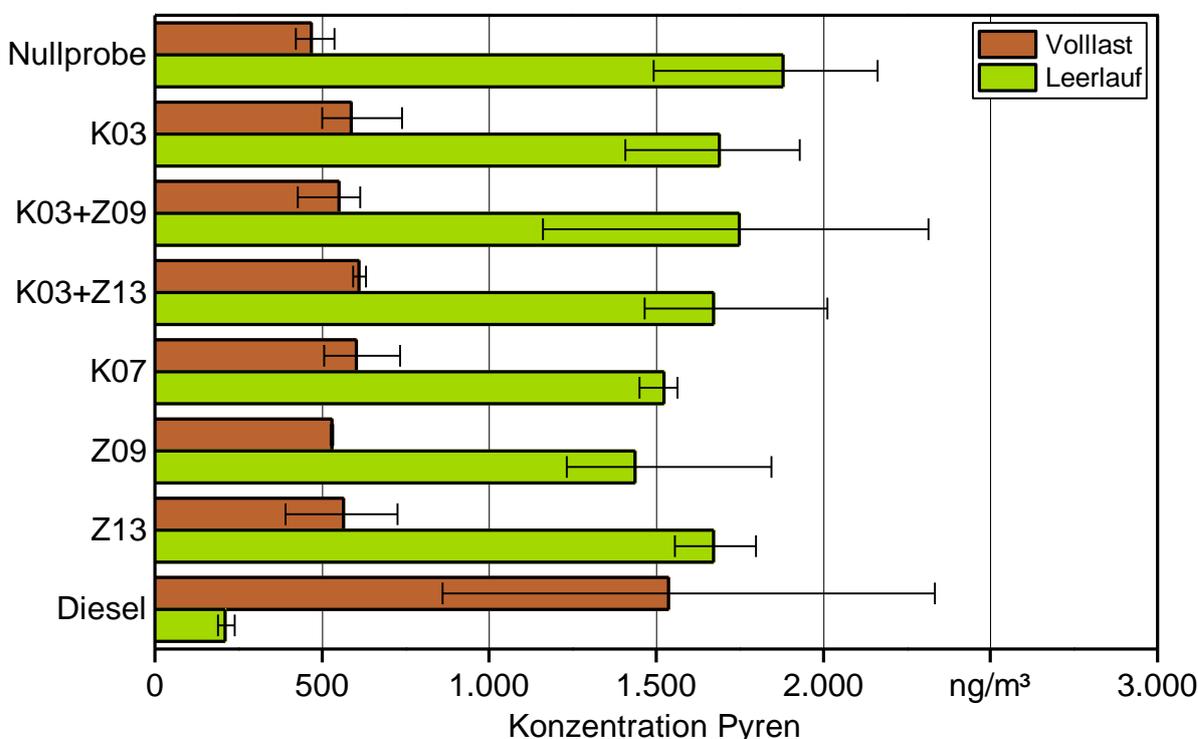


Abbildung 46: Pyren-Konzentration im Abgas für die Betriebspunkte Leerlauf und Volllast, dargestellt als Mittelwert und Spannweite der Mittelwerte der drei Probenahmen

5.1.4.3 Einfluss der Additivierung auf die Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die PAK-Emissionen der untersuchten Kraftstoffe und Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen verglichen. Wie man dem genannten Abschnitt entnehmen kann ist häufig ein Unterschied zwischen Diesel und den Rapsölvarianten erkennbar. Zudem besteht für viele PAK ein Unterschied im Emissionsniveau zwischen Leerlauf- und Vollastbetrieb.

Jedoch lassen sich durch die statistische Auswertung keine signifikanten Unterschiede zwischen der Nullprobe ohne Additive und den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen nachweisen. Ein Einfluss der Additive auf die Emissionen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen ist daher nicht gegeben.

5.1.4.4 Vergleich der Emissionen von Dieseldieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff

Anhand der in Abschnitt 5.1.4.2 beschriebenen Ergebnisse lassen sich die untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach ihrem Emissionsverhalten wie folgt einordnen:

- Geringere Emissionen bei Dieseldieselkraftstoff
- Geringere Emissionen bei den Rapsölkraftstoffvarianten
- Heterogenes Emissionsverhalten im Leerlauf und unter Vollast
- Ähnliche Emissionen bei Dieseldieselkraftstoff und den Rapsölkraftstoffvarianten

Geringere Emissionen bei Dieseldieselkraftstoff

Zu den Schadstoffen, bei denen sich Vorteile für Diesel im Vergleich zu den Rapsölkraftstoff-Varianten zeigen, gehört Acenaphthylen, wo die Emissionen im Leerlauf bei Diesel deutlich geringer sind. Bei den Komponenten Benzo[b]fluoranthren, Benzo[ghi]perylen, Chrysen, Dibenz[ah]anthracen und Indeno[1,2,3-cd]pyren liegen die Emissionen von Diesel in beiden Betriebspunkten auf ähnlichem Niveau wie bei den Rapsölkraftstoff-Varianten bei Vollast. Die Leerlaufemissionen der rapsölbasierten Versuchskraftstoffe liegen deutlich über diesem Niveau.

Des Weiteren können die Schadstoffe Benzo[a]anthracen, Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Benzo[k]fluoranthren und Pyren dieser Kategorie zugeordnet werden. Bei diesen Stoffen zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten im Vergleich von Diesel zu Rapsölkraftstoff. Bei Diesel tritt im Vollastbetrieb eine höhere Emission auf, bei den Rapsölvarianten im Leerlauf. Die Diesel-Emissionen liegen auf geringerem Niveau als die Emissionen der Rapsölvarianten. Die Emissionen von Diesel im Leerlauf und von Rapsöl unter Vollast liegen auf ähnlichem Niveau.

Geringere Emissionen bei den Rapsölkraftstoffvarianten

Bei den Emissionen an Anthracen und Phenanthren sind deutliche Vorteile, d. h. geringere Emissionen, beim Betrieb mit einem der rapsölbasierten Kraftstoffe gegenüber Dieselkraftstoff zu erkennen.

Bei Anthracen zeigen sich diese Vorteile nur im Volllastbetrieb, im Leerlauf liegen die Emissionen auf ähnlichem Niveau. Bei Phenanthren liegen sowohl die Leerlauf- als auch die Volllast-Emissionen von Dieselkraftstoff deutlich höher als bei den Rapsölvarianten.

Heterogenes Emissionsverhalten im Leerlauf und unter Volllast

Bei den beiden Schadstoffen mit heterogenem Emissionsverhalten unter Volllast und im Leerlauf handelt es sich um Coronen und Fluoranthren. Bei beiden Stoffen liegen die Konzentrationen der Diesel-Messungen unter Volllast auf dem Niveau der Leerlauf-Messungen der rapsölbasierten Varianten und umgekehrt.

Ähnliche Emissionen bei Dieselkraftstoff und den Rapsölkraftstoffvarianten

Zur Gruppe ohne deutliche Vorteile für Diesel oder Rapsölkraftstoff gehören Acenaphthen und Fluoren. Bei beiden Schadstoffen ist die einzige Besonderheit der höhere Messwert der Volllastmessung von Diesel. Da diese Messungen aber mit jeweils großer Spannweite einhergehen, ist fraglich, inwiefern hier ein signifikant schlechteres Emissionsverhalten von Diesel abgeleitet werden kann.

5.1.5 Einfluss der Additivzugabe auf weitere gesetzlich nicht limitierte Emissionskomponenten

Neben den gesetzlich limitierten Emissionskomponenten (NO_x , CO, HC, PM) wurden bei den Emissionsmessungen am Versuchstraktor auch die Komponenten Formaldehyd (CH_2O), Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), Lachgas (N_2O), Ammoniak (NH_3) und Schwefeldioxid (SO_2) kontinuierlich gemessen. Die Messung erfolgte mittels Fourier-transformierter Infrarot-Spektroskopie (FTIR) analog zur Messung der gesetzlich limitierten Komponenten NO_x und CO.

Die Darstellung der Emissionen an Acetaldehyd, SO_2 , N_2O und NH_3 ist nicht möglich, da die Messwerte unter der jeweiligen Nachweisgrenze (vgl. Tabelle 5 auf Seite 41) lagen.

In Abbildung 47 sind die Formaldehyd-Emissionen der untersuchten Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie der Nullprobe für alle elf Prüfphasen dargestellt. Generell liegen die Emissionen auf sehr niedrigem Niveau, einzig die Werte der Prüfphasen 8 liegen über der Bestimmungsgrenze. Größere Unterschiede zwischen den Varianten sind nicht ersichtlich, sofern man die Spannweiten der Werte berücksichtigt. Auf Grund der Tatsache, dass die Werte im Bereich der Bestimmungsgrenze liegen, erscheint eine Differenzierung jedoch nicht als sinnvoll.

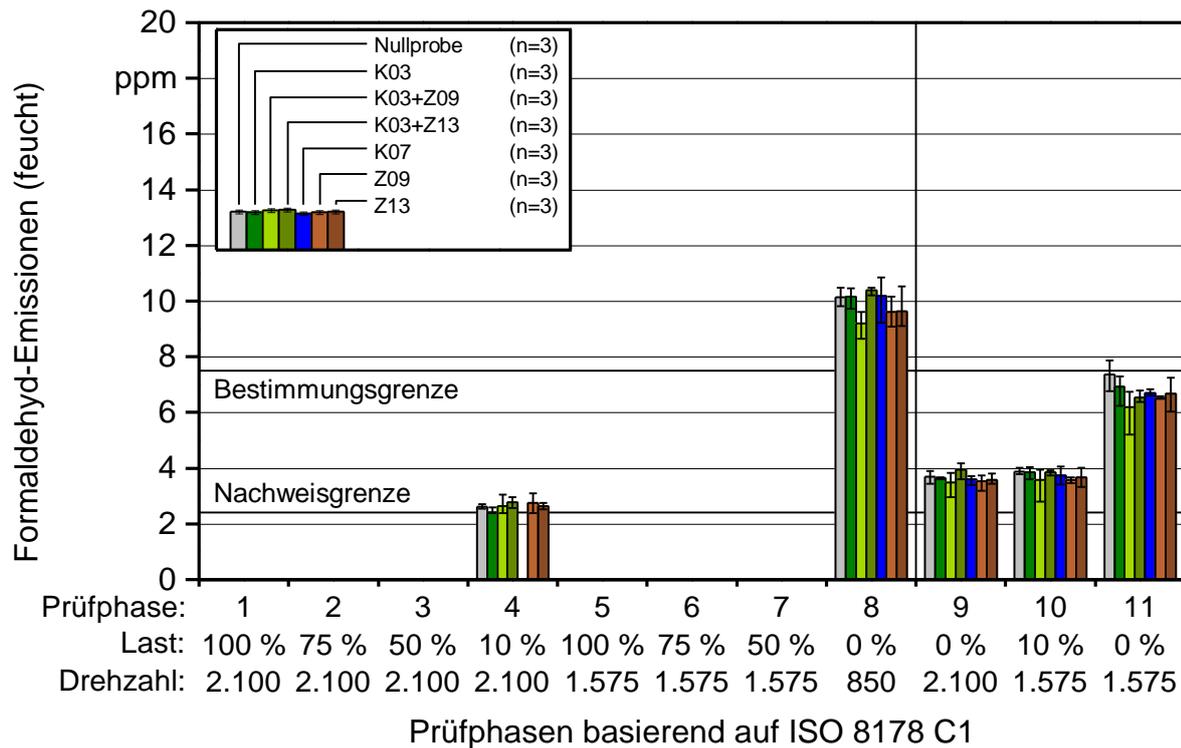


Abbildung 47: Mittelwert und Spannweite der drei Einzelmessungen des Formaldehyd-Gehalts für die acht Prüfphasen des C1-Zyklus für die Nullprobe, die vier Einzeladditiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die beiden Additivkombinationen

5.2 Einfluss der Additive auf die Lagerstabilität von Rapsölkraftstoff

Zur Untersuchung des Einflusses der Additive auf die Lagerstabilität von Rapsölkraftstoff sowie zur Kontrolle der Wirksamkeit der Additive nach längerer Lagerung wurden Proben der untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei zwei verschiedenen Lagerbedingungen gelagert. Die als "Kühlung" bezeichnete Variante wurde über einen Zeitraum von 12 Monaten bei +5 °C und dunkel gelagert. Die zweite Variante "Tagesgang" wurde im Freien gelagert, so dass sowohl Temperaturschwankungen als auch Sonneneinstrahlung und Witterungsbedingungen Einfluss auf den Kraftstoff nehmen können. Auch wenn das direkte Eindringen von Flüssigkeit nicht möglich ist, kann es durch den Luftaustausch mit der Umgebung vermehrt zum Eintrag von Feuchtigkeit aus der Außenluft kommen, was gegebenenfalls Einfluss auf Alterungsprozesse hat.

5.2.1 Einfluss der Lagerung auf die Kraftstoffparameter der Norm DIN 51605

Neben den beiden Zielgrößen Zündwilligkeit und Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen werden im Rahmen des Langzeitlagerversuchs auch die Kraftstoffparameter Oxidationsstabilität und Säurezahl untersucht. Diese beiden Parameter geben Aufschluss über den Zustand des Kraftstoffs, insbesondere was Alterungsprozesse und deren Produkte betrifft.

5.2.1.1 Einfluss der Lagerung auf die Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität der Proben wurde an allen Probeterminen bestimmt, sowohl für die Variante "Tagesgang" als auch für die gekühlte Lagerung bei +5 °C ("Kühlung").

Die Ergebnisse der gekühlten Lagerung sind in Abbildung 48 als Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen mit zugehöriger Standardabweichung dargestellt. Abbildung 49 zeigt die Werte zu Versuchsbeginn in der gleichen Darstellung. Die zu beobachtenden Unterschiede liegen innerhalb der Wiederholbarkeit $r = 0,88$ des Prüfverfahrens (DIN EN 14112) und sind daher nicht signifikant. Zudem liegen alle gemessenen Werte weit oberhalb des von der Norm DIN 51065 vorgegebenen Grenzwerts von 6 h.

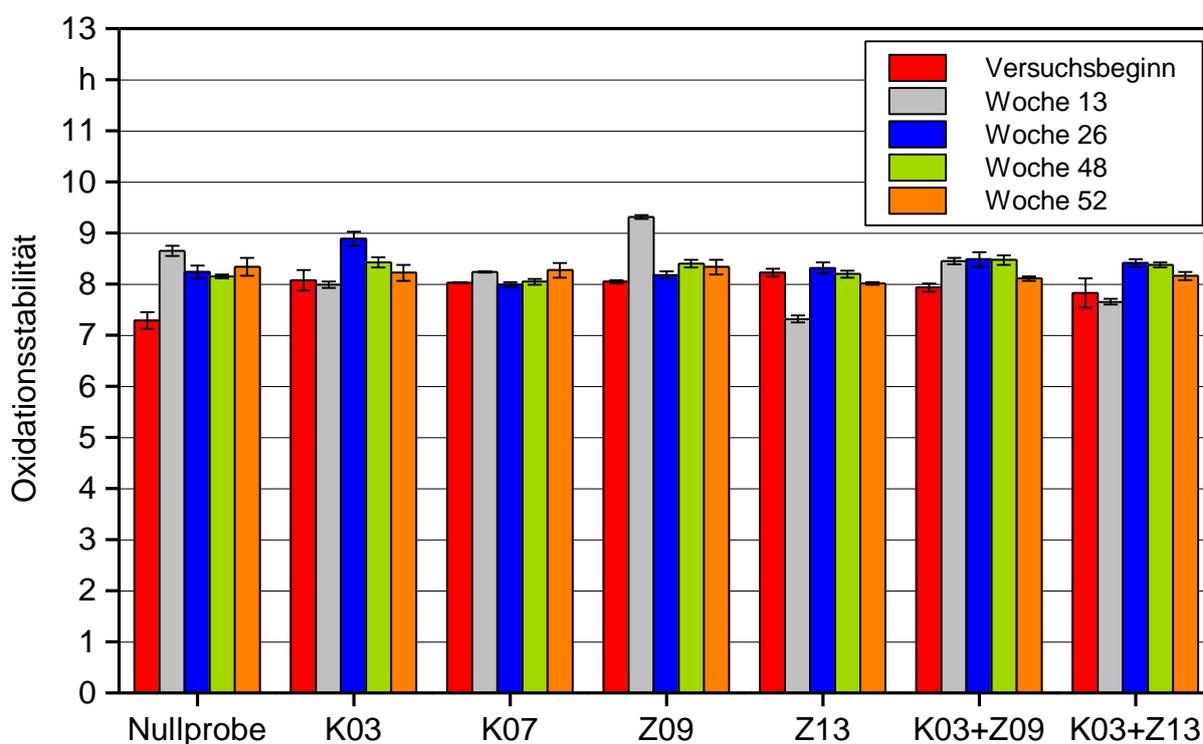


Abbildung 48: Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei gekühlter Lagerung bei +5 °C, dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung

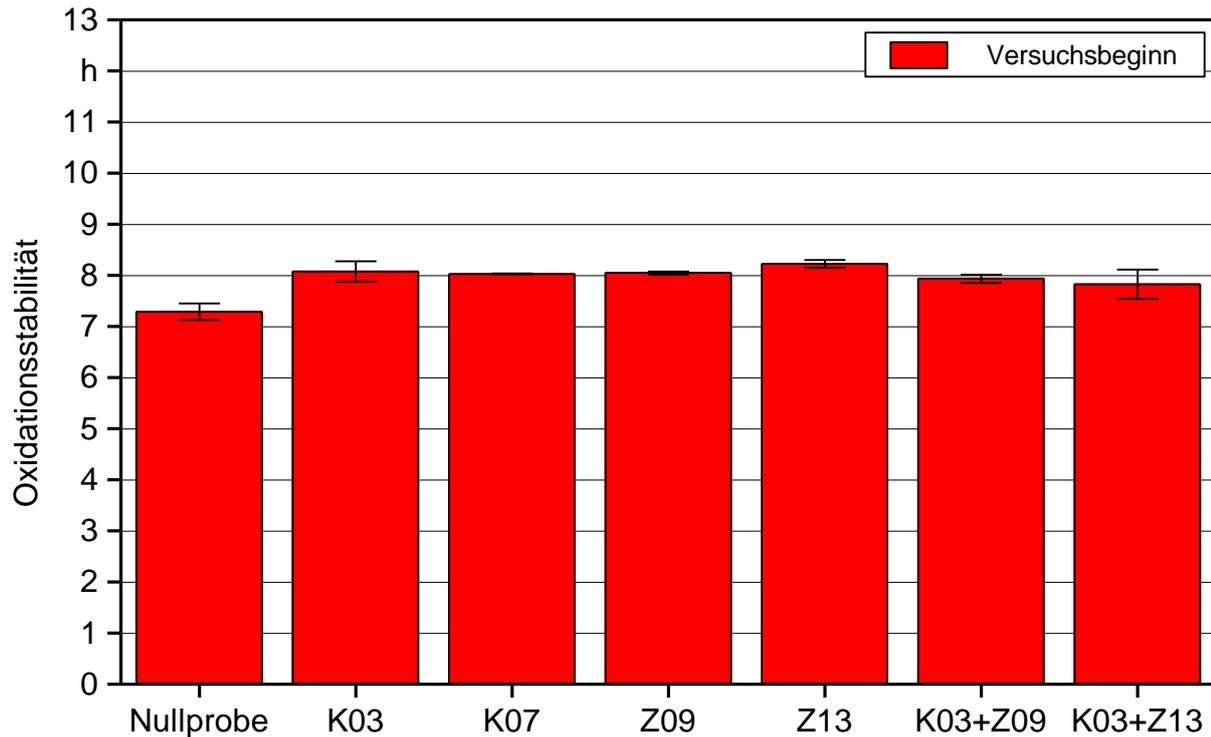


Abbildung 49: Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe zu Versuchsbeginn, dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Ergebnissen der Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang"). Hier war auf Grund bisheriger Erfahrungen mit einer starken Verschlechterung der Kraftstoffqualität zu rechnen, was sich in den Messungen bestätigt hat. Die Darstellung ist in Abbildung 50 zu finden.

Wie erläutert nimmt die Oxidationsstabilität der Proben rapide ab, was dem Einfluss höherer Temperaturen und dem möglichen Eintrag von Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Nach sieben Wochen Lagerung entspricht die Oxidationsstabilität der Proben unter Berücksichtigung der Ablehnungsgrenzwerte noch der Norm DIN 51605, die Werte der Proben nach 13 und 26 Wochen liegen außerhalb der Anforderungen der Norm.

An den einzelnen Probenterminen zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Versuchskraftstoffen. Jedoch wirkt keines der Additive eindeutig positiv oder negativ auf die Oxidationsstabilität.

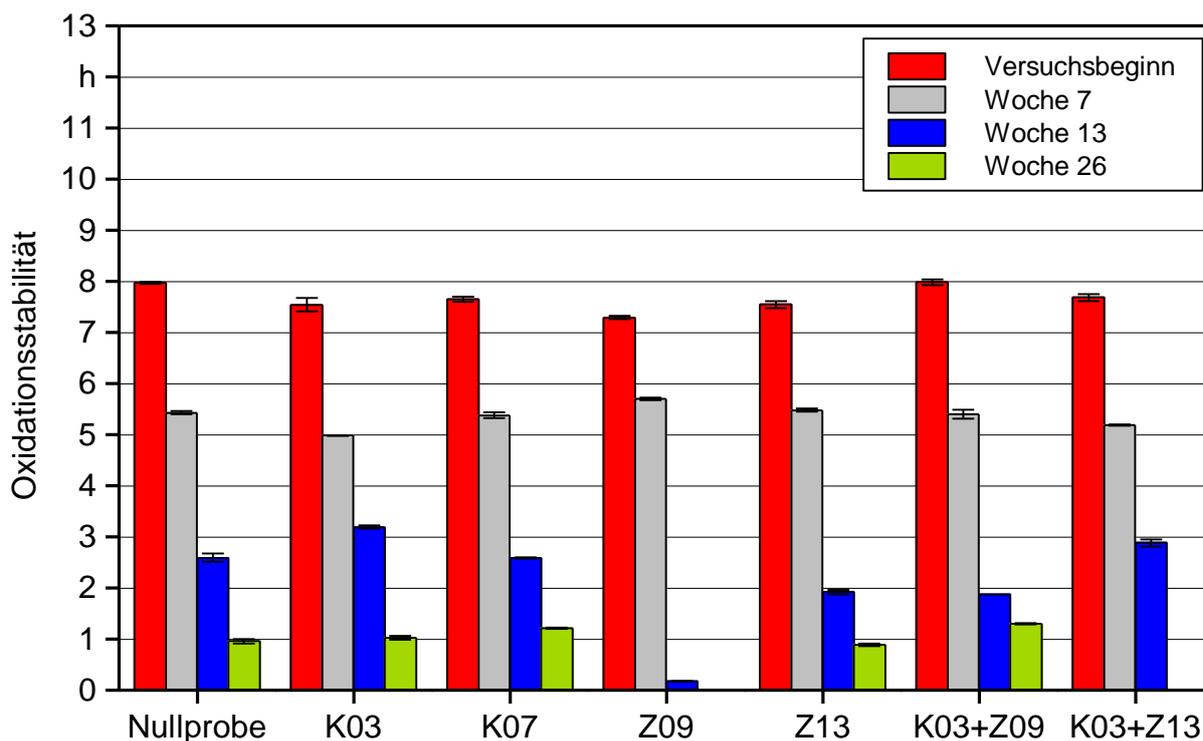


Abbildung 50: Oxidationsstabilität der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang"), dargestellt als Mittelwert von jeweils drei Einzelmessungen mit Standardabweichung

5.2.1.2 Einfluss der Lagerung auf die Säurezahl

Die Säurezahlen der bei +5 °C gelagerten Proben, siehe Abbildung 51, zeigen keine praxisrelevanten Unterschiede über den gesamten untersuchten Zeitraum, was mit den Erfahrungen aus früheren Arbeiten [42] übereinstimmt. Alle gemessenen Säurezahlen liegen weit unterhalb des in der Norm DIN 5106 definierten Grenzwertes von 2,0 mg KOH/g. Unterschiede zwischen den verwendeten Additiven sind zu beobachten, allerdings auf Grund der geringen Absolutwerte zu vernachlässigen.

Abbildung 52 zeigt die gemessenen Säurezahlen der Lagervariante bei wechselnden Außenbedingungen. Hier ist über den zeitlichen Verlauf ein deutlicher Anstieg der Säurezahl zu erkennen. Allerdings liegt auch hier das Niveau weit unter dem Grenzwert der Norm DIN 51605.

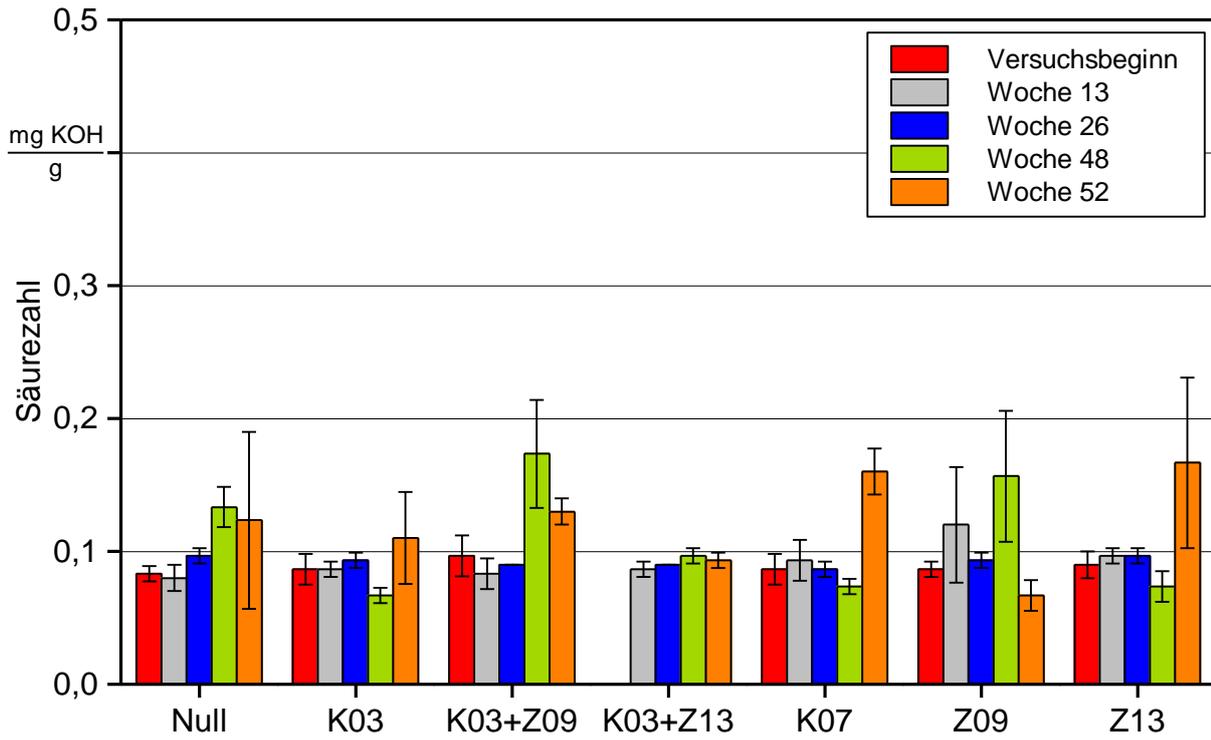


Abbildung 51: Säurezahl der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei gekühlter Lagerung bei +5 °C, dargestellt als Mittelwert der drei Einzelmessungen mit Standardabweichung

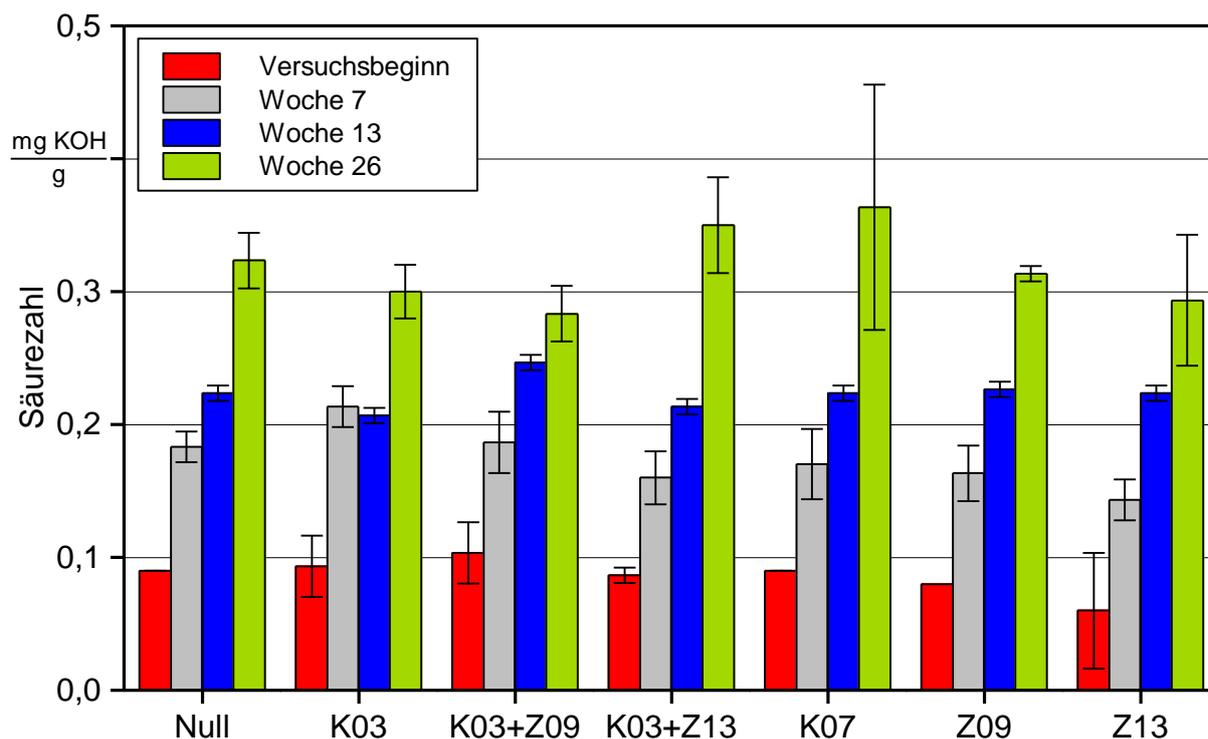


Abbildung 52: Säurezahl der untersuchten Versuchskraftstoffe über den gesamten Lagerungszeitraum bei Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagelang"), dargestellt als Mittelwert der drei Einzelmessungen mit Standardabweichung

5.2.2 Einfluss der Lagerung auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen

5.2.2.1 Lagerungsvariante "Kühlung"

Abbildung 53 zeigt die Verläufe der dynamischen Viskosität, gemessen im Rotationsviskosimeter bei Abkühlung auf -30 °C und Wiedererwärmen auf die Ausgangstemperatur von 20 °C , für alle untersuchten Kraftstoffe zu Beginn der Lagerung. Wie in Projektphase 1 können die Verläufe drei verschiedenen Kategorien zugeordnet werden. Die Gruppe mit den geringsten Unterschieden zur Nullprobe bilden die Additiv-Rapsölkraftstoffmischungen der Additive Z09 bzw. Z13, die keine fließverbessernden Komponenten enthalten. Um etwaige negative Nebeneffekte auszuschließen wurden jedoch auch diese Komponenten der kompletten Testprozedur unterworfen.

Die stärkste Verbesserung im Vergleich zur Nullprobe zeigen die Mischungen, in denen das Additiv K03 entweder allein oder in Kombination mit den Zündverbesserern Z09 oder Z13 enthalten ist. Der Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoffmischung K07 liegt zwischen den K03-haltigen Versuchskraftstoffen und der Nullprobe.

Die beiden Abbildungen 54 und 55 zeigen die Verläufe der dynamischen Viskosität nach 26 bzw. 52 Wochen Lagerung bei $+5\text{ °C}$.

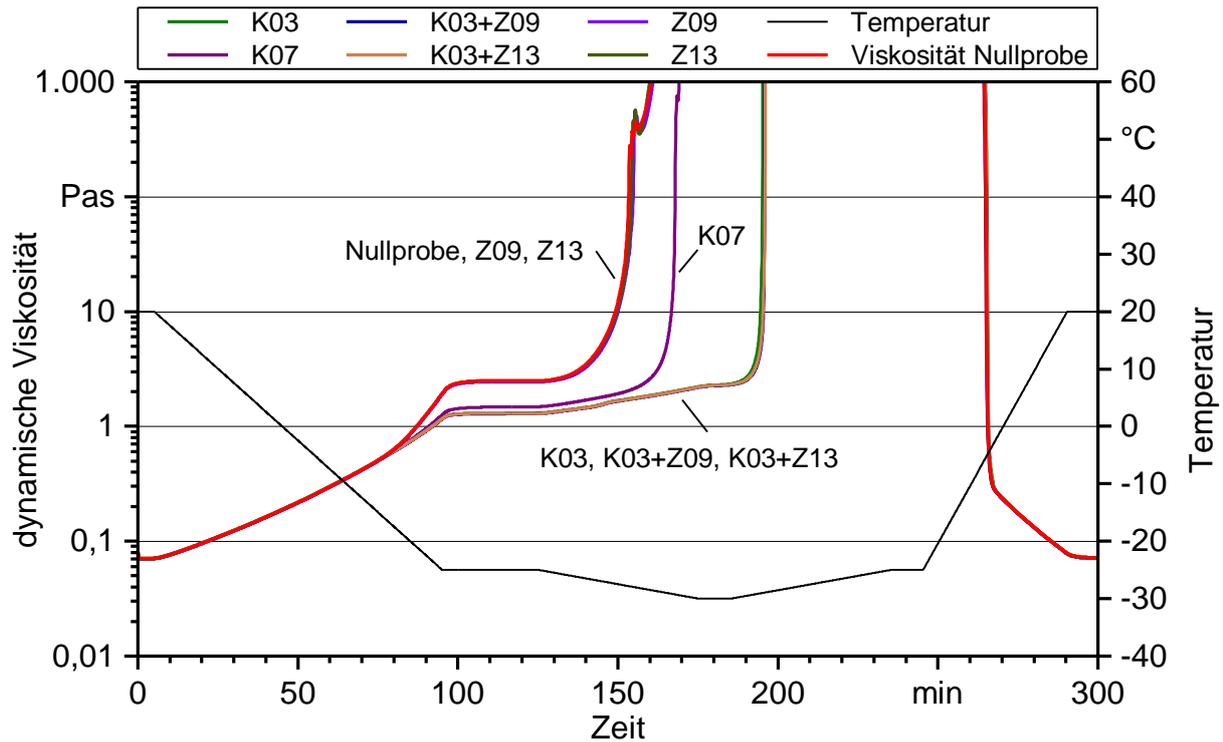


Abbildung 53: Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben zu Beginn des Langzeitversuches

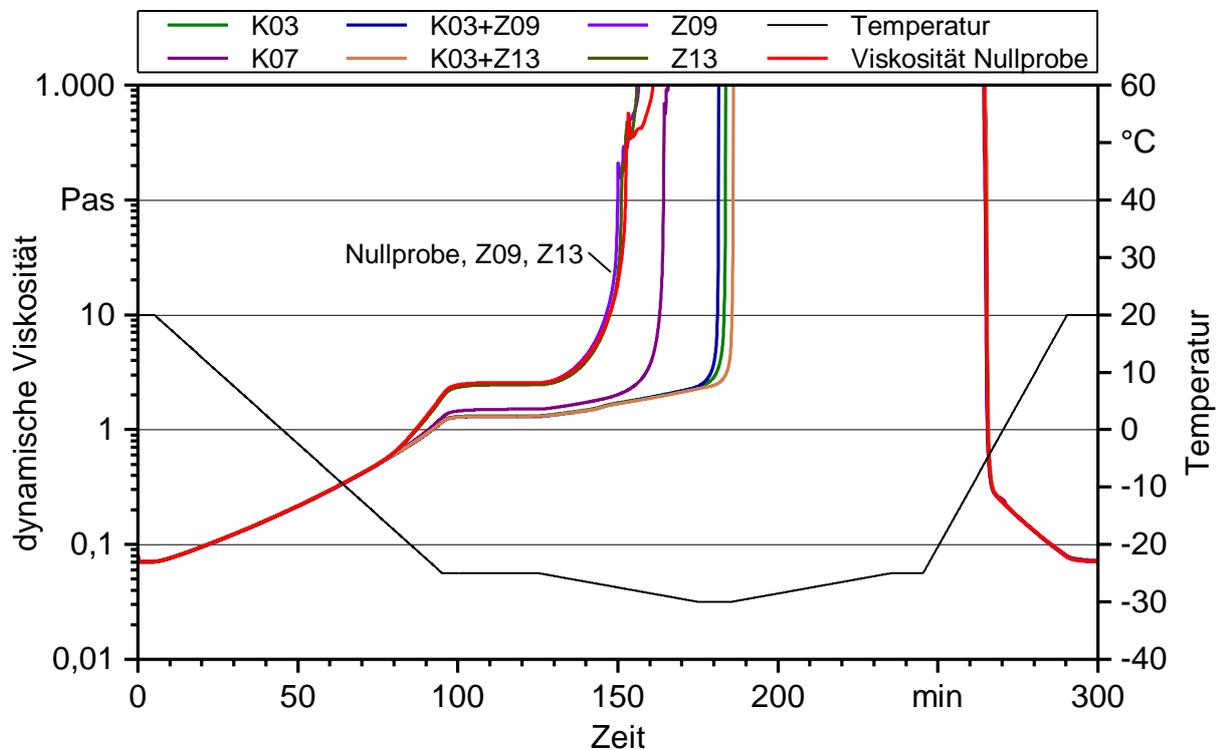


Abbildung 54: Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben nach 26 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C

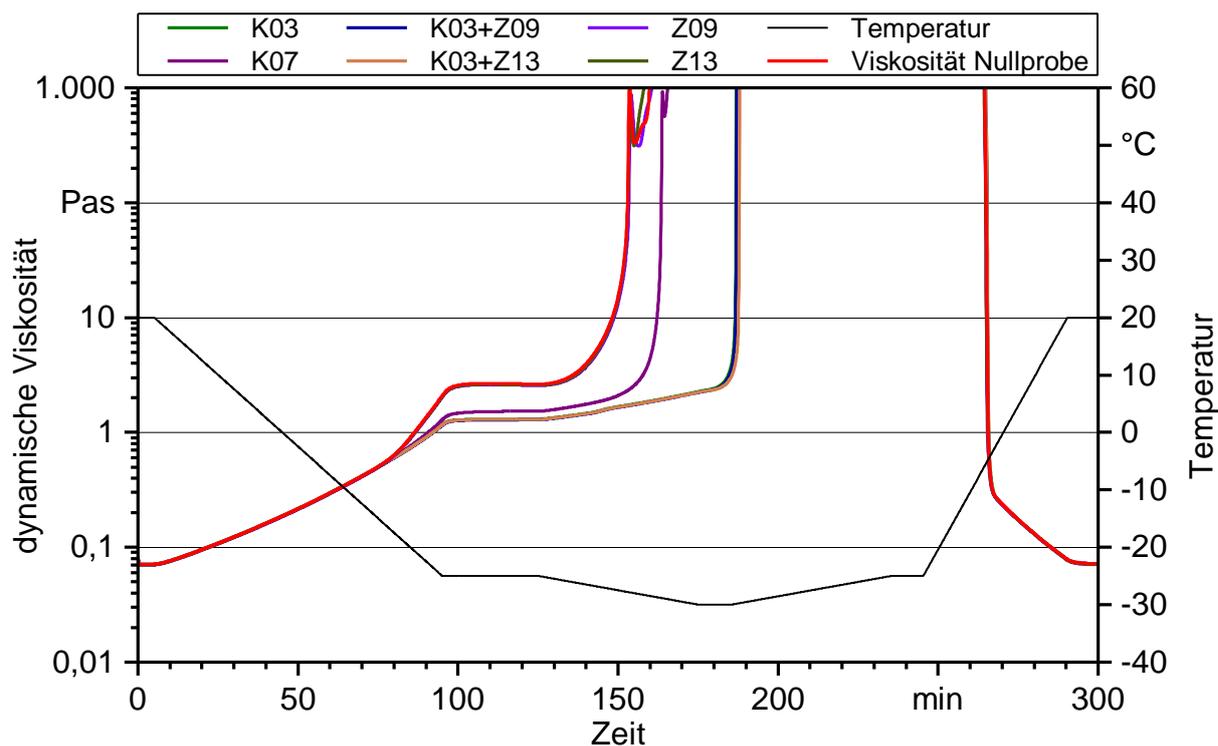


Abbildung 55: Verlauf der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für die untersuchten Proben nach 52 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, zeigen auch nach 26 und 52 Wochen die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen K03, K03+Z09 und K03+Z13 die deutlichsten Unterschiede zur Nullprobe. Die Mischung des Additivs K07 weist ebenfalls eine veränderte dynamische Viskosität im Vergleich zur Nullprobe auf, der Unterschied ist jedoch geringer. Die mit den Additiven Z09 oder Z13 versehenen Rapsölkraftstoffproben zeigen weiterhin einen zur Nullprobe vergleichbaren Verlauf der dynamischen Viskosität.

Der positive Einfluss der Additive auf die dynamische Viskosität ist nach 26 Wochen geringer als bei Versuchsstart, dies gilt für alle vier genannten Additive bzw. Additivkombinationen. Im Vergleich mit den Messwerten nach 26 Wochen Lagerung ist nach 52 Wochen eine geringfügige nochmalige Verschlechterung zu beobachten.

Die Wirkung der Additive nimmt mit zunehmender Lagerungsdauer ab. Dies ist in Abbildung 56 für die Mischungen des Additivs K03 nochmals verdeutlicht, Abbildung 57 zeigt die Veränderungen für das Additiv K07. Zum Vergleich dient jeweils der Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe bei Versuchsbeginn, die sich über die gesamte Lagerung kaum verändert, wie in Abbildung 58 grafisch dargestellt.

Der Einfluss des Additivs K03 auf die dynamische Viskosität ist nach 7 Wochen Lagerung noch vergleichbar zu Versuchsbeginn. Nach 13 Wochen Lagerung ist eine geringfügig verringerte Wirksamkeit zu beobachten, die sich in der weiteren Lagerung kaum noch verändert.

Bei den Versuchskraftstoffen, die das Additiv K07 enthalten, ist bereits nach 7 Wochen Lagerung eine Abnahme der Wirkung zu erkennen, allerdings sind im weiteren Verlauf der Lagerung nur noch geringfügige Veränderungen messbar, die Wirkung bleibt annähernd konstant.

Bei beiden Additiven ist eine Veränderung der Wirksamkeit ausschließlich im Bereich des steilen Anstiegs der dynamischen Viskosität beim Erstarren zu beobachten. Der restliche Kurvenverlauf wird von der Lagerung nicht beeinflusst.

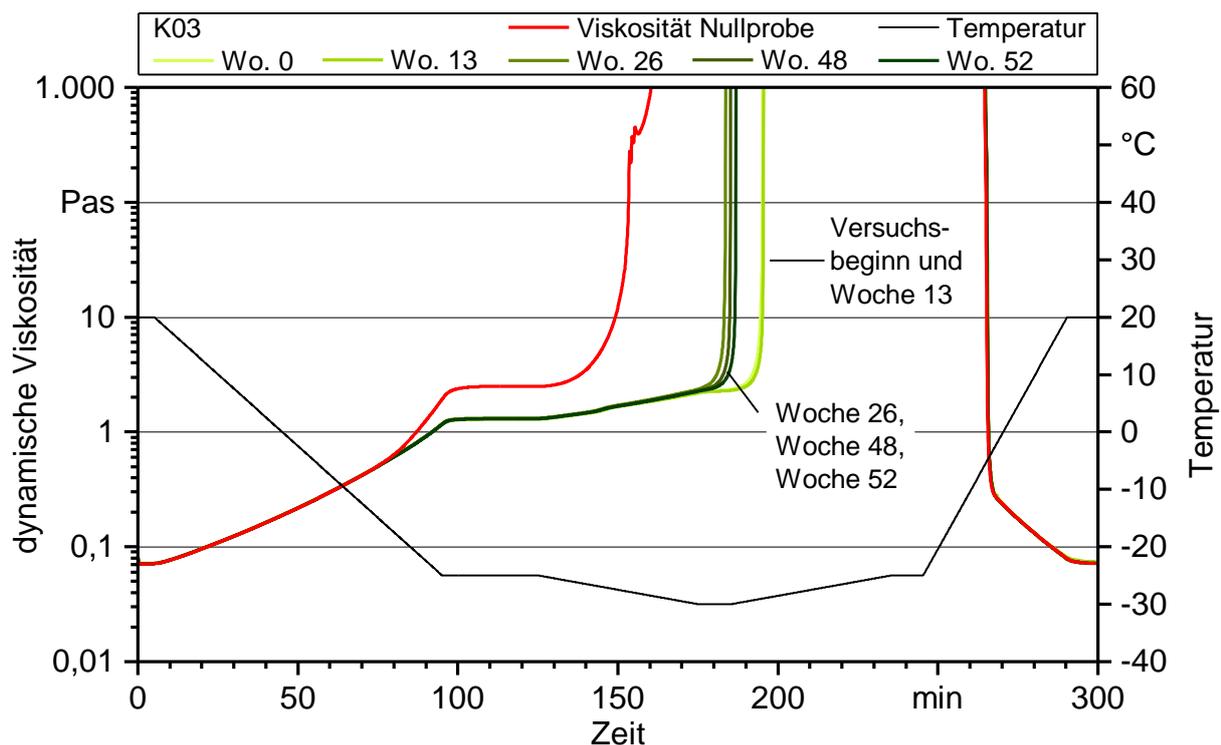


Abbildung 56: Vergleich des Verlaufs der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K03 bei gekühlter Lagerung bei +5 °C mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn

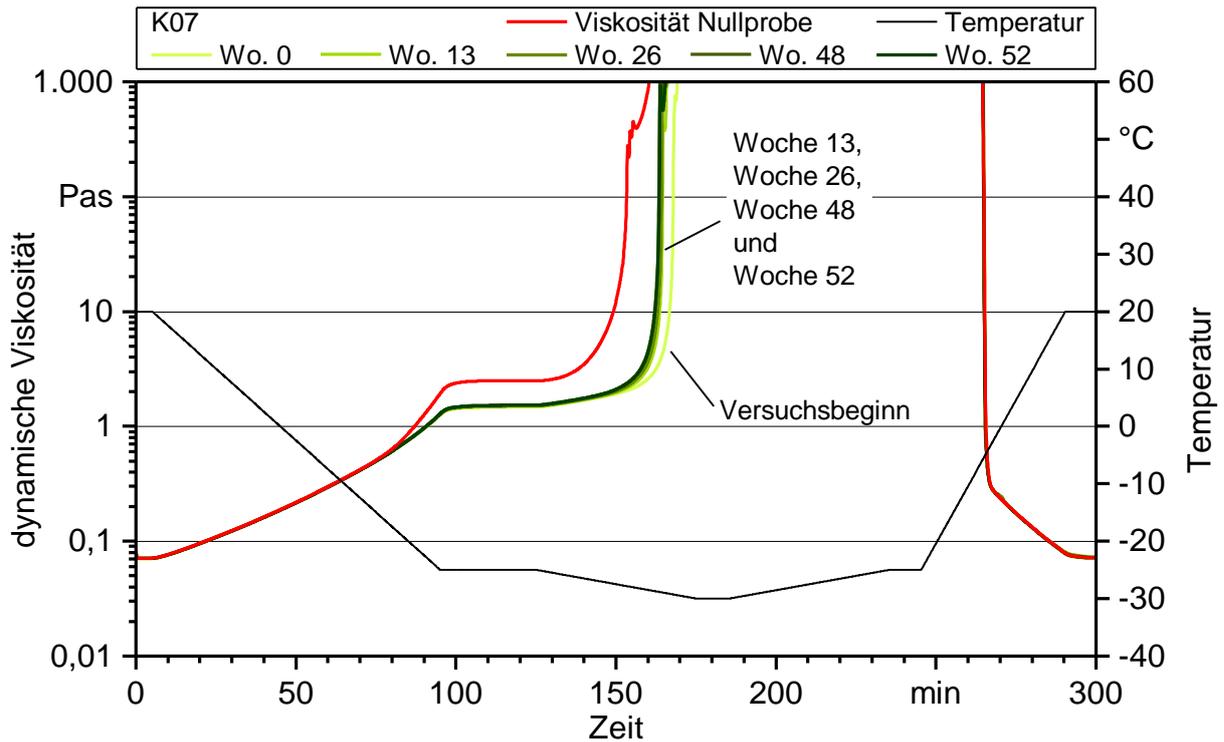


Abbildung 57: Vergleich des Verlaufs der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung des Additivs K07 bei gekühlter Lagerung bei +5 °C mit dem Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn

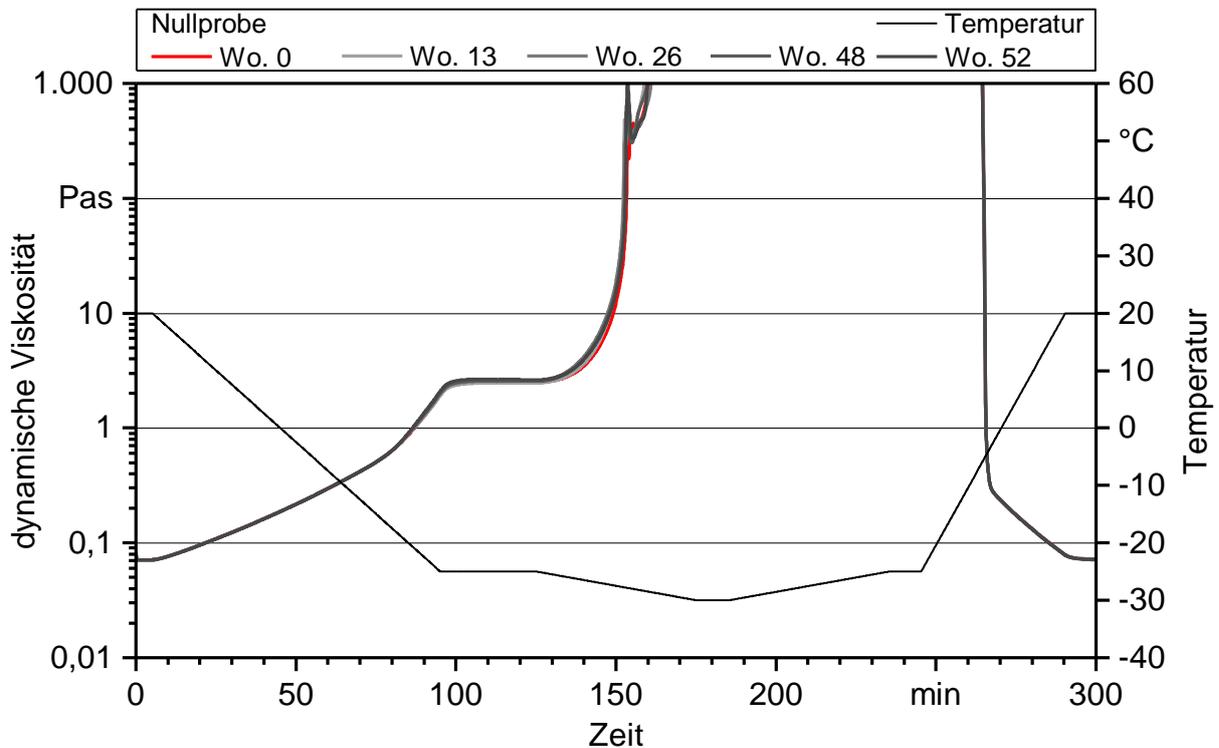


Abbildung 58: Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13, 26 und 52 Wochen gekühlter Lagerung bei +5 °C

5.2.2.2 Lagerungsvariante "Tagesgang"

Zusätzlich zu den günstigen Lagerungsbedingungen bei +5 °C wurden Kraftstoffproben im Freien unter wechselnden Außenbedingungen gelagert. In früheren Versuchen [42] hatte diese Art der Lagerung stark negative Auswirkungen auf die Kraftstoffqualität. Diese Variante stellt daher das "worst case"-Szenario dar.

Wie Abbildung 59 zeigt, treten bei der Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen auch bei der Nullprobe Veränderungen des Verlaufs der dynamischen Viskosität auf, bereits nach einer Lagerdauer von 7 Wochen. Allerdings sind die Änderungen im Vergleich zu den bei Zugabe eines "cold flow improver" festgestellten Auswirkungen als gering anzusehen.

Wie bei der gekühlten Lagerung sind die Verläufe der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen Z09 und Z13 kaum unterschiedlich vom Verlauf der Nullprobe, während Versuchskraftstoffe, welche die Additive K07 oder K03 enthalten, eine deutliche Wirksamkeit zeigen.

Auch bei wechselnden Außenbedingungen nimmt die Wirksamkeit des Additivs K03 über die Lagerungsdauer tendenziell ab, jedoch deutlich schneller als bei gekühlter Lagerung. Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03 zeigt bei gekühlter Lagerung auch nach 52 Wochen noch eine vergleichbare Wirkung wie nach 26 Wochen unter wechselnden Außenbedingungen, siehe Abbildung 60.

Auf der anderen Seite ist die Wirkung des Additivs K07 bei beiden Lagervarianten ähnlich, vgl. Abbildung 57 und Abbildung 61. Bei gekühlter Lagerung nimmt sie mit zunehmender Lagerungsdauer tendenziell ab, während bei wechselnden Außenbedingungen eine leichte Verbesserung im Bereich des Erstarrens festzustellen ist. Die Wirksamkeit des Additivs K07 ist jedoch zu allen Beprobungszeitpunkten geringer als die des Additivs K03, was den Bereich des Erstarrens betrifft.

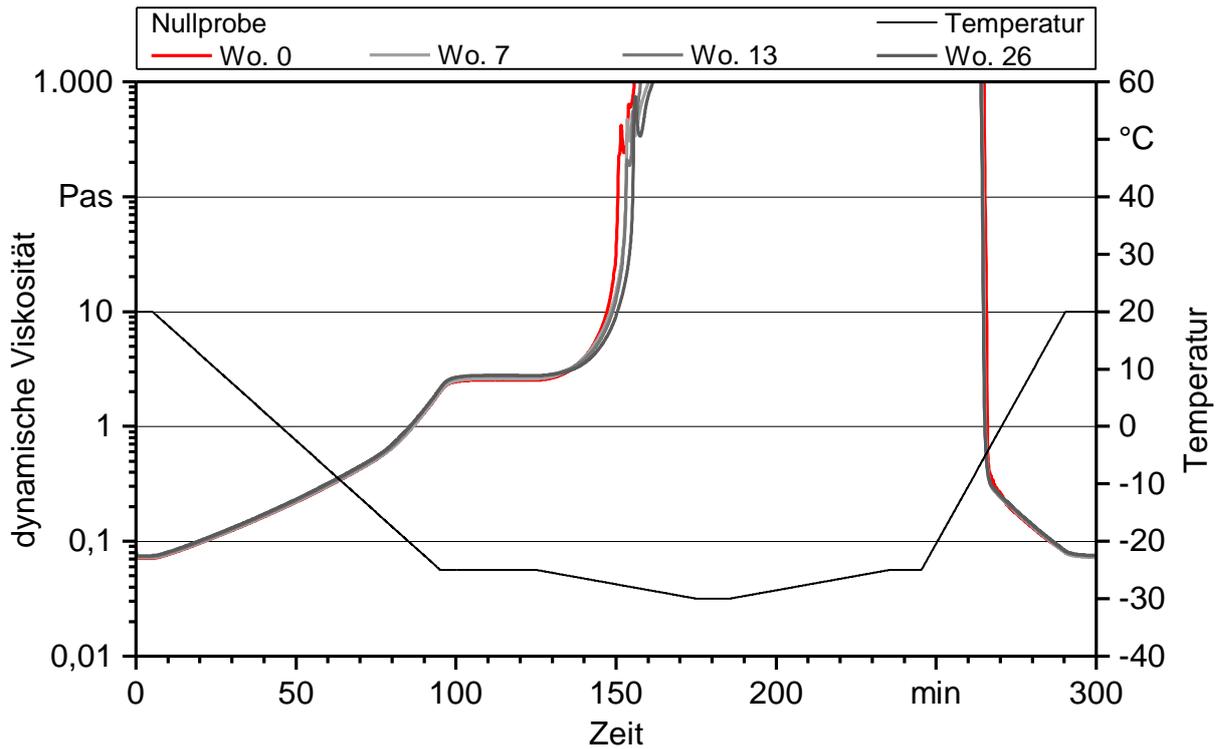


Abbildung 59: Verlauf der dynamischen Viskosität der Nullprobe zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")

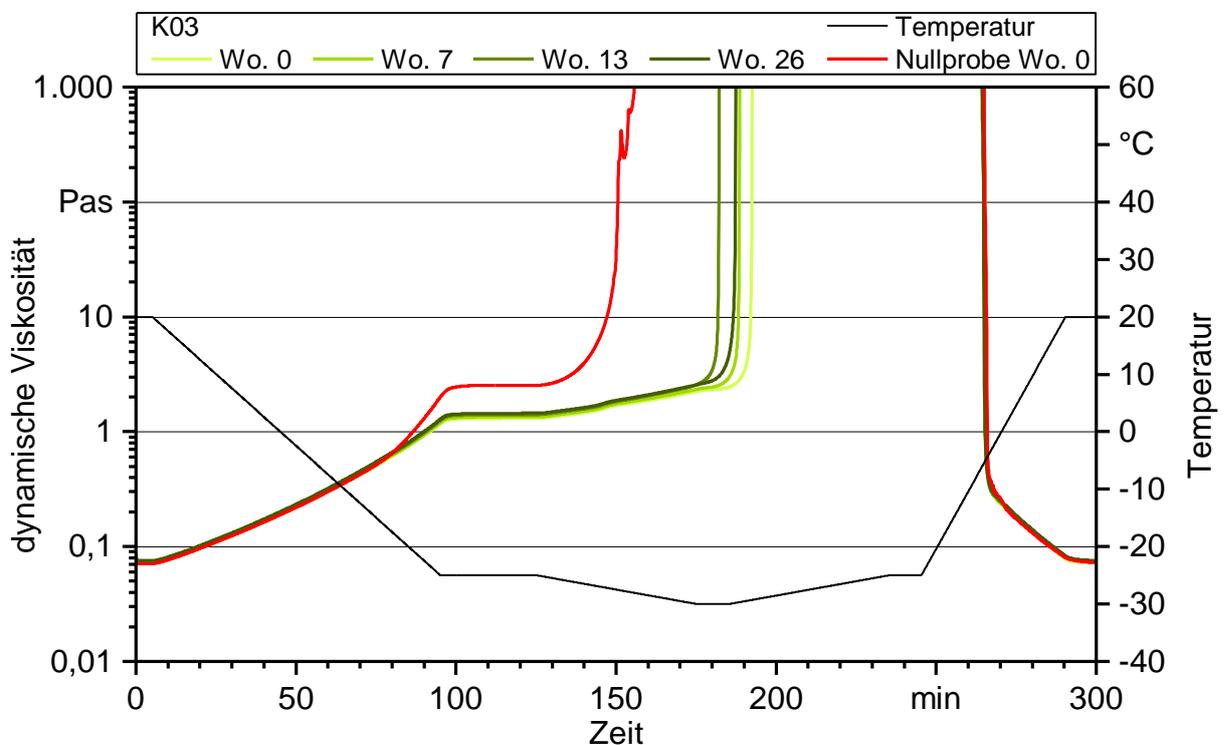


Abbildung 60: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03 zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")

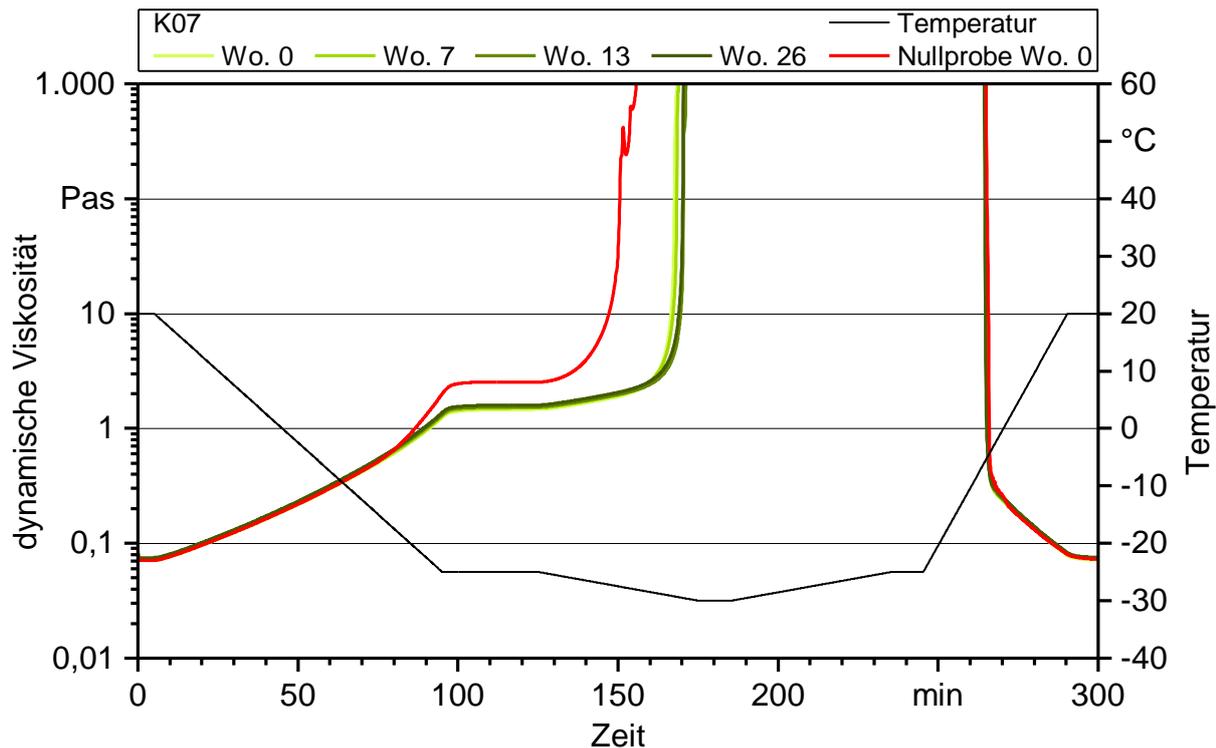


Abbildung 61: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K07 zu Versuchsbeginn sowie nach 7, 13 und 26 Wochen Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")

5.2.3 Einfluss der Lagerung auf die Zündwilligkeit

Die Untersuchungen zum Einfluss der Lagerung auf die Zündwilligkeit wurden mit einem "Fuel Ignition Analyzer" durchgeführt. Auf Grund der unterschiedlichen Messgeräte sind die Ergebnisse nicht direkt mit den Untersuchungen aus Projektphase 1 [28] vergleichbar.

Abbildung 62 zeigt die Zündverzüge der Proben aus der gekühlten Lagerungsvariante zu Versuchsbeginn sowie nach 26 bzw. 52 Wochen Lagerung. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, kann keine klare Verbesserung des Zündverzugs durch Einsatz der Additive Z09 und Z13 beobachtet werden. Es kann nicht geklärt werden, inwiefern dies einen Widerspruch zu den Ergebnissen von Projektphase 1 darstellt oder ob es sich nur um Schwankungen in den Messergebnissen handelt, die durch die Einfachbestimmung (vgl. Abschnitt 4.6) nicht ersichtlich sind. Auch ein Einfluss, bedingt durch die Verwendung unterschiedlicher Messgeräte, ist nicht von der Hand zu weisen.

Auf Grund der Messung als Einfachbestimmung ist eine statistische Bewertung der Unterschiede zwischen den Werten der einzelnen Probezeitpunkte nur eingeschränkt möglich. Zieht man die Ergebnisse der Oxidationsstabilität und der Säurezahl (siehe auch Abschnitt 5.2.1) heran, die keine Veränderungen der Versuchskraftstoffe über den Lagerungszeitraum ergeben, so sind die zu beobachtenden Unterschiede vermutlich durch Schwankungen des Messverfahrens verursacht. Dies stimmt mit den Erfahrungen aus

früheren Projekten [42] überein, denen zufolge bei gekühlter Lagerung nur geringfügige Veränderungen der Proben zu erwarten sind.

In Abbildung 63 sind die Zündverzüge der Proben aus der Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen dargestellt. Hier wurde, ausgehend von den Ergebnissen der Oxidationsstabilitätsuntersuchungen in Kapitel 5.2.1.1, auf die Messung nach 13 Wochen und nach 26 Wochen Lagerung verzichtet. Ein Einfluss der Lagerung bei wechselnden Außenbedingungen auf die Zündwilligkeit ist, aus den bereits genannten Gründen, aus den Messwerten vermutlich nicht gegeben.

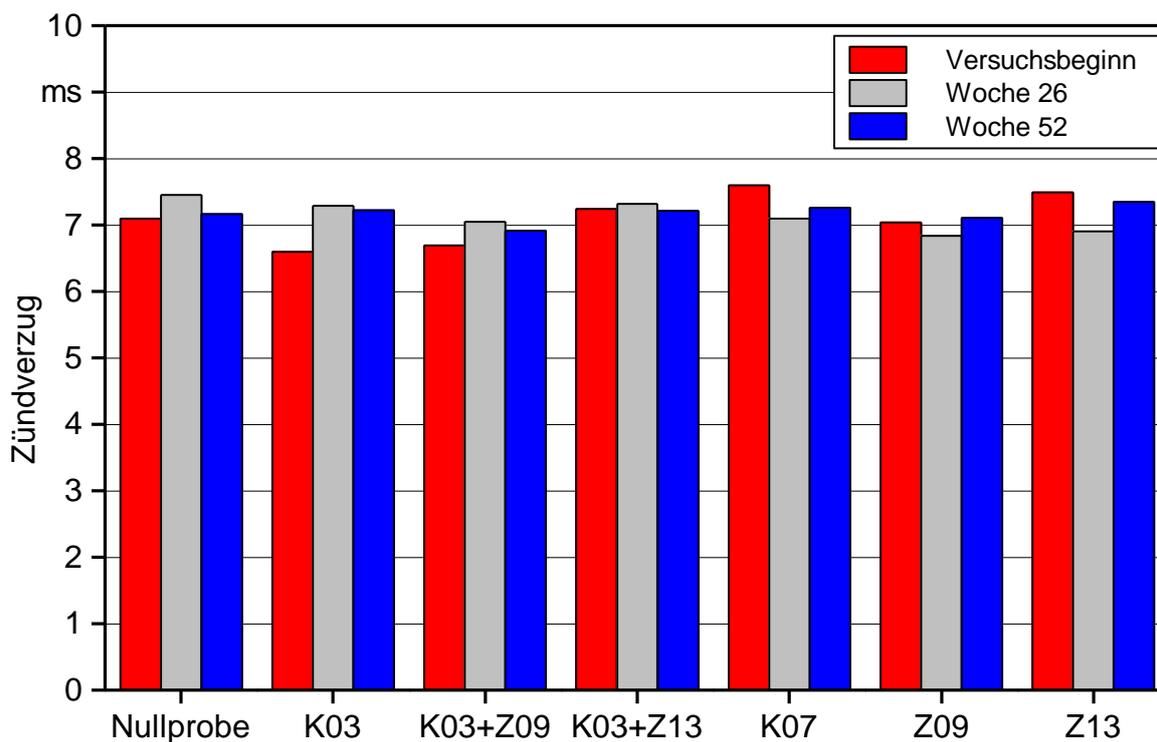


Abbildung 62: Zündverzüge der Proben zu Versuchsbeginn sowie nach gekühlter Lagerung bei +5 °C über 26 bzw. 52 Wochen

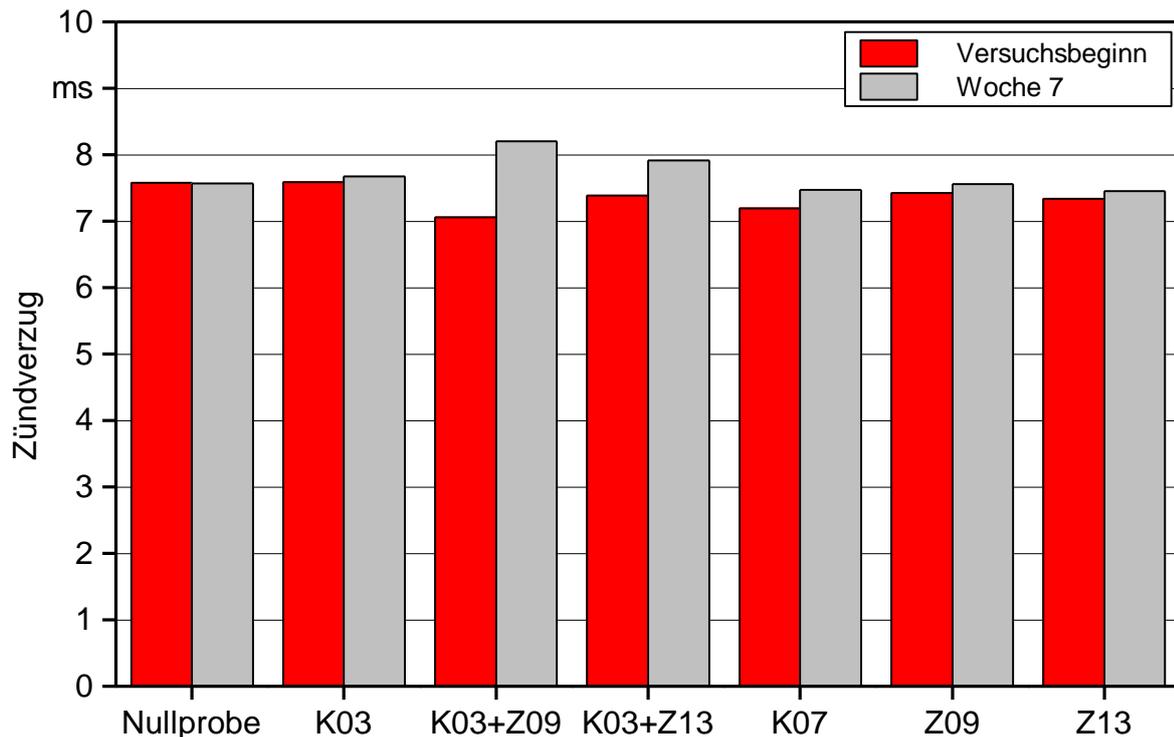


Abbildung 63: Zündverzögerungen der Versuchskraftstoffe zu Versuchsbeginn sowie nach 7 Wochen Lagerung unter wechselnden Außenbedingungen ("Tagesgang")

5.2.4 Untersuchung der Stabilität der Mischungen

Neben der Untersuchung auf Alterungs- und Abbauprozesse wird auch die Stabilität der Mischung bei gekühlter Lagerung über 12 Monate untersucht. Es konnten sowohl bei der Oxidationsstabilität als auch bei der Säurezahl nur geringfügige Unterschiede zwischen oberer und unterer Schicht gefunden werden. Sämtliche Parameter befanden sich weit unterhalb der in der Norm DIN 51065 definierten Grenzwerte.

Die Abbildungen 64 und 65 zeigen den Verlauf der dynamischen Viskosität bei der Untersuchung im Rotationsviskosimeter für beide Schichten der Additiv-Rapsölkraftstoffmischungen K03+Z09 sowie Z09. Wie zu sehen ist, treten nur geringfügige Unterschiede, vor allem im Bereich des steilen Viskositätsanstiegs beim Erstarren auf. Bei den anderen untersuchten Versuchskraftstoffen waren keine Unterschiede festzustellen (siehe Abbildung 78 ff. ab S. 143).

Da bei den beschriebenen Parametern keine praxisrelevanten Unterschiede erkennbar waren, wurde auf die Untersuchung der Zündwilligkeit verzichtet.

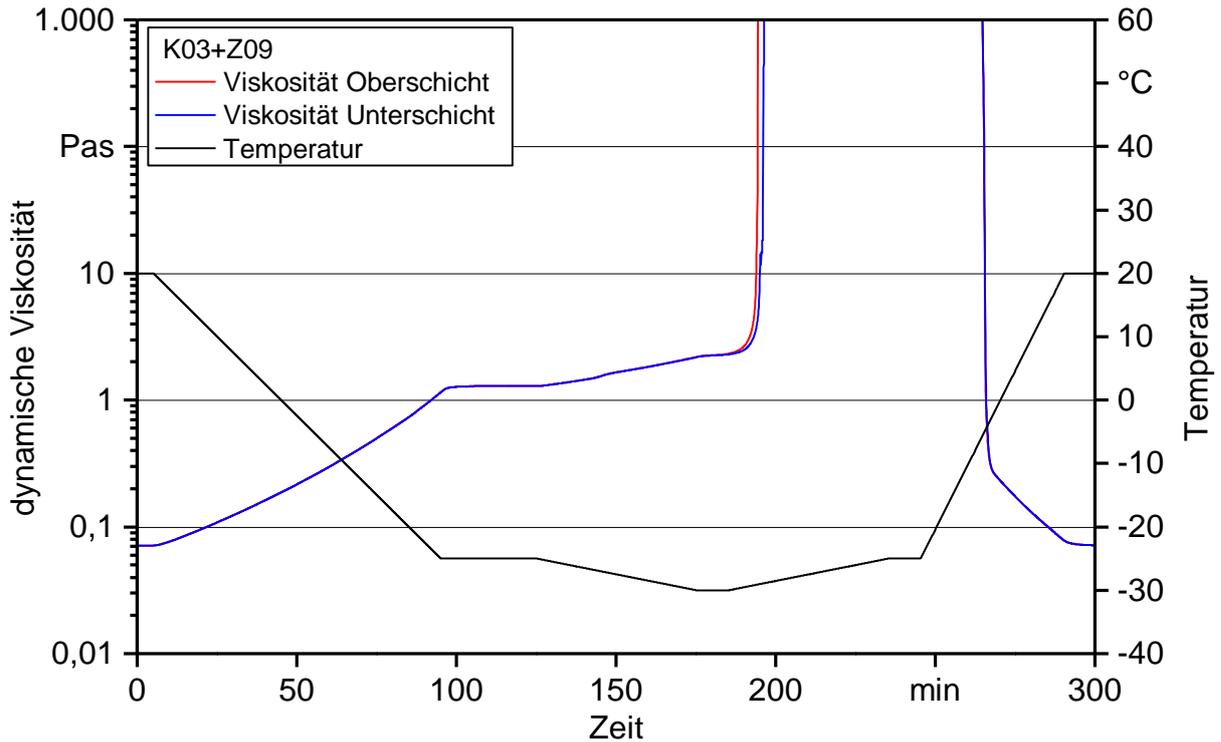


Abbildung 64: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03+Z09, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger gekühlter Lagerung

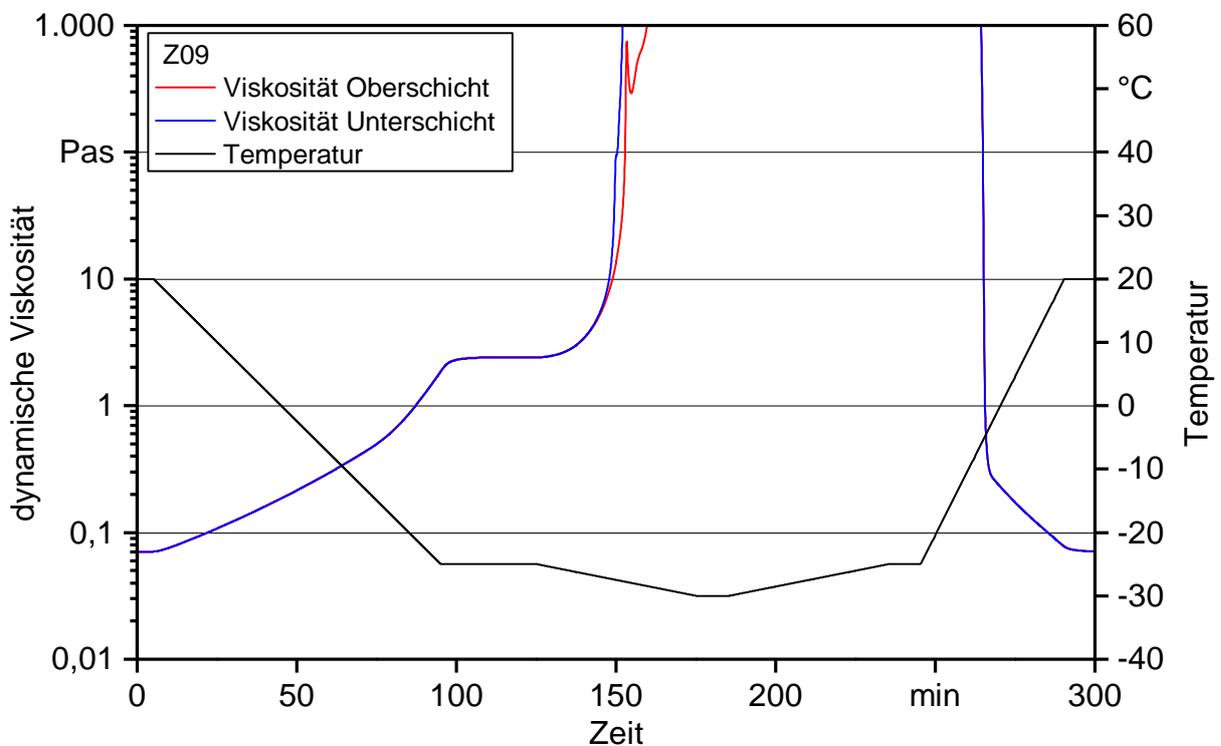


Abbildung 65: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung Z09, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung

5.3 Einfluss der Additive auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen in einem realitätsnahen Kraftstoffsystem

5.3.1 Temperaturkonstanz unter stationären Bedingungen

Durch die getaktete Temperierung der Tiefkühlzelle kann es zu leichten Temperaturschwankungen im Inneren kommen. Um auszuschließen, dass es hierdurch zu Verfälschungen kommt, wurden die Temperaturen der Messungen kontrolliert und verglichen. Obwohl die Raumtemperatur der einzelnen Messungen um 0,4 K unter der gewünschten Solltemperatur lag, stimmte die Temperatur im Kraftstoffvorratstank gut mit der Solltemperatur überein. Diese Diskrepanz ist in der Regelung der Tiefkühlzelle vorgesehen und eingeplant, da die Masse im Inneren des Behälters als Puffer dient, um kleinere regelungsbedingte Abweichungen zu kompensieren. In den Versuchen hat sich gezeigt, dass die Regelung der Temperatur die vorgegebene Abweichung von ± 1 K einhält, meist liegt die gemessene Abweichung im Bereich von $\pm 0,5$ K.

5.3.2 Einfluss der Temperatur auf das Kraftstoffförderverhalten

Abbildung 66 zeigt die gemittelten Verläufe der in den Auffangbehälter geförderten Kraftstoffmasse für die Messungen der Nullprobe bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte werden hierbei relativ zum Versuchsbeginn angegeben. In der Abbildung ist zu sehen, dass die bis zum Ende der Messung geförderte Kraftstoffmasse umso geringer ist, je geringer die Temperatur ist. Während bei einer Temperatur von $+10$ °C noch ca. 4 kg gefördert werden können, sinkt dieser Wert auf ca. 2,4 kg (0 °C Temperatur) und 0,4 kg bei -13 °C Temperatur. Bei einer Temperatur von -15 °C ist keine Fördertätigkeit mehr festzustellen.

Wie bei den Messungen am Rotationsviskosimeter ist auch hier die Abkühlhysterese zu beobachten. Diese hat zur Folge, dass der absolute Wert der Viskosität und damit die geförderte Kraftstoffmasse, nicht nur von der Temperatur abhängt, sondern auch von der thermischen Vorgeschichte. So wird beim Wiedererwärmen bei einer Temperatur von 0 °C nur noch eine Kraftstoffmasse von 1,2 kg bis zum Ende der Messung gefördert, während beim Abkühlen noch 2,4 kg erreicht wurden.

Die Kraftstoffmassendifferenz im Kraftstoffvorratstank verhält sich analog zum hier Dargestellten, auf die Darstellung wird daher verzichtet.

In der Darstellung ist ebenfalls zu erkennen, dass die Kraftstoffförderung linear verläuft. Diese Linearität war bei allen untersuchten Kraftstoffen festzustellen. Daher werden im Folgenden die Kraftstoffmassenströme, d. h. die bis Versuchsende geförderte Kraftstoffmasse bezogen auf die Versuchsdauer, für verschiedene Temperaturen und Kraftstoffvarianten verglichen. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse werden die Massenströme in kg Kraftstoff pro Stunde angegeben. Abbildung 67 stellt die Massenströme beim Abkühlen und Wiedererwärmen gegenüber, die folgende Tabelle 15 zeigt die zugehörigen Werte.

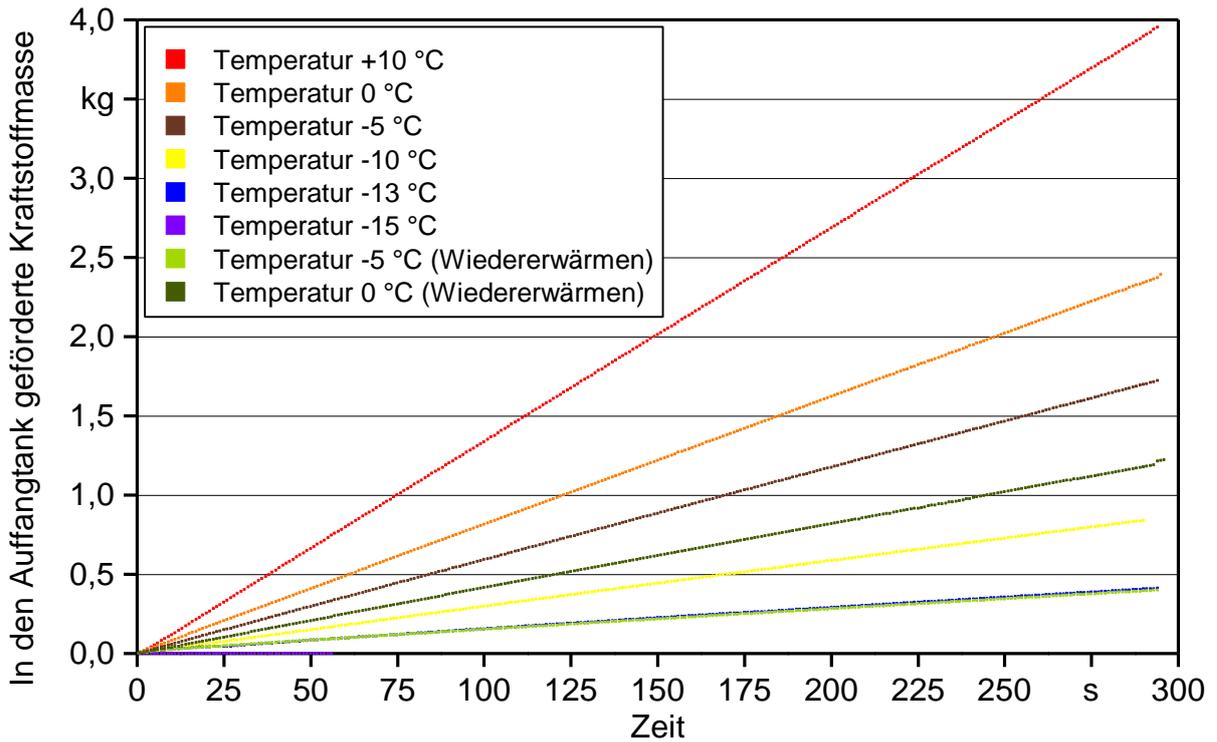


Abbildung 66: Gemittelte Verläufe der ab Versuchsbeginn geförderten Kraftstoffmasse für die untersuchten Temperaturen bei der Nullprobe ohne Additive

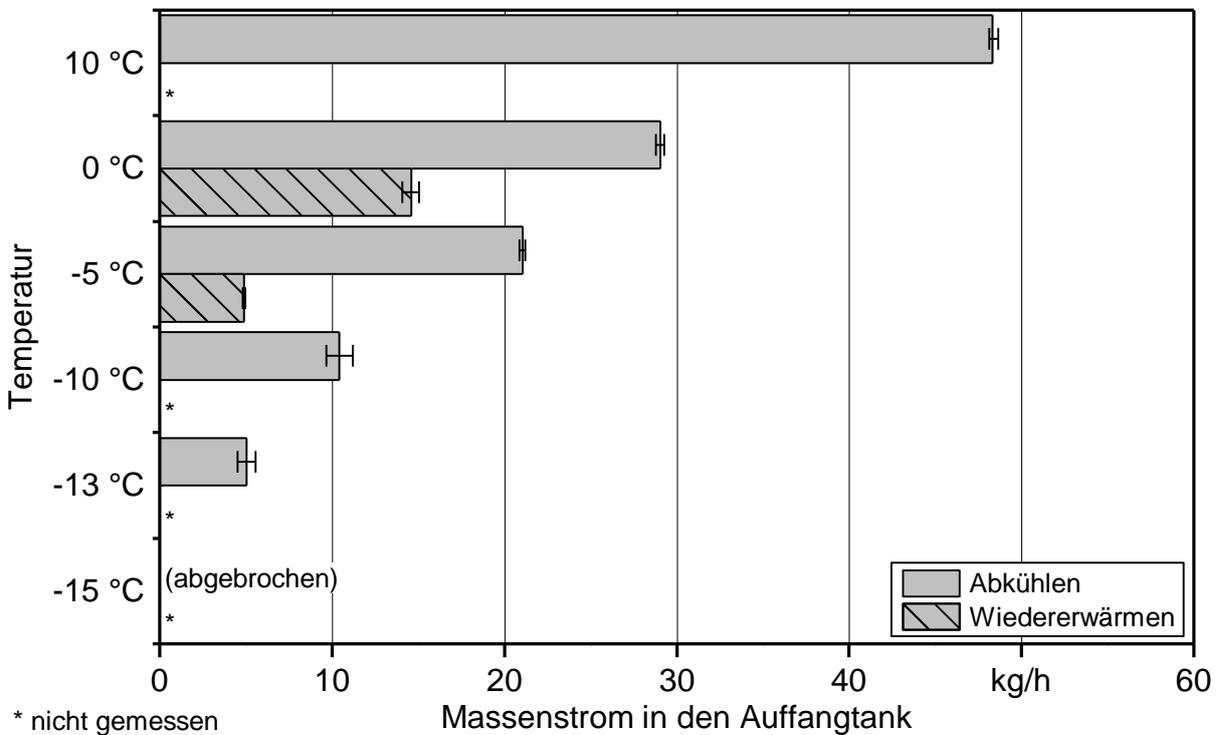


Abbildung 67: Darstellung der Kraftstoffmassenströme der Nullprobe ohne Additive bei den untersuchten Temperaturen

Tabelle 15: Kraftstoffmassenströme der Nullprobe ohne Additive bei den untersuchten Temperaturen

Temperatur	Kraftstoffmassenstrom
+10 °C	48,31 kg/h
0 °C	29,04 kg/h
-5 °C	21,07 kg/h
-10 °C	10,41 kg/h
-13 °C	5,03 kg/h
-15 °C	(abgebrochen)
-5 °C (Wiedererwärmen)	4,88 kg/h
0 °C (Wiedererwärmen)	14,62 kg/h

5.3.3 Einfluss der Additivierung auf das Kraftstoffförderverhalten

Primärziel der Untersuchungen am Kraftstoffsystem ist es, den in den Laboruntersuchungen nachweisbaren positiven Effekt der Additive K03 und K07 auch im Praxisbetrieb zu erforschen. Ein Maß für die Effektivität der Additive ist die bis Versuchsende geförderte Masse an Versuchskraftstoff.

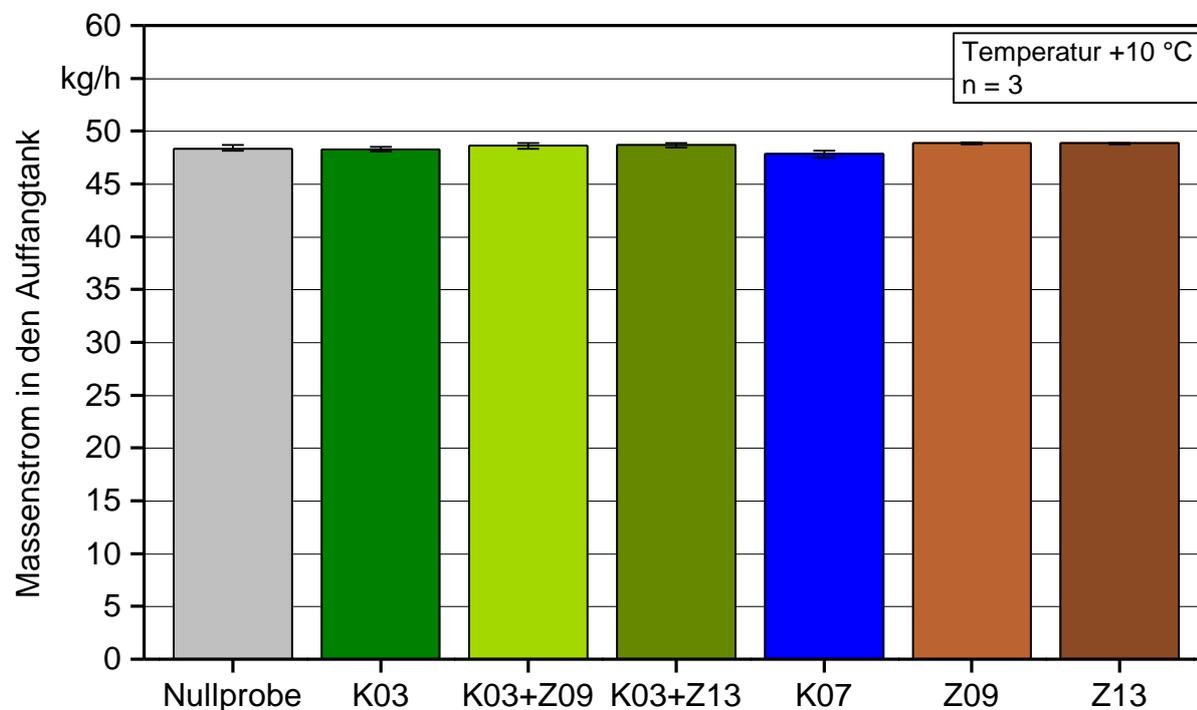


Abbildung 68: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von +10 °C

Abbildung 68 zeigt die Massenströme in den Auffangbehälter bei einer Temperatur von +10 °C. Alle Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie die Nullprobe liegen auf gleichem Niveau, signifikante Unterschiede zur Nullprobe sind statistisch nicht festzustellen.

Bei Temperaturen von 0 °C und -5 °C treten Unterschiede zwischen den Versuchskraftstoffen auf, wie Abbildung 69 und Abbildung 70 zu entnehmen ist. Die Massenströme von K03, K03+Z09 und Z09 sind bei 0 °C signifikant höher als der Massenstrom der Nullprobe. Allerdings liegen die Unterschiede im Bereich von max. 5 % bezogen auf die Nullprobe. Die Massenströme bei 0 °C betragen nur noch ca. 60 % des Ausgangswerts bei +10 °C.

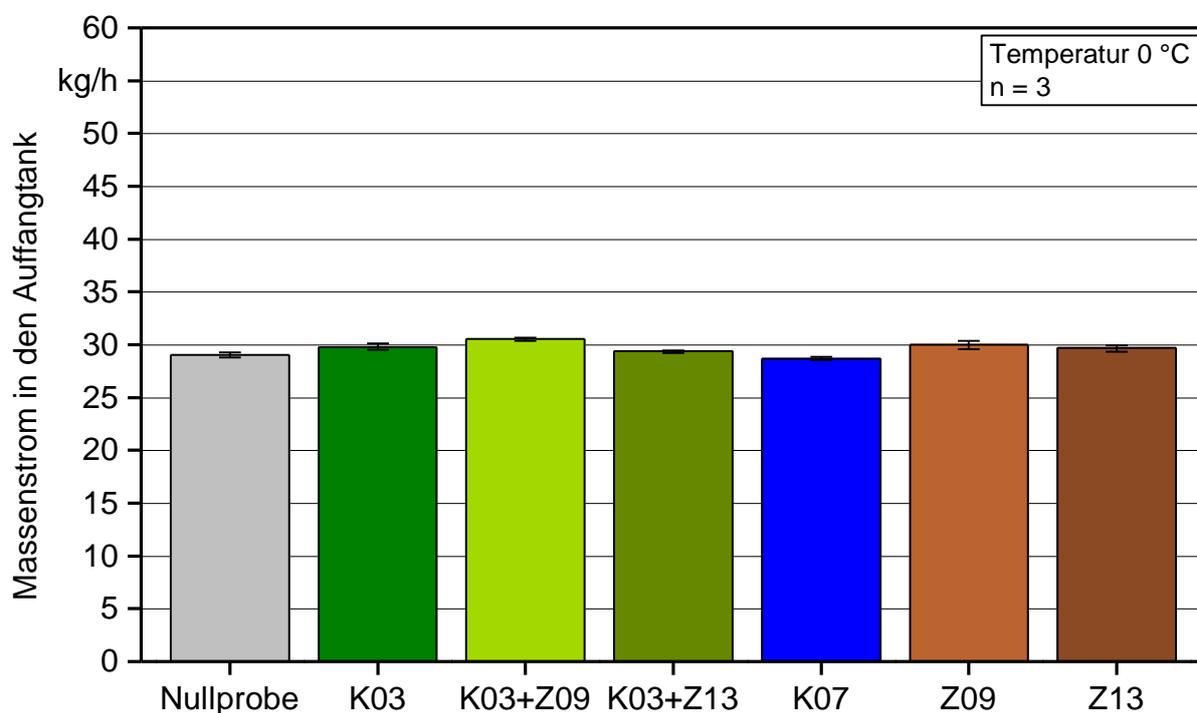


Abbildung 69: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von 0 °C

Bei einer Temperatur von -5 °C bewirken K03, K03+Z09, K03+Z13 und Z09 eine statistisch signifikante Erhöhung des Massenstroms im Vergleich zur Nullprobe, wie die folgende Abbildung zeigt. Die Unterschiede zur Nullprobe betragen ca. 4 % bis 7 %, verglichen mit dem Massenstrom der jeweiligen Variante bei +10 °C entsprechen die Massenströme ca. 45 % des Ausgangswerts.

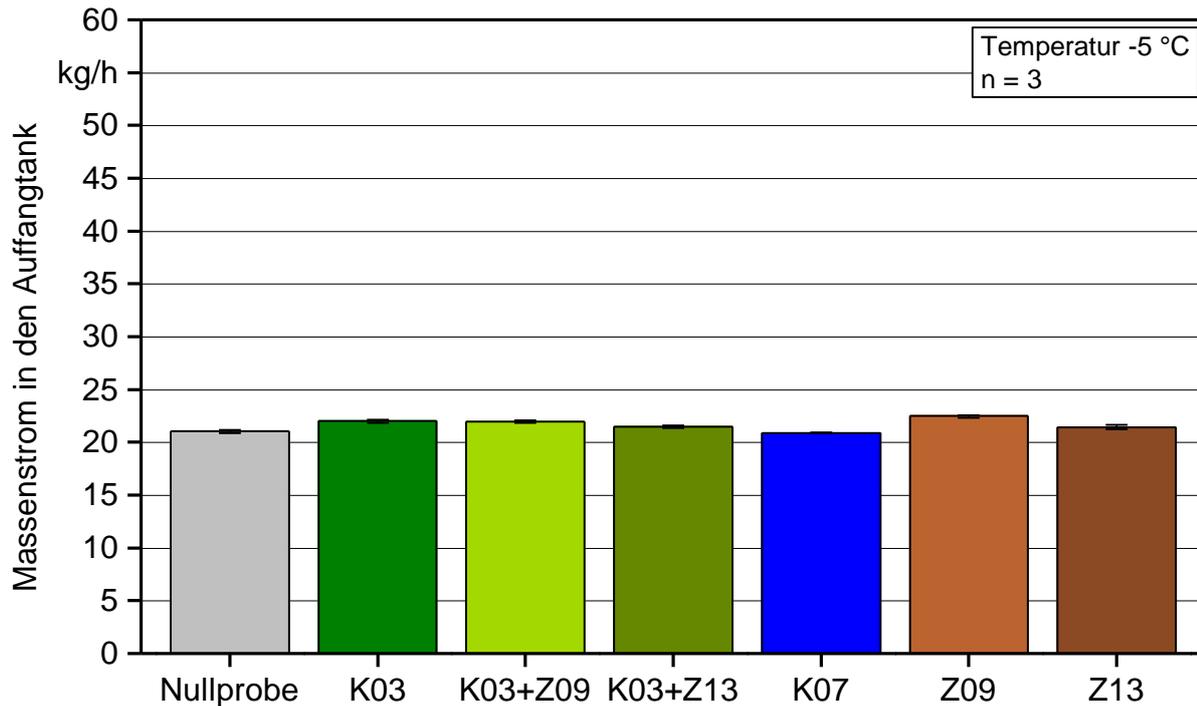


Abbildung 70: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -5 °C

Bei -10 °C Temperatur wird der Einfluss der fließverbessernden Additive deutlich, wie Abbildung 71 zeigt. Die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit signifikant höheren Massenströmen enthalten eines der Additive K03 oder K07, entweder allein oder in Kombination mit einem Zündverbesserer. Dies bestätigt das Verhalten der Versuchskraftstoffe in den Laboruntersuchungen am Rotationsviskosimeter, wo die dynamische Viskosität nur bei den Versuchskraftstoffen mit 'cold flow improver' Unterschiede zur Nullprobe aufweist. Die Massenströme sind um ca. 50 % höher als der Massenstrom der Nullprobe bei gleicher Temperatur. Im Vergleich zum Massenstrom der jeweiligen Variante bei $+10\text{ °C}$ liegen die Massenströme auf einem Niveau von ca. 33 % des Ausgangswerts.

Bei den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen der Additive Z09 oder Z13 sowie bei der Nullprobe ist hingegen ein geringerer Massenstrom gemessen worden, signifikante Unterschiede zur Nullprobe sind für die Massenströme von Z09 und Z13 nicht zu belegen.

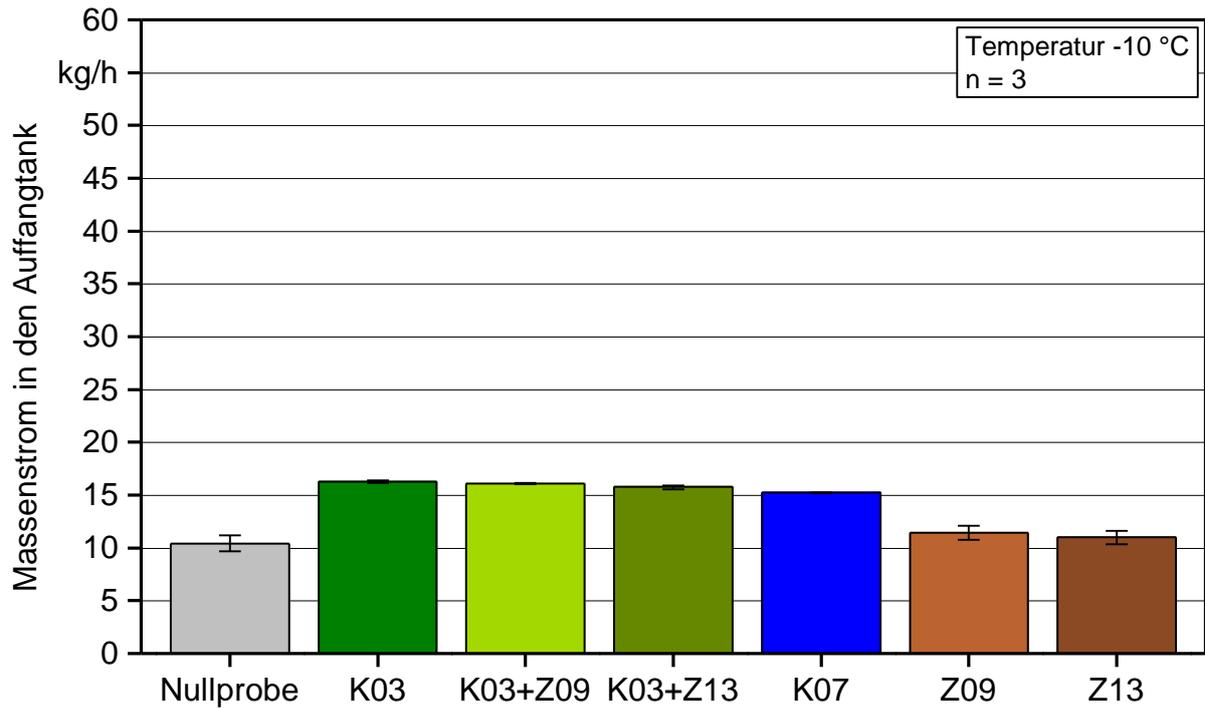


Abbildung 71: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -10 °C

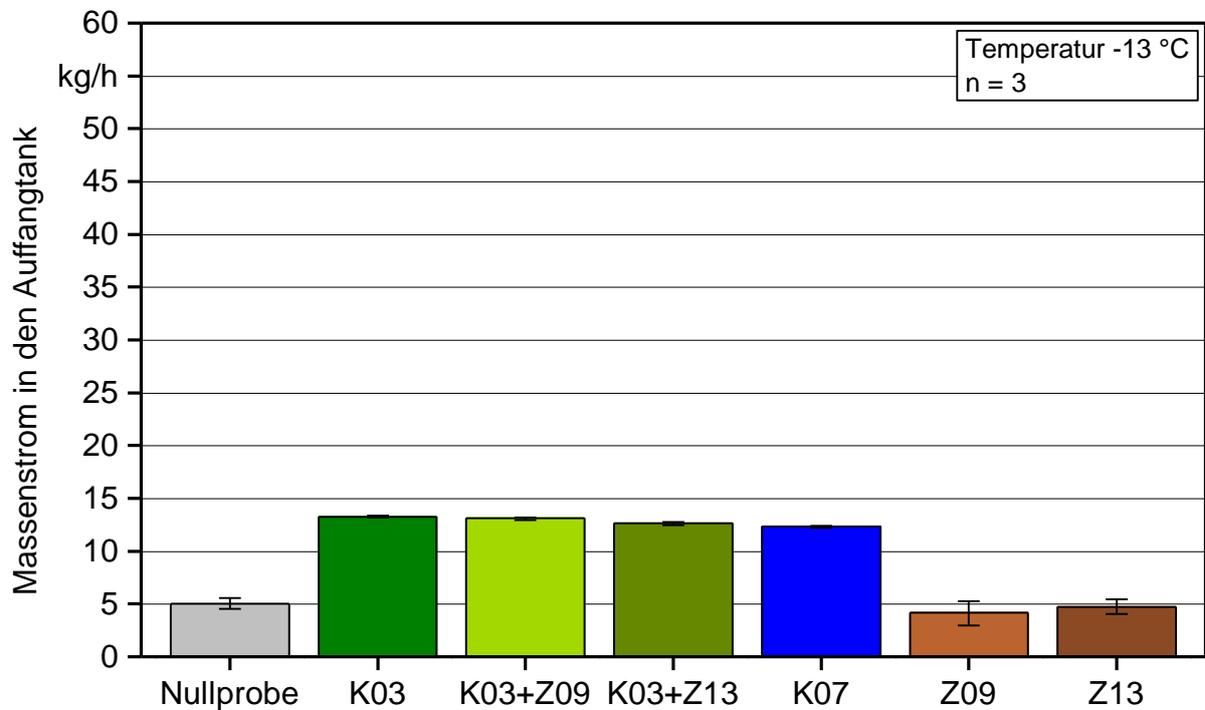


Abbildung 72: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -13 °C

Die Unterschiede zwischen den Versuchskraftstoffen zeigen sich noch deutlicher in Abbildung 72 auf der vorhergehenden Seite, in der die Massenströme bei einer Temperatur von -13 °C dargestellt sind. Hier liegen die Massenströme bei den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen, die einen der beiden "cold flow improver" K03 oder K07 enthalten, um ca. 150 % höher als der Massenstrom der Nullprobe. Dies entspricht ca. 27 % des Massenstroms der jeweiligen Variante bei $+10\text{ °C}$.

Abbildung 73 zeigt die Massenströme für die Messungen bei einer Temperatur von -15 °C . Hier sind nur drei Massenströme dargestellt, da die anderen Versuchskraftstoffe von der Kraftstoffpumpe nicht mehr gefördert werden konnten. Die drei gezeigten Massenströme wurden bei den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen gemessen, in denen das Additiv K03 enthalten war. Hier war zwar eine deutlich reduzierte Förderung festzustellen, die Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen waren noch flüssig. Der Massenstrom beträgt ca. 20 % des Massenstroms des jeweiligen Versuchskraftstoffs bei $+10\text{ °C}$.

Die bei den bisher gezeigten Temperaturen ebenfalls wirksame Additiv-Kraftstoff-Mischung K07 war im Kraftstofftank zwar noch flüssig, wie eine visuelle Kontrolle ergab, konnte jedoch nicht mehr gefördert werden. Es ist zu vermuten, dass hier lokal Ausfällungen oder Kristallbildung auftreten, die den Durchfluss mindern bzw. verhindern. Kritische Stellen könnten z. B. die Kraftstofffilter oder die Drossel sein.

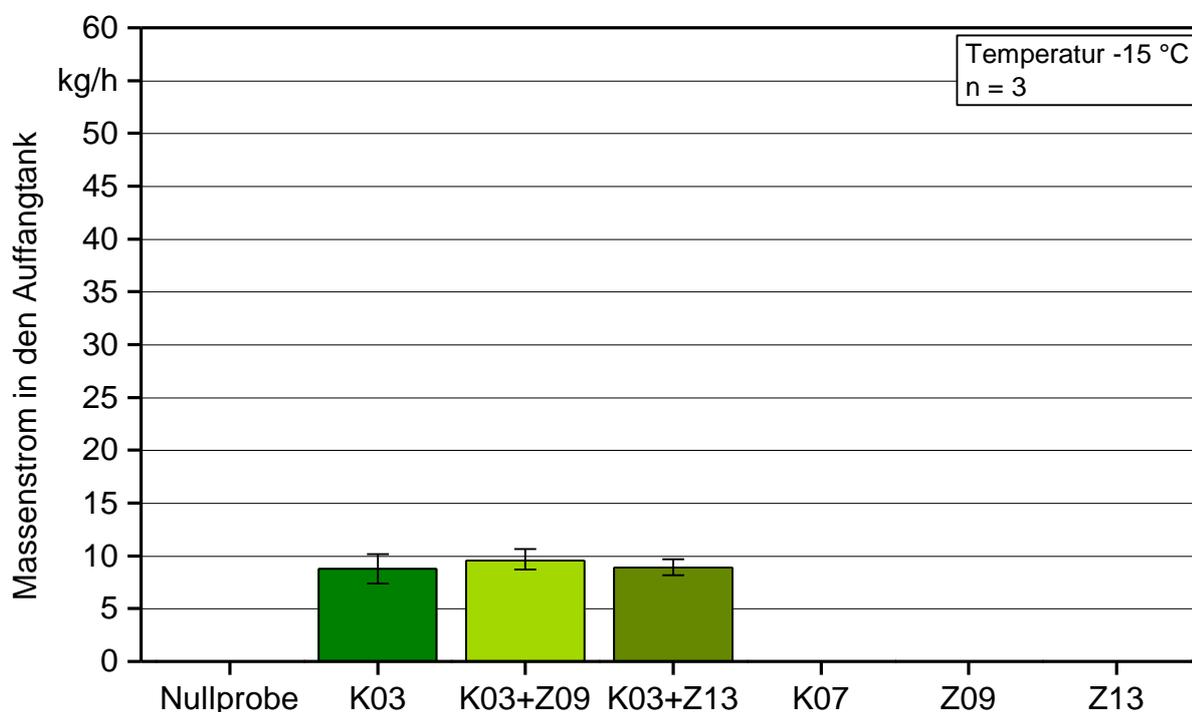


Abbildung 73: Massenströme in den Auffangbehälter, dargestellt für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -15 °C

Bei den Temperaturlaufzeichnungen im Kraftstoffvorratstank konnte bei einer Temperatur von 0 °C eine Auffälligkeit beobachtet werden. Bei K03+Z09 stellte sich innerhalb der Abkühlzeit aus unbekanntem Gründen kein thermisches Gleichgewicht ein bzw. die gewünschte Solltemperatur wurde im Inneren des Kraftstofftanks nicht erreicht. Die Abweichung von der Solltemperatur lag bei max. 1,4 K. Da die Kraftstoffmassendifferenz jedoch keine ungewöhnliche Charakteristik aufweist, ist davon auszugehen, dass die Abweichung als vernachlässigbar eingestuft werden kann.

Bei einer Temperatur von -13 °C streuen die gemessenen Temperaturen im Kraftstoffvorratstank stärker, liegen jedoch noch im zu erwartenden Bereich bedingt durch die Regelgenauigkeit der Tiefkühlzelle. Grund für die stärkere Streuung ist vermutlich die Erstarrung der Öle, bei der lokal Wärme frei wird. Diese muss durch die Kühlung wieder abgeführt werden, so dass die Abkühlung langsamer vor sich geht als bei Ölen, die bei diesen Temperaturen noch flüssiger sind. Zudem verlangsamt sich der Wärmetransfer durch die fehlende Konvektion im Öl.

Noch stärker ausgeprägt sind die Temperaturunterschiede bei einer Solltemperatur von -15 °C. Hier wurden für die bereits erstarrten Öle nach gleicher Zeit höhere Temperaturen gemessen, der Unterschied beträgt ca. 1,5 K. Dieser Effekt wurde bei den Versuchskraftstoffen K03, K03+Z09, K03+Z13 oder K07 nicht beobachtet, hier ist keine Abweichung bedingt durch eine Erstarrung des Öls festzustellen.

Im Gegensatz zum Abkühlen zeigen sich beim Wiedererwärmen deutliche Unterschiede zwischen den Varianten auch bei Temperaturen von -5 °C und 0 °C, wie die folgenden Abbildungen zeigen. Die Kraftstoffmassenströme der Varianten Nullprobe, Z09 und Z13, die bei -15 °C erstarrt waren, sind bei beiden Temperaturen signifikant geringer als die Massenströme der Versuchskraftstoffe, die eines der Additive K03 oder K07 enthalten.

Die Massenströme der Versuchskraftstoffe sind in Abbildung 74 sowohl für den Abkühlvorgang bei -5 °C als auch für eine Temperatur von -5 °C beim Wiedererwärmen gegenübergestellt. Die Werte für 0 °C beim Abkühlen und Wiedererwärmen zeigt Abbildung 75. Es wird deutlich, dass Unterschiede im Kraftstoffförderverhalten bei Temperaturen unter 0 °C auftreten, je nachdem ob sich der Kraftstoff in einer Abkühl- oder Aufwärmphase befindet.

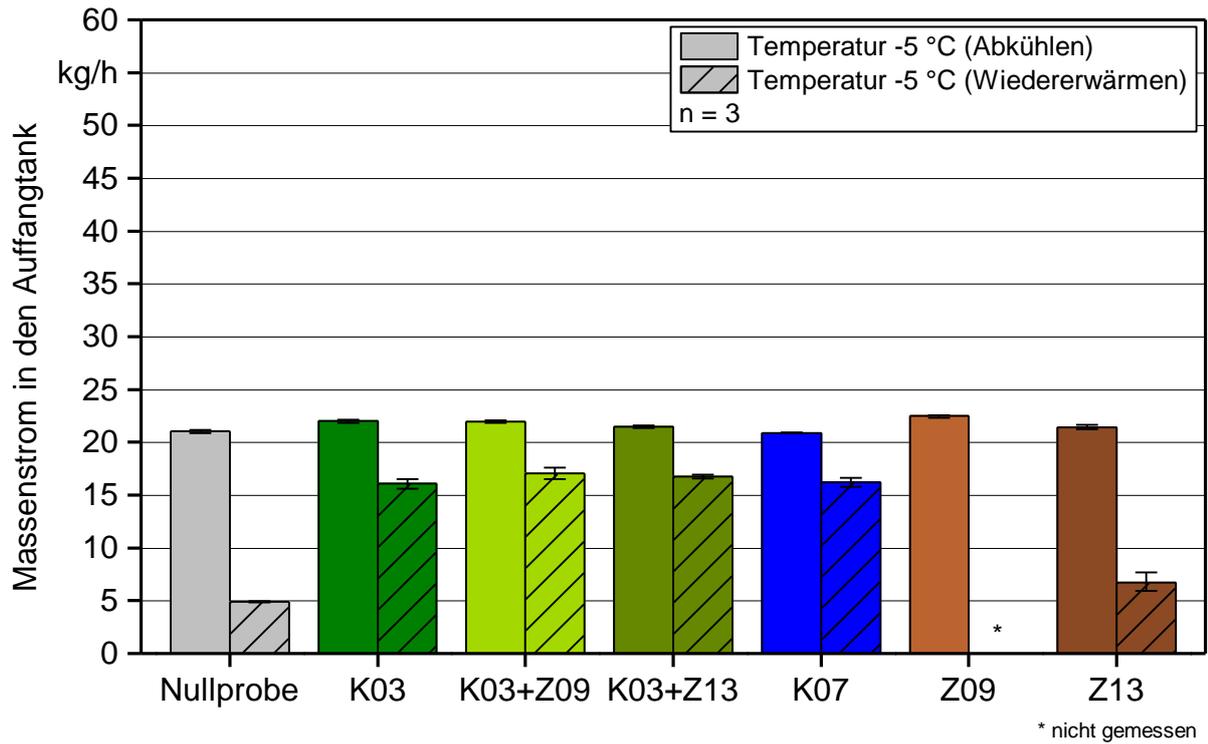


Abbildung 74: Vergleich der Massenströme in den Auffangbehälter für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von -5 °C in der Abkühlphase und in der Aufwärmphase

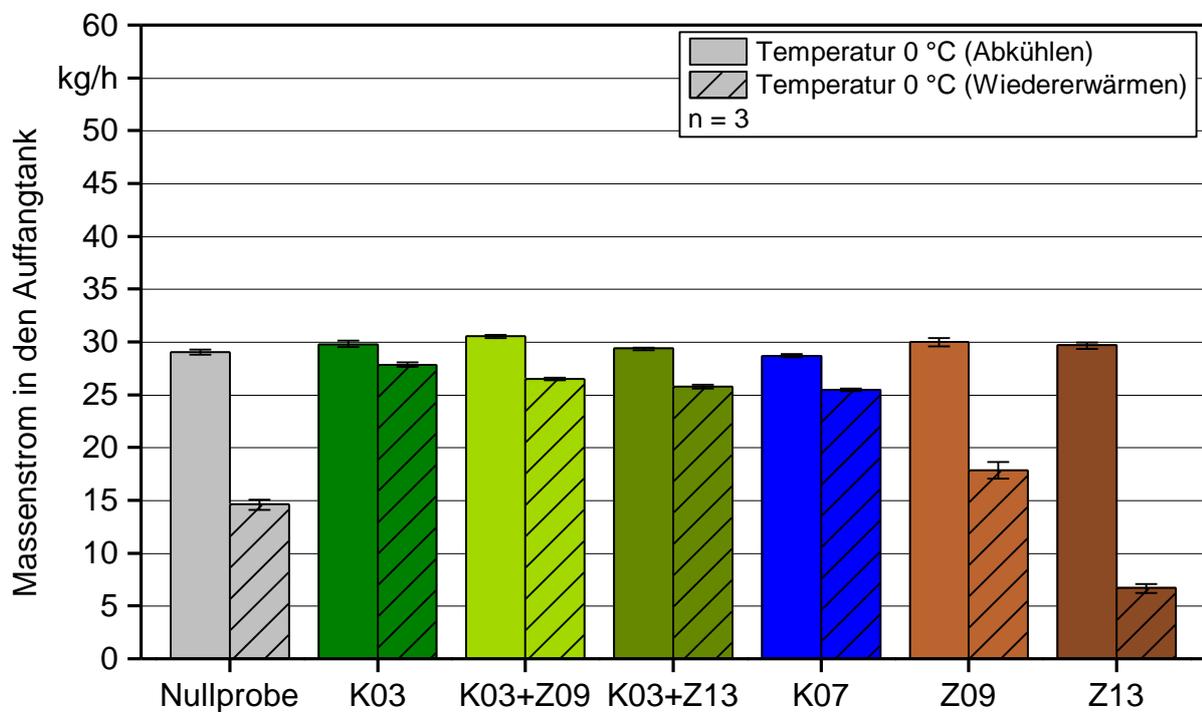


Abbildung 75: Vergleich der Massenströme in den Auffangbehälter für die untersuchten Additiv-Kraftstoff-Mischungen bei einer Temperatur von 0 °C in der Abkühlphase und in der Aufwärmphase

Bei einer Temperatur von 0 °C beim Wiedererwärmen sind erstmals Unterschiede zwischen den Varianten Z09, Z13 und der Nullprobe festzustellen, wie in Abbildung 75 dargestellt. So liegt der Massenstrom für Z09 über dem der Nullprobe, wohingegen Z13 deutlich darunter liegt. Ursache für diese Unterschiede ist die Tatsache, dass zur Messung bei 0 °C bei diesen beiden Varianten vom vorgesehenen Versuchsablauf abgewichen werden musste. Innerhalb der normalen Aufwärmzeit war es nur bei der Nullprobe möglich, die Solltemperaturen zu erreichen. Die Varianten Z09 und Z13 brauchten deutlich länger, um wieder in flüssigen Aggregatzustand überzugehen. Daher wurden die Messzeitpunkte nach hinten verlegt. Dies ist auch die Ursache für die fehlenden Ergebnisse bei Z09 für eine Temperatur von -5 °C, da die Messung ausgelassen werden musste, um eine Messung bei 0 °C zu ermöglichen. Auch dies kann Einfluss auf die dynamische Viskosität und damit auf die Massenströme führen. Daher sind die genannten Ergebnisse weniger belastbar als bei den anderen Varianten.

Die Additive, welche K03 oder K07 einzeln oder in Kombination mit einem Zündverbesserer enthalten, zeigen auch beim Wiedererwärmen und 0 °C Temperatur ein ähnliches Kraftstoffförderverhalten, wenn auch mit leichten Abweichungen voneinander.

5.3.4 Bewertung der Ergebnisse und Vergleich mit der Labormethode

Ziel der Untersuchungen zum Kraftstoffförderverhalten an einem realitätsnahen Traktorkraftstoffsystem war es, die mit der Labormethode gewonnenen Erkenntnisse unter Praxisbedingungen zu validieren. Dieses Ziel konnte erreicht werden, die Ergebnisse der beiden Messmethoden stimmen gut überein.

So konnte die positive Wirkung der 'cold flow improver' K03 und K07, die in Projektphase 1 als Erfolg versprechend bewertet wurden, auf das Kraftstoffförderverhalten deutlich nachgewiesen werden. Durch Zugabe eines der beiden Additive lag die Kraftstoffförderung auch bei Temperaturen unter -5 °C klar über den bei der Nullprobe erreichten Massenströmen. Auch auf die Erstarrung des Kraftstoffs bei -15 °C nehmen die beiden Additive Einfluss, hier war mit beiden Additiven ein pumpfähiger Kraftstoff zu beobachten. Dies hatte eine geringere Viskosität beim Wiedererwärmen zur Folge, so dass der Kraftstoff leichter gefördert werden konnte, was zu höheren Massenströmen im Vergleich zur Nullprobe ohne Additive führte.

Die gemessenen Massenströme der Versuchskraftstoffe mit einem der beiden 'cold flow improver' lagen bei allen Temperaturen über dem Kraftstoffstrom, welcher der Kraftstoffpumpe des Versuchstraktors mindestens zugeführt werden muss, um deren korrekte Funktion zu garantieren. Dieser Wert liegt nach Aussage des Herstellers ca. 10 % über dem Kraftstoffverbrauch im Leerlauf, der bei unseren Messungen ca. 2,3 kg/h betrug.

Auch die Temperaturhysterese des Kraftstoffs, d. h. eine unterschiedliche Viskosität bei gleicher Temperatur, ließ sich in beiden Messmethoden nachweisen. So lagen die erreichten Massenströme bei gleicher Temperatur während des Wiedererwärmens deutlich niedriger.

Die Nutzung des Additivs K03 ist im Hinblick auf die Kraftstoffförderung als Erfolg versprechend zu bewerten. Auf Grund der fehlenden Kraftstoffförderung bei -15 °C, deren Ursache nicht endgültig geklärt werden konnte, ist der Einsatz des Additivs K07 nur bei Temperaturen über -15 °C zu empfehlen.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist das Additiv K03 wirksamer als K07 in den untersuchten Konzentrationen.

Zusammenfassung

Durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung unterscheidet sich die Viskosität von Rapsölkraftstoff und Dieselmotorkraftstoff. Bei der praktischen Nutzung von Rapsölkraftstoff macht sich dies vor allem im Kaltstartverhalten bei niedrigen Außentemperaturen bemerkbar.

In der ersten Phase des Forschungsvorhabens "Additivierung von Rapsölkraftstoff" wurden zwei Additive gefunden, die im Labor Erfolg versprechende Ergebnisse im Hinblick auf die Verbesserung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen zeigten. Die im Labor beobachtete Wirksamkeit der beiden Additive BASF IRGAFLO 649 P (K03) und Mathy Plus DAW (K07) konnte auch bei Versuchen an einem realitätsnahen Kraftstoffsystem im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens nachgewiesen werden. Dabei wurde die Kraftstoffförderung bei Temperaturen zwischen +10 °C und -15 °C untersucht. Versuchskraftstoffe, die eines der beiden Additive enthielten, waren bei Temperaturen unter -5 °C deutlich besser pumpfähig als Rapsölkraftstoff ohne Additive. Bei Einsatz des Additivs K03 wurde auch bei -15 °C ein Kraftstoffmassenstrom gefördert, der deutlich über dem minimal notwendigen Massenstrom, der nach Angaben des Herstellers zum Betrieb des Versuchstraktors im Leerlauf notwendig ist, lag.

Die zur Untersuchung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen entwickelte Labormethode basiert auf der Messung der dynamischen Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter. Während der Messung wird die Probe entlang eines definierten Temperaturprofils zwischen +20 °C und -30 °C abgekühlt und anschließend wieder erwärmt. Die gesamte Messdauer beträgt 300 min, was die einfache und zeitsparende Bestimmung des Fließverhaltens bei sehr guter Wiederholbarkeit ermöglicht. Die Ergebnisse dieser Labormethode stimmen gut mit den Ergebnissen überein, die bei Untersuchungen an einem realitätsnahen Kraftstoffsystem in einer temperierten Tiefkühlzelle gewonnen werden konnten.

In Prüfstandsuntersuchungen konnte kein negativer Einfluss auf das Betriebsverhalten des Versuchstraktors nachgewiesen werden. Die Emissionen der gesetzlich limitierten Emissionskomponenten Kohlenmonoxid CO, Stickoxide NO_x, Kohlenwasserstoffe HC und Partikelmasse PM wurden durch die Zugabe eines der beiden Additive nicht negativ beeinflusst. Auch die Emissionen gesetzlich nicht limitierter Schadstoffe wie z. B. Ammoniak, Lachgas, Schwefeldioxid, Acetaldehyd und Formaldehyd sowie die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) werden durch die Zugabe der Additive K03 und K07 nicht beeinflusst.

Die Nutzung der beiden 'cold flow improver' in einer Konzentration von 0,27 Vol.-% (K03) bzw. 0,19 Vol.-% (K07) ist daher mit den Anforderungen der DIN-Norm DIN 51605 vereinbar, die den Einsatz von Additiven erlaubt, wenn keine negativen Auswirkungen auf Leistung, Kraftstoffverbrauch und Emissionen auftreten. Auch die Anforderungen an den Erhalt der Einstufung als "nicht wassergefährdend" werden von beiden Additiven erfüllt. Zudem liegen alle Kraftstoffparameter in den von der Norm geforderten Grenzen.

Weiterhin wurde die Möglichkeit der Lagerung des additivierten Rapsölkraftstoffs unter dem Aspekt der Kraftstoffqualität evaluiert. Die Lagerung von Rapsölkraftstoff, der eines der Additive K03 oder K07 enthält, ist bei +5 °C im Dunklen über bis zu 12 Monate ohne Qualitätsverlust möglich. Die Wirksamkeit der Additive bleibt über diesen Zeitraum weitestgehend erhalten.

Neben dem Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen ist die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff eine weitere Größe, bei der ein Unterschied zu Dieselkraftstoff besteht. In Projektphase 1 wurden zwei in dieser Hinsicht Erfolg versprechende Additive identifiziert. Beide Additive wurden den genannten Prüfstands- und Langzeituntersuchungen unterzogen. Zudem wurde der Einfluss auf den Startvorgang eines Versuchstraktors und die dabei auftretenden Emissionen an limitierten und nicht limitierten Schadstoffkomponenten eingehender untersucht. Der im Labor zu beobachtende positive Effekt konnte in den Prüfstandsversuchen nicht nachgewiesen werden. Ein positiver Einfluss der Zündverbesserer Z09 oder Z13 auf Leistung, Kraftstoffverbrauch oder Emissionen konnte nur in einzelnen Betriebspunkten beobachtet werden. Die Additive in den untersuchten Konzentrationen sind nach derzeitigem Kenntnisstand in Rapsölkraftstoff nicht wirksam. Hierzu sind weitere Untersuchungen nötig, um die aufgetretenen Widersprüche hinsichtlich der Zündwilligkeit zu klären. Wie beschrieben, konnte in den Zündwilligkeitsuntersuchungen ein Einfluss der beiden Zündverbesserer auf den Zündverzöger nicht mehr festgestellt werden.

Zum momentanen Zeitpunkt empfehlenswert ist hingegen der Einsatz der beiden Additive BASF IRGAFLO 649 P (K03) und Mathy Plus DAW (K07) zur Verbesserung des Fließverhaltens bei niedrigen Temperaturen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden an nur einem Traktorkraftstoffsystem ermittelt. Daher ist ein Monitoring des Praxiseinsatzes an mehreren Traktoren mit unterschiedlichen Kraftstoffsystemen sinnvoll, um auszuschließen, dass durch bauartbedingte Besonderheiten die Wirkung der Additive in anderen Motoren und Fahrzeugen verringert wird.

Quellenverzeichnis

- [1] ATTENBERGER, A.; REMMELE, E. (2003): Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff. Berichte aus dem TFZ, Nr. 6. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 82 Seiten, ISBN 1614-1008
- [2] BLASSNEGGER, J.; KNAUER, M.; CARRARA, M.; NIESSNER, R.; URBANEK, M.; GERINGER, B.; SCHRAMM, K.-W.; KUNZE, J. (2009): Untersuchung: Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen. Endbericht zum Projekt BioE, erstellt im Auftrag der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Förderkennzeichen: 114-50.10.0077/07-E, Report Nr. I-17/2009 JBlass-Em Nr/28/06 vom 17.12. 2009. Graz: Technische Universität Graz, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, 146 Seiten
- [3] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU) (2005): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe vom 27. Juli 2005 / Liste nicht wassergefährdender Stoffe gemäß Nummer 1.2a (Anhang 1); Liste wassergefährdende Stoffe, Stoffgruppen und Gemische gemäß Nummer 2.1.1 (Anhang 2), Bonn: Bundesanzeiger, Jg. 57, Nr. 142a vom 30. Juli 2005, 36 Seiten.
- [4] BÜNGER, J.; KRAHL, J.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; EMMERT, B.; WESTPHAL, G.; MÜLLER, M.; HALLIER, E.; BRÜNING, T. (2007): Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. Archives of Toxicology, Jg. 81, Nr. 8, S. 599-603(5)
- [5] CLAUSTHALER UMWELTECHNIK-INSTITUT GMBH (2008): Untersuchung der Emissionen bei Einsatz von Diesel und Rapsöl als Kraftstoff eines LKW Dieselmotors auf Mutagenität und Kanzerogenität. Auftraggeber: eoil automotive & technologies GmbH TecCenter, 31162 Bad Salzdetfurth, 19. Februar 2008. Clausthal-Zellerfeld: CUTEC-Institut, 24 Seiten
- [6] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (1996): DIN EN ISO 8178-4: Hubkolben-Verbrennungsmotoren, Abgasmessung. Berlin: Beuth Verlag, 14 Seiten
- [7] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN 51605 Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Rapsölkraftstoff: Anforderungen und Prüfverfahren. September 2010. Berlin: Beuth, 16 Seiten
- [8] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2012): DIN SPEC 51623: Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Pflanzenölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren. Juni 2012. Berlin: Beuth Verlag, 17 Seiten
- [9] EMBERGER, P. (2013): Zünd-, Verbrennungs- und Emissionsverhalten verschiedener Pflanzenöle. Dissertation. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Zentrum für Ingenieurwissenschaften, 158 Seiten, ISBN 978-3-84391105-4
- [10] EMBERGER, P.; LANDIS, M.; KRAMMER, K.; PRANKL, H.; SCHAUFLE, H.; SCHIESS, I.; THUNEKE, K. (2011): Emissionsmessungen an einem Traktor - Ringversuch von ART, FJ-BLT und TFZ. Landtechnik, Jg. 66, Nr. 1, S. 56-59

- [11] EMBERGER, P.; SCHREIBER, K.; THUNEKE, K.; REMMELE, E.; PICKEL, P. (2011): Influence of Ignition Improvers in Vegetable Oil Fuel on the Emission Characteristics of Vegetable Oil Compatible Tractors. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen (TAE), S. 529–536, ISBN 3-924813-86-8
- [12] EMBERGER, P.; THUNEKE, K.; REMMELE, E. (2012): Langzeiterfahrungen mit Rapsöltraktoren auf bayerischen staatlichen Gütern. In: MATKE, M. H.; GRÜNE LIGA E. V. (Hrsg.): 11. Fachtagung Kraftstoffpflanzenöl. Tagungsband. Dresden Pillnitz, 11./12. Oktober. Dresden: Baerens & Fuss, S. 26–34, ISBN 978-3-935046-35-0
- [13] EMBERGER, P.; THUNEKE, K.; REMMELE, E. (2013): Langzeiterfahrungen zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in Traktoren der Abgasstufe I und II. Berichte aus dem TFZ, Nr. 31. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 56 Seiten, ISBN 1614-1008
- [14] EMBERGER, P.; THUNEKE, K.; REMMELE, E. (2013): Pflanzenöлтаugliche Traktoren der Abgasstufe IIIA - Prüfstandsuntersuchungen und Feldeinsatz auf Betrieben der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Berichte aus dem TFZ, Nr. 32. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 125 Seiten, ISBN 1614-1008
- [15] EUROPÄISCHE UNION (1997): Richtlinie 97/68/EG des europäischen Parlaments und des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen zur Bekämpfung der Emission von gasförmigen Schadstoffen und luftverunreinigenden Partikeln aus Verbrennungsmotoren für mobile Maschinen und Geräte. ABl. Nr. L 59 vom 27.02.1998, zuletzt geändert durch Richtlinie 2010/26/EU (ABl. Nr. L 86 vom 1.04.2010) der Kommission
- [16] EUROPÄISCHE UNION (2000): Richtlinie 2000/25/EG des europäischen Parlaments und des Rates über Maßnahmen zur Bekämpfung der Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Motoren, die für den Antrieb von land- und forstwirtschaftlichen Zugmaschinen bestimmt sind, und zur Änderung der Richtlinie 74/150/EWG. ABl. Nr. L 173 vom 12.07.2000, zuletzt geändert durch Richtlinie 2005/13/EG (ABl. Nr. L 55 v. 01.03.2005) der Kommission
- [17] GASSNER, T.; EMBERGER, P.; THUNEKE, K.; REMMELE, E. (2013): Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors mit Rapsöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl. Berichte aus dem TFZ, Nr. 33. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 63 Seiten, ISBN 1614-1008
- [18] GREIM, H. (2008): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Ergänzungslieferung Nr. 45. In: HARTWIG, A.; HENSCHLER, D.; GREIM, H. (Hrsg.): Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten. Arbeitsgruppe "Aufstellung von MAK-Werten" der Deutschen Forschungsgemeinschaft. DFG-Publikation. Weinheim: Wiley-VCH, 534 Seiten, ISBN 978-3-527-32302-9

- [19] GRUBER, G.; DOTZER, A.; GOTTWALD, J. (2009): Redesign of Stage 3a Serial Adaptation Technology. Deliverable N° 2.14. Publishable Summary Version: 2.6. In: THE 2NDVEGOIL CONSORTIUM (Hrsg.): Demonstration of 2nd Generation Vegetable Oil Fuels in Advanced Engines. Final conclusions. Workpackage WP2 Engine development. München; Mannheim, S. 1–4
- [20] HASSEL, E.; PRESCHER, K.; BERNDT, S.; FLÜGGE, E.; GOLISCH, J.; HARKNER, W.; SCHÜMANN, U.; SY, G.; WICHMANN, V. (2006): Praxiseinsatz von serienmäßigen neuen rapsöltauglichen Traktoren. Abschlussbericht. Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock, Eigenverlag, 222 Seiten
- [21] HASSEL, E.; WICHMANN, V.; SCHÜMANN, U.; HARKNER, W.; BERNDT, S.; FLÜGGE, E.; SY, G. (2006): 100-Traktoren-Demonstrationsprojekt. Raps - die Fachzeitschrift für Anbauer von Öl- und Eiweisspflanzen, Jg. 24, Nr. 2, S. 95–97
- [22] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) (2010): ISO 8573-1 Compressed air - Part 1: Contaminants and purity classes. Ausgabedatum: 2010-04. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO), 9 Seiten
- [23] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). (2006): ISO 8178-1: Reciprocating internal combustion engines - Exhaust emission measurement - Part 1: Test-bed measurement of gaseous and particulate exhaust emissions Second edition 2006-09-15. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO), 126 Seiten
- [24] KASTL, J.; REMMELE, E. (2010): Einfluss von Additiven auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoffen. Landtechnik, Jg. 65, Nr. 6, S. 453–455
- [25] KASTL, J.; REMMELE, E. (2011): Additives for Rapeseed Oil Fuel. Improvement of the low temperature flow behaviour. In: VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI), MAX-EYTH-GESELLSCHAFT AGRARTECHNIK (MEG) (Hrsg.): LAND.TECHNIK AgEng 2011. Solutions for Intelligent and Sustainable Farming. Conference: Agricultural Engineering, Hannover, November 11-12, 2011, VDI-MEG; Tagungsband mit CD-ROM. VDI-Berichte, Nr. 2124. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 323–328, ISBN 978-3-18-092124-2
- [26] KASTL, J.; REMMELE, E. (2011): Additives for Rapeseed Oil Fuel. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen (TAE), S. 213–218, ISBN 3-924813-86-8
- [27] KASTL, J.; REMMELE, E. (2011): Additives for Rapeseed Oil Fuel. In: INTERNATIONAL CONSULTATIVE RESEARCH GROUP ON RAPESEED (Hrsg.): 13th International Rapeseed Congress. June 05-09, 2011, Prague Congress Centre, Czech Republic; Proceedings (on CD-ROM), Abstract Book, Programme Book. Prague: SPZO s.r.o, S. 100, ISBN 978-87065-32-7
- [28] KASTL, J.; REMMELE, E. (2011): Additivierung von Rapsölkraftstoff. Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit. Berichte aus dem TFZ, Nr. 25. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 212 Seiten, ISBN 1614-1008

- [29] KASTL, J.; REMMELE, E.; THUNEKE, K. (2013): Additives for Rapeseed Oil Fuel. Influence on the Exhaust Gas Emissions. In: BARTZ, W. J., KEUPER, R. (Hrsg.): Fuels 2013. Conventional and Future Energy for Automobiles. 9th International Colloquium. Technische Akademie Esslingen (TAE), January 15-17, 2013. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen (TAE), S. 671–678
- [30] KASTL, J.; REMMELE, E.; THUNEKE, K. (2013): Additivierung von Rapsölkraftstoff - Projektphase 2: Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen. Berichte aus dem TFZ. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), (in Vorbereitung)
- [31] KERN, C. (1998): Bewertung der Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit Kraftstoffen auf Pflanzenölbasis und mineralischem Dieselmotoren - Datenauswertung der bisherigen Labor- und Flottenversuche. Abschlußbericht. Weihenstephan: Technische Universität München, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, s. p
- [32] KRAHL, J.; KNOTHE, G.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; HALLIER, E.; WESTPHAL, G.; BÜNGER, J. (2009): Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. Fuel, Jg. 88, S. 1064–1069
- [33] KRAHL, J.; MUNACK, A.; GROPE N.; SCHRÖDER, O.; RUSCHEL, Y.; BÜNGER, J.; HOFMANN, L.; SCHWARZ, S. (2006): Gasförmige und partikuläre Emissionen sowie Umweltwirkungen von Nutzfahrzeugmotoren im Betrieb mit Alternativkraftstoffen der ersten und zweiten Generation. In: VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI) (Hrsg.): Innovative Fahrzeugantriebe/Innovative Power Train Systems, Tagung Dresden, 9. und 10. November 2006. VDI-Berichte, Nr. 1975. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 363–377, ISBN 3-18-091975-2
- [34] KRAHL, J.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; BÜNGER, J. (2007): SAE Technical Paper 2007-01-4042 Comparison of Emissions and Mutagenicity from Biodiesel, Vegetable Oil, GTL and Diesel Fuel. Commercial Vehicle Engineering Congress and Exhibition and Powertrain & Fluid Systems Conference, Rosemont Illinois October 29-November 1. 2007. SAE International (Hrsg.). Warrendale, PA, USA, 1-9
- [35] KRAHL, J.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; BÜNGER, J. (2008): SAE Technical Paper 2008-01-2508 Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting Rosemont Illinois October 6-9 2008. SAE International (Hrsg.). Warrendale, PA, USA, 1-9
- [36] LEA-LANGTON, A.; LI, H.; ANDREWS, G. E. (2008): SAE Technical Paper 2008-01-1811 Comparison of Particulate PAH Emissions for Diesel, Biodiesel and Cooking Oil using a Heavy Duty DI Diesel Engine. SAE International Powertrains Fuels and Lubricants Congress Shanghai China June 23-25 2008. SAE International (Hrsg.). Warrendale, PA, USA, 1-14

- [37] MAY, H. (1994): Schadstoffemissionen an limitierten und nicht limitierten Komponenten bei Betrieb eines Vorkammer-Nutzfahrzeug Dieselmotors mit rohen und umgeesterten Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselmotoren. In: INSTITUT FÜR BIOSYSTEMTECHNIK DER BUNDESFORSCHUNGSANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT, C.A.R.M.E.N. E. V. (Hrsg.): Emissionen von Pflanzenöl-Kraftstoffen und ihre Umweltwirkungen, Tagungsband zum Fachgespräch Emissionen von Pflanzenölkraftstoffen und ihre Umweltwirkungen, Würzburg, 11.01.1994. Würzburg: C.A.R.M.E.N. e. V., S. 59–67
- [38] MUNACK, A.; BÜNGER, J.; KRAHL, J. (2010): Vergleichende Bestimmung der Mutagenität von Motorabgasen aus der Verbrennung von Rapsöl und Dieselmotoren. Endbericht zum Projekt. Gefördert vom Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e. V. (OVID) sowie von der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP) unter der Projektnummer 01-07-VDOe. Johann Heinrich von Thünen-Institut (Hrsg.). C. Papst, Y. Ruschel, J. Schaak, L. Schmidt, O. Schröder (Mitarb.). Braunschweig; Coburg: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, 109 Seiten
- [39] NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. (1992): Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Jg. 16, Nr. 3, S. 290–300
- [40] ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT (OECD) (2007): Code 2. OECD standard code for the official testing of agricultural and forestry tractor performance. 61 Seiten
- [41] RATHBAUER, J. (2007): Ergebnisse des 35-Rapsöl-Traktoren-Programms in Österreich. In: Nova-Institut GmbH (Hrsg.): Erster Internationaler Kongress zu Pflanzenöl-Kraftstoffen, Tagungsband / Proceedings, Messe Erfurt, 6.-7. September 2007. Hürth: Nova-Institut GmbH, S. 273–282, ISBN 978-3-9805840-8-1
- [42] REMMELE, E.; STOTZ, K.; WITZELSPERGER, J.; GASSNER, T. (2007): Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich. Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen. Berichte aus dem TFZ, Nr. 12. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 260 Seiten, ISBN 1614-1008
- [43] SCHWEIZER, T.; STEIN, H. J. (2000): SAE Technical Paper 2000-01-1134 A New Approach to Particulate Measurement on Transient Test Cycles: Partial Flow Dilution as Alternative to CVS Full Flow Systems. 2000 World Congress, March 2000 Detroit MI USA Session: Emission Measurement & Testing Methods. SAE International (Hrsg.). Warrendale, PA, USA, 103-113
- [44] SY, G.; FLÜGGE, E.; WICHMANN, V.; KLAABEN, G. (2009): Dauerhaltbarkeit von Rapsölmotoren im Praxiseinsatz. Abschlussbericht für das Forschungsvorhaben, Aktenzeichen: 22021107 (07NR211), Rostock: Universität Rostock, 106 Seiten
- [45] THUNEKE, K.; EMBERGER, P. (2013): New plant oil compatible tractors - experiences and development in Germany. In: KRAUTKREMER, B. (Hrsg.): Setting the course for a biobased economy. 21th European Biomass Conference and Exhibition, 3-7 June 2013, Copenhagen, Denmark, Proceedings. Florence, Italy: ETA-Renewable Energies, S. 1666 - 1669, ISBN 978-88-89407-53-0

- [46] THUNEKE, K.; EMBERGER, P.; GASSNER, T.; REMMELE, E. (2011): Emission Behaviour of New Tractors with Different Vegetable Oils. In: QUENDLER, E., KÖSSLER, K. (Hrsg.): Efficient and safe production processes in sustainable agriculture and forestry, XXXIV CIOASTA CIGR V Conference 2011, 29 June - 1 July, 2011, Vienna, Austria, Proceedings (Papers on CD-ROM), Abstract Book. Vienna, Austria: BOKU - University of Natural Resources and Applied Life Sciences, S. 1–10, ISBN 978-3-200-02204-1
- [47] THUNEKE, K.; EMBERGER, P.; GASSNER, T.; REMMELE, E.; WIDMANN, B.; FISCHER, H.; KRIST, H.-J.; SCHNELLE-KREIS, J.; HOPPENHEIDT, K. (2007): Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselkraftstoff betriebenen Traktors. Berichte aus dem TFZ, Nr. 14. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 97 Seiten
- [48] THUNEKE, K.; EMBERGER, P.; REMMELE, E. (2012): Traktoren für Rapsölkraftstoff. TFZ-Kompakt, Nr. 8. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 15 Seiten
- [49] THUNEKE, K.; GASSNER, T.; EMBERGER, P. (2011): Exhaust Gas Emission Behaviour of Rapeseed Oil Fuelled Tractors. In: INTERNATIONAL CONSULTATIVE RESEARCH GROUP ON RAPESEED (Hrsg.): 13th International Rapeseed Congress. June 05-09, 2011, Prague Congress Centre, Czech Republic; Proceedings (on CD-ROM), Abstract Book, Programme Book. Prague: SPZO s.r.o, S. 99, ISBN 978-87065-32-7
- [50] THUNEKE, K.; GASSNER, T.; EMBERGER, P.; REMMELE, E. (2009): Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell. Berichte aus dem TFZ, Nr. 17. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 183 Seiten
- [51] THUNEKE, K.; REMMELE, E. (2011): Mutagenes Potenzial von Abgasemissionen beim Einsatz von Diesel- und Rapsölkraftstoff. Literaturstudie. In: BERNHARDT, H., HÖLD-RICH, A. (Hrsg.): 17. Arbeitswissenschaftliches Kolloquium am 14. und 15. März 2011 in Freising-Weihenstephan. München: Technische Universität München, Lehrstuhl für Agrarsystemtechnik, VDI-MEG-Fachausschuss Arbeitswissenschaften im Landbau, S. 20–31, ISBN 978-3-00-034001-7
- [52] THUNEKE, K.; SCHREIBER, K. (2013): Qualitätsüberwachung von Motoröl-Rapsölmischungen mit Online-Ölsensoren - Labortests. In: NELLES, M. (Hrsg.): 7. Rostocker Bioenergieforum, 20.-21. Juni 2013, Universität Rostock, Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei MV, Deutsches Biomasseforschungszentrum. Tagungsband. Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Nr. 26. Rostock: Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock, S. 261-269, ISBN 978-3-860009-207-1
- [53] TSCHÖKE, H. (1997): Rapsöl als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren - Chance oder Irrweg? In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 1997 - 1st International Colloquium, 16-17 January, 1997, Esslingen. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen (TAE), S. 405–419, ISBN 3-924813-36-1
- [54] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI). (1995): VDI 3872 Blatt 2: Messen von Emissionen, Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), Messen von PAH in verdünnten Abgasen von Pkw-Otto- und Dieselmotoren mit Hilfe der Gaschromatographie - Teilstrommethode. Berlin: Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 28 Seiten

- [55] WACHTMEISTER, G.; HUBERT, A. (2009): Results of basis measurements with 2nd generation vegetable oil. Deliverable N° 2.10. In: THE 2NDVEGOIL CONSORTIUM (Hrsg.): Demonstration of 2nd Generation Vegetable Oil Fuels in Advanced Engines. Final conclusions. Workpackage WP2 Engine development. München; Mannheim, S. 1–26
- [56] WIDMANN, B. A.; APFELBECK, R.; GESSNER, B. H.; PONTIUS, P. (1992): Verwendung von Rapsöl zu Motorentreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. Gesamtbericht. Gelbes Heft, Nr. 40. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (StMELF), 650 Seiten
- [57] WÖRGETTER, M.; LUGER, E. (2009): Literatur zu Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit fossilen und biogenen Kraftstoffen. Erstellt für die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. im Rahmen des Projekts "Wissenschaftliche Untersuchung: Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen". Forschungsbericht HBLFA Francisco Josephinum. Wieselburg: HBLFA Francisco Josephinum, BLT Biomass, Logistics, Technology, 65 Seiten

Anhang

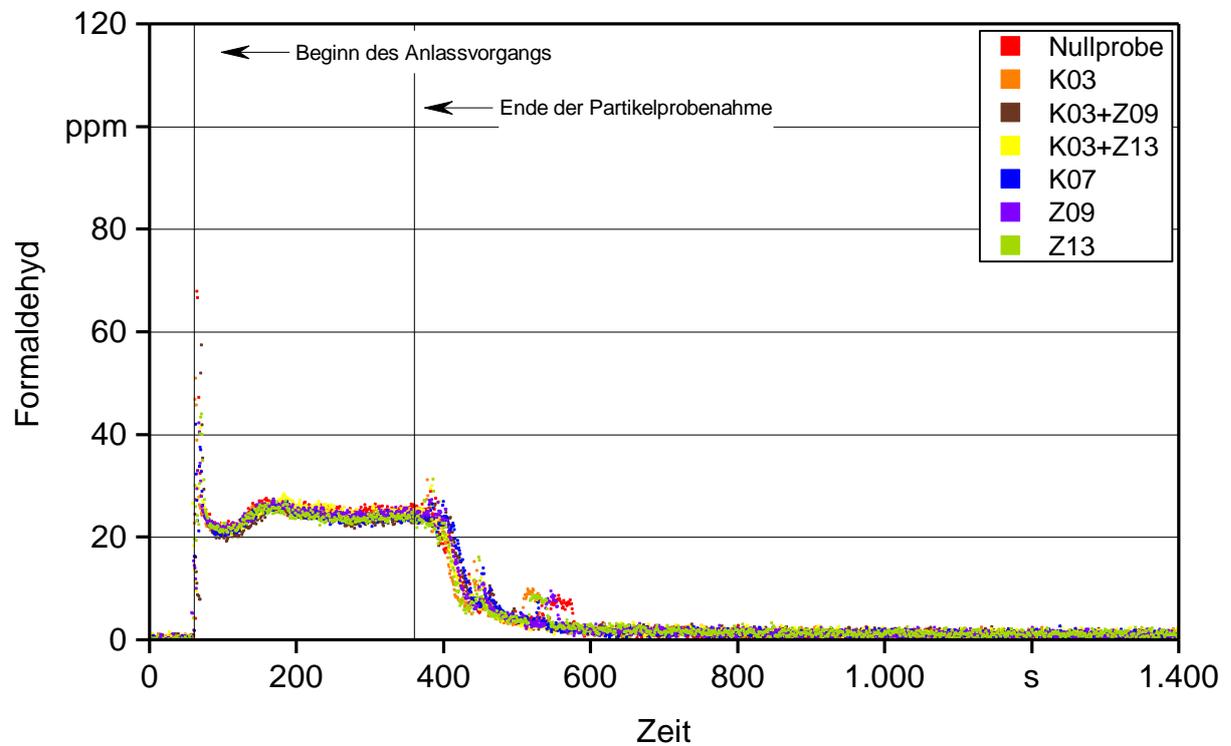


Abbildung 76: Verlauf der Formaldehyd-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

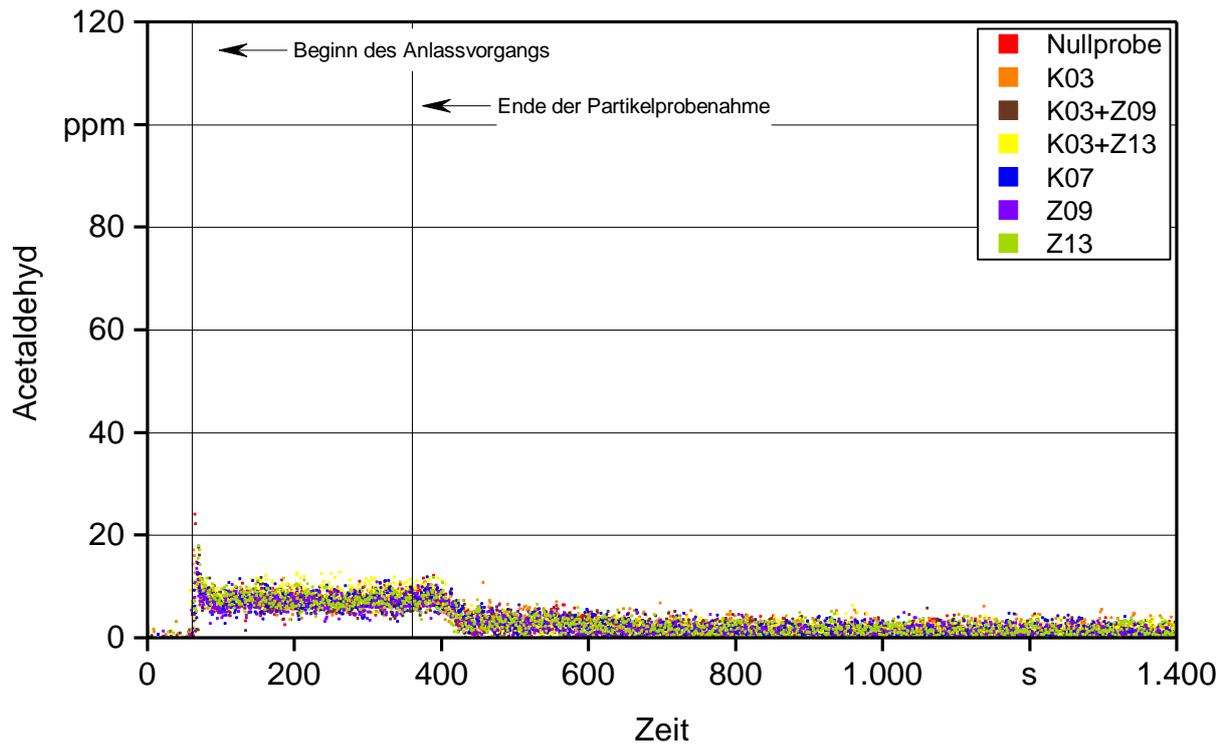


Abbildung 77: Verlauf der Acetaldehyd-Emissionen während des Startvorgangs für die untersuchten Kraftstoffe, dargestellt als gemittelter Verlauf von je drei Einzelmessungen

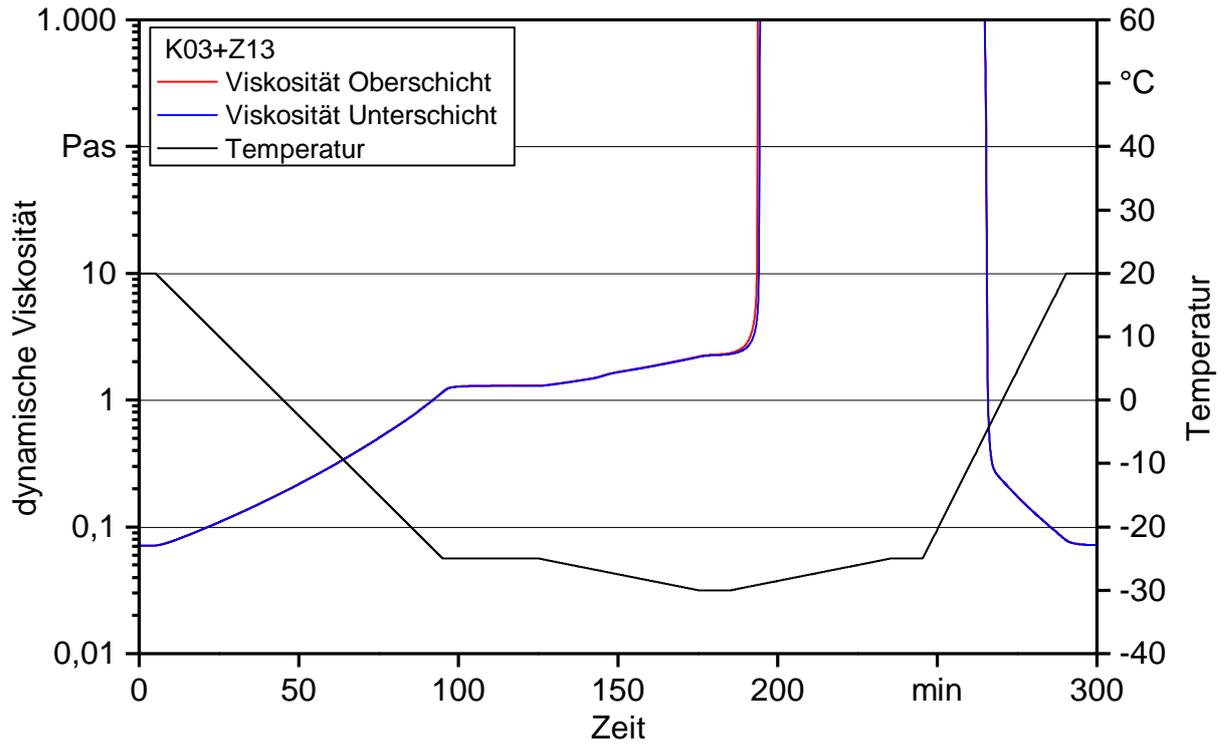


Abbildung 78: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03+Z13, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung

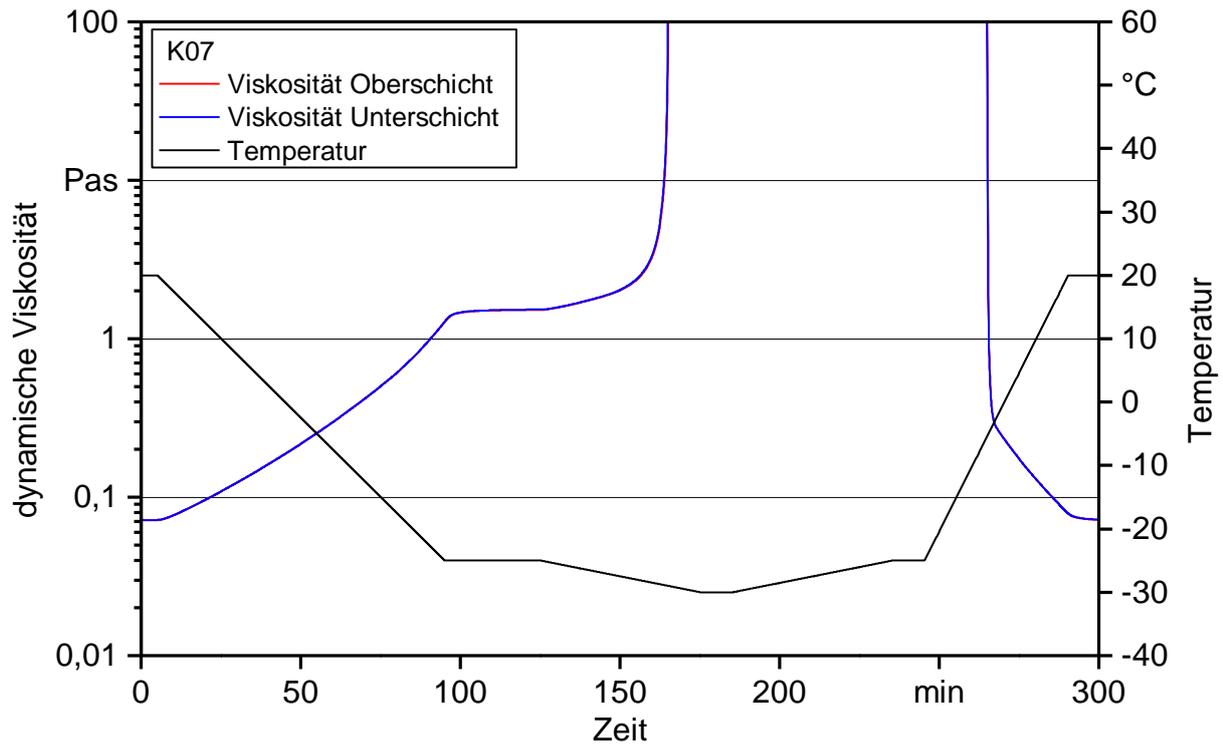


Abbildung 79: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K07, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung

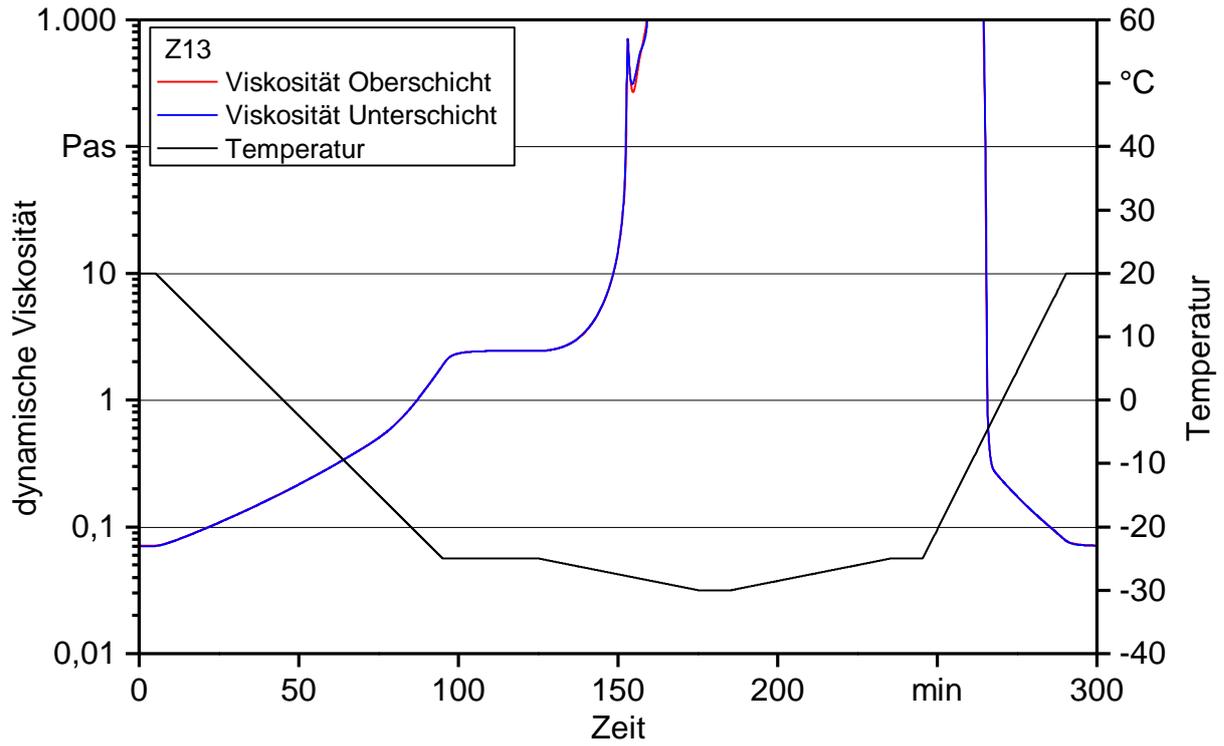


Abbildung 80: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung Z13, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung

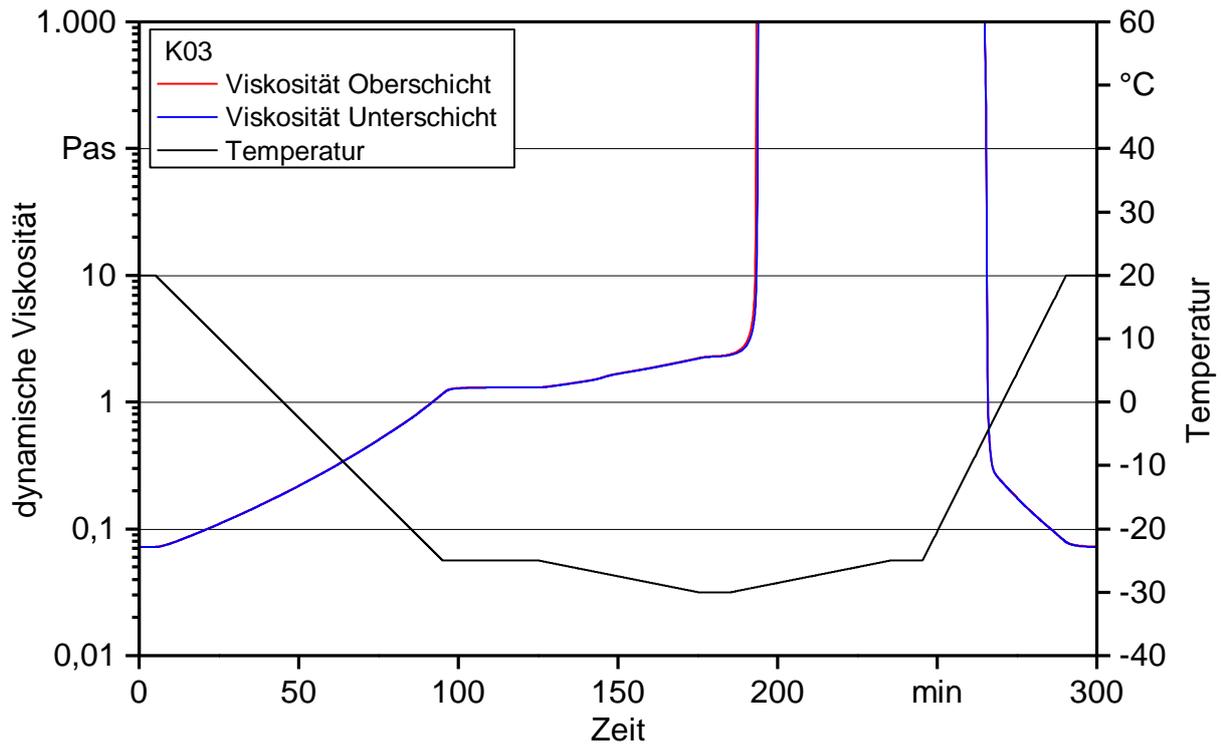


Abbildung 81: Verlauf der dynamischen Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung K03, jeweils dargestellt für Proben aus der Ober- und Unterschicht nach 12-monatiger Lagerung

Berichte aus dem TFZ

Bisher erschienene Ausgaben der Schriftenreihe des Technologie- und Förderzentrums:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetauscher
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzzentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren
8	Wärmegewinnung aus Biomasse – Begleitmaterialien zur Informationsveranstaltung
9	Maize as Energy Crop for Combustion - Agricultural Optimisation of Fuel Supply
10	Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden
11	Rationelle Scheitholzbereitstellungsverfahren
12	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen
13	Getreidekörner als Brennstoff für Kleinf Feuerungen - Technische Möglichkeiten und Umwelteffekte –
14	Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmotoren betriebenen Traktors
15	Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen
16	Schnellbestimmung des Wassergehaltes im Holzsplit
17	Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell
18	Miscanthus als nachwachsender Rohstoff – Ergebnisse als bayerischen Forschungsarbeiten
19	Miscanthus: Anbau und Nutzung – Informationen für die Praxis
20	Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

21	Kleine Biomassefeuerungen – Markt Betrachtungen, Betriebsdaten, Kosten und Wirtschaftlichkeit
22	Partikelemissionen aus Kleinf Feuerungen für Holz und Ansätze für Minderungsmaßnahmen
23	Bewertung kostengünstiger Staubabscheider für Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel
24	Charakterisierung von Holzbriketts
25	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit
26	Status quo der dezentralen Ölgewinnung – bundesweite Befragung
27	Entwicklung einer Siloabdeckung aus nachwachsenden Rohstoffen
28	Sorghumhirse als nachwachsender Rohstoff - Sortenscreening und Anbauszenarien
29	Sorghum als Energiepflanze - Optimierung der Produktionstechnik
30	Ethanol aus Zuckerhirse – Gesamtkonzept zur nachhaltigen Nutzung von Zuckerhirse als Rohstoff für die Ethanolherstellung
31	Langzeiterfahrungen zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in Traktoren der Abgasstufe I und II
32	Pflanzenöлтаugliche Traktoren der Abgasstufe IIIA - Prüfstandsuntersuchungen und Feldeinsatz auf Betrieben der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft
33	Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors mit Rapsöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl
34	Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 – eine bundesweite Befragung
35	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Projektphase 2: Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen

