

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 8

Kevin Schaper, Axel Munack, Jürgen Krahl

Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger



Cuvillier Verlag Göttingen

Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation







In Anlehnung an den Abschlussbericht
zum FNR-Forschungsvorhaben 22004810

„Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation“

(Laufzeit: 01.10.2010 – 31.12.2012)

Projektleiter:

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack¹

Verantwortlicher Wissenschaftler:

Dipl.-Chem. Kevin Schaper¹

Beteiligte Mitarbeiter:

Dipl.-Ing. Barbara Fey¹

Dipl.-Ing. (FH) Christoph Pabst¹

Dipl.-Chem. Lasse Schmidt¹

Dipl.-Ing. (FH) Ferdinand Bär⁴

Dipl.-Chem. Zhu Fan⁴

Externe Unterauftragnehmer:

Dr. Hendrik Stein²

Wiss. Projektbetreuung

Prof. Dr. Jürgen Krahl³

Thünen-Institut für Agrartechnologie
Braunschweig, 17.06.2013



**Steinbeis-Transferzentrum
Biokraftstoffe und
Umweltmesstechnik**



¹Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

²Analytik-Service GmbH (ASG), Neusäss

³Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umwelttechnik, Coburg

⁴Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-724-6

eISBN 978-3-7369-4724-5



1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	5
2	Abkürzungen	9
3	Projektziel	11
4	Ablaufplan	11
5	Physikalisch-chemische Betrachtung von Kraftstoffkomponenten.....	12
5.1	<i>Fossile Komponente Dieselkraftstoff</i>	12
5.2	<i>Kraftstoffe aus Pflanzenölen</i>	13
5.2.1	Fettsäuremethylester (FAME).....	13
5.2.2	Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)	16
5.3	<i>Kraftstoffe, die nicht auf Pflanzenöl basieren.....</i>	17
5.3.1	Fischer-Tropsch-Kraftstoffe	17
5.3.2	Ausgewählte Kohlenwasserstoffe und 1-Alkohole.....	19
5.3.2.1	Schmelzpunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole).....	19
5.3.2.2	Siedepunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole).....	20
5.3.2.3	Flammpunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole).....	21
5.3.2.4	Dampfdruck-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)	22
5.3.2.5	Betrachtung der Wasserlöslichkeit (Kohlenwasserstoffe und Alkohole).....	23
5.3.2.6	Zusammenfassung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole).....	24
5.3.3	Holzverzuckerung: Citratester	24
5.3.3.1	Physikalische Parameter der Citratester.....	26
5.3.3.2	Zusammenfassung: Citratester	28
5.4	<i>Zusammenfassung: Kraftstoffkomponentenauswahl.....</i>	28
6	Physikalisch-chemische Untersuchungen von Kraftstoffblends	28
6.1	<i>Untersuchung binärer Gemische</i>	29
6.1.1	Betrachtung der Dichte (binäre Gemische)	29
6.1.2	Betrachtung der kinematischen Viskosität (binäre Gemische)	30
6.1.3	Destillationsverläufe ausgewählter Blends (binäre Gemische).....	30



6.1.4	Cetanindex-Betrachtung (binäre Gemische)	32
6.1.5	Zusammenfassung (binäre Gemische).....	33
6.2	<i>Untersuchung von Multikomponentenblends</i>	33
6.2.1	Betrachtung der Dichte (Multikomponentenblends).....	34
6.2.2	Betrachtung der kinematischen Viskosität (Multikomponentenblends)	34
6.2.3	Destillationsverläufe ausgewählter Blends (Multikomponentenblends).....	35
6.2.4	Cetanindex-Betrachtung (Multikomponentenblends).....	37
6.2.5	Zusammenfassung (Multikomponentenblends).....	38
6.3	<i>Lösungsvermittlereigenschaften von TBC</i>	38
6.4	<i>Lösungsvermittlereigenschaften von 1-Alkoholen</i>	41
6.5	<i>Lösungsvermittlereffizienz</i>	44
7	Kraftstoffauswahl für Motortests am Einzylindermotorprüfstand	46
8	Emissionsuntersuchungen am Einzylindermotorprüfstand	49
8.1	<i>Motordaten: Farymann 18 W</i>	49
8.2	<i>Abgasanalyse am Einzylindermotorprüfstand (Limitierte Emissionen)</i>	52
8.2.1	Abgasanalyse: Kohlenstoffmonoxid (CO).....	52
8.2.2	Abgasanalyse: Kohlenwasserstoffe (HC)	53
8.2.3	Abgasanalyse: Stickoxide (NO _x).....	53
8.2.4	Abgasanalyse: Teilchenmasse (TM)	54
8.3	<i>Eignung von 1-Octanol als Kraftstoffkomponente</i>	55
8.4	<i>GtL/HVO-Vergleich</i>	57
8.5	<i>Lösungsvermittlervergleich</i>	60
8.6	<i>Vergleich ausgewählter FAME-Komponenten</i>	63
8.7	<i>Einfluss von Kettenlänge und Verzweigung</i>	66
8.8	<i>Zusammenfassung: Ergebnisse – Einzylindermotorprüfstand</i>	69
9	Kraftstoffanalytik in Zusammenarbeit mit der ASG	71
9.1	<i>Kraftstoffalterung im Einspritzprüfstand</i>	72
9.1.1	Alterung: Reinkraftstoffe	75
9.1.2	Alterung: HVO/GtL-Vergleich bei steigenden Anteilen von RME	78



9.1.3	Alterung: Einfluss physikalischer Parameter	81
9.1.4	Alterung: Multikomponentenblends im Vergleich.....	84
9.1.5	Zusammenfassung: Alterung am Einspritzprüfstand	86
9.2	Lagerstabilität-Lichtbox	87
9.2.1	Ergebnisse: Lagerstabilität-Lichtbox.....	87
9.2.2	Zusammenfassung: Lagerstabilität (UV)	91
9.3	Kältefestigkeit	92
9.3.1	Kältefestigkeit: Fließverbesserer bei mehrfachem Kältewechsel	92
9.3.2	Kältefestigkeit: CFPP-Wert-Beeinflussung	94
9.3.3	Zusammenfassung: Kältefestigkeit.....	97
9.4	Wasseraufnahmeverhalten	97
9.4.1	Wasseraufnahmeverhalten: Ergebnisse.....	98
9.4.2	Zusammenfassung: Wasseraufnahmeverhalten	103
9.5	Cetanzahl-Betrachtung	103
9.5.1	Cetanzahl-Betrachtung: Ergebnisse	104
9.5.2	Zusammenfassung: Cetanzahl	108
9.6	Zündtemperatur-Betrachtung.....	108
9.6.1	Zündtemperatur-Betrachtung: Ergebnisse.....	109
9.6.2	Zusammenfassung: Zündtemperatur.....	111
9.7	Flammpunkt-Betrachtung	112
9.7.1	Flammpunkt-Betrachtung: Ergebnisse	112
9.7.2	Zusammenfassung: Flammpunkt	116
9.8	Siedeverlauf-Betrachtung.....	117
9.8.1	Siedeverlauf-Betrachtung: Ergebnisse	117
9.8.2	Zusammenfassung: Siedeverlauf	121
9.9	Zusammenfassung – Kraftstoffanalytik (ASG-Kooperation).....	121
10	Emissionsuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand	123
10.1	Motordaten: OM 904 LA	123
10.2	Abgasanalyse am Nutzfahrzeugmotor	125



10.2.1	Abgasanalyse: Partikelmasse (PM).....	126
10.2.2	Abgasanalyse: Partikelgrößenverteilung	127
10.2.3	Abgasanalyse: Ammoniak	127
10.2.4	Abgasanalyse: Carbonyle.....	128
10.2.5	Abgasanalyse: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	130
10.3	Limitierte Emissionen	133
10.3.1	Limitierte Emissionen: Ergebnisse.....	133
10.3.2	Zusammenfassung: Limitierte Emissionen	137
10.4	Nicht limitierte Emissionen.....	138
10.4.1	Ammoniak-Emissionen	138
10.4.2	Partikelgrößenverteilung.....	139
10.4.3	Carbonyl-Emissionen.....	140
10.4.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	142
10.4.5	Zusammenfassung: Nicht limitierte Emissionen am Nutzfahrzeugmotor.....	144
10.5	Zusammenfassung: Ergebnisse Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand	145
11	Zusammenfassung	146
12	Literatur	151



2 Abkürzungen

AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
ASG	Analytik-Service-Gesellschaft
BMAS	Bundesministerium für Arbeit und Soziales
BtL	Biomass to Liquid
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Filtrierbarkeitsgrenze)
CI-MS	Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COSMO	Conductor-like screening model
DAD	Dioden Array Detektor
DK	Dieselmotortreibstoff
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EG	Europäische Gemeinschaft
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
EPA	United States Environmental Protection Agency
ETC	European Transient Cycle
FAME	Fettsäuremethylester (engl. fatty acid methyl ester)
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
GC	Gaschromatographie
GtL	Gas to Liquid
HC	Summenwert für Kohlenwasserstoff
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydrierte Pflanzenöle (engl. hydrotreated vegetable oil)
JME	Jatrophaölmethylester
KME	Kokosnussölmethylester
LME	Leinölmethylester
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MS	Massenspektrometrie
NO _x	Summenwert für Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid



PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PME	Palmölmethylester
PTFE	Polytetrafluorethylen
RME	Rapsölmethylester
RMEalt	künstlich gealterter Rapsölmethylester ohne Rückfluss (40 Stunden, 110 °C, 1 mL/min Luftstrom auf 100 mL)
SCR	Selektive katalytische Reaktion
SimDist	Simulierte Destillation mit GC-MS-Kopplung (engl. simulated distillation)
SME	Sojaölmethylester
TAC	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg
TBC	Tributylcitrat
TEC	Triethylcitrat
Tier	Reihe von Abgasemissionsnormen (USA)
TM / PM	Teilchenmasse / Partikelmasse
UBA	Umweltbundesamt
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vTI bzw. TI	Johann Heinrich von Thünen-Institut; Kurzbezeichnung: Thünen-Institut
XtL	X steht für Kohlenstoff-Energieträger – to Liquid

3 Projektziel

Die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger und die Klimafolgen der bei ihrer Verbrennung freigesetzten Treibhausgase verlangen nach alternativen, erneuerbaren und CO₂-neutralen Kraftstoffen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen und keinen erhöhten Verschleiß zeigen. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen, Herstellungsverfahren und natürlichen Schwankungen der Rohstoffe bezüglich des Gehalts an den einzelnen Inhaltsstoffen eine besondere Herausforderung dar. Es ist deshalb von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung Parameter zu definieren, die zukünftige Kraftstoffe einhalten müssen, um bei hohem Wirkungsgrad den Motorverschleiß und den Schadstoffausstoß so gering wie möglich zu halten. Dabei werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften biodieselhaltiger Blends so modifiziert, dass sie für neue und bestehende Motorkonzepte hinsichtlich der Verbrennung und der Emissionen eingesetzt werden können.

4 Ablaufplan

Für die Parametrierung werden Mehrkomponentenmischkraftstoffe untersucht. Fossiler Dieselkraftstoff dient dabei als Basiskomponente. Als Vertreter der Kraftstoffe der ersten Generation werden als Produkte aus Pflanzenölen neben ausgewählten Fettsäuremethylestern (FAME) auch hydrierte Pflanzenöle (HVO) eingesetzt, die als vorerst letzte Entwicklungsstufe dieser Gruppe angesehen werden können. Als Kraftstoffe der zweiten Generation werden Substanzen verwendet, die unabhängig von Pflanzenöl über die Fischer-Tropsch-Synthese und über die Holzverzuckerung zugänglich sind. In systematischen Voruntersuchungen werden die Substanzen der in Frage kommenden Stoffgruppen auf Eignung als Kraftstoffkomponenten untersucht. Auf diese Weise wird eine Basis für eine Komponentenauswahl mit hohem Potenzial geschaffen.

Im ersten Schritt werden die physikalischen und chemischen Kenngrößen der definierten Kraftstoffe analysiert. Im zweiten Schritt werden im Rahmen von Motorversuchen durch Ansteuern unterschiedlicher Betriebspunkte neben den gesetzlich limitierten Messdaten auch nicht limitierte Emissionsparameter bestimmt. Hierzu zählt neben der Untersuchung der Partikelgrößenverteilung auch die Ermittlung des Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Carbonylen. Als Motoren werden für die Untersuchung ein Einzylinder-Testmotor und ein Nutzfahrzeugmotor mit Euro IV-Norm verwendet. Spezielle Kraftstoffanalysen bei dem analytischen Dienstleister Analytik-Service GmbH (ASG) stützen sowohl eine mögliche Modellbildung als auch die Kraftstoffauswahl. Des Weiteren werden auch neuartige Verfahren im Bereich der Kraftstoffanalytik eingeführt. Bei vielversprechenden Er-

gebnissen ist auch eine optionale Überprüfung des gewählten Kraftstoffes in einem Euro VI-Motor bedacht. Es ergibt sich folgendes Modell zur Durchführung (Abbildung 4-1).



Abbildung 4-1: Modell zur Durchführung des Projekts (Stufe 5 ist optional.)

Die erzeugten Kraftstoffe werden auch für das Projekt der Hochschule Coburg „Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors“ (Förderkennzeichen: 22004710) eingesetzt (Fan und Krahl, 2012).

5 Physikalisch-chemische Betrachtung von Kraftstoffkomponenten

Die Ausgangsfragestellung dieses Projekts kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Einerseits soll aufgrund der Untersuchung physikalisch-chemischer Parameter ein optimiertes Modell zur Kraftstoffentwicklung ermöglicht werden, andererseits soll aber auch ein realisierbarer Multikomponentenkraftstoff mit hohem regenerativem Anteil gefunden werden. Besonders für den zweiten Bereich wurden daher Kraftstoffe gesucht, die bereits am Markt vorhanden bzw. durch Neuausrichtung der Produktpalette zugänglich sind.

5.1 Fossile Komponente Dieselkraftstoff

Die Einbeziehung einer fossilen Komponente ist notwendig, da besonders im Übergang zu einem vollkommen regenerativen Kraftstoff der Bedarf durch regenerative Quellen nicht zu 100% gedeckt werden kann. Dies ist ein weiterer wichtiger Aspekt, der für die Entwicklung regenerativer Multikomponentenkraftstoffe spricht. Ein zu 100% regenerativer Kraftstoff ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht langfristig nur dann realisierbar, wenn die Produktionslasten auf möglichst viele Produkte ver-

teilt sind. Zum Vergleich sind sowohl DK, ein nach der Norm DIN EN 590 zugelassener fossiler Referenzdieselmotorkraftstoff der Firma Haltermann mit Aromatenanteil von bis zu 25%, als auch MK1 angegeben, ein nicht nach der Norm zugelassener besonders niedrig siedender sogenannter „Schweden-Diesel“ mit stark vermindertem Aromatenanteil, der für die arktische Region optimiert wurde. Eine Problematik zum Schwefelgehalt (Gairing et al., 1997) ist gemäß Norm bei beiden Sorten nicht mehr gegeben. Die Unterschiede der beiden Kraftstoffe zeigen sich deutlich im Destillationsverlauf (Abbildung 5-1).

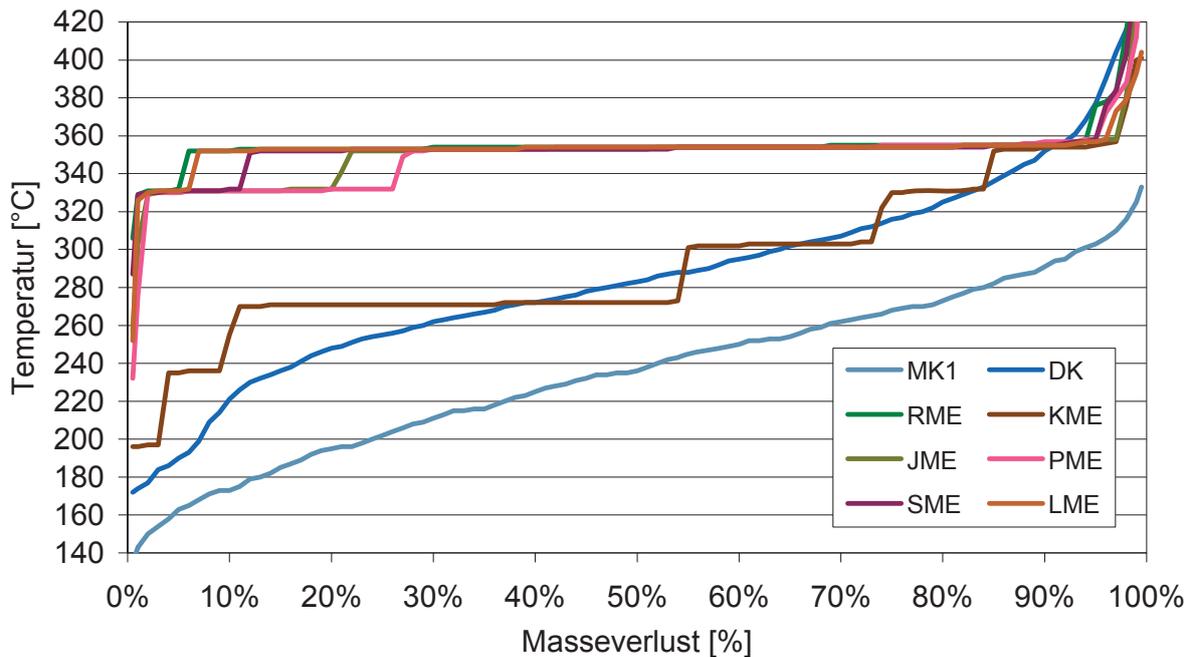


Abbildung 5-1: SimDist-Analysen von MK1, DK, HVO, RME (Rapsölmethylester), KME (Kokosnussölmethylester), JME (Jatrophaölmethylester), PME (Palmölmethylester), SME (Sojaölmethylester), LME (Leinölmethylester)

Bei den dargestellten SimDist-Analysen handelt es sich um einen mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) simulierten Siedeverlauf.

5.2 Kraftstoffe aus Pflanzenölen

Diese Kraftstoffe haben den Vorteil, dass mit dem Rohstoff Pflanzenöl bei entsprechend ausgerichteter Agrarwirtschaft große Erträge möglich sind. In Hinblick auf eine wachsende Weltbevölkerung und eine Verringerung des zur Verfügung stehenden Ackerlands ist ein Anstieg des in der Öffentlichkeit diskutierten Teller/Tank-Konflikts jedoch absehbar.

5.2.1 Fettsäuremethylester (FAME)

FAME stellen die 1. Generation von Kraftstoffen, die auf Pflanzenölen basieren. Sie sind genormt nach DIN EN 14214. Gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 darf ihr

Anteil maximal 7% in Dieselkraftstoff betragen. Eine entsprechende Quote wird zurzeit eingehalten (BioKraftQuG, 2006). Mit Erhöhung des FAME-Anteils tritt seine in Bezug auf den fossilen Dieselkraftstoff meist schlechtere Siedelage in den Vordergrund. Ein Ansatz zur Verbesserung des Siedeverhaltens durch Metathese-Reaktion (Miao et al., 2011) wurde in einer eigenen Studie (Munack et al., 2013) bearbeitet. Lediglich KME zeigt im Vergleich zu den anderen aufgeführten FAME-Kraftstoffen eine wesentlich niedrigere Siedelinie. Als weiterer negativer Effekt von FAME-Kraftstoffen kann die Neigung zu einer Präzipitatbildung in Blends mit Dieselkraftstoff gesehen werden (Krahl et al., 2009). Es liegt dann keine Lösung der Komponenten, sondern die Ausbildung einer weiteren Phase als Trübung vor. Hierbei handelt es sich um Oligomere, die als Alterungsprodukte durch Autoxidation der FAME-Kraftstoffkomponenten auftreten. Für deren Ausbildung wird die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Fettsäuren (Schönborn, 2009) verantwortlich gemacht. Hierbei verursachen Doppelbindungen bzw. benachbarte Doppelbindungen (Tabelle 5-1) im Molekül reaktive allylische bzw. besonders reaktive bis-allylische Positionen von Wasserstoffatomen (Osmont et al., 2007).

Tabelle 5-1: Fettsäurespektren ausgewählter Pflanzenöle – D.b. steht für die Anzahl von Doppelbindungen (Mittelbach und Remschmidt, 2004)

D.b.	Fettsäure	Summenformel	Rapsöl	Kokosöl	Leinöl
0	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	-	46 - 47 %	-
0	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	-	17 - 20 %	-
0	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	1 - 2 %	3 %	9 - 16 %
1	Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	55 - 65 %	7 - 8 %	14 - 20 %
2	Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	20 - 26 %	2 %	15 - 25 %
3	Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	8 - 10 %	-	59 - 63 %

Dadurch wird eine Reihe von inter- und intramolekularen Reaktionen möglich, die Gegenstand aktueller Forschung sind. Mit steigenden Mehrfachbindungsanteilen ist dieser Bezug auch vereinfacht zugänglich über die Iodzahl (Herbinet et al., 2010) (Abbildung 5-2).

Der eigentliche Effekt des Ausfallens von Oligomeren scheint auf eine Veränderung der Polarität zurückzugehen [Munack et al., 2009; Munack et al., 2011 (2)]. Während die Bestandteile des fossilen Dieselkraftstoffs unpolar sind, wird mit dem Sauerstoff der Estergruppe beim FAME-Kraftstoff schon die Polarität erhöht. Es ist bekannt, dass mit dem Grad der Oligomerisierung die Polarität weiter ansteigt. Eine Löslichkeit der Oligomere ist folglich prinzipiell in der leicht polaren Matrix gegeben; agiert der gealterte FAME-Kraftstoff aber als Beimischungskomponente, tritt die unpolare Hauptkomponente in den Vordergrund, und die Oligomere fallen aus.

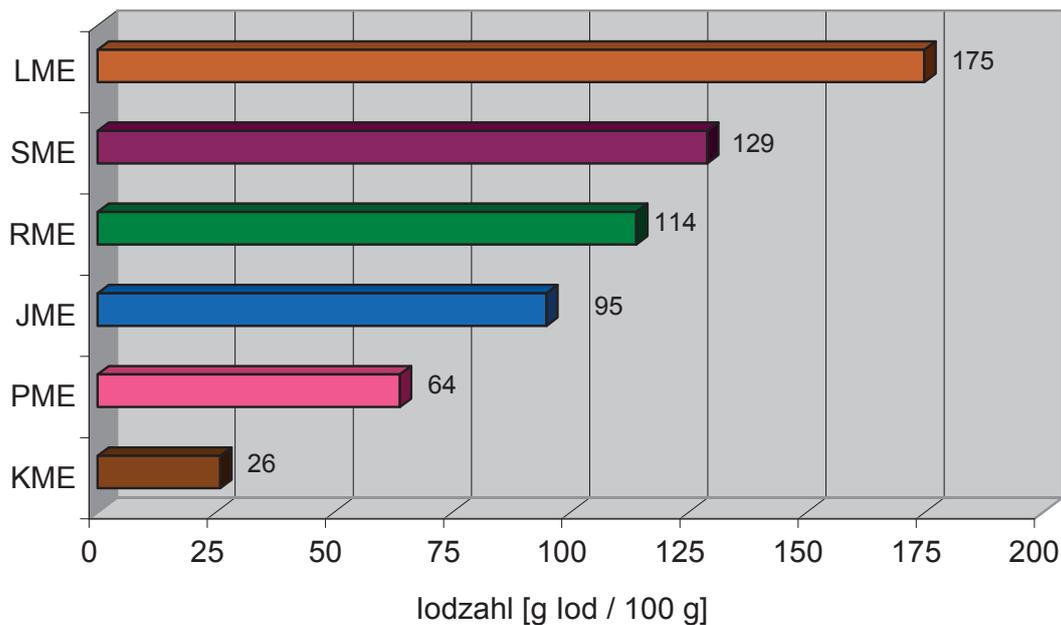


Abbildung 5-2: Iodzahlen ausgewählter FAME-Kraftstoffe entsprechend Kraftstoffanalysen

Ähnliches wird auch im Bereich des Motoröls beobachtet. Aufgrund einer im Gegensatz zum Dieselkraftstoff stark erhöhten Siedelinie bei entsprechenden FAME-Kraftstoffen wird ein Anreichern von Alterungsprodukten im Motoröl beobachtet (Richter, 2008), was eine Präzipitatbildung auch in diesem Bereich zur Folge hat (Schumacher, 2010).

Eine hohe Iodzahl bedingt einen hohen Anteil ungesättigter Positionen mit Kohlenstoffatomen höherer Oxidationszahlen. Es sinken die Parameter Cetanzahl und Cetanindex als weiterer Effekt, womit ein besonderer Einfluss dieser Größe auch auf das Verbrennungsverhalten gegeben ist (Graboski et al., 2003).

Ausgewählt wurden KME und LME als die Kraftstoffe mit dem geringsten und höchsten Wert für die Iodzahl bzw. für den Anteil besonders reaktiver bis-allylischer Wasserstoff-Positionen. RME wurde aufgrund des heimischen Raps-Anbaus und wegen seiner mittleren Stellung bezüglich dieses Parameters verwendet. Lässt man KME aufgrund seiner schlechten Zugänglichkeit als eine realistische heimische Beimischungskomponente außer Acht, so ist es folglich generell notwendig, mit steigendem regenerativem Anteil, insbesondere bezogen auf die Siedelinie (Garbe, 2001), für den niedrig siedenden Bereich eine alternative Komponente bzw. ein Gemisch von Komponenten zu definieren. Hierfür denkbar sind sowohl der Einsatz von Biomasse über Fischer-Tropsch-Prozesse als auch ein zur Veresterung alternativer Prozess zur Umsetzung von Pflanzenölen. Als Beispiel sei hier HVO (hydrotreated vegetable oil) genannt, ein Kraftstoff, der in Zusammenarbeit mit der Firma Neste Oil, der Hochschule Coburg und einer Reihe von anderen Partnern vom Thünen-Institut für Agrartechnologie bereits getestet wurde [Krahl et al., (2012) (2)] und aktuell unter dem Begriff „Diesel Regenerativ“ erprobt wird.

5.2.2 Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)

HVO kann als die vorerst letzte Entwicklung von Kraftstoffen angesehen werden, die auf Pflanzenölen basieren. Entsprechend der Generationsbezeichnung für FAME, kann HVO im Bereich der Pflanzenöle als 2. Generation bezeichnet werden. Durch regenerativ gewonnenen Wasserstoff wird das Pflanzenöl katalytisch durch eine Kombination aus Hydrierung, Decarboxylierung und Isomerisierung zu einem Mix aus verzweigten und unverzweigten Alkanen im Bereich der Siedelinie des Dieselkraftstoffs (Abbildung 5-4) umgewandelt. Propan ist dabei ein kommerzielles Nebenprodukt (Abbildung 5-3).

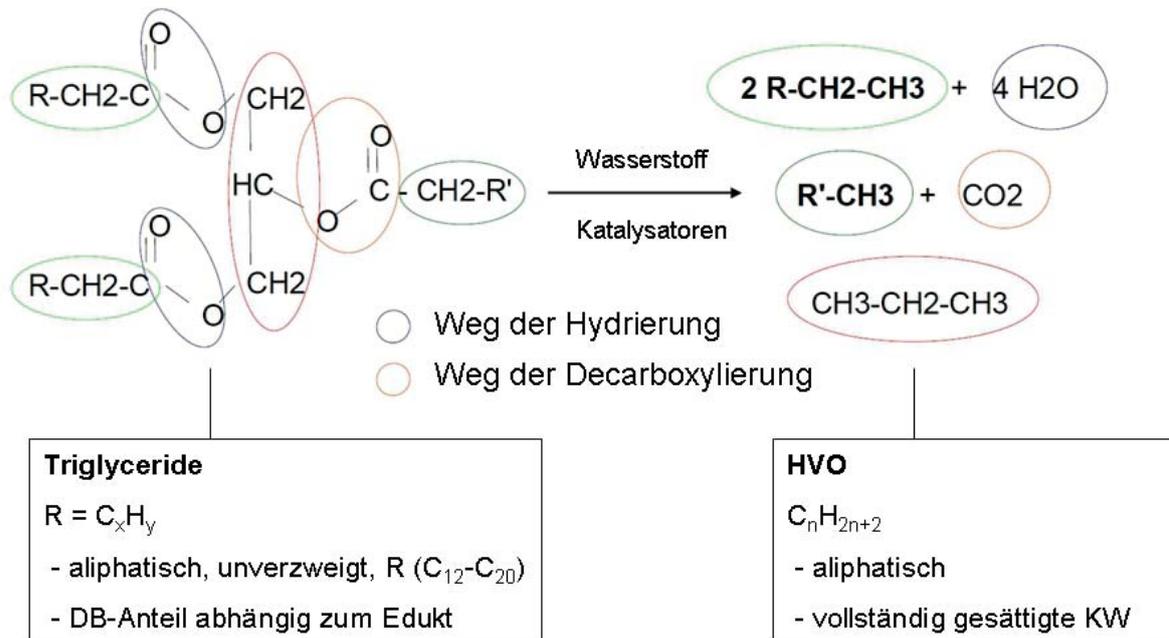


Abbildung 5-3: Reaktionsschema zur Herstellung von HVO (nach Oja, 2008)

Durch das Entfernen der Carboxygruppe und der Doppelbindungsanteile wird die Reaktivität im Vergleich zum Fettsäuremethylester deutlich reduziert. Problematische Oligomerbildungen, wie sie zuvor im Zusammenhang mit FAME-Kraftstoffen beschrieben wurden, sind daher ausgeschlossen. Durch die zusätzlich ablaufende Isomerisierung wird ein bestimmter Verzweigungsanteil und damit eine ausreichende Kältefestigkeit gewährleistet. Ein Aromatenanteil ist beim HVO im Gegensatz zum Dieselkraftstoff, bei dem dieser bis auf Werte von 25% ansteigen kann, nicht vorhanden. Dies führt jedoch dazu, dass die Beimischung von HVO bezogen auf die Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 nur in Hinblick auf die zu geringe Dichte begrenzt ist. Da die Produktion von Wasserstoff mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist, ist es in Hinblick auf die Nachhaltigkeit notwendig, diese Energie aus regenerativen Quellen zur Verfügung zu stellen. Nur wenige Regionen sind dazu zurzeit in der Lage. Eine schnelle globale Einsatzmöglichkeit des Verfahrens ist daher unwahrscheinlich. Des Weiteren ist der in der Öffentlichkeit diskutierte Teller/Tank-Konflikt zu nennen. Da langfristig bei einer ansteigenden Weltbevölkerung global mit einem Rück-

gang urbarer Flächen zu rechnen ist, wird diese Problematik in Zukunft eher verschärft und durch die Abholzung von Regenwäldern zusätzlich beschleunigt. Folglich gibt es eine aktuelle Bestrebung auch Altöle und Algenöle als Ausgangsstoffe für die HVO- und Biodiesel-Produktion einzubeziehen (z.B. Diesel R33). Aufgrund der überzeugenden chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde HVO als Kraftstoff für die Untersuchungen ausgewählt. Auf Algenöl bzw. auf Altöl basierende Kraftstoffe standen für das Projekt noch nicht zur Verfügung.

5.3 Kraftstoffe, die nicht auf Pflanzenöl basieren

Es ergibt sich langfristig die Notwendigkeit Kraftstoffe stärker unabhängig von Agrarprodukten zu synthetisieren. Aber auch kurzfristig steht in Hinblick auf die Ökobilanz eine effektivere Nutzung der ganzen Pflanze im Fokus. Neben der Holzverzuckerung kann auch bei Fischer-Tropsch-Prozessführung die komplette Biomasse und damit eingeschlossen der sonst nur schwer zugängliche Anteil an Lignocellulose für die Kraftstoffproduktion nutzbar gemacht werden.

5.3.1 Fischer-Tropsch-Kraftstoffe

Es gibt mehrere Wege zu einem regenerativen Kraftstoff. Nach der Entwicklung der Umesterung von Pflanzenölen zum Methylester kann die HVO-Strategie als nächster Schritt gesehen werden, bei dem durch gezielte Veränderung des Ausgangsprodukts ein in physikalischer und chemischer Hinsicht verbesserter Kraftstoff resultiert. Eine gänzlich andere Strategie bietet die Biomasse-Vergasung in Kombination mit der Fischer-Tropsch-Synthese. Der große Vorteil dieser Variante ist die Möglichkeit der Verwendung von biogenen Abfällen. Eine mögliche Konkurrenz im Ackerbau von „Teller und Tank“ kann auf diese Weise vermieden werden. Zuerst wird bei der Biomasse-Vergasung der Ausgangsstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, dem sogenannten Synthesegas, umgesetzt und damit im Gegensatz zu der alternativen Vorgehensweise quasi komplett zerstört. Anschließend erfolgt durch die katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese (Gregor, 1990) ein erneuter Aufbau zu Produkten, die auch als Kraftstoff verwendet werden können. Mögliche Produktgruppen sind n-Alkane als thermodynamisches Produkt und damit als Hauptprodukt mit Kettenlängen von C_1 bis C_{20} (Anderson et al., 2004). Als kinetisches Produkt und damit als Nebenprodukt können 1-Alkene angesehen werden. Hierbei kann es auch im Verlauf des Prozesses noch zu Umlagerungen der Doppelbindung kommen. Mit einem Anteil von 15 Gewichtsprozent sind ferner die mono-methyl-verzweigten Alkane zu nennen. Mit Anteilen von deutlich unter zehn Gewichtsprozent stellen die sauerstoffhaltigen Verbindungen, hauptsächlich lineare Alkohole und Aldehyde, die kleinste Gruppe. Über die gezielte Veränderung von Reaktionsbedingungen und durch den Einsatz von Katalysatoren und Promotoren kann die Produktbildung zu Gunsten von Produktgruppen optimiert werden (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Möglichkeiten zur Beeinflussung der Produktselektivität; (+) Zunahme mit steigendem Parameter; (-) Abnahme mit steigendem Parameter; (~) keine eindeutige Abhängigkeit (Fachinformationszentrum Chemie GmbH, 2011)

	T	P _(gesamt)	P _(H₂)	P _(CO)	P _(H₂O)	Kalium
Methanselektivität	+	-	+	-	-	-
Kettenlänge	-	+	-	+	+	+
Olefinselektivität	~	~	-	+	+	+
Alkoholelektivität	-	+				+
Kettenverzweigung	+	-	~	~	~	-
Katalysatoraktivität	+	+	+	~, -	~, -	-
Kohlenstoffabscheidung	+	~				-

Um die Reaktivität bezüglich Abbauprozessen wie im Fall der FAME-Kraftstoffe zu senken, wird häufig ähnlich wie bei HVO eine Hydrierung durchgeführt. Es resultiert dann ein Kraftstoff mit langkettigen gesättigten Alkanen mit Verzweigungsanteil. Als Beispiel für einen solchen Kraftstoff wurde ein GtL-Kraftstoff (engl.: Gas to Liquid) gewählt. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften zeigen deutliche Parallelen zu HVO. Dies lässt sich auch an den in großen Bereichen ähnlichen Siedeverläufen erkennen (Abbildung 5-4).

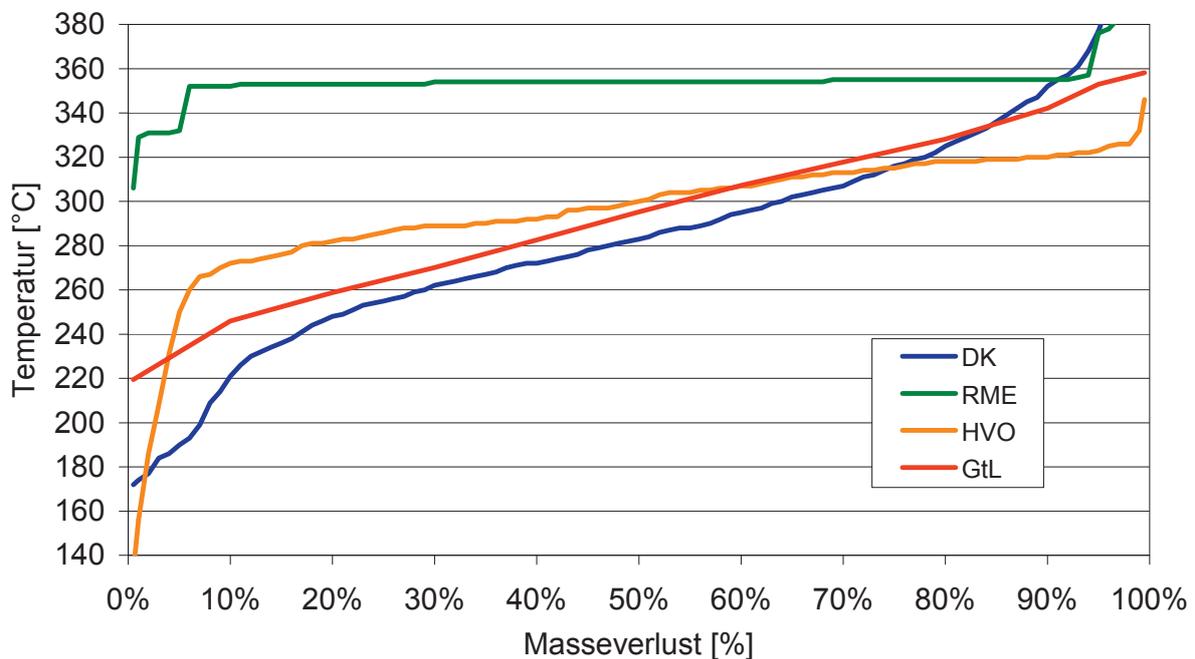


Abbildung 5-4: Siedeverläufe von DK, HVO, GtL und RME über SimDist-Verfahren

Der ausgewählte GtL-Kraftstoff hat wie HVO keinen Aromatenanteil und weist ähnliche Schwerpunkte der einzelnen Komponentengruppen im Bereich der Alkane und entsprechender Verzweigungsprodukte auf. Untersuchungen der Hochschule Coburg mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) deuten auf einen

geringeren Anteil an Verzweigungsprodukten für GtL hin, was eine Erklärung für den niedrigeren Wert für die Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP-Wert) sein dürfte.

5.3.2 Ausgewählte Kohlenwasserstoffe und 1-Alkohole

Als Prototypen aus der Fischer-Tropsch-Synthese wurden die n-Alkane für eine nähere Untersuchung ausgewählt. Als wichtigstes Nebenprodukt wurden auch die 1-Alkene trotz der höheren Reaktivität gegenüber Alterungsprozessen in die Überlegungen einbezogen. Ferner wurden auch die 1-Alkohole genauer betrachtet. Ein Ansatz zur Lösung der bereits angesprochenen Problematik der alterungsbedingten Oligomerbildung bei FAME-Kraftstoffen kann im Einsatz von Stabilisatoren und Lösungsvermittlern liegen. Während Stabilisatoren durch das Abfangen von möglichen Radikalen die Oligomerbildung verhindern (Kalk, 2001), steigern Lösungsvermittler die Löslichkeit von bereits gebildeten Oligomeren in Blends. Da sie nicht als Katalysator wirken, ist ein Nachteil der Stabilisatoren die zeitlich begrenzte Wirksamkeit. Eigene Studien im Arbeitskreis deuten darauf hin, dass Fettalkohole als Lösungsvermittler ein großes Potenzial besitzen (Munack et al., 2012). Ermöglicht wird dieses Verhalten durch die polare Hydroxygruppe in Kombination mit dem unpolaren aliphatischen Rest. Neben anderen getesteten Alkoholen zeigte das 1-Octanol, welches über die Fischer-Tropsch-Synthese (Anderson, 1980) begrenzt zugänglich ist, besonders gute Ergebnisse.

Als physikalische Größen wurden für die Betrachtungen neben dem Flammpunkt, auch der Siedepunkt, das Dampfdruckverhalten und der Schmelzpunkt ausgewählt. Diese Größen sind gut zugänglich und besonders aussagekräftig im Hinblick auf wichtige Kriterien nach DIN EN 590 wie z.B. den Destillationsverlauf und die Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP-Wert). Ferner wurde auch die Wasserlöslichkeit in die Überlegungen einbezogen, da durch die Polaritätssteigerung aufgrund einer Alkoholzugabe Einflüsse auf das Wasseraufnahmevermögen und damit zu dem nach DIN EN 590 limitierten Wassergehalt realistisch sind.

5.3.2.1 Schmelzpunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Die Betrachtung der diversen Schmelzpunkte (Abbildung 5-5) zeigt, welche Substanzen schon bei Raumtemperatur Feststoffe sind. Sie sind dann nur bedingt als Beimischungskomponenten geeignet. Ferner deutet ein erhöhter Schmelzpunkt auch auf eine Absenkung der Temperaturstabilität bei tiefen Temperaturen hin in Anlehnung an die Filtrierbarkeitsgrenze (CFPP-Wert).

Die Schmelzpunkte der 1-Alkene sind deutlich niedriger als die der entsprechenden n-Alkane. Ein Einsatz der 1-Alkene als Kraftstoffkomponente scheint in dieser Beziehung unproblematisch. Der Einsatz höherer n-Alkane ist jedoch deutlich begrenzt. Bereits n-Tetradecan hat einen Schmelzpunkt oberhalb von 0 °C.

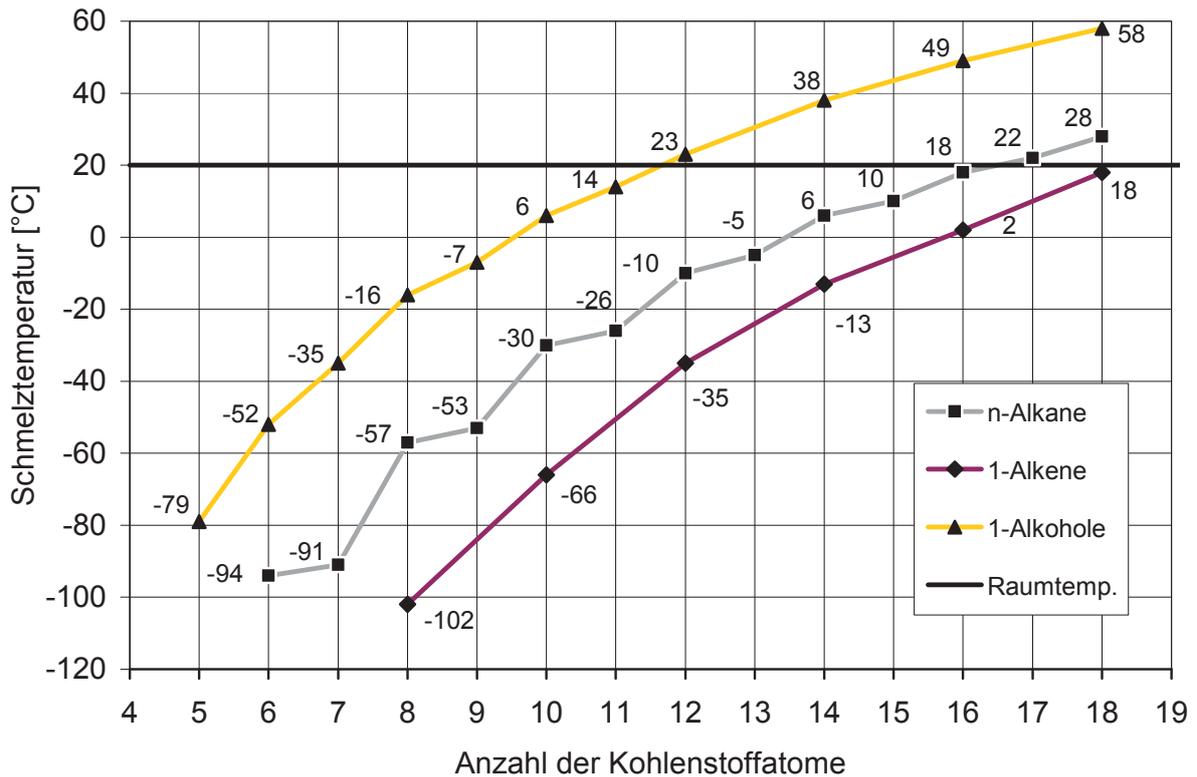


Abbildung 5-5: Schmelzpunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole ergänzt durch die Raumtemperatur von 20 °C (Merck, 2012)

Bei n-Octadecan liegt er sogar oberhalb der Raumtemperatur. Die 1-Alkohole haben noch einmal bezüglich der n-Alkane deutlich höhere Schmelzpunkte. Hier ist bereits der Schmelzpunkt des 1-Decanols oberhalb von 0 °C und der Schmelzpunkt des 1-Dodecanols oberhalb der Raumtemperatur. Auch die bereits angesprochenen Verzweigungsprodukte (Barat, 1971) der Fischer-Tropsch-Synthese sind vielversprechend, da sie bedingt durch die Struktur im Gegensatz zu den langkettigen unverzweigten Stoffgruppen deutlich niedrigere Schmelzpunkte besitzen. Da sie jedoch systematisch und kommerziell nur schwer zugänglich sind, konnten sie in diese Art der Betrachtung nicht einbezogen werden. Es wurde jedoch mit Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) eine Substanz gewählt, die die Erforschung des Einflusses von Verzweigung (Akihama et al., 2003; Nakakita et al., 2005) im Bereich der späteren Emissionsuntersuchungen ermöglichen soll.

5.3.2.2 Siedepunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Die Betrachtung der Siedepunkte der angesprochenen Gruppen (Abbildung 5-6) ermöglicht die Abschätzung ihres Verhaltens bezüglich des Siedeverlaufs in Mehrkomponentenkraftstoffen. Ausgerichtet an der Siedelinie des Referenzdieselmotorkraftstoffs (DK) ist dann eine gezielte Auswahl einzelner Komponenten möglich, die ein Erreichen des DIN EN 590-Kriteriums zum Siedeverlauf wahrscheinlich macht.

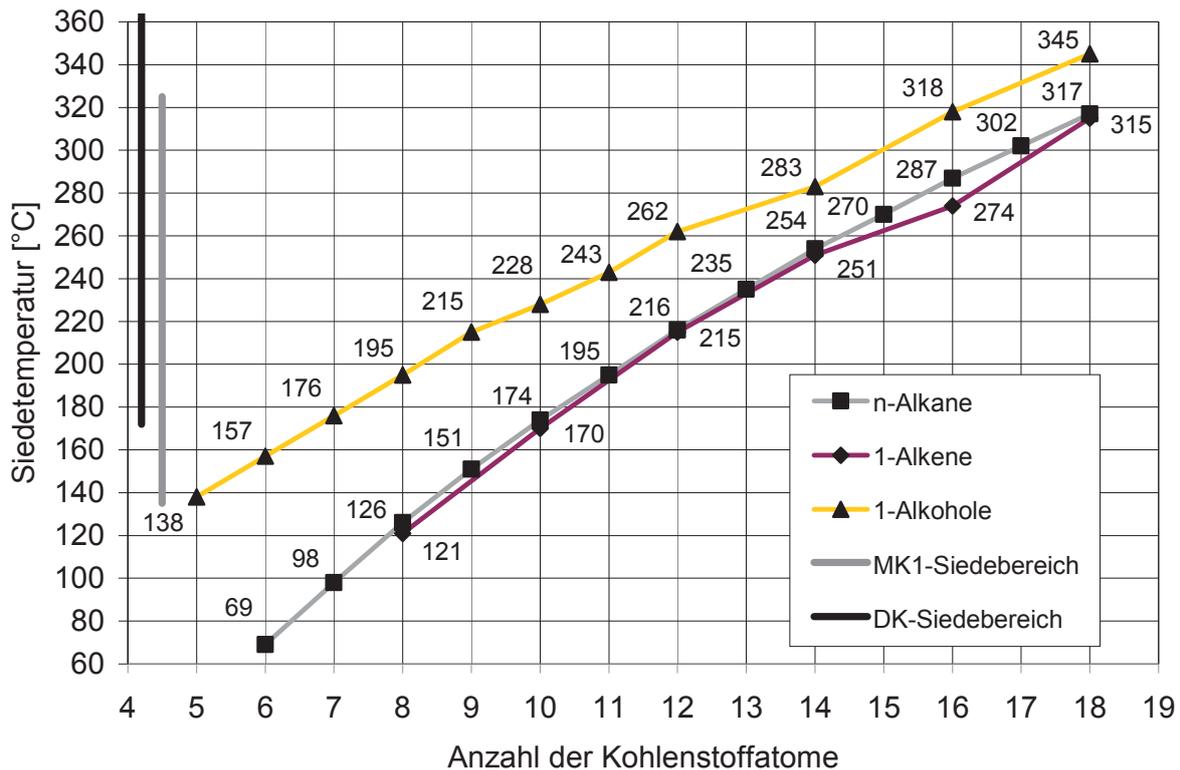


Abbildung 5-6: Siedepunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole unter Angabe der Siedebereiche von DK (schwarz) und MK1 (grau) (Merck, 2012)

Mögliche Schleppwirkungen bzw. Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten (Azeotropbildung), wie sie sich im atmosphärischen Destillationsverlauf zeigen können, wurden jedoch aufgrund der gewählten Methode in diesem Stadium der Voruntersuchungen nicht berücksichtigt.

Bei Betrachtung der einzelnen Stoffgruppen wird deutlich, dass die Unterschiede der n-Alkane zu den 1-Alkenen unwesentlich sind. Um einen Bezug zu fossilen Dieselmotorkraftstoffen herzustellen, sind auch die Siedebereiche von DK und MK1 angegeben. Soll der Siedebereich für den nach DIN EN 590 zugelassenen Dieselmotorkraftstoff DK angestrebt werden, so sind für beide Stoffgruppen Komponenten mit einer Kohlenstoffzahl größer gleich zehn denkbar. Die Siedelage vergleichbarer 1-Alkohole ist signifikant erhöht. Nach demselben Kriterium ist die Verwendung von 1-Alkoholen ab 1-Hexanol möglich.

5.3.2.3 Flammpunkt-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Bei dem Flammpunkt eines Stoffes handelt es sich um die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein zündfähiges Dampf-Luft-Gemisch bilden kann. Der Parameter stellt damit auch ein wichtiges Kriterium für die Sicherheitsklassifizierung dar. Vereinfacht dargestellt ist der Flammpunkt bei einem Mehrkomponentenkraftstoff damit abhängig von dem Flammpunkt der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt.

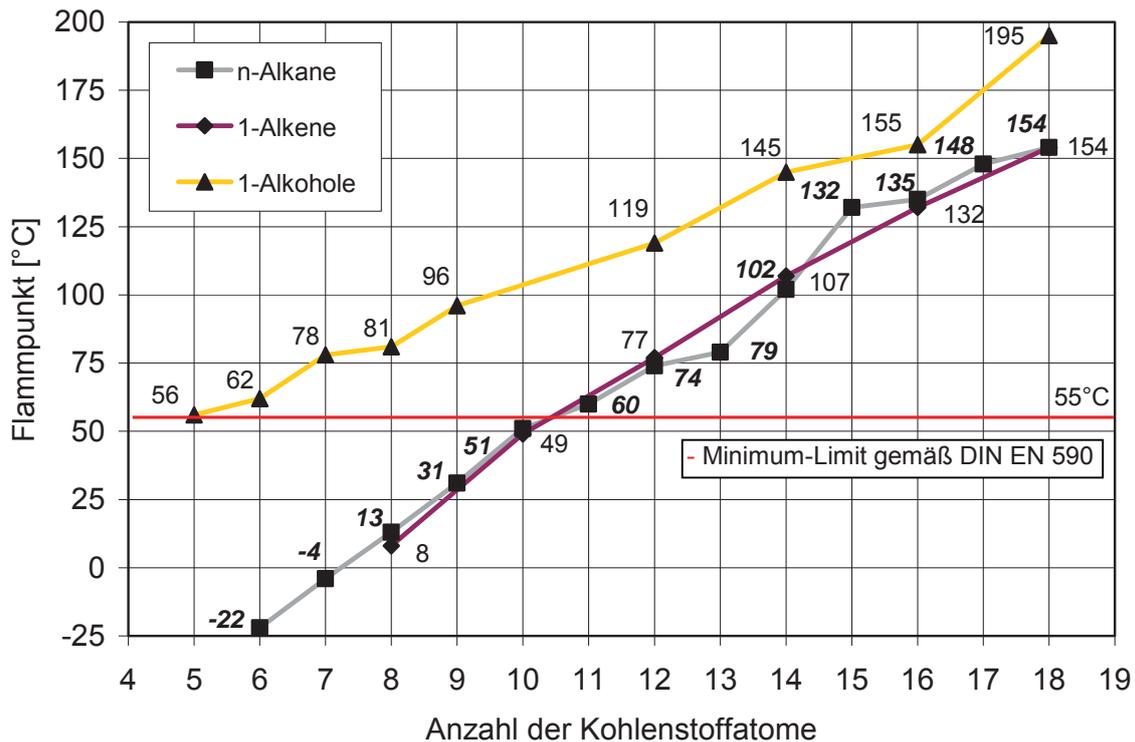


Abbildung 5-7: Flammpunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole unter Angabe des Grenzwertes von 55 °C für den Flammpunkt nach DIN EN 590 (Merck, 2012)

Bei Betrachtung der Flammpunkte der einzelnen Stoffgruppen (Abbildung 5-7) wird deutlich, dass ähnlich wie bei der Betrachtung der Siedepunkte sich n-Alkane und 1-Alkene nicht wesentlich unterscheiden. Der nach DIN EN 590 klar definierte Grenzwert für den Flammpunkt von 55 °C wird für n-Decan mit einem Flammpunkt von 51 °C knapp unterschritten. 1-Alkene und n-Alkane mit noch kleineren Kohlenstoffzahlen scheinen als Kraftstoffkomponente folglich ungeeignet. Die Flammpunkte für 1-Alkohole liegen allgemein höher. Bereits das 1-Hexanol überschreitet den Grenzwert mit einem Flammpunkt von 62 °C deutlich.

5.3.2.4 Dampfdruck-Betrachtung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Der Dampfdruck ist eine weitere wichtige physikalische Größe. Sie wirkt sich direkt auf die Bereiche Siedeverhalten und Flammpunkt aus. Ferner muss ein hoher Dampfdruck vermieden werden, um eine Gasblasenbildung im Kraftstoffsystem zu vermeiden. Hier herrschen Temperaturen bis zu 70 °C. Bei einem hohen Dampfdruck resultieren auch niedrige Flammpunkte und im Siedeverlauf verstärkt niedrigsiedende Bereiche. Die Betrachtung des Dampfdrucks ausgewählter n-Alkane und 1-Alkohole (Abbildung 5-8) zeigt, dass nicht alle Substanzen unauffällig sind. Erst mit n-Decan und 1-Hexanol wird ein Dampfdruck erreicht, der bei 1 hPa liegt. Höhere Anteile von Substanzen mit einem bereits grenzwertigem Dampfdruckverhalten sollten daher bis zu einer endgültigen Klärung eher in Winterkraftstoffen verwendet werden.

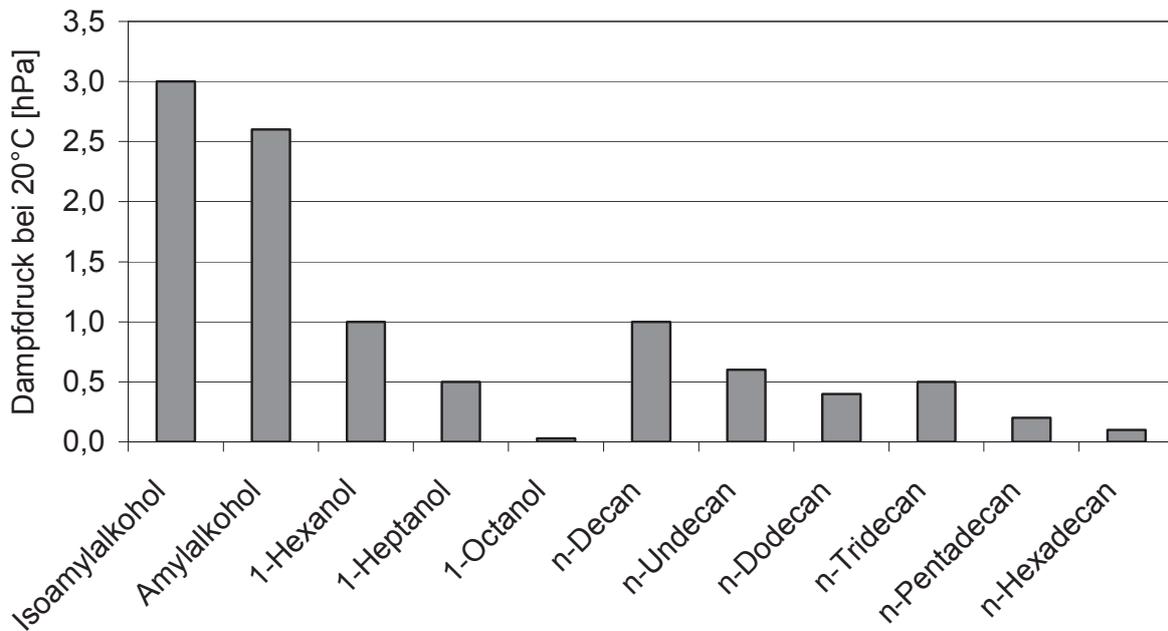


Abbildung 5-8: Dampfdruck ausgewählter n-Alkane und 1-Alkohole bei 20 °C (Merck, 2012)

Ferner muss eingeräumt werden, dass es sich hierbei um die Reinsubstanzen handelt. Löslichkeitseffekte sollten besonders im Bereich des n-Decans noch eine Absenkung des Dampfdrucks verursachen. Der deutliche Polaritätsunterschied des 1-Hexanols müsste in Dieselkraftstoffblends eher einen entgegengesetzten Effekt bewirken. Die C₅-1-Alkohole Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) und Amylalkohol (1-Pentanol) scheinen als Kraftstoffkomponente aufgrund eines relativ hohen Dampfdrucks eher ungeeignet zu sein. Weitergehende Untersuchungen zur Thematik sind sinnvoll, da sich der Dampfdruck auch direkt auf die Permeabilität von Tank- und Kraftstoffschlauchmaterialien auswirken kann. Diese Thematik war jedoch nicht Gegenstand des Projekts.

5.3.2.5 Betrachtung der Wasserlöslichkeit (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 ist der Wassergehalt mit einem Maximum von 200 ppm limitiert. Werden polare Komponenten wie 1-Alkohole mit erhöhten Anteilen in Blends eingesetzt, steigt auch die Gesamtpolarität und damit das Potenzial eines erhöhten Wasseraufnahmeverhaltens. Ein einfaches Mittel, um dieses Steigerungspotenzial abschätzen zu können, ist die Betrachtung der Wasserlöslichkeit ausgewählter 1-Alkohole (Abbildung 5-9). Es zeigt sich eine ähnliche Abstufung wie bei der Dampfdruckbetrachtung. Die C₅-1-Alkohole weisen noch eine verhältnismäßig große Wasserlöslichkeit bei 20 °C auf. Danach fallen die Werte deutlich ab. Es ist daher notwendig, den Einfluss von Komponenten mit einer erhöhten Wasserlöslichkeit hinsichtlich ihrer Polarität auf das Wasseraufnahmeverhalten von Blends zu untersuchen. Hierzu folgen im Kapitel 9.4 weitere Untersuchungen. Die unpolaren Kohlenwasserstoffe sind bezüglich dieses Kriteriums unkritisch.

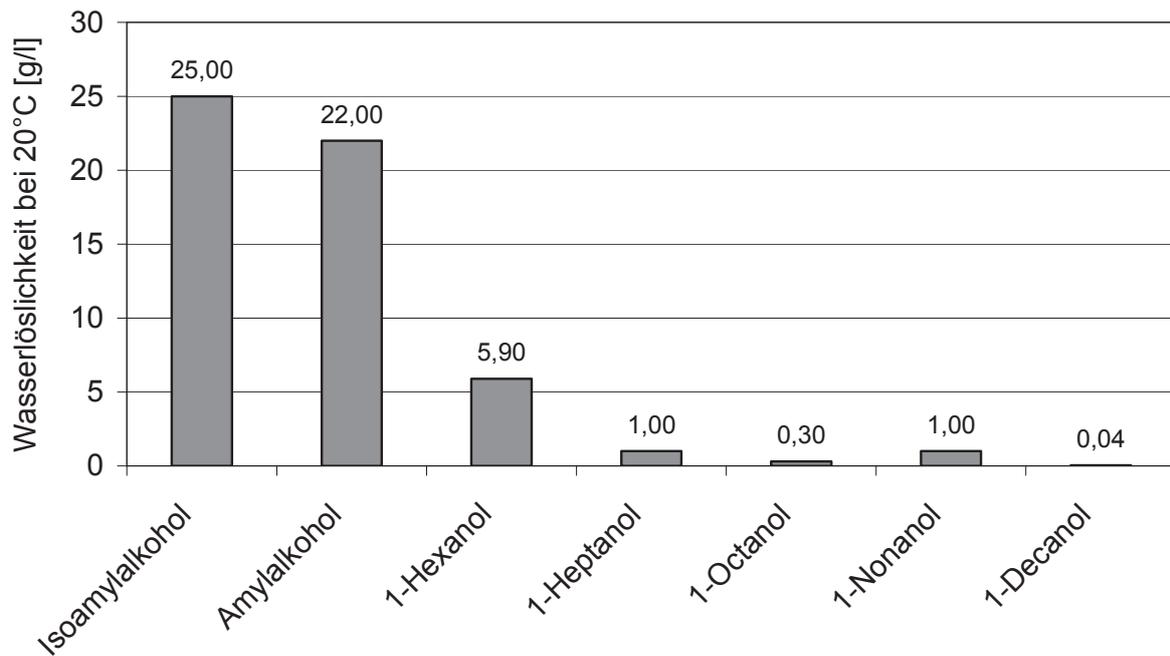


Abbildung 5-9: Wasserlöslichkeit ausgewählter 1-Alkohole bei 20 °C (Merck, 2012)

5.3.2.6 Zusammenfassung (Kohlenwasserstoffe und Alkohole)

Aus Gründen der Verfügbarkeit ist es zwar notwendig, auch kommerziell erhältliche Kraftstoffe wie GtL und HVO stellvertretend für einen klar definierten Kohlenwasserstoffmix zu verwenden, von besonderer Bedeutung sind aber auch Untersuchungen zur optimalen Zusammensetzung solcher Kraftstoffe. Hierfür wurden die geradzahligen n-Alkane von n-Decan bis n-Hexadecan ausgewählt. Ferner wurden die Reihe der 1-Alkohole in die weiteren Überlegungen einbezogen. Alkene sind nicht Gegenstand weiterer Untersuchungen in diesem Bereich, da sie aufgrund einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber alterungsbedingten Prozessen unerwünscht sind. Zu ihrer Vermeidung erfolgt daher häufig eine abschließende Hydrierung. Eine mögliche Verbesserung der Kältestabilität durch Alkene wird dann durch Verzweigungsanteile erreicht. Um Verzweigungseffekte zu untersuchen, wurde das mehrfach verzweigte Isomer des n-Hexadecans 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (Isocetan) verwendet, da notwendige Komponenten mit klar definierten Verzweigungen kommerziell nicht erhältlich waren. Isocetan und n-Hexadecan sind Referenzsubstanzen zur Bestimmung der Cetanzahl, auf die in diesem Bereich bisher nur indirekt über den Cetanindex Bezug genommen wurde. Weitere Untersuchungen erfolgen in Kapitel 9.5.

5.3.3 Holzverzuckerung: Citratester

Citratester sind eine Gruppe von potenziellen Kraftstoffen, die wie beim Fischer-Tropsch-Prozess auch über Biomasseabfälle zugänglich sind (ecobasis, 2012). Auf diese Weise kann trotz eines hohen regenerativen Anteils ein möglicherweise prob-

lematischer Teller/Tank-Konflikt vermieden werden. Die zugrunde liegenden Prozesse sind jedoch gänzlich verschieden.

Die Citratester entstehen durch eine Kombination aus Holzverzuckerung, Fermentation und Veresterung (Abbildung 5-10) (Prettereberner, 2011).

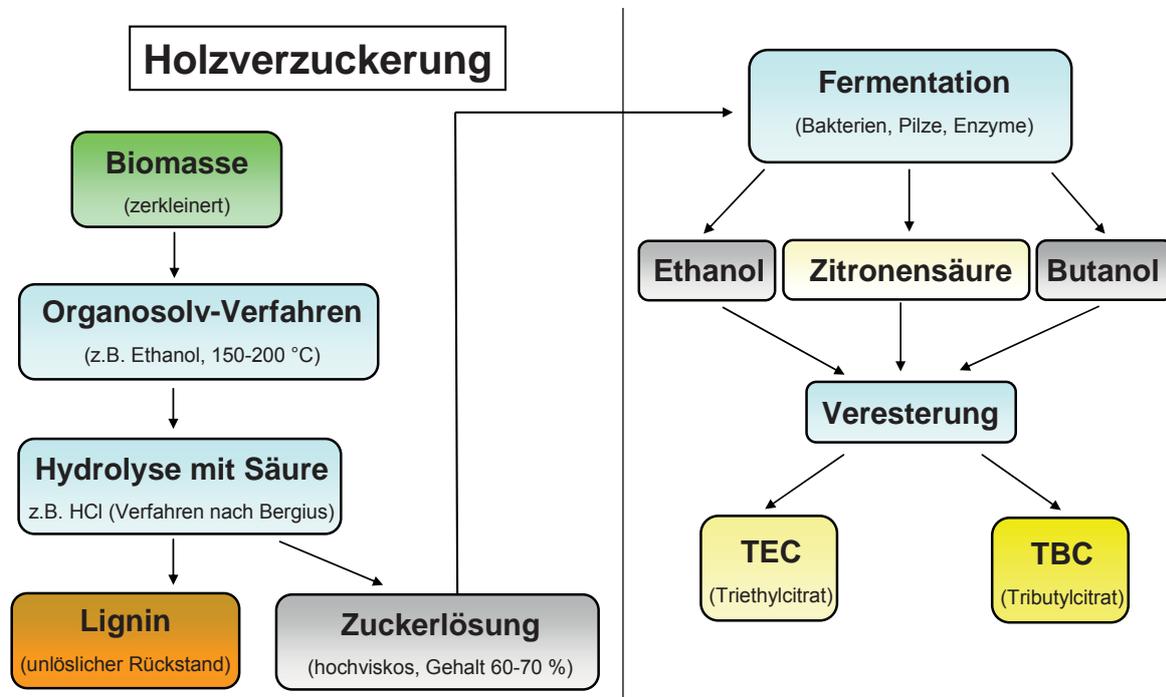


Abbildung 5-10: Modell zur Citratester-Synthese unter Beteiligung von Holzverzuckerung, Fermentation und Veresterung

Bei der Holzverzuckerung (Herder-Lexikon der Biologie, 2003) wird im ersten Schritt zerkleinerte Biomasse z.B. Bagasse (Zuckerrübenabfälle) oder Stroh im sogenannten Organosolv-Verfahren bei erhöhter Temperatur mit Ethanol versetzt. Nach dem Verfahren von Bergius bzw. anderer Varianten wird anschließend mit Salzsäure hydrolysiert. Auf diese Weise resultiert eine hochviskose Zuckerlösung mit einem Gehalt von 60-70%. Bei diesem Prozess wird neben der Hemicellulose hauptsächlich die Cellulose angegriffen. Das Lignin ist als einziger Bestandteil der Lignocellulose nicht zugänglich und verbleibt als unlöslicher Rückstand. Über Fermentation wird der Zucker über spezielle Bakterien oder Enzyme in Produkte wie Ethanol, Butanol und Zitronensäure überführt. Das Verfahren wird beispielsweise im Bereich der Otto-Kraftstoffe zur Produktion von Cellulose-Ethanol eingesetzt. Für eine Verwendung dieser Komponenten im Bereich des Dieselkraftstoffs ist mit der Veresterung ein weiterer Schritt notwendig. Es resultieren die Citratester Triethylcitrat (TEC) und Tributylcitrat (TBC) (Abbildung 5-11).

In eigenen Versuchen zur Mischbarkeit zeigte sich, dass Triethylcitrat in Dieselkraftstoff nicht löslich ist. Die Phasen sind über die komplette Mischungsreihe getrennt.

Selbst mit hoher Konzentration von RME (Rapsölmethylester) als Lösungsvermittler können lediglich kleine Mengen der Substanz dispergiert werden.

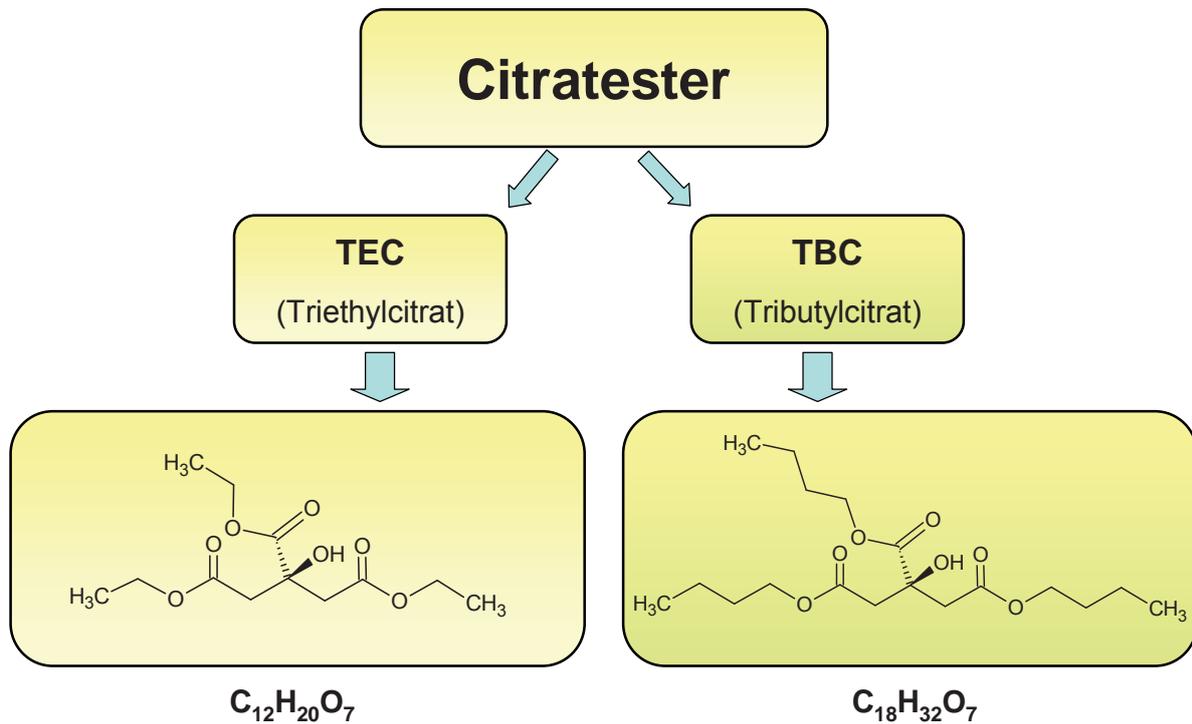


Abbildung 5-11: Citratester TEC und TBC mit Strukturformeln

Durch die Ethyl-Reste ist der unpolare Charakter nicht stark genug ausgeprägt, um eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu gewährleisten. TEC scheidet folglich als eine mögliche Komponente für Blends entsprechend DIN EN 590 aus. Unabhängig von der Dieselmotornorm liegt hier jedoch ein hohes Potenzial.

Die Butyl-Reste beim TBC scheinen den unpolaren Charakter so weit zu steigern, dass eine komplette Mischbarkeit mit Dieselmotorkraftstoff und auch mit HVO resultiert. Eine Beimischung von RME als Lösungsvermittler ist nicht nötig. In Hinblick auf die drei Ester-Gruppen und die Hydroxygruppe wurde aufgrund der damit verbundenen hohen Polarität auch für das TBC ein Potenzial als Lösungsvermittler für die polaren Alterungsprodukte des Biodiesels vermutet.

5.3.3.1 Physikalische Parameter der Citratester

Wichtige ausgewählte physikalische Größen sind gemäß DIN EN 590 Dichte, kinematische Viskosität, Flammpunkt und Siedeverlauf (Tabelle 5-3). Bezüglich des Flammpunkts ist TBC mit einem Wert von 170 °C bei einem Minimum-Limit von über 55 °C unproblematisch. Es zeigt sich jedoch in den Bereichen Dichte und kinematische Viskosität (Tabelle 5-3) ein deutliches Überschreiten des Grenzwertes. Gemäß Dieselmotornorm wären dann nur geringe Beimischungsanteile des TBC möglich (ca. 5%).

Tabelle 5-3: Daten zu TBC gemäß TAC-Analysen und dem Sicherheitsdatenblatt von MERCK (2012)

	Dichte (15 °C) [g/cm ³]	kinematische Viskosität (40 °C) [mm ² /s]	Flammpunkt [°C]
TBC	1,045	12,5	184
HVO	0,780	3,0	94
DK	0,834	3,1	92
RME	0,883	4,4	170
Limit (max.)	0,845	4,5	nicht definiert
Limit (min.)	0,820	2,0	über 55

Allerdings bietet TBC auch schon bei geringen Anteilen die Möglichkeit eine z.B. durch HVO bedingte zu niedrige Dichte zu kompensieren und dessen Beimischungsgrenze (ca. 26%) deutlich nach oben zu verschieben (ca. 1% TBC / 4% HVO). Des Weiteren fügt sich TBC mit einer Siedetemperatur von 390 °C deutlich oberhalb des Siedeverlaufs von RME ein (Abbildung 5-12). Auch bezogen auf dieses DIN EN 590-Kriterium ist die maximale Beimischung des TBCs damit auf 5% begrenzt. Mit RME, dessen Beimischungsgrenze lediglich bezogen auf die Dichte gemäß Norm bei ca. 22% liegen würde, lässt sich der HVO-Anteil im Blend ebenfalls erhöhen. Die Effizienz ist dabei aber deutlich geringer als beim TBC (ca. 1% RME / 1% HVO). Eine mögliche Begrenzung der Beimischung des TBCs hinsichtlich der kinematischen Viskosität stellte sich als relativ unkritisch heraus.

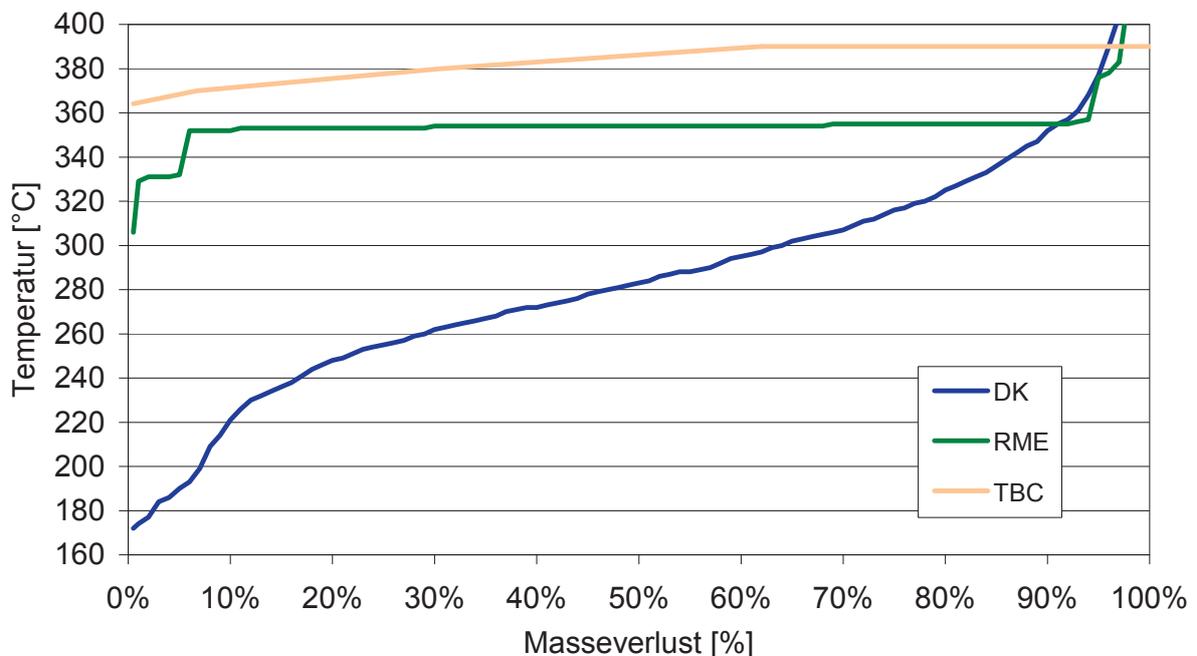


Abbildung 5-12: Siedetemperatur von TBC im Vergleich zum Siedeverlauf von DK, HVO und RME (TAC - Hochschule Coburg)

5.3.3.2 Zusammenfassung: Citratester

Aufgrund großer Unterschiede bei der Dichte und im Siedeverhalten des TBCs gegenüber dem Dieseldieselkraftstoff ist gemäß DIN EN 590 die maximale Beimischung von TBC auf einen Anteil von 5% begrenzt. Aber gerade durch die hohe Dichte kann mit TBC selbst bei geringer Beimischung die geringe Dichte (Tabelle 5-3) von Kraftstoffen mit Alkanen als Hauptkomponente wie HVO und GtL effizient ausgeglichen und damit deren Beimischungsgrenze deutlich gesteigert werden. TBC wurde daher als regenerativer Kraftstoff der 2. Generation mit einem möglichen Potenzial als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels ausgewählt. Da TEC aufgrund einer nicht vorhandenen Löslichkeit in Dieseldieselkraftstoff die Grundvoraussetzungen nicht erfüllt hat, wurde diese Substanz im weiteren Verlauf nicht mehr berücksichtigt.

5.4 Zusammenfassung: Kraftstoffkomponentenauswahl

Ausgehend von Daten aus der Literatur wurde eine erste physikalisch-chemische Betrachtung von potenziell geeigneten Kraftstoffkomponenten vorgenommen. Hierbei wurden neben dem fossilen Referenzdieseldieselkraftstoff (DK) mit ausgewählten Fettsäuremethylestern (FAME) auch auf Pflanzenöl basierende Kraftstoffe berücksichtigt. Ferner wurden für Kraftstoffe der 2. Generation, die potenziell über die Fischer-Tropsch-Prozessführung und die Holzverzuckerung zugänglich sind, entsprechende Komponenten betrachtet. Neben GtL, einem bereits definierten Alkan-Mix, wurden auch n-Alkane, 1-Alkene und 1-Alkohole für eine möglichst ideale Auslegung eines entsprechenden Kraftstoffs ohne Aromatenanteil untersucht. Im Bereich der Holzverzuckerung wurde mit Tributylcitrat (TBC) ein interessanter Citratester vorgestellt, der zusammen mit den 1-Alkoholen auch Lösungsvermittlereigenschaften aufweist und dadurch stabilisierend auf das Lösungsverhalten von Abbauprodukten des Biodiesels wirken kann. Mit HVO wurde ein weiterer Alkan-Mix gewählt, der vergleichbar ist mit GtL und dessen Generationszuordnung abhängig ist von der zugrundeliegenden Ressource. Die neueren Entwicklungen im Bereich pflanzlicher Altöle und Algenöle konnten innerhalb dieses Projekts nicht mehr berücksichtigt werden, da sie noch nicht zugänglich waren.

6 Physikalisch-chemische Untersuchungen von Kraftstoffblends

Als Beimischungskomponenten für Mehrkomponentenkraftstoffe oder auch als Kraftstoffformulierung für einen idealen Fischer-Tropsch-Kraftstoff erscheinen n-Alkane von n-Decan bis n-Hexadecan vielversprechend. Ferner scheint bei den als Lösungsvermittler vorgesehenen 1-Alkoholen die Reihe von 1-Hexanol bis 1-Octanol in Hinblick auf die Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 besonders geeignet. Hierzu wurden systematische Formulierungen von binären Mischungen bis zu Multikomponentenblends erarbeitet und hinsichtlich ausgewählter Parameter untersucht. Ferner sollte

für bestimmte 1-Alkohole und TBC ein mögliches Potenzial als Lösungsvermittler für Oligomere mit einer geeigneten Methode quantifiziert werden.

6.1 Untersuchung binärer Gemische

Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 5 wurden diverse Zwei-Komponenten-Kraftstoffgemische formuliert bestehend aus ausgewählten potenziellen Fischer-Tropsch-Fractionen und Diesekraftstoff (DK) als Basiskomponente. Als Beimischungskomponente wurden aus der Reihe der n-Alkane n-Decan und n-Hexadecan ausgewählt, da sie für die oben formulierten physikalischen Grenzen innerhalb der Gruppe stehen. Aufgrund eines vielversprechenden Einsatzes von Fettalkoholen als Lösungsvermittler wurde 1-Octanol gewählt, da einerseits erste Untersuchungen zum Thema die Auswahl rechtfertigen, andererseits auch die physikalische Betrachtungsweise diese Wahl nahelegt. Ferner wurde der Anteil variiert. Bei allen Proben wurden neben einer SimDist-Analyse auch die Dichte bei 15 °C, die kinematische Viskosität bei 40 °C und der Cetanindex ermittelt. Dabei handelt es sich um gemäß DIN EN 590 reglementierte besonders aussagekräftige physikalische Kraftstoffgrößen, die sich auch auf das Verbrennungsverhalten auswirken. (Morita und Sugiyama, 2003; Cardone et al., 2002; Lee et al., 2002) Bei keiner der Proben trat eine Präzipitabildung oder Phasentrennung auf.

6.1.1 Betrachtung der Dichte (binäre Gemische)

Bei Betrachtung der resultierenden Werte für die Dichte ausgewählter Blends (Abbildung 6-1) ergibt sich bereits ein Unterschreiten des Grenzwertes gemäß DIN EN 590 für Anteile über 15% n-Decan.

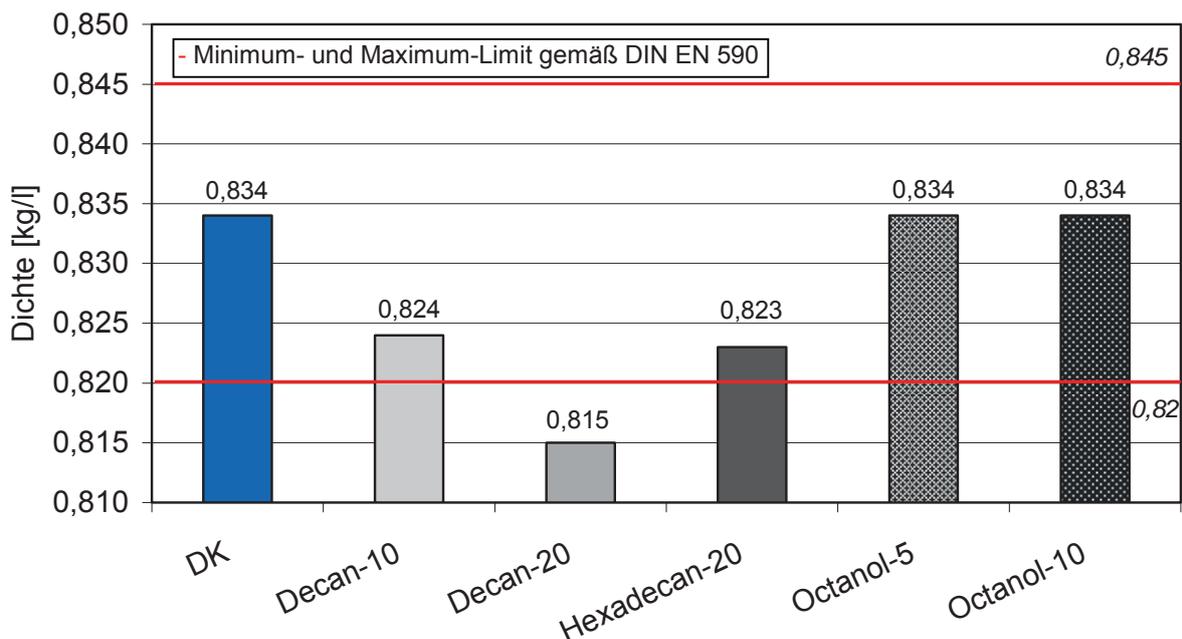


Abbildung 6-1: Dichte (bei 15 °C) ausgewählter Zweikomponenten-Kraftstoffe unter Angabe des Minimum- und Maximum-Limits nach DIN EN 590

Die minimale Steigerung der sonst bei den n-Alkanen generell relativ geringen Dichte mit der Kettenlänge reicht aus, um mit einem Anteil von 20% n-Hexadecan wieder innerhalb der Grenzen der Norm zu liegen. Fettalkohole besitzen allgemein eine Dichte, die in der Nähe von Dieselkraftstoff liegt. Daher sind diesbezüglich sowohl die Wahl des Fettalkohols wie auch der gewählte Anteil unproblematisch.

6.1.2 Betrachtung der kinematischen Viskosität (binäre Gemische)

Bei Betrachtung der kinematischen Viskosität (Abbildung 6-2) bei 40 °C zeigt sich allgemein ein weniger empfindliches Verhalten im Vergleich zur Betrachtung der Dichte.

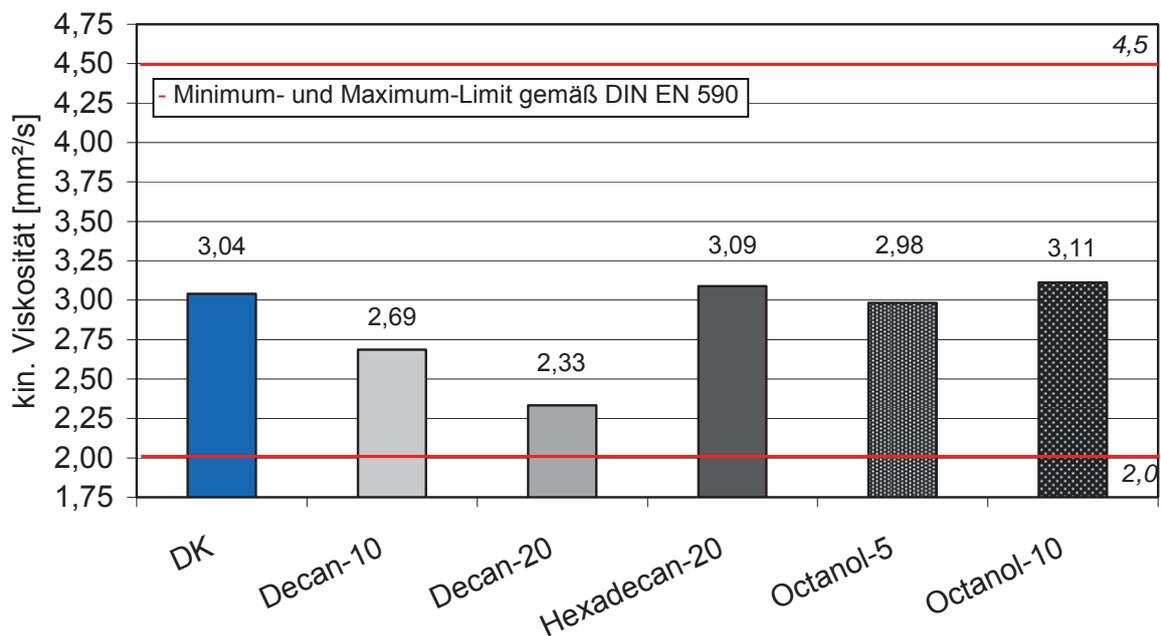


Abbildung 6-2: kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Zweikomponenten-Kraftstoffe unter Angabe des Minimum- und Maximum-Limits nach DIN EN 590

Durch die ansteigende Zugabe von n-Decan wird die kinematische Viskosität des Dieselkraftstoffs zwar deutlich abgesenkt, ein Unterschreiten des Limits wird aber nicht bewirkt. Sowohl bei Zugabe von langkettigem n-Hexadecan als auch bei Zugabe von 1-Octanol kommt es unabhängig vom gewählten Anteil zu keiner wesentlichen Veränderung.

6.1.3 Destillationsverläufe ausgewählter Blends (binäre Gemische)

Eine zu große Entfernung vom Siedeverlauf des Dieselkraftstoffs bedingt veränderte zeitliche Verbrennungsabläufe, was wiederum Einflüsse auf das Emissionsverhalten hat. Eine Siedelinie unterhalb der von DK deutet auf höhere Dampfdrücke einzelner Komponenten hin. Ein zu frühes Ausgasen bzw. zu geringe Flammpunkte gemäß DIN EN 590 sind dann realistisch und unerwünscht. Eine zu hohe Siedelage könnte

die Problematik einer Anreicherung im Motoröl mit einer verbundenen Ölverdünnung begünstigen. Dieses Verhalten ist auch in Hinblick auf die FAME-Kraftstoffe bekannt und mit hohem Mehrfachbindungsanteil besonders problematisch, da Alterungsprozesse dann verstärkt auftreten. Für eine erste Einschätzung sind folglich die Siedeverläufe besonders durch das schnelle und vollautomatisierte SimDist-Verfahren (Bachler et al., 2010) wichtig.

Bei steigendem Anteil an n-Decan kommt es, wie die SimDist-Analysen (Abbildung 6-3) zeigen, erst zu einem Absinken unter die Siedekurve von DK und dann auch zu einem temporären Absinken unter die Siedekurve von MK1. Bei Einhaltung der DIN EN 590-Kriterien sollte folglich ein Siedeverlauf angestrebt werden, der deutlich oberhalb von MK1 liegt.

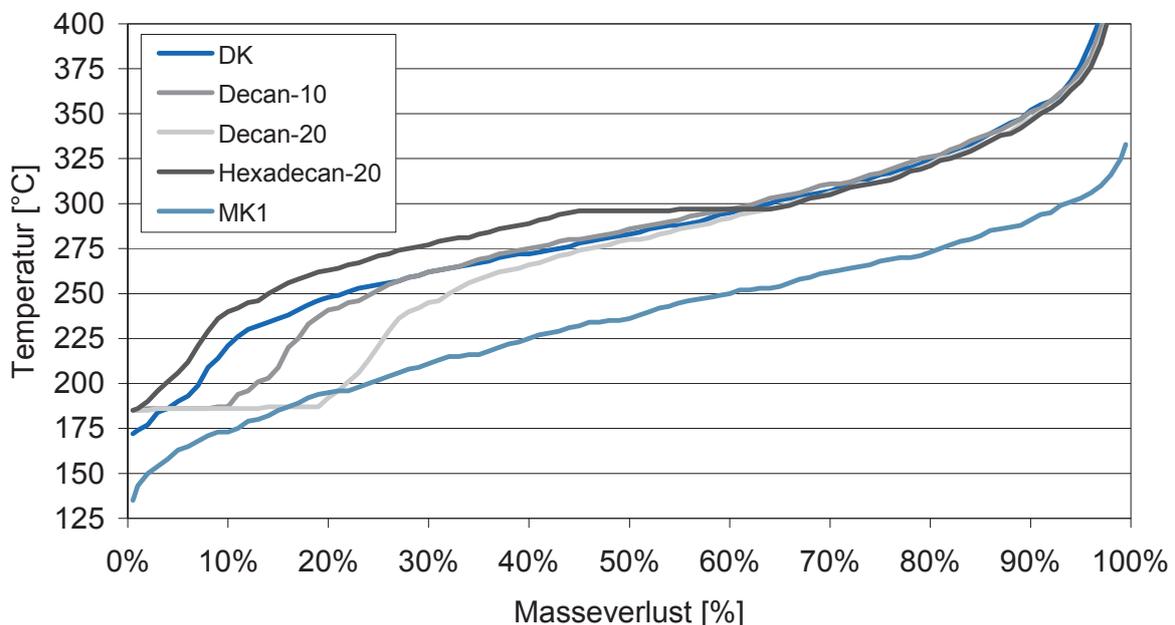


Abbildung 6-3: SimDist-Analysen von DK mit ausgewählten Alkanen unter Angabe der Siedelinie von MK1

Gemäß der SimDist-Analyse verläuft die Siedelinie bei einem Anteil von 20% n-Hexadecan knapp oberhalb der Siedelinie von DK, verursacht durch eine Verschiebung im Bereich der Mittelfraktion.

Bei Anteilen von 1-Octanol bis 10% verläuft die Siedelinie (Abbildung 6-4) nur geringfügig unterhalb der Siedelinie von DK. Höhere Anteile sind dann jedoch zunehmend problematisch, da eine stärkere Annäherung an die Siedelinie von MK1 resultieren würde.

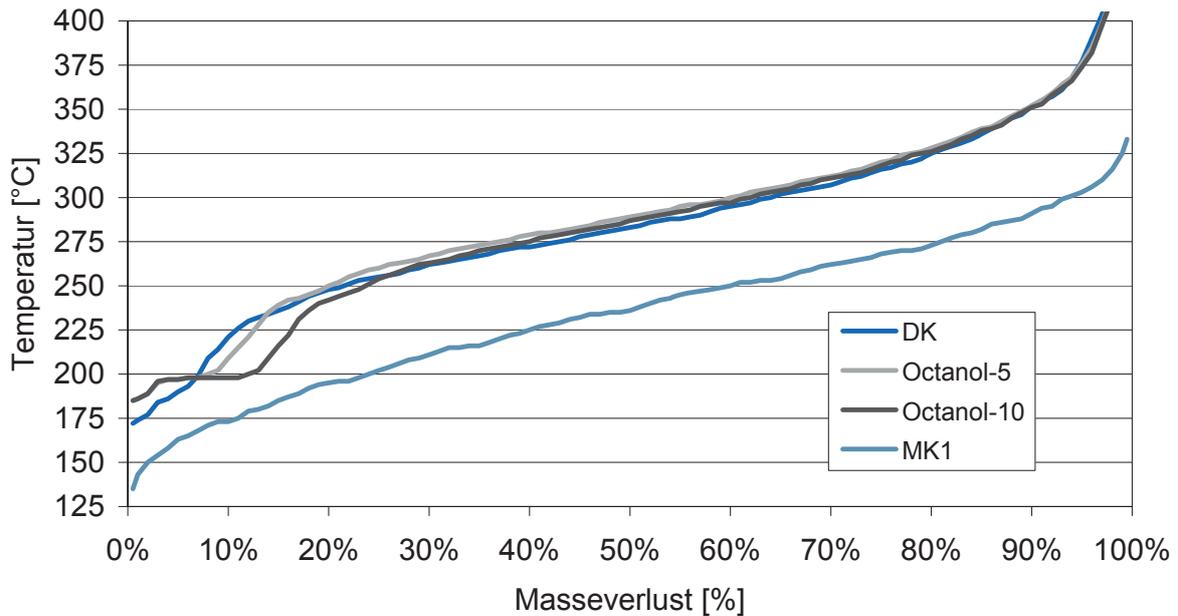


Abbildung 6-4: SimDist-Analysen von DK mit 1-Octanol unter Angabe der Siedelinie von MK1

6.1.4 Cetanindex-Betrachtung (binäre Gemische)

Über die ermittelte Dichte bei 15 °C kann in Zusammenhang mit dem Siedeverlauf der Cetanindex (Abbildung 6-5) bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um eine auf mathematischem Weg erfolgte Näherung an die Cetanzahl (DIN EN 15195), die sonst nur unter Einsatz größerer Mengen Kraftstoff durch Verbrennung bestimmt werden kann. Beide Zahlen sind dimensionslos und stehen für die Zündwilligkeit eines Kraftstoffs. Nach DIN EN 590 ist für sie ein Minimum-Limit definiert. Höhere Cetanzahlen haben dabei ein allgemein verbessertes Emissionsverhalten zur Folge (Assessment and Standards Division, 2003; Motorlexikon.de, 2011).

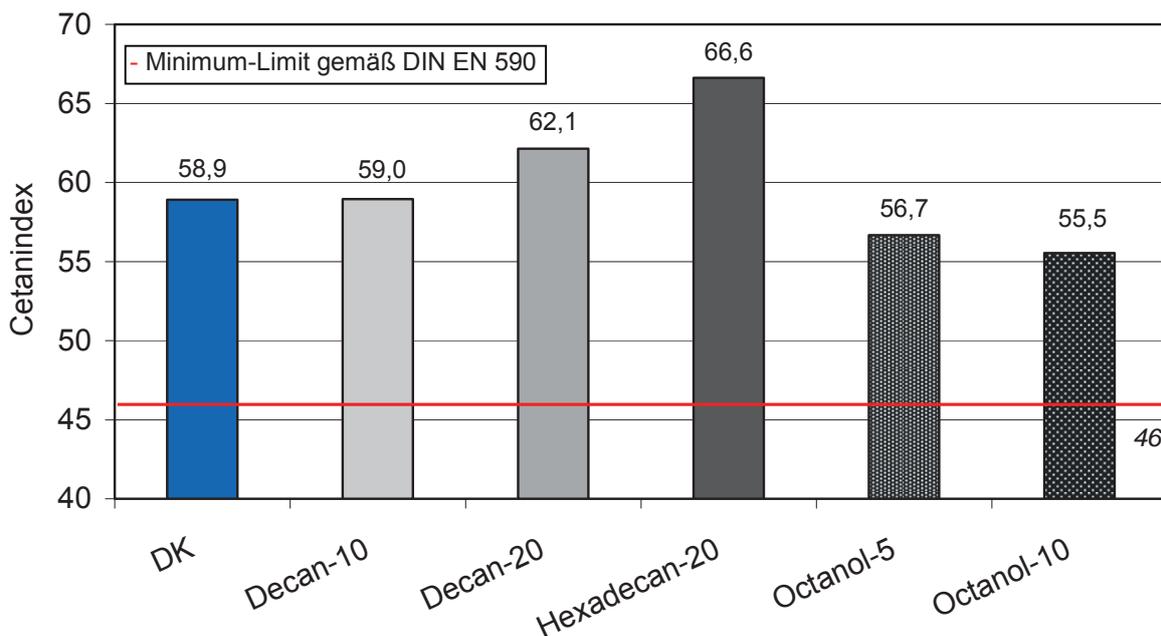


Abbildung 6-5: Cetanindex – Vergleich diverser Kraftstoffe unter Angabe des Minimum-Limits von 46 nach DIN EN 590

Bei Betrachtung der Werte für den Cetanindex zeigt sich, dass alle Kraftstoffe deutlich den Grenzwert nach DIN EN 590 einhalten. Mit zunehmender Kettenlänge und Anteil an n-Alkanen wird der Cetanindex positiv, durch steigende Zugabe von 1-Octanol geringfügig negativ beeinflusst.

6.1.5 Zusammenfassung (binäre Gemische)

Während zuvor bereits der Bereich möglicher geeigneter Fischer-Tropsch-Komponenten eingeschränkt werden konnte, kann durch Betrachtung ergänzender physikalischer Daten, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, die Auswahl weiter verfeinert werden. Anteile von n-Alkanen sollten daher besonders im Hinblick auf die Dichte bei Ausrichtung nach DIN EN 590 mit Schwerpunkt auf höhere Kettenlängen nicht wesentlich über 20% liegen. Die Eignung von Fettalkoholen wird durch die Untersuchungen am Beispiel des 1-Octanols gestützt. Lediglich bei einem höheren Anteil über 10% scheint eine kritische Absenkung der Cetanzahl wahrscheinlich. Verzweigte Substanzen konnten, wie bereits beschrieben, aufgrund der stark eingeschränkten Beschaffungsmöglichkeiten nicht innerhalb dieser systematischen Betrachtungsweise berücksichtigt werden.

6.2 Untersuchung von Multikomponentenblends

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen wurde eine Reihe von Mehrkomponentenkraftstoffen angesetzt (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Auswahl an Mehrkomponentenkraftstoffen

Nr.	DK (%)	RME (%)	KW ges. (%)	n- Decan (%)	n- Dodecan (%)	n- Tetradecan (%)	n- Hexadecan (%)	Alkohol Ges. (%)	1- Hexanol (%)	1- Heptanol (%)	1- Octanol (%)
1	0	0	100	10	25	30	35	0	0	0	0
2	0	0	90	10	15	30	35	10	0	0	10
3	0	0	85	8	12	30	35	15	0	0	15
4	0	0	85	5	15	30	35	15	3	2	10
5	0	10	90	10	25	30	25	0	0	0	0
6	0	20	80	10	20	25	25	0	0	0	0
7	0	10	80	10	15	30	25	10	0	0	10
8	50	0	50	5	12,5	15	17,5	0	0	0	0
9	50	0	42,5	4	6	15	17,5	7,5	0	0	7,5
10	50	10	32,5	4	6	15	7,5	7,5	0	0	7,5
11	20	10	62	8	12	24	18	8	0	0	8

Hierbei wurden neben dem fossilen Dieselmotorkraftstoff (DK), als Vertreter der Kraftstoffe der ersten Generation Rapsölmethylester (RME) gewählt. Als Kraftstoffe der 2. Generation wurden die über die Fischer-Tropsch-Synthese potenziell zugänglichen n-Alkane (n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan, n-Hexadecan) und die 1-Alkohole (1-

Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol) verwendet. In diesem Stadium der Untersuchungen wurde der Citratester Tributylcitrat (TBC) noch nicht berücksichtigt. Bei keinem der Ansätze kam es zu einer Präzipitatbildung oder Phasentrennung. Es wurden die Dichte bei 15 °C und die kinematische Viskosität bei 40 °C bestimmt. Des Weiteren wurde neben der Berechnung des Cetanindex über die SimDist-Analyse die Siedelinie ermittelt.

6.2.1 Betrachtung der Dichte (Multikomponentenblends)

Bei Betrachtung der resultierenden Werte für die Dichte der in Tabelle 6-1 beschriebenen Blends (Abbildung 6-6) zeigt sich, dass für alle Kraftstoffformulierungen das Minimum-Limit nach DIN EN 590 aufgrund der durchgängig verwendeten hohen Anteile an n-Alkanen teilweise deutlich unterschritten wird. Dennoch wird gerade am Beispiel von HVO deutlich, dass Kraftstoffe unabhängig von der Dieselmotornorm berechtigt existieren können. Mit dem Einsatz von Dichtemodifikatoren müssten dann jedoch derartige Kraftstoffe für eine Verwendung gemäß Dieselmotornorm weiter angepasst werden. Kraftstoff 10 ist jedoch bereits ein Kraftstoff, der bei einem hohen regenerativen Anteil von 50% eine Dichte aufweist, die die Vorgabe der DIN EN 590 annähernd erfüllt.

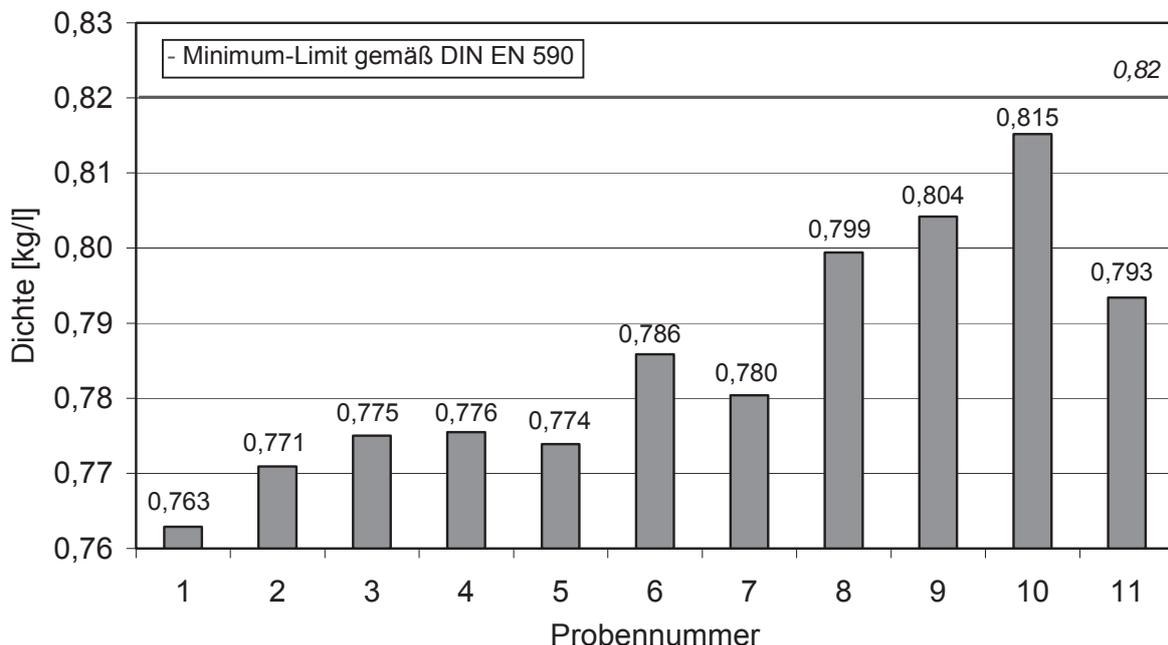


Abbildung 6-6: Dichte bei 15 °C diverser Mehrkomponentenkraftstoffe (Tabelle 6-1) unter Angabe des Minimum-Limits nach DIN EN 590

6.2.2 Betrachtung der kinematischen Viskosität (Multikomponentenblends)

Bei der Betrachtung der kinematischen Viskosität bei 40 °C (Abbildung 6-7) wird deutlich, dass nahezu alle Kraftstoffe innerhalb der Toleranz liegen. Lediglich Kraft-

stoff 1, der zu 100% aus n-Alkanen besteht, unterschreitet den Grenzwert gemäß DIN EN 590 leicht.

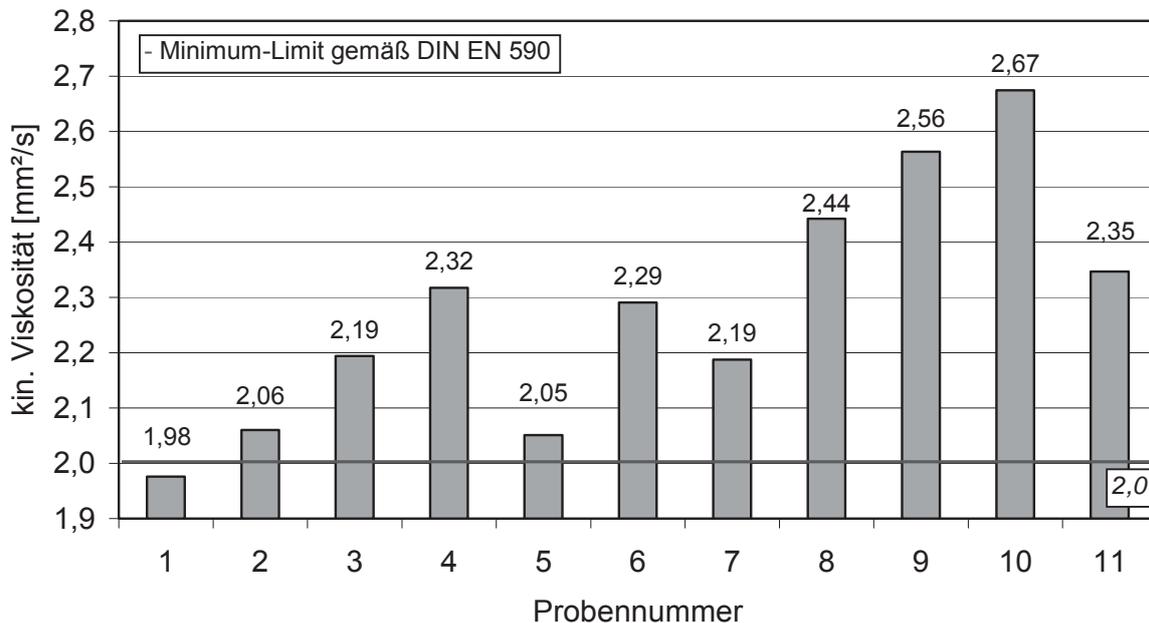


Abbildung 6-7: Kinematische Viskosität bei 40 °C von ausgewählten Mehrkomponentenkraftstoffen unter Angabe von Minimum- und Maximum-Limit nach DIN EN 590 (Tabelle 6-1)

Von dem Maximum-Limit dieses Parameters (4,5 mm²/s) sind alle betrachteten Kraftstoffe weit entfernt. Es ist folglich davon auszugehen, dass die Kontrolle dieses Kriteriums unproblematisch ist. Ausschließlich FAME-Kraftstoffe zeigen aufgrund der großen Kettenlänge eine erhöhte kinematische Viskosität, aber auch die liegt, wie am Beispiel von Rapsölmethylester (Anhang C) deutlich wird, noch knapp innerhalb der Toleranz der Dieselkraftstoffnorm. FAME-Kraftstoffe und Fischer-Tropsch-Komponenten können sich also in dieser Beziehung gegenseitig kompensieren.

6.2.3 Destillationsverläufe ausgewählter Blends (Multikomponentenblends)

Bei Betrachtung ausgewählter SimDist-Analysen (Abbildung 6-8) zeigt sich für den komplett aus n-Alkanen bestehenden Kraftstoff 1, dass die Siedelinie zwischen der von DK und MK1 liegt. Lediglich im Bereich der hoch siedenden Fraktionen wird die Siedelinie von MK1 unterschritten. Bei Zugabe von 1-Alkoholen (1-Hexanol bis 1-Octanol) mit einem Gesamtanteil von 15% (Kraftstoff 4) bleibt die ursprüngliche Siedelinie im hochsiedenden Bereich und für die Mittelfraktion weitestgehend erhalten. Durch 1-Hexanol und 1-Heptanol ergibt sich aber ein wesentlich früherer Siedebeginn und allgemein ein abgeflachter Verlauf für den niedrigsiedenden Bereich. 1-Octanol ist folglich am besten geeignet bei Ausrichtung der Siedelinie nach der von Dieselkraftstoff.

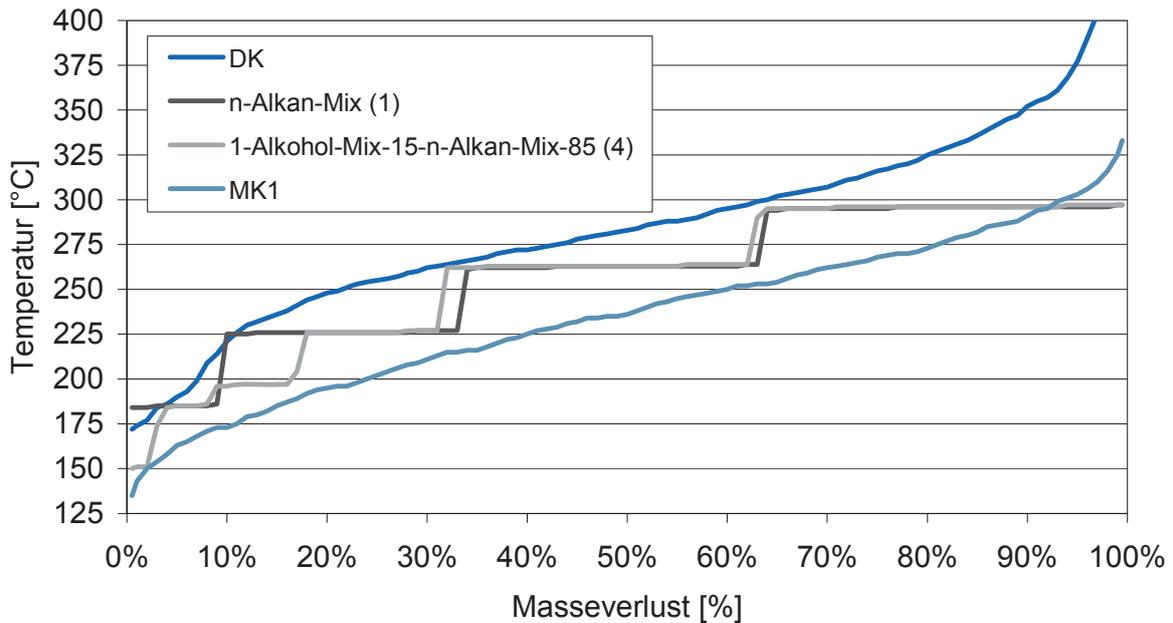


Abbildung 6-8: Ausgewählte SimDist-Analysen der Kraftstoffe 1 und 4 (Tabelle 6-1) in Bezug zu DK und MK1 – 1-Alkohol Beimischung

Die SimDist-Analysen der Kraftstoffe 5 und 6 (Abbildung 6-9) zeigen die Auswirkung der Beimischung mit steigenden Anteilen RME von 10% und 20% zu einem Kraftstoff bestehend aus n-Alkanen. Es ist zu erkennen, dass derartige FAME-Kraftstoffe hinsichtlich der Siedelinie eine gute Ergänzung für den hoch siedenden Bereich darstellen.

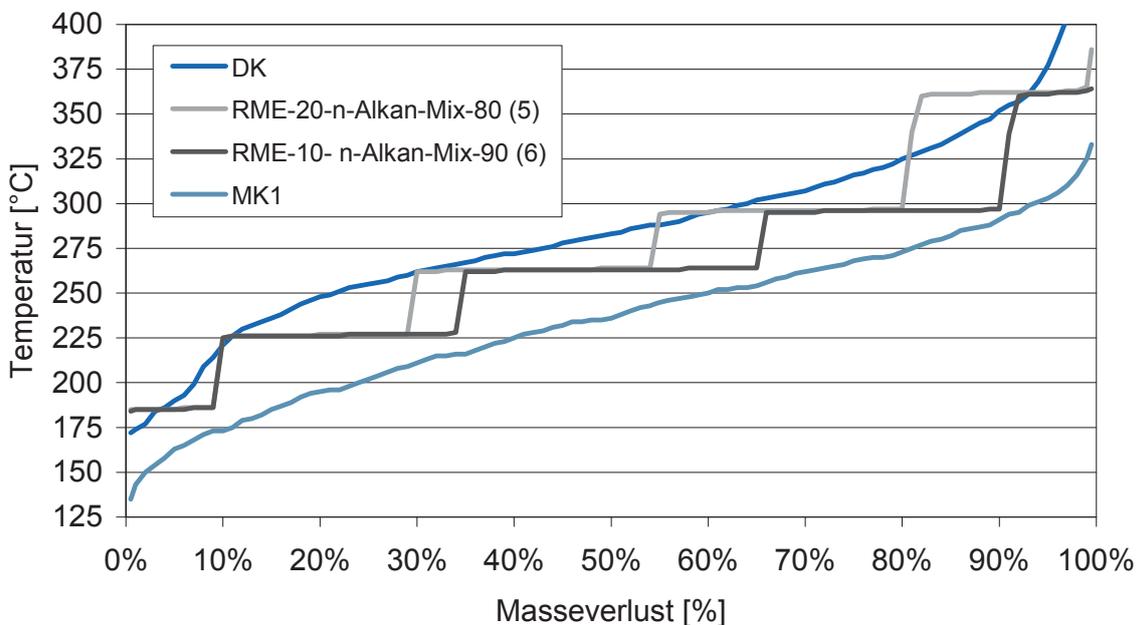


Abbildung 6-9: Ausgewählte SimDist-Analysen der Proben 5 und 6 unter Angabe der Siedelinien von MK1 und DK – RME-Beimischung (Tabelle 6-1)

Während in der vorangegangenen Abbildung die Siedelinie von MK1 noch unterschritten wurde, verläuft sie durch die Zugabe von RME im Bereich der Siedelinie

von DK. Beimischungen von RME bis 10% sind dabei noch unproblematisch. Bei Anteilen von 20% ist eine Nähe zwar auch noch gegeben, die Siedelinie liegt aber schon bei 80% Masseverlust deutlich oberhalb der von DK.

Wie die SimDist-Analyse des zu 100% regenerativen Kraftstoffs 7 mit Anteilen von n-Alkanen, 1-Alkoholen und RME zeigt, liegt die resultierende Siedelinie schon im Bereich von DK (Abbildung 6-10). Durch den gezielten Einsatz weiterer Fraktionen aus der Fischer-Tropsch-Synthese ist eine noch bessere Annäherung möglich.

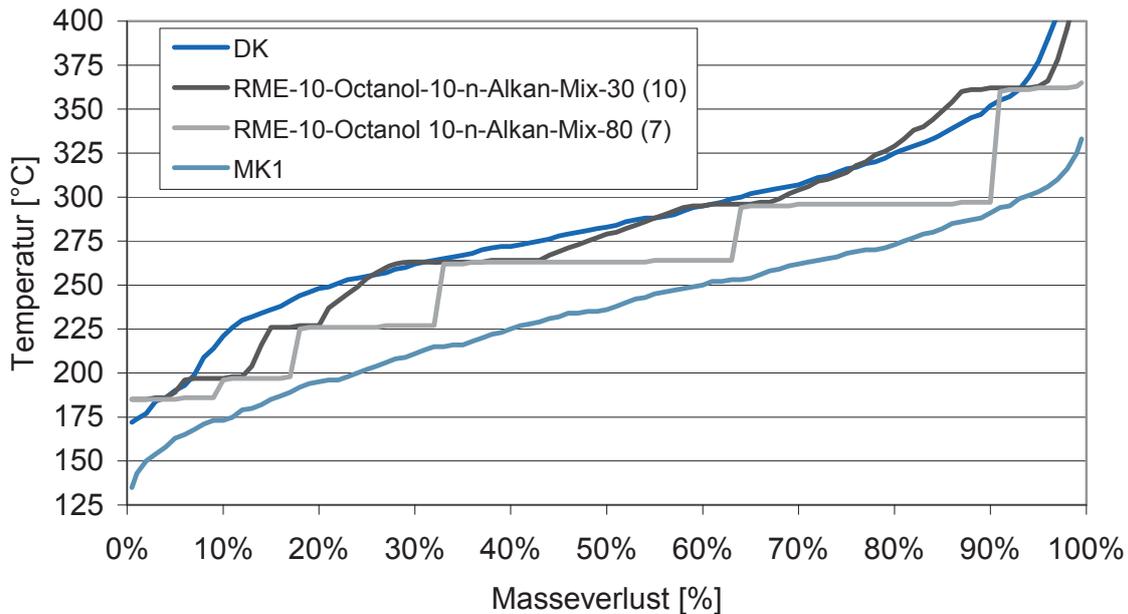


Abbildung 6-10: ausgewählte SimDist-Analysen der Proben 49 und 52 unter Angabe der Siedelinien von MK1 und DK – DK-Beimischung (Tabelle 6-1)

Ein Angleichen kann aber auch durch Zugabe von Dieselmotorkraftstoff, wie bei Kraftstoff 10 mit einem Anteil von 50% erfolgt, erreicht werden. Dies ist auch aus wirtschaftlichen Gründen notwendig, da der Bedarf für einen 100% regenerativen Kraftstoff noch nicht gedeckt werden kann.

6.2.4 Cetanindex-Betrachtung (Multikomponentenblends)

Ein Blick auf die Werte zum Cetanindex der ausgewählten Kraftstoffe (Abbildung 6-11) zeigt, dass auch dieses Kriterium, wie schon in Kapitel 6.1.4 angedeutet, ähnlich wie die kinematische Viskosität unproblematisch ist. Alle Kraftstoffe liegen oberhalb des Grenzwertes gemäß DIN EN 590. Der Cetanindex kann durch Anteile von unverzweigten n-Alkanen deutlich gesteigert werden (Abbildung 6-11).

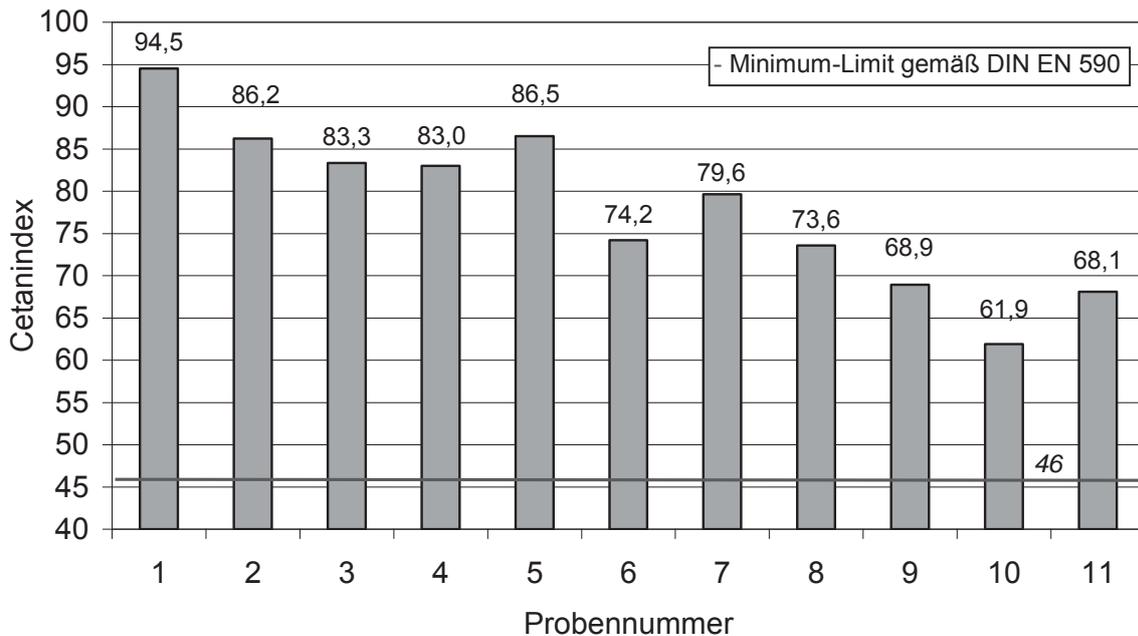


Abbildung 6-11: Cetanindex – Vergleich diverser Kraftstoffe (Tabelle 6-1) unter Angabe des Minimum-Limits von 46 °C nach DIN EN 590

6.2.5 Zusammenfassung (Multikomponentenblends)

Für die Entwicklung neuartiger regenerativer Mehrkomponentenkraftstoffe wurden bei Einhaltung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 wichtige Beeinflussungsmöglichkeiten vorgestellt. Dabei wurde auch deutlich, dass sowohl die kinematische Viskosität wie auch der Cetanindex bzw. die Cetanzahl unproblematische Zielgrößen darstellen. Ferner ist es möglich, aufgrund einer angenommenen idealen Siedelinie des fossilen Dieselkraftstoffs eine neuartige Kraftstoffzusammensetzung entsprechend im Vorfeld zu planen und auszurichten. Lediglich die Dichte bleibt im Fokus der Ausrichtung der Zusammensetzung und muss gegebenenfalls durch Dieselkraftstoff oder entsprechende FAME-Anteile kompensiert werden. Dabei sind die Möglichkeiten dieser Komponenten begrenzt, und bei FAME-Kraftstoffen mit einem hohen Mehrfachbindungsanteil tritt die Alterungsproblematik verstärkt in den Vordergrund. Die Erforschung von TBC als ein regenerativer und effizienter Dichtemodifikator, ist daher von großer Bedeutung und wird auch hinsichtlich einer möglichen Verwendung als Lösungsvermittler für Alterungsbestandteile des Biodiesels im weiteren Verlauf ausgeführt.

6.3 Lösungsvermittlereigenschaften von TBC

Zur Untersuchung der Eignung von TBC als Lösungsvermittler von Präzipitaten wurden ternäre Mischungen bestehend aus HVO, RMEalt (B10 und B20) und 10% TBC erstellt (Tabelle 6-2). Bei RMEalt handelt es sich um einen künstlich gealterten RME. Hierfür wurde Rapsölmethylester 40 Stunden bei 110 °C unter Luftzufuhr erhitzt. HVO wurde gewählt, da der Kraftstoff produktionsbedingt aufgrund fehlender

Aromatizität und Doppelbindungsanteilen (Oja, 2008) unpolarer als Dieselkraftstoff ist, und auf diese Weise Präzipitate verstärkt auftreten können.

Tabelle 6-2: Probenliste – Untersuchung zur Eignung von TBC als Lösungsvermittler

	Probe 1 Anteil (%)	Probe 2 Anteil (%)	Probe 3 Anteil (%)	Probe 4 Anteil (%)	Probe 5 Anteil (%)
TBC	10	10	10	0	0
HVO	70	70	80	80	90
RMEalt	0	20	10	20	10
RME	20	0	0	0	0

Probe 1 wurde zur Kontrolle mit nicht künstlich gealtertem RME angesetzt. Es ist eine gelbliche Lösung zu beobachten (Abbildung 6-12). Der schwarze Strich soll als optische Hilfestellung für die einfache Unterscheidung der Abstufungen von Trübungen dienen.

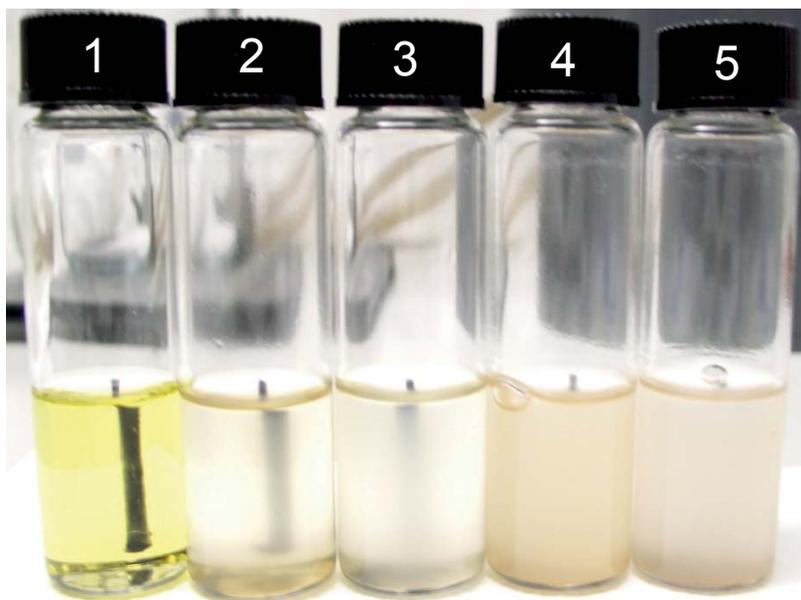


Abbildung 6-12: Untersuchung zur Eignung von TBC als Lösungsvermittler

Probe 4 und Probe 5 zeigen die Präzipitatbildung von Blends (B10 und B20) mit künstlich gealtertem RME ohne TBC-Anteil. Es sind bei beiden Ansätzen deutliche Trübungen zu beobachten. Für die Proben 2 und 3 wird ein TBC-Anteil von 10% vorgelegt. Die Trübungen fallen dabei deutlich geringer aus. Die Trübung bei Probe 2 ist zwar trotz eines höheren RME-Anteils weniger stark ausgeprägt als bei Probe 3, allerdings hat sich hier auch schon ein bräunlicher Bodensatz gebildet. Dabei handelt es sich um ein Phänomen, welches dahingehend erklärt werden kann, dass ein Reifen (Stenberg et al. 2005) der bereits ausgefallenen dispergierten Präzipitate über starke Physisorption zu größeren Clustern und damit zur Bodensatzbildung führt. Dies zeigt sich auch darin, dass die Effizienz der Lösungsvermittler nach Auftreten

der Präzipitate zeitlich abhängig ist. Hat sich erst einmal ein Bodensatz gebildet, ist dieser selbst mit stark polaren Lösungsmitteln kaum in Lösung zu bringen. Es ist daher von großer Bedeutung, dass die Bildung von Präzipitaten verhindert wird. Dabei muss generell diskutiert werden, ob dann überhaupt noch von einem Bodensatz im eigentlichen Sinn gesprochen werden kann. Die Aufklärung, inwieweit sich die in der Regel stark viskose Substanz physikalisch und chemisch von den Oligomeren in Lösung unterscheidet, ist Gegenstand aktueller Forschung.

Für TBC kann folglich festgehalten werden, dass der Kraftstoff über geringe bis mittlere Lösungsvermittlereigenschaften verfügt. Es wird vermutet, dass Anlagerungen an Präzipitate, wie sie beim Lösungsvorgang notwendig sind, durch die sphärische Struktur des TBC sterisch gehindert sind. Berechnete COSMO (Conductor-like screening model) Oberflächen des TBC (Abbildung 6-13) stützen diese Aussage (COSMOlogic GmbH & Co. KG, 2012).

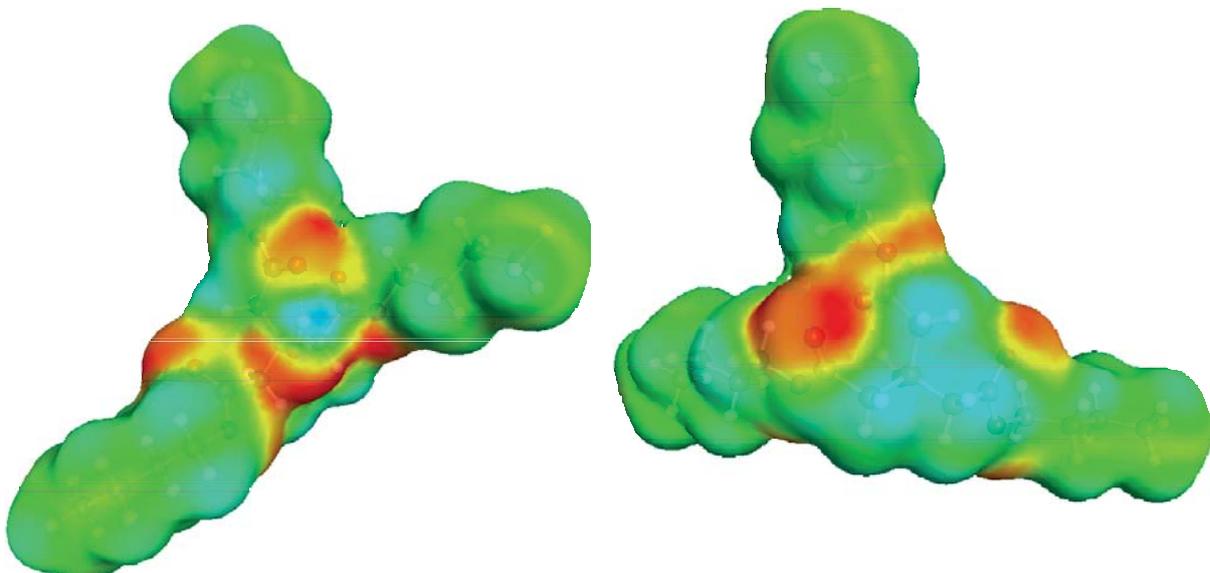


Abbildung 6-13: COSMO-Oberflächen des TBCs aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln – grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) – Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichsladungen des umgebenden Lösungsmittels.

Bei den COSMO-Oberflächen handelt es sich um eine Berechnungsmethode der theoretischen Chemie hinsichtlich einer elektrostatischen Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Lösungsmittel. Es ermöglicht die dreidimensionale Berechnung und Darstellung der Ladungsverteilung in einem Molekül. Die Methode ist folglich gut geeignet für die Erklärung bzw. Vorhersage von Lösungsvermittlereigenschaften.

Dabei wird deutlich, dass bei TBC resultierende negative partielle Ausgleichsladungen des Lösungsmittels im Gegensatz zu dem positiven Gegenpart aufgrund der Struktur nur sehr schwach ausgeprägt sind. Das senkt die effektiv wirksamen polaren Anteile deutlich. Dies zeigt auch das dazugehörige Sigma-Profil (Abbildung 6-14).

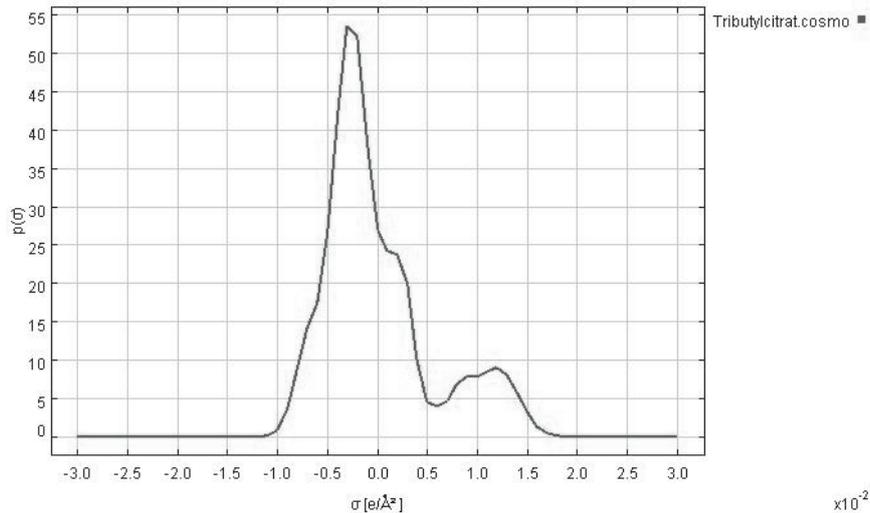


Abbildung 6-14: Sigma-Profil des TBCs mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftretswahrscheinlichkeiten

Es resultiert ein ausgeprägter Bereich mit quasi unpolarem Charakter. Zusammengefasst ist neben dem ungünstigen sphärischen Charakter des Moleküls auch seine Ladungsverteilung ungünstig für ein hohes Potenzial als Lösungsvermittler.

6.4 Lösungsvermittlereigenschaften von 1-Alkoholen

Aufgrund der Kombination aus Hydroxygruppe und einem verhältnismäßig großen Alkylrest ist der unpolare Teil ausreichend effektiv, um eine Löslichkeit der Komponente in unpolaren Lösungsmitteln wie Dieselkraftstoff zu gewährleisten, aber auch so stark polar, dass ein großes Potenzial als Lösungsvermittler für Präzipitate angenommen werden kann. Diese Annahme wird auch bei Betrachtung der COSMO-Oberfläche (Abbildung 6-15) und des entsprechenden Sigma-Profiles (Abbildung 6-16) des 1-Octanols gestützt.

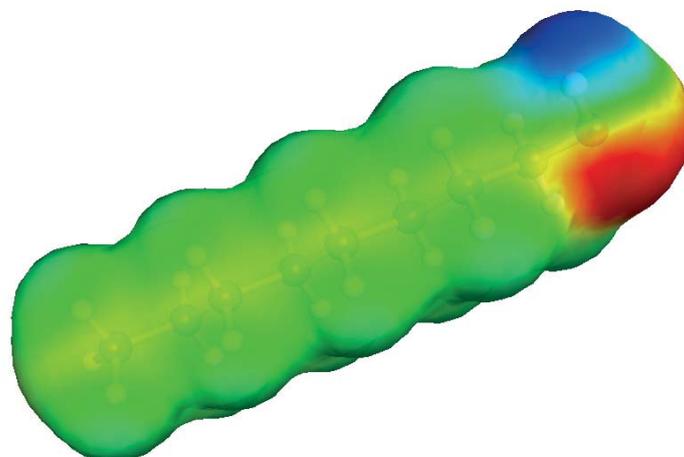


Abbildung 6-15: COSMO-Oberfläche des 1-Octanols – grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) – Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichladungen des umgebenden Lösungsmittels.

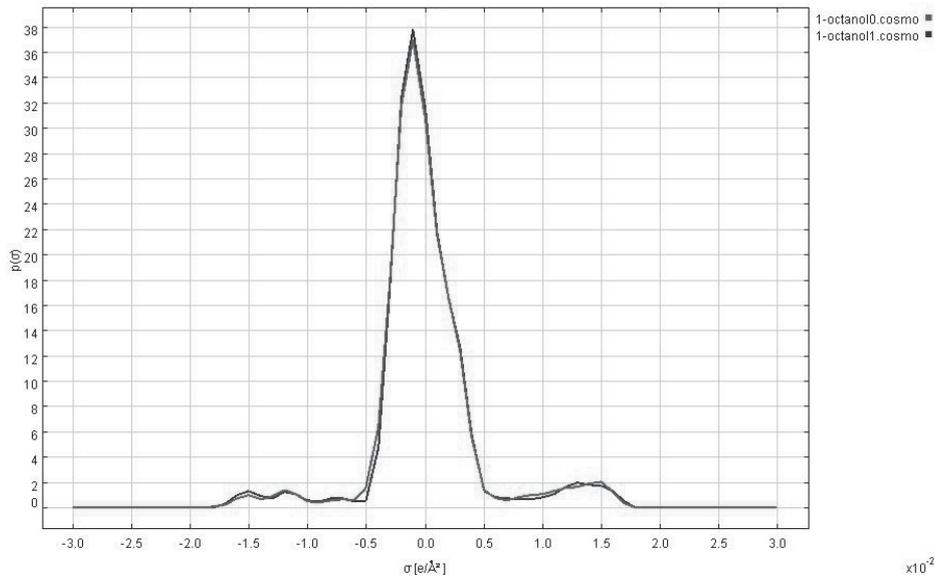


Abbildung 6-16: Sigma-Profil des 1-Octanols mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftrittswahrscheinlichkeiten

Das 1-Octanol ist im Gegensatz zum TBC linear aufgebaut und deutlich kleiner. Mögliche Hinderungen durch eine sphärische Struktur können folglich nicht auftreten. Der polare Bereich ist gleichmäßig und deutlich ausgeprägt. Eine Delokalisierung bzw. Dezentralisierung der polaren Bereiche wie beim TBC ist nicht zu beobachten. Es resultieren ideale Voraussetzungen als Lösungsvermittler. Auch wenn es aufgrund einer verhältnismäßig kleinen Kettenlänge unwahrscheinlich erscheint, sollte die Einflussnahme über eine mögliche Micellbildung des 1-Octanols diskutiert werden (Schwab et al., 1983).

Zur Untersuchung der Effizienz der 1-Alkohole bezüglich ihrer Eignung als Lösungsvermittler für Präzipitate gealterter FAME-Kraftstoffe wurden 1-Octanol (Probe A und a), 1-Heptanol (Probe B und b) und 1-Hexanol (Probe C und c) mit Anteilen von 10% (Abbildung 6-17) und 5% (Abbildung 6-18) ausgewählt. Sowohl TBC (Probe D und d), als auch ungealterter RME (Probe E und e) wurden zu Vergleichszwecken mit entsprechenden Beimischungsanteilen als Lösungsvermittler untersucht. Vorgelegt wurde ein B20-Blend bestehend aus Dieselkraftstoff und künstlich gealtertem RME (RMEalt).

Die ausgewählten 1-Alkohole lösen sich über die komplette Mischungsreihe in Dieselkraftstoff und HVO und können regenerativ über Fischer-Tropsch-Prozesse allerdings nur mit geringer Ausbeute (1-2% Ausbeute pro Komponente) bei Verwendung spezieller Katalysatoren synthetisiert werden (Anderson, 1980). Amylalkohol (1-Pentanol) wurde in die Überlegungen nicht einbezogen, da bei einem Flammpunkt von 56 °C (Merck, 2012) der Grenzwert der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 von über 55 °C nur knapp eingehalten wird, und eine mögliche Dampfdruckproblematik in der Kraftstoffführung wahrscheinlich ist.



Abbildung 6-17: Untersuchung zur Eignung von ausgewählten 1-Alkoholen als Lösungsvermittler in RMEalt-20-Blends im Vergleich zu TBC und RME (10% Lösungsvermittler-Anteil)

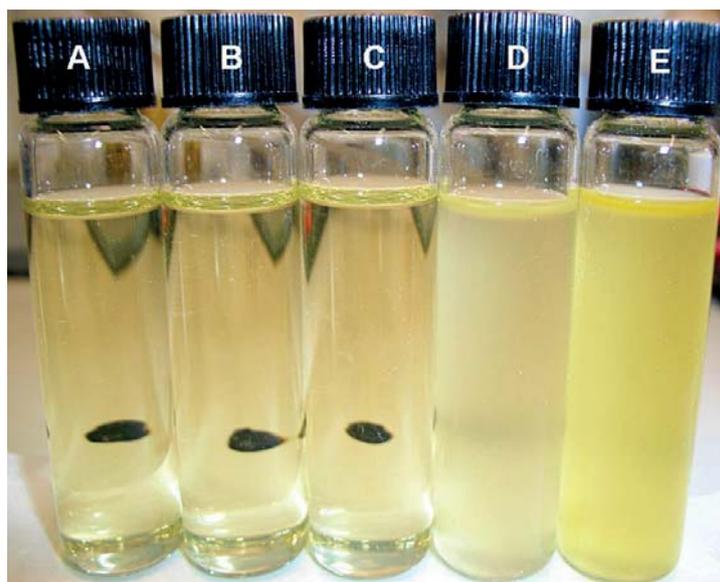


Abbildung 6-18: Untersuchung zur Eignung von ausgewählten 1-Alkoholen als Lösungsvermittler in RMEalt-20-Blends im Vergleich zu TBC und RME (5% Lösungsvermittler-Anteil)

Zusammen mit dem ebenfalls ausgeschlossenen Iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), der einen Flammpunkt von 45 °C (Merck, 2012) aufweist, sind diese Substanzen bei Forschung zu Kraftstoffformulierungen unabhängig von DIN EN 590 dennoch interessant, da sie über die Destillation von Fuselölen regenerativ erzeugt werden können (Montoya et al., 2011). Mit einem Schmelzpunkt von -7 °C (Merck, 2012) ist das 1-Nonanol bereits in einem für die Kältestabilität kritischen Bereich und wurde daher vorerst nicht Gegenstand der Auswahl für einen Multikomponentenblend mit einem guten Realisierungspotenzial.

Die ausgewählten 1-Alkohole zeigen bei dem gewählten Ansatz eine sehr gute Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte des Biodiesels. Eine vergleichbare Leistungsfähigkeit kann beim Tributylcitrat nicht festgestellt werden. Gegenüber dem ungealterten Rapsölmethylester werden aber dennoch Unterschiede deutlich.

6.5 Lösungsvermittlereffizienz

Zur quantitativen Erfassung der Effizienz der Lösungsvermittler wurde ein gravimetrischer Ansatz gewählt. Hierfür wurde zu einer Mischung aus Dieselkraftstoff und vorgelegtem Lösungsvermittler bei einem Gesamtvolumen von 10 mL unter Magnetrührereinfluss künstlich gealterter Biodiesel bis zum Erreichen eines Anteils von 20% RMEalt langsam zugegeben. Dieser Anteil wurde gewählt, da mit einer maximalen Präzipitatbildung zu rechnen war (Fang & McCormick, 2006). Mit der Variante soll eine auftretende Präzipitatbildung im Vorfeld der Zugabe des Lösungsvermittlers verhindert werden, da mit fortschreitendem Reifeprozess dessen Effizienz sinkt und daher nicht richtig wiedergegeben würde. Nach einem Reifeprozess von zwei Wochen hatte sich bei allen Proben ein kompakter Bodensatz gebildet. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und das Gefäß mit geringen Mengen an n-Hexan gespült. Nach anschließendem Abblasen von Lösemittelresten im synthetischen Luftstrom wurde die Masse des Bodensatzes durch Differenzwägung bestimmt (Abbildung 6-19).

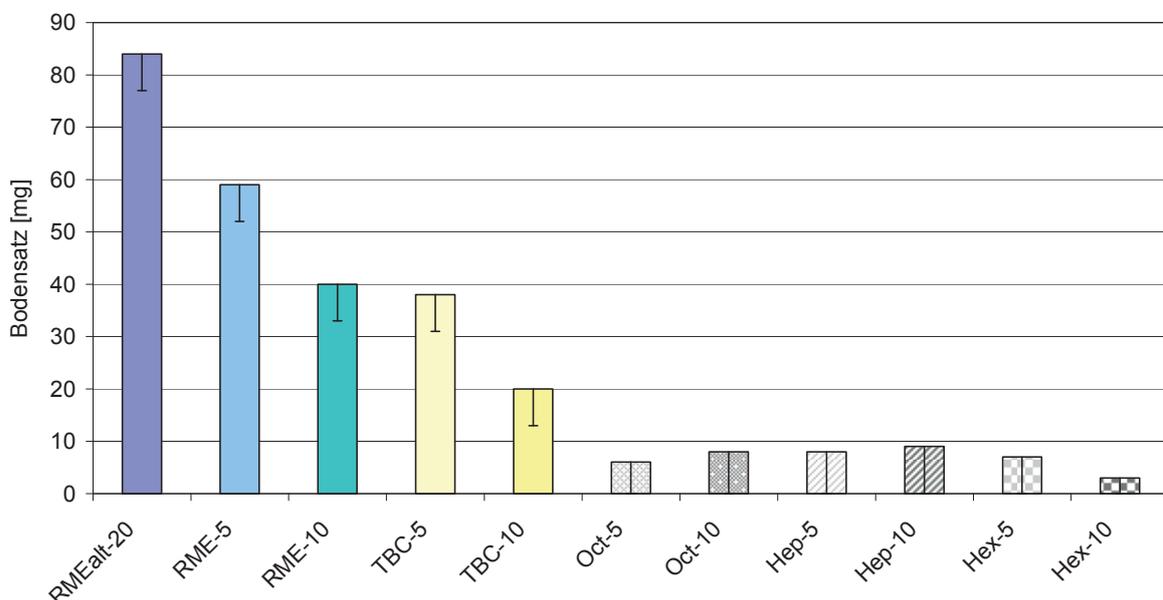


Abbildung 6-19: Gravimetrische Bestimmung des Bodensatzes ausgewählter Blends; RMEalt-20 ist eine Mischung aus DK und 20% RMEalt. Die folgenden Angaben bezeichnen den prozentualen Anteil des entsprechenden Lösungsvermittlers. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Korrekturwert.

Wie schon bei den qualitativen Betrachtungen der vorangegangenen Messreihen zeigt sich auch bei dem quantitativen gravimetrischen Ansatz ein ähnliches Verhalten. Es ergeben sich zwar bei den Alkoholen geringe Massen, diese sind aber haupt-

sächlich auf Kraftstoffreste zurückzuführen, die bedingt durch die Methode nicht entfernt werden können. Auch rein optisch kann ein sonst deutlich sichtbarer Bodensatz nicht erkannt werden (Abbildung 6-20).

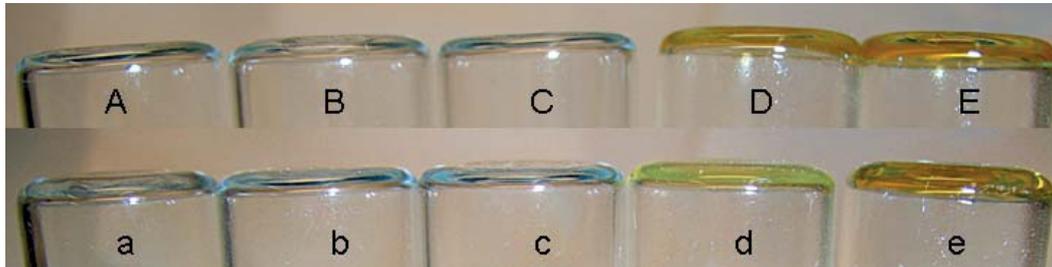


Abbildung 6-20: Bodensatzbildung ausgewählter Blends mit künstlich gealtertem RME (RMEalt) und Lösungsvermittlern. Beschriftung wie in Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18; (Foto: Thünen-Institut)

Die Daten wurden daher durch einen entsprechenden Korrekturwert in Form eines negativen Fehlerbalkens ergänzt. Die Methode weist diesbezüglich noch ein gewisses Optimierungspotenzial auf. Sie liefert aber einen recht einfachen Ansatz, um sowohl das Präzipitatbildungspotenzial eines Blends als auch die Effizienz eines Lösungsvermittlers quantitativ zu bestimmen.

Der Vergleich der Alkohole zu TBC verdeutlicht noch einmal die hohe Lösungsvermittlereffizienz dieser Gruppe. Bezüglich der Zugabe von ungealtertem RME zeigt sich jedoch, dass das TBC allerdings nur bei Zugabe höherer Anteile unterstützend wirken kann. Aufgrund des gleichbleibenden Potenzials der eingesetzten 1-Alkohole als Lösungsvermittler bietet es sich an, für eine Realisierung als Kraftstoffkomponente eine Mischung entsprechend geeigneter Fettalkohole zu verwenden. Es liegt mit B20 der Bereich für das Maximum der Präzipitatbildung vor (Fang und McCormick, 2006). Für einen realitätsnahen Ansatz ist sowohl mit einer deutlich geringeren Beimischung (gemäß Norm zurzeit maximal 7% FAME-Beimischung), als auch mit einer wesentlich weniger stark ausgeprägten Alterung zu rechnen. Zusammen mit der hohen Effizienz der 1-Alkohole sollten Beimischungen daher deutlich unter 5% vollkommen ausreichend sein. Das bietet sowohl die Möglichkeit lediglich die Alkohole über Fischer-Tropsch zu synthetisieren, als auch unter Einbeziehung anderer Fraktionen einen bereits gemäß Norm geeigneten XtL-Kraftstoff (tL: to Liquid) vorzulegen. Das X steht hierbei für den gewählten Kohlenstoff-Energieträger. Als regenerative Varianten sind GtL (Gas to Liquid) und BtL (Biomass to Liquid) denkbar.

Es muss deutlich gemacht werden, dass die betrachteten Lösungsvermittler nur in Bezug auf das Kraftstoffsystem eine gute Lösung für die Alterungsproblematik darstellen. Dies erweitert noch einmal den Kenntnisstand aus vorangegangenen bzw. parallelen Projekten zum Thema [Munack et al., 2012; Krahl et al., 2012 (1)]. Niedrigsiedende Alkohole wie Ethanol und Butanol konnten ausgeschlossen werden, da das entscheidende Sicherheitskriterium eines ausreichenden Flammpunkts gemäß DIN EN 590 nicht gewährleistet werden konnte (Krahl et al. 2011). In den Bereichen

Motorölverdünnung (Tschöke et al., 2008) und Auswirkung von Alterungsprodukten auf die Ölschlamm Bildung erfolgten innerhalb dieses Projekts keine gesonderten Messreihen. Es wurden aber diverse Studien zum Thema durchgeführt, die auch die Verhinderung des Ausfalls von Alterungsprodukten bei Einsatz von Alkoholen in Motoröl durch Polaritätssteigerung zeigen [Munack et al., 2012 (1)]. Auch das diesbezüglich noch nicht untersuchte TBC könnte hier aufgrund der physikalischen Parameter eine interessante Komponente darstellen. Andere Studien der Hochschule Coburg untersuchen auch einen zweiten Lösungsweg über das Austragen des Biodiesels mit entsprechenden Schleppern über Azeotropbildung (Mäder et al., 2012). Bezüglich dieser Thematik ist auch das 1-Octanol eine vielversprechende Komponente. In diesem Bereich herrscht jedoch weiterhin ein großer Forschungsbedarf.

7 Kraftstoffauswahl für Motortests am Einzylindermotorprüfstand

In Kapitel 5 und 6 wurden Kraftstoffkomponenten ausgewählt und die Beeinflussung physikalischer und chemischer Parameter darauf basierender ausgewählter Blends untersucht. Daraus ergab sich eine Reihe von Kraftstoffkomponenten, die für die Entwicklung eines Multikomponentenblends mit einem hohen regenerativen Anteil von Interesse ist und bezüglich einer abschließenden Beurteilung für die Untersuchung des Emissionsverhaltens am Einzylindermotorprüfstand einbezogen wurde.

DK

Für einen Kraftstoff mit hohem Realisierungspotenzial ist vorerst die Berücksichtigung eines fossilen Kraftstoffanteils notwendig. Es wurde ein Referenzdieselmotorkraftstoff gemäß Norm REF-06 verwendet.

FAME

Aus den für das Projekt zur Verfügung stehenden FAME-Kraftstoffen wurden Kokosnussölmethylester (KME) und Leinölmethylester (LME) als die Kraftstoffe mit dem geringsten und höchsten Wert für die Iodzahl bzw. für den Anteil besonders reaktiver bis-allylischer Wasserstoffatom-Positionen ausgewählt. Rapsölmethylester (RME) wurde aufgrund des heimischen Raps-Anbaus und wegen seiner mittleren Stellung bezüglich der Reaktivität verwendet. Auf zusätzliche Untersuchungen innerhalb dieses Abschnitts zu FAME-Kraftstoffen und binären Blends wurde innerhalb des Projekts auch aufgrund einer bereits bestehenden gesicherten Datenlage kein weiterer Schwerpunkt gelegt. Es sei aber an dieser Stelle auf die Untersuchungen am Thünen-Institut für Agrartechnologie zu diesem Thema verwiesen [Munack et al., 2011 (1); Schaak, 2012].

HVO

HVO (hydrotreated vegetable oil) kann als die vorerst jüngste Entwicklung der Verarbeitung von Pflanzenölen zu Kraftstoffen gesehen werden. Weitere Entwicklungen, die auch Algenöl und Altöl als Ressource berücksichtigen, aber noch nicht für das Projekt zur Verfügung standen, machen diesen Kraftstoff nicht nur aus technischer Hinsicht interessant, sondern sichern ihn auch in der Zukunft ab bezüglich einer immer wichtiger werdenden in der Öffentlichkeit diskutierten Teller/Tank-Problematik. Bei HVO handelt es sich, wie bereits beschrieben, um einen Mix aus gesättigten Alkanen mit Verzweigungsanteil zur Gewährleistung einer ausreichenden Kältestabilität. Da der Kraftstoff frei von Aromaten ist, wird eine allgemein hohe Cetanzahl erreicht. In parallelen Projekten wurde mittlerweile ein sehr gutes Emissionsverhalten bestätigt [Krahl et al., 2012 (2)]. Aufgrund der für die Fragestellung überzeugenden chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde HVO als Kraftstoff für die Untersuchungen ausgewählt.

GtL

Um einen auf dem Fischer-Tropsch-Prozess basierenden und damit einen vom Pflanzenöl unabhängigen Kraftstoff in die Überlegungen einzubeziehen, wurde ein GtL-Kraftstoff gewählt. HVO und GtL sind sich sowohl in chemischer wie auch in physikalischer Hinsicht ähnlich. Die Ähnlichkeit wird deutlich bei Betrachtung der Siedelinien. Der ausgewählte GtL-Kraftstoff ist hydriert, hat wie HVO keinen Aromatenanteil und weist ähnliche Schwerpunkte der einzelnen Komponentengruppen im Bereich der Alkane und entsprechender Verzweigungsprodukte auf.

Alkane

Hauptprodukte des Fischer-Tropsch-Prozesses sind n-Alkane und verzweigte Alkane. Die Parameter Kettenlänge und Verzweigungsanteil haben einen direkten Einfluss auf die Cetanzahl, die sich wiederum auf das Emissionsverhalten auswirkt. Daher wurde zur Überprüfung des Einflusses von Kettenlänge und Verzweigungsanteil n-Alkane in die Auswahl einbezogen. Ausgewählt wurden hierfür n-Decan, n-Dodecan, sowie n-Hexadecan und Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan), die als Referenzsubstanzen bei der Cetanzahlbestimmung eingesetzt werden.

1-Alkohole

Bei spezieller Prozessausrichtung können GtL-Kraftstoffe synthetisiert werden, die bereits einen Anteil an 1-Alkoholen (1-Hexanol bis 1-Octanol) bis zu 4,5% beinhalten. Die hochwirksamen Lösungsvermittler sind folglich theoretisch regenerativ herstellbar. Ein auf diese Weise erzeugter XtL-Kraftstoff wäre einerseits eine vielversprechende regenerative Alternative zu HVO und würde andererseits bereits durch die Polaritätserhöhung ein verbessertes Lösungsverhalten für polare Alterungsprodukte aufweisen. Unter Einbeziehung von 1-Nonanol kann der Anteil an Alkoholen noch leicht über 5% erhöht werden. Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist jedoch mit einer

Temperatur von -7 °C schon relativ hoch. Die Kältefestigkeit könnte bereits gefährdet sein. Untersuchungen sind daher zur Klärung der Einsatzmöglichkeiten im Blend notwendig. Wie Messreihen mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester beweisen konnten, sind die ausgewählten 1-Alkohole bereits bei einer Beimischung von 5% hoch effizient. Da bei realen Bedingungen von einer deutlich geringeren Neigung zur Präzipitatbildung ausgegangen werden kann, sollte ein entsprechender GtL-Kraftstoff auch als Mischkomponente bereits wirksam sein. Exemplarisch für die gesamte Gruppe wurde das 1-Octanol als Kraftstoff für die Untersuchungen ausgewählt.

TBC

Trotz der vielen Argumente, die aus physikalischer Sicht gegen den Einsatz von TBC nach geltender Diesekraftstoffnorm sprechen, wurde die Substanz für weitere Untersuchungen ausgewählt. Einerseits sollte für das Tributylcitrat mit einer Grundlagenforschung zur Einsatzfähigkeit als Kraftstoff für Dieselmotoren eine breitere Wissensbasis geschaffen werden, andererseits ist es bereits bei geringen Anteilen unter 5% eine interessante regenerative Kraftstoffkomponente zur Erhöhung der Dichte, wie sie bei der Verwendung eines Alkan-Schwerpunkts mit GtL und HVO notwendig wird, wenn deren gemeinsamer Anteil ohne Berücksichtigung eines FAME-Anteils deutlich über 26% gesteigert werden soll. Die Einbeziehung eines Anteils von 7% RME, wie er gemäß Kraftstoffquote vorgeschrieben ist, ermöglicht lediglich einen maximalen HVO-Anteil von ca. 33%. Durch Beimischung von nur 5% TBC kann der HVO-Anteil um 20% absolut gesteigert werden. Des Weiteren besitzt das Tributylcitrat eine allerdings im Gegensatz zu den entsprechenden 1-Alkoholen verminderte Lösungsvermittlerfähigkeit für Alterungsprodukte des Biodiesels.

Zusammenfassung

Für die am Motorprüfstand getesteten Kraftstoffformulierungen wurde eine Auswahl von Kraftstoffkomponenten gewählt, die sowohl fossile als auch regenerative Kraftstoffquellen berücksichtigt (Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Kraftstoffauswahl für Motorläufe am Motorprüfstand; * nur bedingt über Fischer-Tropsch-Synthese zugänglich

Kraftstoff	Mögliche Herstellungsart
DK	Fossil
KME, RME, LME	Pflanzenöl-Umesterung
HVO	Hydrierung / Decarboxylierung
GtL, n-Decan, n-Dodecan, n-Hexadecan	Fischer-Tropsch
Isocetan	synthetisch
1-Octanol	Fischer-Tropsch*
TBC	Holzverzuckerung / Fermentation / Veresterung

8 Emissionsuntersuchungen am Einzylindermotorprüfstand

Die Motorversuche ausgewählter Misch- und Reinkraftstoffe wurden in diesem Stadium der Untersuchungen an einem Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W (Abbildung 8-1) vorgenommen.

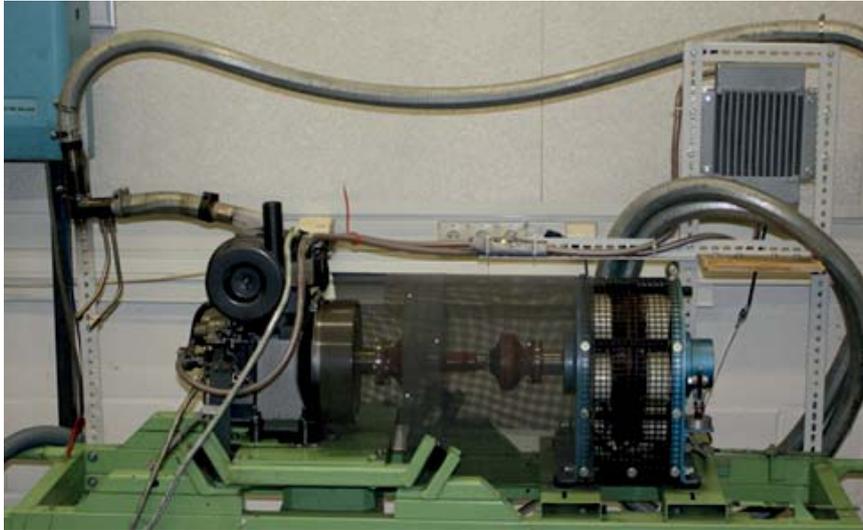


Abbildung 8-1: Einzylinder-Motorprüfstand; Farymann 18 W mit Wirbelstrombremse

8.1 Motordaten: Farymann 18 W

Der Motor arbeitet nach der Abgasnorm TIER 4. Die physikalischen Daten sind Tabelle 8-1 zu entnehmen.

Tabelle 8-1: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

Kühlung	Wasser	
IFN nach DIN ISO 3046/1	5,2	[kW]
ICFN nach DIN ISO 3046	4,7	[kW]
Max. Drehzahl	3600	[min ⁻¹]
Max. Drehmoment	15,3 (2500)	[Nm] (min ⁻¹)
Bohrung	82	[mm]
Hub	55	[mm]
Hubraum	290	[cm ³]
Mittlere Kolbengeschwindigkeit	6,6 (3600)	[m/s] (min ⁻¹)
Verdichtungsverhältnis	20:1	
Schmierölmenge	1	[L]
Schmierölverbrauch	1	[g/kWh]
Max. Neigungswinkel	15°	permanent
Trockengewicht	39	[kg]

Die Leistungskurven nach IFN und ICFN (Normbezugsbedingungen und Verfahren zur Angabe von Leistung, Kraftstoff- und Schmierölverbrauch für die Hubkolben-Verbrennungsmotoren einer Serienfertigung, die mit flüssigem oder gasförmigen Kraftstoff betrieben werden (I = Leistung nach ISO 3046, C = Leistung ist Dauerleistung, F = Blockierte Leistung, N = Leistung verfügbar als Nutzleistung unter Verwendung des betriebsnotwendigen Zubehörs) sind in Abbildung 8-2 gezeigt. Die Drehmomentkurve ist in Abbildung 8-3 und die Verbrauchskurve in Abbildung 8-4 zu sehen.

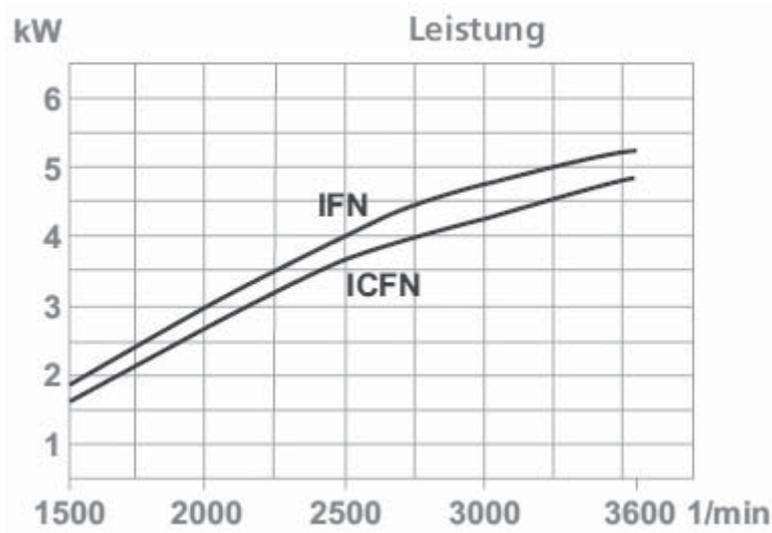


Abbildung 8-2: Leistungskurven nach IFN und ICFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

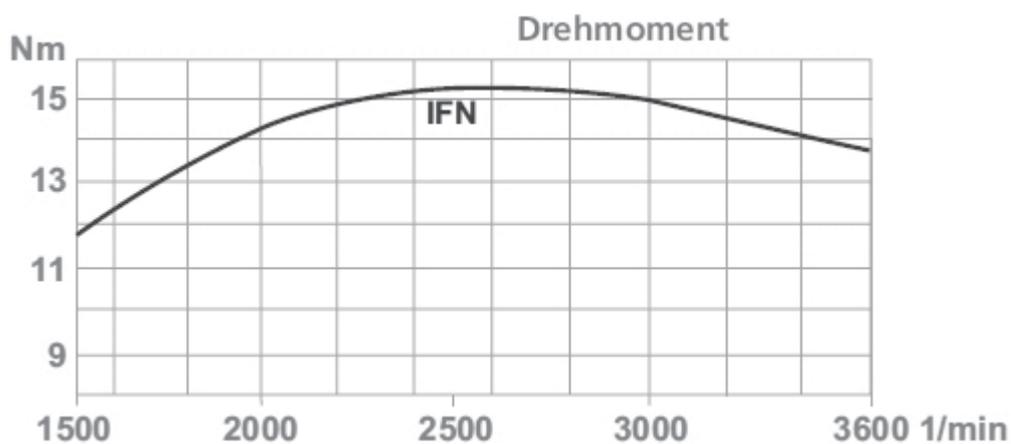


Abbildung 8-3: Drehmomente IFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

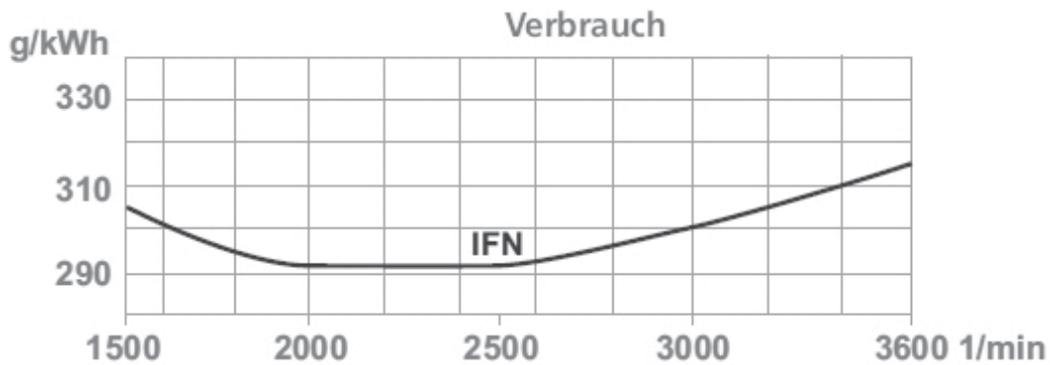


Abbildung 8-4: Verbrauchskurve IFN des Farymann Diesel Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

Für die Abgasemissionsanalyse wurde ein 5-Punkte-Test gefahren, bei dem die Betriebspunkte einen weiten Bereich im Motorkennfeld abdecken. Dieser Test ist an die durchschnittliche Auslastung von landwirtschaftlichen Schleppermotoren (Welschhof, 1981) angelehnt, und hat sich für Farymann Einzylinder-Dieselmotoren schon in früheren Arbeiten bewährt (Krahl, 1993). Abbildung 8-5 zeigt die Betriebspunkte sowie Bezeichnung und Angabe ihrer Zeitanteile im 5-Punkte-Test.

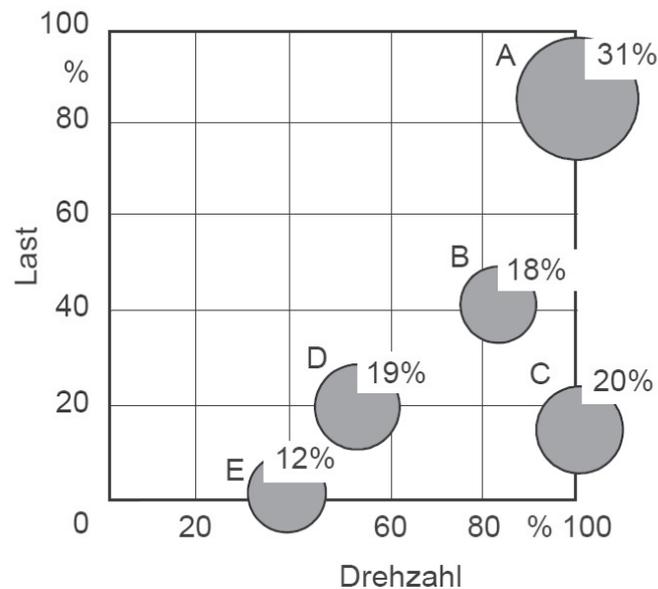


Abbildung 8-5: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests

Die Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors unter den Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test sind in Tabelle 8-2 zu sehen.

Tabelle 8-2: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test

	A	B	C	D	E
Drehzahl [min ⁻¹]	2840	2560	1770	2995	1060
Drehmoment [Nm]	10,1	5,5	4,1	1,7	0
eff. Leistung [W]	3004	1474	760	533	0

8.2 Abgasanalyse am Einzylindermotorprüfstand (Limitierte Emissionen)

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO_x) wurden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt und ihre Werte im 0,2 s-Takt aufgezeichnet. Eine Auswertung erfolgte im 5-Punkte-Test aus den Mittelwerten der über den gesamten Lauf aufgezeichneten Analysedaten. Die Ausführungen zu den Auswirkungen der Schadstoffe auf Mensch und Umwelt entsprechen in großen Teilen der am Institut angefertigten Dissertation von Stein (2008).

8.2.1 Abgasanalyse: Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenmonoxid wird bei der dieselmotorischen Verbrennung in Bereichen gebildet, in denen ein Luft- bzw. Sauerstoffmangel herrscht. Zum überwiegenden Teil wird das CO allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt (van Basshuysen und Schäfer, 2002). CO ist ein geruchs- und farbloses Gas, das sich am Boden sammelt, da es etwas schwerer ist als Luft. Die toxische Wirkung der Kohlenstoffmonoxidemissionen entsteht durch das starke Bestreben der CO-Moleküle, sich dauerhaft an das Hämoglobin im Blut zu binden, was dann zu Problemen beim Sauerstofftransport führt. Daher sollen die Emissionen so gering wie möglich gehalten werden. Nach einem vom Verband der Automobilindustrie und dem Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Rechenmodell wird für den Zeitraum von 1990 bis 2020 im Straßenverkehr eine Abnahme von 90% veranschlagt (VDA, 2010).

Bei dem Messgerät für CO handelt es sich um einen Gasanalysator BA-5000 der Firma Bühler-Technologies. Dem Gerät liegt als Messprinzip die Absorption von nicht-dispersem Infrarotlicht zu Grunde (NDIR-Verfahren). Für jedes Gas tritt bei bestimmten Wellenlängenbereichen eine Strahlungsabsorption auf und ist ein Maß für die jeweilige Stoffkonzentration. In dem Messgerät befinden sich neben der Messküvette und dem Infrarotstrahler mehrere gasgefüllte Detektorschichten die über einen Verbindungskanal mit Mikroströmungsfühler miteinander verbunden sind. Die Anordnung ist dabei so gewählt, dass die Strahlung vom Strahler zunächst durch die

Messküvette und anschließend durch die Detektorschichten geht. Für CO-Messungen wird der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom durch die Messküvette geleitet. Diese wird mit infrarotem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenmonoxids abgestimmt ist. Die Schwächung der Strahlung führt in den nachfolgenden Detektorschichten zu einer definierten Strahlungsabsorption. Dadurch erwärmen sich die Detektorschichten unterschiedlich stark und es kommt in dem Verbindungskanal der beiden Schichten zu einer Ausgleichsströmung. Diese wird durch den Mikroströmungsfühler gemessen und stellt ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt der Messkomponente CO dar. Kalibriert wird der Analysator mittels Prüfgas von 0,198% CO in Stickstoff.

8.2.2 Abgasanalyse: Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid führen die Kohlenwasserstoffe teilweise zu erheblichen ökotoxikologischen Wirkungen. Diese bestehen vor allem in dem Beitrag zur Fotooxidantienbildung („Sommersmog“). Aufgrund fotochemischer Reaktionen der Kohlenwasserstoffe mit Stickoxiden entstehen unter anderem bodennahes Ozon sowie Aldehyde und Ketone (Mollenhauer, 2002). Diese Substanzen können zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen des Atemtraktes sowie einer Erhöhung des Risikos für Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen. Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas entstehen vor allem durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen bspw. in Wandnähe kommt (Hackbarth und Merhof, 1998).

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf einem Flammenionisations-Detektor (FID). Das Probegas wird in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt des Probegases ermittelt. Eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung führt das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höher siedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C_3H_8 , 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung.

8.2.3 Abgasanalyse: Stickoxide (NO_x)

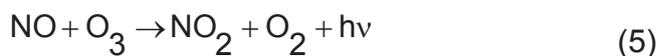
Stickoxide werden bei der Verbrennung überwiegend in sauerstoffreichen Regionen des Brennraums gebildet. In der Literatur wird zur Bildung die Zeldovich-Reaktion beschrieben (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001).

Die einzelnen Schritte sind in den Gleichungen 1 bis 4 wiedergegeben.



Da für die Bildung des Stickstoffmonoxids nach Gleichung (2) eine sehr hohe Aktivierungsenergie in Form von hohen Temperaturen nötig ist, spricht man hier auch von „thermischem NO“. Aufgrund der schnellen Umwandlung zu NO₂ in der Atmosphäre spielt NO toxikologisch keine Rolle. Stickstoffdioxid kann jedoch sehr weit in den Atemtrakt vordringen und beim Übergang in die Blutbahn Salpetersäure und salpetrige Säure bilden, die dann zu Zellschädigungen führen. Der gesamte globale Straßenverkehr ist mit einem Anteil von 17,5% an den anthropogen verursachten NO_x-Emissionen beteiligt (Mollenhauer, 2002). In Deutschland trug der Straßenverkehr im Jahr 2008 mit 45% den Großteil zu den Stickoxidemissionen bei. Die Gesamtemissionen sind von 1990 bis 2008 um 52% zurückgegangen (UBA, 2010). Bezogen auf den deutschen Verkehrssektor waren Diesel-Pkw für 9% und Lkw für 53% des Stickoxidausstoßes des Verkehrs im Jahre 2002 verantwortlich (VDA, 2004).

Die Stickoxide wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert. Grundlage des CLD-Messverfahrens ist die Tatsache, dass bei der Oxidation von NO zu NO₂ mit Ozon etwa 10% der NO₂-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand gelangen, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen ausgesendet werden (Lumineszenz) (5).



Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt einer Probe. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O₃) für die Oxidation von NO zu NO₂. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wird das heiße und gefilterte Abgas vorab durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wird. Erst dann wird es mit Ozon oxidiert und ebenfalls der NO-Gehalt nach dem oben genannten Verfahren ermittelt. NO₂ wird daraufhin als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgas von 795 ppm NO in Stickstoff.

8.2.4 Abgasanalyse: Teilchenmasse (TM)

Ein Hauptbestandteil der Partikel ist unverbrannter Kohlenstoff. Dieser Ruß entsteht in Bereichen des Brennraums mit hoher Temperatur, geringem Sauerstoffanteil und

Kraftstoffüberschuss. Der genaue Entstehungsprozess ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Zwei mögliche Reaktionswege sind jedoch weitestgehend anerkannt. Eine der Möglichkeiten zur Rußbildung ist in Abbildung 8-6 schematisch dargestellt.

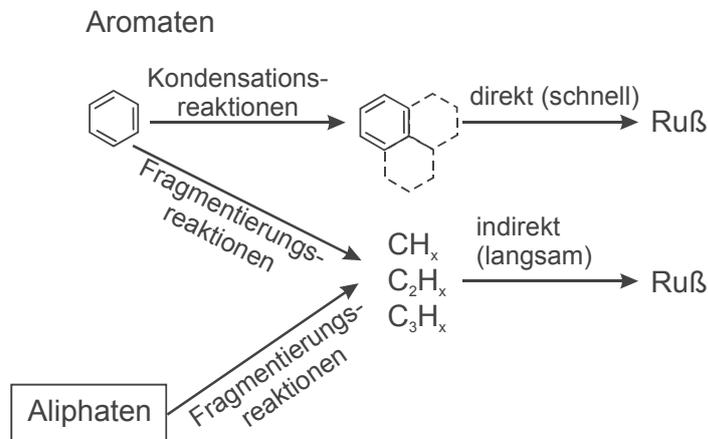


Abbildung 8-6: Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegla, 1982)

Die Teilchenmasse wurde auf zwei PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) abgeschieden. Das Rohabgas wurde dazu über ein zweistufiges System von Dimroth- und Intensivkühlern sowie oben genannten Filtern geleitet. Die Kühler wurden durch Kryostate auf eine Temperatur von $-18\text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Die gravimetrische Analyse der Filter erfolgte nach 24-stündiger Konditionierung bei $22 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ und $45 \pm 8\%$ Luftfeuchtigkeit per Mikrogrammwaage M5P der Firma Sartorius.

8.3 Eignung von 1-Octanol als Kraftstoffkomponente

1-Octanol wurde aufgrund seiner vielversprechenden physikalischen Daten als Kraftstoffkomponente für gezielte Vorversuche ausgewählt. Dazu wurden Mischkraftstoffe von RME und 1-Octanol mit Anteilen von 5% und 10% erstellt (RME-95-Octanol-5, RME-90-Octanol-10). Ferner wurde auch Rapsölmethylester (RME-100) und Dieselmotorkraftstoff (DK) als Vergleichs- bzw. Referenzkraftstoff verwendet. Es wurden die in 8.2 beschriebenen gesetzlich limitierten Emissionen gemessen (Abbildung 8-7, Abbildung 8-8).

Bei den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) zeigt sich bei den ternären Gemischen ein vergleichbares Wertenniveau sowohl bezogen auf den Vergleichskraftstoff RME, als auch auf den Referenzkraftstoff DK. Die Veränderungen bei den Stickoxid-Emissionen (NO_x) liegen innerhalb der Standardabweichungen und sind damit unauffällig. Lediglich DK zeigt deutlich höhere Werte. Tendenziell ist allerdings mit steigendem 1-Octanol-Anteil ein minimaler Anstieg der NO_x -Emissionen zu beobachten. Wie schon aus früheren Messungen bekannt (Schröder et al., 1998), führt die Ver-

wendung von RME am Farymann-Motor nicht zu höheren Stickoxid-Emissionen als bei DK.

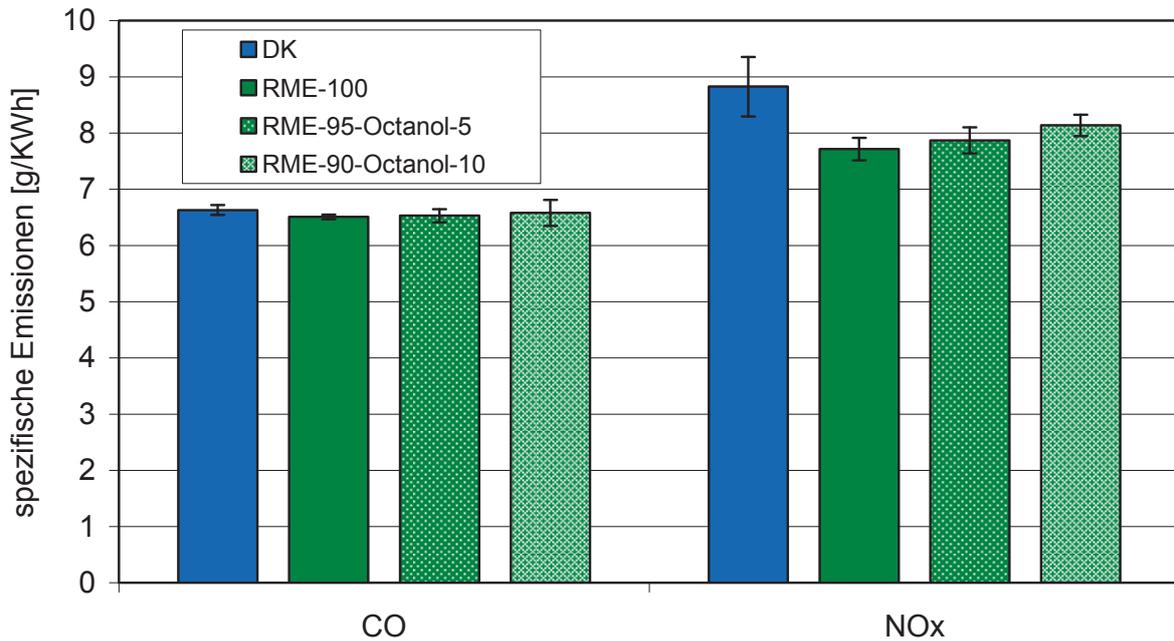


Abbildung 8-7: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts auf limitierte spezifische Kohlenstoffmonoxid- und Stickoxid-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff

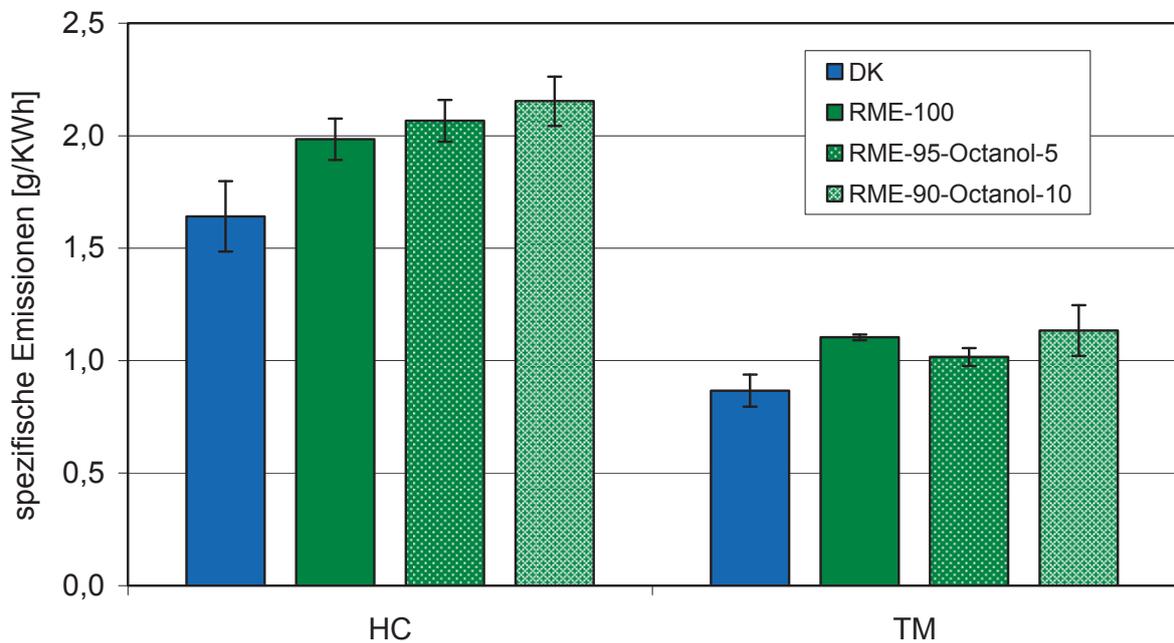


Abbildung 8-8: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts auf limitierte spezifische Kohlenwasserstoff- und Teilchenmasse-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff

Die Werte der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) liegen bei den ternären Gemischen und RME-100 innerhalb der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau. Allerdings ist auch hier der bereits bei den Stickoxid-Emissionen beobachte-

te tendenzielle Trend zu erkennen. Bei der Teilchenmasse (TM) kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Der Kraftstoff mit einem 1-Octanol-Anteil von 5% zeigt eine minimale Verbesserung bezogen auf RME-100. Der Kraftstoff mit dem höheren Alkohol-Anteil liegt wieder innerhalb der Standardabweichungen. DK zeigt allgemein die niedrigsten Werte.

Neben den Fettsäuremethylestern ist das 1-Octanol eine weitere Kraftstoffkomponente mit Sauerstoffanteil. Bezogen auf das Emissionsverhalten wurden keine statistisch relevanten negativen Effekte festgestellt. 1-Octanol kann daher mindestens bis zu einem Anteil von 10% im Dieselmotorkraftstoff eingesetzt werden. Der tendenzielle Trend zu schlechteren Emissionen mit steigendem 1-Octanol-Anteil wurde lediglich bei den NO_x - und HC-Emissionen beobachtet. Hierfür könnte die geringere Cetanzahl verantwortlich sein. 1-Octanol weist mit einem Wert von 33,4 eine verhältnismäßig niedrige Cetanzahl auf. Bei höheren Anteilen sinkt folglich die Cetanzahl des Blends und damit steigen wiederum entsprechende Emissionen. Für Kraftstoffkonzepte gemäß DIN EN 590 sollte bezogen auf diesen Parameter ein Anteil von 10% nicht überschritten werden, da selbst unter Einbeziehung eines Rapsölmethylesteranteils von 7% der Grenzwert von 51 dann gefährdet wäre. Der maximale Beimischungsanteil ist daher abhängig von der Kettenlänge und vom Verzweigungsgrad des verwendeten 1-Alkohols.

8.4 GtL/HVO-Vergleich

Für den Weg zu steigenden regenerativen Anteilen im Dieselmotorkraftstoff können aufgrund der beschriebenen Alterungsproblematik bei FAME-Kraftstoffen GtL und HVO als vielversprechende Alternativen angesehen werden. Da, wie bereits zuvor beschrieben, die beiden Kraftstoffe eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufweisen und daher auch schon wie im Fall der Siedelinie und der Dichte sich auch im physikalischen Sinn ähnlich verhalten, wurde mit dem Vergleich dieser beiden Kraftstoffe in diesem Stadium der Forschung ein Schwerpunkt gesetzt. Dafür wurde der fossile Dieselmotorkraftstoff (DK) mit den Angaben DK (1) und DK (2) in Wiederholung gemessen, um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Motors an unterschiedlichen Messtagen treffen zu können.

Für die spezifischen Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (Abbildung 8-9) zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei einem Vergleich der Werte von DK (1) und DK (2). Des Weiteren ergeben sich auch in Bezug auf die Einzelmessungen eines Kraftstoffs allgemein niedrige Standardabweichungen. Bei RME-7 handelt es sich um einen Dieselmotorkraftstoff (DK) mit einem Anteil von 7% Rapsölmethylester (RME). Trotz Einbeziehung der Standardabweichungen lässt sich eine leichte Absenkung des Messwerts in Bezug zu DK beobachten. Mit einem zusätzlichen Anteil von 5% HVO zeigt sich keine statistisch abgesicherte Veränderung zu RME-7. Tendenziell kann aber

eine weitere minimale Absenkung des spezifischen Kohlenstoffmonoxid-Wertes erkannt werden.

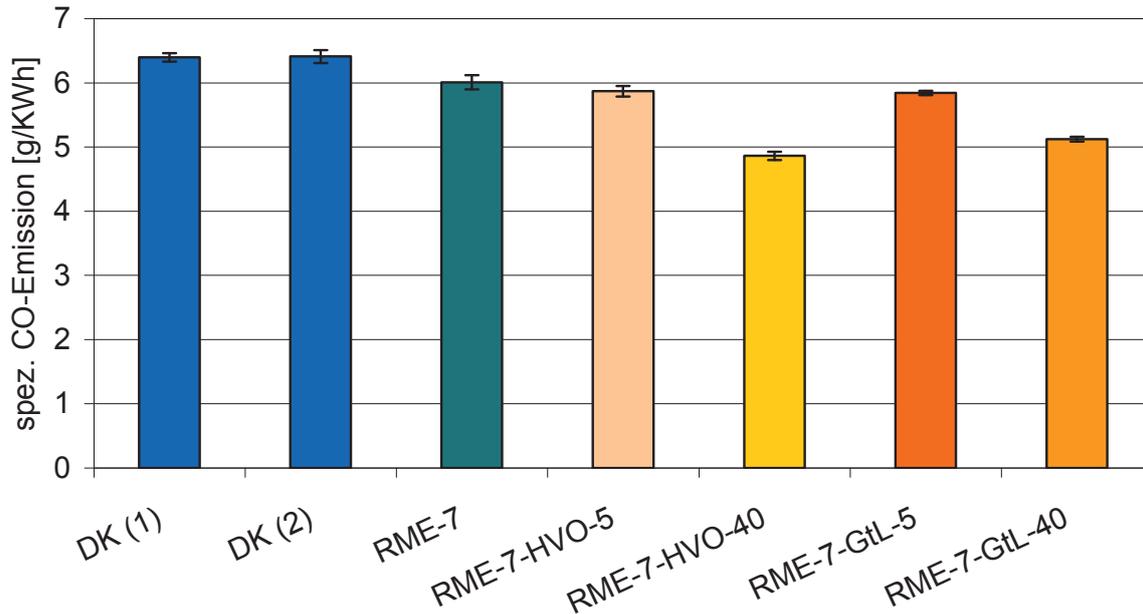


Abbildung 8-9: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich

Mit einer Steigerung des HVO-Anteils auf 40% resultiert eine deutliche Reduzierung des Messwerts. Für entsprechende Kraftstoffe mit GtL statt HVO zeigt sich ein ähnliches Verhalten mit tendenziell geringfügig schlechteren Werten für GtL. Bei einem Anteil von 40% beider Kraftstoffe ist jedoch das Minimum-Kriterium für die Dichte nach DIN EN 590 unterschritten.

Bei Betrachtung der spezifischen NO_x -Emissionen (Abbildung 8-10) kann der relative Trend, wie er sich bei den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen gezeigt hat, wiedergefunden werden. Die Reproduzierbarkeit für DK ist hier tendenziell schlechter, aber dennoch in Hinblick auf die allgemein niedrigen Standardabweichungen gegeben. Insgesamt sind die Abweichungen untereinander nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Aber auch hier lässt sich ein leichter Vorteil des HVO gegenüber dem verwendeten GtL-Kraftstoff besonders bei höheren Beimischungsanteilen erkennen.

Auch bei Betrachtung der spezifischen Kohlenwasserstoff-Emissionen (Abbildung 8-11) ist ein vergleichbarer Trend zu beobachten. Trotz eines relativen Anstiegs der Standardabweichungen ist wieder eine Reproduzierbarkeit der Messdaten für DK gegeben. Die stärkere Absenkung der Emissionswerte von HVO im Vergleich zu GtL ist auch hier zu erkennen.

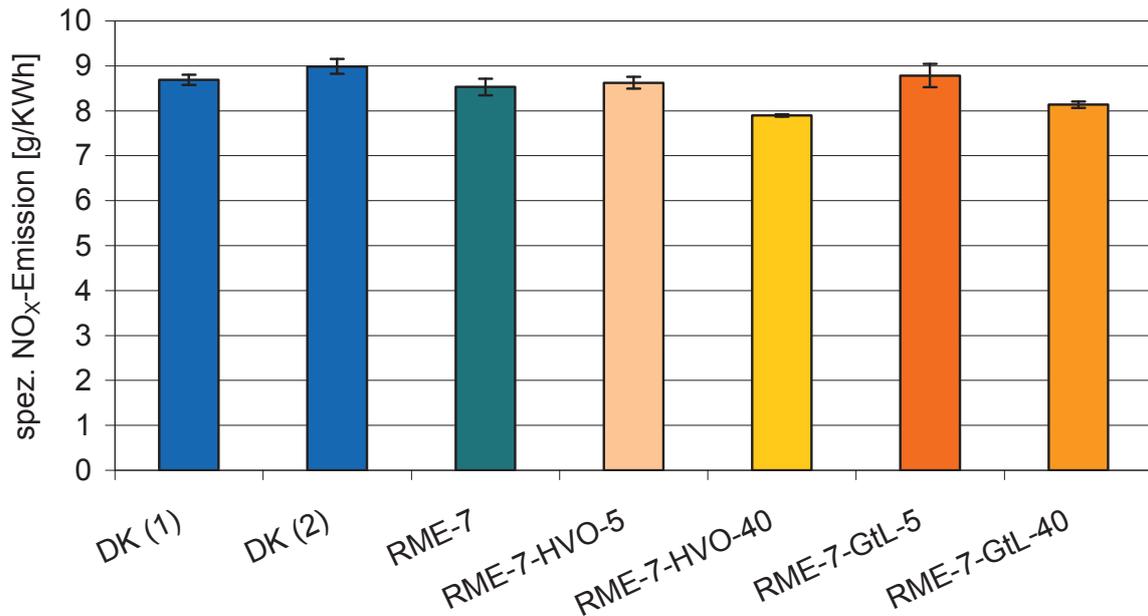


Abbildung 8-10: Spezifische NO_x-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich

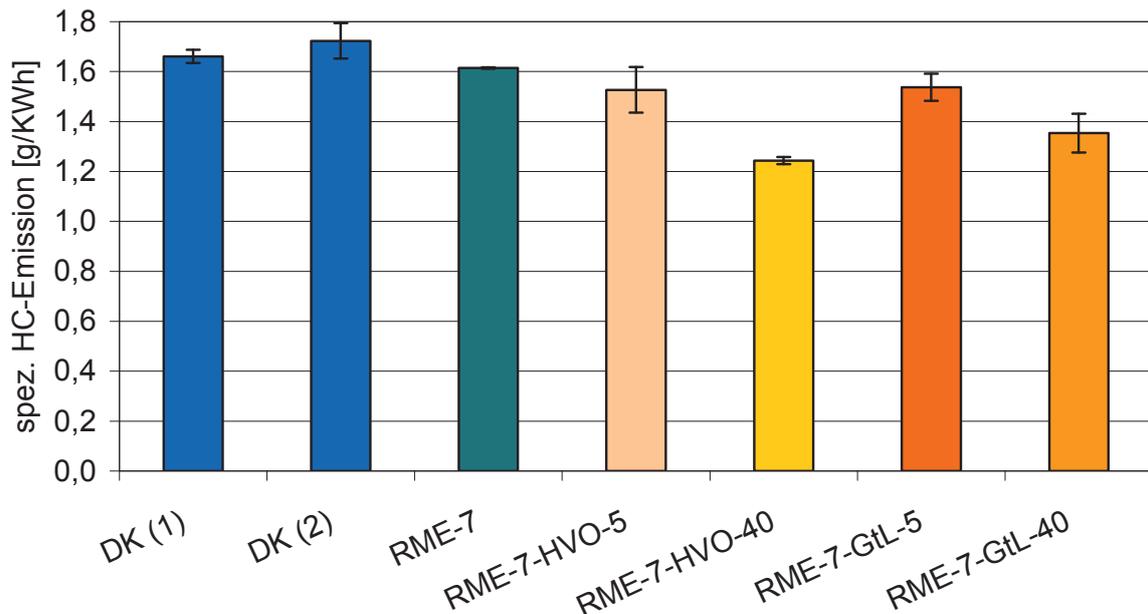


Abbildung 8-11: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich

Auch bei einem abschließenden Blick auf die spezifischen Teilchenmassen (Abbildung 8-12) zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte für DK ist für diese Messgröße zwar am schlechtesten, sie ist aber noch innerhalb der Standardabweichungen. Die Standardabweichungen sind allgemein leicht erhöht, allerdings müssen sie in Relation zum niedrigen Wertenniveau gesehen werden. Auch hier zeigt sich eine Verbesserung mit steigendem Anteil an HVO bzw. GtL. Ein Vorteil bei einem der beiden Kraftstoffe lässt sich unter Einbeziehung der Standardabweichungen nicht feststellen.

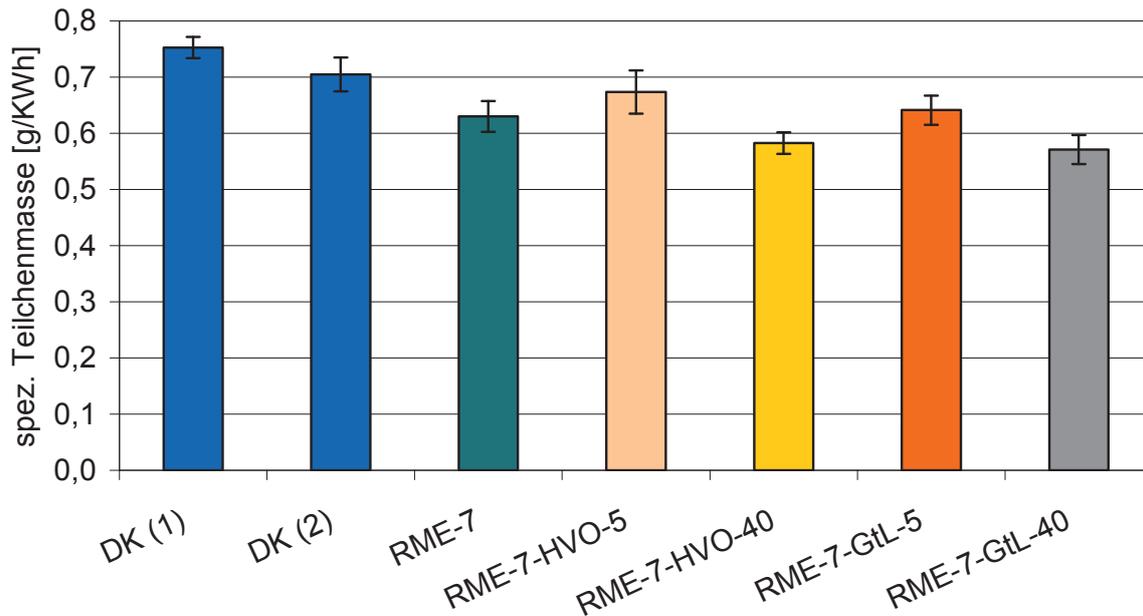


Abbildung 8-12: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich

Sowohl GtL wie auch HVO haben schon bei geringerer Beimischung das Potenzial limitierte Emissionen zu senken bzw. nicht zusätzlich zu erhöhen. Bei höheren Anteilen wird der positive Effekt besonders deutlich mit geringen Vorteilen für das HVO. Die bessere Kältestabilität von HVO würde hier den Ausschlag für eine Auswahl geben. Da sich diese Aussage aber nur auf den verwendeten GtL-Kraftstoff bezieht und nicht als allgemeines Kriterium angesehen werden kann, haben beide Kraftstoffe aus kraftstoffanalytischer Sicht ein hohes Potenzial, große Anteile der fossilen Komponente langfristig zu ersetzen. Ohne weitere Modifikatoren wäre jedoch nach der geltenden Dieseldieselkraftstoffnorm der gemeinsame Anteil auf ca. 33% begrenzt unter Einbeziehung der aktuellen Beimischung von Rapsölmethylester.

8.5 Lösungsvermittlervergleich

Es wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten auf die Notwendigkeit der Beimischung von Lösungsvermittlern hingewiesen. Sind Antioxidantien verbraucht, könnten Lösungsvermittler wie 1-Octanol das Ausfallen der dann entstehenden Präzipitate verhindern. Vorausgesetzt den Fall, dass die gelösten Oligomere den Kraftstofffilter passieren, wären Probleme im Bereich des Kraftstoffsystems dann nicht mehr zu erwarten. Problemstellungen im Bereich der Ölschlamm-Bildung sind jedoch damit nicht gelöst. Neben der Forschung zu Schleppern sollte ähnlich wie beim Kraftstoff versucht werden, einen Weg zu finden, wie die Polarität des Motoröls erhöht werden kann. Ein weiterer Weg besteht darin, sich in Hinblick vorgestellter Alternativen von FAME als regenerative Komponente zumindest langfristig zu lösen. Da jedoch ein erhöhter regenerativer Anteil das Ziel sein sollte, ist dies zumindest vorerst keine Option.

TBC weist zwar, wie beschrieben, nur ein geringes Potenzial als Lösungsvermittler auf, aber es könnte als Dichtemodifikator eingesetzt werden. Schon bei einer Beimischung von 2% wären bei zusätzlicher Verwendung von Rapsölmethylester Anteile von über 40% HVO bzw. GtL möglich.

Ausgehend von dem besten Kraftstoff der ersten Messreihe, RME-7-HVO-40, wurden 1-Octanol und TBC als zusätzliche Beimischungskomponenten gewählt. Da bereits bei der vorangegangenen Messreihe gezeigt wurde, dass eine Reproduzierbarkeit der Messdaten gegeben ist, wurde hier auf eine gesonderte Darstellung verzichtet.

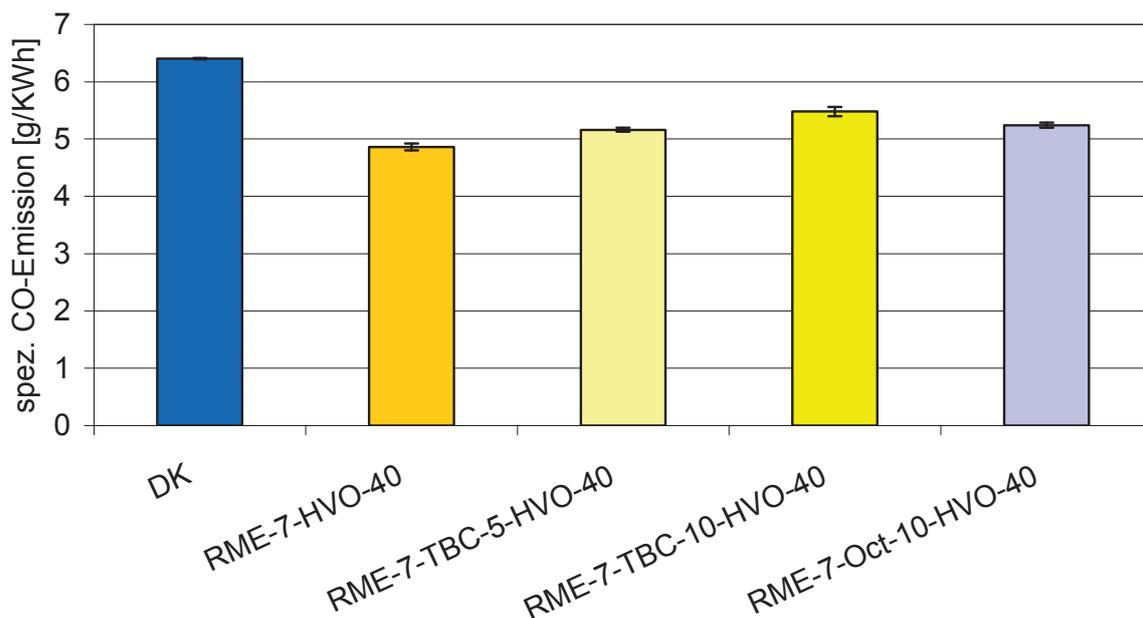


Abbildung 8-13: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich

Bei Betrachtung der spezifischen Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (Abbildung 8-13) ergeben sich sowohl für zusätzliche Beimischungen von 5% und 10% an TBC als auch für eine Beimischung von 10% an 1-Octanol bessere Werte als beim fossilen Dieselmotorkraftstoff (DK). Der Vergleichskraftstoff (RME-7-HVO-40) zeigt jedoch die besten Werte. Mit steigendem Anteil TBC verschlechtert sich dieser Wert. Das 1-Octanol liegt mit einem Anteil von 10% genau zwischen den beiden Kraftstoffen mit TBC-Anteil.

Bei Betrachtung der NO_x-Emissionen (Abbildung 8-14) lässt sich festhalten, dass auch hier allgemein niedrigere Werte als bei DK resultieren. Die Multikomponentenkraftstoffe haben in Bezug zum Vergleichskraftstoff ein innerhalb der Standardabweichungen vergleichbares Wertenniveau. Bei einem Anteil von 10% TBC tritt noch eine tendenzielle Verbesserung auf.

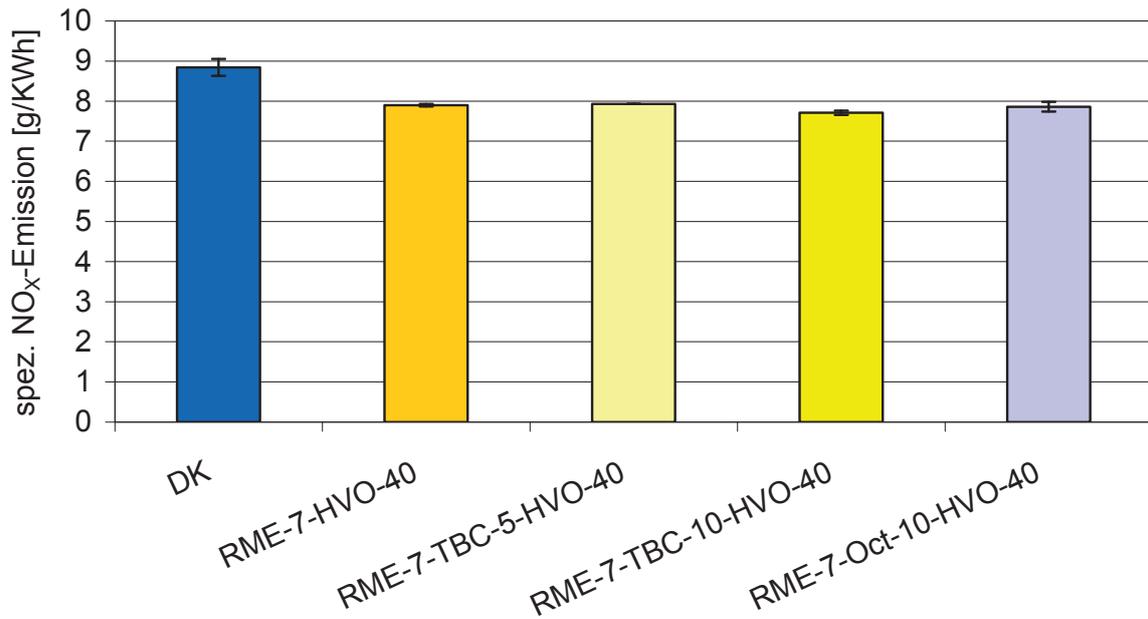


Abbildung 8-14: Spezifische NO_x-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich

Auch bei den spezifischen HC-Emissionen (Abbildung 8-15) liegen alle Werte deutlich unterhalb des Werts für DK. Im Gegensatz zu den Kohlenstoffmonoxid-Werten zeigt der Blend mit 1-Octanol im Vergleich zu den Kraftstoffen mit TBC den besten Wert.

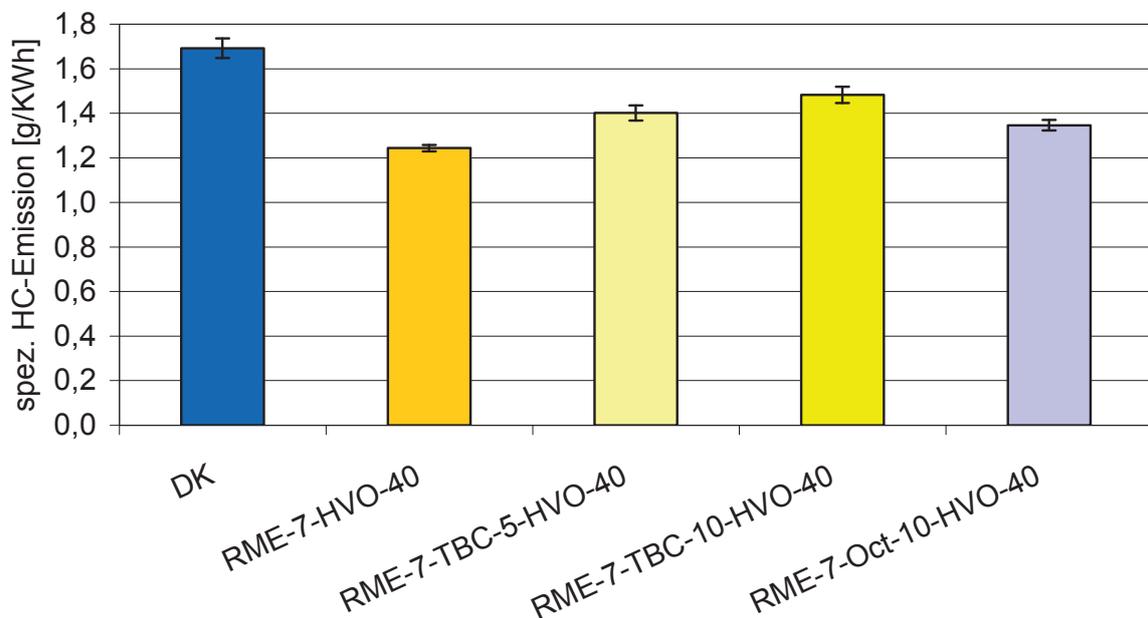


Abbildung 8-15: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich

Bei Betrachtung der spezifischen Teilchenmassen (TM) (Abbildung 8-16) wird erneut ein tendenzieller Emissionsanstieg mit steigendem TBC-Anteil deutlich.

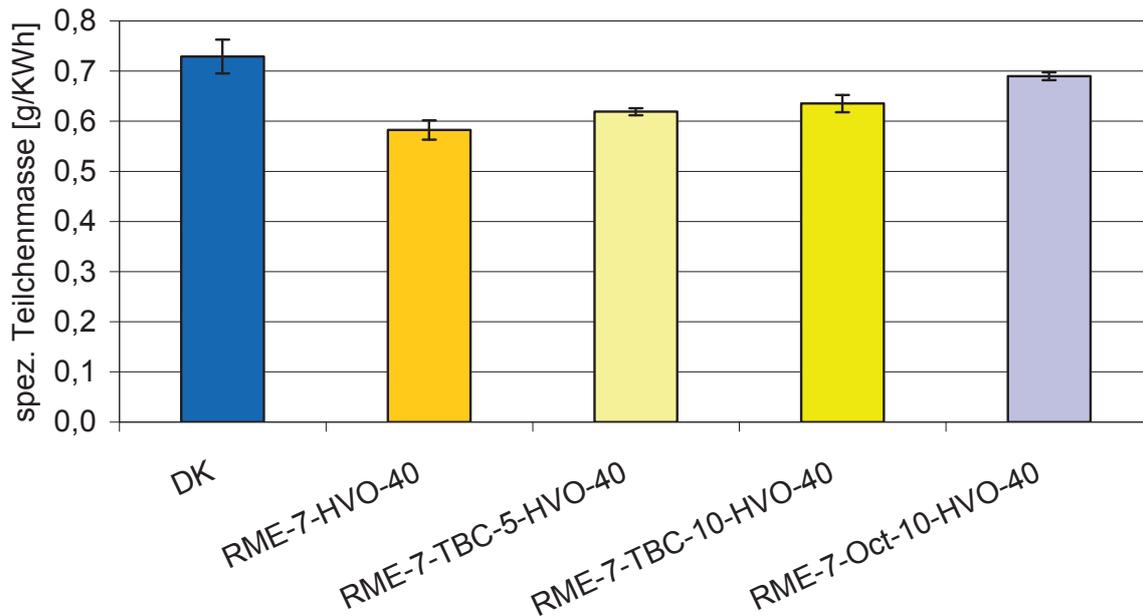


Abbildung 8-16: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich

Mit Beimischung von 10% 1-Octanol wird erstmals der Bereich des Dieseldiesels erreicht, aber auch nicht überschritten. Tendenziell bleibt auch hier eine Verbesserung erhalten.

Die NO_x -Werte ausgenommen, resultieren für entsprechende Beimischungen zu RME-7-HVO-40 von TBC und 1-Octanol höhere Emissionen. Alle Multikomponentenkraftstoffe liegen aber noch deutlich unter dem Wertenniveau des verwendeten Referenzdiesels (DK). Mit steigendem TBC-Anteil steigen entsprechende Emissionen im betrachteten Bereich nahezu linear an. Für eine Beimischung von 10% 1-Octanol ergeben sich in Bezug zum Vergleichskraftstoff generell höhere Emissionen. Es ist daher bei dem verwendeten Motor notwendig erhöhte Anteile von GtL bzw. HVO zu verwenden, wenn parallel bei Verwendung entsprechender Beimischungsanteile von 1-Octanol und TBC eine Verringerung der Emissionen angestrebt werden soll. Es ist jedoch anzumerken, dass hier stark erhöhte Lösungsvermittleranteile verwendet wurden, um Effekte auf die Emissionen deutlich erkennen zu können. Nach momentanem Kenntnisstand wären Anteile von 3% 1-Octanol und 2% TBC Beimischung realistisch und in Hinblick auf die Lösungsvermittlereffizienz vollkommen ausreichend. Mögliche negative Auswirkungen auf die Emissionen sollten daher noch einmal deutlich vermindert sein.

8.6 Vergleich ausgewählter FAME-Komponenten

Die dritte Messreihe soll einen Vergleich ausgewählter FAME-Kraftstoffe zeigen. Ausgangskraftstoff ist wiederum der beste Kraftstoff aus den beiden vorangegangenen Messreihen (RME-7-HVO-40). Auf diese Weise kann die Auswirkung des An-

stiegs des Anteils von RME von 7% auf 20% gezeigt werden. Ferner können mögliche Unterschiede der ausgewählten FAME-Kraftstoffe KME, RME und LME bei einem konstanten Anteil von 20% untersucht werden. Referenz ist hier wiederum der Referenzdieselmotorkraftstoff (DK).

Die Betrachtung der spezifischen Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (Abbildung 8-17) zeigt, dass sich kein wesentlicher Einfluss, weder bei der Steigerung des FAME-Anteils auf 20%, noch bei Verwendung der ausgewählten unterschiedlichen FAME-Kraftstoffe ergibt. Es können minimale Verbesserungen bei LME beobachtet werden. Die Werte halten folglich das schon stark abgesenkte Niveau des Ausgangskraftstoffs, welches deutlich unter dem des Dieselmotorkraftstoffs liegt.

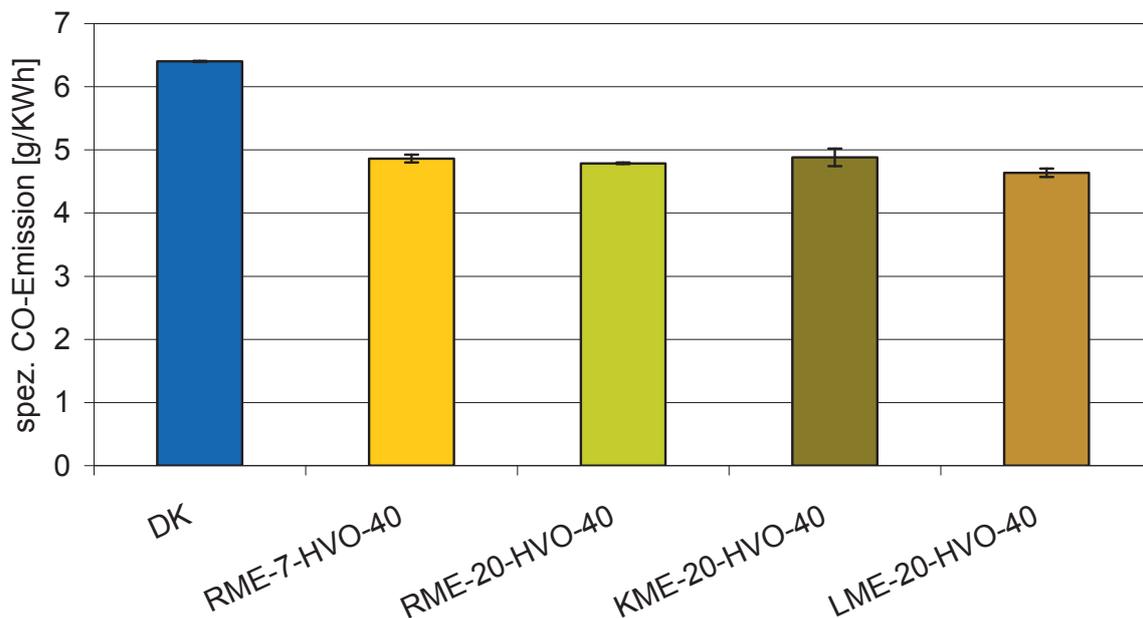


Abbildung 8-17: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich

Im Gegensatz zu den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen sind bei den spezifischen NO_x -Emissionen deutliche Auswirkungen durch die Veränderung der Zusammensetzung des Blends zu erkennen (Abbildung 8-18). Mit der Steigerung des RME-Anteils erhöht sich auch der NO_x -Wert leicht. Die FAME-Kraftstoffe KME und LME zeigen noch einmal eine Erhöhung des Emissionsniveaus. Diese wirkt sich beim KME stärker aus. Unter Einbeziehung der Standardabweichung wird sogar das Niveau des Dieselmotorkraftstoffs erreicht.

Bei Auswertung der spezifischen Kohlenwasserstoff-Emissionen zeigen sich bei den ternären Gemischen innerhalb der Standardabweichungen nur geringe Veränderungen (Abbildung 8-19). Lediglich der Kraftstoff mit einem Anteil von 20% RME zeigt tendenziell einen höheren Wert. Auch hier bleiben die Kraftstoffe deutlich unter dem Niveau von DK.

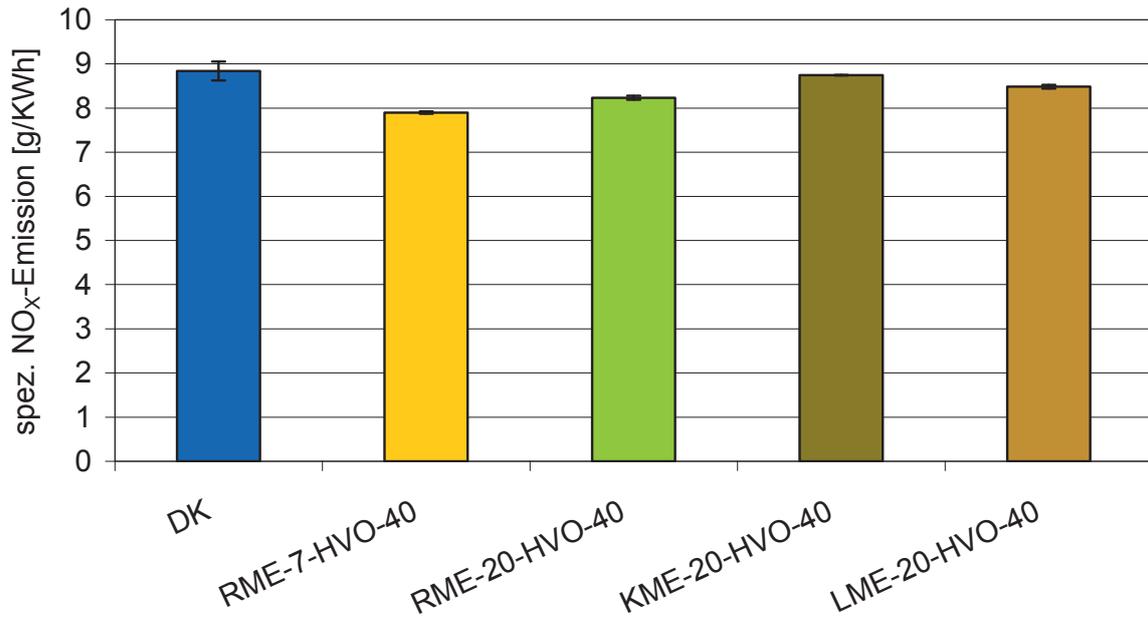


Abbildung 8-18: Spezifische NO_x-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich

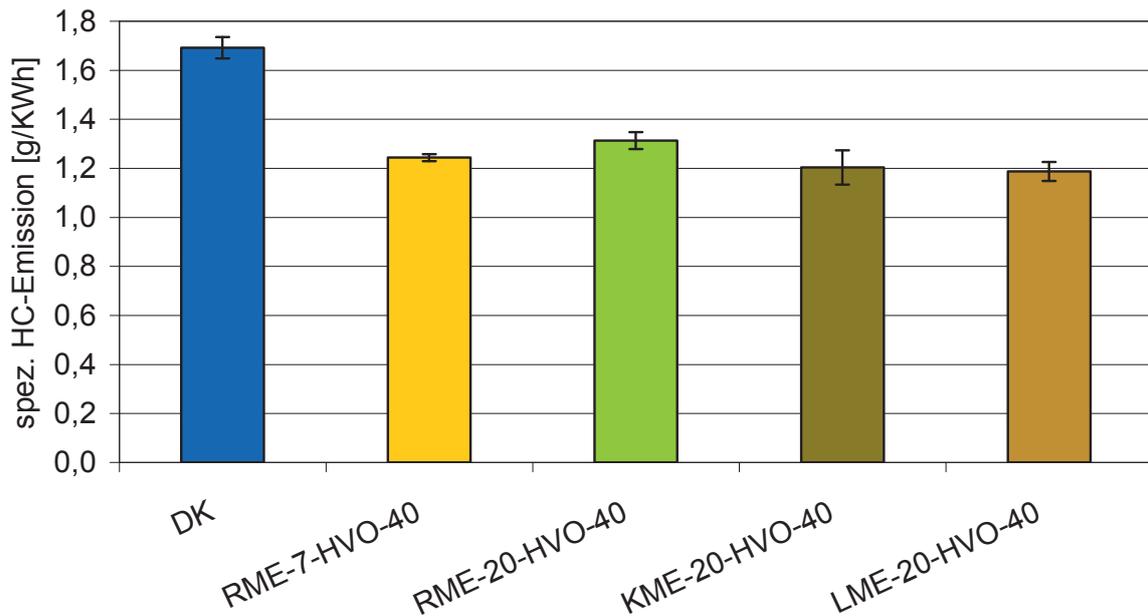


Abbildung 8-19: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich

Bei Betrachtung der spezifischen Teilchenmassen (TM) (Abbildung 8-20) zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den NO_x-Werten. Die Erhöhung des RME-Anteils führt zu tendenziell leicht erhöhten Emissionen. Die Umstellung auf KME und LME führt zu deutlichen Erhöhungen, die bei beiden Kraftstoffen unter Einbeziehung der Standardabweichungen im Bereich des Dieselkraftstoffs liegen. Auch hier zeigt KME in Bezug zu LME tendenziell schlechtere Eigenschaften.

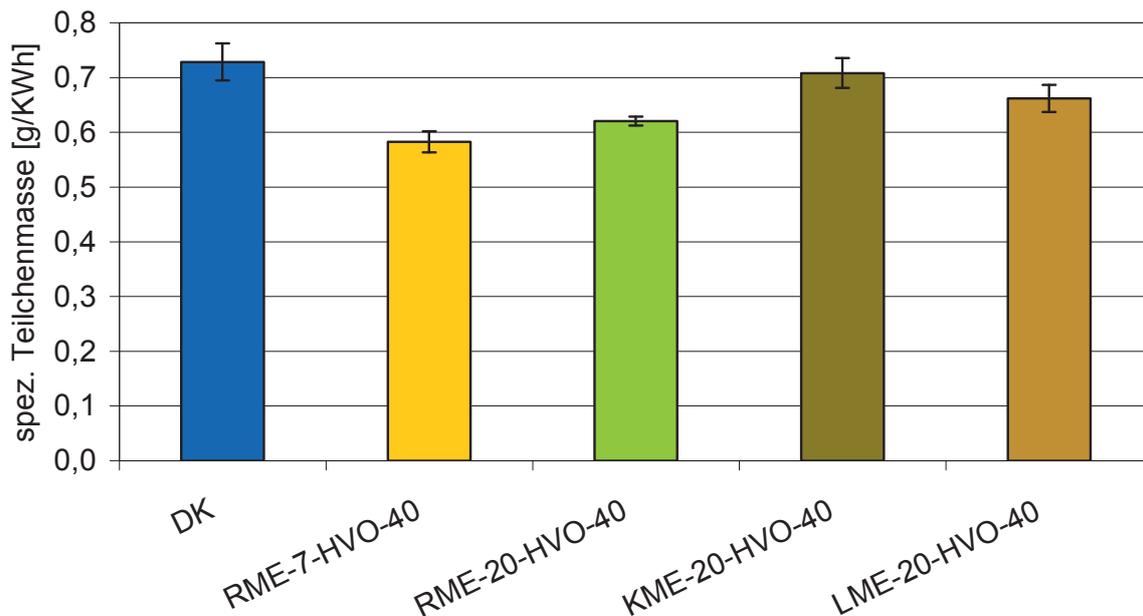


Abbildung 8-20: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich

Sowohl die Erhöhung des RME-Anteils auf 20% als auch der anschließende Wechsel zu einem anderen FAME-Kraftstoff scheint sich nicht wesentlich auf die spezifischen Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen auszuwirken. Im Bereich der NO_x - und Teilchenmassenwerte resultiert bei Steigerung des RME-Anteils lediglich eine leichte Erhöhung des Messwerts. Es zeigt sich jedoch ein Anstieg der Emissionen bei Wechsel des FAME-Kraftstoffs entsprechend der Reihenfolge RME, LME und KME. Aber auch hier kommt es zu keiner Überschreitung des Werts von DK. Ähnlich wie bei der zweiten Messreihe können negative Auswirkungen der Beimischungskomponente auf die Emissionen durch erhöhte Anteile von HVO bzw. GtL kompensiert werden.

8.7 Einfluss von Kettenlänge und Verzweigung

Abschließend wurde eine weitere Messreihe durchgeführt, die den Effekt einer ansteigenden Kettenlänge des Alkan-Anteils berücksichtigen soll. Hierfür wurden die n-Alkane n-Decan, n-Dodecan und n-Hexadecan ausgewählt und als ein n-Alkan-20-RME-7-Blend untersucht. Um auch einen möglichen Effekt bedingt durch Verzweigung erforschen zu können, wurde auch Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) als Bestandteil des Blends Isocetan-10-RME-7 untersucht. Als Vergleichs- bzw. Referenzkraftstoffe wurden RME-7 und Dieselpkraftstoff (DK) verwendet. Die physikalische Größe, auf die sich die beiden strukturbedingten Einflüsse Kettenlänge und Verzweigung besonders stark auswirken, ist die Cetanzahl. Die Untersuchungen, die die vorliegenden Ergebnisse mit der Cetanzahl kombinieren, finden sich in Kapitel 9.5.

Bei den CO-Emissionen (Abbildung 8-21) zeigt sich der höchste Wert bei dem Kraftstoff mit hohem Verzweigungsanteil (Isocetan-10-RME-7).

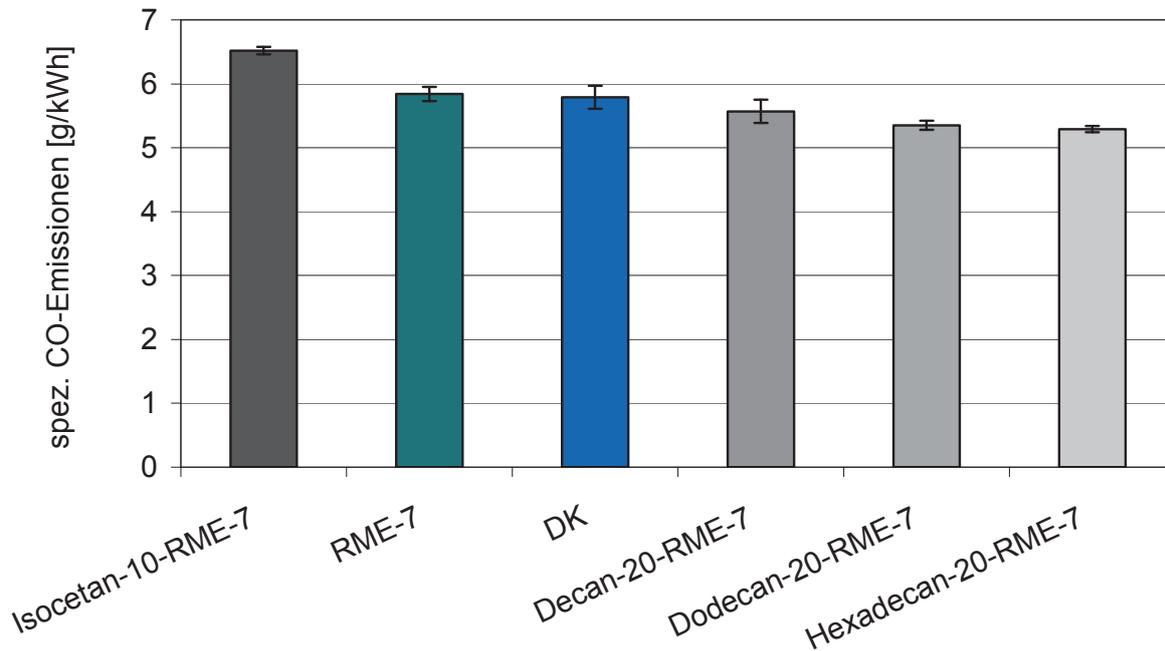


Abbildung 8-21: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung

Mit zunehmender Kettenlänge resultieren beim Wechsel von n-Decan zu n-Hexadecan abnehmende CO-Emissionen. Die Vergleichskraftstoffe RME-7 und DK liegen unter Einbeziehung der Standardabweichungen bei vergleichbaren Werten und reihen sich zwischen den beiden Kraftstoffgruppen ein. Hier scheint ein deutlicher Bezug zur Cetanzahl vorzuliegen. Die Cetanzahl nimmt mit der Kettenlänge zu und allgemein mit steigender gemittelter Oxidationszahl der Kohlenstoffatome ab. Zu den Einflussgrößen der Oxidationszahl gehören neben einem Heteroatom-Anteil, auch Mehrfachbindungen und zyklische bzw. aromatische Bereiche im Molekül. Auch Verzweigung bedingt eine Senkung der Cetanzahl, da in den ersten Stufen der Verbrennung die verzweigten Alkane durch Radikalstabilisierung leicht in ihre Teilstrukturen zerfallen, die dann aufgrund der deutlich kleineren Kettenlänge auch eine deutlich verminderte Cetanzahl aufweisen. Für die Verbrennungsprozesse bzw. für die Selbstzündung ist neben einer hohen Cetanzahl aber auch ein Verzweigungsanteil fördernd. Auf diese Weise kann die notwendige Radikalbildungsrate deutlich erhöht werden. Der Einfluss von Verzweigung kann folglich komplex sein. Wie schon beschrieben hat eine hohe Cetanzahl allgemein eine Verbesserung der Emissionen zur Folge. Diese Entwicklung konnte aufgrund der CO-Emissionen vorerst allgemein bestätigt werden.

Der deutliche Trend, der sich bei den CO-Emissionen gezeigt hat, kann bei den NO_x-Emissionen nicht beobachtet werden (Abbildung 8-22). Auch hier hat der Kraftstoff mit n-Hexadecan (Hexadecan-20-RME-7) den niedrigsten Emissionswert, allerdings

zeigen die anderen Kraftstoffe ein zu sehr schwankendes Verhalten, um eine ähnliche Aussage treffen zu können.

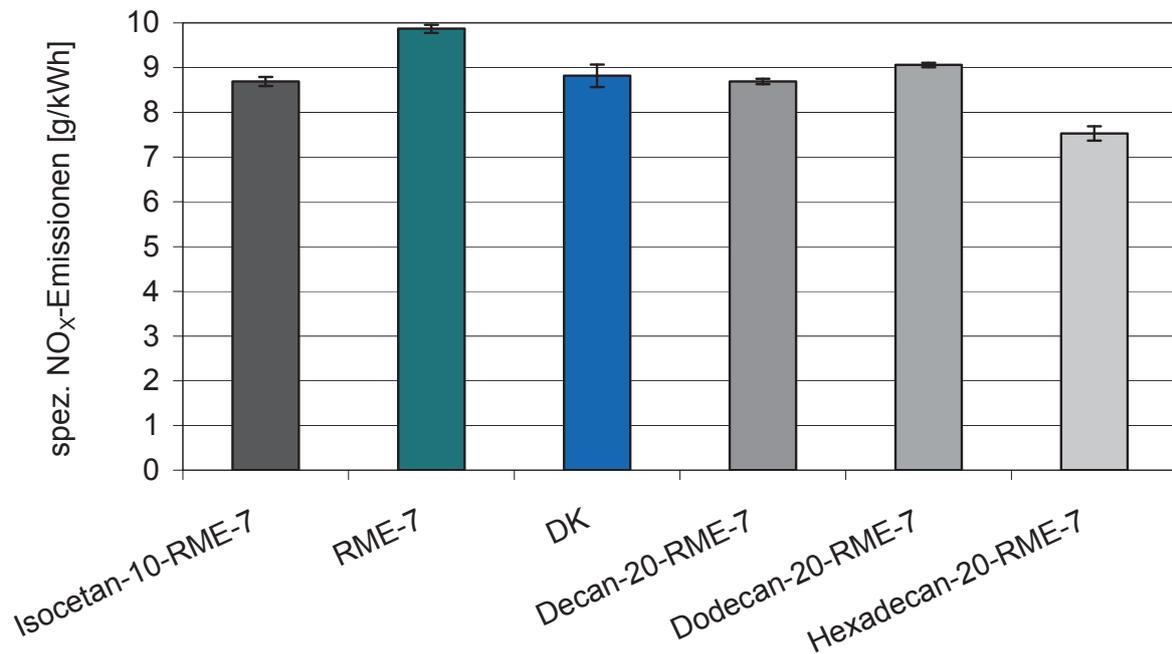


Abbildung 8-22: Spezifische NO_x-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung

Aufgrund niedriger Standardabweichungen ist dieses Verhalten aber statistisch ausreichend abgesichert. Da es sich bei den NO_x-Emissionen als einziger limitierter Emissionswert nicht um ein Produkt der unvollständigen Verbrennung der Kraftstoffe handelt, ist der Einfluss dieses Parameters deutlich schwieriger vorherzusagen.

Bei Betrachtung der HC-Emissionen (Abbildung 8-23) zeigt sich jedoch wieder ein ähnliches Verhalten wie bei den CO-Emissionen. Dies stützt die Aussage, dass zumindest die Emission entsprechender Produkte der unvollständigen Verbrennung deutlich abhängig von Verzweigung und Kettenlänge und damit von der Cetanzahl ist.

Der Trend, der sich bei den anderen Produkten der unvollständigen Verbrennung gezeigt hat, kann bei Betrachtung der Teilchenmasse nicht beobachtet werden (Abbildung 8-24). Im Gegensatz zu den Stickoxiden ist relativ zum allgemein geringen Wertenniveau die Schwankungsbreite der Kraftstoffe aber deutlich geringer und die Standardabweichung höher, so dass hier von keinem wesentlichen Einfluss gesprochen werden kann.

Eine deutliche Abhängigkeit von Kettenlänge und Verzweigung der Emissionen konnte bei dieser Messreihe lediglich bei den CO- und HC-Emissionen nachgewiesen werden. Bei den NO_x- und TM-Emissionen kann keine entsprechend eindeutige Aussage getroffen werden.

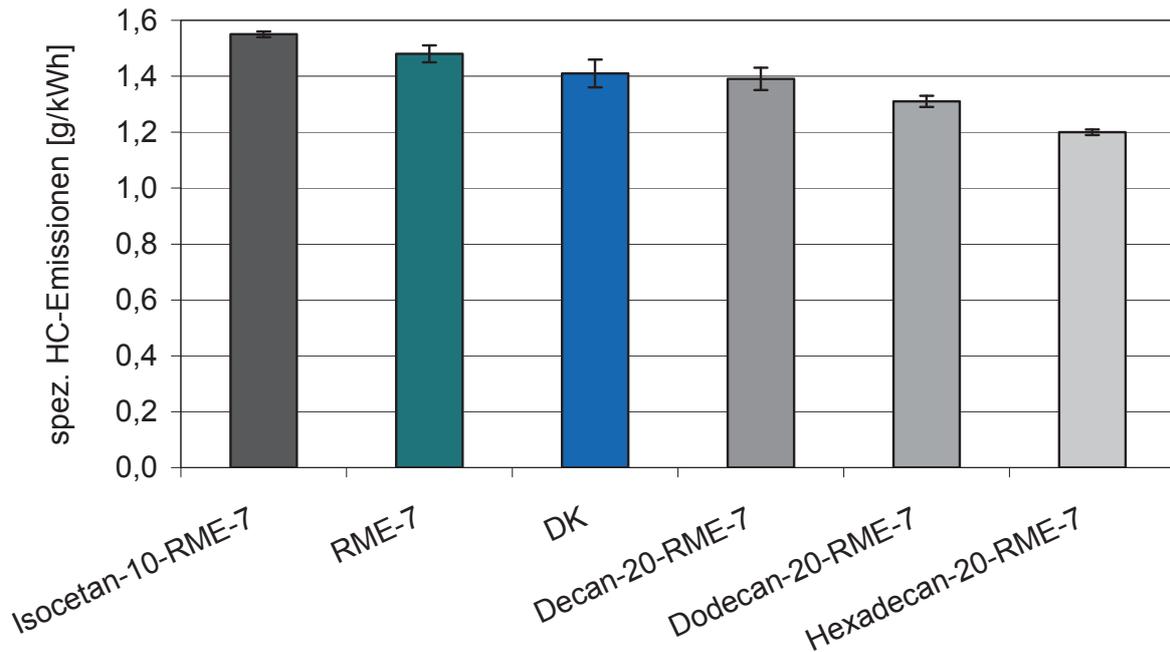


Abbildung 8-23: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung

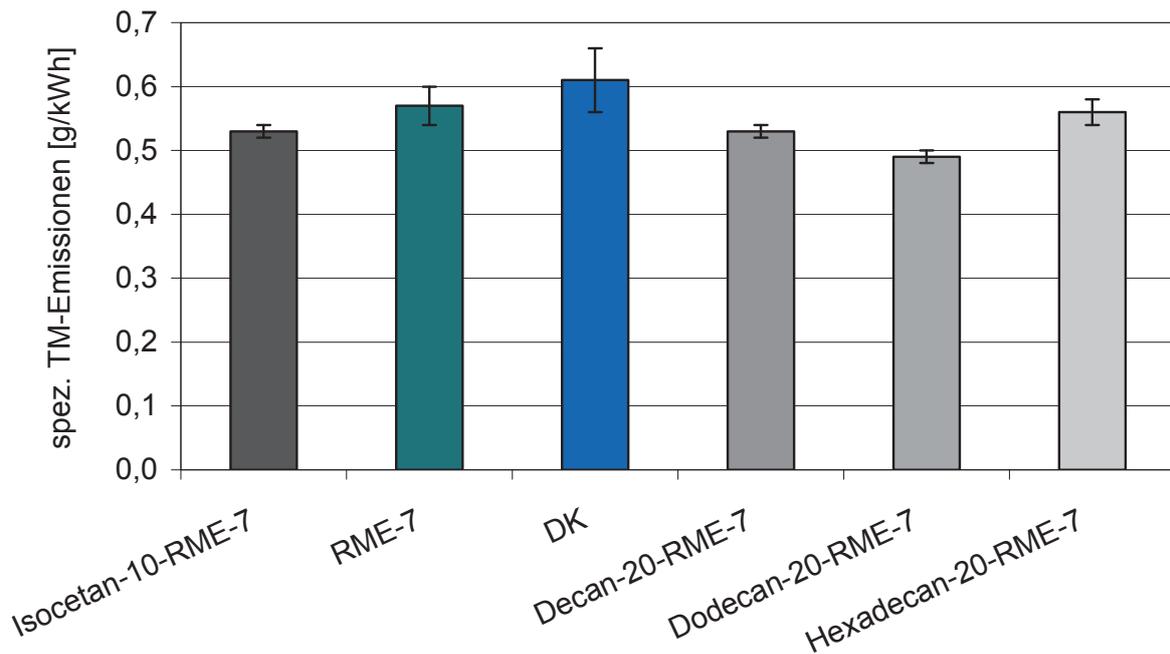


Abbildung 8-24: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung

8.8 Zusammenfassung: Ergebnisse – Einzylindermotorprüfstand

Die fünf Messreihen zeigen bei guter Reproduzierbarkeit und geringen Standardabweichungen, dass ein großes Potenzial zur Senkung von Emissionen in erhöhten Beimischungen von HVO und XtL liegt. Zusammengefasst besitzen diese Kraftstoffe ein hohes regeneratives Potenzial, sind im Gegensatz zu FAME-Kraftstoffen nicht alterungsanfällig und wirken sich aufgrund einer höheren Cetanzahl bedingt durch

den fehlenden Aromatenanteil positiv auf die limitierten Emissionen aus. Diese Eigenschaften sollten die Bedeutsamkeit dieser Kraftstoffe deutlich machen.

Im Detail ergibt sich ein deutlicher Einfluss der Kettenlänge bzw. des Verzweigungsanteils der Kohlenwasserstoff-Fractionen auf die CO- und HC-Emissionen. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass TBC und 1-Octanol in Multikomponentenkraftstoffen für die motorische Verbrennung eingesetzt werden können. Dabei sollte der Einsatz geringerer Anteile im Blend (5% gesamt) hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaft als Dichtemodifikator bzw. als Lösungsvermittler vollkommen ausreichend sein. Insbesondere durch die Verwendung von TBC können die Einsatzmöglichkeiten von XtL und HVO deutlich erweitert werden. Ferner hat sich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen RME bezüglich einer Gesamtbetrachtung als der FAME-Kraftstoff mit den geringsten Emissionen herausgestellt, gefolgt von LME und KME. Wesentliche Veränderungen bei einem Anstieg des FAME-Anteils von 7% auf 20% konnten bei dem verwendeten Motor nur bei den NO_x- und TM-Emissionen beobachtet werden.

Fazit: Formulierung eines Multikomponentenblends mit hohem regenerativen Anteil

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln wird ein Multikomponentenblend (REG50) für die weiteren Untersuchungen favorisiert, bestehend aus 50% Dieseldieselkraftstoff (DK), 38% HVO, 7% RME, 3% 1-Octanol und 2% TBC. Mit dieser Formulierung liegt ein quasi-regenerativer Anteil von bis zu 50% vor. Aus Gründen der Realisierbarkeit, sowohl in Bezug zu den realistischen Produktionsmengen als auch bezüglich der Erfüllung der Dieseldieselkraftstoffnorm, konnte ein höherer regenerativer Anteil bisher nicht ermöglicht werden. HVO wurde aus Gründen seiner guten Eigenschaften und ausreichend zur Verfügung stehender Mengen gewählt. Wie schon beschrieben ist aber auch ein entsprechender Mix aus Alkanen mit Verzweigungsanteil denkbar, wie er über Fischer-Tropsch-Prozessführung im Bereich von XtL-Kraftstoffen produziert werden kann, sowie eine gezielte Zusammensetzung entsprechender Alkane. Es soll noch einmal besonders deutlich gemacht werden, dass eine Festlegung auf HVO nicht zwangsläufig ist, dass dieser Kraftstoff aber durch seine Eigenschaften und seine Realisierbarkeit zurzeit die erste Wahl ist. RME wurde aufgrund noch aktueller gesetzlich verbindlicher Beimischungsanteile als heimische Komponente abgesehen von der Reaktivität und des problematischen Siedeverhaltens mit sonst guten Kraftstoffeigenschaften als FAME-Komponente ausgewählt. Auch hier ist die Kraftstoffformulierung flexibel und kann auf neue Entwicklungen im Bereich der Verwertung pflanzlicher und tierischer Altöle oder alternativer FAME-Kraftstoffe weitestgehend angewendet werden. Der Begriff eines quasi regenerativen Anteils ergibt sich durch Beimischung von 1-Octanol. Ein vollkommen regenerativer und spezifischer Prozess wurde noch nicht entwickelt. 1-Octanol kann aber bei entsprechender Fischer-Tropsch-Reaktionsführung als Beiprodukt gewonnen werden. In diesem Fall kann der Alkohol-Anteil auch auf die entsprechenden 1-Alkohole verteilt werden, um so eine größere Realisierbarkeit zu

ermöglichen. Dabei wirkt der 1-Alkohol-Anteil zusammen mit TBC als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte, die Folge der Autoxidation des Biodiesels sind. Den höchsten Wirkungsgrad erzielt hier die 1-Alkohol-Komponente, so dass die interessanten Kraftstoffeigenschaften auch Anreize für die Entwicklung möglicher alternativer Produktionswege darstellen. Das TBC ist als regenerativer Kraftstoff der zweiten Generation ein möglicher Lösungsweg zu einer Erhöhung von Kraftstoffanteilen, die auf Alkanen basieren (HVO und XtL). Schon mit geringen Anteilen TBC kann eine zu geringe Dichte gemäß DIN EN 590 kompensiert werden. Höhere Anteile wurden aus Gründen der Realisierbarkeit, aber auch aufgrund eines dann eventuell kritischen Siedeverlaufs nicht berücksichtigt.

REG50 hat folglich ein hohes Potenzial und war daher Gegenstand weiterer Untersuchungen.

9 Kraftstoffanalytik in Zusammenarbeit mit der ASG

Aus den vorangegangenen Kapiteln wurde eine Kraftstoffauswahl erstellt und durch eigene Laborversuche sowie durch Untersuchungen am Einzylindermotorprüfstand abgesichert und dadurch eine Formulierung für einen Multikomponentenblend mit hohem regenerativem Anteil (REG50) erarbeitet. Da es sich bei den untersuchten physikalischen und chemischen Parametern nur um eine erste Auswahl gehandelt hat, war es wichtig für die Abschätzung des Potenzials einer möglichen Kraftstoffkomponente im Einsatz bei Multikomponentenblends weitere Parameter in die Überlegungen einzubeziehen (Tabelle 9-1). Dazu zählen nach der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 regulierte Parameter wie die Cetanzahl, der Flammpunkt, die Kältefestigkeit, der Wassergehalt, die Oxidationsstabilität und das Destillationsverhalten mit atmosphärischer Destillation. Ferner sollten aber auch neue Methoden erarbeitet und bestehende Verfahren auf Eignung überprüft werden, die bislang nicht Teil der Dieselmotorkraftstoffnorm sind. Hierzu zählt auch eine Variante zur Kontrolle der Lagerstabilität, bei der der UV-Einfluss auf die Alterung untersucht wird. Des Weiteren werden Zündtemperaturen betrachtet und die Kältefestigkeit von Blends mit ausgewählten Fließverbesserern bei mehrfachem Kältewechsel untersucht. Mit dem Wasseraufnahmeverhalten wird ein weiterer wichtiger Parameter untersucht, der auch einen Bezug zur Lagerstabilität hat. Mit Erhöhung bzw. Absenkung der Polarität durch neuartige Kraftstoffkomponenten ist auch eine Beeinflussung des Wasseraufnahmeverhaltens und damit des Wassergehalts realistisch, der wiederum Gegenstand der Dieselmotorkraftstoffnorm ist. Die Untersuchung der bei Kraftstoffen durch Autoxidation bedingten Alterungsparameter Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität mit einem speziell für diese Fragestellung entwickelten Einspritzprüfstand ist ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchungen. Zusätzlich war eine damit gekoppelte Testentwicklung zur alternativen Bestimmung der Schmierfähigkeit von Kraftstoffen geplant.

Es war folglich das Ziel, neben der Beantwortung von speziellen Fragestellungen und der Entwicklung neuer analytischer Methoden eine ausreichende Charakterisierung von Kraftstoffkomponenten bzw. entsprechender Blends vornehmen zu können.

Tabelle 9-1: Kraftstoffanalytik in Zusammenarbeit mit der ASG

Prüfparameter	Methode
Lagerstabilität (UV-Einfluss), 24 h Prüfzeit	DIN 51 471
Alterung im Einspritzprüfstand bei 105 °C Kraftstofftemperatur, 20 h Prüfzeit, 850 bar Einspritzdruck; Parameter: Säurezahl, Oxidationsstabilität, kin. Viskosität	ASG-011
Wasseraufnahme in der Klimakammer bei 25 °C, 10 h Testzeit	ASG-012
Zündtemperatur	DIN 51 794
Cetanzahl	AFIDA
Siedeverlauf (atmosphärisch)	DIN EN ISO 3405
Flammpunkt	ASTM D93
Kältefestigkeit (bei mehrfachem Kältewechsel)	AGQM-002
Schmierfähigkeit (Testentwicklung)	-

9.1 Kraftstoffalterung im Einspritzprüfstand

Ein großes Problem von Kraftstoffen ist, wie bereits zuvor beschrieben, die durch Autoxidation bedingte Alterung. Sauerstoff kann als reaktives Biradikal an Kohlenwasserstoffe angreifen. Bei ungesättigten und im Speziellen bei mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie bei FAME-Kraftstoffen mit unterschiedlichen Anteilen vorliegen, ist dieser Angriff aufgrund von besonders reaktiven bis-allylischen Positionen begünstigt. Es resultiert ein größerer Sauerstoffanteil im Molekül [Munack et al., 2011 (2)]. Parallel dazu finden auch Oligomerisierungsreaktionen statt. Es resultieren folglich größere Moleküle mit höherer Polarität. Die genauen Abläufe dieses Prozesses sind immer noch weitestgehend ungeklärt. Ab einem gewissen kritischen Punkt reicht das Lösungsvermögen der unpolaren Matrix nicht mehr aus; es fallen Präzipitate aus und bilden nach einer gewissen Zeit einen schwerlöslichen Bodensatz. Dieser Effekt wirkt sich sowohl auf das Kraftstoffsystem als auch auf das Motoröl aus, da FAME-Kraftstoffe aufgrund ihrer in der Regel ungünstigen hohen Siedelage nicht wie die Dieselmotorkraftstoffkomponenten über „Hot Spots“ wieder gasförmig vom Motoröl in den Brennraum wechseln. Bei erhöhten Temperaturen und durch den Einfluss von metallischem Abrieb sind Alterungsprozesse dann begünstigt. Neben einer generellen Vermeidungsstrategie für das Ausfallen von alterungsbedingten Präzipitaten ist auch eine schnelle zuverlässige Kontrollmöglichkeit des Alterungsvermögens notwendig. Diese spezielle Form der Lagerstabilität, die den Sauerstoff-

einfluss bei erhöhter Temperatur berücksichtigt, ist bisher mit keinem Standardverfahren erfasst. Es gibt bereits erprobte Verfahren, die sich am Rancimat-Test orientieren oder auch vollautomatische Verfahren, die mit einem Überdruck von Sauerstoff nach einem definierten Sauerstoffverbrauch die Alterung beenden (Petrotest-Varianten). Bei der Variante, die in Zusammenarbeit mit der ASG entwickelt wurde, handelt es sich um einen Einspritzprüfstand, bei dem aus einem beheizbaren Kraftstoffreservoir mit einem Hochdruckpumpensystem der Kraftstoff über eine Einspritzdüse im Kreis gepumpt wird (Abbildung 9-1).



Abbildung 9-1: Einspritzprüfstand Variante 1 (Kreislauf aus Hochdruckpumpe, Einspritzdüse und Einspritzkammer)

Ausgewählte Kraftstoffe wurden dabei mit einer 6-Lochdüse mit Piezo-Injektor bei einer Temperatur von 105 °C eingespritzt. Die Kraftstoffleitungen wurden dabei nicht aktiv geheizt. Der Temperatureinfluss erfolgte lediglich durch das Heizen des Reservoirs mit einer Heizplatte. Für eine ausreichende Durchmischung sorgte hauptsächlich der Einspritzvorgang. Nach 20-fachem Durchsatz der Kraftstoffmenge wurde die Alterung beendet. Gemessen wurden die Parameter Säurezahl (DIN EN 14104), Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) und kinematische Viskosität (DIN EN ISO 3104) vor und nach der Alterung. Die Säurezahl ist ein Parameter der FAME-Norm DIN EN 14214. Von der Konzentration der durch Alterungsprozesse gebildeten kleinen Säuren kann auf die Intensität der Alterung geschlossen werden. Auch die mit dem Rancimat-Test über die Veränderung der Leitfähigkeit bestimmte Oxidationsstabilität ist eine wesentliche Bezugsgröße zur Lagerstabilität. Weist ein Kraftstoff eine Oxidationsstabilität größer gleich einer Stunde auf, kann auch von einem validen Kraftstoff gesprochen werden, da noch eine Stunde bei der Methode benötigt wird, bis die auf den Alterungsvorgang hinweisenden leicht flüchtigen polaren Alterungsprodukte gebildet werden. Hat die Alterung erst einmal begonnen, entstehen im nächsten Schritt, wie bereits beschrieben, Oligomere, die sich deutlich auch physikalisch von der

Kraftstoffmatrix unterscheiden. Die kinematische Viskosität ist daher eine aussagekräftige Größe für die fortgeschrittene Alterung.

Ein solches System könnte die Schwachpunkte der anderen erwähnten Methoden kompensieren, denn der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Umkehrung des Prinzips des Rancimat-Tests. Es kommt durch die Einspritzung zu einer Feinverteilung des Kraftstoffs und damit resultiert eine ideale Vermischung mit dem Luftsauerstoff. Bei der Rancimat-Methode besteht immer neben einem zu großen Totvolumen auch die Gefahr, dass leichtflüchtige Alterungsprodukte ausgetrieben werden. Eine Reproduzierbarkeit und ein Vergleich zur natürlichen Alterung sind dann kaum zu garantieren. Dies wären aber für ein genormtes Verfahren wesentliche Bedingungen. Auch das zuvor beschriebene alternative vollautomatische System (Petrotest) scheint bezüglich der Einwirkung des Sauerstoffs eher problematisch, da Prozesse gerade der fortgeschrittenen Alterung nicht bzw. nur unzureichend wiedergegeben werden können. Eine ideale Einwirkung des Sauerstoffs bedingt auch eine Absenkung des Zeitbedarfs pro Untersuchung, die bei der innerhalb des Projekts erarbeiteten Variante im Bereich von zwölf Stunden angesetzt werden kann. Ziel war es folglich ein System zu entwickeln, mit dem eine einfache, schnelle, reproduzierbare und aussagekräftige Alterung von Kraftstoffen durchgeführt werden kann.

Die Erfahrungen mit den ersten Messreihen zeigten jedoch, dass das System für eine Dauerbeanspruchung im Hochdruckbereich nicht robust genug ausgelegt war. Es wurde daher unter Verwendung eines Rails völlig neu konzipiert (Abbildung 9-2). Aufgrund der Erfahrungen mit Variante 1 wurde für die Variante 2 zusätzlich mit einem Magnetrührer gerührt, um mögliche Überhitzungen zu vermeiden.

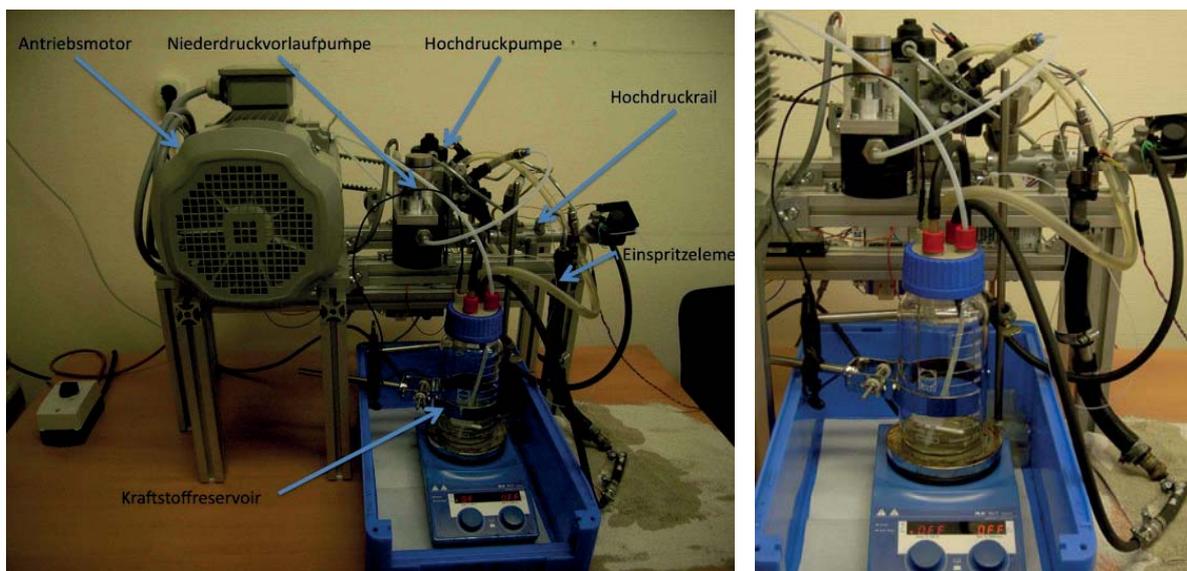


Abbildung 9-2: Einspritzprüfstand Variante 2 (links: Komplettansicht mit Beschriftung; rechts: Nahaufnahme der Einspritzkammer mit Rail)

9.1.1 Alterung: Reinkraftstoffe

Ausgewählte Kraftstoffe bei dieser Messreihe waren die Reinkraftstoffe HVO, DK, RME und auch ein RME ohne Oxidationsstabilisator. FAME-Kraftstoffe mit einer gemäß DIN EN 14214 ausreichenden Oxidationsstabilität erfordern die Zugabe von Oxidationsstabilisatoren. Um den Effekt der Alterung besonders deutlich zu machen, wurde daher für den verwendeten Rapsölmethylester diese Form der Stabilisierung auch zusätzlich in der Variante RME-100 (o.O.) unterlassen. Auch RME-7, ein Dieselmethylester mit einem Anteil von 7% RME, wurde als Vergleichskraftstoff in die Untersuchungen aufgenommen. Verwendet wurde die Alterungsapparatur in der Variante 1.

Bei Betrachtung der Säurezahl (Abbildung 9-3) vor und nach der Alterung zeigt sich lediglich bei den FAME-Kraftstoffen RME-100 und RME-100 (o.O.) ein deutlicher Anstieg des Messwerts nach der Alterung. Der Rapsölmethylester ohne Oxidationsstabilisierung ist im Vergleich erwartungsgemäß besonders anfällig für die Alterung. Mit einer Säurezahl knapp im Bereich des Grenzwertes von 0,5 mg KOH/g gemäß DIN 14214 haben die FAME-Kraftstoffe die höchsten Anfangswerte.

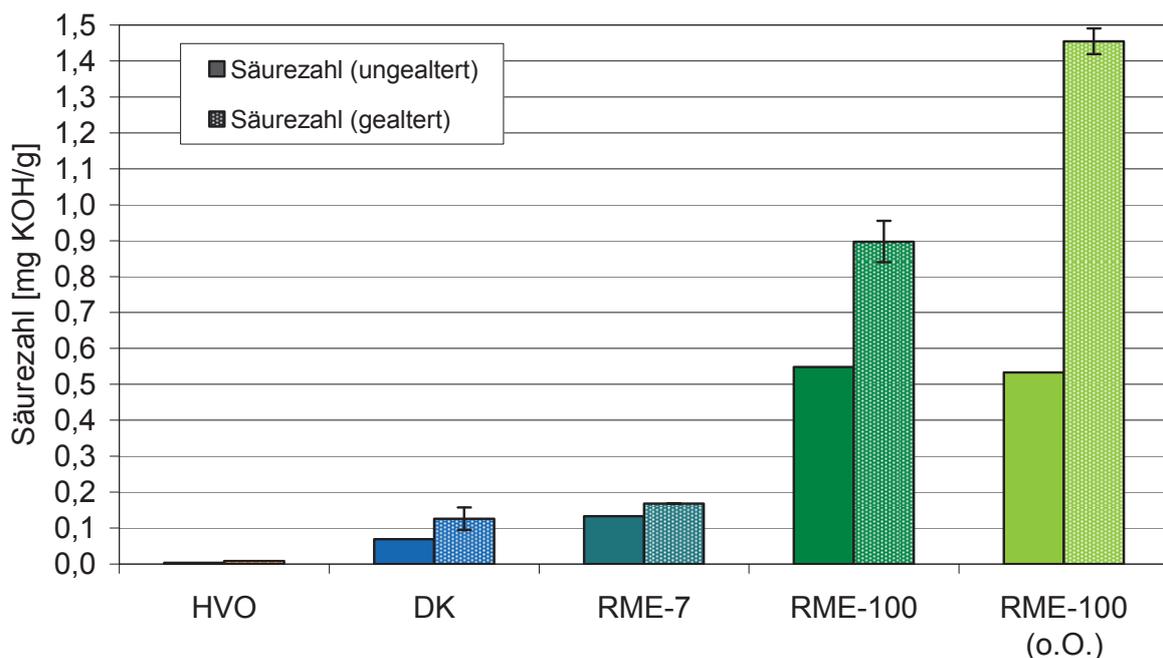


Abbildung 9-3: Säurezahl ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand

HVO weist die niedrigsten Werte auf. DK zeigt zwar eine geringe Säurezahl, die Werte von HVO liegen aber noch einmal deutlich darunter. Dies spricht dafür, dass der ungesättigte Anteil im Dieselmethylester auch geringfügig zugänglich für eine durch Autoxidation bedingte Alterung ist. Mit der Zugabe von RME steigt die Säurezahl vor und nach der Alterung leicht an, wobei eine Zugabe von 7% RME noch keine wesentlichen Auswirkungen zeigt. Unter Berücksichtigung des niedrigen Wertenniveaus

und der Standardabweichung kann für die Kraftstoffe HVO, DK und RME-7 kein wesentlicher Einfluss der durchgeführten Alterung auf die Säurezahl beobachtet werden.

Bei Betrachtung der Oxidationsstabilität zeigt sich ein entsprechend umgekehrtes Verhalten (Abbildung 9-4).

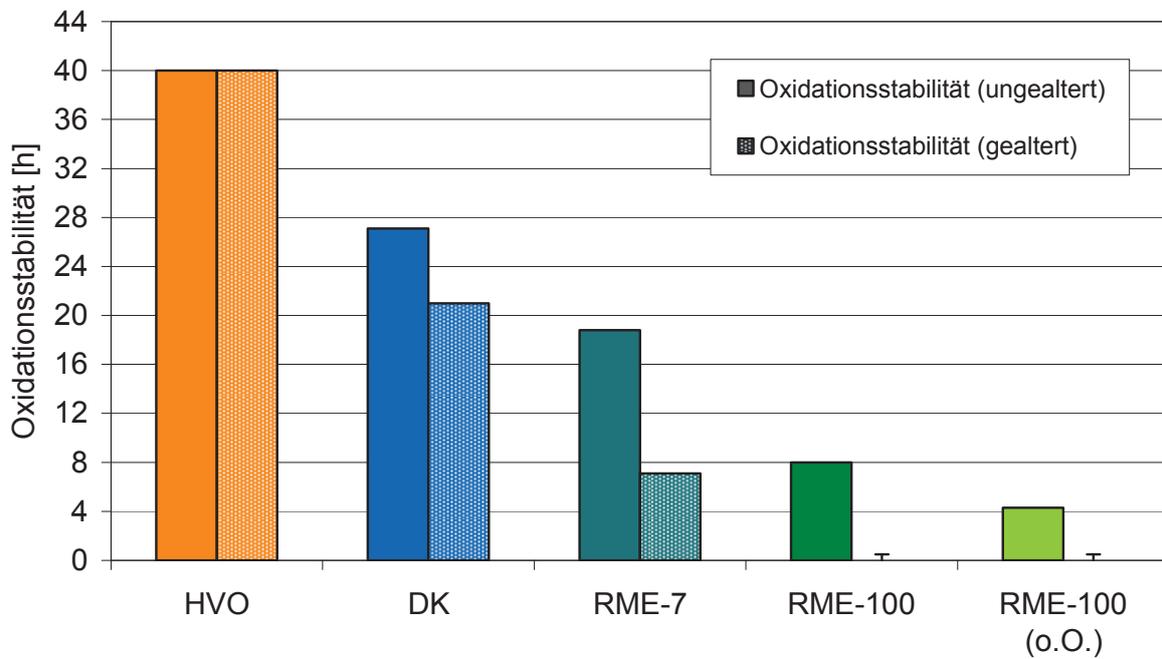


Abbildung 9-4: Oxidationsstabilität ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand

HVO hat deutlich die höchste Oxidationsstabilität und hält diese auch noch nach der Alterung. DK hält mit seiner Oxidationszahl den Grenzwert von 20 h gemäß DIN EN 590 mit Abstand ein, zeigt aber im Gegensatz zu HVO nach der Alterung eine Absenkung des Messwerts, der aber immer noch ausreichend ist. Auch dieses Ergebnis spricht für eine im Vergleich zum HVO erhöhte Reaktivität von DK. Mit dem Einsatz von 7% RME sinkt bereits die Oxidationsstabilität deutlich. Nach der Alterung wird gerade noch der Grenzwert für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 von 6 h eingehalten. Auch hier ist daher wieder festzustellen, dass der Zusatz von 7% RME bezüglich der Alterung noch unproblematisch ist. Rapsölmethylester ohne Oxidationsstabilisator hat nach der Alterung keine nachweisbare Oxidationsstabilität mehr. Selbst mit Einsatz eines Oxidationsstabilisators (RME-100) können trotz eines gemäß Norm geeigneten Wertes vor der Alterung diese Auswirkungen nicht verhindert werden.

Die kinematische Viskosität der Kraftstoffe HVO, DK und RME-7 liegt vor und nach der Alterung auf einem vergleichbaren Niveau (Abbildung 9-5).

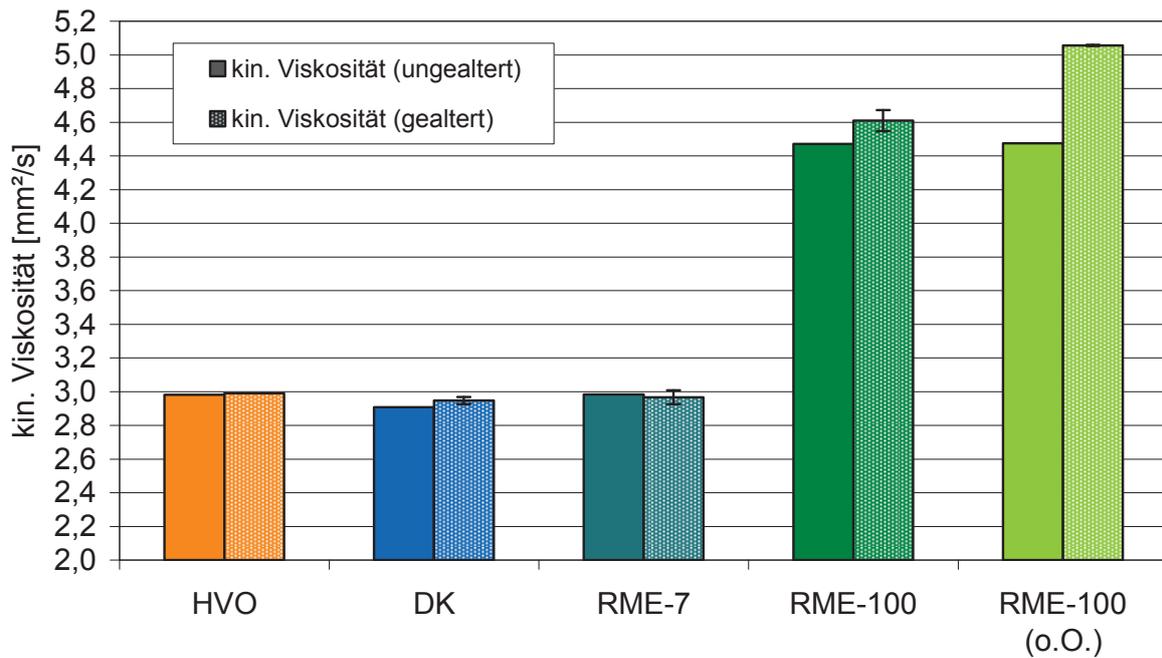


Abbildung 9-5: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand

Tendenzielle Änderungen liegen innerhalb der Grenzen des Verfahrens. Erst bei den Varianten mit RME-100 wird ein großer Anstieg nach der Alterung deutlich. Auch hier zeigt sich der Effekt des Stabilisators, da bei RME-100 nach der Alterung bei Berücksichtigung der Standardabweichungen der Wert nur leicht erhöht ist. Ohne den Oxidationsstabilisator wird bereits das Maximum-Limit für die kinematische Viskosität von 5 mm²/s für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 überschritten. Auch bezüglich dieses Parameters scheinen die wenig reaktiven Reinkraftstoffe HVO und DK neben RME-7 mit einem Anteil von 7% RME unproblematisch.

Diese erste Messreihe konnte bereits deutlich machen, dass das gewählte Verfahren bei geringen Standardabweichungen und damit mit einer ausreichenden Wiederholpräzision Kraftstoffe bzw. Kraftstoffblends hinsichtlich ihrer Anfälligkeit für Alterungseffekte unterscheiden kann. Auch der Effekt durch Oxidationsstabilisatoren auf die Alterung konnte nachgewiesen werden. Ferner zeigten sich bei einem RME-Anteil von 7% noch keine kritischen Alterungseffekte. Zusammengefasst ergeben sich keine statistisch abgesicherten Veränderungen der Parameter Säurezahl und kinematische Viskosität, wenn die Oxidationsstabilität größer 0,5 h ist. Ist die Oxidationsstabilität folglich auch nach der Alterung noch gegeben, kann sich auch keine Änderung der Säurezahl ereignen, da die leicht flüchtigen Säuren als Produkte der Alterung noch nicht gebildet werden konnten. Der Oxidationsstabilisator ist dann noch wirksam. Die kinematische Viskosität wird erst in einem noch späteren Stadium der Alterung beeinflusst, da sich erst die größeren hoch viskosen Oligomere bilden müssen. Mit der Auswahl der drei Parameter kann folglich die Alterung eines Kraftstoffs ideal charakterisiert werden. Für das Einsparen von Zeit und Kosten, kann die Bestim-

mung der Oxidationsstabilität nach der Alterung bereits ausreichend sein. Erst bei einem Wert unter 1 h müssten dann die anderen Parameter nach der Alterung bestimmt werden.

9.1.2 Alterung: HVO/GtL-Vergleich bei steigenden Anteilen von RME

Der Einfluss von HVO im Vergleich zu GtL auf die Alterung bei ansteigendem RME-Gehalt ist Gegenstand der folgenden Messreihe. In den vorangegangenen Untersuchungen wurde gezeigt, dass Dieseldieselkraftstoff im Gegensatz zu HVO eine leicht gesteigerte Anfälligkeit für die Bildung von Alterungsprodukten hat. Entsprechende Blends mit HVO sollten folglich auch verbesserte Werte im Bereich der beschriebenen Parameter aufweisen. GtL als ein dem HVO ähnlicher Kraftstoff sollte diesbezüglich vergleichbare Werte zeigen. Als Vergleichskraftstoffe wurden RME-20 und RME-7 gewählt, binäre Gemische aus Dieseldieselkraftstoff und entsprechenden Anteilen RME. Die Überprüfung von RME-20 wurde auch aufgrund einer möglichen zukünftigen Erhöhung des regenerativen Anteils durchgeführt. Der gewählte RME-Anteil liegt dabei im Bereich des maximalen Auftretens von Präzipitaten.

Bei Betrachtung der Säurezahlen (Abbildung 9-6) zeigt sich zuerst die deutliche Erhöhung des Wertes von RME-7 zu RME-20 nach der Alterung.

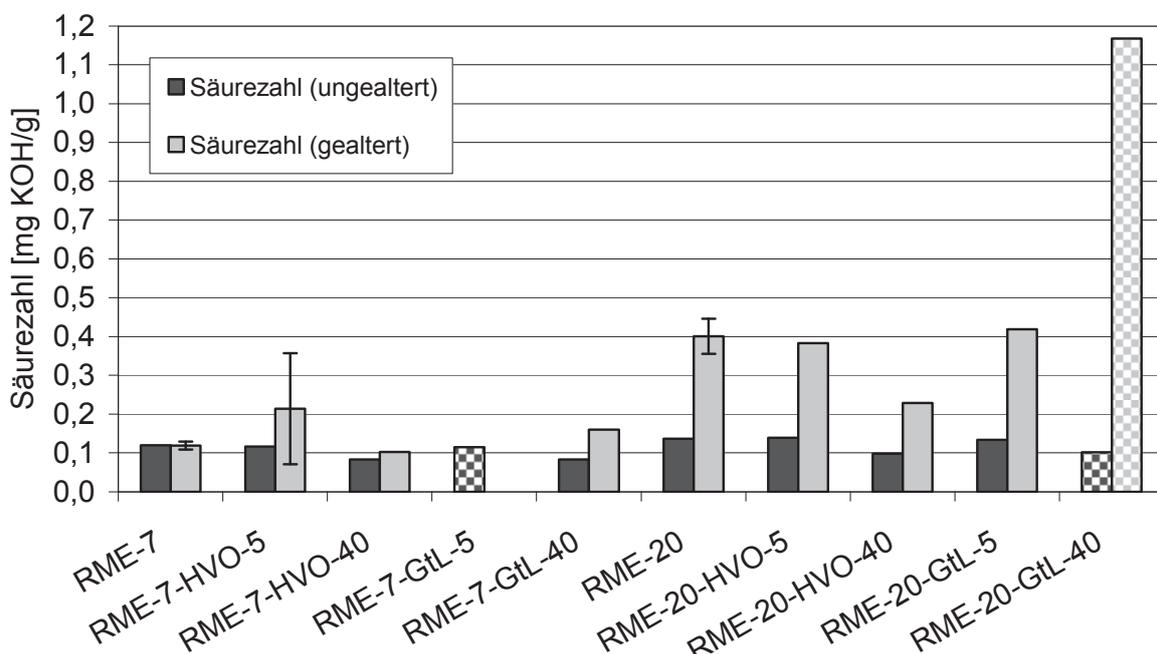


Abbildung 9-6: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätsabhängigkeit

Dieses Ergebnis wird auch durch die geringen Standardabweichungen abgesichert. Die Standardabweichung für den Kraftstoff mit einem Anteil von 5% HVO (RME-7-HVO-5) ist jedoch erhöht. Die Durchführung von Wiederholungen der Alterung diene in diesem Stadium wie bei der vorigen Messreihe der Überprüfung der Validität des

Verfahrens. Durch diese eine deutlich erhöhte Standardabweichung ist die Angabe der anderen Werte der Messreihe, die nicht durch Wiederholungen abgesichert wurden, mit einer erhöhten Ungenauigkeit verbunden. Bei RME-20-GtL-40 kam es zum Ausfall des Pumpsystems im Alterungsprüfstand. Da der Einspritzvorgang in der Variante 1 auch gleichzeitig für die Durchmischung im Reservoir gesorgt hat, kam es durch den Wegfall zu einer deutlichen Überhitzung, so dass dieser extrem hohe Wert resultierte. Es spricht vieles dafür, dass sich dieser Defekt auch schon negativ auf die Wiederholungsmessung von RME-7-HVO-5 ausgewirkt hat. RME-7-GtL-5 konnte daraufhin nicht mehr überprüft werden. Dieser schwere Defekt führte anschließend zu einer kompletten Neukonzeptionierung des Einspritzprüfstands (Variante 2) mit einer wesentlich robusteren Auslegung gegenüber einer permanenten Hochdruckbelastung. Unter Berücksichtigung der validen Analyseergebnisse lässt sich unabhängig vom FAME-Anteil kein statistisch abgesicherter Unterschied der Kraftstoffblends mit HVO und GtL erkennen.

Bei Betrachtung der Oxidationsstabilität (Abbildung 9-7) für RME-7-HVO-5 zeigt sich die schlechte Wiederholpräzision erneut, so dass hier quantitative Aussagen erschwert sind. Für diese Messreihe wurde auch ein Rapsölmethylester verwendet, der eine bereits abgesenkte aber noch ausreichende Oxidationsstabilität aufwies. Das zeigt sich an den Eingangsmesswerten der RME-20 Kraftstoffe, die bereits deutlich unter der Marke von 6 h liegen.

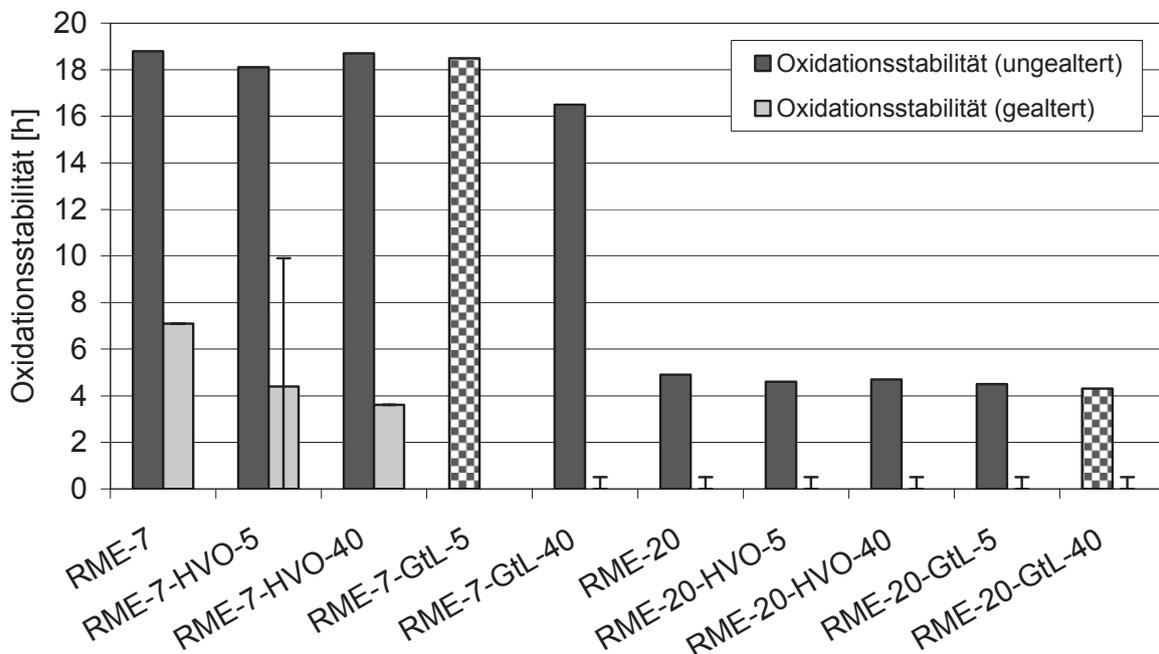


Abbildung 9-7: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätsabhängigkeit

Tendenziell scheinen die Kraftstoffe mit einem Anteil von 7% RME nach der Alterung noch eine Oxidationsstabilität aufzuweisen, während die Kraftstoffe mit einem Anteil von 20% das für das Verfahren gültige Minimum-Limit von einer Stunde generell un-

terschreiten. Auch hierbei muss auf die entsprechenden Probleme innerhalb der Messreihe hingewiesen werden. Aussagen bezüglich des Unterschieds zwischen GtL und HVO können unter diesen Bedingungen bezüglich dieses Parameters nicht getroffen werden.

Bei Betrachtung der kinematischen Viskosität liegen die Werte vor und nach der Alterung deutlich innerhalb der Norm DIN EN 590.

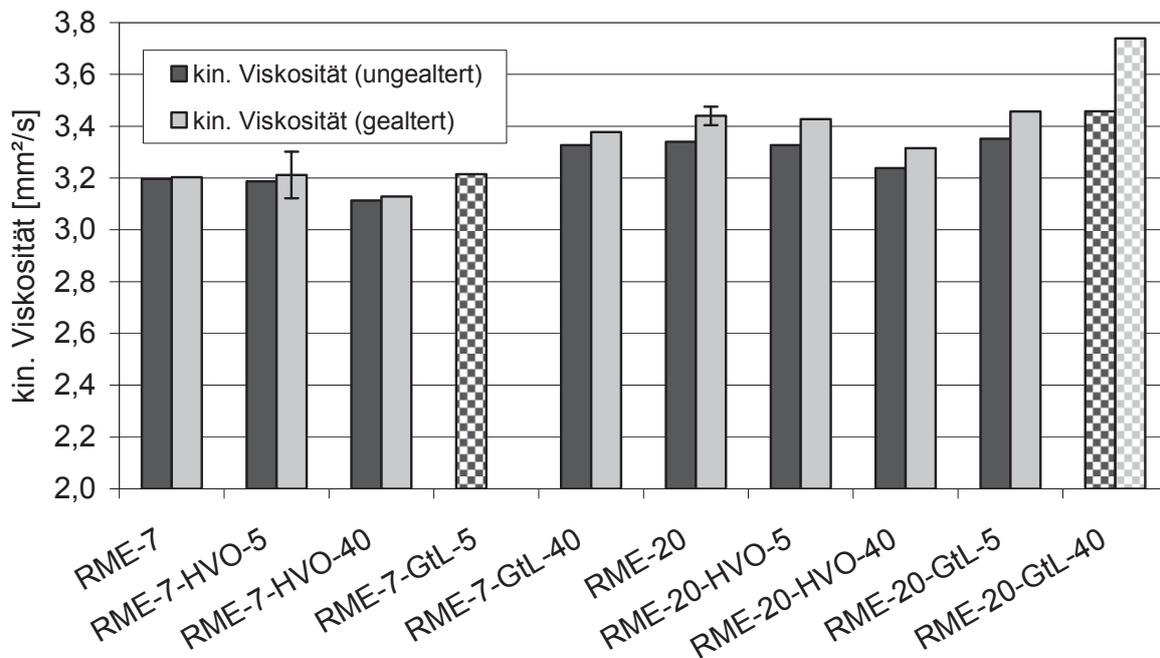


Abbildung 9-8: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätswechsel

Trotz der Probleme innerhalb der Messreihe kann auch hier bei Betrachtung der validen Messergebnisse eine Verstärkung des Alterungseffekts bei einer Erhöhung des RME-Anteils auf 20% beobachtet werden. Aufgrund unterschiedlicher kinematischer Viskositäten der Basiskraftstoffe HVO und GtL ist eine Aussage bezüglich eines direkten Vergleichs der Viskositätsveränderungen nur eingeschränkt möglich. Ein Unterschied scheint aber nicht gegeben.

Abschließend kann aufgrund der Problematik innerhalb dieser Messreihe keine abgesicherte Aussage bezüglich eines Unterschieds hinsichtlich Alterungseffekten zwischen HVO und GtL getroffen werden. Es spricht allerdings vieles dafür, dass dieser unauffällig ist. Bewiesen werden konnte jedoch der Anstieg von Säurezahl und kinematischer Viskosität, sowie die Absenkung der Oxidationsstabilität bei einem Wechsel von RME-7 zu RME-20. Eine mögliche zukünftige Erhöhung des RME-Anteils ist folglich problematisch. Für diesen Fall sollte eine Messreihe folgen, die den Zwischenbereich noch genauer untersucht, eventuell auch hinsichtlich unterschiedlicher Reaktivitäten bei alternativen FAME-Kraftstoffen. Dies konnte jedoch aufgrund der Problematik in der Methodenentwicklung zeitlich nicht mehr durchgeführt werden.

Allerdings deuten auch neuere Überlegungen der EU-Kommission daraufhin, dass dieser Weg in der Zukunft nicht eingeschlagen werden soll. Eher soll der entsprechende Anteil aufgrund der unterstellten Teller/Tank-Problematik noch reduziert werden. Da diese Entwicklung erst in einem späten Stadium des Projekts bekannt wurde, konnte sie auch in die Überlegungen nur bedingt einbezogen werden. Es zeigt sich auch ferner der gesteigerte Einfluss der Alterungsparameter, wenn ein Rapsölmethylester mit bereits abgesenkter Oxidations- bzw. Lagerstabilität verwendet wird. Insgesamt führten die Erfahrungen mit der Prüfstandsvariante 1 zu einer Neukonzeptionierung von Variante 2.

9.1.3 Alterung: Einfluss physikalischer Parameter

Das Verfahren unter Einsatz der Einspritzprüfstandsvariante 2 sollte mit folgender Messreihe einerseits validiert werden, andererseits sollte aber auch der Effekt von Temperatur und aktiver Sauerstoffzuführung getrennt untersucht werden. Dazu wurde einmal ohne Pumpkreislauf und damit ohne aktive Sauerstoffzuführung gealtert (Heiz). Ferner wurde die Alterung auch ohne Heizung, aber mit aktivem Pumpkreislauf durchgeführt (Pump). Abschließend erfolgte eine Kontrolle mit beiden Einflüssen gemäß Standardmethode (H&P). Die Alterungen wurden zur statistischen Absicherung wiederholt. Verwendet wurde ein Dieselkraftstoffblend mit 20% RME und reiner Rapsölmethylester (RME-100).

Bei Betrachtung der Säurezahlen (Abbildung 9-9) wird deutlich, dass allgemein niedrige Standardabweichungen resultieren.

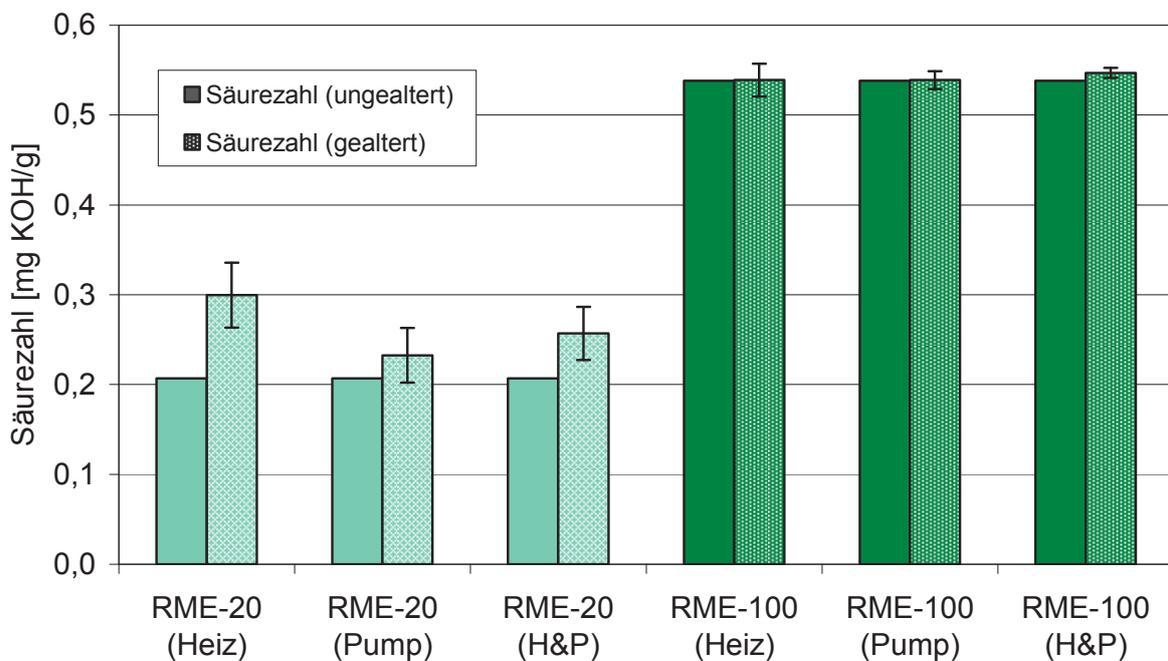


Abbildung 9-9: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

RME zeigt bei allen Modi keine Veränderung der Säurezahl. Auch bei RME-20 kann bei leicht erhöhten Standardabweichungen diesbezüglich kein wesentlicher Effekt beobachtet werden. Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Standardabweichungen. Ein möglicher Anstieg bei RME-20 (Heiz) ist aufgrund der Standardabweichung des Absolutwerts und bei Berücksichtigung der Grenzen des Verfahrens zur Säurezahl-Bestimmung nicht auffällig.

Für eine Erklärung dieses Verhaltens muss auch die Oxidationsstabilität betrachtet werden (Abbildung 9-10).

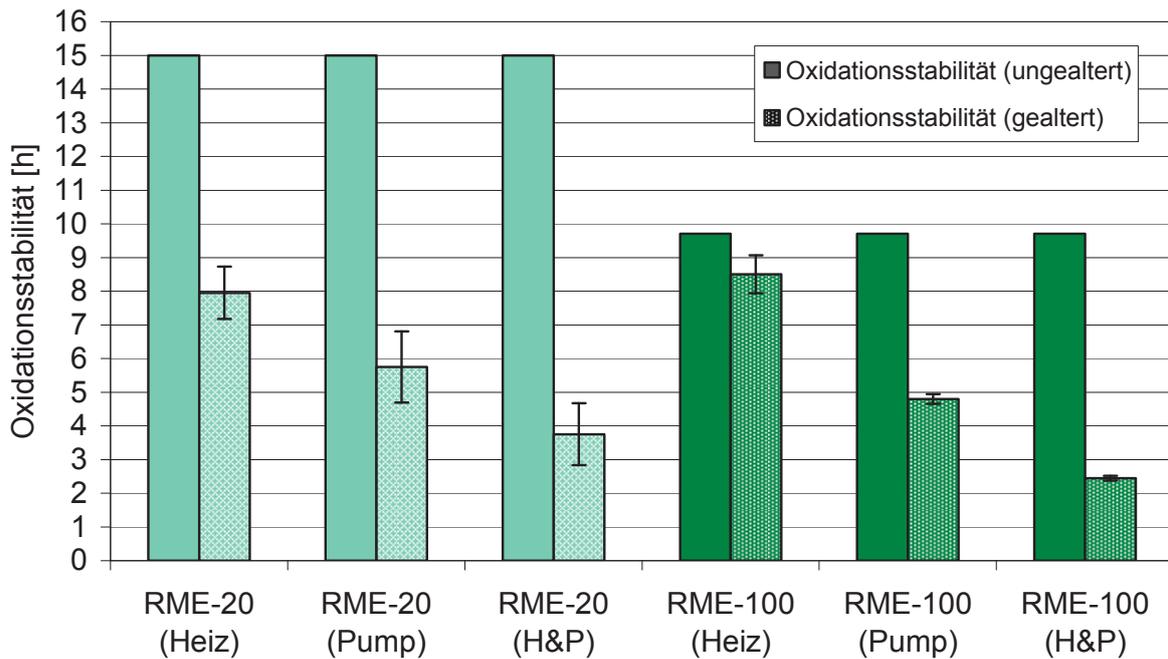


Abbildung 9-10: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

Es wird deutlich, dass ein Einfluss der einzelnen Modi vorliegt. Den geringsten Effekt erzielt das einfache Erhitzen ohne aktive Sauerstoffzufuhr. Dennoch ist der Effekt des Erhitzens auch bei RME-20 deutlich zu erkennen. Für RME-100 ist der Effekt geringer ausgeprägt. Beide Werte liegen nach der Alterung noch oberhalb des kritischen Limits von 6 h für die Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 14214. Der Grenzwert von 20 h gemäß DIN EN 590 wird jedoch generell unterschritten. Die Zufuhr von Sauerstoff ohne aktive Heizung führt noch einmal zu einem deutlich gesteigerten Effekt. Bei beiden Kraftstoffen resultiert hier bereits ein Wert unterhalb des Limits. Die Autoxidation hat folglich den entscheidenden Einfluss und kann durch eine Temperaturerhöhung weiter gesteigert werden.

Deutlich zu erkennen, ist die hohe Ausgangsoxidationsstabilität des für die Messreihe eingesetzten Rapsölmethylesters. Für RME-100 liegt die maximale Konzentration des Oxidationsstabilisators vor. Da für RME-20 dieser Kraftstoff als Basis dient, ver-

ringert sich auch die Konzentration des Stabilisators. Das würde erklären, warum bei RME-20 und RME-100 vergleichbare Werte nach der Alterung (Heiz) vorliegen. Bei der intensiveren Alterung durch die beiden folgenden Modi ist die Auswirkung bezüglich der Oxidationsstabilität wieder tendenziell im Modus (Pump) und deutlich stärker im Modus (H&P). Die statistische Wahrscheinlichkeit der Autoxidation steigt folglich durch Reduzierung der Konzentration des Oxidationsstabilisators, bei zunehmenden Anteilen von reaktiven Kraftstoffkomponenten wie RME und mit der Erhöhung von Sauerstoffzufuhr und Temperatur. Da für die betrachteten Kraftstoffe immer noch eine ausreichende Oxidationsstabilität vorhanden ist, ist der Oxidationsstabilisator auch immer noch wirksam. Eine Erhöhung der Säurezahl über diesen Mechanismus ist folglich nicht möglich.

Bei Betrachtung der kinematischen Viskosität sollte folglich kein wesentlicher Effekt zu beobachten sein. Dies bestätigen auch die Werte in (Abbildung 9-11).

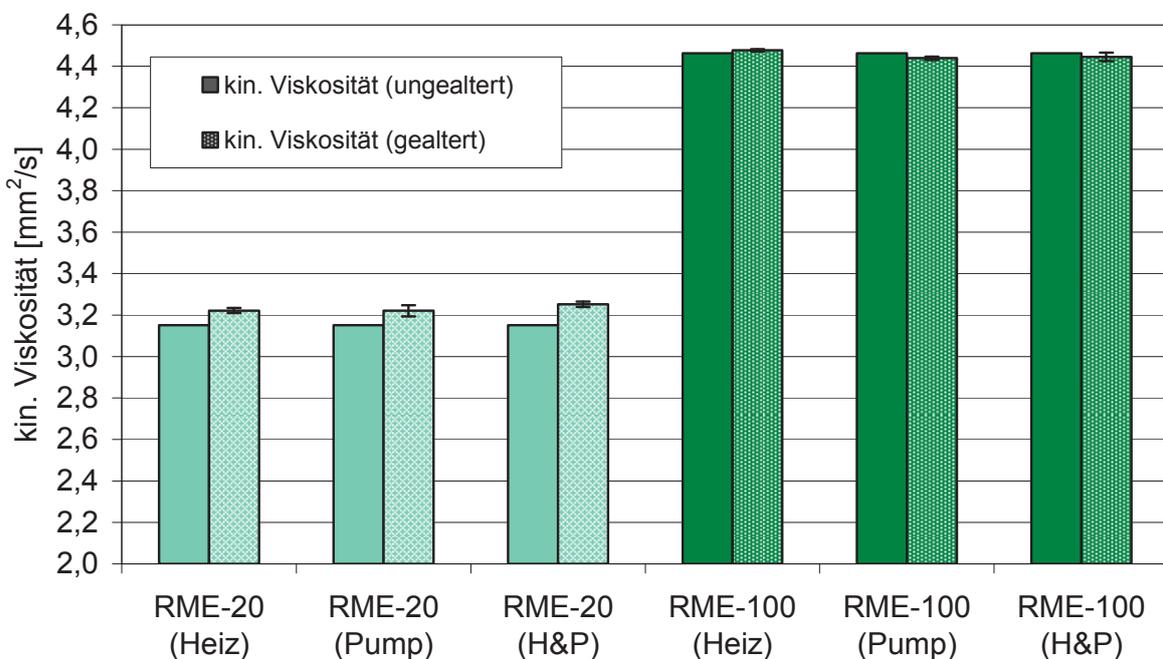


Abbildung 9-11: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

Auch hier zeigt sich bei geringen Standardabweichungen, dass keine wesentlichen Änderungen durch die Alterung innerhalb der Grenzen des Verfahrens resultieren. Beobachtete tendenzielle Erhöhungen des jeweiligen Parameters sind insoweit nachvollziehbar, da mit abnehmender Konzentration des Stabilisators auch rein statistisch Konkurrenzreaktionen zur Bildung von Alterungsprodukten wahrscheinlich werden. Ein Nachweis hierfür konnte jedoch aufgrund mangelnder statistischer Signifikanz nicht erbracht werden.

Mit dieser Messreihe konnte folglich der Einfluss der Parameter Temperatur und Sauerstoffzufuhr auf die Alterung näher untersucht werden. Ferner zeigt sich, wie wichtig eine ausreichende Stabilisatorkonzentration und eine damit verbundene Lagerstabilität bei Kraftstoffen ist, wenn eine Anfälligkeit für die Effekte der Alterung vermieden werden soll. Die Variante 2 des Einspritzprüfstands zeigt durchgängig sehr gute Standardabweichungen, so dass ein langfristiger Einsatz des Verfahrens weitestgehend gewährleistet werden kann.

9.1.4 Alterung: Multikomponentenblends im Vergleich

Aufgrund der Erfahrungen aus den vorangegangenen Messreihen sollte das Verfahren abschließend mit der Variante 2 auf ausgewählte Multikomponentenblends angewandt werden. Überprüft wurde der Multikomponentenblend REG50 (vgl. Tabelle 10-1). Als Vergleichskraftstoff diente HVO-26-RME-7, ein ternäres Gemisch mit Dieselkraftstoff, das als Basis für REG50 gesehen werden kann. Weitere Vergleichskraftstoffe bzw. Referenzkraftstoffe waren HVO, DK, RME-20 und RME-100, die hier erneut angegeben sind.

Bei Betrachtung der Säurezahlen (Abbildung 9-12) ist zu erkennen, dass es generell innerhalb der Standardabweichungen zu keiner signifikanten Erhöhung des Messwerts nach der Alterung kommt.

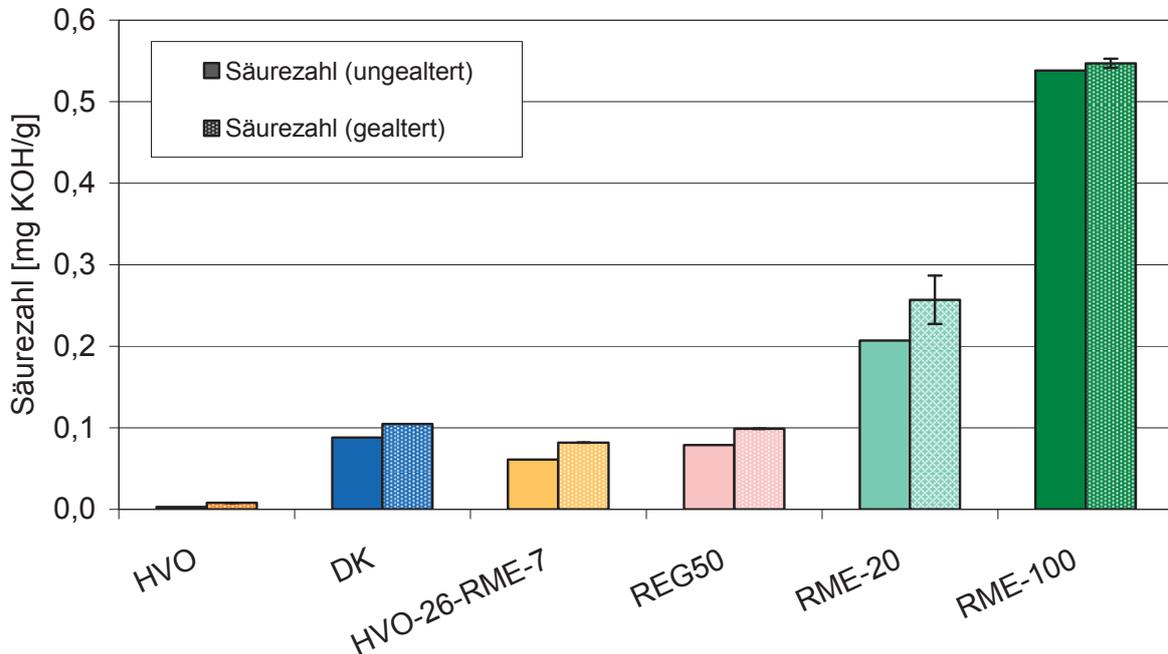


Abbildung 9-12: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich

Die Werte liegen ausgenommen RME-100 allgemein auf einem niedrigen Niveau. Dies stützt die Ergebnisse aus den vorangegangenen Messreihen bezüglich eines unproblematischen Alterungsverhaltens mit einem RME-Anteil von 7%. Auch der

Einsatz von 1-Octanol (3%) und TBC (2%) wirkt sich offenbar nicht negativ auf die Alterung von REG50 aus.

Bei Betrachtung der Oxidationsstabilität (Abbildung 9-13) zeigt sich, dass trotz hoher Ausgangswerte für die Oxidationszahl der beiden ausgewählten Kraftstoffe stark abgesenkte Werte nach der Alterung resultieren.

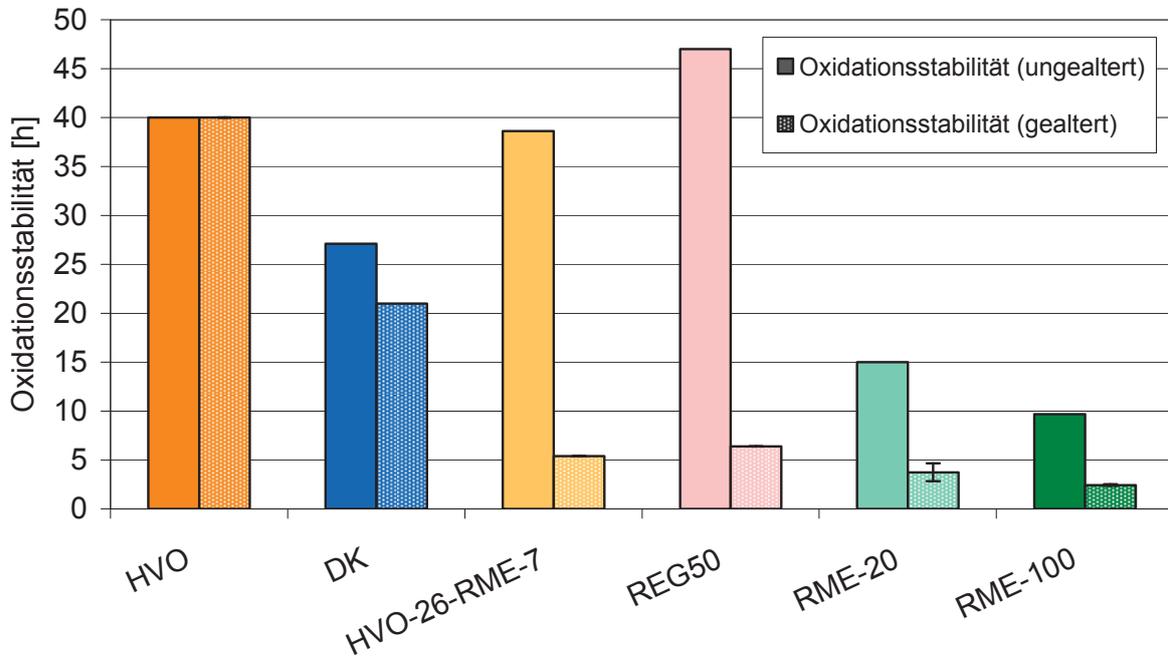


Abbildung 9-13: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich

Bei REG50 wird jedoch im Gegensatz zu HVO-26-RME-7 sogar der Grenzwert für die Oxidationsstabilität von 6 h für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 nicht unterschritten. Allerdings weisen alle Kraftstoffe noch eine Oxidationsstabilität durch Messwerte über dem Grenzwert von 0,5 h nach der Alterung auf. Sie wären daher nach der Alterung noch oxidationsstabil, aber nicht mehr lagerstabil. Bei REG50 liegt ein höherer Ausgangswert vor als bei reinem HVO, welches eigentlich als Maximalwert definiert werden kann. Selbst bei Berücksichtigung der Standardabweichungen ist diese Erhöhung auffällig. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass TBC und besonders 1-Octanol nicht nur durch Polaritätssteigerung den Ausfall von Alterungsprodukten verhindern, sondern auch aktiv die Alterungsprozesse positiv beeinflussen. Dies würde eine Steigerung der Oxidationsstabilität erklären. Dies ist Gegenstand laufender Untersuchungen. Bei eindeutiger Bestätigung dieses Verhaltens sollte die Attraktivität entsprechender Beimischungskomponenten noch einmal deutlich steigen.

Wie schon in der vorangegangenen Messreihe beschrieben, sind bei den entsprechenden Daten für Säurezahl und Oxidationsstabilität auch keine wesentlichen Aus-

wirkungen auf die kinematische Viskosität zu erwarten. Bei Betrachtung der ermittelten Werte (Abbildung 9-14) wird diese Einschätzung bestätigt.

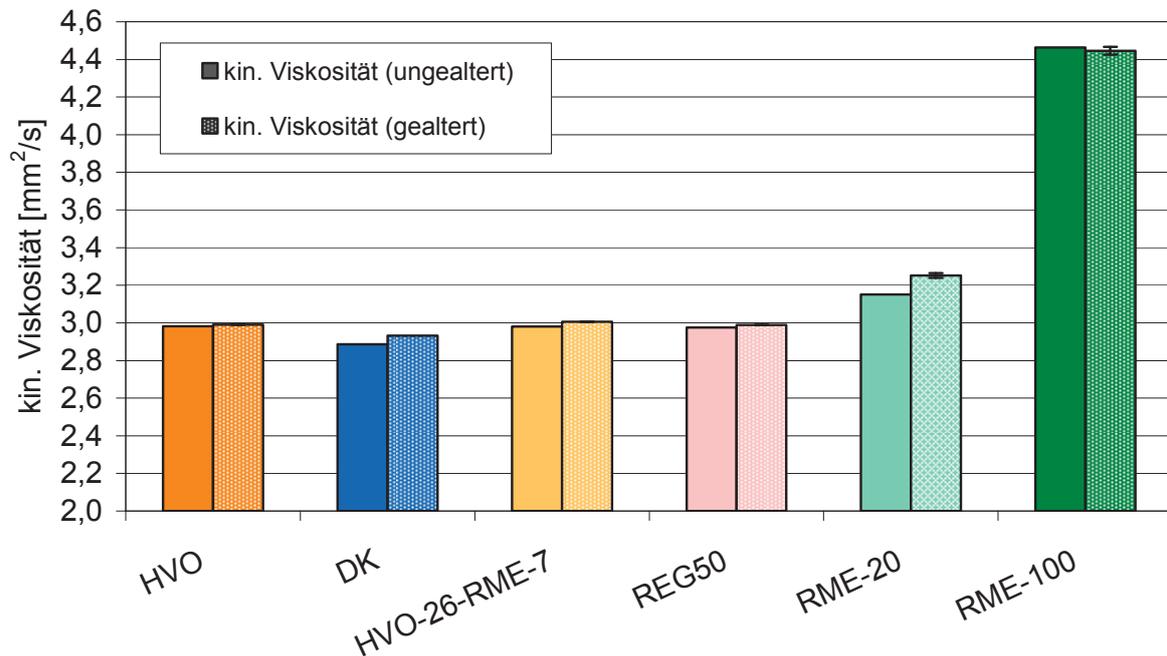


Abbildung 9-14: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich

Mögliche tendenzielle Erhöhungen liegen bei den ausgewählten Kraftstoffen innerhalb der Standardabweichung des Verfahrens und sind damit unauffällig. Längere Reparatur bedingte Ausfallzeiten zeigen, dass trotz der guten Ergebnisse auch die zweite Apparatur noch Optimierungsbedarf bezüglich der Robustheit aufweist.

9.1.5 Zusammenfassung: Alterung am Einspritzprüfstand

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Einsatzfähigkeit des neuentwickelten Verfahrens zur Überprüfung von Alterungseinflüssen auf Kraftstoffe nachgewiesen werden konnte. Mit den drei ausgewählten Parametern Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität wurden aussagekräftige Größen gewählt, die über entscheidende Stadien der Alterung Auskunft geben. Als mögliche Optimierung könnte zusätzlich der filterbare Anteil von Komponenten gewogen werden. Es ist nämlich damit zu rechnen, dass bei Unterschreitungen der Oxidationsstabilität neben einem signifikanten Anstieg der kinematischen Viskosität auch Ausfallprodukte auftreten können. Nimmt der Grad der Alterung zu, könnte aufgrund der starken Sedi- mentbildung die kinematische Viskosität einen konstanten Wert erreichen bzw. sogar sinken. In diesem Stadium wäre dann nur eine Kombination dieser beiden Parameter aussagekräftig. Da dieser Fall innerhalb der Messreihen nicht auftrat, gab es keinen Handlungsbedarf. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch diese Optimierung berücksichtigt werden. Lediglich die hohen Kosten für diese komplexe Analyseme-

thode sprechen trotz eines hohen Automatisierungsgrades noch gegen einen Routineeinsatz. Des Weiteren besteht auch nach der Entwicklung der zweiten Variante des Einspritzprüfstands Bedarf zur weiteren Optimierung der Robustheit der Apparatur.

Der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 wies ungealtert eine Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 590 auf und erfüllte nach der Alterung sogar noch den Grenzwert gemäß DIN EN 14214.

9.2 Lagerstabilität-Lichtbox

Im Gegensatz zur vorgestellten Alterungsapparatur, die sich auf den Autoxidationsprozess bezieht, sind auch alternative Verfahren bekannt, mit denen Aussagen bezüglich der Lagerstabilität getroffen werden. Eine Variante ist die Alterung in der Lichtbox. Diese Methode wird gemäß DIN 51 471 durchgeführt. Ohne Heizen und aktive Sauerstoffzufuhr wird hier lediglich UV-Licht als Alterungsfaktor eingesetzt. Da auch hier keine eigenen Grundlagen zur Verfügung standen, erfolgte in mehreren Messreihen von Reinkraftstoffen zu Multikomponentenblends eine entsprechende Untersuchung der Methodik.

9.2.1 Ergebnisse: Lagerstabilität-Lichtbox

Aus den Erkenntnissen der Alterungen über Autoxidation ist eine Annäherung an eine Gauß-Verteilung bezüglich der Bildung von Präzipitaten bei ansteigenden Anteilen von gealtertem RME bekannt. Ein deutlicher Anstieg ergibt sich ab 10% aufgrund zunehmender Alterungsbestandteile. Ein Maximum wird im Bereich von 20% erreicht, da hier die Kombination aus einer hohen Konzentration von Alterungsbestandteilen und einer immer noch deutlich unpolaren Matrix vorliegt. Mit höheren Anteilen steigt die Polarität und es resultiert ein Absinken der Präzipitatbildung. Reiner gealterter Rapsölmethylester zeigt zum Beispiel keine durch Ausfallprodukte bedingte Trübung. Für einen Vergleich dieses Verlaufs bezüglich des Einflusses von UV-Strahlung wurde eine entsprechende Messreihe durchgeführt (Abbildung 9-15).

Obwohl es sich bei der Lagerstabilität um eine wichtige Einflussgröße handelt, ist sie aufgrund einer notwendigen komplexen Definition nicht Gegenstand von DIN EN 590 oder DIN EN 14214. Lediglich die Oxidationsstabilität wird hinsichtlich einer möglichen Aussage interpretiert. Da folglich keine Grenzwerte bezüglich dieses Verfahrens vorlagen, wurden von der ASG Richtwerte definiert. Demnach liegen besonders gute Ergebnisse vor bis zu einem Maximum-Limit von 20 mg/kg vor. Mit einem weiteren Maximum-Limit bis 50 mg/kg resultieren noch akzeptable Ergebnisse. Höhere Werte bedeuten nicht ausreichende Werte für die Lagerstabilität. Aufgeführt sind der filterbare Rückstand (Sludge), der nicht filterbare Rückstand (Gum) und der Summenwert (Lagerstabilität-Lichtbox).

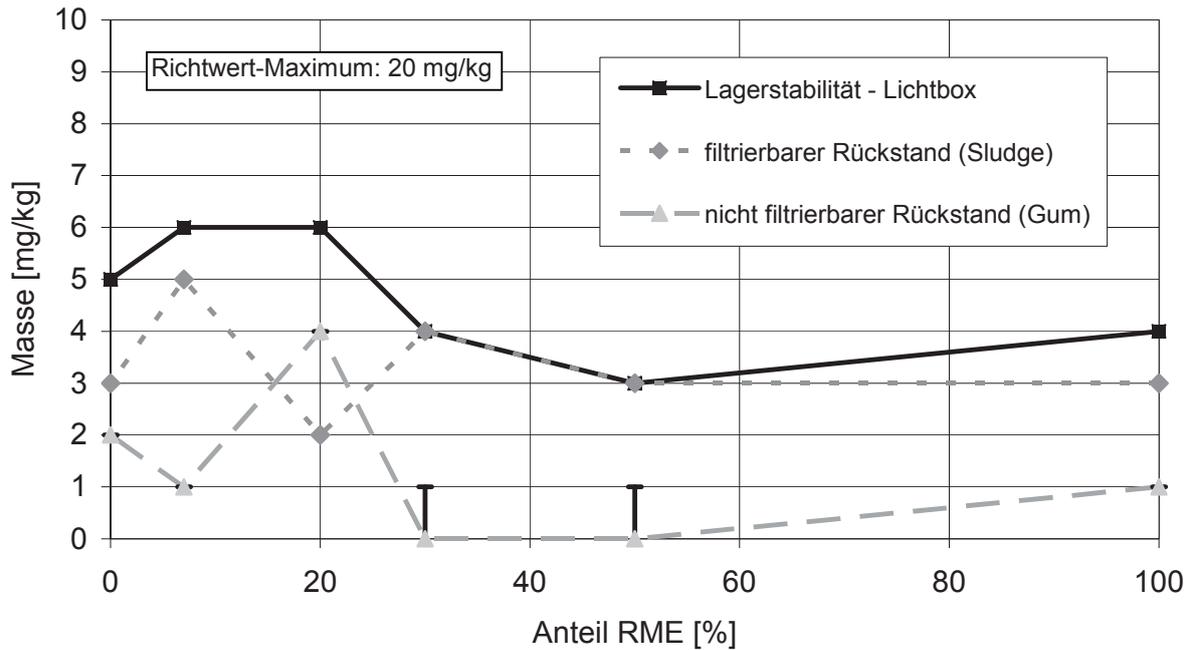


Abbildung 9-15: Lagerstabilität-Lichtbox bei binären Gemischen aus DK und RME unter zusätzlicher Angabe des filterbaren und nicht filterbaren Rückstands (Sludge & Gum)

Es ist zu erkennen, dass alle Werte noch einmal deutlich unterhalb des 1. Maximum-Limits liegen. Eine mögliche tendenzielle Ähnlichkeit zum beschriebenen Verlauf bei der Autoxidation kann aufgrund der niedrigen Werte innerhalb der Grenzen des Verfahrens nicht gesehen werden. Da gerade die Autoxidation diesbezüglich besonders aussagekräftig ist, kann schon hier davon ausgegangen werden, dass ein deutlich geringerer Einfluss von UV-Strahlung auf die Alterung existiert.

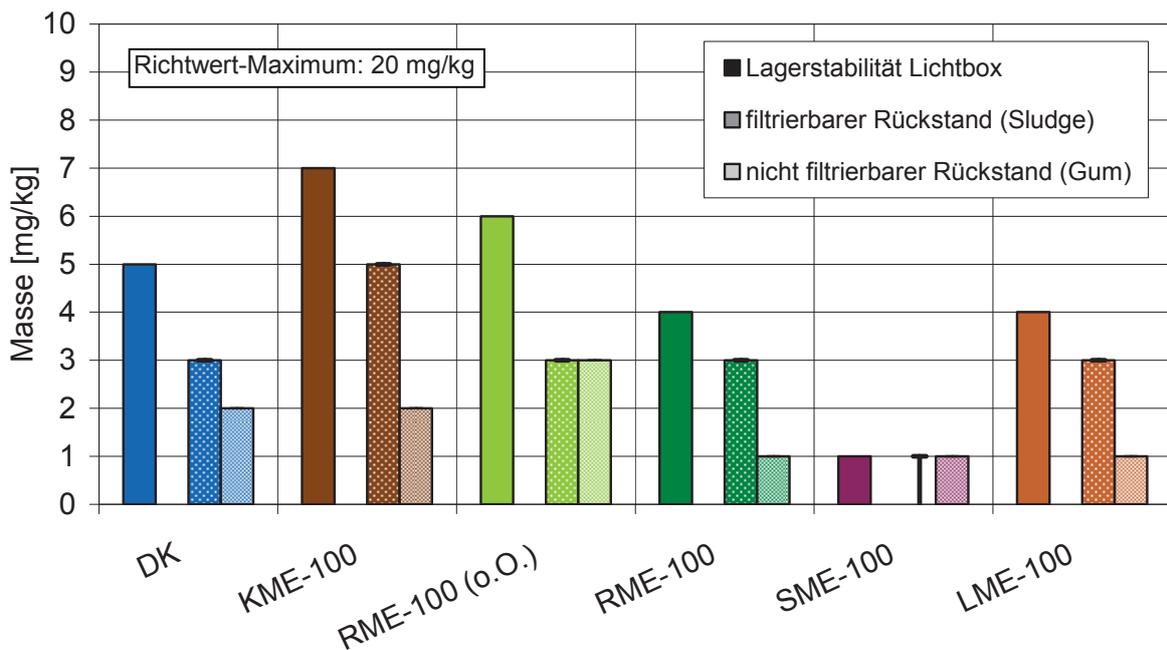


Abbildung 9-16: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen im Vergleich zu DK unter zusätzlicher Angabe des filterbaren und nicht filterbaren Rückstands (Sludge & Gum)

Um diese Aussage abzusichern, wurden auch diverse unterschiedliche Reinkraftstoffe untersucht (DK, KME, RME, SME, LME, RME ohne Oxidationsstabilisator) (Abbildung 9-16). Auch hier resultieren Werte deutlich unterhalb des 1. Maximum-Limits. Da jedoch, wie beschrieben, gerade bei reinen FAME-Kraftstoffen Alterungsprodukte gelöst sind und nicht sofort ausfallen, wäre dieses Verfahren hinsichtlich eines Nachweises von Alterungseinflüssen auch problematisch für diesen Beimischungsbereich. Daher wurde die Messreihe durch aussagekräftige Beimischungsanteile (7%, 20%) erweitert. Für den Summenparameter „Lagerstabilität-Lichtbox“ ergeben sich generell Werte unterhalb des 1. Maximum-Limits (Abbildung 9-17).

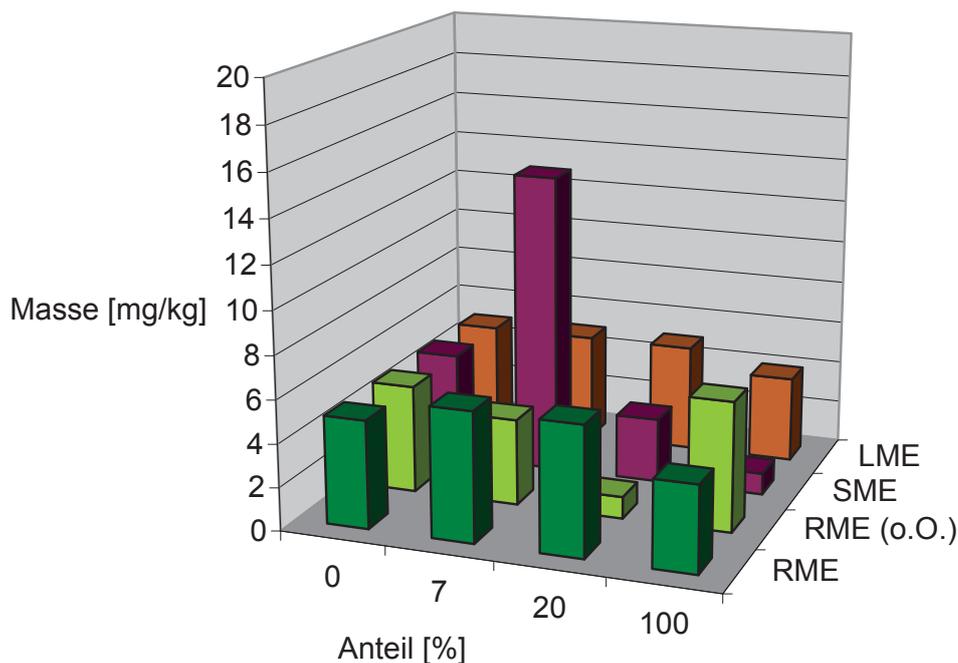


Abbildung 9-17: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

Selbst der eine relativ hohe Wert für SME-7 liegt noch deutlich im optimalen Bereich und ist damit auch nicht auffällig. Besonders interessant ist, dass auch die Messreihe ohne Oxidationsstabilisatoren keine negativen Auswirkungen zeigt. Bei einem Mechanismus, der nicht auf Radikalbildung beruht, wären die Stabilisatoren auch unwirksam gewesen. Mit UV-Strahlung wäre ein solcher Mechanismus realistisch gewesen. Es wird aber deutlich, dass zumindest bei der gewählten Methode ein alternativer Alterungsprozess nicht vorliegt. Auch eine durch UV-Licht induzierte Radikalbildung kann bei dieser Ergebnislage ausgeschlossen werden.

Aus Gründen der Vollständigkeit sind hier auch die einzelnen Ergebnisse für den filterbaren Rückstand (Sludge) (Abbildung 9-18), und den nicht filterbaren Rückstand (Gum) (Abbildung 9-19) angegeben. Unterscheidungen sind aber aufgrund der geringen Absolutwerte nicht möglich.

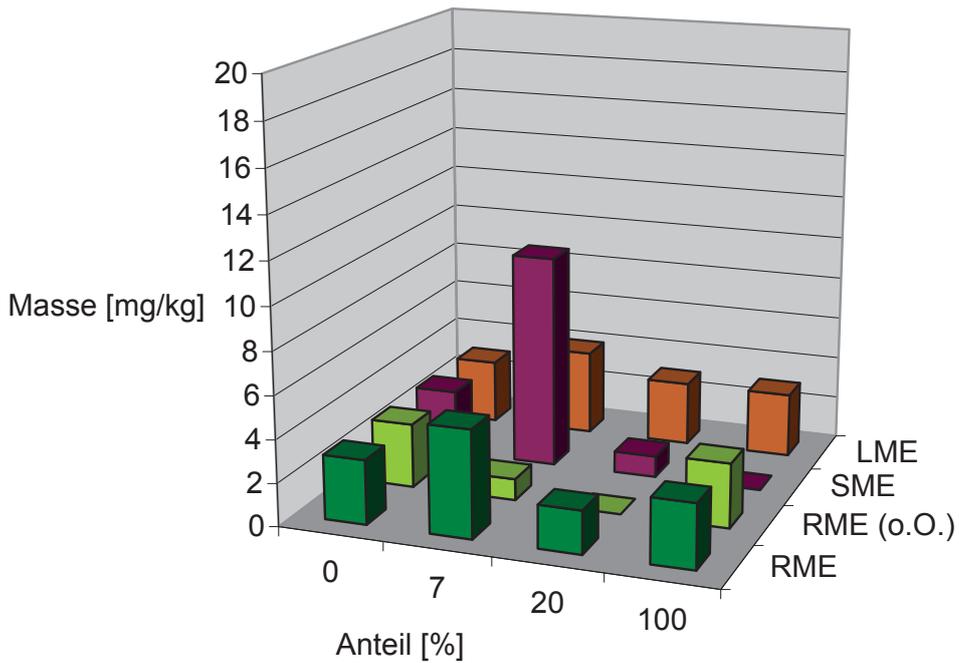


Abbildung 9-18: Lagerstabilität-Lichtbox: Filtrierbarer Rückstand (Sludge) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

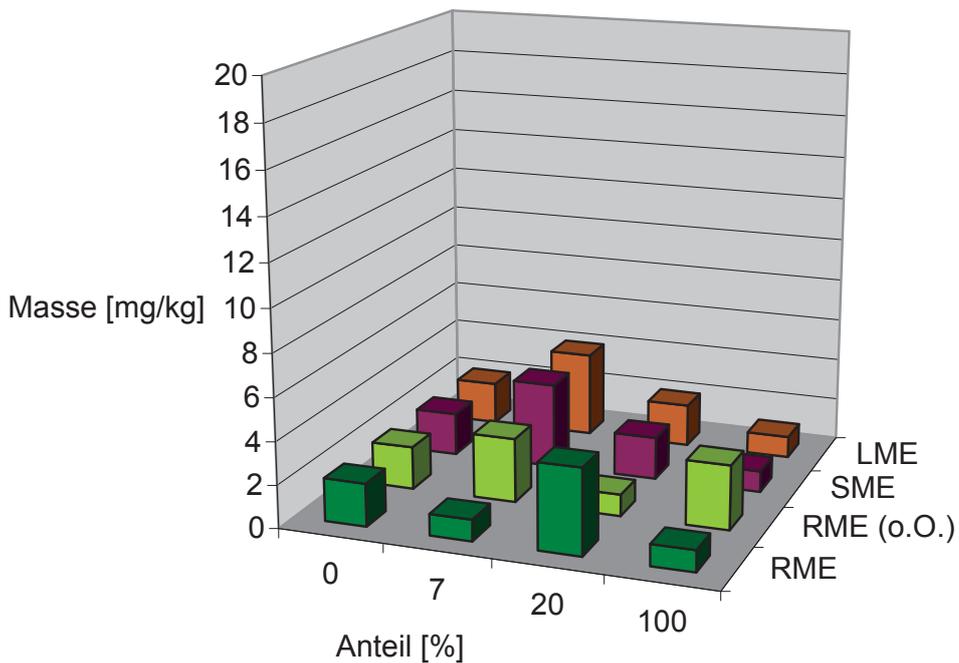


Abbildung 9-19: Lagerstabilität-Lichtbox: Nicht filtrierbarer Rückstand (Gum) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

Zur Kontrolle sollten in einer letzten Messreihe die bereits beschriebenen Multikomponentenblends getestet werden. Entsprechende Bezugskraftstoffe wurden zu Vergleichszwecken erneut in die Betrachtung aufgenommen (Abbildung 9-20).

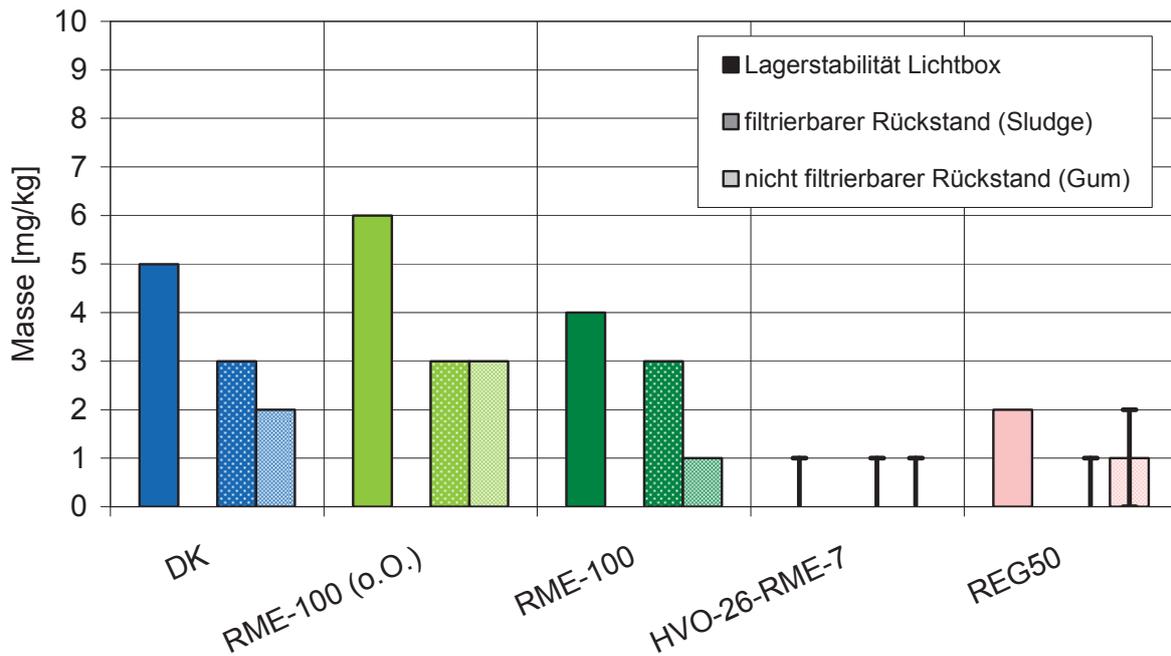


Abbildung 9-20: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen im Vergleich zu DK unter zusätzlicher Angabe des filterbaren und nicht filterbaren Rückstands (Sludge & Gum)

Werte für den Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 waren bereits nicht mehr nachweisbar. Bei REG50 liegt ein ähnlich niedriges Wertenniveau vor. Auf diese Weise konnte bewiesen werden, dass auch die Komponenten 1-Octanol und TBC keine Anfälligkeit gegenüber einer UV-Strahlung zeigen, wie sie unter den Bedingungen des Verfahrens definiert ist.

9.2.2 Zusammenfassung: Lagerstabilität (UV)

Allgemein zeigt sich, dass betrachtete Reinkraftstoffe und Blends nicht bzw. nicht nachweisbar anfällig für die Einflüsse von UV-Strahlung gemäß DIN 51 471 sind. Weil das Verfahren auf der Wägung von Präzipitaten beruht, liegt hier auch eine erhöhte Fehleranfälligkeit, da entsprechende Alterungsprodukte abhängig von der Polarität der Kraftstoffmatrix auch in Lösung vorliegen und das Verbrennungsverhalten negativ beeinflussen können. Es zeigt sich, dass die Lagerstabilität eher über Verfahren definiert werden sollte, die die Alterung durch Autoxidation berücksichtigen. Eine Lagerung der hier betrachteten Substanzen kann daher bei vergleichbarem Lichteinfluss erfolgen, idealerweise aber unter Schutzgas und bei Temperaturen knapp über dem Gefrierpunkt der Kraftstoffe. Eine allgemeine nicht vorhandene relevante Anfälligkeit gegenüber UV-Strahlung kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Abhängig von der Wellenlänge und der Strahlungsintensität können durchaus Einflüsse beobachtet werden (Munack et al., 2009). Es stellt sich dann jedoch die Frage, ob mit einer derartigen Methode noch ein für das Kraftstoffdesign notwendiger Realitätsbezug gegeben ist.

9.3 Kältefestigkeit

Bei der Kältefestigkeit handelt es sich um eine weitere entscheidende Größe für Kraftstoffe. Genormte messbare Parameter sind einerseits der Cloudpoint (Trübungspunkt) nach DIN EN 23015 und der CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point – Filtrierbarkeitsgrenze) nach DIN EN 116. Bei einem bestimmten Absenken der Temperatur wird ein Limit erreicht, bei dem n-Paraffin-Kristalle gebildet werden. Diese verursachen bereits eine Trübung, sind aber noch klein genug, um entsprechende Prüffilter nicht zu verstopfen. Es wird dann vom Cloudpoint gesprochen. Ist die Temperatur erreicht, bei der ein Prüffilter durch Kristallwachstum verstopft, so ist der CFPP-Wert erreicht. Gemäß Dieselkraftstoff- und FAME-Norm (DIN EN 590 und DIN EN 14214) sind auf die Jahreszeit bezogene Grenzwerte für den europäischen Raum nur im Bereich des CFPP-Werts angegeben. Der Cloudpoint findet sich nur in der Referenzdieselmotornorm (Anhang B).

Die Kältefestigkeit ist folglich die entscheidende Größe für den Tieftemperatur-Einsatz von Kraftstoffen und damit wesentlich für die praktische Anwendbarkeit eines experimentellen Kraftstoffs. Neben der eigentlichen Kältefestigkeit sollte auch innerhalb dieser Messreihe die Wirksamkeit von Fließverbesserern bei mehrfachem Kältewechsel überprüft werden.

9.3.1 Kältefestigkeit: Fließverbesserer bei mehrfachem Kältewechsel

Es sollte mit dieser Messreihe geklärt werden, ob ausgewählte Fließverbesserer auch bei mehrfachem Kältewechsel ihre Eigenschaften behalten. Dazu wurde eine Messreihe mit FAME-Reinkraftstoffen (RME-100 und SME-100) und RME-Blends (RME-30, RME-20 und RME-7) durchgeführt. Um auch die Auswirkung der Abwesenheit von Fließverbesserern zu untersuchen, wurde auch RME ohne Fließverbesserer überprüft [RME-100 (o.F.)]. Fließverbesserer werden als Additiv eingesetzt (1000-2000 ppm) um die Kältefestigkeit zu erhöhen. Verwendet wurden für FAME-Kraftstoffe der Fließverbesserer „CH6830 (Chimec)“ mit einer Zugabe von 1500 mg/kg und für Blends „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“ mit einer Zugabe von 1000 mg/kg. Gemessen wurden der CFPP-Wert und der Cloudpoint vor und nach dem Kältewechsel. Der CFPP-Wert wurde dabei in Wiederholung gemessen. Das Kälteprogramm ist so ausgelegt, dass die auf +5 °C temperierten Kraftstoffproben zuerst auf -3 °C (über 8 Stunden) und abschließend auf -13 °C (über 14 Stunden) heruntergekühlt werden. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wird diese für zwei Stunden gehalten (gemäß AGQM-002).

Bei Betrachtung der Ergebnisse (Abbildung 9-21) zeigt sich für die RME-Blends weder beim Cloudpoint noch beim CFPP-Wert ein abweichendes Verhalten durch den Kältewechsel.

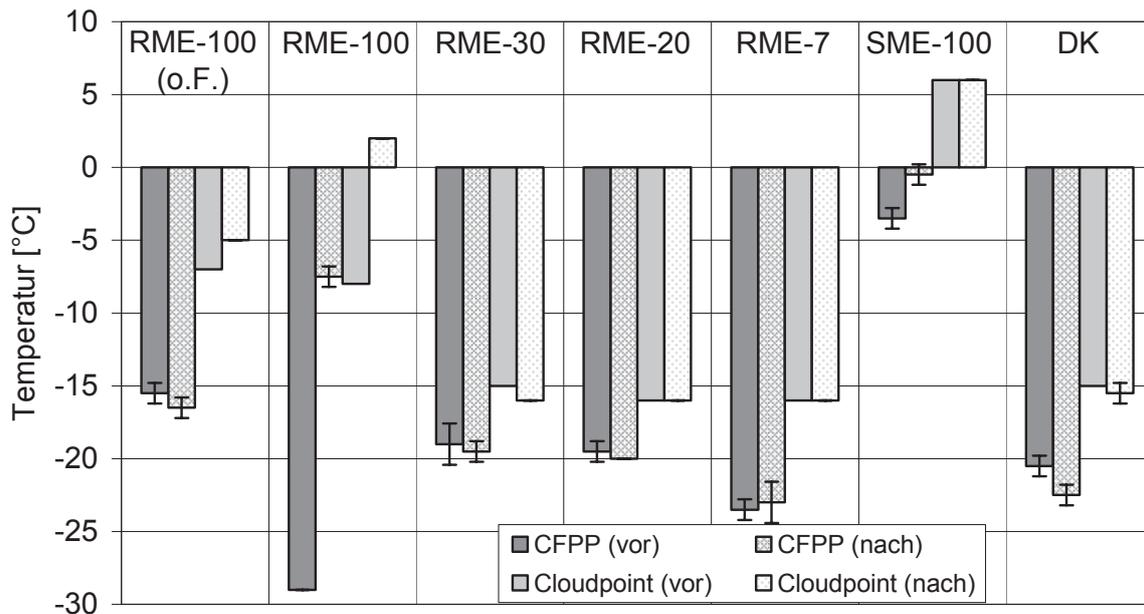


Abbildung 9-21: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit DK unter Abgabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints (Trübungspunkt); Fließverbesserer B100: CH6830 (Chimec) 1500 mg-Zugabe; Blends: ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+) 1000 mg (fix); o.F.: ohne Einsatz von Fließverbesserern

Es resultieren für die betrachteten Kraftstoffblends und DK allgemein Werte im Bereich des Winterkriteriums für den CFPP-Wert gemäß DIN EN 590 und DIN EN 14214 von -20 °C. Die Unterschiede liegen innerhalb der Standardabweichungen des Verfahrens. Für RME-7 können noch leichte Verbesserungen angegeben werden. Der entsprechende Stabilisator zeigt also kein negatives Verhalten. Ein komplett anderes Bild liefert jedoch die Betrachtung der FAME-Kraftstoffe. RME-100 zeigt nach Kältewechsel trotz eines besonders niedrigen Ausgangswerts einen hohen Verlust an Kältestabilität. Für den Winterzeitraum wären derartige Kraftstoffe nicht mehr geeignet. Der Cloudpoint wechselt sogar in den positiven Temperaturbereich. Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich, wenn auch aufgrund anderer Ausgangswerte deutlich abweichend, bei SME-100. Das Weglassen des Fließverbesserers bei RME-100 (o.F.) sorgt zwar für einen geringen Ausgangswert, dafür zeigt sich aber ein insgesamt besseres Verhalten nach dem Kältewechsel. Ein unverändertes Verhalten dieses Kraftstoffs nach dem Kältewechsel bestätigt wie bei DK zusätzlich als Kontrolle die Validität des Verfahrens. Aufgrund dieser Ergebnisse muss von einer Verwendung des Fließverbesserers „CH6830-Chimec“ dringend abgeraten werden.

Da zum Zeitpunkt der Tests für FAME-Kraftstoffe und entsprechende Blends nur jeweils ein Fließverbesserer zur Verfügung stand, kann keine allgemeine Aussage über die Wirksamkeit nach einem Kältewechsel getroffen werden. Die Ergebnisse sind jedoch aussagekräftig und sollten zu einer Routine-Überprüfung entsprechend diesem Verfahren führen.

Um auch mögliche allgemeine negative Einflüsse bei mehrfachen Kältewechsels ausschließen zu können und die Qualität der Verbesserung der Kältefestigkeit bei Verwendung eines geeigneten Fließverbesserers zu bestimmen, wurden für die entsprechenden Blends auch noch einmal die Untersuchungen ohne Fließverbesserer durchgeführt (Abbildung 9-22). Zu Vergleichszwecken werden entsprechende Kraftstoffe erneut aufgeführt.

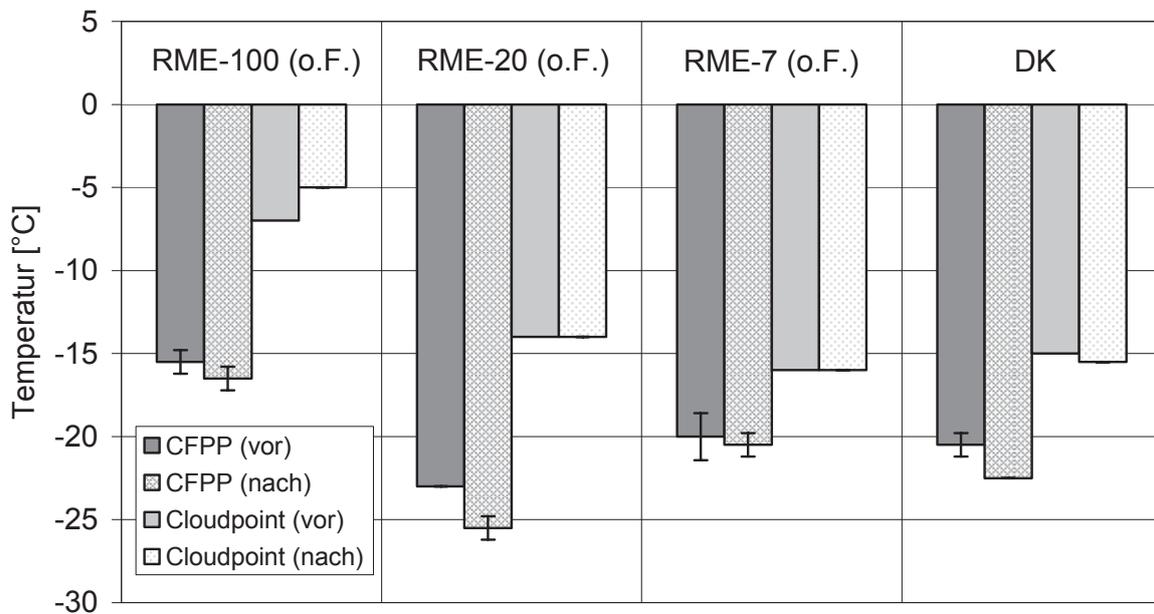


Abbildung 9-22: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit DK unter Abgabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints (Trübungspunkt); ohne Einsatz von Fließverbesserern

Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abbildung 9-21 zeigt sich für die Blends keine wesentliche Verbesserung bei dem Einsatz des Fließverbesserers „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“. Es muss daher deutlich gemacht werden, dass innerhalb der Grenzen des Verfahrens zwar kein negativer Effekt bei dem verwendeten Fließverbesserer vorliegt, allerdings auch kein deutlich positiver Einfluss resultiert.

Die Anwendbarkeit der geprüften Fließverbesserer ist folglich allgemein in Frage zu stellen. Jeder Fließverbesserer sollte daher auf Wirksamkeit hin untersucht werden.

9.3.2 Kältefestigkeit: CFPP-Wert-Beeinflussung

In einem zweiten Bereich sollten spezielle Fragestellungen zur Beeinflussung der Kältefestigkeit im Vordergrund stehen. Wie bereits in (Abbildung 5-5) beschrieben, nimmt wie auch bei den n-Alkanen die Schmelztemperatur der 1-Alkohole deutlich mit zunehmender Kettenlänge zu. Gegenstand der Untersuchungen war daher die Überprüfung, ob gerade die niedrigsiedenden 1-Alkohole mit ihren besonders niedrigen Schmelzpunkten als Beimischungskomponente die Kältestabilität des Blends noch erhöhen können. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen 1-Alkoholen wurde

auch noch das verzweigte Isomer des 1-Pentanol (Isoamylalkohol) mit einem Schmelzpunkt von -117 °C in die Überprüfung aufgenommen. Isoamylalkohol ist ein besonders interessanter Alkohol, da er als Abfallprodukt der alkoholischen Gärung anfällt und ein großes Potenzial als Lösungsvermittler aufweist (Munack et al., 2012). Dabei ist er aber auch aufgrund diverser physikalischer Parameter wie Flammpunkt und Cetanzahl problematisch für einen Einsatz in Blends. Untersuchungen zu den Einsatzmöglichkeiten von C_5 -Fettalkoholen in Dieselkraftstoffblends sind Gegenstand der aktuellen Forschung am Thünen-Institut für Agrartechnologie und an der Hochschule Coburg. Ferner soll aber auch mit 1-Nonanol (Schmelzpunkt: -7 °C) untersucht werden, ob genau der gegenteilige Effekt erzielt wird, und die Kältestabilität eines solchen Blends reduziert wird.

Hinzukommt, dass aufgrund des kleinen unpolaren Teils bei Fettalkoholmolekülen sich im Gegensatz zu FAME-Molekülen der polare Teil verstärkt auswirken sollte. Dies könnte sowohl positive wie auch negative Einflüsse zur Folge haben. Einerseits sollte so die Kraftstoffmatrix für resultierende Verbesserungen des CFPP-Wertes ausreichend in ihrer Ordnung gestört sein, andererseits könnten aber auch gerade die höheren 1-Alkohole aufgrund dieser Eigenschaft selbst ausfrieren und damit den CFPP-Wert steigern.

Es sind folglich komplexe Fragenstellungen, die mit der folgenden Messreihe beantwortet werden sollten (Abbildung 9-23). Verwendet wurden Blends mit 10% RME und entsprechenden vorgestellten 1-Alkoholen. DK und RME-10 sind hier als Bezugs-kraftstoffe aufgeführt.

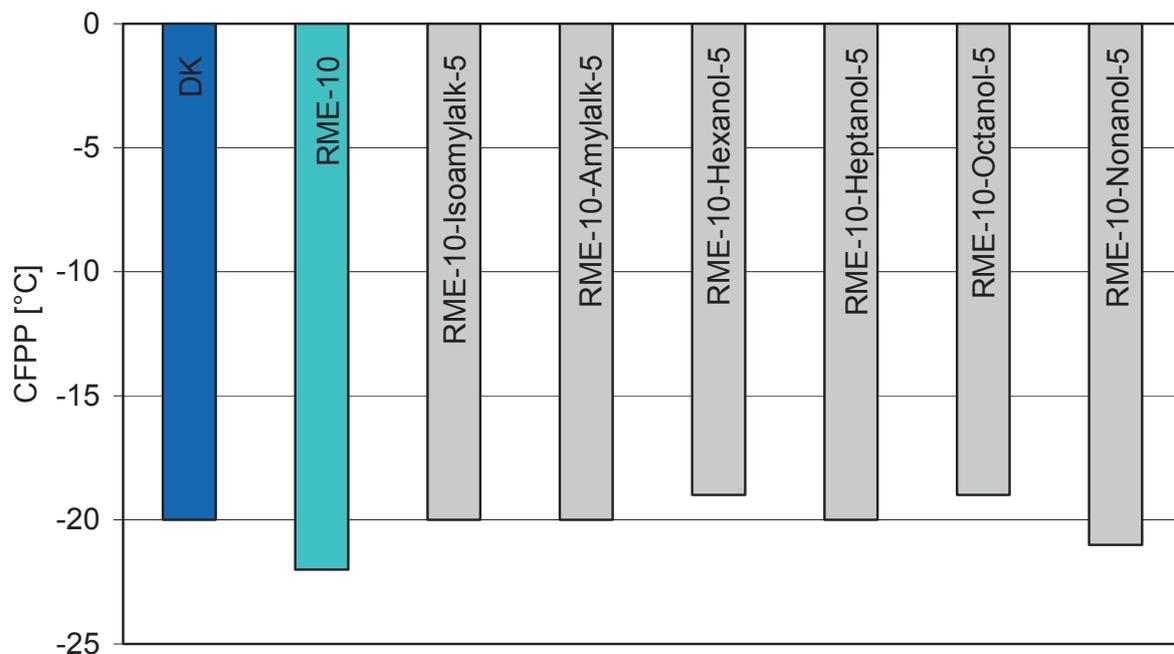


Abbildung 9-23: Kältefestigkeit: Beeinflussung des CFPP-Wertes bei ausgewählten ternären Gemischen mit 1-Alkoholen durch Zunahme der Kettenlänge im Vergleich zu DK und RME-10

Bei dieser Blend-Zusammensetzung können weder positive noch negative Effekte bei Verwendung entsprechender Alkohole bezüglich RME-10 beobachtet werden. Die Werte schwanken alle statistisch unauffällig um die wichtige Marke für den Winterzeitraum des CFPP-Werts von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es liegt damit ein ideales Verhalten vor und alle betrachteten Alkohole können innerhalb der Grenzen der Messreihe ohne Bedenken bezüglich dieses Parameters eingesetzt werden. Eine Bestätigung getroffener positiver bzw. negativer Annahmen erfolgte dementsprechend nicht.

Entsprechend der Fragestellungen zu den Alkoholen wurde auch eine Messreihe mit Alkanen erstellt (Abbildung 9-24). Isocetan wurde verwendet für die mögliche Auswirkung von Verzweigung. Ein Einfluss einer ansteigenden Kettenlänge wurde durch den Übergang von n-Decan zu n-Hexadecan realisiert. Diese Kraftstoffe haben Bezug zu den eingesetzten Kraftstoffen in (Abbildung 8-21). Neben den Bezugskraftstoffen RME-7 und DK wurden auch mit HVO-26-RME-7 und REG50 entsprechend ausgewählte Multikomponentenblends untersucht.

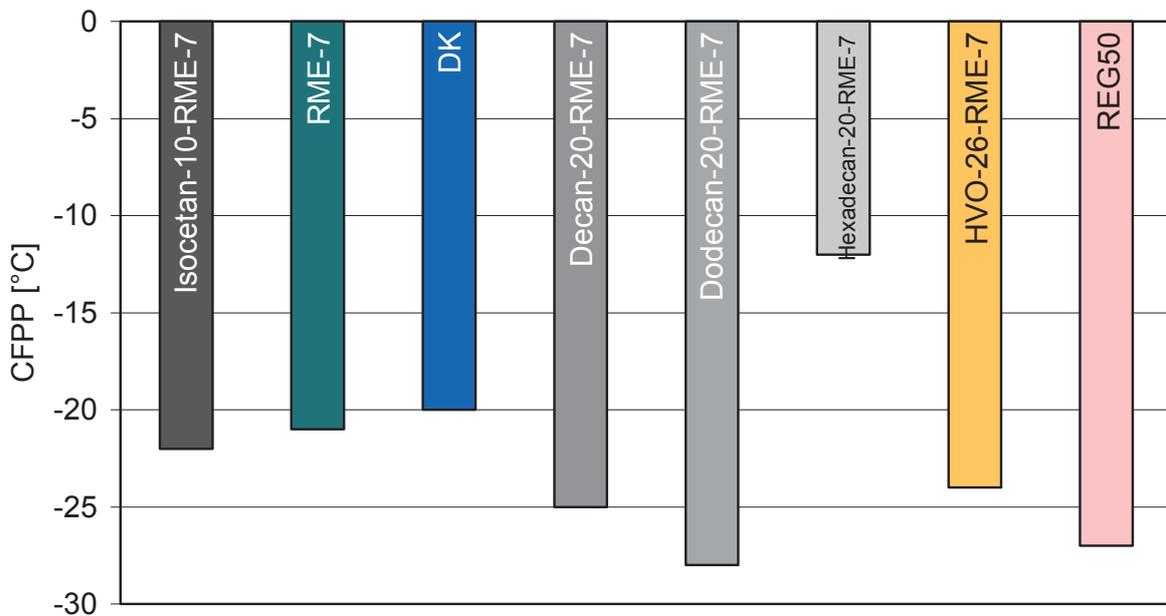


Abbildung 9-24: Kältefestigkeit: Beeinflussung des CFPP-Werts bei ausgewählten ternären Gemischen mit n-Alkanen durch Zunahme der Kettenlänge unter zusätzlicher Angabe des Vergleichskraftstoffs HVO-26-RME-7 und des Multikomponentenblends REG50

Isocetan-10-RME-7 liegt mit den Vergleichskraftstoffen RME-7 und DK beim betrachteten CFPP-Wert im Bereich von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verzweigungseffekte, wie sie Isocetan aufweist, scheinen daher den CFPP-Wert nicht wesentlich positiv beeinflussen zu können. Die Kraftstoffe mit n-Decan und n-Dodecan liegen beide im Bereich von $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. n-Decan hat einen niedrigen Schmelzpunkt von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ein solcher Effekt ist daher nachvollziehbar. Allerdings hatten auch bereits die Alkohole bezüglich eines niedrigen Schmelzpunkts keine Auswirkungen gezeigt. Hier war aber auch der Anteil mit 20% deutlich höher. n-Dodecan zeigt jedoch mit einem verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ noch einmal eine Verbesserung des CFPP-Werts. Mögli-

cherweise können diese Substanzen die n-Paraffinbildung aufgrund von Löslichkeitseffekten verzögern bzw. stören. Für eine genauere Aussage reicht die statistische Absicherung der Messwerte nicht aus. n-Hexadecan zeigt jedoch mit einem Schmelzpunkt von +17 °C, wie erwartet, im Blend Hexadecan-20-RME-7 eine deutliche Verschlechterung des CFPP-Werts.

Die ausgewählten Multikomponentenblends weisen beide einen CFPP-Wert um -25 °C auf. Die Kraftstoffformulierung profitiert dabei von dem guten CFPP-Wert von HVO, der aufgrund eines hohen Verzweigungsanteils bei -26 °C liegt. Dies könnte darauf hindeuten, dass Methyl-Verzweigungen, auch in großer Anzahl wie beim Isocetan, im Gegensatz zu längeren Seitenketten eher einen geringeren Einfluss bezüglich einer Optimierung der Kältefestigkeit haben.

9.3.3 Zusammenfassung: Kältefestigkeit

Es konnte gezeigt werden, dass die Kältefestigkeit eine komplexe wichtige Größe der Kraftstoffparametrierung ist. Polarität, Löslichkeitseffekte, Kettenlänge und Verzweigungsanteile müssen bei den Überlegungen berücksichtigt werden. Bei einem Anteil an ausgewählten 1-Alkoholen von 5% resultierten weder bei kleinen Kettenlängen positive noch bei größeren Kettenlängen bis zum 1-Nonanol statistisch abgesicherte negative Auswirkungen auf die Kältestabilität im Vergleich zu RME-10. Die ausgewählten Multikomponentenblends HVO-26-RME-7 und REG50 zeigten mit Werten für den CFPP-Wert um -25 °C ein gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 ideales Verhalten.

Betrachtete Fließverbesserer wirkten sich negativ bzw. nicht positiv aus. Die Wirksamkeit sollte für jeden neuen Fließverbesserer eingehend überprüft werden. Das gewählte Verfahren hat sich für diese Fragestellung als gut geeignet erwiesen.

9.4 Wasseraufnahmeverhalten

Mit dem Wasseraufnahmeverhalten wird eine weitere bisher nicht limitierte Größe untersucht. Der Wassergehalt ist zwar in den Kraftstoffnormen DIN EN 590 und DIN EN 14214 über Maximum-Limits festgelegt (200 ppm, 500 ppm), ein Bezug zur Lagerstabilität ergibt sich dadurch allein jedoch nicht. Mit steigender Polarität des Kraftstoffs erhöht sich auch die Wasserlöslichkeit. Auch wenn der höhere Grenzwert von FAME-Kraftstoffen zu Teilen produktionsbedingt begründet ist, so wurde auch hier diese Tatsache in die Überlegungen einbezogen. Dieselkraftstoff zeigt zwar durch Anteile von Aromaten eine geringe Polarität, diese ist aber aufgrund der stark polaren Estergruppe bei FAME-Kraftstoffen bereits deutlich stärker ausgeprägt. Auf gesättigten Alkanen basierende Kraftstoffe wie HVO und GtL gelten dabei als unpolare. Die Polarität und mögliche Einflüsse wurden bereits zuvor diskutiert (6.3 - 6.5).

Es soll folglich mit entsprechenden Messreihen untersucht werden, ob eine Erhöhung des Wassergehalts abhängig von der Polarität bei definierten Lagerungsbedingungen gegeben ist. Zu diesem Zweck wurden gemäß der Methode „ASG-012“ Kraftstoffproben in konzentrierter Wasserdampf-atmosphäre für zehn Stunden bei 25 °C gelagert. Der Wassergehalt wurde sowohl vor als auch nach der Lagerung gemäß entsprechender Norm gemessen.

9.4.1 Wasseraufnahmeverhalten: Ergebnisse

Für die erste Messreihe wurden RME-Blends mit Dieselmotorkraftstoff bei ansteigendem RME-Gehalt gewählt (DK, RME-7, RME-20, RME-30, RME-50, RME-100) (Abbildung 9-25).

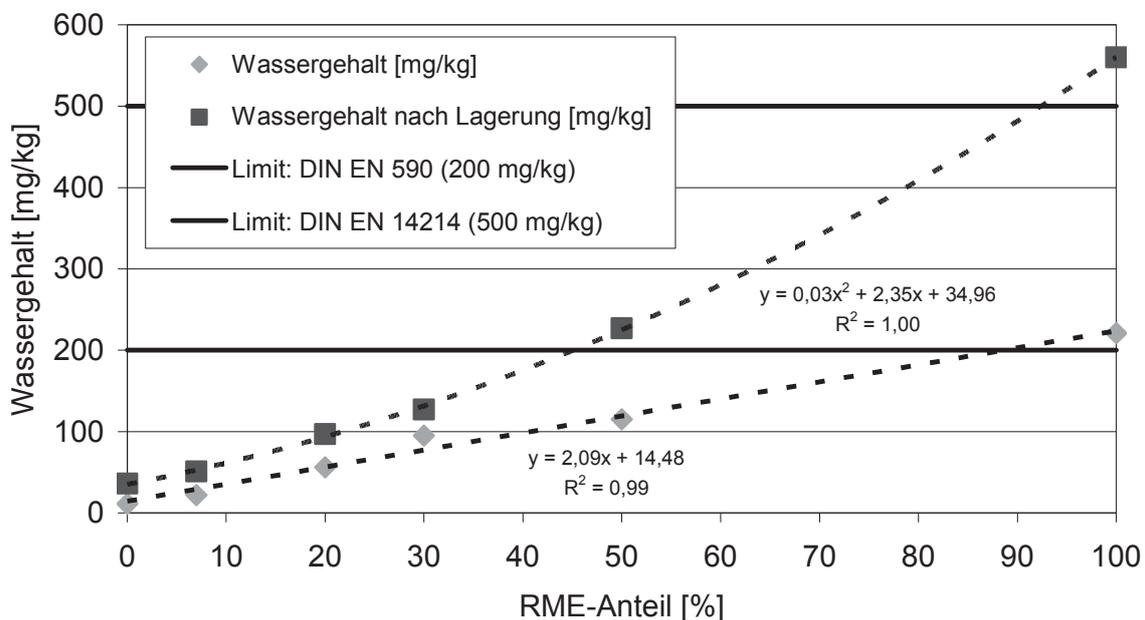


Abbildung 9-25: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von Blends mit ansteigendem Anteil von RME in DK vor und nach der Behandlung

Für die Bestätigung der Validität des Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehalts zeigt sich bei der Messreihe vor der Lagerung ein linearer Verlauf. Der verwendete RME erfüllt dabei das Kriterium für den Wassergehalt von FAME-Kraftstoffen. Alle anderen betrachteten Werte liegen sogar noch unterhalb des Kriteriums nach DIN EN 590. Nach der Lagerung ergibt sich ein quadratischer Kurvenverlauf bezüglich der Zunahme des Wassergehalts mit steigendem RME-Anteil. Bereits bei RME-50 wird das Limit gemäß DIN EN 590 überschritten. Für RME-100 wird sogar der entsprechende Grenzwert gemäß DIN EN 14214 nicht mehr eingehalten. Bei den anderen Kraftstoffen scheint die Auswirkung noch minimal zu sein. Trotz eines verhältnismäßig hohen Anteils von 30% RME ist eine erhöhte Wasseraufnahme nicht zu beobachten. RME-50 und RME-100 zeigen jedoch damit auch eine entsprechend verminderte Lagerstabilität. Es müssen folglich bei diesen Kraftstoffen besondere

Kriterien der Lagerung beachtet werden. Die Luftfeuchtigkeit in Abfüllbereichen sollte daher gesenkt und kontrolliert werden.

In einer weiteren Messreihe sollten unterschiedliche FAME-Kraftstoffe (KME, RME, SME, LME) auf Unterschiede im Wasseraufnahmeverhalten überprüft werden. RME wird zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt. Durch unterschiedliche Doppelbindungsanteile und auch aufgrund veränderter Kettenlängen wie im Fall von KME ist ein unterschiedliches Verhalten realistisch. Als Bezugskraftstoff wurde DK gewählt (Abbildung 9-26).

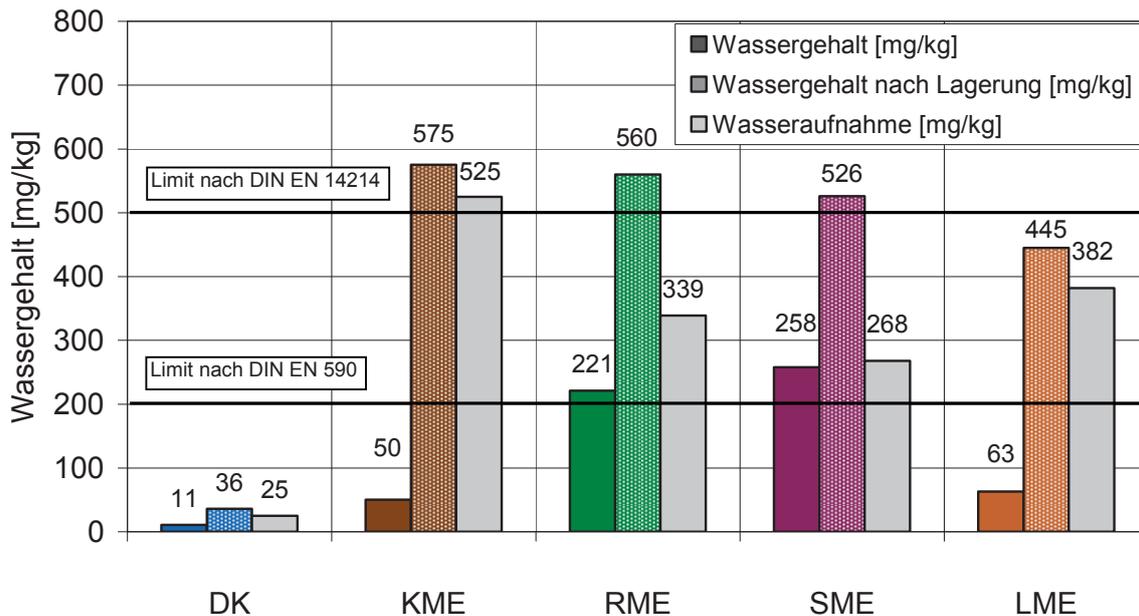


Abbildung 9-26: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten FAME-Kraftstoffen unter Einbeziehung von DK vor und nach der Behandlung

DK zeigt aufgrund der geringen Grundpolarität kein statistisch abgesichertes Wasseraufnahmeverhalten. Zusammen mit dem geringen Startwert für den Wassergehalt kann dieser Parameter für DK als unkritisch angesehen werden. Bei den ausgewählten FAME-Kraftstoffen liegt ein hohes Wasseraufnahmeverhalten vor. KME und LME weisen dabei einen besonders niedrigen Startgehalt auf. Dies erklärt sich dadurch, dass die Kraftstoffe aufgrund eines nicht validen Wassergehalts zuvor getrocknet werden mussten. Dennoch zeigt KME den höchsten Wassergehalt nach der Lagerung. Eine mögliche Erklärung ist ein Schwerpunkt dieses Kraftstoffs im Bereich der zugrundeliegenden Fettsäuren Laurinsäure (C_{12}) und Myristinsäure (C_{14}), wodurch der polare Teil des Moleküls stärker in den Vordergrund treten kann. Die damit verbundene höhere Polarität im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen mit Schwerpunkten von C_{18} -Kettenlängen würde dieses Verhalten erklären. Mit RME verfehlt auch SME das vorgegebene Limit. Lediglich LME liegt bei stark erhöhten Werten noch unterhalb des Grenzwertes gemäß DIN EN 14214. Hohe Doppelbindungsanteile bzw. eine Iodzahlerhöhung und damit eine Erhöhung der Polarität können aber dennoch in

Hinblick auf die Werte von LME für ein höheres Wasseraufnahmeverhalten verantwortlich gemacht werden. Eventuell hatte der niedrige Startwassergehalt beim LME doch einen positiven Einfluss auf den Endwert. Möglich, aber eher unwahrscheinlich, wäre auch eine durch einen hohen Wassergehalt begünstigte Esterhydrolyse in die Ausgangsprodukte Fettsäure und Methanol. Der Wassergehalt würde auf diese Weise auch sinken. Eine entsprechende Kontrolle der Säurezahl und des Methanolgehalts könnten eine Klärung dieser Fragestellung liefern. Dies wurde jedoch innerhalb des Projekts nicht mehr überprüft. Die Ergebnisse hatten im Bereich der Fragestellung des Projekts eine ausreichende Aussagekraft.

Da die Polaritätssteigerung einen deutlichen Einfluss auf das Wasseraufnahmevermögen zeigt, wurden auch die im Bereich der Lösungsvermittler verwendeten Alkohole (Isoamylalkohol, 1-Octanol) mit einem Anteil von 7% in RME-7- und RME-20-Blends eingesetzt. RME-7 und RME-20 dienen dabei als Vergleichskraftstoffe (Abbildung 9-27).

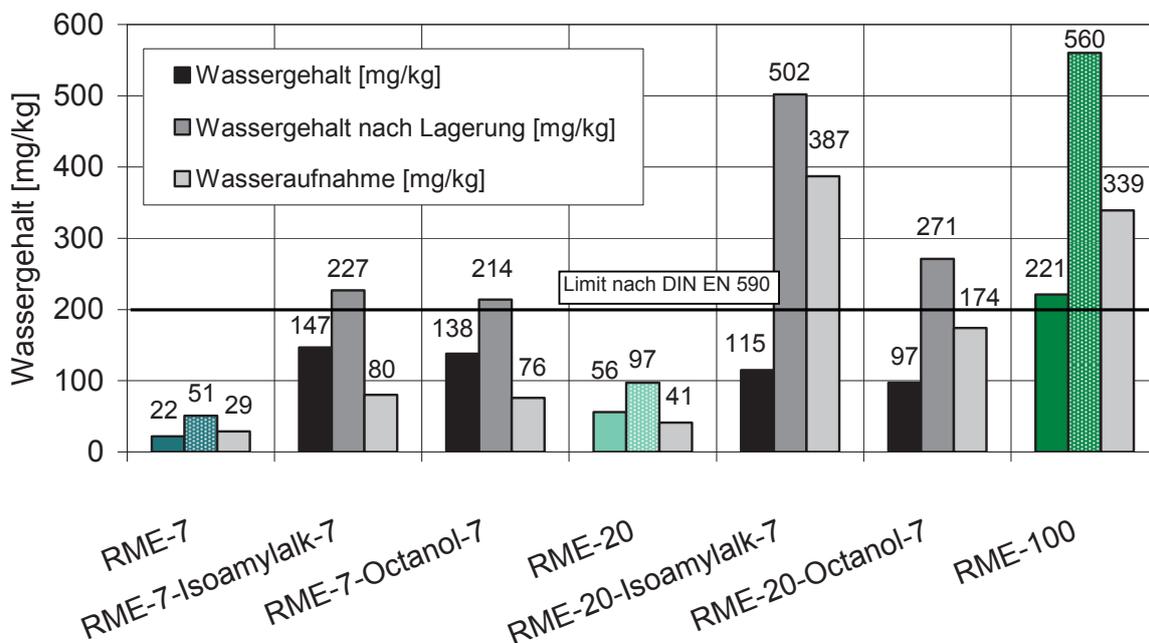


Abbildung 9-27: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten ternären Gemischen im Vergleich zum RME vor und nach der Behandlung – Einfluss der Polarität mit polaren Komponenten

RME-7 zeigt ein unauffälliges Verhalten. Die entsprechenden Alkoholzusätze verursachen bereits aufgrund eines höheren produktionsbedingten Wassergehalts im Alkohol auch im Blend erhöhte Werte. Nach der Wasseraufnahme liegen beide Kraftstoffe bereits, wenn auch nur geringfügig, oberhalb des Grenzwertes gemäß DIN EN 590. RME-20 zeigt bei einer leichten Steigerung des Wasseraufnahmeverhaltens in Bezug zu RME-7 auch noch sehr gute Werte. In Kombination mit den Alkoholen erfolgt aber ein deutlicher Anstieg, wobei der stark polare Isoamylalkohol den stärkeren Effekt zeigt. Die kombinierte Polaritätssteigerung, bedingt durch den Übergang von

RME-7 zu RME-20 und durch die Beimischung der 1-Alkohole, verstärkt die Auswirkungen der einzelnen Effekte. Bei einer entsprechenden Polaritätssteigerung sollten daher Kraftstoffe generell mit diesem Verfahren überprüft und bei Grenzwertüberschreitungen besonders gelagert werden.

Ferner sollte auch der Einfluss der Kettenlänge auf die Polarität untersucht werden. Als Basis wurde ein RME-50-Blend gewählt, und es wurden Anteile (10%, 20%) von n-Decan und n-Hexadecan zugesetzt. Die Alkane haben eine geringe Polarität, die durch sinkende Kettenlänge aber leicht gesteigert werden kann. Ein geringer Einfluss ist folglich wahrscheinlich. Der hohe Anteil von 50% RME wurde gewählt, um eine ausreichende Basispolarität zu gewährleisten. Ein Einfluss der Kettenlänge der Alkane wäre sonst schwer nachzuweisen gewesen (Abbildung 9-28).

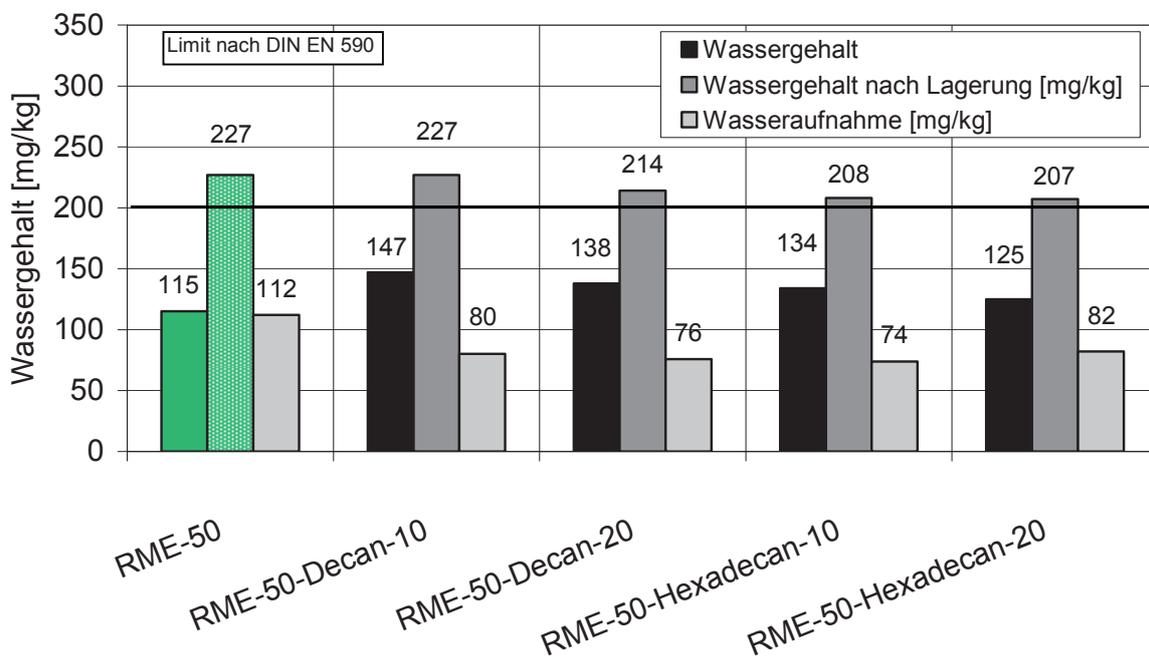


Abbildung 9-28: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten ternären Gemischen im Vergleich zum RME vor und nach der Behandlung – Einfluss der Polarität mit unpolaren Komponenten

Es zeigt sich ein geringfügiger Einfluss der Kettenlänge von n-Alkanen auf das Wasseraufnahmeverhalten. Während mit n-Decan erst bei höheren Anteilen eine Absenkung gegenüber RME-50 bewirkt werden konnte, zeigt n-Hexadecan dieses Verhalten generell. Die Änderungen können aber dennoch nur als tendenziell bezeichnet werden. Die Ergebnisse stützen allerdings die zuvor getroffene Annahme.

Abschließend sollte die Formulierung des Multikomponentenblends REG 50 zusammen mit den Bezugskraftstoff HVO-26-RME-7 getestet werden. DK und RME werden zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt (Abbildung 9-29).

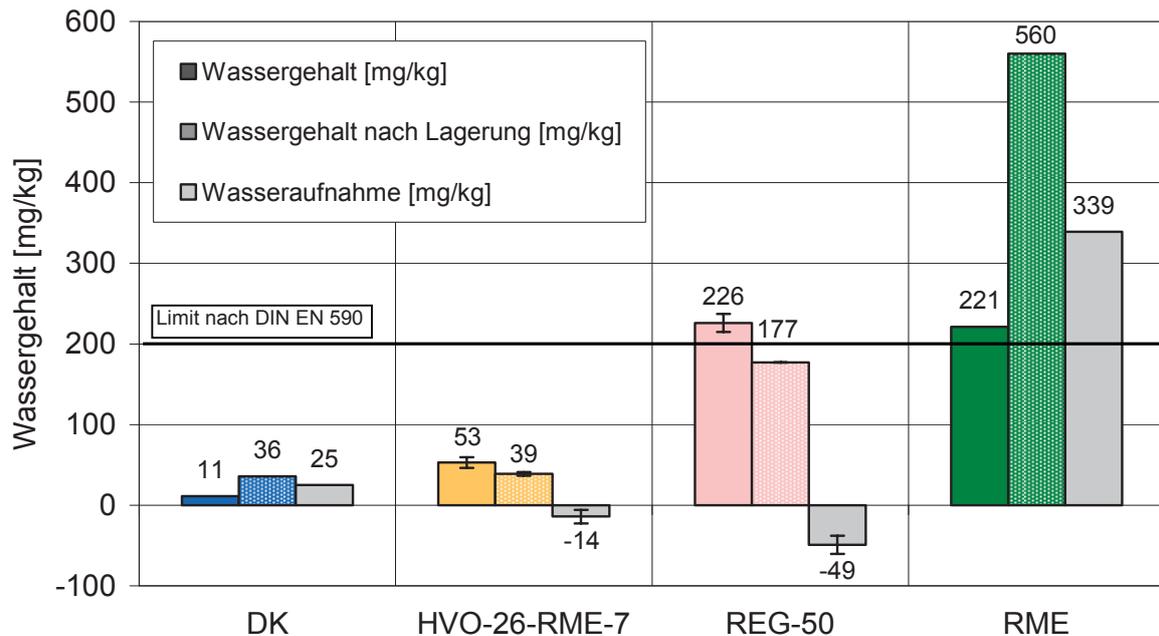


Abbildung 9-29: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten Multikomponentenblends im Vergleich zum RME und DK vor und nach der Behandlung

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich bei den ausgewählten Multikomponentenblends ein bisher nicht beobachtetes Verhalten. Es kommt anstatt der Wasseraufnahme zu einer Wasserabgabe. Bei beiden Blends liegen hohe Anteile von HVO vor (26%, 38%). Dadurch dominiert trotz eines Anteils von polaren Komponenten der unpolare Charakter dieses Kraftstoffes. Es ist folglich denkbar, dass diese Kraftstoffe so hydrophob sind, dass selbst eine hohe überstehende Wasserdampfkonzentration eine Selbsttrocknung nicht verhindern kann. Eine weitere Möglichkeit ist die Ausbildung einer wässrigen Phase. Hierbei würde sich das Wasser in winzigen Tröpfchen am Boden des verwendeten Gefäßes sammeln. Für beide Erklärungsvorschläge wurde jedoch noch keine Bestätigung gefunden. REG50 zeigt einen Startwassergehalt knapp oberhalb des Limits. Dieser wird durch den produktionsbedingten Wasseranteil der Grundkomponenten verursacht. Durch Lagerung nimmt aber auch hier der Wassergehalt einen Wert unterhalb des Limits an. HVO-26-RME-7 ist dies bezüglich generell unproblematisch. Eventuell sollte das Verfahren noch einmal genauer bezüglich dieses Verhaltens untersucht werden. Die Ergebnisse stützen aber auch getroffene Annahmen im Bereich der Abnahme der Polarität und die damit verbundenen Aussagen zum Wasseraufnahmeverhalten. Es sollten Methoden gefunden werden, um entsprechende eingesetzte Alkohole zu trocknen. Das würde den Basiswassergehalt deutlich senken. Allerdings scheint aufgrund der erhaltenen Ergebnisse für Kraftstoffe mit verhältnismäßig unpolarer Kraftstoffmatrix die Trocknung auch unproblematisch zu sein, so dass hier keine Gefährdung der Dieselmotornorm resultiert.

9.4.2 Zusammenfassung: Wasseraufnahmeverhalten

Es wurde deutlich gemacht, wie wichtig es ist, nicht nur den Wassergehalt, sondern auch das Wasseraufnahmeverhalten bei der Überprüfung von Kraftstoffen aufzunehmen. Es handelt sich hierbei um einen weiteren wichtigen bisher unberücksichtigten Aspekt der Lagerstabilität, der allgemein formuliert, einen starken Bezug zur Polarität im Kraftstoff hat. Im Gegensatz zu reinen FAME-Kraftstoffen konnte für binäre Blends bis zu einem Anteil von 40% RME der Grenzwert für den Wassergehalt von 200 ppm gemäß DIN EN 590 nach der Behandlung der Probe eingehalten werden. Eine deutliche Steigerung des Messwerts resultierte bei Zugabe von bereits 7% an ausgewählten 1-Alkoholen. In Kombination mit einem steigenden RME-Anteil verstärkt sich der Effekt noch. Es wurde ferner bewiesen, dass auch mit steigender Kettenlänge und damit sinkender Polarität das Wasseraufnahmeverhalten reduziert wird. Trotz einer offenen Fragestellung hinsichtlich eines beobachteten negativen Wasseraufnahmeverhaltens bei einer besonders unpolaren Kraftstoffmatrix zeigte sich das verwendete Verfahren zur Prüfung des Wasseraufnahmeverhaltens als schnell, kostengünstig und besonders gut geeignet. Eine weitere Optimierung des Verfahrens kann gerade in Hinblick auf Grenzwertdiskussionen auch in der Bestimmung der Trübung der Proben über spektroskopische Methoden liegen. Auffällige Kraftstoffe müssten dann im Abfüllbereich bei abgesenkter Luftfeuchtigkeit gelagert und kontrolliert werden. Neben dem Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 zeigte auch REG50 trotz Messwerten im Bereich des Grenzwertes noch ein unproblematisches Verhalten bezüglich einer Erfüllung der Diesekraftstoffnorm.

9.5 Cetanzahl-Betrachtung

Die Cetanzahl ist, wie der bereits beschriebene Cetanindex, dimensionslos und steht allgemein für den Zündverzug eines Kraftstoffes, der über Selbstzündung verbrannt wird. Sie ist damit maßgeblich für Kraftstoffe, die in Dieselmotoren eingesetzt werden und nicht zu verwechseln mit der Oktanzahl, die für den Ottomotor-Sektor steht. Cetanzahl und Cetanindex sind Bestandteil der Diesekraftstoffnorm DIN EN 590. Bei der FAME-Norm DIN EN 14214 wird lediglich die Cetanzahl aufgeführt. Der Begriff leitet sich von Cetan dem n-Hexadecan ab, welches als Bezugskraftstoff für die Cetanzahlbestimmung mit einer definierten Cetanzahl von 100 herangezogen wird. 1-Methylnaphthalin hat definitionsgemäß die Cetanzahl 0, so dass entsprechende Kraftstoffblends mit definierten Cetanzahlen gebildet werden können. Wie schon bereits in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wurde für die Untersuchungen Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) gewählt, welches mit einer Cetanzahl von 15 noch ein zündfähiger Kraftstoff ist und alternativ zu 1-Methylnaphthalin verwendet werden kann.

Es gibt im Wesentlichen zwei Parameter, die Einfluss auf die Cetanzahl haben. Verzweigungen wirken sich senkend auf die Cetanzahl aus, da, wie schon beschrieben,

im Radikalmechanismus das Molekül dann nur durch seine Radikalfragmente beschrieben wird. Da aber nur langkettige Komponenten für die Selbstzündung hohe Werte bei der Cetanzahl und damit eine ausreichende Zündwilligkeit verursachen, sinkt die Cetanzahl bei Verzweigung deutlich. Des Weiteren wirkt sich auch die Erhöhung der durchschnittlichen Oxidationszahl der Kohlenstoffatome bedingt durch einen Heteroatom- und Mehrfachbindungsanteil der beteiligten Kohlenstoffatome negativ auf den Parameter aus. Ein damit verbundener Effekt ist auch die Mesomerieenergie, wie sie z.B. in aromatischen Ringen vorkommt. Diese Einflussgrößen senken die Zündwilligkeit, da eine verminderte Reaktivität dem Prozess der Zündung entgegenwirkt. Ferner ist bekannt, dass sich mit der Cetanzahl-Erhöhung die Emissionen der Verbrennung vermindern lassen. Eine deutliche Auswirkung findet sich bei den Produkten der unvollständigen Verbrennung (Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Partikelmasse). Der Effekt auf die Stickoxid-Produktion ist jedoch geringer, aber ausgeprägt vorhanden. Ab einer Cetanzahl von 55 ist der positive Einfluss allerdings deutlich abgeschwächt. Auch die Geräuschemissionen nehmen mit zunehmenden Cetanzahlen vom sogenannten „Nageln“ ausgehend linear ab.

Die Cetanzahl ist folglich für die Verbrennungsprozesse eine sehr wichtige physikalische Größe mit chemischem Hintergrund. Es war daher notwendig im Bereich einer Parametrierung bei der Kraftstoffentwicklung Cetanzahlen zu bestimmen. Cetanzahlen, die nicht schon aus der Literatur zugänglich waren, wurden mittels eines „constant volume“ Messgeräts mit einer 6-Lochdüse mit Piezo-Injektor bei einem mittleren Einspritzdruck von 850 bar und einer mittleren Einspritzmenge zwischen 10 und 20 mg bestimmt.

9.5.1 Cetanzahl-Betrachtung: Ergebnisse

Es wurde eine Reihe von Reinkraftstoffen und entsprechend ausgewählten Multikomponentenblends zu Vergleichszwecken erstellt (Abbildung 9-30). Aufgrund der Werte findet sich eine Bestätigung der bisher nur theoretisch betrachteten Einflussgrößen. Mit dem Tributylcitrat (TBC) liegt eine Kraftstoffkomponente vor, die aufgrund von drei Estergruppen und einer Hydroxygruppe bereits eine stark verminderte Reaktivität für die dieselmotorische Verbrennung aufweist, da sie durch kurze Kohlenwasserstofffragmente nicht für den Radikalmechanismus prädestiniert ist. Es resultiert eine niedrige Cetanzahl von 26,7, die deutlich unterhalb des Grenzwertes von 51 gemäß DIN EN 590 liegt. Mit dem unverzweigten 1-Octanol nimmt im Vergleich zum TBC mit einer Hydroxygruppe und einer höheren Kettenlänge die Cetanzahl mit einem Wert von 33,4 zwar zu, der Grenzwert wird dennoch deutlich unterschritten. LME verfehlt als einziger aufgeführter FAME-Kraftstoff das Kriterium aufgrund eines hohen Mehrfachbindungsanteils knapp. Trotz Estergruppe sind bei den anderen FAME-Kraftstoffen die Kettenlängen ausreichend und der Doppelbindungsanteil gering genug, um Werte im Bereich des Dieselkraftstoffs zu erreichen,

der ohne Aromatenanteil ähnliche Werte aufweisen würde wie HVO, der Kraftstoff mit dem höchsten ermittelten Wert für die Cetanzahl von 79,9.

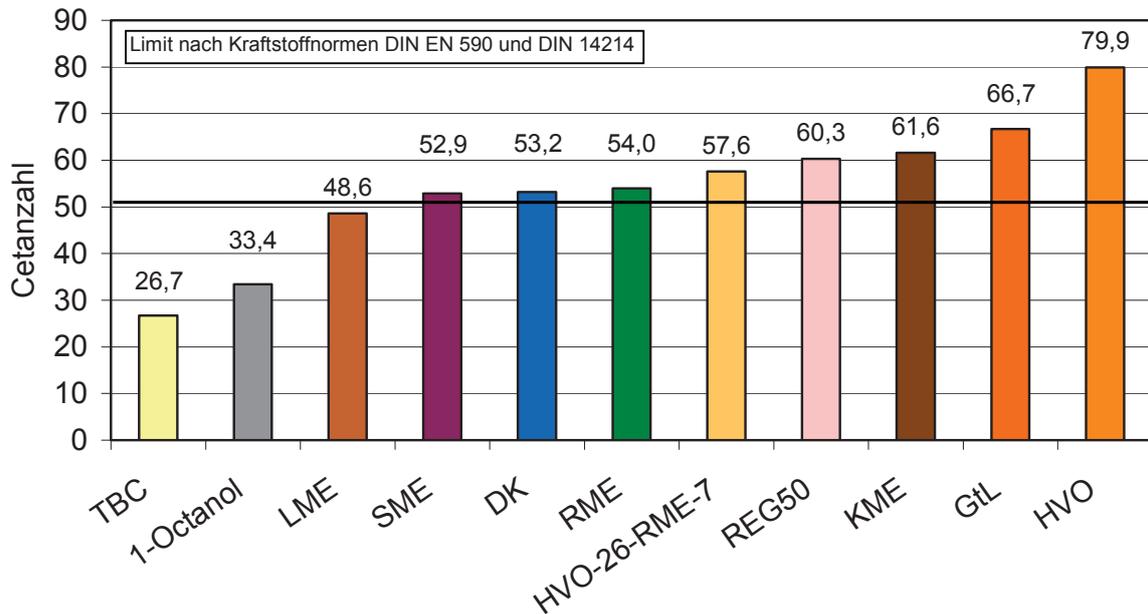


Abbildung 9-30: Cetanzahlen ausgewählter Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten mit Angabe des Minimum-Limits von 51

Mögliche Unterschiede zwischen GtL und HVO sind in der Zusammensetzung und damit auch in der Art des Verzweigungsanteils begründet. KME weist als FAME-Kraftstoff ohne einen wesentlichen Mehrfachbindungsanteil trotz kürzerer Kettenlängen den höchsten Wert für ausgewählte FAME-Kraftstoffe auf. Der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 zeigt trotz eines kombinierten Anteils aus TBC und 1-Octanol von 5% noch keinen wesentlichen negativen Einfluss hinsichtlich des betrachteten Parameters. Es dominiert der Cetanzahl-Anstieg bedingt durch hohe Anteile von HVO.

Da bei den Einzylindermotortests aus Kapitel 8.7 noch kein abgesicherter Bezug zu entsprechenden Cetanzahlen vorlag, sollte dies an dieser Stelle nachgeholt werden. Es werden daher die Emissionswerte der entsprechenden Kraftstoffe erneut aufgeführt und in Abhängigkeit zur Cetanzahl gesetzt.

Bei Betrachtung der CO-Werte konnte der bereits beschriebene positive Einfluss der Cetanzahl-Steigerung beobachtet werden (Abbildung 9-31). Der CO-Messwert sinkt dabei von 6,52 g/kWh (Isocetan-10-RME-7) auf einen Wert von 5,29 g/kWh bei einem Unterschied der beiden zugrundeliegenden Cetanzahlen von 11. Dabei liegen jedoch die CO-Emissionen von RME-7, DK und Decan-20-RME-7 innerhalb der Standardabweichungen und stellen daher eine vergleichbare Wertebasis dar. Tendenziell bestätigt sich aber auch bei dieser Gruppe von Kraftstoffen eine Absenkung der Cetanzahl.

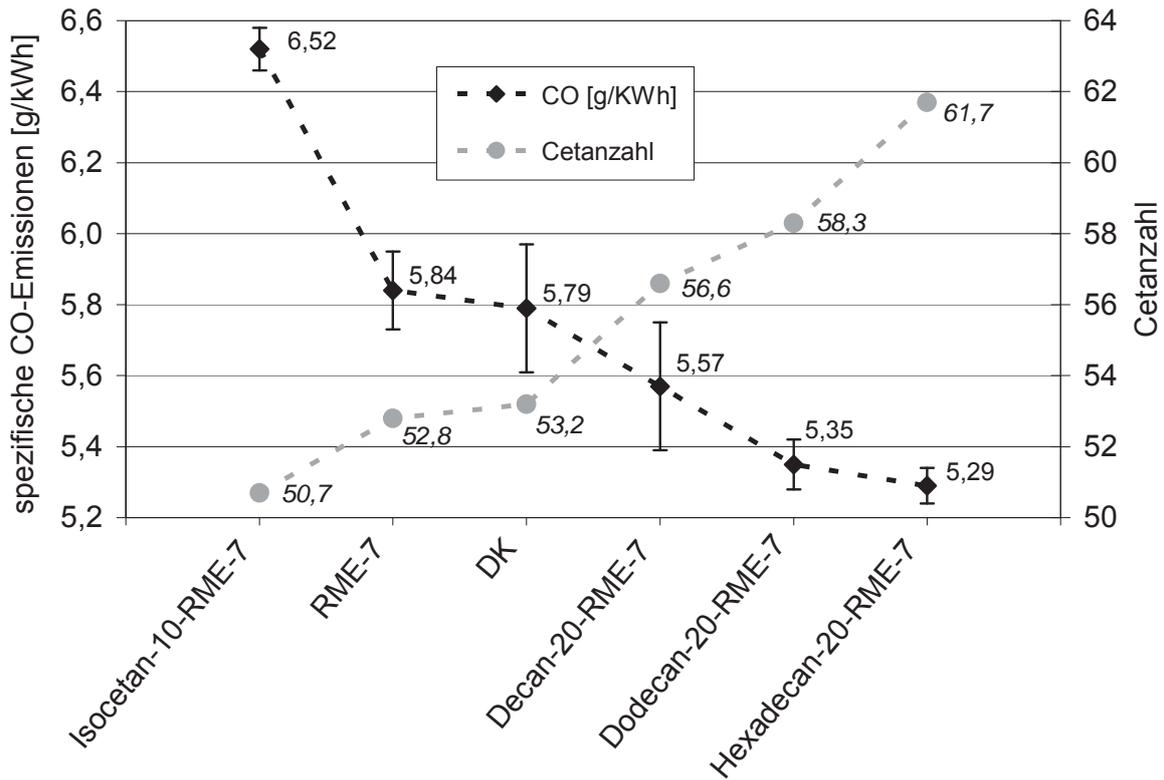


Abbildung 9-31: Cetanzahlen: Bezug zu CO-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7

Mit Bezug zu den Cetanzahlen ergibt sich jedoch kein klarer Trend bei den entsprechenden NO_x -Werten (Abbildung 9-32).

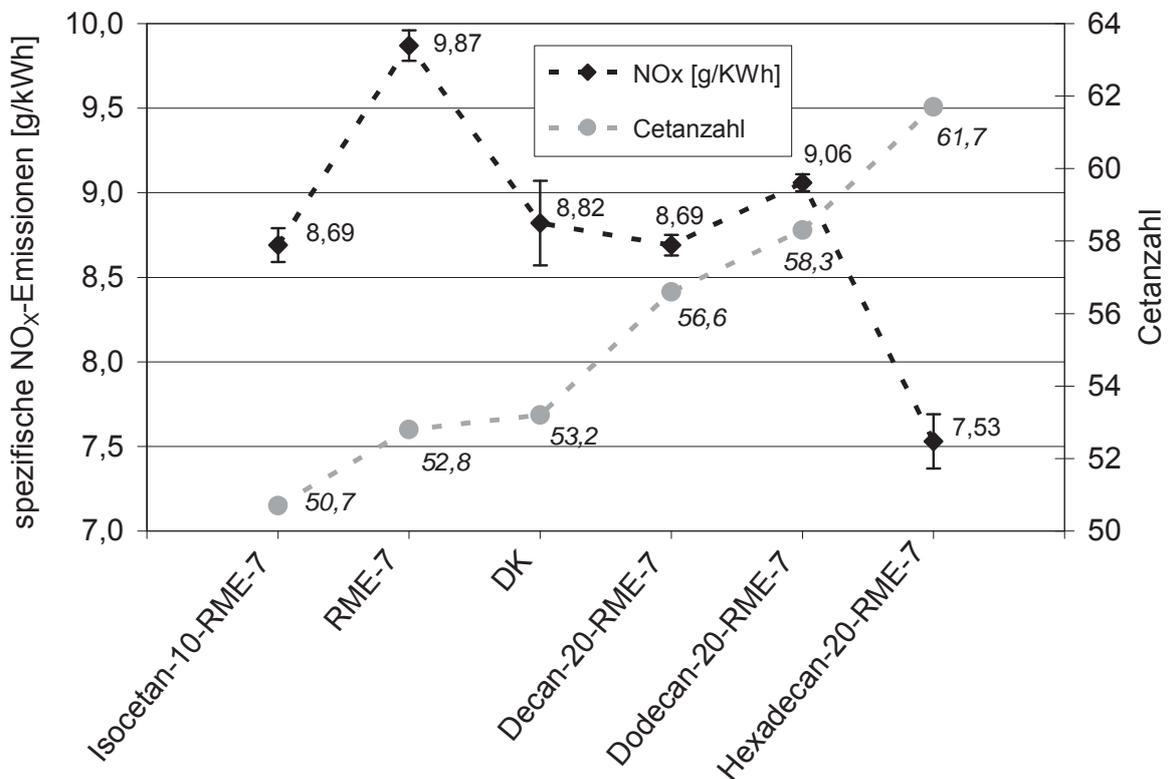


Abbildung 9-32: Cetanzahlen: Bezug zu NO_x -Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7

Wie schon beschrieben, ist der Einfluss der Cetanzahl auf diesen Parameter weniger intensiv ausgeprägt. Gerade die NO_x -Emissionen können von sehr vielen Einflussgrößen abhängen. Ein einfacher Bezug über die Cetanzahl konnte mit dieser Messreihe nicht bewiesen werden. Der Kraftstoff mit der höchsten Cetanzahl weist hier aber dennoch deutlich auch den niedrigsten NO_x -Wert auf.

Bei Betrachtung der HC-Emissionen werden die bereits getroffenen Aussagen bei den CO-Emissionen unterstützt (Abbildung 9-33).

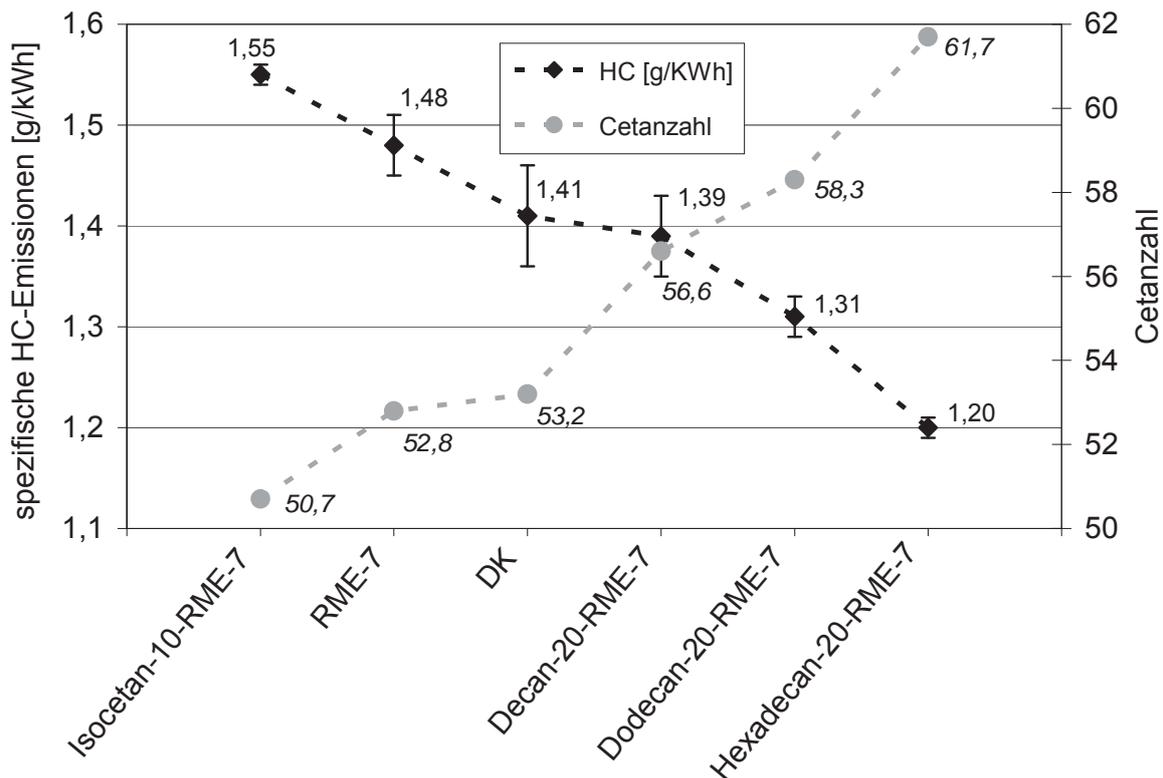


Abbildung 9-33: Cetanzahlen: Bezug zu HC-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7

Neben den CO-Emissionen zeigen auch die HC-Emissionen eine eindeutige Absenkung der Emissionen mit der Steigerung der Cetanzahl. Dabei sinkt der HC-Messwert von 1,55 g/kWh (Isocetan-10-RME-7) auf einen Wert von 1,20 g/kWh (Hexadecan-20-RME-7).

Abschließend soll auch noch der Einfluss auf die Partikelmasse (hier definiert als Teilchenmasse – TM) betrachtet werden (Abbildung 9-34). Die Werte schwanken in einem kleinen Bereich im Wesentlichen innerhalb der Standardabweichungen. Eine Aussage zum Einfluss der Cetanzahl bezüglich dieses Parameters ist daher nicht möglich.

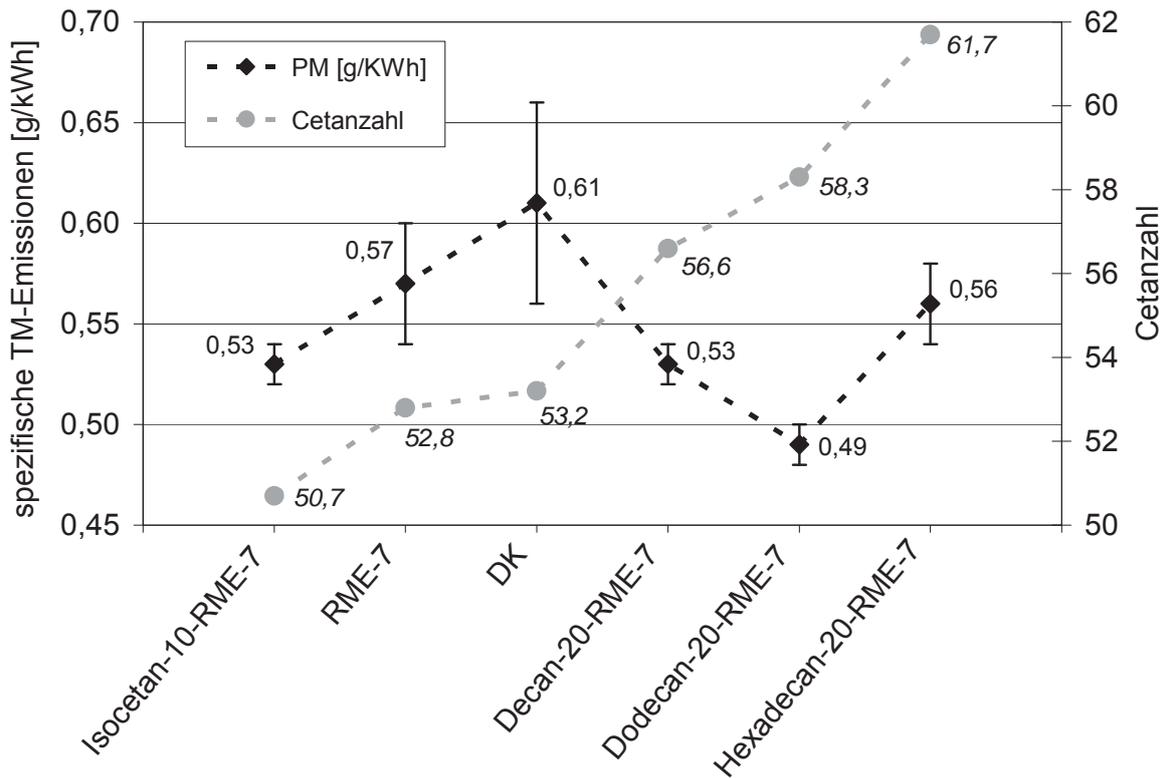


Abbildung 9-34: Cetanzahlen: Bezug zu TM-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7

9.5.2 Zusammenfassung: Cetanzahl

Es wurde gezeigt, dass die Cetanzahl eine bedeutsame Größe für die Qualität eines Kraftstoffs darstellt. Sie ist dabei abhängig von vielen physikalischen bzw. chemischen Einflussgrößen und weist einen damit verbundenen Bezug zu den Emissionen der Verbrennung auf. Mit eigenen Untersuchungen konnte dieser Einfluss aber nur bezüglich der Kohlenstoffmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen statistisch abgesichert nachgewiesen werden. Der ausgewählte Multikomponentenkraftstoff REG50 weist aufgrund des hohen Anteils an gesättigten langkettigen Alkanen bedingt durch den Einsatz von HVO mit einer Cetanzahl von 60,3 einen idealen Wert auf und erfüllt damit deutlich das Kriterium gemäß DIN EN 590. Ein gemeinsamer Anteil der Kraftstoffkomponenten TBC und 1-Octanol von 5% zeigte sich dabei als unkritisch.

9.6 Zündtemperatur-Betrachtung

Bei der Zündtemperatur handelt es sich um die Temperatur, auf die eine brennbare Substanz erhitzt werden muss, damit sich mit Sauerstoff eine Selbstentzündung ereignen kann. Durch die Komprimierung der Luft im Verdichtungsstakt von Dieselmotoren resultieren Temperaturen bis zu 900 °C. Diese Temperaturen sind in der Regel ausreichend, um entsprechende Zündtemperaturen im Kraftstoff/Luft-Gemisch zu

erreichen. Der Parameter sollte daher auch in gewissen Grenzen Bezug zur Cetanzahl haben. Die Zündtemperatur wurde gemäß DIN 51794 bestimmt. Sie ist dabei aber generell keine reglementierte Größe nach den Kraftstoffnormen DIN EN 590 und DIN EN 14214.

9.6.1 Zündtemperatur-Betrachtung: Ergebnisse

Da zu dieser Thematik noch keine eigene Datenbasis vorlag, wurde eine erste Messreihe mit den FAME-Kraftstoffen KME, RME, SME und LME in Vergleich zu einem Referenzdieselmotorkraftstoff (DK) durchgeführt (Abbildung 9-35).

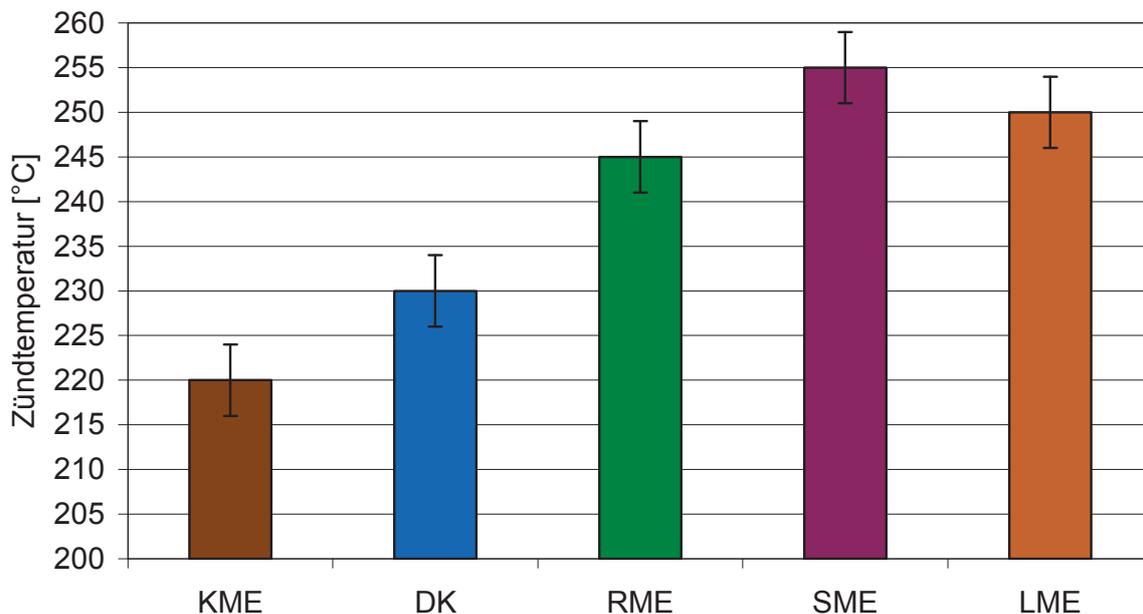


Abbildung 9-35: Zündtemperatur ausgewählter FAME-Kraftstoffe in Vergleich zu DK

KME hat mit einem Wert von 220 °C die niedrigste Zündtemperatur. Der Dieselmotorkraftstoff folgt mit einem Wert von 230 °C. RME, SME und LME schwanken innerhalb der Standardabweichungen um einen Wert von 250 °C. Tendenziell kann folglich der Trend, der bei den Cetanzahlen vorlag, auch annähernd bei den Zündtemperaturen beobachtet werden. Schon bei der Cetanzahl-Betrachtung zeigte nur der KME deutliche Unterschiede. Die anderen Kraftstoffe liegen alle unter Einbeziehung der Standardabweichungen in einem geringen Schwankungsbereich von 15 °C. Die Änderungen können daher als unauffällig angesehen werden.

Es wurde ferner der Einfluss auf die Zündtemperatur von den bereits beschriebenen 1-Alkoholen neben der Auswirkung eines steigenden Anteils von RME im Blend mit DK untersucht. Da bereits die Reinkraftstoffe wenig auffällig waren, sollte dieser Befund noch einmal durch diese Messreihe abgesichert werden. RME und DK wurden zu Vergleichszwecken erneut in die Darstellung aufgenommen (Abbildung 9-36).

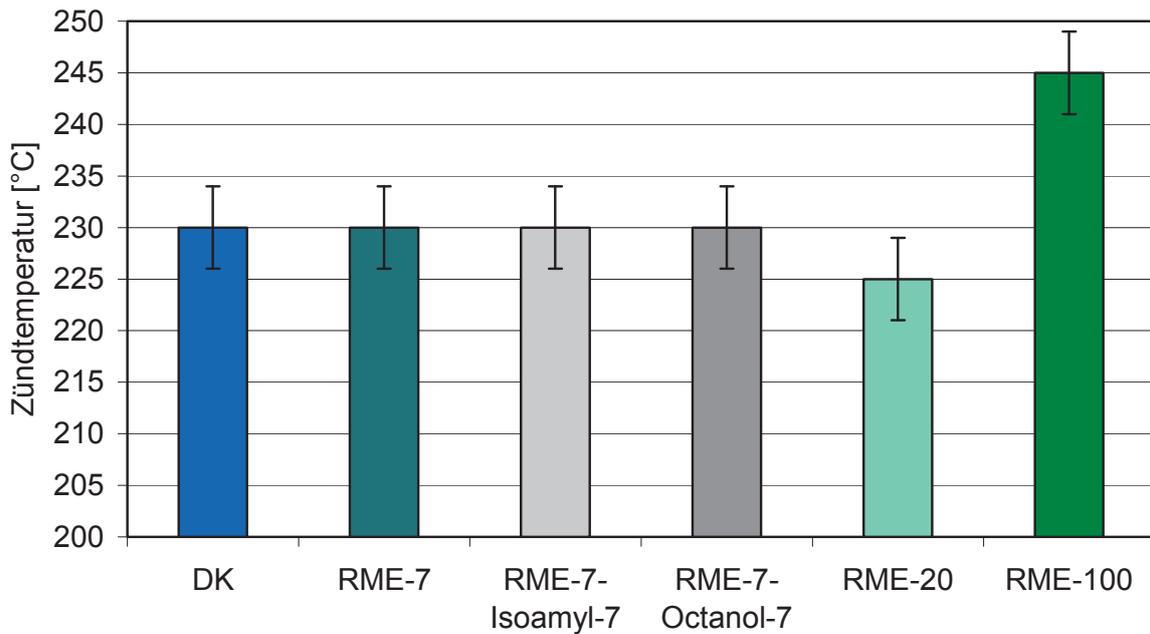


Abbildung 9-36: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit 1-Alkoholen in Vergleich zu DK und Auswirkung eines ansteigenden RME-Gehalts

Alle betrachteten Kraftstoffe bis auf RME-100 zeigen Zündtemperaturen innerhalb der Standardabweichungen von 225 - 230 °C. Es sind folglich drastische Änderungen notwendig, um deutlich abweichende Werte zu verursachen. Die Zündtemperatur scheint daher wenig anfällig für Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung zu sein. Um mögliche Parallelen zur Cetanzahl abzusichern, wurden für die Kraftstoffblends der Messreihe (Abbildung 9-31 - Abbildung 9-34) und DK auch die Zündtemperaturen bestimmt (Abbildung 9-37).

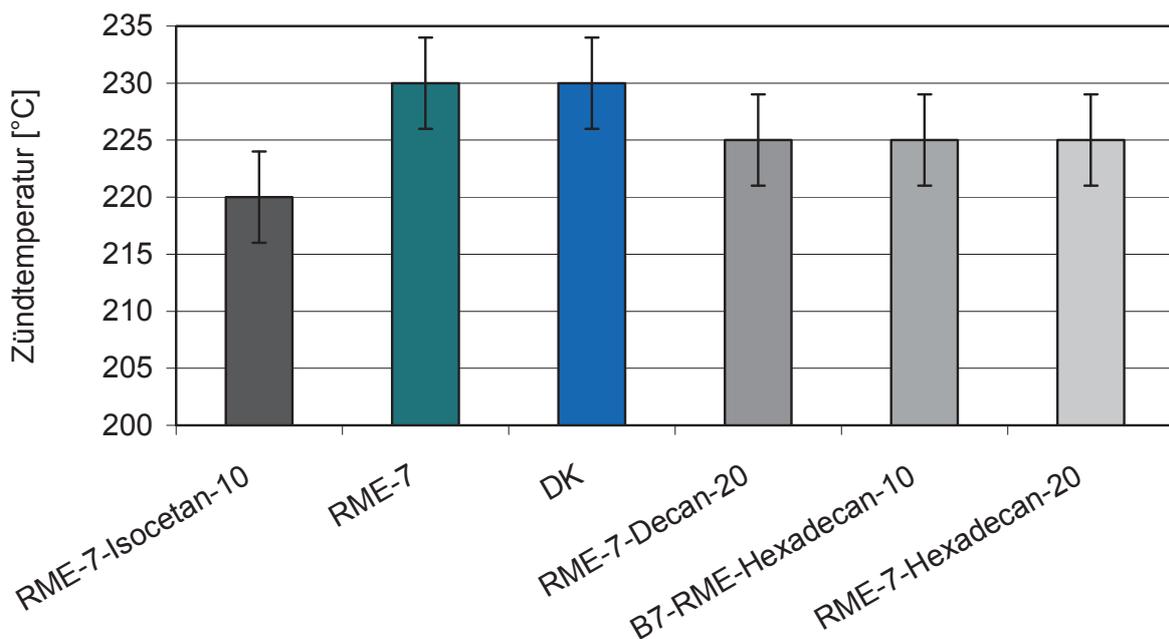


Abbildung 9-37: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit Alkan-Anteil in Vergleich zu DK, und RME-7 mit Bezug zu 8.7 und 9.5

Die Werte liegen erneut innerhalb der Standardabweichungen im Bereich von 225 - 230 °C. Auch hier ist folglich kein statistisch relevanter Einfluss zu erkennen. Die Unterschiede bei den entsprechenden Cetanzahl-Bestimmungen waren im Gegensatz dazu jedoch signifikant.

Es wurde ferner für den ausgewählten Multikomponentenblend REG50 die Zündtemperatur bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurden HVO und HVO-26-RME-7 in die Messreihe aufgenommen. DK, RME-7 und RME-100 wurden erneut als Bezugskraftstoffe aufgeführt (Abbildung 9-38).

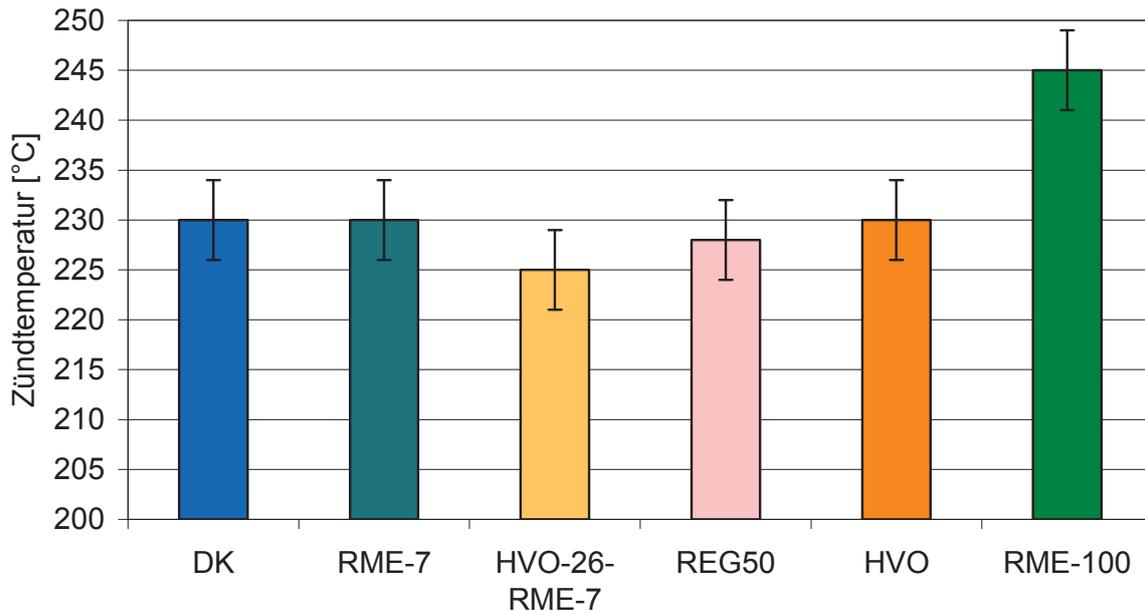


Abbildung 9-38: Zündtemperatur ausgewählter Multikomponentenblends in Vergleich zu DK, RME-7 RME-100 und HVO

Auch bei dieser Messreihe liegen alle betrachteten Kraftstoffe bezüglich der Zündtemperatur, ausgenommen RME-100, im bereits beschriebenen Bereich von 225 - 230 °C. Da selbst reiner HVO keine Veränderungen bewirkt, kann auch kein einfacher Bezug zur Cetanzahl erkannt werden. Lediglich große Veränderungen in der Reaktivität, wie sie bei den FAME-Kraftstoffen im Fall von KME vorkommen, scheinen einen geringfügigen statistisch abgesicherten Effekt zu haben. Die ausgewählten Multikomponentenkraftstoffe fielen dabei nicht negativ auf.

9.6.2 Zusammenfassung: Zündtemperatur

Die Zündtemperatur ist ein relativ robuster Kraftstoffparameter. Nur große Veränderungen bezüglich der Reaktivität scheinen überhaupt einen messbaren Einfluss zu haben. Ein Bezug zur Cetanzahl kann daher nur bei den FAME-Kraftstoffen erkannt werden, da der wichtige Bereich des Bezugs zur Kettenlänge bzw. zur Verzweigung keinen wesentlichen Einfluss zu haben scheint. Ohne eine weitere konkretisierte Fragestellung wurden aufgrund der erkannten nicht vorhandenen Relevanz bezüglich

des Kraftstoffdesigns keine weiteren Untersuchungen durchgeführt. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist das Fehlen dieses Parameters in Kraftstoffnormen gerechtfertigt.

9.7 Flammpunkt-Betrachtung

Der Flammpunkt gibt die Temperatur an, bei der ein zündfähiges Gas/Luft-Gemisch vorliegt. Er ist damit ein wichtiger Parameter im Bereich des Verbrennungsverhaltens von Otto-Kraftstoffen. Im Bereich der Dieselmotorkraftstoffe hat der Flammpunkt neben Auswirkungen auf das Brennverhalten vornehmlich eine Relevanz für die Sicherheitsstufen-Klassifizierung. Allgemein sind Dieselmotorkraftstoffe nicht leicht entflammbar. Um dieses Verhalten zu gewährleisten, ist ein Minimum-Limit des Flammpunkts von über 55 °C gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 festgelegt. FAME-Kraftstoffe haben einen Grenzwert von 101 °C gemäß DIN EN 14214. Wie bereits beschrieben, sind Flammpunkt, Dampfdruck und Destillationsverlauf in gewissen Grenzen voneinander abhängig. Komponenten mit hohen Dampfdrücken besitzen auch einen niedrigen Flammpunkt. Destillationsverläufe zeigen dann höhere Anteile niedrigsiedender Fraktionen. Allerdings kann nur bedingt von einer möglichen Kraftstoffkomponente auf das Verhalten im Blend geschlossen werden, da es sich dabei nicht um ideale Flüssigkeiten handelt. Löslichkeitseffekte, die mit der bereits beschriebenen Polarität zusammenhängen, können ein deutlich abweichendes Verhalten im Blend zeigen. Da Bezüge zum Siedeverlauf bestehen, hat der Flammpunkt auch Einfluss auf die zeitlichen Abläufe der Verbrennung und damit auf das Emissionsverhalten.

9.7.1 Flammpunkt-Betrachtung: Ergebnisse

Der entscheidende Bezug zum Flammpunkt im Bereich der Dieselmotorkraftstoffe ist die Überprüfung einer entsprechenden Sicherheitsfreigabe. Alkohole wie Ethanol und 1-Butanol haben so niedrige Flammpunkte, dass selbst bei geringen Anteilen für den Blend der Grenzwert unterschritten wird [Munack et al., 2011 (2)]. Überlegungen diese regenerativen Komponenten in Dieselmotorkraftstoffen einzusetzen, wurden daher bisher nicht weiter verfolgt. Gerade im Bereich des Kraftstoffdesigns müssen neue Kraftstoffformulierungen diesbezüglich untersucht werden, wenn Komponenten vorliegen, die einen Flammpunkt im Bereich des Grenzwertes oder darunter aufweisen. Wichtig ist für die Bestimmung der Flammpunkte ein Arbeiten im geschlossenen Tiegel. Wird mit offenem Tiegel gearbeitet, resultieren deutlich höhere Flammpunkte, da gerade die niedrigsiedenden Komponenten vor der eigentlichen Bestimmung verdampfen. Verwendet wurde daher für Kraftstoffe, für die keine Literaturdaten vorliegen, die Methode ASTM D93, die äquivalent zu der Methode DIN EN ISO 2719 gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm ist.

Die Flammpunkte der für die vorliegende Arbeit verwendeten Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten sind in Abbildung 9-39 dargestellt.

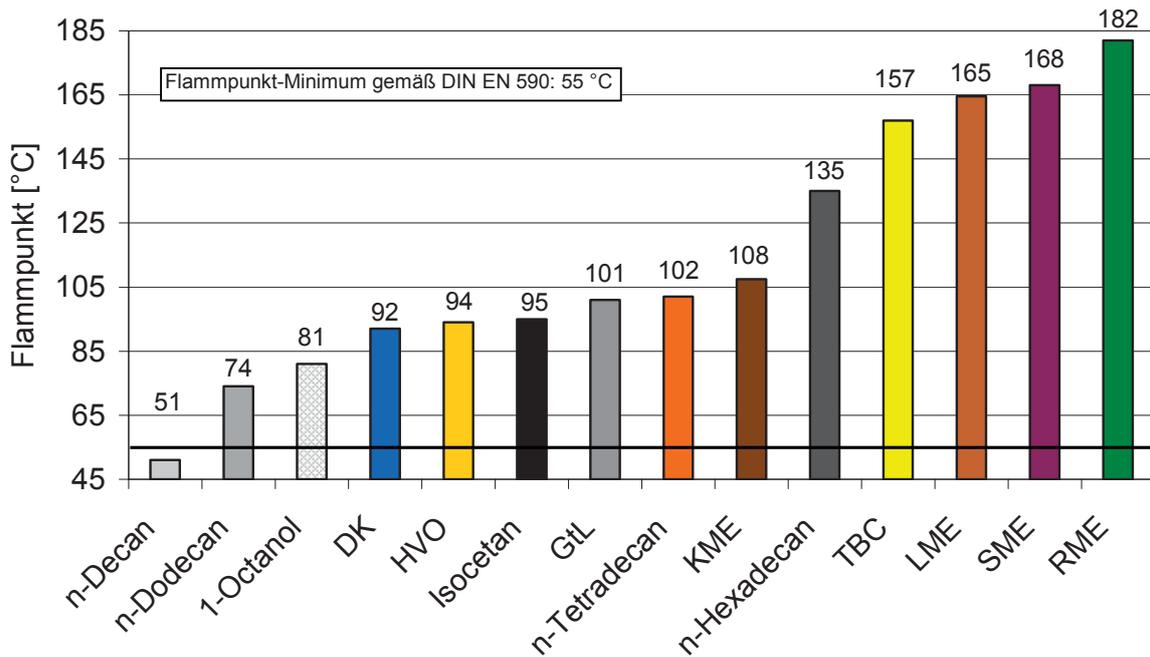


Abbildung 9-39: Flammpunkte von ausgewählten Reinkraftstoffen und Kraftstoffkomponenten

Es zeigt sich, dass bekannte Reinkraftstoffe einen Flammpunkt deutlich oberhalb des Grenzwertes aufweisen. Wie schon in Kapitel 5.3.2.3 beschrieben, sind auch 1-Octanol und TBC als Kraftstoffkomponenten für den ausgewählten Multikomponentenblend REG50 hinsichtlich eines ausreichenden Flammpunkts des Blends unkritisch. Dass n-Decan trotz eines hohen Dampfdrucks (Kapitel 5.3.2.4) und eines damit deutlich zu geringen Flammpunkts noch als geeignet bezeichnet werden kann, soll die folgende Messreihe verdeutlichen (Abbildung 9-40).

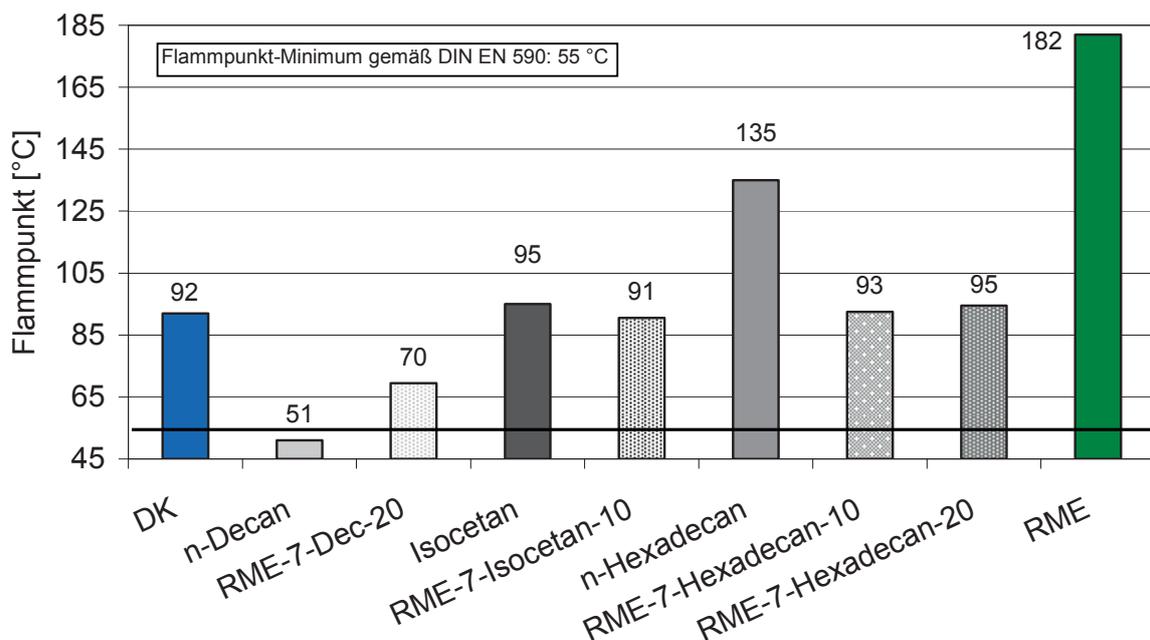


Abbildung 9-40: Flammpunktvergleich: Auswirkung von unpolaren Komponenten auf den Flammpunkt

Es wurde bereits über einen besonderen Einfluss der Polarität und der damit verbundenen Löslichkeitseffekte in Blends berichtet. Aufgrund der unpolaren Kraftstoffmatrix bei Verwendung von DK oder insbesondere von HVO bzw. XtL kann davon ausgegangen werden, dass unpolare Komponenten im Blend einen deutlich geringeren Dampfdruck und damit einen ausreichenden Flammpunkt bewirken. Hierfür wurden, angelehnt an die Kraftstoffe aus Kapitel 8.7 binäre Blends bestehend aus DK und RME mit Anteilen von entsprechenden Alkanen versetzt. Dieseldieselkraftstoff und RME wurden zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt. Es zeigt sich, dass selbst bei einem hohen Beimischungsanteil von 20% der Kraftstoff RME-7-Dec-20 mit einem Flammpunkt von 70 °C den Grenzwert deutlich einhält. Durch steigende Anteile von Komponenten mit einem hohen Flammpunkt, wie beim n-Hexadecan, kann der Flammpunkt nur unwesentlich gesteigert werden, da der Flammpunkt im Blend abhängig von der Komponente mit dem niedrigsten Flammpunkt ist. Lediglich durch Änderung der Lösungsmittleigenschaften der Matrix kann auf diesen Effekt Einfluss genommen werden.

Dementsprechend sollte auch überprüft werden, ob polare Komponenten innerhalb einer unpolaren Dieseldieselkraftstoffmatrix diesen Effekt, bedingt durch eine mögliche Dampfdruckerhöhung dieser Komponenten im Blend, nicht aufweisen, oder sogar dadurch eine Senkung des Flammpunkts resultiert. Ferner wurde auch noch bei den ausgewählten Kraftstoffblends die Polarität der Kraftstoffmatrix durch einen Wechsel von DK zu HVO weiter abgesenkt (HVO+Isoamylalk-8) und durch einen Wechsel zu RME deutlich gesteigert, um eine mögliche Verstärkung bzw. Kompensierung dieses Effekts zu bewirken. Ausgewählt wurden als polare Beimischungskomponenten Alkohole mit niedrigen Flammpunkten, die unterhalb bzw. in der Nähe des Grenzwertes gemäß DIN EN 590 liegen. RME-10 diene als Bezugskraftstoff (Abbildung 9-41).

Im Gegensatz zur bisherigen Blend-Definition erfolgte eine Addition (+) der Alkohole zu einem Basisblend (100%). Es zeigt sich, dass 1-Butanol mit einem Flammpunkt von 34 °C in entsprechenden Blends als polare Komponente den Grenzwert deutlich verfehlt. Eine Polaritätssteigerung durch einen Anteil von 20% RME konnte innerhalb der Grenzen des Verfahrens keinen positiven Effekt erzielen. Durch weitere polare Komponenten wie 1-Octanol, die selbst einen ausreichenden Flammpunkt aufweisen, kann aber schon eine tendenzielle Steigerung erkannt werden. Ähnliche Effekte werden auch durch die Reduzierung des Anteils an 1-Butanol erreicht. In Hinblick auf die Grenzen des Verfahrens sollten aber Werte resultieren, die deutlich oberhalb des Grenzwertes liegen. Isoamylalkohol hat bereits einen Flammpunkt von 45 °C und ist damit potenziell besser geeignet für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente. Im stark unpolaren Blend HVO-92+Isoamylalk-8 zeigt sich aber, dass der Flammpunkt des Blends sich nicht wesentlich vom Flammpunkt der Komponente unterscheidet. Bei RME-10+Isoamylalk-8 ist die Basispolarität bereits so hoch, dass Werte im Bereich des Grenzwertes resultieren.

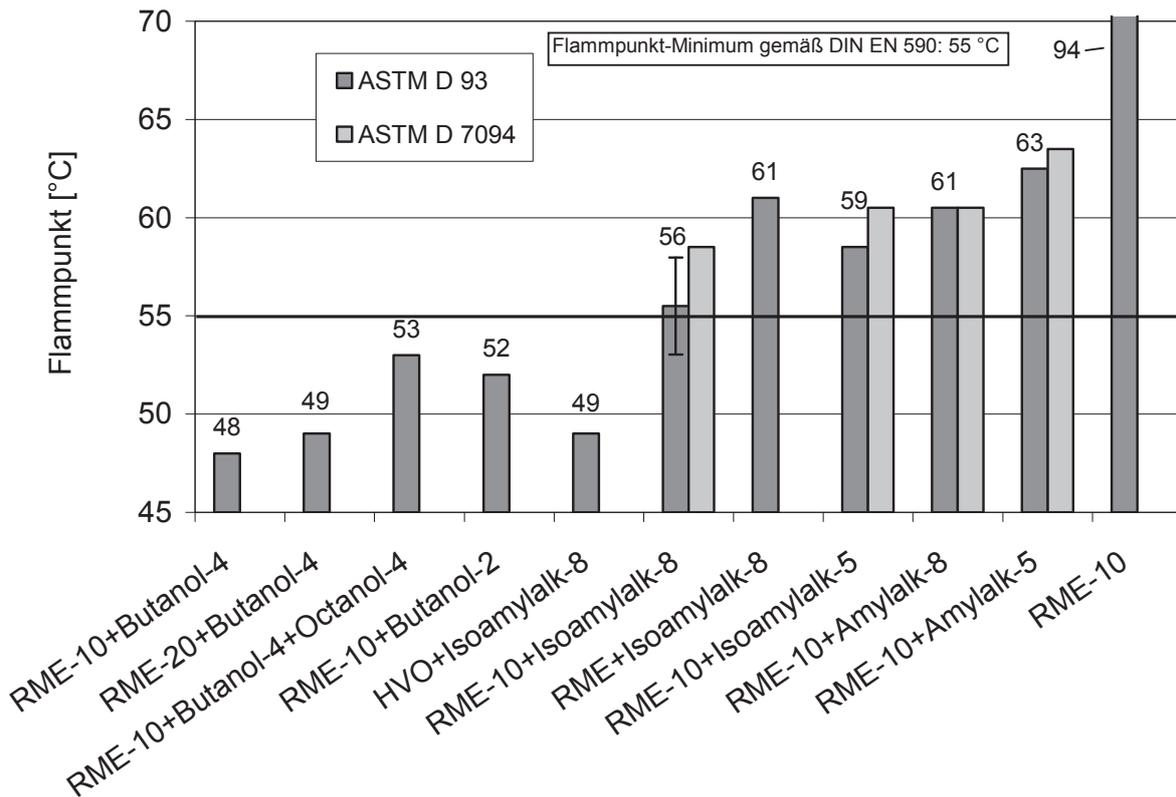


Abbildung 9-41: Beeinflussung des Flammpunkts durch Komponenten mit einem Flammpunkt unterhalb des Limits der Dieselkraftstoffnorm in Abhängigkeit von Polaritätseffekten; Flammpunktmethode-Vergleich (Blendformulierung: 100% Basisblend + Komponente)

Bei dem stark polaren Kraftstoff RME-92+Isoamylalk-8 ist ein Flammpunkt vorhanden, der deutlich oberhalb des Grenzwertes liegt. Mit einer Reduzierung des Alkoholanteils können ähnliche Werte auch bei einer „Standard-Basispolarität“ erreicht werden. Unterschiede zum Amylalkohol, mit dem generell ein ausreichender Flammpunkt erreicht wird, sind dann nicht mehr nachweisbar. Es muss aber diskutiert werden, ob bezüglich einer nachgewiesenen Schwankungsbreite der Messergebnisse und einer möglichen Dampfdruckproblematik hinsichtlich eines Ausgasungsvorgangs im Kraftstoffsystem derartige Kraftstoffformulierungen in Nähe des Grenzwertes nicht auszuschließen sind. Zumindest besteht für diesen Übergangsbereich weiterer Forschungsbedarf.

Mit den angegebenen Werten zur ASTM D 7094 sollte ein alternatives Verfahren mit der ASTM D 93 verglichen werden, da gerade bei Anwesenheit von Komponenten mit einem niedrigen Flammpunkt eine besonders hohe Empfindlichkeit nötig ist. Beide Verfahren scheinen aber innerhalb der Standardabweichung gleichwertig zu sein. Es wurde daher generell das Verfahren gewählt, das gemäß DIN EN 590 vorgeschrieben ist.

Abschließend sollten noch die ausgewählten Multikomponentenblends untersucht werden (Abbildung 9-42). Weitere Reinkraftstoffe bzw. potenziell geeignete Kraftstoffkomponenten wie 1-Octanol wurden zu Vergleichszwecken auch berücksichtigt.

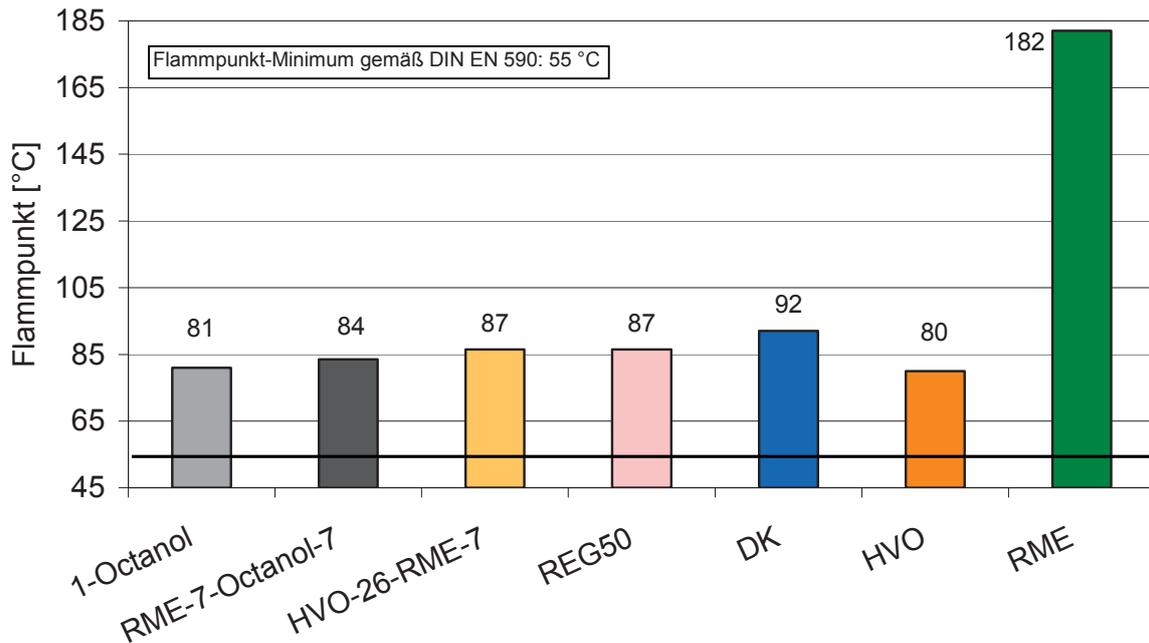


Abbildung 9-42: Flammpunkte ausgewählter Multikomponentenblends in Vergleich zu DK, HVO, RME und 1-Octanol

Die ausgewählten Multikomponentenblends zeigen bezüglich des Flammpunkts kein kritisches Verhalten.

9.7.2 Zusammenfassung: Flammpunkt

Der Flammpunkt ist hinsichtlich einer Sicherheitsfreigabe ein wichtiges Kriterium für Dieselmotorkraftstoffe. Gerade im Bereich des Kraftstoffdesigns muss dieser Parameter standardmäßig untersucht werden, da viele interessante Komponenten einen Flammpunkt unterhalb des Grenzwertes haben. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass durch Angleichen des Beimischungsanteils, aber auch insbesondere durch Optimierung der Basispolarität, mit Kraftstoffkomponenten, die einen Flammpunkt unterhalb des Grenzwertes aufweisen, für den Blend der Grenzwert dann eingehalten werden kann. Für solche Kraftstoffe sollten aber zusätzlich Dampfdruckverläufe mit Temperaturgradient erstellt werden, um ein mögliches Ausgasen im Kraftstoffsystem bei Betrieb ausschließen zu können. Ferner kann der Flammpunkt auch als Kriterium für eine erweiterte Lagerstabilität herangezogen werden, da gerade bei Anwesenheit von niedrigsiedenden Komponenten ihr Verlust durch einen ansteigenden Flammpunkt deutlich würde. In Kombination müsste dann auch der Wassergehalt überprüft werden, da auch auf diese Weise Erhöhungen des Flammpunkts denkbar wären.

9.8 Siedeverlauf-Betrachtung

Über den Siedeverlauf wurde bereits in den diversen vorangegangenen Kapiteln berichtet. Neben Einflüssen auf die zeitlichen Verbrennungsabläufe und damit auch auf das Emissionsverhalten, dient der Siedeverlauf dazu, eine erste einfache Charakterisierung eines Kraftstoffs bzw. eines Kraftstoffblends zu erhalten. Während im Bereich der Voruntersuchungen im Projekt noch SimDist-Analysen für eine erste schnelle Einschätzung ausreichend waren, so wurde innerhalb dieses Blocks gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 eine atmosphärische Destillation nach DIN EN ISO 3405 durchgeführt. Dabei sind drei Destillationspunkte gemäß Norm reglementiert. Bei einer Destillationstemperatur von 250 °C dürfen maximal 65%, bei 350 °C müssen mindestens 85% destilliert sein. Bei einem Umsatz von 95% ist eine maximale Destillationstemperatur von 360 °C vorgeschrieben. Die FAME-Kraftstoffnorm DIN EN 14214 beinhaltet aufgrund der häufig durchgängig hohen Siedelage dieser Kraftstoffe keine entsprechenden Grenzwerte. Im Gegensatz zur SimDist-Methode werden gerade die komplexeren Multikomponentenblends genauer erfasst, da bei dieser Methode auch Löslichkeitseffekte berücksichtigt werden. Es resultieren in der Regel ein höherer Siedeverlauf für die niedrigsiedenden Komponenten und eine Absenkung des Siedeverlaufs für die hochsiedenden Komponenten im Vergleich zu SimDist-Analysen. Bei den beschriebenen Auswirkungen einer Polaritätsumkehr im Blend kann es dann auch zu einem entgegengesetzten Verhalten kommen. Des Weiteren erfolgt die Angabe in Volumenprozent und nicht in Massenprozent. Allgemein bedingt dabei der niedrigsiedende Bereich Rückschlüsse zum Flammpunkt und zum Dampfdruck. Der hochsiedende Bereich zeigt eine eventuelle Problematik im Bereich der angesprochenen Ölverdünnung, wie sie bei FAME-Kraftstoffen bekannt ist. Ein Siedeverhalten, das dem des Dieselmotorkraftstoffs nahekommt, ist daher für die Erarbeitung entsprechender Kraftstoffkonzepte allgemein erwünscht.

9.8.1 Siedeverlauf-Betrachtung: Ergebnisse

Da zu der atmosphärischen Destillation keine eigene Datenbasis vorlag, wurde in einer ersten Messreihe entsprechende FAME-Kraftstoffe in Vergleich zu DK gemessen (Abbildung 9-43).

In Vergleich zu den SimDist-Analysen (Abbildung 5-1) zeigt sich hier kein wesentlich verändertes Verhalten der einzelnen Kraftstoffe untereinander. Wie schon bereits beschrieben, ergeben sich aufgrund der Methode im Gegensatz zur SimDist-Analyse ein verspäteter Siedebeginn und ein deutlich abgesenktes Destillationsende. Dies wird besonders bei DK deutlich. Selbst die FAME-Kraftstoffe erfüllen dabei alle drei Kriterien des Destillationsverlaufs nach der Dieselmotorkraftstoffnorm. Gerade die Einhaltung des 95%-Punkts ist bei Verwendung von SimDist-Analysen sonst stark gefährdet.

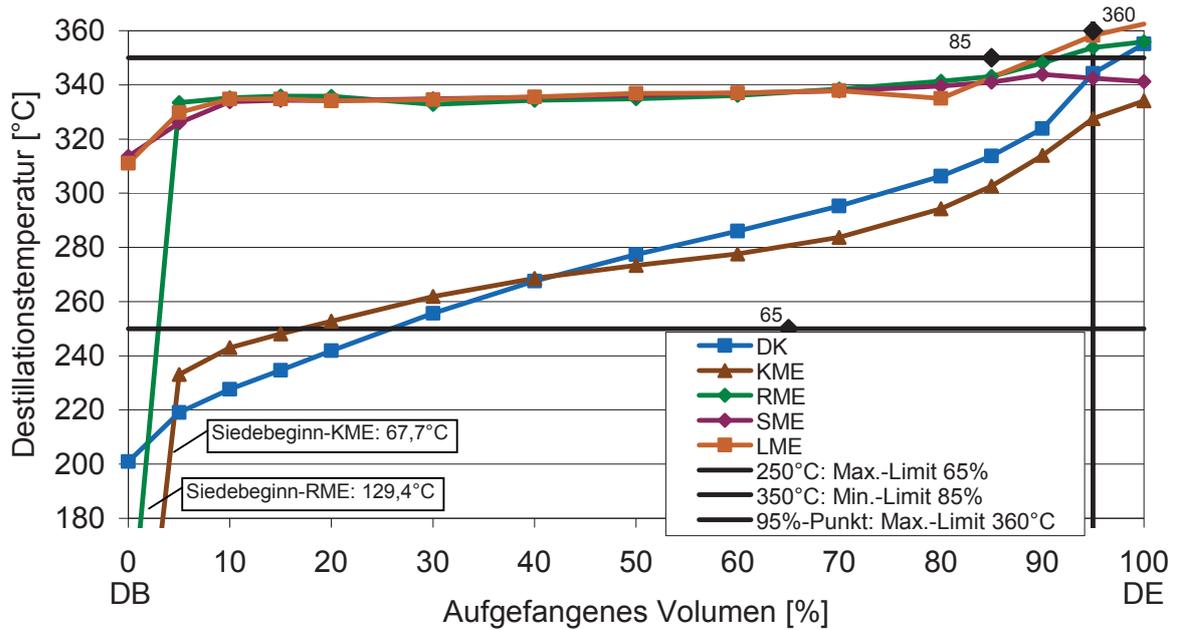


Abbildung 9-43: Siedeverläufe von ausgewählten FAME-Kraftstoffen in Vergleich zu DK unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm; DB: Destillationsbeginn – DE: Destillationsende

Mit einer weiteren Messreihe sollte auch das Destillationsverhalten bei steigendem Anteil von RME in Dieselkraftstoffblends untersucht werden (Abbildung 9-44).

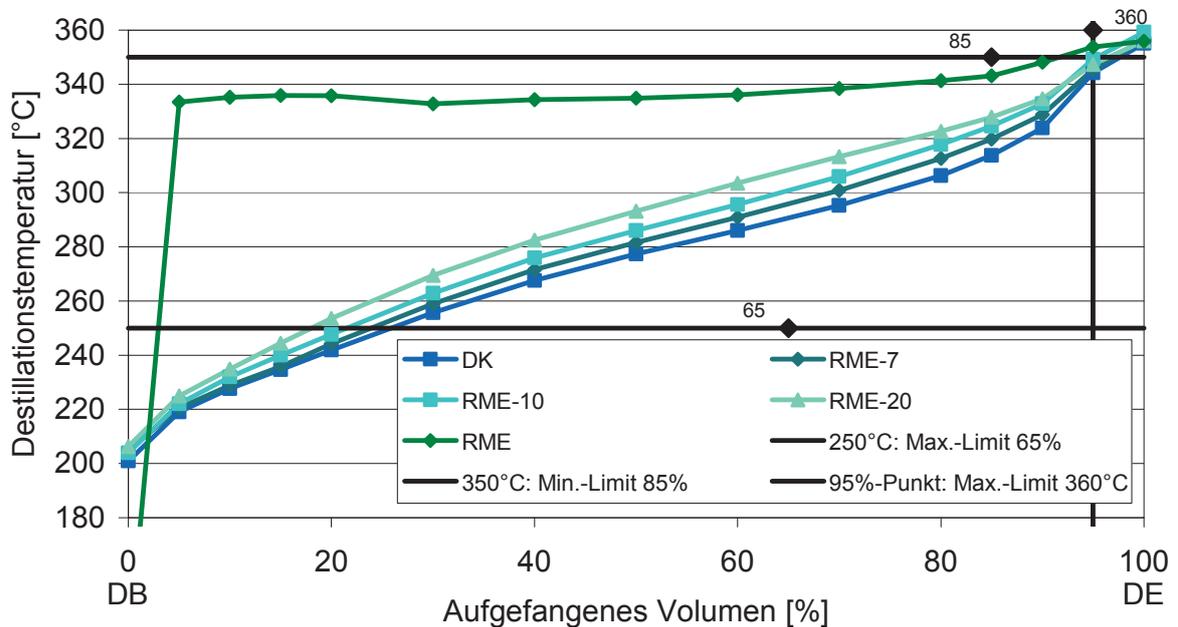


Abbildung 9-44: Siedeverläufe von RME-Blends in Vergleich zu ausgewählten Reinkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm

Es wird deutlich, dass mit steigendem Anteil an RME sich bis zu einem Anteil von 20% ein Destillationsverlauf ergibt, der dem des Dieselkraftstoffs noch stark angenähert ist. Es zeigt sich aber bereits ein Trend, dass sich mit einer weiteren Erhöhung

eine Annäherung an den Siedeverlauf von RME ergibt. Durch die Zugabe einer hochsiedenden Komponente resultieren nur geringe Änderungen in dem niedrigsiedenden Bereich des Blends. Mögliche Effekte auf die Verbrennung, die abhängig durch den Siedeverlauf sind, sollten sich folglich bis zu einem Anteil von 20% RME noch nicht ergeben.

Um auch Effekte der Zugabe einer niedrigsiedenden Komponente zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe erstellt mit Zugabe der 1-Alkohole von Amylalkohol bis 1-Nonanol und Isoamylalkohol (Abbildung 9-45).

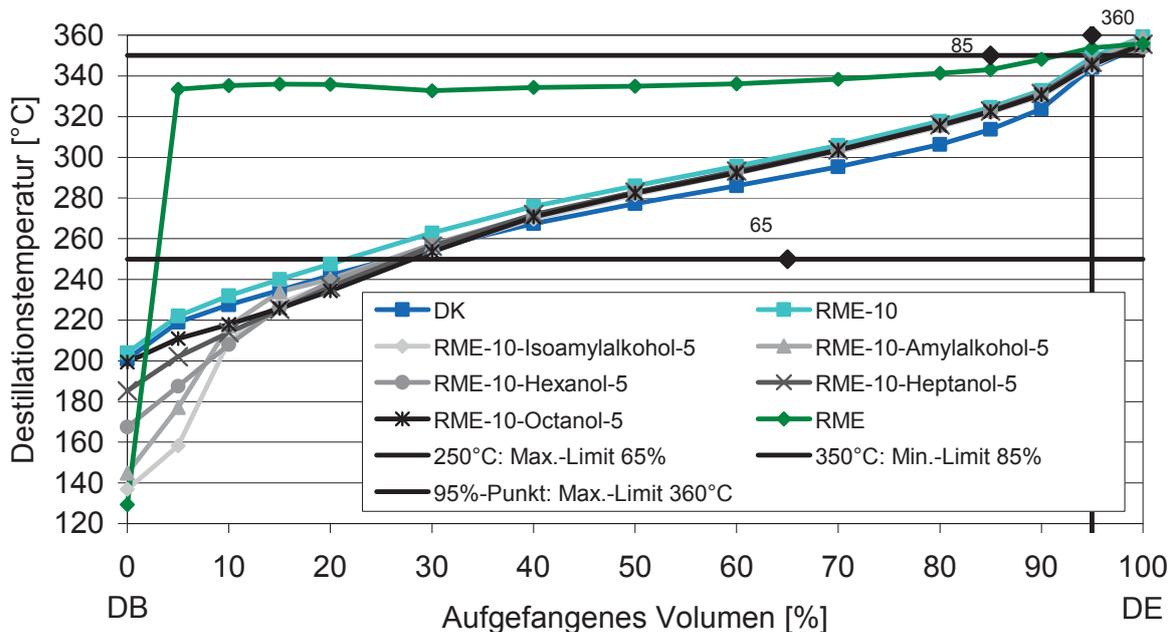


Abbildung 9-45: Einfluss auf den Siedeverlauf bei Beimischung von niedrigsiedenden polaren Komponenten unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm

Es resultiert ein früher Siedebeginn entsprechender Blends. Der niedrigsiedende Bereich ist daher gegenüber dem Siedeverhalten von DK stark abgesenkt. Der mittlere und hohe Siedebereich sind weitestgehend unbeeinflusst. Eine frühere Verbrennung ist dadurch wahrscheinlich, was eine Erhöhung der Stickoxide zur Folge hätte. Schon beim 1-Hexanol ist die Annäherung an den Siedeverlauf des Dieselkraftstoffs gegeben. Entsprechend höhersiedende 1-Alkohole sollten daher bezüglich ihrer Einflüsse auf die zeitlichen Verbrennungsabläufe eher unauffällig sein.

Abschließend wurden auch die auf Alkanen basierenden Kraftstoffe GtL und HVO, sowie die ausgewählten Multikomponentenblends HVO-26-RME-7 und REG50 innerhalb einer abschließenden Messreihe untersucht. DK, RME-7 und RME sind als Bezugskraftstoffe zusätzlich aufgeführt (Abbildung 9-46). Es wird deutlich, dass HVO einen veränderten Siedeverlauf im Gegensatz zu DK aufweist. Der niedrigsiedende Bereich liegt dabei deutlich oberhalb, der hochsiedende Bereich deutlich unterhalb der Siedelinie von DK.

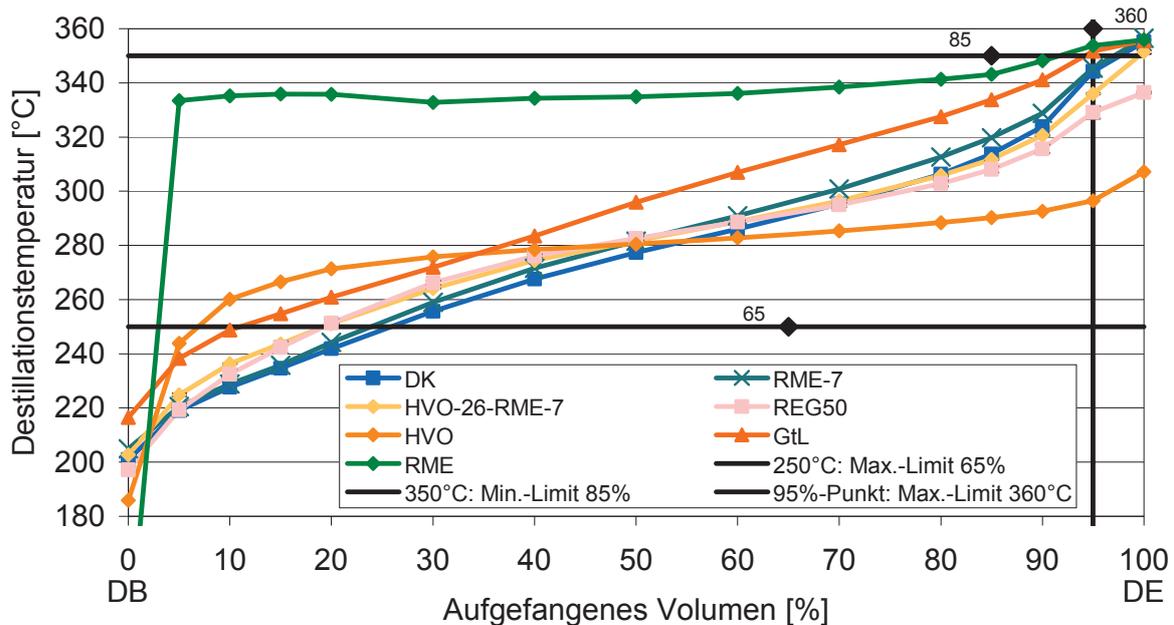


Abbildung 9-46: Siedeverläufe von ausgewählten Multikomponentenblends in Bezug zu diversen Vergleichskraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm

Darin könnte auch das gute Emissionsverhalten des Kraftstoffs zumindest teilweise begründet sein, da sowohl die Stickoxid-Emissionen als auch die Produkte der unvollständigen Verbrennung positiv beeinflusst werden. Dass ein einfacher Bezug jedoch nicht möglich ist, zeigen erhöhte NO_x -Werte beim RME. Es sind folglich auch andere Aspekte zu beachten, um das Verbrennungsverhalten zu beschreiben. Zum Beispiel könnte ein möglicher Einfluss zur Steigerung der Stickoxid-Emission auch im Sauerstoffanteil des Kraftstoffs begründet sein. Ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffanteils auf die NO_x -Emissionen konnte bisher aufgrund der vorliegenden Wertegrundlage vom Einzylindermotor-Prüfstand aber nicht erkannt werden.

GtL zeigt entscheidende Abweichungen zum Siedeverlauf von HVO und DK. Da bei GtL aber ähnlich gute Emissionswerte vorliegen wie bei HVO, ist das Heranziehen der Siedelinie für Interpretationen des Verbrennungsverhaltens allgemein problematisch. Weitere wichtige Größen der Verbrennung, wie die Cetanzahl, haben hier eher den entscheidenden Einfluss.

Die ausgewählten Multikomponentenblends haben beide einen dem Dieselkraftstoff stark ähnlichen Destillationsverlauf. Da bei beiden Kraftstoffen eine wesentlich höhere Cetanzahl vorliegt, sind sie ideal geeignet, um die Wichtung von Siedeverlauf und Cetanzahl bezüglich des Emissionsverhaltens zu klären. Es ist interessant, dass trotz des Anteils von 2% der stark hochsiedenden Komponente TBC ein Siedeverlauf beim 95%-Punkt sogar unterhalb von DK vorliegt. Ein möglicher Einsatz dieser Komponente ist folglich innerhalb des überprüften Beimischungsanteils unkritisch. Kraftstoffe wie REG50 und HVO-26-RME-7, deren Siedelinien derjenigen von DK ähnlich

sind und die gleichzeitig eine deutlich höhere Cetanzahl aufweisen, müssten ideale Voraussetzungen für eine Realisierung haben.

9.8.2 Zusammenfassung: Siedeverlauf

Das Siedeverhalten ist besonders aussagekräftig für eine mögliche Problematik des niedrigsiedenden und hochsiedenden Bereichs. Negative Einflüsse im Bereich des Flammpunkts und der Ölverdünnung können auf diese Weise schnell erkannt werden. Eine Aussage bezüglich des Verbrennungsverhaltens nur aufgrund des Siedeverlaufs ist nicht gegeben. Weitere wichtige physikalische Parameter, wie Dichte, Viskosität, Sauerstoffanteil und insbesondere die Cetanzahl, müssen für eine Aussage eingebunden werden. Die Überprüfung der Multikomponentenblends am Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand im folgenden Kapitel ermöglicht eine abschließende Aussage für diese Fragestellung.

9.9 Zusammenfassung – Kraftstoffanalytik (ASG-Kooperation)

Mit der Durchführung der vorangegangenen Messreihen in Zusammenarbeit mit der ASG konnten neue wichtige Erkenntnisse im Bereich der physikalischen und chemischen Kraftstoffparametrierung sowohl hinsichtlich einer praxisorientierten Grundlagenforschung als auch bezüglich eines Kraftstoffdesigns von neuartigen Multikomponentenblends mit einem hohen regenerativen Anteil gewonnen werden.

Im Bereich der durch Autoxidation bedingten Alterung konnte zusammen mit der ASG ein neuartiges Verfahren zur Kontrolle entwickelt werden. Trotz noch notwendiger Optimierungen der Apparatur zur Gewährleistung einer ausreichenden Robustheit für den Dauerbetrieb konnte über die Beobachtung der Parameter Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität die Alterung der einzelnen Kraftstoffe ausreichend charakterisiert werden. Es wurde ferner gezeigt, wie wichtig die Überprüfung des bisher nicht nach einer Kraftstoffnorm limitierten Wasseraufnahmeverhaltens ist, wenn sich gerade bei komplexen Multikomponentenblends ein Wechsel der Polarität ereignet. Eine besondere Abhängigkeit von der Polarität des Kraftstoffs liegt auch beim Flammpunkt, dem wichtigsten Sicherheitskriterium bei Dieselmotorkraftstoffen, vor. Es konnte bewiesen werden, dass durch Polaritätserhöhung auch Multikomponentenblends mit Anteilen von Komponenten mit zu niedrigen Flammpunkten den Grenzwert der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 einhalten können. Aufgrund dieser Untersuchungen kann eine Lagerstabilität definiert werden, die alle drei Bereiche innerhalb einer zukünftigen Routinemethode miteinander vereint. Die Überprüfung der UV-Anfälligkeit kann, wie sie bei der gewählten Methode definiert ist, in Hinblick auf das verwendete Kraftstoffkomponentenspektrum vernachlässigt werden, da alle Messwerte deutlich unterhalb des beschriebenen Grenzwertes liegen. Sollten jedoch Kraftstoffkomponenten untersucht werden, bei denen eine hohe Anfälligkeit für durch UV-Strahlung induzierte elektrozyklische Reaktionen vorliegt, sollte mit der

beschriebenen Methode das Verhalten erneut überprüft werden. Für den Fall eines Nachweises könnte sie die Beschreibung der Lagerstabilität ergänzen. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass gelöste Alterungsprodukte von ihr nicht erfasst werden und dadurch Optimierungen sinnvoll wären. Eine weitere optionale Ergänzung wäre auch die Überprüfung der Wirksamkeit von Fließverbesserern über die vorgestellte Methode zur Bestimmung der Kältestabilität bei mehrfachem Kältewechsel. Es konnte aufgrund der Untersuchungen bewiesen werden, dass bei den verwendeten Fließverbesserern keine signifikante Verbesserung vorlag bzw. sogar die Kältestabilität von ausgewählten FAME-Kraftstoffen abschließend nicht mehr gewährleistet werden konnte. Das Verfahren ist daher effizient und sollte bei jedem neuen Fließverbesserer für eine Kontrolluntersuchung verwendet werden.

Die Entwicklung eines einzigen Parameters, der das Verbrennungs- und damit das Emissionsverhalten beschreibt, kann aufgrund der komplexen Zusammenhänge bezogen auf die Datenlage nicht definiert werden. Bei den untersuchten Parametern hatte die Cetanzahl allgemein den größten Einfluss. Da sie selbst durch viele Faktoren, wie Reaktivität, Kettenlänge und Verzweigung im Molekül, beeinflusst wird, stellt sie bereits einen Summenparameter dar. Die Zündtemperatur war bezüglich einer Änderung der Kraftstoffzusammensetzung so robust, dass sie als eine Größe der motorischen Verbrennung vernachlässigt werden kann. Weitere Parameter, wie die Dichte, die kinematische Viskosität und der Sauerstoffanteil im Kraftstoffmolekül, die nicht Gegenstand der Sonderanalysen waren, sollten für eine mögliche Vorhersage des Emissionsverhaltens ebenfalls einbezogen werden. Des Weiteren sollte der Siedeverlauf berücksichtigt werden, da er gerade im Bereich der niedrigsiedenden und hochsiedenden Fraktion bezüglich einer möglichen Flammpunkts- und Ölverdünnungsproblematik besonders aussagekräftig ist. Für Rückschlüsse zum Verbrennungsverhalten ist er aber nur bedingt geeignet.

Aufgrund der Verzögerungen durch die Entwicklung des Einspritzprüfstands von Seiten der ASG konnte die Testentwicklung zur Bestimmung der Schmierfähigkeit, die an diesen Prüfstand gebunden ist, nicht mehr durchgeführt werden. Die Methode sollte aufgrund einer immer noch existierenden Relevanz dieser Fragestellung in späteren Projekten wieder berücksichtigt werden.

Mit dem Multikomponentenblend REG50 liegt ein vielversprechender Kraftstoff mit einem hohen regenerativen Anteil vor. Da er sich sowohl bezüglich limitierter als auch entsprechend nicht limitierter Kraftstoffparameter als unproblematisch bzw. durch sehr gute Teilergebnisse als besonders gut geeignet erwiesen hat, wurde er für Untersuchungen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand ausgewählt.

10 Emissionsuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand

Am Nutzfahrzeugmotorprüfstand werden mit dem Motor OM 904 LA bei Einsatz eines SCR-Katalysators Emissionsuntersuchungen gemäß Euro IV-Norm durchgeführt. Im Bereich der limitierten Emissionsparameter wurden die Kohlenstoffmonoxid- (CO), Kohlenwasserstoff- (HC), Stickoxid- (NO_x) und Partikelmasse-Emissionen (PM) gemessen. Im Gegensatz zu den Einzylindermotortests wurden auch Emissionsparameter untersucht, die nicht nach einer Abgasnorm reglementiert sind. Hierzu gehörten neben der Bestimmung der Carbonyl- und PAK-Emissionen (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) auch das Messen der Partikelgrößenverteilung und des Ammoniakschlupfes (NH₃). Zusätzlich zu dem ausgewählten Multikomponentenblend REG50 wurde auch HVO-26-RME-7 als Vergleichskraftstoff für Tests ausgewählt. Um den Einfluss der neuartigen Kraftstoffkomponenten 1-Octanol und TBC getrennt untersuchen zu können, wurden mit HVO-26-RME-7-Oct-5 und HVO-26-RME-7-TBC-2 weitere Bezugskraftstoffe in die Messreihe aufgenommen. Als Referenzkraftstoff wurde Dieselkraftstoff (DK) gewählt. HVO und RME wurden zu Vergleichszwecken ergänzend in die Untersuchungen einbezogen (Tabelle 10-1). Die folgenden Beschreibungen des Motorprüfstands und der Emissionsarten sind weitestgehend aus Munack et al. (2013) übernommen.

Tabelle 10-1: Ausgewählte Multikomponentenblends basierend auf den vorangegangenen Entwicklungsstufen im Vergleich zu DK, HVO und RME

Bezeichnung	Zusammensetzung
DK	Referenzdieseldkraftstoff CEC RF 06-03
HVO-26-RME-7	67% DK, 26% HVO, 7% RME
HVO-26-RME-7-Oct-5	62% DK, 26% HVO, 7% RME, 5% Octanol
HVO-26-RME-7-TBC-2	65% DK, 26% HVO, 7% RME, 2% TBC
REG50	50% DK, 38% HVO, 7% RME, 3% Octanol, 2% TBC
HVO	Hydriertes Pflanzenöl
RME	Rapsölmethylester

10.1 Motordaten: OM 904 LA

Für die Messungen von ausgewählten Kraftstoffen stand ein Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA der Daimler AG zur Verfügung. In Tabelle 10-2 sind die grundlegenden Motordaten aufgeführt.

Tabelle 10-2: Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	4
Hubvolumen	4250 cm ³
Nenn Drehzahl	2200 min ⁻¹
Nennleistung	130 kW
Maximales Drehmoment	675 Nm bei 1200 bis 1600 min ⁻¹
Abgasnachbehandlung	SCR-Katalysator
Abgasnorm	Euro IV

Der Motor war mit einem SCR-Katalysator zur Stickoxidreduzierung ausgestattet. In der im Prüfstand verbauten Ausführung erreichte der Motor die nach Euro IV-Norm geltenden Grenzwerte. In der Serie wird dieser Motor in der LKW-Reihe Atego der Daimler AG eingesetzt. Der Motor war für den Betrieb im Prüfstand mit dem in der Serie verwendeten Motorkühler und weiteren Anbauteilen installiert. Über eine Gelenkwelle war der Motor mit einer Asynchronmaschine der Firma AVL verbunden, mit der sich sowohl statische als auch dynamische Testzyklen realisieren ließen. Das gesamte System ist in Abbildung 10-1 dargestellt.

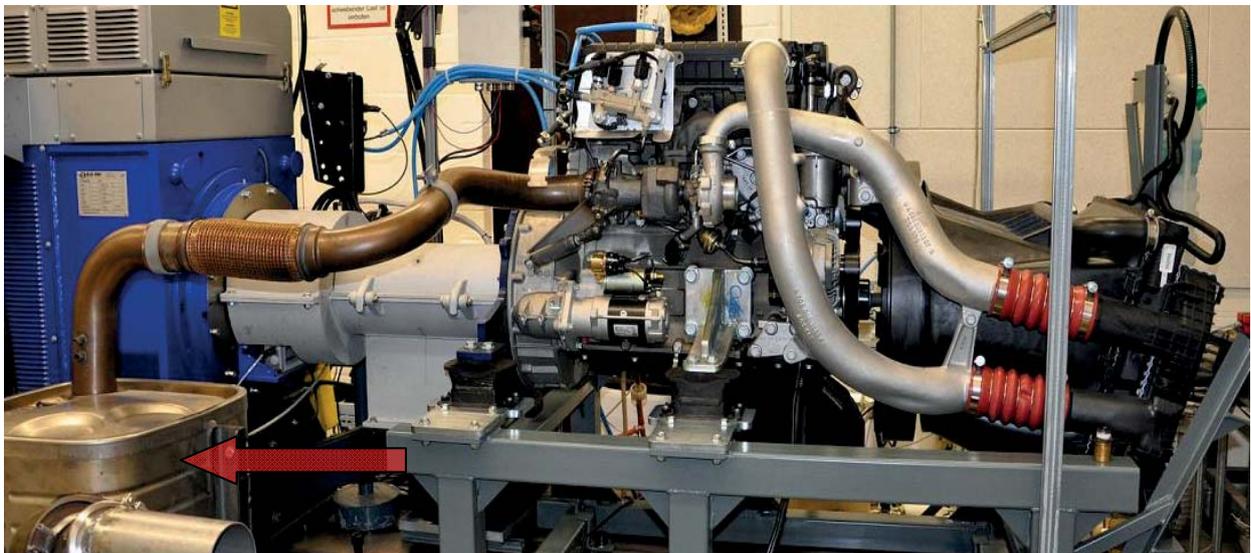


Abbildung 10-1: Im Prüfstand installierter Motor OM 904 LA

Markiert durch einen Pfeil lässt sich der SCR-Katalysator erkennen. Auch die Abgasstrecke vom Motor zum Katalysator bestand aus den Originalbauteilen des Herstellers. Die Bestimmung der Emissionen erfolgte am Ausgang des Katalysators. SCR-Katalysatoren zur Nachbehandlung der Abgase sind bei Stationärmotoren und Kraftwerken schon seit vielen Jahren im Einsatz. Für mobile Anwendungen werden sie erst seit Einführung der Euro IV-Norm genutzt. Zur Reduzierung der Stickoxide wird Ammoniak eingesetzt. Somit muss zusätzlich zum Kraftstoff ein weiteres Betriebsmit-

tel in einem zweiten Tank mitgeführt werden. Zusätzlich zum Tank ergeben sich einige weitere zusätzliche Komponenten. Die 32,5%-ige wässrige Harnstofflösung (AdBlue), die zur Bereitstellung des Ammoniaks dient, wird aus dem Tank über ein Dosiersystem direkt in den Abgasstrang eingedüst. Anschließend erfolgen dann die Umwandlung zu Ammoniak und die Reduzierung der Stickoxide am Katalysator. Beim Einsatz von SCR-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung sind kaum HC-Emissionen zu erwarten, da das System die unverbrannten Kraftstoffbestandteile mit einem Wirkungsgrad im Bereich >90% umwandelt (Gekas, 2002).

Der Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA wurde gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union im europäischen transienten Zyklus (ETC) betrieben. Der Testzyklus ist an die Volllastkurve des Motors anzupassen. Die Bestimmung der Emissionen erfolgte über die gesamten 30 Minuten des Tests. Der Zyklus ist in drei Phasen gegliedert. Die ersten zehn Minuten stellen einen Stadtfahrtanteil, die zweiten zehn einen Überlandfahrtanteil und die dritten zehn Minuten einen Autobahnanteil nach. Das Drehzahl- und Drehmomentprofil des Tests findet sich in Abbildung 10-2. Die Vorgabe der Lastwerte erfolgte in einem Sekundenintervall. Somit ergaben sich 1800 verschiedene Lastzustände über den gesamten Lauf.

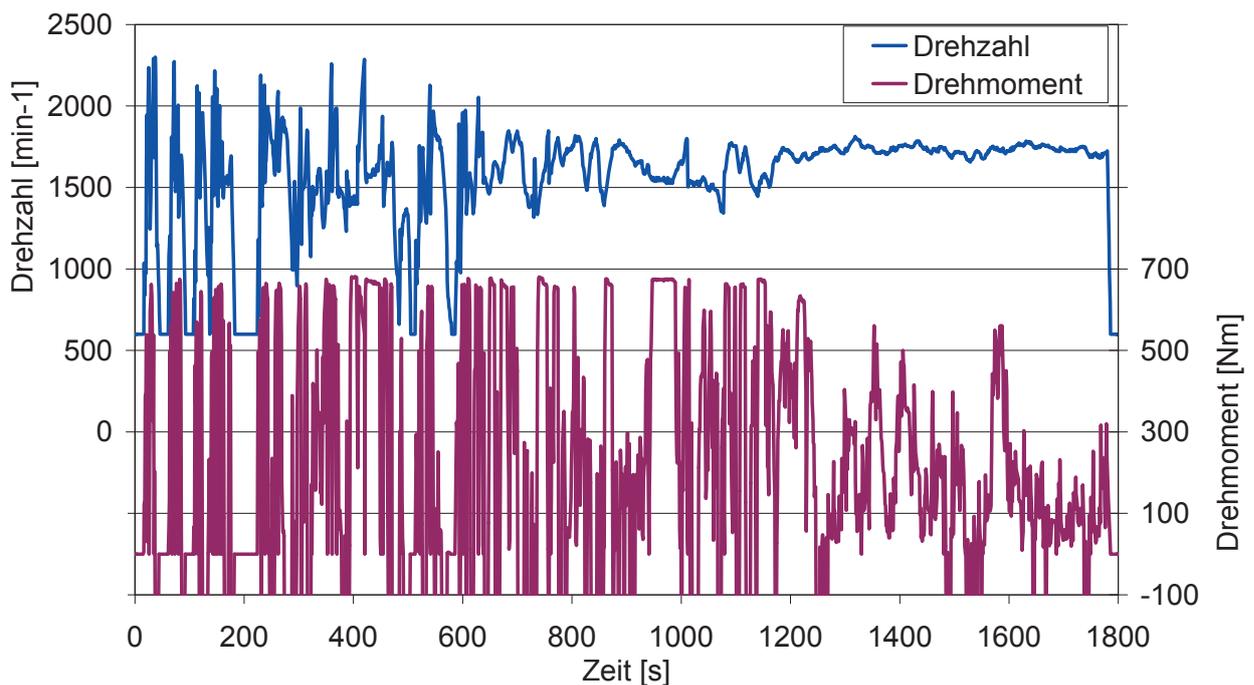


Abbildung 10-2: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC

10.2 Abgasanalyse am Nutzfahrzeugmotor

Die Bestimmung der limitierten Abgasparameter erfolgt wie bereits in Kapitel 8.2 beschrieben; lediglich im Bereich der Teilchenmasse wird nach einem alternativen Verfahren gemessen.

10.2.1 Abgasanalyse: Partikelmasse (PM)

Eine allgemeingültige Definition für Dieselpartikel existiert nicht. Entsprechend der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA) werden unter Partikeln alle Stoffe verstanden, die bei Temperaturen unter 51,7 °C im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorliegen und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations). Die Temperatur von 51,7 °C entspricht der amerikanischen Vorgabe von 125 °F. Durch die begrenzte Temperatur werden höher siedende Bestandteile des Abgases in kondensierter oder adsorbierter Form auf dem Filter abgeschieden.

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der nach BS ISO 16183:2002 (2002) ausgelegt wurde. In diesem Verdünnungstunnel wird das Abgas mit gereinigter Druckluft verdünnt und somit auf unter 51,7 °C abgekühlt. Die Partikel werden auf einem zweistufigen PTFE-Filter (Pallflex Membrane Filters, EMFAB TX40HI20-WW, 70 mm, Fa. Pall) gesammelt, indem das verdünnte Abgas durch die Filter gezogen wird. Die Absaugung aus dem Verdünnungstunnel wird durch einen Massenflussregler konstant gehalten. Die Zuführung der Verdünnungsluft wird durch Massenflussregler bestimmt. Aus der Differenz der Ströme ergibt sich der Volumenstrom des Abgases, der in den Verdünnungstunnel eintritt. Er wird so geregelt, dass er immer einem konstanten Anteil des Gesamtabgasvolumenstroms entspricht. Die Regelung des Verdünnungssystems erfolgt über die Bestimmung der Staudrücke im Abgasrohr und in der Entnahmesonde. Das Volumen, das durch den Filter gesogen wird, ergibt sich aus dem Integral der Volumenströme der Massendurchflussregler über dem Testverlauf. So lässt sich aus der auf dem Filter abgeschiedenen Partikelmasse mit Hilfe des Abgasgesamtvolumenstroms und des entnommenen Abgasanteils auf die Partikelmasse im gesamten Motorabgas zurückrechnen. Die Teilstromverdünnung mit Vollstromprobenahme ist in (Abbildung 10-3) schematisch dargestellt.

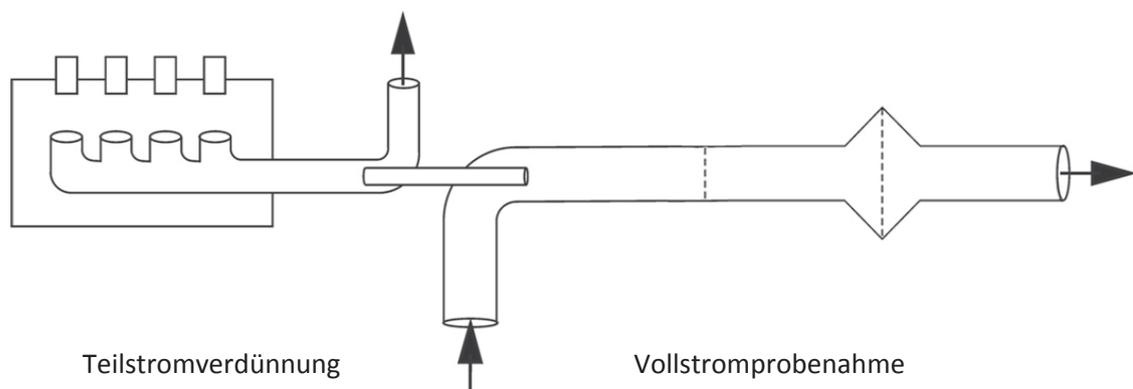


Abbildung 10-3: Schematische Darstellung des Verdünnungssystems

Die gravimetrische Analyse der Filter erfolgte nach 24-stündiger Konditionierung bei 22 ± 3 °C und $45 \pm 8\%$ Luftfeuchtigkeit per Mikrogrammwaage M5P der Firma Sartorius.

10.2.2 Abgasanalyse: Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung hat aktuell an Bedeutung gewonnen, da zusätzlich zum Partikelmassengrenzwert zukünftig auch ein Grenzwert für die Partikelanzahl einzuhalten ist (EG Verordnung 595/2009). Mit dieser Entwicklung wird der Erkenntnis Rechnung getragen, dass insbesondere die feinen Partikel weit in den Atemtrakt eindringen und durch auf der Oberfläche kondensierte Schadstoffe wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe zu Schäden führen können.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mit Hilfe eines Electric Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd.. Mit dem Gerät lässt sich ein Größenbereich von 28 nm bis 10 µm aerodynamischer Durchmesser unterteilt in zwölf Stufen bestimmen. Die Abscheidung erfolgt in einem Impaktor aufgrund des Geschwindigkeits-Massenträgheits-Verhältnisses der unterschiedlichen Partikelfraktionen. Um die Anzahl der abgeschiedenen Teilchen je Stufe zu bestimmen, werden die Partikel durch eine Koronaentladung mit einer Spannung von 5 kV aufgeladen. Treffen die geladenen Partikel auf die Impaktorscheiben, so tritt ein von der Anzahl abhängiger Messstrom auf.

10.2.3 Abgasanalyse: Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes und sehr gut wasserlösliches Gas. In der Atmosphäre spielt NH_3 als Base eine wichtige Rolle, da es in der Lage ist, Säuren wie H_2SO_4 und HNO_3 zu neutralisieren. Dabei werden über Ammoniumsalze sekundäre Aerosolpartikel gebildet, die zum Beispiel Einfluss auf die Wolkenbildung und die menschliche Gesundheit nehmen (Baek et al., 2004). Im Boden kann es zu Versauerung führen. Auch als Gas ist NH_3 schädlich für den Menschen. Aufgrund seiner ätzenden Eigenschaften kann es Reizungen an Augen und Schleimhäuten erzeugen. Der Arbeitsplatzgrenzwert (MAK) für Ammoniak liegt bei 20 ppm bzw. 14 mg/m³ (BMAS, 2006). Die hohe Wasserlöslichkeit erleichtert das Eindringen in den menschlichen Körper erheblich. Aufgrund der geringen Verweildauer in der Atmosphäre wirkt Ammoniak vorwiegend in der Nähe des Emittenten.

Die Hauptemissionsquelle für Ammoniak ist die Landwirtschaft mit ca. 95%. Der Verkehr trägt in Deutschland lediglich ungefähr 1,5% zur gesamten Ammoniak-Emission bei (UBA, 2010). In (Abbildung 10-4) ist die Entwicklung der verkehrsbedingten Ammoniak-Emissionen in Deutschland zwischen 1990 und 2008 dargestellt.

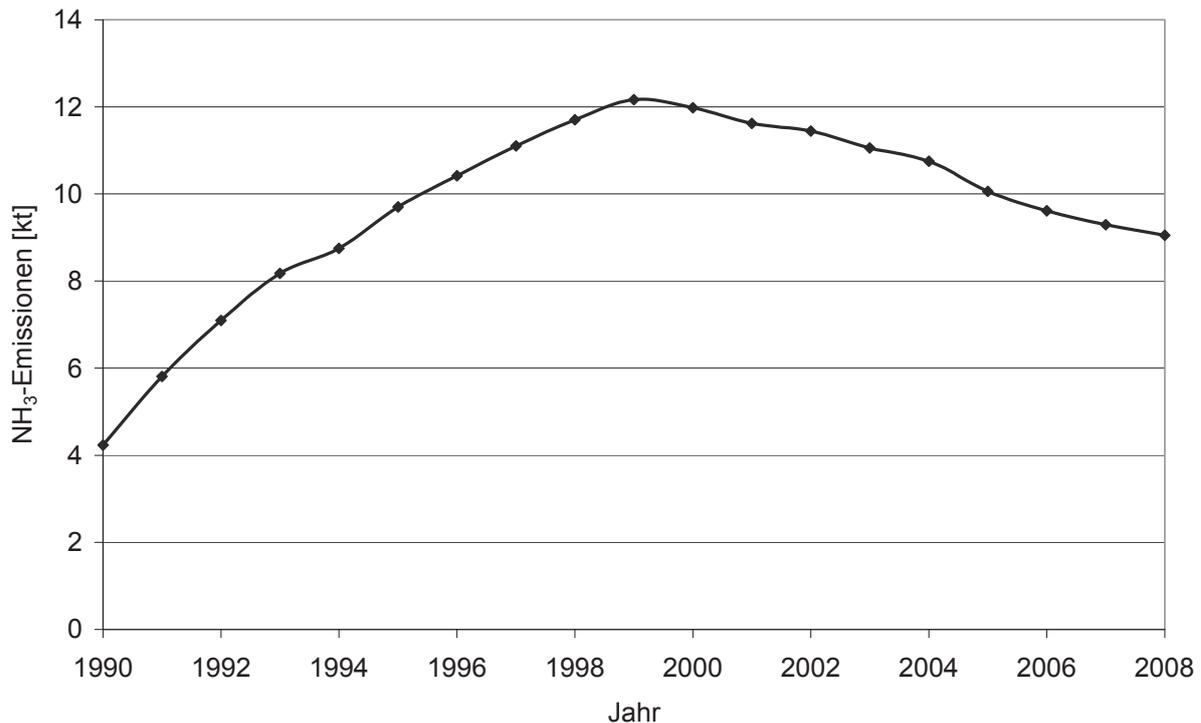


Abbildung 10-4: Entwicklung der verkehrsbedingten NH₃-Emissionen in Deutschland (nach UBA, 2010)

Der Anstieg von 1990 bis 2000 lässt sich durch den Einsatz von Drei-Wege-Katalysatoren erklären. Bis zum Jahr 2008 sind die Emissionen durch Weiterentwicklungen in der Katalysator- und Regelungstechnik wieder zurückgegangen. Schätzungen des Umweltbundesamtes gehen davon aus, dass die NH₃-Emissionen bis auf ca. fünf Kilotonnen weiter zurückgehen werden und dann bis 2020 konstant bleiben (UBA, 2003). Ein Beitrag von Ammoniakrückständen durch unvollständige Umsetzung bei der Abgasnachbehandlung mit SCR-Katalysatoren wird bei diesen Schätzungen bislang jedoch nicht berücksichtigt. Durch den serienmäßigen Einsatz dieser Systeme ist eine Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen nicht auszuschließen. Um ein starkes Ansteigen der Emissionen zu verhindern, wird mit Einführung der Euro VI-Abgasnorm ein Grenzwert von 10 ppm für NH₃ eingeführt. Die Bestimmung des Ammoniakschlupfes erfolgte mit einem Massenspektrometer mit chemischer Ionisation (CI-MS) der Firma V&F Analyse- und Messtechnik GmbH.

10.2.4 Abgasanalyse: Carbonyle

Hohe Konzentrationen von Dieselmotoremissionen verursachen akute Reizungen der Schleimhaut der oberen Atemwege und der Augen. Es handelt sich hier vor allem um eine Wirkung von gasförmigen Komponenten des Abgases (Scheepers und Bos, 1992), zu denen neben Stickoxiden vor allem auch die Aldehyde gehören. Die höchsten Konzentrationen werden für Acetaldehyd, Formaldehyd und Acrolein gefunden (Nold und Bochmann, 1999).

Die Probenahme von Aldehyden und Ketonen erfolgte aus dem gefilterten Rohabgas mit DNPH-Kartuschen. Diese Kartuschen enthalten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Werden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstehen die analogen Hydrazone nach der in (Abbildung 10-5) enthaltenen Reaktion (Krahl et al., 2001).

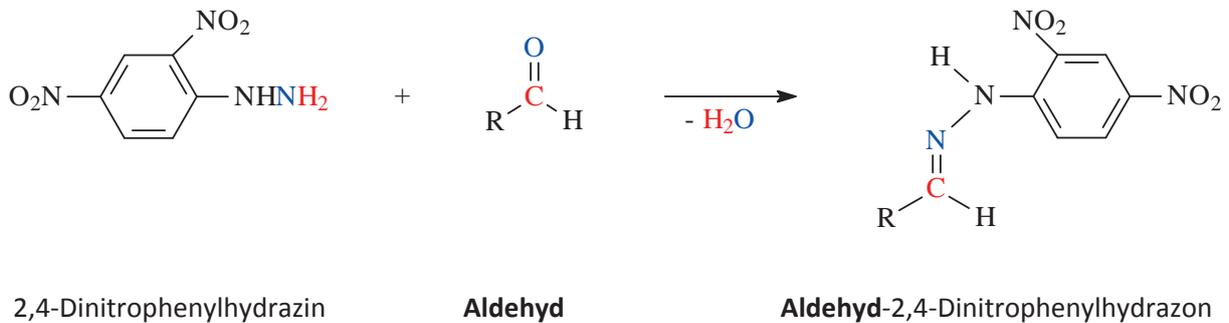


Abbildung 10-5: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazone

Das Abgas wurde bis zur Kartusche beheizt, so dass keine Kondensation auftrat. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug unabhängig vom Abgasvolumenstrom konstant 0,5 L/min.

Da DNPH mit Stickstoffdioxid (NO_2) aus dem Abgas reagiert, wurde vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid gesetzt. Stickstoffdioxid wird dabei vom Iodid reduziert und als Nitrit (NO_2^-) in der Kartusche abgeschieden. Die Anreicherung von Aldehyden und Ketonen in der DNPH-Kartusche wird durch Verhinderung dieser störenden Nebenreaktion nicht mehr negativ beeinflusst.

Die gebildeten Hydrazone werden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen. Zur Analyse der Lösung wurde eine HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Diodenarraydetektor. Das DAD-Spektrum dient zur Identifizierung der Substanzen. Zur Auswertung wurde das Chromatogramm bei der Wellenlänge 370 nm herangezogen. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen (Fa. Cerilliant), die in (Tabelle 10-3) angegeben sind.

Tabelle 10-3: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

Elutionsreihenfolge	Analyt
1	Formaldehyd-DNPH
2	Acetaldehyd-DNPH
3	Acrolein-DNPH
4	Aceton-DNPH
5	Propionaldehyd-DNPH
6	Crotonaldehyd-DNPH
7	Methacrolein-DNPH
8 + 9	2-Butanon-DNPH & n-Butyraldehyd-DNPH
10	Benzaldehyd-DNPH
11	Valeraldehyd-DNPH
12	m-Tolualdehyd-DNPH
13	Hexaldehyd-DNPH

Die jeweils ermittelten Acetonkonzentrationen wurden im Projektrahmen wegen der möglichen Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben. Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in (Tabelle 10-4) zusammengefasst.

Tabelle 10-4: Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 µL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradientenprogramm)
Fluss	0,5 mL/min

10.2.5 Abgasanalyse: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Man spricht von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), wenn eine organische Verbindung aus zwei oder mehr aromatischen Ringen besteht. Nach der im Forschungszeitraum geltenden Norm (DIN EN 590, 2010) dürfen PAK mit bis zu 8% im Dieselmotorkraftstoff vorhanden sein. Sie werden aber auch bei der unvollständigen dieselmotorischen Verbrennung gebildet und stellen einen möglichen ersten Schritt zur Bildung von Rußpartikeln dar. Ein Teil der PAK kann an diesem Punkt der Entstehung in die Gasphase wechseln und später an die Rußpartikeloberflächen adsorbieren. Der genaue Weg zur Bildung der PAK ist nicht abschließend geklärt. PAK sind die häufigsten und bekanntesten der in der Umgebungsluft anzutreffenden gen-

toxischen bzw. karzinogenen chemischen Verbindungen (Savela et al., 2003). Durch die geringe Flüchtigkeit sind die PAK in der Regel staub-, oder wie im Abgas rußgetragen. Somit hängt ihre Verbreitung überwiegend vom Transport dieser Partikel in der Luft ab. Die Aufnahme der PAK erfolgt daher über eine Einatmung der Partikel. So können die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in die Bronchiolen und weiter ins Blut gelangen (GESTIS-Stoffdatenbank, 2011). Dort können sie dann ihre schädigende Wirkung zum Beispiel in Form von Lungenkrebs zeigen.

Die Probenahmeeinrichtung für die Bestimmung partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (1989) aufgebaut (Abbildung 10-6). Die Sammlung der Partikel erfolgte dabei auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas im Verlauf des durchgeführten Prüflaufs. Zusätzlich wurden Komponenten aus der Gasphase in einer auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Kombination aus Dimroth- und Intensivkühler abgeschieden. Durch Spülen der Kühlkolonnen mit Methanol wurde eine Kondensatfraktion gewonnen, die ebenfalls untersucht wurde.

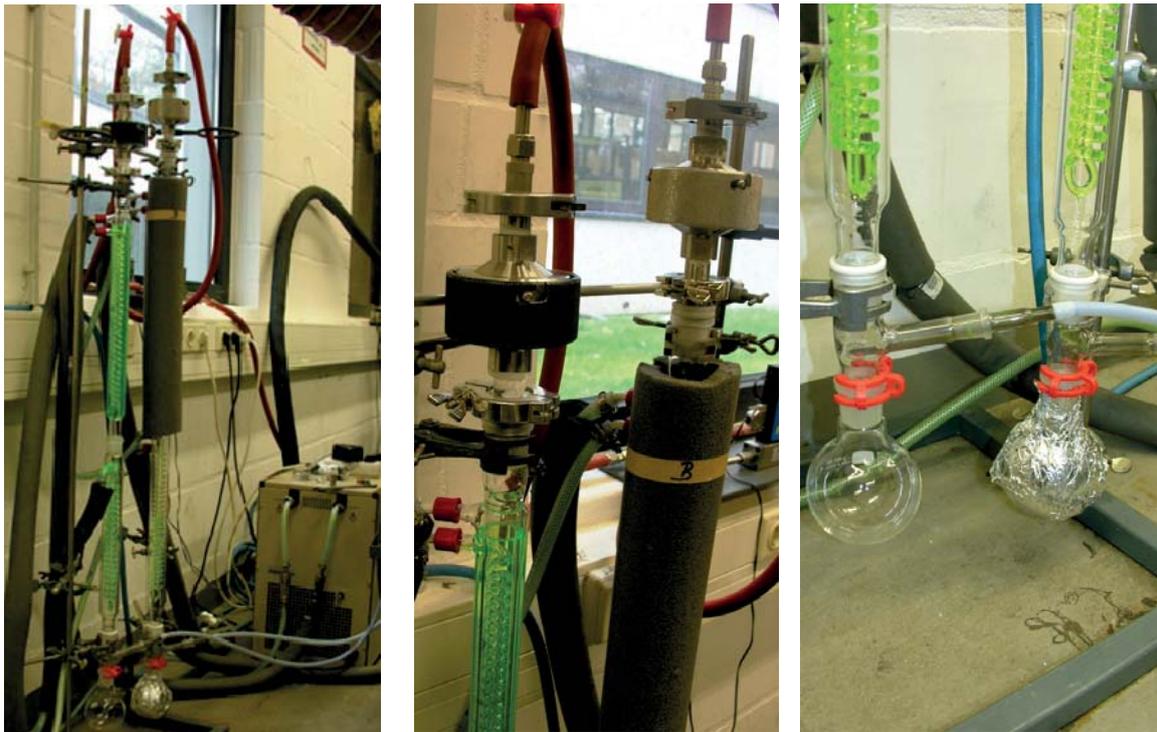


Abbildung 10-6: Aufbau zur Probenahme von PAK aus dem Rohabgas. Links: Übersicht mit Kühlapparat und Verbindung zum Abgassystem. Mitte: Filtereinheit zu Auffangen des Partikulats, Rechts: Kolben zum Sammeln des Kondensats. Zur Verdeutlichung wurde bei Probenahme A (links) die Isolierung und die Aluminiumfolie entfernt (Schaak, 2012).

Die Extraktion der Filter erfolgte mit Toluol für vier Stunden in einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA). Nach Abschluss der Extraktion und einer Einengung der Probe im Rotationsverdampfer wurde die Probe in Acetonitril umgelöst.

Dem Kondensat wurde vor der Extraktion zunächst der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Nach dem Überführen in einen Scheidetrichter wurde eine 1:1-Mischung Toluol:Dichlormethan zugegeben. Falls nötig wurde so lange Wasser zugesetzt, bis es zu einer Phasentrennung kam. Anschließend wurde die Probe im Ultraschallbad extrahiert und dann ausgeschüttelt. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt und der Extrakt in einen Rundkolben überführt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt nach dem oben beschriebenen Verfahren umgelöst. Die so generierten Proben wurden mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor analysiert. Untersucht wurde hierbei auf die 16 von der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) als besonders relevant eingestuften PAK. Die Verbindungen sind in Tabelle 10-5 aufgeführt.

Tabelle 10-5: Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK

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

Bei der Analyse konnten jedoch nur 15 der 16 gelisteten PAK berücksichtigt werden, da das Acenaphthylen nicht fluoresziert und somit vom verwendeten Detektor nicht gemessen werden konnte.

Mit den Nitro-PAK existiert eine besonders interessante Variante der PAK, da ein direkter Bezug zur Verursachung von Mutagenität vorliegt (Pederson und Siak, 1981). Es wurde daher am Thünen-Institut für Agrartechnologie auch ein Verfahren zur Nitro-PAK-Untersuchung mit HPLC-Methodik entwickelt (Schaak, 2012), welches ein großes Potenzial besitzt, das Standardverfahren zur Mutagenitätsbestimmung über Ames-Test (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) zu ergänzen bzw. abzulösen. Bei der Mutagenität mit Bestimmung durch den Ames-Test

handelt es sich um eine weitere wichtige nicht gesetzlich reglementierte Größe (Krahl et al., 2003), die vom TI in Zusammenarbeit mit Arbeitsmedizinern untersucht wird, aber nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens war.

10.3 Limitierte Emissionen

Es wurden die in Tabelle 10-1 beschriebenen Kraftstoffe bezüglich der limitierten Emissionen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand entsprechend der Beschreibung aus Kapitel 8.2 und 10.2 gemessen. Es resultierten dabei generell nur geringe Standardabweichungen, was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit spricht.

10.3.1 Limitierte Emissionen: Ergebnisse

Bei Betrachtung der CO-Emissionen wird deutlich, dass alle anderen Kraftstoffe niedrigere Werte als DK aufweisen (Abbildung 10-7).

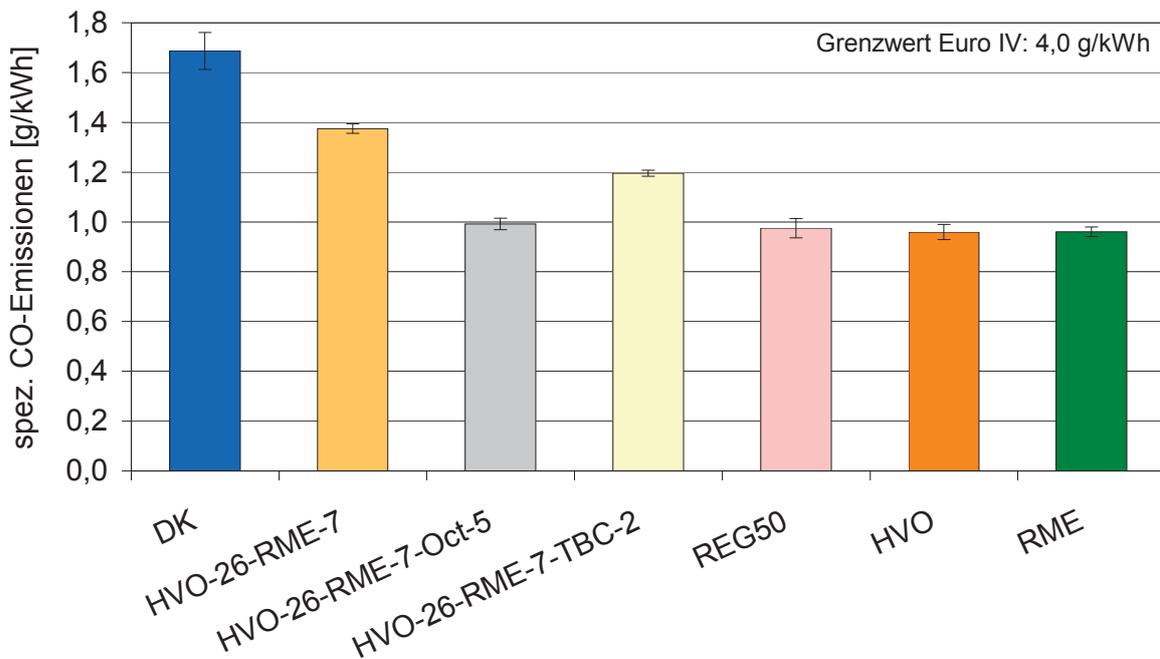


Abbildung 10-7: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm

HVO zeigt neben RME die besten Werte. Besonders interessant ist, dass auch der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 neben HVO-26-RME-7-Oct-5 auf diesem Niveau liegt. Schon mit dem Kraftstoff HVO-26-RME-7 kommt es zu einer deutlichen Absenkung des Messwerts im Vergleich zu DK. Bereits ein Anteil von 26% HVO scheint aufgrund einer damit einhergehenden Cetanzahl-Steigerung eine deutlich positive Auswirkung zu zeigen. Sowohl durch die Beimischung von 5% 1-Octanol als auch mit 2% TBC erfolgt eine weitere Absenkung der CO-Emission. Dabei ist der Effekt beim 1-Octanol deutlich höher. Aufgrund der unterschiedlichen Anteile kann

aber eine Aussage zur Wirksamkeit der beiden Substanzen nur bedingt erfolgen. Trotz einer Cetanzahl-Absenkung sind folglich positive Einflüsse bei den CO-Emissionen möglich. Das wird auch besonders bei RME deutlich, ein Kraftstoff, der bezüglich der Cetanzahl ein vergleichbares Niveau zeigt wie Dieselkraftstoff. Alle drei Kraftstoffe haben einen Sauerstoffanteil. Dieser scheint daher für die Senkung zumindest mitverantwortlich zu sein. REG50 kann durch eine weitere Erhöhung des HVO-Anteils auf 38% nur noch bezüglich dieses Parameters tendenziell eine weitere Absenkung aufweisen. Diese ist aber nicht statistisch abgesichert. Alle Werte liegen deutlich unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro IV-Norm. Abschließend kann festgestellt werden, dass sowohl durch eine Cetanzahl-Steigerung mit HVO als auch mit 1-Octanol und TBC die CO-Emissionen in Vergleich zu DK deutlich gesenkt werden können. Wie zu erwarten, zeigt sich bei Betrachtung der NO_x-Emissionen in Abbildung 10-8 eine aus einer Vielzahl von Untersuchungen bekannte (Lapuerta et al., 2008) deutlich erhöhte Emission beim Motorbetrieb mit RME.

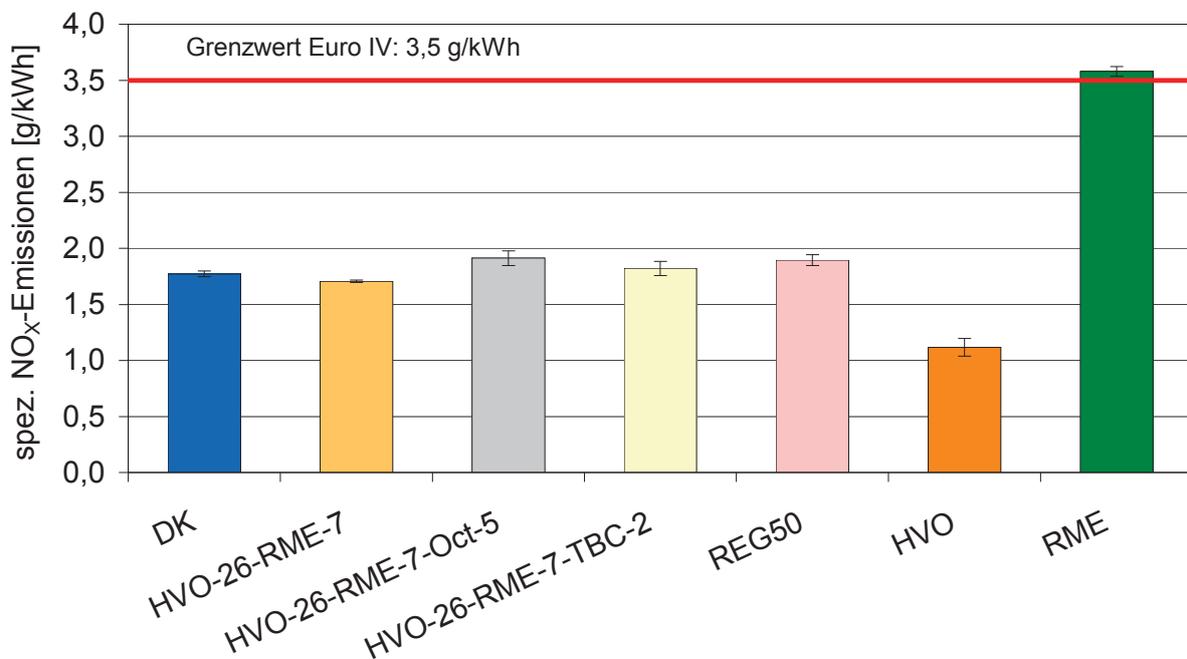


Abbildung 10-8: Spezifische NO_x-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm

Bis auf HVO, das eine signifikante Absenkung des NO_x-Wertes aufweist, liegen alle anderen Kraftstoffe bezüglich des Parameters im Bereich von DK. Die drei Kraftstoffe mit 1-Octanol und TBC weisen dabei eine leichte Erhöhung gegenüber DK auf. Dies würde dafür sprechen, dass sich ein erhöhter Sauerstoffanteil ungünstig auswirken kann. Ein Absinken der Cetanzahl kann für dieses Verhalten nicht verantwortlich gemacht werden, da diese bei REG50 im Vergleich zu HVO-26-RME-7 sogar noch steigt. Es scheint jedoch ein entsprechender Anteil an sauerstoffhaltigen Kraftstoffen noch unproblematisch zu sein. Ausgenommen RME, zeigen alle anderen Kraftstoffe Werte noch deutlich unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro IV-Norm. REG50 erzielt

damit auch im Bereich der NO_x-Emissionen sehr gute Werte. Aufgrund der Verwendung des SCR-Katalysators liegen die HC-Emissionen auf einem sehr niedrigen Niveau (Abbildung 10-9).

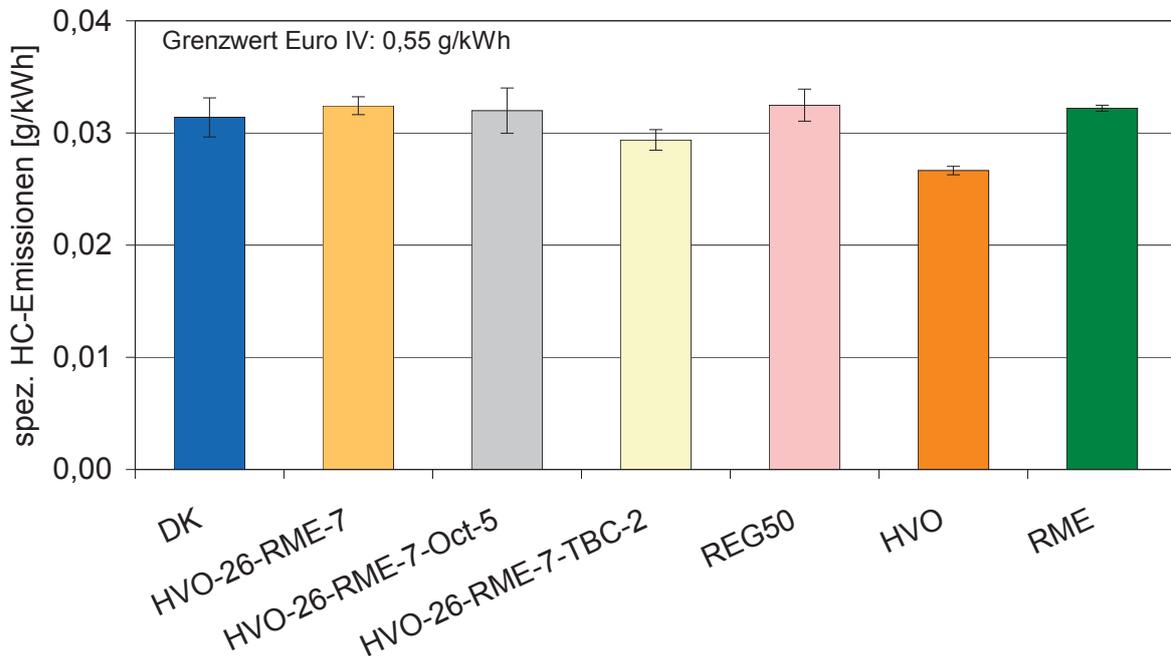


Abbildung 10-9: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm

Der Grenzwert gemäß Euro IV-Norm wird deutlich unterschritten. Lediglich HVO als Reinkraftstoff weist noch niedrigere Werte auf als die anderen betrachteten Kraftstoffe, die ein vergleichbares Wertenniveau haben. Weitere differenzierte Aussagen sind nicht möglich.

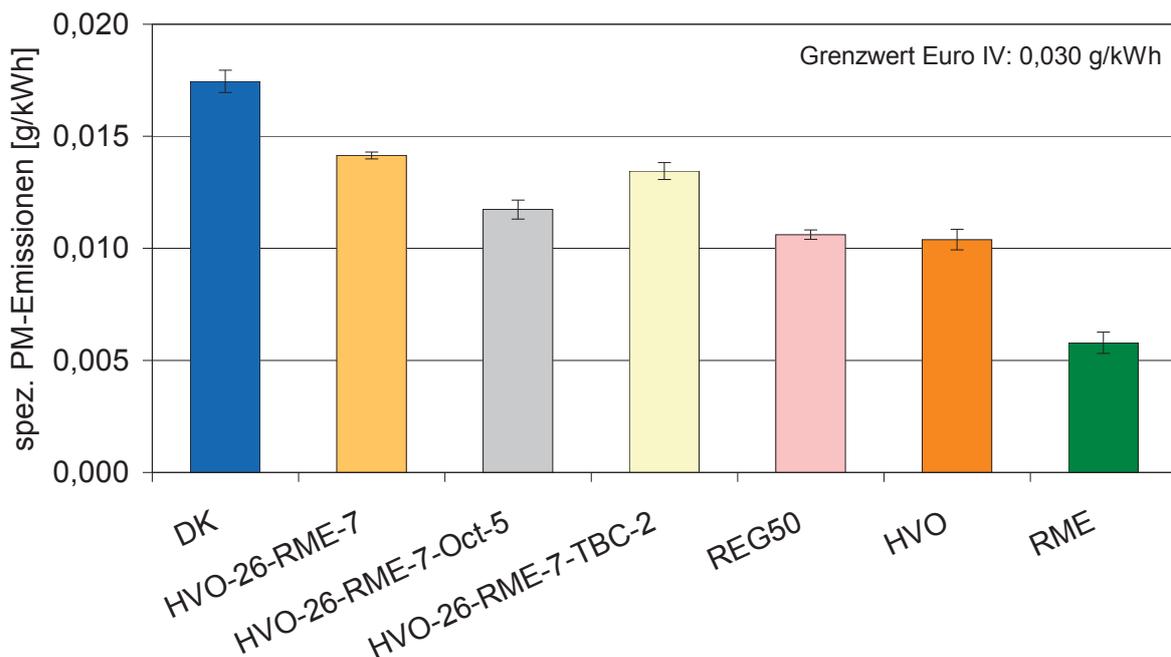


Abbildung 10-10: Spezifische PM-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm

Bei Betrachtung der PM-Emissionen zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den CO-Emissionen. Der einzige Unterschied ist eine weitere Absenkung des Messwerts bei RME im Gegensatz zu HVO (Abbildung 10-10). Auch hier scheint sich eine Kombination aus ausreichend hohen Cetanzahlen und einem Sauerstoffanteil bei dem verwendeten Motor positiv auszuwirken. Aufgrund des besonders niedrigen Messwerts für RME ist die Annahme gerechtfertigt, dass im Gegensatz zu den CO-Emissionen dabei der Sauerstoffanteil eine höhere Auswirkung hat. Alle Werte liegen auch hier wieder klar unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro IV-Norm. Die ausgewählten Kraftstoffe zeigen ein deutlich abgesenktes Niveau im Gegensatz zu DK. REG50 erzielt dabei erneut Werte auf dem Niveau von HVO.

Eine Betrachtung der mittleren Leistung (Abbildung 10-11) macht deutlich, dass die Werte innerhalb der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau liegen.

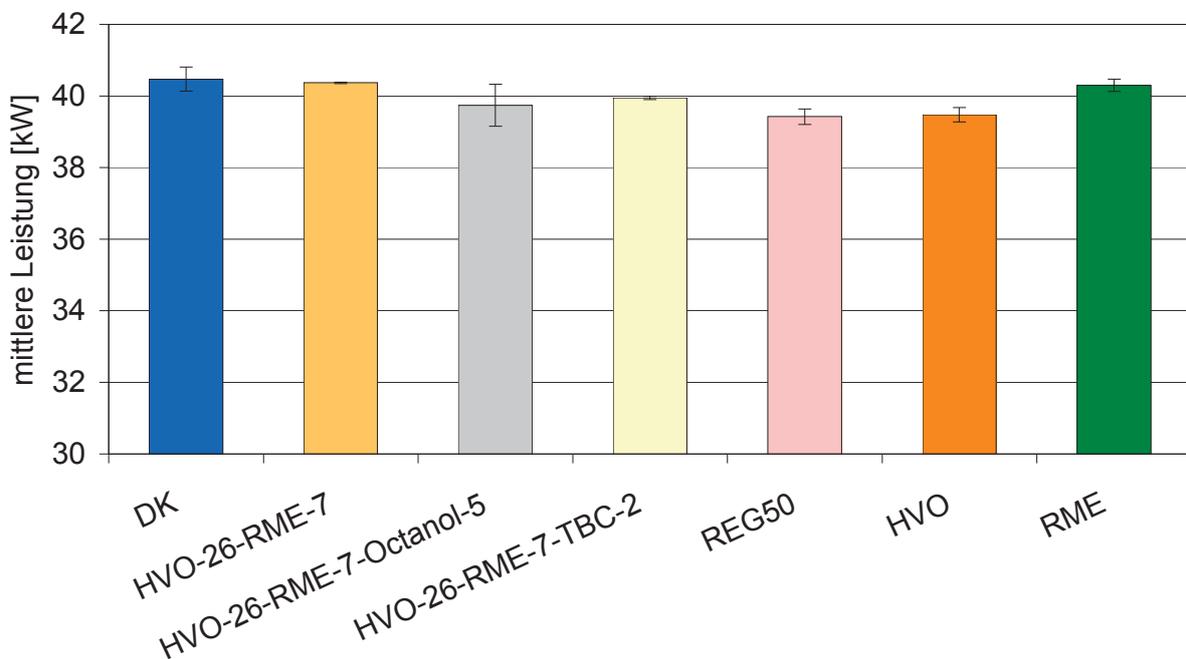


Abbildung 10-11: Betrachtung der Leistung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME

Der spezifische Kraftstoffverbrauch der Multikomponentenkraftstoffe (Abbildung 10-12) hält sich auch innerhalb der Standardabweichungen auf dem Niveau von DK. Lediglich RME weist aufgrund des geringeren Energiegehalts eine signifikante Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs auf. HVO zeigt in dieser Messreihe mit dem größten Energiegehalt den geringsten Verbrauch. Einfach abschätzen lässt sich ein Einfluss auf diesen Parameter auch über die Bestimmung der mittleren Oxidationszahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Diese steigt bei einem Sauerstoff- und Doppelbindungsanteil, wie er bei RME vorkommt, an, was wiederum ein Absinken des Energiegehalts bedingt.

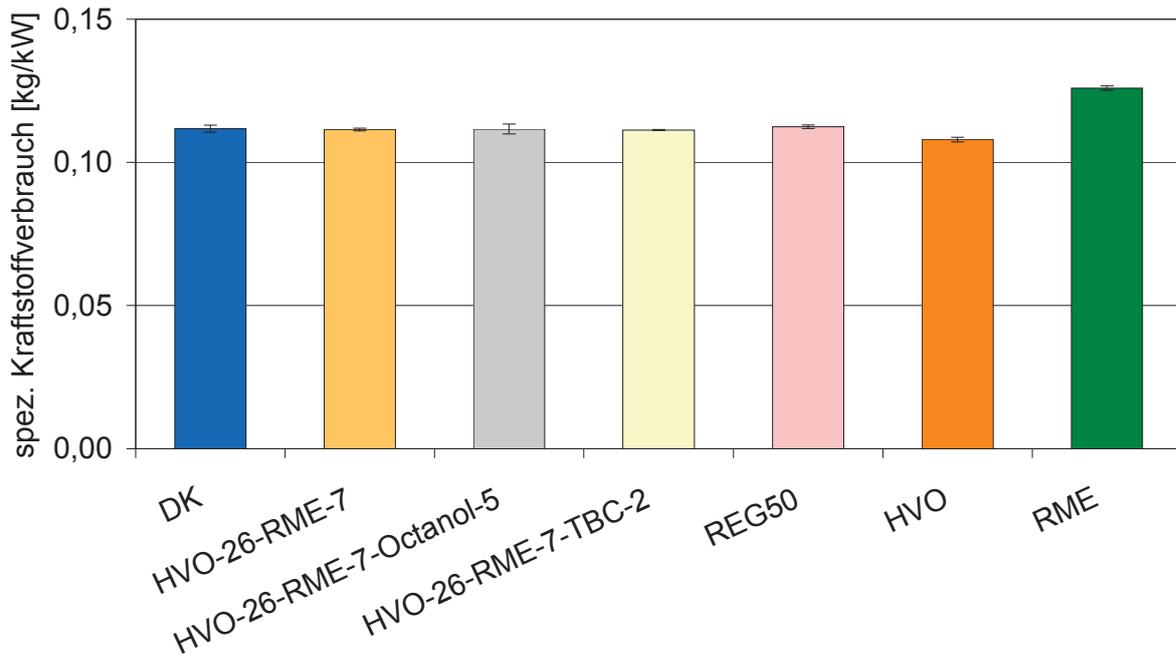


Abbildung 10-12: Betrachtung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME

10.3.2 Zusammenfassung: Limitierte Emissionen

Die Werte der ausgewählten Kraftstoffe liegen bei den betrachteten Parametern bezogen auf den verwendeten Motor unterhalb des geltenden Grenzwertes für die Euro IV-Abgasnorm. Lediglich bei Verwendung von RME wird der Grenzwert für die NO_x -Emissionen überschritten. Eine gemeinsame Betrachtung der Parameter könnte insoweit interpretiert werden, dass bezogen auf eine differenziertere Auswertung allgemein gute Emissionswerte erwartet werden können, wenn eine ideale Kombination aus Kraftstoffen mit einer hohen Cetanzahl und einem entsprechend noch genauer zu definierenden Sauerstoffanteil vorliegt. Im Gegensatz zur Cetanzahl wirkt sich jedoch bei dem verwendeten Motor offenbar ein zu großer Sauerstoffanteil negativ im Bereich der Stickoxid- und positiv im Bereich der Partikelmasse-Emissionen aus. Ein ähnliches Verhalten wie bei den Partikelmasse-Emissionen kann auch bei den Kohlenmonoxid-Emissionen beobachtet werden. Durch den SCR-Katalysator wird bezüglich der HC-Emissionen ein allgemein niedriges Werte-Niveau erreicht, mit dem der Grenzwert der Euro IV-Norm deutlich unterschritten wird. Ein eindeutiger Trend wie bei den anderen Parametern ist daher nicht auszumachen. Eine Cetanzahl-Erhöhung wirkt sich ab einem bestimmten Wert nur noch unwesentlich positiv auf das Emissionsverhalten aus. Das Vermögen zur Emissionssenkung entspricht daher bei der Cetanzahl allgemein dem Verhalten einer Sättigungskurve, die sich asymptotisch dem Endwert annähert. Beim Sauerstoffanteil ist das Verhalten abhängig vom betrachteten Parameter stark differenziert. Ein mit dem Sauerstoffanteil einhergehender abgesenkter Energiegehalt ist auch für einen höheren Kraftstoffverbrauch mitverantwortlich. Für eine abgesicherte Definition des Sauerstoffanteils und für eine genaue

Bestimmung der Auswirkung auf das Emissionsverhalten, was jedoch nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens war, sind weitere Untersuchungen notwendig. Da mit REG50 und HVO-26-RME-7 Kraftstoffe vorliegen, die bei höheren Cetanzahlen eine ähnliche Siedekurve aufweisen wie DK, kann von einer hohen Aussagekraft des Siedeverhaltens hinsichtlich einer Vorhersage der limitierten Emissionen bei den deutlich unterschiedlichen Messergebnissen nicht ausgegangen werden. Es muss an dieser Stelle noch einmal besonders darauf hingewiesen werden, dass das Emissionsverhalten auch stark abhängig vom spezifischen Verbrennungsverhalten des Motors ist. Gerade durch die Unterschiede bei der Verbrennung von RME bei den beiden vorgestellten Motoren wird dies besonders deutlich. Des Weiteren wurden physikalische Einflussgrößen auf das Emissionsverhalten wie die Dichte und Viskosität weitestgehend unberücksichtigt gelassen, nachdem bei Gegenüberstellung von DK und REG50 trotz vergleichbarer Werte signifikante Unterschiede im Emissionsverhalten deutlich wurden.

Der ausgewählte Multikomponentenkraftstoff REG50 zeigt als ein Kraftstoff mit hoher Cetanzahl und einem mit Dieselmotoren vergleichbaren Siedeverlauf bei einem erhöhten Sauerstoffanteil bedingt durch den Einsatz von 1-Octanol und TBC bei allen betrachteten limitierten Emissionsparametern gute bis sehr gute Werte.

10.4 Nicht limitierte Emissionen

Es gibt viele Parameter, die noch nicht limitiert bzw. erst Gegenstand späterer Abgasnormen sind. Hierzu gehört neben der Partikelgrößenverteilung auch die Bestimmung von Sondergruppen der Kohlenwasserstoffe, wie die Carbonyl- und PAK-Emissionen. Aufgrund der Verwendung eines SCR-Katalysators wird auch noch der Ammoniakchlupf überprüft, der nach Euro VI-Abgasnorm reglementiert ist. Direkte Messungen zur Mutagenität waren nicht Gegenstand des Projekts. Es können folglich nur begrenzt indirekte Bezüge über die PAK-Messungen angestellt werden. Die Untersuchungen der nicht limitierten Emissionsparameter wurden gemäß der Beschreibungen in Kapitel 10.2 durchgeführt.

10.4.1 Ammoniak-Emissionen

In Abbildung 10-13 sind die Ammoniak-Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe aufgeführt.

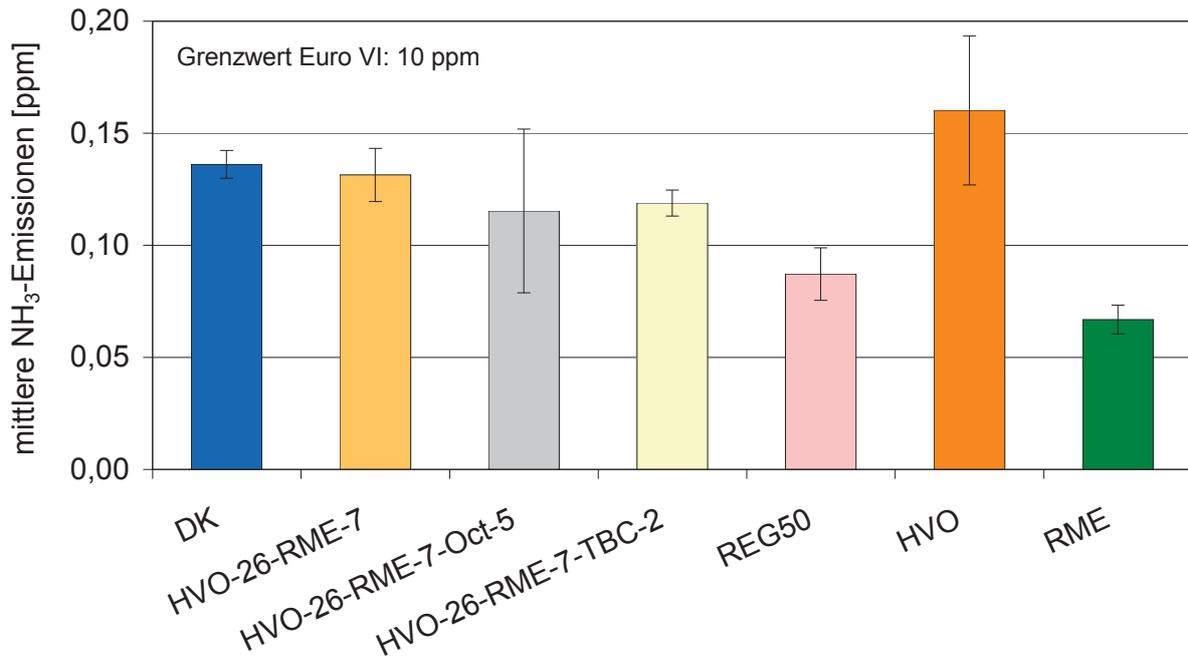


Abbildung 10-13: Mittlere Ammoniak-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm

Es zeigt sich, dass selbst der Grenzwert nach Euro VI-Abgasnorm deutlich unterschritten wird. Die Werte liegen dabei auf einem allgemein niedrigen Niveau innerhalb der Standardabweichungen. Bei REG50 kann tendenziell, bei RME signifikant, noch eine weitere Absenkung des Messwerts beobachtet werden. Insgesamt ist dieser Parameter aber bezüglich der überprüften Kraftstoffe unauffällig.

10.4.2 Partikelgrößenverteilung

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung zeigt sich bei geringen Standardabweichungen, dass die Werte auf einem allgemein vergleichbaren Niveau liegen (Abbildung 10-14). Bei einer differenzierteren Betrachtung wird jedoch deutlich, dass RME und DK zuerst bei kleineren Partikelgrößen ähnliche Werte aufweisen, während zu höheren Partikelgrößen hin der Wert für RME signifikant abnimmt. Da bei beiden Kraftstoffen ähnliche Cetanzahlen vorliegen, kann neben der deutlich unterschiedlichen kinematischen Viskosität auch ein Einfluss des Sauerstoffanteils vermutet werden. Die anderen Kraftstoffe weisen eine höhere Cetanzahl auf und liegen bei kleinen Partikelgrößen deutlich oberhalb von DK und RME. Auch hier kann ein Absenken der Partikelzahl der Multikomponentenblends mit erhöhtem Sauerstoffanteil gegenüber HVO-26-RME-7 und DK hin zu größeren Partikeln beobachtet werden. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass ein entsprechend erhöhter Sauerstoffanteil einen positiven Einfluss auf das Emissionsverhalten zeigt. Es spricht für die Theorie, dass der Kraftstoff HVO-26-RME-7 mit einem geringeren Sauerstoffanteil in dieser Entwicklung zurückfällt. Da aber auch HVO, ein Kraftstoff ohne Sauer-

stoffanteil, einen vergleichbaren Trend aufweist, scheint auch eine hohe Cetanzahl eine entsprechende Auswirkung zu zeigen.

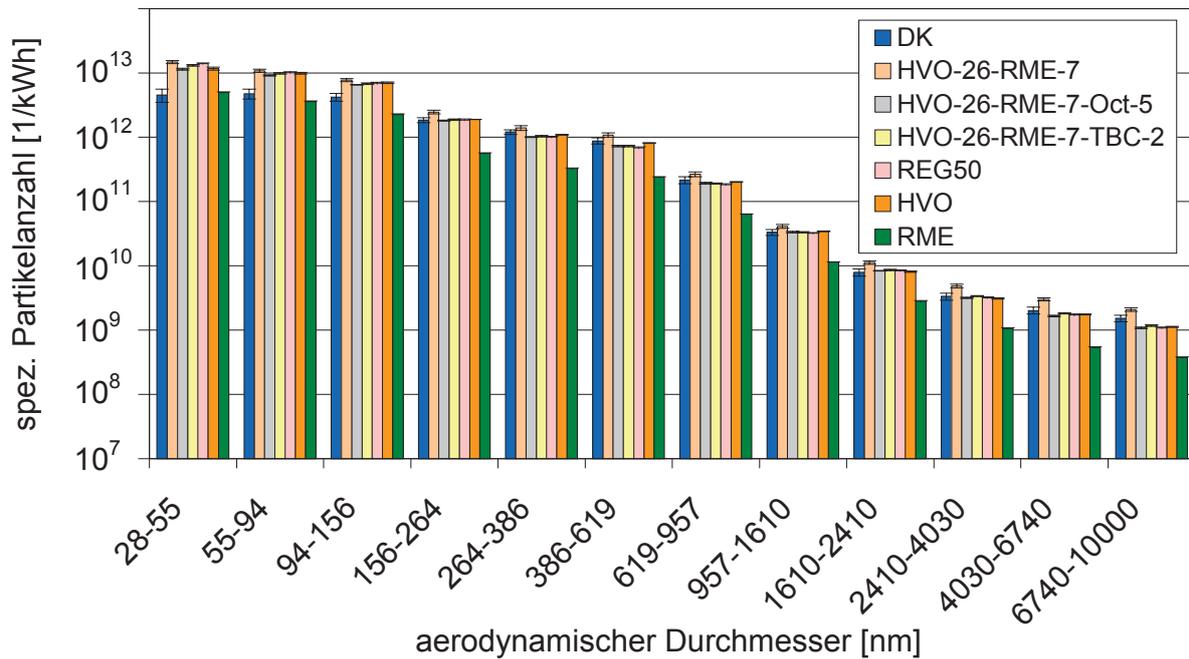


Abbildung 10-14: Partikelgrößenverteilung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME – Spezifische Partikelanzahl eingeteilt nach aerodynamischen Durchmesser (28 nm – 10000 nm)

Da trotz vergleichbarer kinematischer Viskosität, Dichte, Flammpunkt und Siedeverlauf deutliche Unterschiede der beiden Kraftstoffe HVO-26-RME-7 und REG50 resultieren, können diese Parameter höchstens eine untergeordnete Rolle als Einflussgröße auf die Partikelgrößenverteilung haben.

Es wird folglich vermutet, dass bezogen auf die Partikelgrößenverteilung die Einflüsse Cetanzahl und Sauerstoffanteil wichtige Einflussfaktoren sind. Bezüglich dieser Interpretation wirkt sich die Cetanzahl-Erhöhung steigernd auf die Zunahme kleinerer und die Abnahme größerer Partikel aus. Der Sauerstoffanteil scheint lediglich die Abnahme größerer Partikel weiter zu fördern. Für eine Absicherung dieser Aussage sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig. Die untersuchten Multikomponentenblends zeigen dabei kein problematisches Verhalten.

10.4.3 Carbonyl-Emissionen

Aufgrund des Katalysatoreinsatzes sind auch die speziellen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe stark reduziert. Bei Betrachtung der Carbonyl-Emissionen (Abbildung 10-15) zeigt sich, dass das Hauptprodukt Formaldehyd ist. Acetaldehyd folgt als Nebenprodukt mit einem Werte-Niveau von 12% bezogen auf die Formaldehyd-Werte. Alle anderen Spezies weisen nur noch ein Hundertstel der Formaldehyd-Emissionen auf. Eine Aussage bezüglich dieser Substanzen ist aufgrund der hohen Standardab-

weichungen nicht mehr statistisch abgesichert. Die anderen Carbonyle (Tabelle 10-3) waren entweder unterhalb der Nachweisgrenze oder im Chromatogramm gestört und mussten daher aus der Auswertung genommen werden. Eine statistisch abgesicherte Aussage ist daher nur bezüglich Formaldehyd und Acetaldehyd möglich.

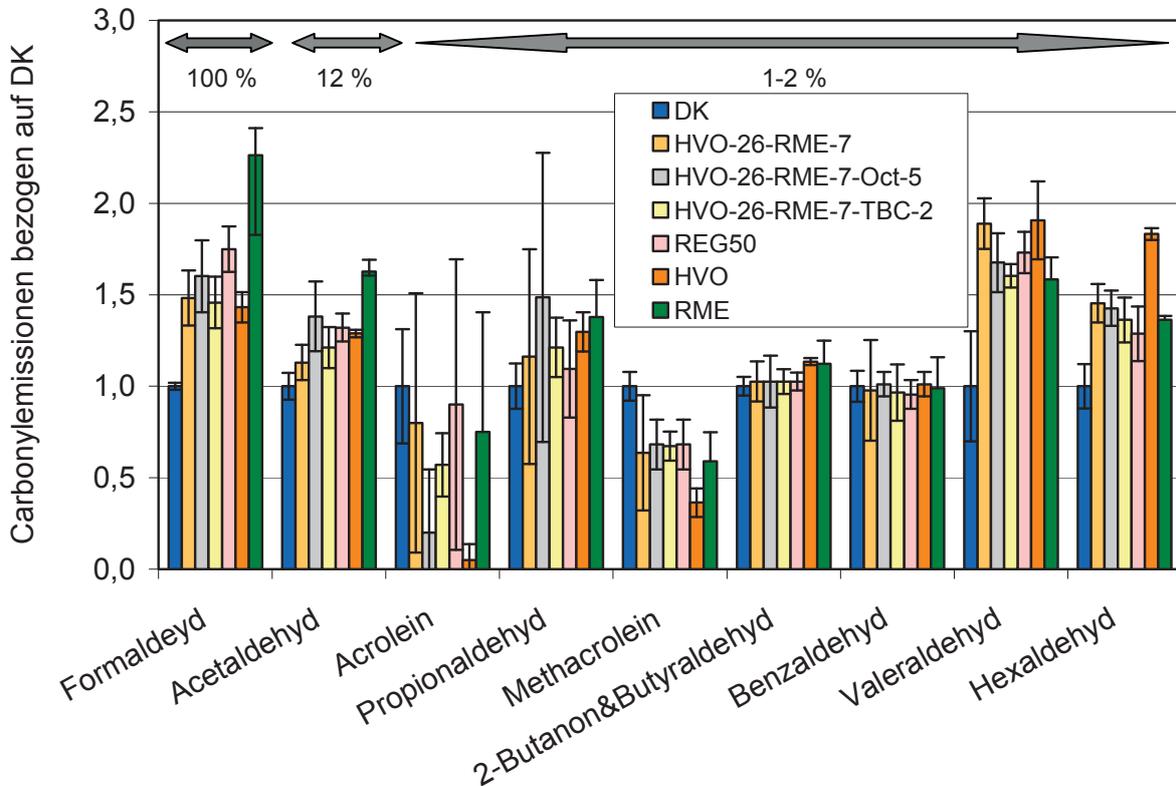


Abbildung 10-15: Relative Carbonyl-Emissionen (bezogen auf DK) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME (neun ausgewählte Aldehyde des Carbonylstandards); Bezugswert: Formaldehyd für DK: 5,9 µg/mL

DK weist dabei den niedrigsten Wert auf. Es folgen die ausgewählten Multikomponentenblends und HVO als Reinkraftstoff auf einem allgemein höheren Wertenniveau. Eine weitere Erhöhung des Messwerts kann nur noch bei RME tendenziell festgestellt werden. Auch hier scheint eine Erhöhung des Sauerstoffanteils die Ausbildung von Formaldehyd und Acetaldehyd zu begünstigen. Da es sich bei Carbonylen um eine sauerstoffhaltige Spezies handelt, ist diese Entwicklung auch naheliegend. Nach dieser Theorie müsste aber HVO als Reinkraftstoff eher Werte im Bereich von DK aufweisen. Eventuell kann auch hier wieder die Cetanzahl-Erhöhung für eine solche Entwicklung mitverantwortlich gemacht werden. Dass allerdings durch ein verbessertes Verbrennungsverhalten Abbauprodukte der Kraftstoffe in ihrer Entwicklung begünstigt werden, ist unwahrscheinlich. Möglicherweise ist das Niveau der Absolutwerte zu gering, um hier eine klare Aussage treffen zu können. Das zeigt sich auch bei den niedrigen Absolutwerten der HC-Emissionen in Abbildung 10-9. Allgemein liegen auch hier für die betrachteten Multikomponentenblends unauffällige Werte vor.

10.4.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Wie schon bei den Carbonyl-Emissionen zeigt sich eine deutliche Verminderung der PAK-Emissionen durch den Einsatz des SCR-Katalysators. Für die am Partikulat gebundenen PAK ergibt sich eine tendenzielle Verminderung des Wertenniveaus der Multikomponentenblends und HVO im Vergleich zu DK (Abbildung 10-16). Aufgrund der allgemein erhöhten Standardabweichung ist dieser Trend für die Gesamtheit der PAK statistisch aber nicht ausreichend abgesichert. Für die nachgewiesenermaßen karzinogene Substanz Benzo[a]pyren lässt sich jedoch für einige Multikomponentenblends und RME die auch statistisch abgesicherte Aussage treffen, dass signifikante Absenkungen der Emissionen im Vergleich zu DK beobachtet werden. Die Standardabweichung verhindert auch eine Unterscheidung der Multikomponentenblends und HVO untereinander. Lediglich bei RME zeigt sich für fast alle PAK noch eine weitere Absenkung des Wertenniveaus. Dieses Verhalten von RME ist bekannt und wurde schon in anderen Messreihen beobachtet. Die PAK mit bis zu drei Ringen zeigen aufgrund ihrer Flüchtigkeit erhöhte Standardabweichungen. Diese Gruppe hat daher eine allgemein höhere Ungenauigkeit. Naphthalin als kleinste PAK-Spezies musste aus diesen Gründen aus der Auswertung genommen werden. Nicht aufgeführte PAK-Spezies waren nicht nachweisbar bzw. durch Systempeaks gestört.

Im Gegensatz zu den PAK-Emissionen im Partikulat ist das allgemeine Werte-Niveau für die PAK im Kondensat deutlich abgesenkt (Abbildung 10-17). Dies bedingt eine erneute allgemeine Steigerung der Standardabweichungen.

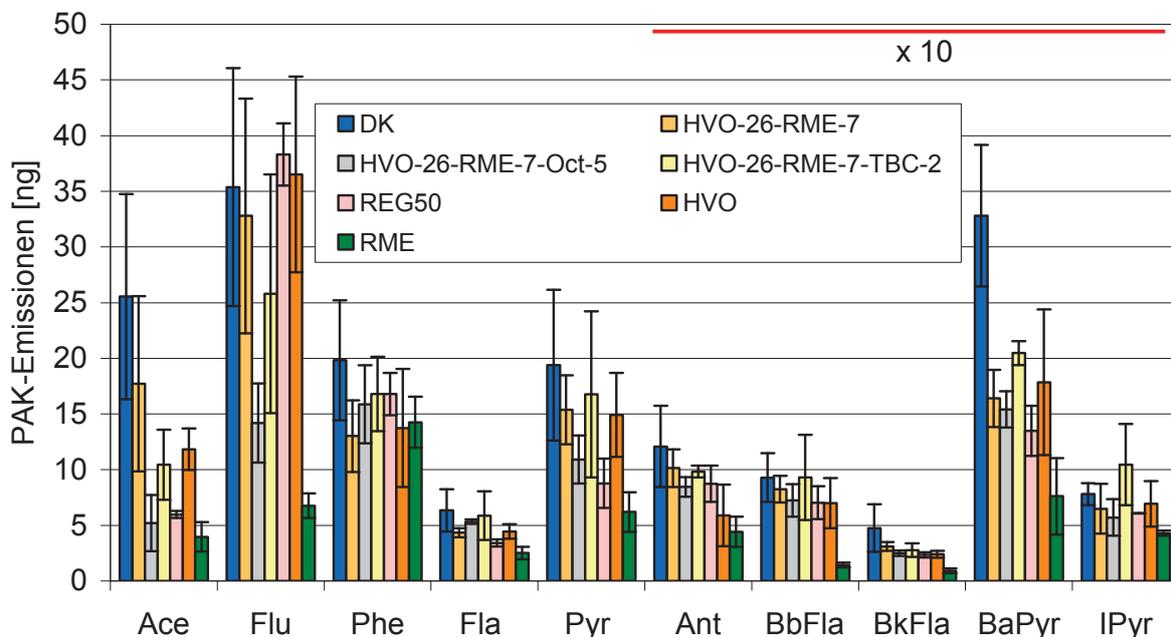


Abbildung 10-16: PAK-Emissionen (Partikulat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

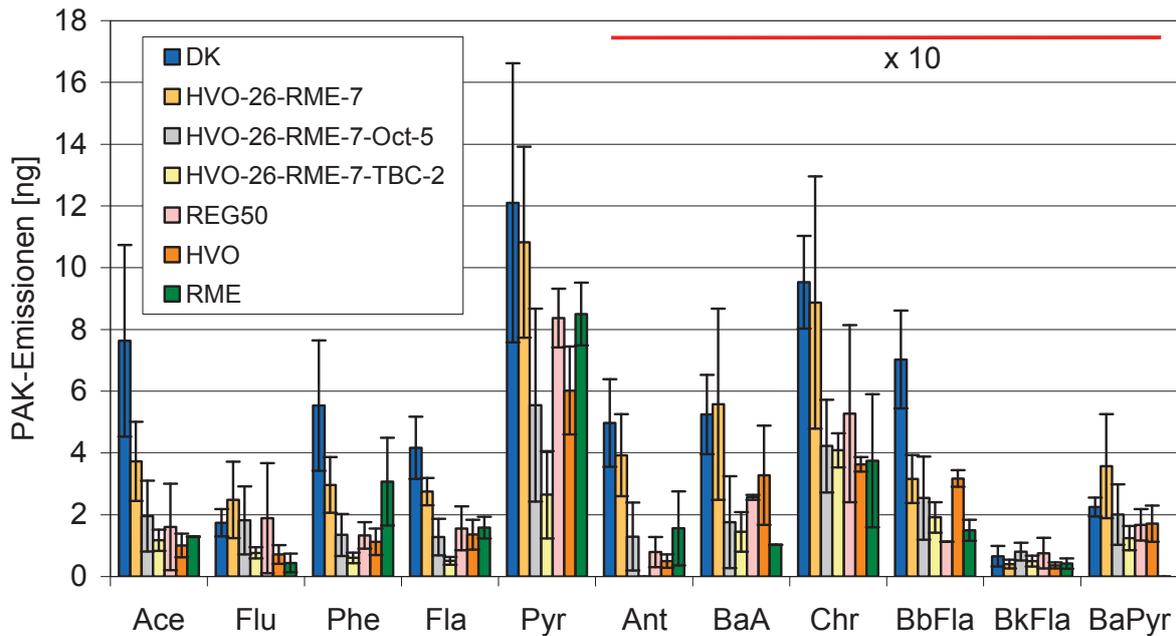


Abbildung 10-17: PAK-Emissionen (Kondensat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

Generell lässt sich auch bei den Kondensaten der tendenzielle Trend der Ergebnisse für das Partikulat erkennen. Aber auch hier kann aufgrund der Standardabweichungen keine statistisch abgesicherte Aussage erfolgen. Das gleiche gilt für eine mögliche Unterscheidung der einzelnen Multikomponentenblends. Die weitere Absenkung des Wertenniveaus für RME kann hier aufgrund der erhöhten Standardabweichungen nicht mehr erkannt werden. Die großen PAK-Spezies (sechs Ringe) Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren liegen nur gebunden im Partikulat vor. Diese Spezies sind daher bei den Kondensaten nicht Teil der Auswertung. Es kann festgehalten werden, dass mit der Euro IV-Abgasnorm zumindest für die PAK-Analytik im Kondensat die verwendete Methode an ihre Grenzen kommt.

Es ergibt sich die Gesamtdarstellung der PAK-Emissionen als Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat (Abbildung 10-18). Auch in dieser Gesamtdarstellung kann eine leichte tendenzielle Verbesserung der ausgewählten Multikomponentenblends und HVO zu DK erkannt werden. Diese Aussage ist aber statistisch nicht ausreichend abgesichert. Die Multikomponentenblends und HVO können aufgrund des Niveaus der Standardabweichungen untereinander nicht unterschieden werden. Die weitere Absenkung des Wertenniveaus von RME ist für wenige Spezies statistisch abgesichert. Insgesamt wird dieses Verhalten nur in Bezug auf DK deutlich; gegenüber den anderen Kraftstoffen kann lediglich von einer tendenziellen Absenkung gesprochen werden.

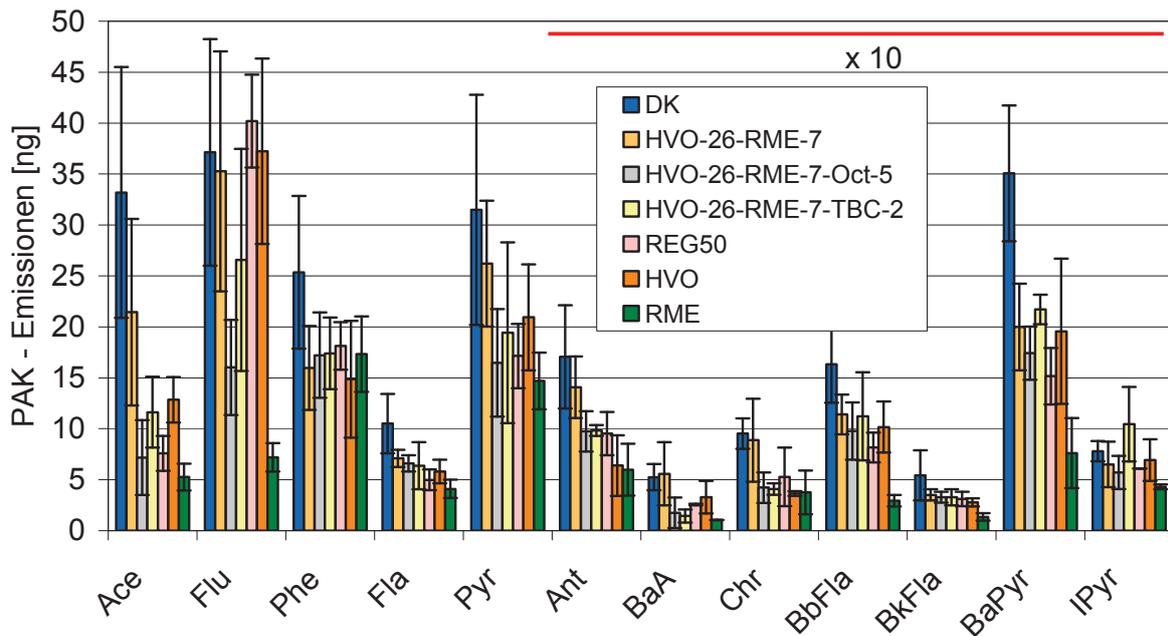


Abbildung 10-18: PAK-Emissionen (gesamt) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

Es kann festgehalten werden, dass ausgewählte Multikomponentenblends und damit entsprechende Alkoholanteile unkritisch sind, da sie wie RME gegenüber DK eher eine tendenzielle Verbesserung des Werte-Niveaus bewirken. Dies wurde insbesondere deutlich bei der nachgewiesenermaßen krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren. Da hier keine sauerstoffhaltigen Spezies entstehen, ist es nachvollziehbar, dass sich der Trend bezogen auf die Carbonyl-Emissionen wieder umkehrt.

10.4.5 Zusammenfassung: Nicht limitierte Emissionen am Nutzfahrzeugmotor

Die Ammoniak-Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe sind unkritisch, da selbst der Grenzwert der Euro VI-Abgasnorm deutlich eingehalten wird. Die Multikomponentenblends mit erhöhtem Sauerstoffanteil zeigen bezüglich der Partikelgrößenverteilung untereinander ein vergleichbares Wertenniveau. Für kleine Partikelgrößen liegen sie zusammen mit dem Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 und HVO über dem Niveau von DK, mit zunehmender Partikelgröße unterschreiten sie aber zusammen mit HVO das Niveau von DK und HVO-26-RME-7. Für RME, das für kleine Partikelgrößen ähnliche Werte zeigt wie DK, ist der entsprechende Trend deutlicher ausgeprägt. Im Bereich der PAK-Analytik ergibt sich bei Gesamtbetrachtung eine allgemeine tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus der Multikomponentenblends und HVO gegenüber DK. Dieses Verhalten wurde insbesondere deutlich bei der nachgewiesenermaßen krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren. Lediglich RME zeigt noch eine weitere tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus. Für die Carbonyl-Emissionen ergibt sich gegenüber den PAK-Emissionen eine Umkehrung des Trends. Unter Berücksichtigung von Standardabweichungen und dem allgemeinen

niedrigen Werte-Niveau können keine drastischen Abweichungen der Multikomponentenblends gegenüber DK festgestellt werden.

Auch im Bereich der nicht limitierten Emissionen deutet daher vieles darauf hin, dass eine Kombination der Parameter Cetanzahl und Sauerstoffanteil sich hauptsächlich auf das Emissionsverhalten auswirkt.

10.5 Zusammenfassung: Ergebnisse Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand

Sowohl bei den limitierten als auch bei den nicht limitierten untersuchten Emissionen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand konnten Überschreitungen geltender Grenzwerte bzw. ein problematisches Verhalten der ausgewählten Multikomponentenblends bezogen auf die Vergleichskraftstoffe bei Berücksichtigung des allgemeinen Werteneiveaus nicht erkannt werden.

Als Haupteinflussgrößen auf das Emissionsverhalten können für eine differenzierte Betrachtung die Cetanzahl und der Sauerstoffanteil des Kraftstoffs angegeben werden. Eine qualitative Betrachtung gemäß der vorliegenden Ergebnisse kann über ein Kausalschema erfolgen (Tabelle 10-6), dem die entsprechenden Beobachtungen zugrunde liegen.

Tabelle 10-6: Kausalschema zur Auswirkung der Parameter Cetanzahl und Sauerstoffanteil auf das Verbrennungs- und Emissionsverhalten nach Grundlage der Beobachtungen; +: Je mehr, desto mehr (und Gegenteil); -: Je mehr, desto weniger (und Gegenteil); o: Nicht nachweisbarer Einfluss; in Klammern: Aussage statistisch nicht abgesichert; * Aussage durch Einzylindermotortests unterstützt

Emissionswert / Motorwert	Cetanzahl	Sauerstoffanteil
CO	-	-
NO_x	-	+
HC	(-)*	(o)
PM / TM	-	-
Leistung	o	o
Kraftstoffverbrauch	o	+
Ammoniak	(o)	(-)
Partikelgrößenverteilung		
Kleine Partikel	+	o
Große Partikel	-	-
Carbonyle	(+)	(+)
PAK	(-)	(-)

Es besteht folglich die Möglichkeit, dass bei dem verwendeten Motor durch eine ideale Ausrichtung des Kraftstoffs an diese beiden Parameter ein optimales Emissionsverhalten erzielt werden kann. Der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 scheint dabei mit einer hohen Cetanzahl und einem erhöhten Sauerstoffanteil bereits einem solchen angenommenen Idealwert sehr nahe zu kommen, da ein allgemein sehr gutes Emissionsverhalten beobachtet werden kann. Um diese Aussagen absichern zu können, sind aber weitere Untersuchungen an unterschiedlichen Nutzfahrzeugmotoren notwendig. Die optionalen Untersuchungen an einem modernen Nutzfahrzeugmotor nach Euro VI-Norm konnten innerhalb dieses Projekts zeitlich nicht mehr realisiert werden.

11 Zusammenfassung

Die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger und die Klimafolgen der bei ihrer Verbrennung freigesetzten Treibhausgase verlangen nach alternativen, erneuerbaren und CO₂-neutralen Kraftstoffen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen und keinen erhöhten Verschleiß zeigen. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen, Herstellungsverfahren und natürlichen Schwankungen der Rohstoffe bezüglich des Gehalts an den einzelnen Inhaltsstoffen eine besondere Herausforderung dar. Es ist deshalb von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung Parameter zu definieren, die zukünftige Kraftstoffe einhalten müssen, um bei hohem Wirkungsgrad den Motorverschleiß und den Schadstoffausstoß so gering wie möglich zu halten.

Dabei war es die Aufgabe der vorliegenden Forschung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften biodieselhaltiger Blends so zu modifizieren, dass sie für neue und bestehende Motorkonzepte hinsichtlich der Verbrennung und der Emissionen eingesetzt werden können. Es wurde eine umfangreiche physikalische und chemische Betrachtung von potenziell geeigneten Kraftstoffkomponenten vorgenommen und ihr Verhalten in Blends untersucht. Hierbei wurden neben dem fossilen Dieselmotorkraftstoff mit ausgewählten Fettsäuremethylestern auch auf Pflanzenöl basierende Kraftstoffe der 1. Generation berücksichtigt. Dabei wurde auch die Problematik der Alterung durch Autoxidation beschrieben und ihre Abhängigkeit mit der Reaktivität durch steigende Mehrfachbindungsanteile über einen Bezug zur Iodzahl verdeutlicht. Zur Vermeidung der Präzipitatbildung im Kraftstoffsystem wurde auch ein Lösungsvermittlerkonzept vorgestellt, das aufgrund eines Sauerstoffanteils eine Polaritätserhöhung bedingt und damit die Löslichkeit derartiger Substanzen erhöht.

Ferner wurden für Kraftstoffe der 2. Generation, die potenziell über die Fischer-Tropsch-Prozessführung und die Holzverzuckerung zugänglich sind, entsprechende Komponenten betrachtet. Neben GtL, einem bereits am Markt eingeführten Mix von gesättigten Alkanen, wurden auch n-Alkane und 1-Alkohole für eine möglichst ideale

Auslegung eines entsprechenden Kraftstoffs ohne Aromatenanteil untersucht. Im Bereich der Holzverzuckerung wurde mit Tributylcitrat (TBC) ein interessanter Citratester vorgestellt, der zusammen mit den 1-Alkoholen auch Lösungsvermittlereigenschaften aufweist und dadurch stabilisierend auf das Lösungsverhalten von Abbauprodukten des Biodiesels wirken kann. Ferner ist er aufgrund seiner hohen Dichte besonders gut geeignet, eine Absenkung der Dichte bei höheren Anteilen von gesättigten Alkanen zu kompensieren. Mit dem regenerativen HVO wurde ein weiterer Alkan-Mix gewählt, der physikalisch-chemisch vergleichbar ist mit XtL-Kraftstoffen und aufgrund seiner Eigenschaften zu den „drop-in biofuels“ oder „advanced biofuels“ gezählt wird. Die neueren Entwicklungen im Bereich pflanzlicher Altöle und Algenöle konnten innerhalb dieses Projekts nicht mehr berücksichtigt werden.

Die Kraftstoffparametrierung führte zu einer Definition eines vielversprechenden Multikomponentenblends (REG50) mit 50% DK, 38% HVO, 7% RME, 3% 1-Octanol und 2% TBC, der die Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 erfüllt. Dieser Kraftstoff ist auch in seiner Zusammensetzung variabel. HVO kann dabei durch entsprechende Alkan-Gemische, wie sie alternativ über Fischer-Tropsch-Synthese zugänglich sind, ergänzt bzw. ersetzt werden. Rapsölmethylester (RME) wurde aufgrund der erhaltenen tendenziell besten Werte im Emissionsverhalten der Einzylindermotortests und aufgrund des Status als heimische Komponente gewählt. Andere FAME-Kraftstoffe könnten aber auch Verwendung finden unter Berücksichtigung möglicher Einschränkungen in der Lagerstabilität. Auch der Alkohol-Anteil kann auf eine Mischung der 1-Alkohole von 1-Hexanol bis 1-Nonanol verteilt werden, da diese Gruppe zurzeit nur bedingt durch einen regenerativen Prozess zugänglich ist. Auf TBC kann bei geringeren Anteilen an gesättigten Alkanen auch vorerst verzichtet werden. Sollten aber gesättigte Alkane in Zukunft in Blends wesentlich stärker gewichtet werden, ist diese Substanz als Kraftstoff der 2. Generation ein vielversprechender Dichtemodifikator.

Mit der Durchführung der Spezialanalysen und Methodenentwicklung in Zusammenarbeit mit ASG konnten neue wichtige Erkenntnisse im Bereich der physikalischen und chemischen Kraftstoffparametrierung, sowohl in der praxisorientierten Grundlagenforschung, als auch bezüglich eines Kraftstoffdesigns von neuartigen Multikomponentenblends mit einem hohen regenerativen Anteil gewonnen werden.

Im Bereich der auf Autoxidation bedingten Alterung von Kraftstoffen konnte zusammen mit der ASG ein neuartiges Verfahren über eine Hochdruckeinspritzung in eine sauerstoffhaltige Atmosphäre des im Kreis gepumpten Kraftstoffs entwickelt werden. Auch wenn noch Optimierungen der Alterungsapparatur zur Verbesserung der Robustheit nötig sind, konnte mit den ausgewählten Parametern, Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität, die mit der Alterung einhergehenden Veränderungen des Kraftstoffes sehr gut beobachtet werden. Hierbei wurde auch der Einfluss der Temperatur auf Autoxidationsprozesse deutlich gemacht. Es wurde ferner gezeigt, wie wichtig die Überprüfung des bisher nicht nach einer Kraftstoffnorm limitierten Wasseraufnahmeverhaltens ist, wenn sich gerade bei komplexen Multi-

komponentenblends eine deutliche Erhöhung der Polarität ereignet. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Kombination von erhöhten Anteilen an 1-Alkoholen und RME im Gegensatz zu den einzelnen Veränderungen einen Wassergehalt bedingt, der den Grenzwert für den Wassergehalt gemäß DIN EN 590 deutlich überschreitet. Eine besondere Abhängigkeit von der Polarität des Kraftstoffs liegt auch beim Flammpunkt vor, dem wichtigsten Sicherheitskriterium bei Dieselmotorkraftstoffen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Polaritätserhöhung auch Multikomponentenblends mit Anteilen von polaren Komponenten mit zu niedrigen Flammpunkten im Blend den Grenzwert einhalten können. Für die C₅-Alkohole, Amylalkohol und Isoamylalkohol, die über die alkoholische Gärung als Fuselalkohole regenerativ zugänglich sind, konnten so Kraftstoffformulierungen erarbeitet werden, mit denen der Grenzwert gemäß DIN EN 590 eingehalten wird. Aufgrund der Nähe zum Grenzwert wird aber vom Einsatz derartiger Kraftstoffe abgeraten, bis zu einer endgültigen Klärung, ob es aufgrund erhöhter Werte für den Dampfdruck im Kraftstoffsystem zur Ausgasung kommt. Aufgrund dieser Untersuchungen kann eine Lagerstabilität definiert werden, die die Bereiche, Alterung, Wasseraufnahmevermögen und Flammpunkt, innerhalb einer zukünftigen Routinemethode miteinander vereint.

Die Überprüfung der UV-Anfälligkeit kann bei der gewählten Methode in Hinblick auf das verwendete Kraftstoffkomponentenspektrum vernachlässigt werden. Sollten jedoch Kraftstoffkomponenten untersucht werden, bei denen durch UV-Strahlung induzierte elektrozyklische Reaktionen besonders begünstigt sind, sollte das Verfahren zur Kontrolle eingesetzt werden. In diesem Fall könnte es die oben beschriebene Definition der Lagerstabilität ergänzen. Aufgrund der Löslichkeit von Oligomeren kann aber bei entsprechend gravimetrischen Methoden nicht ausgeschlossen werden, dass trotz unauffälliger Ergebnisse Reaktionen durch UV-Strahlung stattgefunden haben. Da derartige Alterungsprozesse stark abhängig sind von Wellenlänge und Intensität, muss eine entsprechende Routinemethode immer auf Realitätsbezug geprüft werden und im Idealfall sogar auf die gesonderten Bedingungen vor Ort angepasst werden. Eine weitere optionale Ergänzung zur Beschreibung der Lagerstabilität wäre auch die Überprüfung von Fließverbesserern über eine Bestimmung des CFPP-Wertes bei mehrfachen Kältewechseln. Es wurde aufgrund der Untersuchungen bewiesen, dass bei den verwendeten Fließverbesserern keine signifikante Verbesserung vorlag bzw. sogar im Einzelfall die Kältestabilität abschließend nicht mehr gewährleistet war. Das Verfahren ist daher effizient und sollte bei jedem neuen Fließverbesserer für eine Kontrolluntersuchung verwendet werden. Auch die Berücksichtigung des Siedeverlaufs sollte generell erfolgen, da er gerade im Bereich der niedrigsiedenden und hochsiedenden Fraktion bezüglich einer Flammpunkt- und Ölverdünnungsproblematik besonders aussagekräftig ist.

Es wurde gezeigt, dass die Cetanzahl eine bedeutsame Größe für die Qualität eines Dieselmotorkraftstoffs darstellt, da sie sich empfindlich auf das Emissionsverhalten auswirkt. Weil sie selbst durch viele Faktoren, wie Mehrfachbindungs- und Heteroatom-

anteil, sowie durch Kettenlänge und Verzweigung im Molekül, beeinflusst wird, stellt sie bereits einen Summenparameter dar. Die Zündtemperatur war im Gegensatz dazu bezüglich einer Änderung der Kraftstoffzusammensetzung so robust, dass sie als eine Größe der motorischen Verbrennung innerhalb der hier beschriebenen Kraftstoffformulierungen vernachlässigt werden kann.

Aufgrund der Verzögerungen durch die Entwicklung des Einspritzprüfstands von Seiten der ASG konnte die Testentwicklung zur Schmierfähigkeit, die an diesen Prüfstand gebunden war, nicht mehr durchgeführt werden. Aufgrund einer immer noch existierenden Relevanz dieser Fragestellung besteht daher weiterhin Forschungsbedarf.

Der Multikomponentenblend REG50 erwies sich sowohl bezüglich limitierter als auch entsprechend nicht limitierter Kraftstoffparameter als unproblematisch bzw. durch sehr gute Teilergebnisse als besonders gut geeignet. Sowohl bei den limitierten als auch bei den nicht limitierten untersuchten Emissionen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand konnten in Bezug auf das allgemeine Wertenniveau Überschreitungen geltender Grenzwerte bzw. ein problematisches Verhalten der ausgewählten Multikomponentenblends bezogen auf die Vergleichskraftstoffe nicht erkannt werden. Im Detail zeigen die Multikomponentenblends bezüglich der Kohlenstoffmonoxid- und Partikelmasse-Emissionen niedrigere Werte im Vergleich zum Dieseldieselkraftstoff. Bei den Stickoxid-Emissionen resultiert jedoch ein leicht erhöhtes Niveau, das aber den Grenzwert der Euro IV-Norm noch deutlich unterschreitet. Aufgrund des SCR-Katalysators ist das allgemeine Werte-Niveau der Kohlenwasserstoff-Emissionen sehr niedrig. Eine Unterscheidung der Kraftstoffe war daher nicht mehr möglich. Bezüglich der Partikelgrößenverteilung zeigen die Multikomponentenblends mit durch TBC und 1-Octanol erhöhtem Sauerstoffanteil untereinander ein vergleichbares Wertenniveau. Für kleine Partikelgrößen liegen sie leicht über dem Niveau des verwendeten Dieseldieselkraftstoffs. Mit zunehmender Partikelgröße näherten sie sich aber dem Niveau des Dieseldieselkraftstoffs an und unterschreiten es sogar für kleine Partikelgrößen. Im Bereich der PAK-Analytik zeigt sich bei Gesamtbetrachtung eine allgemeine tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus der Multikomponentenblends und HVO gegenüber dem Dieseldieselkraftstoff. Dieses Verhalten wurde insbesondere deutlich bei der nachgewiesenermaßen krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren. Für die Carbonyl-Emissionen zeigt sich gegenüber den PAK-Emissionen eine Umkehrung des Trends.

Ein herausgehobener einzelner Parameter, der das Verbrennungs- und damit das Emissionsverhalten beschreibt, kann aufgrund der komplexen Zusammenhänge bezogen auf die Datenlage abschließend hier nicht definiert werden. Eine differenzierte gemeinsame Betrachtung der untersuchten limitierten und nicht limitierten Parameter am Nutzfahrzeugmotor-Prüfstand kann insoweit interpretiert werden, dass allgemein niedrige Emissionswerte erwartet werden können, wenn eine ideale Kombination aus Kraftstoffen mit einer hohen Cetanzahl und einem entsprechenden noch genauer zu definierenden Sauerstoffanteil vorliegt. Weitere Einflussgrößen, wie Dichte, kinemati-

sche Viskosität, Flammpunkt und Siedeverlauf, müssen zwar bei einer Gesamtbeurteilung einbezogen werden, ein vergleichbarer Effekt konnte aber durch die Gegenüberstellung des verwendeten Dieselkraftstoffes und der Multikomponentenblends mit dem verwendeten Motor nicht erkannt werden. Im Gegensatz zur Cetanzahl, deren Erhöhung ein allgemein besseres Emissionsverhalten abgibt, wirkt sich jedoch ein zunehmender Sauerstoffanteil bei dem verwendeten Motor offenbar negativ im Bereich der Stickoxid-Emissionen aus. Eine Cetanzahl-Erhöhung wirkt sich ab einem bestimmten Wert nur noch unwesentlich positiv auf das Emissionsverhalten aus. Das Vermögen zur Emissionssenkung entspricht daher bei der Cetanzahl allgemein dem Verhalten einer Sättigungskurve, die sich asymptotisch dem Endwert annähert. Beim Sauerstoffanteil ist das Verhalten abhängig vom betrachteten Parameter stark differenziert. Aufgrund der Verwendung eines SCR-Katalysators ist das Werte-Niveau der Kohlenwasserstoff-Emissionen allgemein niedrig. Eine ähnliche Aussage bezüglich des Sauerstoffanteils ist daher nur bedingt gegeben, sie wird aber durch die Ergebnisse am Einzylindermotor-Prüfstand unterstützt. Für eine abgesicherte Aussage zum Einfluss des Sauerstoffanteils bezüglich einer Auswirkung auf das Emissionsverhalten, die jedoch nicht Gegenstand des Projekts war, sind weitere Untersuchungen auch an anderen Motoren nötig. Des Weiteren ist es notwendig den Begriff „Sauerstoffanteil“ zu präzisieren, da z.B. der Sauerstoff in einem Ester einen anderen Einfluss auf die Reaktionen der Verbrennung haben muss als bei einer Hydroxygruppe in einem Alkohol. Die erfolgten Aussagen beziehen sich daher nur auf die vorliegenden Ergebnisse und müssen bezüglich einer allgemeinen Gültigkeit mit Vorbehalt gesehen werden.

Fazit:

Es wurden mit der Entwicklung zum Multikomponentenblend REG50 Wege aufgezeigt, wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften biodieselhaltiger Blends so modifiziert werden können, dass sie auch mit einem hohen regenerativen Anteil zukünftig in modernen Dieselmotoren eingesetzt werden können. Dabei führten die Ergebnisse im Bereich der Kraftstoff- und Emissionsanalytik sowohl zur einer neuen Definition der Lagerstabilität als auch zu einem besseren Verständnis der komplexen Zusammenhänge der einzelnen physikalisch-chemischen Kraftstoffparameter.



12 Literatur

- Akihama, K., Takatori, Y., Nakakita, K. (2002). Effect of Hydrocarbon Molecular Structure on Diesel Exhaust Emissions. R&D Review of Toyota CRDL 37, 46-52
- Akiyoshi Morita, Gen Sugiyama (2003). Influence of Density and Viscosity of Diesel Fuel on Exhaust Emissions. SAE Paper 2003-01-1869
- Amann, C.A., Siegl, D.C. (1982). Diesel Particulates – What they are and why. Aerosol Science and Technology. Vol. 1, 73-1001
- Anderson, R. B., Hofer, L.J.E., Storch, H. H. (2004). Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese (Übersetzung). Chemie Ingenieur Technik 30, Issue 9, 560-566
- Anderson, R.B. (1980). Nitrided Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis in the Eighties. Catalysis Reviews 21(1), 53-71
- Assessment and Standards Division (Office of Transportation and Air Quality of the US Environmental Protection Agency). The effect of cetane number increase due to additives on NOx emissions from heavy-duty highway engines, EPA-420-R-03-002 (2003)
- Bachler, C., Schober, S., Mittelbach M. (2010). Simulated Distillation for Biofuel Analysis. Energy Fuels, 24, 2086-2090
- Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q. (2004). Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. Environmental Pollution 129, 89-98
- Barat, P., Cullis, C.F., Pollard, R.T. (1971). Studies of the combustion of branched-chain hydrocarbons. Symposium (International) on Combustion 13, 179-193
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. Mutat. Res. 135, 1-9
- BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz, BT-Drs 16/2709
- BMAS – Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2006). Technische Regeln für Gefahrstoffe 900 – Arbeitsplatzgrenzwerte
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel



- exhaust particles; in Health Effects of Diesel Engine Emissions. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- BS ISO 16183:2002, (2002). Heavy-duty engines – Measurement of gaseous emission from raw exhaust gas and of particulate emission using partial flow dilution systems under transient test conditions
- Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., Vitolo, S. (2002). Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. Environ Sci Technol; 36(21):4656-62
- COSMOlogic GmbH & Co. KG (2012). The COSMOtherm Program – Theory, Introduction, Practice
- Dekati Ltd. (2002). ELPI – User Manual. Version 3.13, Dekati Ltd., Tampere
- DIN EN 590:2010-05 (2010). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren
- EG 595/2009 (2009). Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und der Richtlinie 2007/46/EG sowie zur Aufhebung der Richtlinien 80/1269/EWG, 2005/55/EG und 2005/78/EG
- Fachinformationszentrum Chemie GmbH. (2011). <http://www.fiz-chemie.de/>
- Fan, Z., Krahl, J. (2012). Characterization and identification of diesel fuels, biodiesel and their blends by time-resolved laser-induced fluorescence Spectroscopy; im Tagungsband: IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors, DOI 10.5162/IMCS2012/P2.3.12, 1483-1485
- Fang, H.L., McCormick, R.L. (2006). Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300
- Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NOx reduction from biodiesel fuels. Energy and Fuels 20(1):376-382
- Gairing, M., Schäfer, A., Naber, D., Lange, W.W., Graupner, O., Stradling, R. (1997). Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Motortechnische Zeitschrift (MTZ) 58, 528-536



- Garbe, T. (2001). Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Hannover.
- Gekas, I., Gabrielsson, P., Johansen, K., Nyengaard, L., Lund, T. (2002). Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. SAE Technical Paper Series 2002-01-0289
- GESTIS-Stoffdatenbank (2011). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (zitiert am 12.04.2011)
- Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M. (2003). The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine. National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31461
- Gregor, J. H. (1990) Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals – An economic evaluation. *Catalysis Letters*, 317-332
- Hackbarth, E.-M., Merhof, W. (1998). *Verbrennungsmotoren – Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas*. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, ISBN 3-528-07431-0
- Herbinet, O., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (2010). Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate. *Combustion and Flame* 157, 893-908
- Herder-Lexikon der Biologie (2003). Holzverzuckerung. Spektrum, Heidelberg
- Kalk, C. (2001). Darstellung und Untersuchung von Antioxidationsmitteln und β -Lactamen auf der Basis ungesättigter Fettsäuren – Dissertation. Münster, 85-86
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff. Dissertation, Braunschweig
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Transactions of the ASAE* 44(2):179-191
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE Technical Paper Series 2003-01-3199



- Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Munack, A., Bünger, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 7-TA-VDB, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schmidt, L., und Munack, A. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht zum FNR-Forschungsvorhaben 550_2009_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schmidt, L., Schröder, O., Pabst, C., Munack, A. (2012). Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions between fuel components; im Tagungsband: International Conference of Agricultural Engineering – CIGR-AgEng2012, July 8-12, Valencia, Spain. Paper C-0531, ISBN 978-84-615-9928-8, 2012
- Krahl, J., Zimon, A., Schröder, O., Fey, B., Bockey, D. (2012). Diesel regenerativ. Fuels Joint Research Group, Band 2, Cuvillier-Verlag, Göttingen (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 198-223
- Mäder, A., Eskiner, M., Burger, C. Ruck, W., Rossner, M., Krahl, J. (2012). Concentration measurements of biodiesel in engine oil and in diesel fuel. *Journal of Physics: Conf. Ser.* 364 012018, doi:10.1088/1742-6596/364/1/012018
- Mäder, A., Fleischmann, A., Fang, Y., Ruck, W., Krahl, J. (2012). Influences of the chemical structure of entrainers on the activity coefficients in presence of biodiesel. *Journal of Physics: Conf. Ser.* 364 012018, doi:10.1088/1742-6596/364/1/012010
- Merck (2012). Sicherheitsdatenblatt – Merck Chemicals Germany
- Miao, X., Malacea, R., Fischmeister, C., Bruneau, C., Dixneuf, P.H. (2011). Ruthenium-alkylidene catalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylonitrile and methyl acrylate: a key step toward long-chain bifunctional and amino acid compounds, *Green Chem.*, 13, 2911-2919
- Mittelbach, M., Renschmidt, C. (2004). Biodiesel – The Comprehensive Handbook
- Mollenhauer, K. (2002). Handbuch Dieselmotoren. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, ISBN 3-540-41239-5



- Montoya, N. R., Cordoba, F. P., Trujillo, C. A., Gil, I. D., and Rodriguez, G. (2011). Fusel oil separation process. AIChE Annual Meeting: Minneapolis, The American Institute of Chemical Engineers
- Motorlexikon.de. (2011). Cetanzahl
- Munack, A., Petchatnikov M., Schmidt L., Krahl J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht, Braunschweig, 34
- Munack, A., Schaak, J., Pabst, C., Schmidt, L., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger J., Krahl, J., (2011). Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Abschlussbericht, Braunschweig, 95
- Munack, A., Schmidt L.; Krahl J. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselbeimischungen. Abschlussbericht, Braunschweig, 8
- Munack, A., Schmidt, L. Schaper, K., Schröder, O., Fey, B., Mäder, A., Krahl, J. (2012). Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten. Abschlussbericht; Institut für Biosystemtechnik und Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für den Ländlichen Raum, Wald und Fischerei (Hrsg.)
- Munack, A., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, C., Krahl, J. (2012). Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions among fuel components. In: IEA Bioenergy Conference: November 13 - 15, 2012, Schönbrunn Palace Conference Center, Austria: Linking Policy, Science and Industry; proceedings. Vienna: Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, 445
- Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J. (2013). Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese. Fuels Joint Research Group, Band 3, Cuvillier-Verlag, Göttingen (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)
- Nakakita, K., Akihama, K., Weissman, W., Farrell, J. (2005). Effect of the hydrocarbon molecular structure in diesel fuel on the in-cylinder soot formation and exhaust emissions. International Journal of Engine Research 6, 187-205



- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 59, 289-298
- Oja, S., (2008). NExBTL – Next Generation Renewable Diesel. Symposium, Berlin
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M.T. (2007). Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters. *Energy & Fuels* 21, 2027-2032
- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. *J Appl Toxicol* 1, 54-60
- Pretterebner, J. (2011). Kraftstoffe für Nutzfahrzeuge. Euroforum, 23. März 2011, München
- Richter, R. (2008). Rapsölkraftstoff und Biodiesel auf dem Prüfstand. Bericht aus der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft
- Savela, K., Pohjola, S., Lappi, M., Rantanen, L. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Schaak, J. (2012). Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. *Fuels Joint Research Group, Band 1* (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)
- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163-177
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Allan, R., Williams, J., Rogerson, J. (2008). Effect of the Molecular Structure of Individual Fatty Acid Alcohol Esters (Biodiesel) on the Formation of NO_x and Particulate Matter in the Diesel Combustion Process. SAE 2008-01-1578
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., Rogerson, J. (2009). The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combustion and Flame* 156, 1396-1412



- Schröder, O., Baum, K., Hackbarth, U., Krahl, J., Prieger, K., Schütt, C. (1998). Einfluss von Gemischen von Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Fachtagung Biodiesel – Optimierungspotentiale und Umwelteffekte. Braunschweig, 147-154
- Schumacher, S. (2010). Einfluss von Diesel-Modellkomponenten auf die Alterung von Diesel/Biodiesel/Grundöl-Mischungen und die Bildung von Ölschlamm. Vortrag WISAU 2010, Coburg.
- Schwab, A.W., Nielsen, H.C., Brooks, D.D., Pryde, E.H. (1983). Triglyceride/Aqueous ethanol/1-butanol microemulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology* 4, 1-17
- Seang-wock Lee, Daisuke Tanaka, Jin Kusaka, Yasuhiro Daisho. (2002). Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine. *JSAE* 23, 407-414
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.* 5, 243-248
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselmotorkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation, Braunschweig
- Stenberg, C., Svensson, M., and Johansson, M. (2005). A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy and chemiluminescence (CL). *Industrial Crops and Products* 21, 2, 263-272
- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2008). Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Abschlussbericht, Otto-von-Guericke Universität, Institut für Mobile Systeme – Lehrstuhl Kolbenmaschinen, Magdeburg
- Umweltbundesamt (2003). Bericht der Bundesrepublik Deutschland nach Art. 6 der Richtlinie 2001/81/EG (NEC-Richtlinie) über die Emissionen von SO₂, NO_x, NH₃ und NMVOC sowie die Maßnahmen zur Einhaltung der NECs. www.umweltbundesamt.de/luft/downloads/luftreinhalte-strategien/NECAnhang1.pdf [zitiert am 10.04.2011]
- Umweltbundesamt (2010). Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen. 1990-2008 (Fassung zur EU-Submission 15.01.2010)
- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Process Mass Spectrometer Model AIRSENSE.net. www.vandf.com (zitiert am 25.01.2011)

- V&F Analyse- und Messtechnik GmbH (2011). Technische Beschreibung AIRSENS.net, Version 08/07, Absam
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). Handbuch Verbrennungsmotor – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, ISBN 3-528-13933-1
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2004). Jahresbericht. www.vda.de (zitiert am 10.04.2011)
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2010). Jahresbericht. www.vda.de (zitiert am 10.04.2011)
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure) (1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) / Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und –Dieselmotoren / Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). Verbrennung – physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, ISBN 3-540-42128-9
- Welschhof, G. (1981). Der Ackerschlepper – Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte 407. 11-17

Bildnachweis für Buchumschlag:

- Vorderseite (oben-rechts): Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Vorderseite (oben-links): Michael Welling & Markus Clauß, Thünen-Institut
Rückseite: photocase.com / riskiers (U4)
Seite 1: Markus Clauß, Thünen-Institut für Agrartechnologie



Anhang A

Die Laufnummern bei den Kraftstoffen stehen für die Charge des jeweiligen Kraftstoffs. Da es produktionsbedingt in der Zusammensetzung der Kraftstoffe zu Schwankungen der physikalischen und chemischen Parameter kommen kann, ist es wichtig, dass zusammenhängende Messreihen mit gleichen Kraftstoffchargen durchgeführt werden. Dies wurde für alle Messreihen innerhalb dieses Projekts berücksichtigt.

Tabelle 12-1: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 590 der verwendeten Kraftstoffe GtL, HVO2 und HVO3

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	GtL	HVO2	HVO3
	<i>DIN EN</i>		<i>Min</i>	<i>Max</i>			
Cetanzahl	ISO 15195	-	51	-	66,7		79,9
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-			93,4
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	820	845	784,6	780	780,3
Polycycl.aromat. KW	ISO 12916	Gew. %	-	8		0,1	<0,1
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	<5		<1
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	101	94	80
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3		0,02	<0,01
Oxidasche	ISO 6245	Gew. %	-	0,01		< 0,001	<0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	12	30	36
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	24		5	<1
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1		1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m ³	-	25	9	4	<1
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	35,7		41,7
HFRR (bei 60°C)	ISO 12156-1	µm	-	460		427	410
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	3,497	2,986	2,914
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-3	-16	-26
Destillationsverlauf							
%(V/V) 250 °C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	(11,1)	2,3	6,1
%(V/V) 350 °C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	(94,3)	>98	>98
95% Punkt	ISO 3405	°C	-	360	(351,7)	297,2	298,3
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	best	best	best

Anhang B

Tabelle 12-2: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 1)

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	DK9	DK12	DK13	DK-ASG
	<i>DIN EN</i>		<i>Min</i>	<i>Max</i>				
Cetanzahl	ISO 15195	-	52	54	53,4	53,5	53,2	53,6
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-				
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	833	837	834,3	834,4	834,9	834,1
Polycycl.aromat. KW	ISO 12916	Gew. %	3	6	4,6	4,8	4,5	4,5
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	3	0,8	1,8	1,2
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	92	85	87	92
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,2	<0,01	<0,1	<0,1	<0,01
Aschegehalt	ISO 6245	Gew. %	-	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	23	35	29	26
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	20				0,0041
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1	1A	1A	1A	1A
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m ³	-	25	<1	2	1	2
HFRR (bei 60 °C)	ISO 12156-1	µm	-	400	235	205		191
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2,3	3,3	3,126	2,876	2,896	2,974
CFPP	116	°C	-	-5	-17	-21	-22	-20
Destillationsverlauf								
95% Punkt	ISO 3405	°C	345	350	347,7	347,1		345,8
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	-	best.	best.	best.	best

Tabelle 12-3: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 2)

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	DK9	DK12	DK13	DK-ASG
	<i>DIN EN</i>		<i>Min</i>	<i>Max</i>				
Wasserstoff	ASTM D 3343	%	-	-	13,74	13,59		13,65
Kohlenstoff	ASTM D-3343	%	-	-	86,28	86,41		86,35
Sauerstoff			-	-	-	-		-
Heizwert	ASTM D 3338	MJ/kg	-	-	43,226	43,17		43,193
Cloudpoint	EN 23015	°C	-	-	-15	-20	-21	-18
Neutralisationszahl	ASTM D 974	mg KOH/g	-	0,02	<0,02	<0,02	<0,01	0,0041
Monoaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	15,4	20,4	20,4	18,4
Diaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	4,6	4,8	4,4	4,5
Tri+weitere	(IP 391)	%(m/m)	-	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Gesamtaromaten	(IP 391)	%(m/m)	-	-	20	25,2		22,9



Anhang C

Tabelle 12-4: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME, RME7, RME8 und LME

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	KME	RME7	RME8	LME
			<i>Min</i>	<i>Max</i>				
	<i>DIN EN</i>							
Estergehalt	14103	Gew. %	96,5	-	42,4	98,1	> 96,5	98,6
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	860	900	872,8	883	883	891,8
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	2,825	4,423	3,5-5,0	3,898
Flammpunkt	ISO 3679	°C	101	-	126	>151	> 101	162,5
CFPP	116	°C	-	0/- 10/- 20	-11	-17	-15	-12
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10,0	36,4	<10	5,9	4,9
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	0,01	<0,30	< 0,3	0,22
Cetanzahl	15195		51		60	>51	> 51	47,9
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %	-	0,02	<0,01	<0,01	< 0,02	<0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	500	109	183	180	481
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	<1	1	< 24	3
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6	-	10,1	>6	> 6	1,5
Säurezahl	14104	mg KOH/g	-	0,5	0,564	0,12	0,19	0,097
Iodzahl	14111	g Iod/100 g	-	120	26	115	< 120	175
Gehalt: Linolensäure-ME	14103	Gew. %	-	12	<0,1	10,4	9,8	46,9
ME größer gleich 4 DB	15779		-	1				
Methanolgehalt	14110	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,02	< 0,2	0,02
Freies Glycerin	14105	Gew. %	-	0,02	<0,01	<0,005	< 0,01	<0,01
Monoglyceride	14105	Gew. %	-	0,80	<0,01	0,56	0,49	0,17
Diglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,12	0,07	0,08
Triglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,04	< 0,01	0,2
Gesamtglyceringehalt	14105	Gew. %	-	0,25	<0,01	0,16	0,14	0,08
Phosphorgehalt	14107	mg/kg	-	10	<0,5	<1	< 4	<0,5
Alkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	<0,5	<1	< 5	<0,5
Erdalkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	<0,5	<1	< 5	0,9



Anhang D

Tabelle 12-5: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME-ASG, RME-ASG, SME-ASG und LME-ASG

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	KME-ASG	RME-ASG	SME-ASG	LME-ASG
	<i>DIN EN</i>		<i>Min.</i>	<i>Max</i>				
Estergehalt	14103	Gew. %	96,5	-	98	98,2	98,4	>99
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	860	900	874,8	883,1	885,7	885,9
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	2,683	4,458	4,123	3,845
Flammpunkt	ISO 3679	°C	101	-	107,5	182	168	164,5
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	0	-14	-6	-12
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10,0	3,7	<1	<1	6,5
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	<0,1	0,17	0,16	0,21
Cetanzahl	15195		51		61,6	54	52,9	48,6
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %	-	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	500	249	230	221	314
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	<1	8	2	2
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	1	1	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6	-	best	8,4	6,5	6,9
Säurezahl	14104	mg KOH/g	-	0,5	0,353	0,429	0,339	0,134
Iodzahl	14111	g Iod/100 g	-	120	8	113	132	176
Gehalt: Linolensäure-ME	14103	Gew. %	-	12	0,3	10	8,1	46,9
ME größer gleich 4 DB	15779		-	1	<0,6	0,06	0,09	<0,6
Methanolgehalt	14110	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,01	0,01	0,02
Freies Glycerin	14105	Gew. %	-	0,02	<0,01	0,02	<0,01	0,01
Monoglyceride	14105	Gew. %	-	0,80	0,1	0,8	0,7	0,16
Diglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	0,01	0,2	0,11	0,09
Triglyceride	14105	Gew. %	-	0,20	<0,01	0,2	0,01	0,27
Gesamtglyceringehalt	14105	Gew. %	-	0,25	0,03	0,25	0,2	0,09
Phosphorgehalt	14107	mg/kg	-	10	<0,5	4	<0,5	0,6
Alkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	<1	5	<0,5	<1
Erdalkaligehalt	14538	mg/kg	-	5	1,2	5	<0,5	1



Anhang E

Tabelle 12-6: Analyse des ausgewählten Multikomponentenblends REG50 gemäß DIN EN 590; Wassergehalt ist trotz leichter Überschreitung des Grenzwertes durch Lagerung unter Kontrolle zu bekommen; Die Bestimmung des Fettsäuremethylestergehalts ist nicht spezifisch. TBC wird hier für die Auswertung einbezogen. Es ergibt sich also kein problematischer Parameter bezüglich der Dieselmotornorm.

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit	Limit	REG50
	<i>DIN EN</i>		<i>Min</i>	<i>Max</i>	
Cetanzahl	ISO 15195	-	51	-	60,5
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-	63,9
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	820	845	821,4
Polycyc.Aromat. KW	ISO 12916	Gew. %	-	8	2,3
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	1,8
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	89
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	<0,1
Oxidasche	ISO 6245	Gew. %	-	0,01	<0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	218
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	24	1
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m ³	-	25	4
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	53,7
HFRR (bei 60 °C)	ISO 12156-1	µm	-	460	183
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	2,976
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-27
Destillationsverlauf					
%(V/V) 250 °C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	20,2
%(V/V) 350 °C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	(100)
95% Punkt	ISO 3405	°C	-	360	326,9
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	9



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-1: Modell zur Durchführung des Projekts (Stufe 5 ist optional.)	12
Abbildung 5-1: SimDist-Analysen von MK1, DK, HVO, RME (Rapsölmethylester), KME (Kokosnussölmethylester), JME (Jatrophaölmethylester), PME (Palmölmethylester), SME (Sojaölmethylester), LME (Leinölmethylester)	13
Abbildung 5-2: Iodzahlen ausgewählter FAME-Kraftstoffe entsprechend Kraftstoffanalysen	15
Abbildung 5-3: Reaktionsschema zur Herstellung von HVO (nach Oja, 2008)	16
Abbildung 5-4: Siedeverläufe von DK, HVO, GtL und RME über SimDist-Verfahren	18
Abbildung 5-5: Schmelzpunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole ergänzt durch die Raumtemperatur von 20 °C (Merck, 2012)	20
Abbildung 5-6: Siedepunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole unter Angabe der Siedebereiche von DK (schwarz) und MK1 (grau) (Merck, 2012)	21
Abbildung 5-7: Flammpunkte der n-Alkane, 1-Alkene, 1-Alkohole unter Angabe des Grenzwertes von 55 °C für den Flammpunkt nach DIN EN 590 (Merck, 2012)	22
Abbildung 5-8: Dampfdruck ausgewählter n-Alkane und 1-Alkohole bei 20 °C (Merck, 2012)	23
Abbildung 5-9: Wasserlöslichkeit ausgewählter 1-Alkohole bei 20 °C (Merck, 2012)	24
Abbildung 5-10: Modell zur Citratester-Synthese unter Beteiligung von Holzverzuckerung, Fermentation und Veresterung	25
Abbildung 5-11: Citratester TEC und TBC mit Strukturformeln	26
Abbildung 5-12: Siedetemperatur von TBC im Vergleich zum Siedeverlauf von DK, HVO und RME (TAC – Hochschule Coburg)	27
Abbildung 6-1: Dichte (bei 15 °C) ausgewählter Zweikomponenten-Kraftstoffe unter Angabe des Minimum- und Maximum-Limits nach DIN EN 590	29
Abbildung 6-2: kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Zweikomponenten-Kraftstoffe unter Angabe des Minimum- und Maximum-Limits nach DIN EN 590	30
Abbildung 6-3: SimDist-Analysen von DK mit ausgewählten Alkanen unter Angabe der Siedelinie von MK1	31
Abbildung 6-4: SimDist-Analysen von DK mit 1-Octanol unter Angabe der Siedelinie von MK1	32
Abbildung 6-5: Cetanindex – Vergleich diverser Kraftstoffe unter Angabe des Minimum-Limits von 46 nach DIN EN 590	32
Abbildung 6-6: Dichte bei 15 °C diverser Mehrkomponentenkraftstoffe (Tabelle 6-1) unter Angabe des Minimum-Limits nach DIN EN 590	34

Abbildung 6-7: Kinematische Viskosität bei 40 °C von ausgewählten Mehrkomponentenkraftstoffen unter Angabe von Minimum- und Maximum-Limit nach DIN EN 590 (Tabelle 6-1)	35
Abbildung 6-8: Ausgewählte SimDist-Analysen der Kraftstoffe 1 und 4 (Tabelle 6-1) in Bezug zu DK und MK1 – 1-Alkohol Beimischung	36
Abbildung 6-9: Ausgewählte SimDist-Analysen der Proben 5 und 6 unter Angabe der Siedelinien von MK1 und DK – RME-Beimischung (Tabelle 6-1)	36
Abbildung 6-10: ausgewählte SimDist-Analysen der Proben 49 und 52 unter Angabe der Siedelinien von MK1 und DK – DK-Beimischung (Tabelle 6-1)	37
Abbildung 6-11: Cetanindex – Vergleich diverser Kraftstoffe (Tabelle 6-1) unter Angabe des Minimum-Limits von 46 °C nach DIN EN 590	38
Abbildung 6-12: Untersuchung zur Eignung von TBC als Lösungsvermittler	39
Abbildung 6-13: COSMO-Oberflächen des TBCs aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln – grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) – Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichsladungen des umgebenden Lösungsmittels. 40	
Abbildung 6-14: Sigma-Profil des TBCs mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftrittswahrscheinlichkeiten	41
Abbildung 6-15: COSMO-Oberfläche des 1-Octanols – grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) – Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichsladungen des umgebenden Lösungsmittels.	41
Abbildung 6-16: Sigma-Profil des 1-Octanols mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftrittswahrscheinlichkeiten	42
Abbildung 6-17: Untersuchung zur Eignung von ausgewählten 1-Alkoholen als Lösungsvermittler in RMEalt-20-Blends im Vergleich zu TBC und RME (10% Lösungsvermittler-Anteil).....	43
Abbildung 6-18: Untersuchung zur Eignung von ausgewählten 1-Alkoholen als Lösungsvermittler in RMEalt-20-Blends im Vergleich zu TBC und RME (5% Lösungsvermittler-Anteil).....	43
Abbildung 6-19: Gravimetrische Bestimmung des Bodensatzes ausgewählter Blends; RMEalt-20 ist eine Mischung aus DK und 20% RMEalt. Die folgenden Angaben bezeichnen den prozentualen Anteil des entsprechenden Lösungsvermittlers. Die Fehlerbalken ergeben sich aus dem Korrekturwert.....	44
Abbildung 6-20: Bodensatzbildung ausgewählter Blends mit künstlich gealtertem RME (RMEalt) und Lösungsvermittlern. Beschriftung wie in Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18; (Foto: Thünen-Institut).....	45
Abbildung 8-1: Einzylinder-Motorprüfstand; Farymann 18 W mit Wirbelstrombremse.....	49
Abbildung 8-2: Leistungskurven nach IFN und ICFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008).....	50

Abbildung 8-3: Drehmomente IFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008).....	50
Abbildung 8-4: Verbrauchskurve IFN des Farymann Diesel Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008).....	51
Abbildung 8-5: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests	51
Abbildung 8-6: Schematische Darstellung der Rußbildung (nach Amman und Siegla, 1982)55	
Abbildung 8-7: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts auf limitierte spezifische Kohlenstoffmonoxid- und Stickoxid-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff.....	56
Abbildung 8-8: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts auf limitierte spezifische Kohlenwasserstoff- und Teilchenmasse-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff	56
Abbildung 8-9: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich	58
Abbildung 8-10: Spezifische NO _x -Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich	59
Abbildung 8-11: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich	59
Abbildung 8-12: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich	60
Abbildung 8-13: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich	61
Abbildung 8-14: Spezifische NO _x -Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich	62
Abbildung 8-15: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich	62
Abbildung 8-16: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich	63
Abbildung 8-17: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich	64
Abbildung 8-18: Spezifische NO _x -Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich.....	65
Abbildung 8-19: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich	65
Abbildung 8-20: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – FAME-Kraftstoffe im Vergleich	66

Abbildung 8-21: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung.....	67
Abbildung 8-22: Spezifische NO _x -Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung.....	68
Abbildung 8-23: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung.....	69
Abbildung 8-24: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe – Kettenlänge und Verzweigung.....	69
Abbildung 9-1: Einspritzprüfstand Variante 1 (Kreislauf aus Hochdruckpumpe, Einspritzdüse und Einspritzkammer)	73
Abbildung 9-2: Einspritzprüfstand Variante 2 (links: Komplettansicht mit Beschriftung; rechts: Nahansicht der Einspritzkammer mit Rail)	74
Abbildung 9-3: Säurezahl ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand	75
Abbildung 9-4: Oxidationsstabilität ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand	76
Abbildung 9-5: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand	77
Abbildung 9-6: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätsabhängigkeit	78
Abbildung 9-7: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätsabhängigkeit	79
Abbildung 9-8: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Polaritätswechsel	80
Abbildung 9-9: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)	81
Abbildung 9-10: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard).....	82
Abbildung 9-11: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard).....	83
Abbildung 9-12: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich.....	84

Abbildung 9-13: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich	85
Abbildung 9-14: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand – Multikomponentenblends im Vergleich	86
Abbildung 9-15: Lagerstabilität-Lichtbox bei binären Gemischen aus DK und RME unter zusätzlicher Angabe des filtrierbaren und nicht filtrierbaren Rückstands (Sludge & Gum)	88
Abbildung 9-16: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen im Vergleich zu DK unter zusätzlicher Angabe des filtrierbaren und nicht filtrierbaren Rückstands (Sludge & Gum)	88
Abbildung 9-17: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK.....	89
Abbildung 9-18: Lagerstabilität-Lichtbox: Filtrierbarer Rückstand (Sludge) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK	90
Abbildung 9-19: Lagerstabilität-Lichtbox: Nicht filtrierbarer Rückstand (Gum) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK	90
Abbildung 9-20: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen im Vergleich zu DK unter zusätzlicher Angabe des filtrierbaren und nicht filtrierbaren Rückstands (Sludge & Gum)	91
Abbildung 9-21: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit DK unter Abgabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints (Trübungspunkt); Fließverbesserer B100: CH6830 (Chimec) 1500 mg-Zugabe; Blends: ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+) 1000 mg (fix); o.F.: ohne Einsatz von Fließverbesserern	93
Abbildung 9-22: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit DK unter Abgabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints (Trübungspunkt); ohne Einsatz von Fließverbesserern	94
Abbildung 9-23: Kältefestigkeit: Beeinflussung des CFPP-Werts bei ausgewählten ternären Gemischen mit 1-Alkoholen durch Zunahme der Kettenlänge im Vergleich zu DK und RME-10	95
Abbildung 9-24: Kältefestigkeit: Beeinflussung des CFPP-Werts bei ausgewählten ternären Gemischen mit n-Alkanen durch Zunahme der Kettenlänge unter zusätzlicher Angabe des Vergleichskraftstoffs HVO-26-RME-7 und des Multikomponentenblends REG50	96
Abbildung 9-25: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von Blends mit ansteigendem Anteil von RME in DK vor und nach der Behandlung.....	98
Abbildung 9-26: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten FAME-Kraftstoffen unter Einbeziehung von DK vor und nach der Behandlung	99
Abbildung 9-27: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten ternären Gemischen im Vergleich zum RME vor und nach der Behandlung – Einfluss der Polarität mit polaren Komponenten	100

Abbildung 9-28: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten ternären Gemischen im Vergleich zum RME vor und nach der Behandlung – Einfluss der Polarität mit unpolaren Komponenten	101
Abbildung 9-29: Wasseraufnahmeverhalten: Wassergehalt von ausgewählten Multikomponentenblends im Vergleich zum RME und DK vor und nach der Behandlung...	102
Abbildung 9-30: Cetanzahlen ausgewählter Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten mit Angabe des Minimum-Limits von 51	105
Abbildung 9-31: Cetanzahlen: Bezug zu CO-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7	106
Abbildung 9-32: Cetanzahlen: Bezug zu NO _x -Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7	106
Abbildung 9-33: Cetanzahlen: Bezug zu HC-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7	107
Abbildung 9-34: Cetanzahlen: Bezug zu TM-Emissionen der Einzylindermotorläufe aus 8.7	108
Abbildung 9-35: Zündtemperatur ausgewählter FAME-Kraftstoffe in Vergleich zu DK	109
Abbildung 9-36: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit 1-Alkoholen in Vergleich zu DK und Auswirkung eines ansteigenden RME-Gehalts	110
Abbildung 9-37: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit Alkan-Anteil in Vergleich zu DK, und RME-7 mit Bezug zu 8.7 und 9.5.....	110
Abbildung 9-38: Zündtemperatur ausgewählter Multikomponentenblends in Vergleich zu DK, RME-7 RME-100 und HVO	111
Abbildung 9-39: Flammpunkte von ausgewählten Reinkraftstoffen und Kraftstoffkomponenten	113
Abbildung 9-40: Flammpunktvergleich: Auswirkung von unpolaren Komponenten auf den Flammpunkt.....	113
Abbildung 9-41: Beeinflussung des Flammpunkts durch Komponenten mit einem Flammpunkt unterhalb des Limits der Diesekraftstoffnorm in Abhängigkeit von Polaritätseffekten; Flammpunktmethoden-Vergleich (Blendformulierung: 100% Basisblend + Komponente).....	115
Abbildung 9-42: Flammpunkte ausgewählter Multikomponentenblends in Vergleich zu DK, HVO, RME und 1-Octanol	116
Abbildung 9-43: Siedeverläufe von ausgewählten FAME-Kraftstoffen in Vergleich zu DK unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Diesekraftstoffnorm; DB: Destillationsbeginn – DE: Destillationsende	118

Abbildung 9-44: Siedeverläufe von RME-Blends in Vergleich zu ausgewählten Reinkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm	118
Abbildung 9-45: Einfluss auf den Siedeverlauf bei Beimischung von niedrigsiedenden polaren Komponenten unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm	119
Abbildung 9-46: Siedeverläufe von ausgewählten Multikomponentenblends in Bezug zu diversen Vergleichskraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Parameter nach Dieselkraftstoffnorm	120
Abbildung 10-1: Im Prüfstand installierter Motor OM 904 LA	124
Abbildung 10-2: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC	125
Abbildung 10-3: Schematische Darstellung des Verdünnungssystems	126
Abbildung 10-4: Entwicklung der verkehrsbedingten NH ₃ -Emissionen in Deutschland (nach UBA, 2010).....	128
Abbildung 10-5: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazon	129
Abbildung 10-6: Aufbau zur Probenahme von PAK aus dem Rohabgas. Links: Übersicht mit Kühlapparatur und Verbindung zum Abgassystem. Mitte: Filtereinheit zu Auffangen des Partikulats, Rechts: Kolben zum Sammeln des Kondensats. Zur Verdeutlichung wurde bei Probenahme A (links) die Isolierung und die Aluminiumfolie entfernt (Schaak, 2012).....	131
Abbildung 10-7: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm .	133
Abbildung 10-8: Spezifische NO _x -Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm .	134
Abbildung 10-9: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm .	135
Abbildung 10-10: Spezifische PM-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm .	135
Abbildung 10-11: Betrachtung der Leistung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME.....	136
Abbildung 10-12: Betrachtung des spezifischen Kraftstoffverbrauchs ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME	137
Abbildung 10-13: Mittlere Ammoniak-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit Angabe des Grenzwertes nach Euro IV-Abgasnorm .	139
Abbildung 10-14: Partikelgrößenverteilung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME – Spezifische Partikelanzahl eingeteilt nach aerodynamischen Durchmesser (28 nm – 10000 nm)	140

Abbildung 10-15: Relative Carbonyl-Emissionen (bezogen auf DK) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME (neun ausgewählte Aldehyde des Carbonylstandards); Bezugswert: Formaldehyd für DK: 5,9 µg/mL	141
Abbildung 10-16: PAK-Emissionen (Partikulat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen	142
Abbildung 10-17: PAK-Emissionen (Kondensat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen	143
Abbildung 10-18: PAK-Emissionen (gesamt) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen	144



Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Fettsäurespektren ausgewählter Pflanzenöle – D.b. steht für die Anzahl von Doppelbindungen (Mittelbach und Remschmidt, 2004)	14
Tabelle 5-2: Möglichkeiten zur Beeinflussung der Produktselektivität; (+) Zunahme mit steigendem Parameter; (-) Abnahme mit steigendem Parameter; (~) keine eindeutige Abhängigkeit (Fachinformationszentrum Chemie GmbH, 2011).....	18
Tabelle 5-3: Daten zu TBC gemäß TAC-Analysen und dem Sicherheitsdatenblatt von MERCK (2012).....	27
Tabelle 6-1: Auswahl an Mehrkomponentenkraftstoffen	33
Tabelle 6-2: Probenliste – Untersuchung zur Eignung von TBC als Lösungsvermittler	39
Tabelle 7-1: Kraftstoffauswahl für Motorläufe am Motorprüfstand; * nur bedingt über Fischer-Tropsch-Synthese zugänglich	48
Tabelle 8-1: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008).....	49
Tabelle 8-2: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test	52
Tabelle 9-1: Kraftstoffanalytik in Zusammenarbeit mit der ASG	72
Tabelle 10-1: Ausgewählte Multikomponentenblends basierend auf den vorangegangenen Entwicklungsstufen im Vergleich zu DK, HVO und RME	123
Tabelle 10-2: Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA.....	124
Tabelle 10-3: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards	130
Tabelle 10-4: Technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18.....	130
Tabelle 10-5: Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK.....	132
Tabelle 10-6: Kausalschema zur Auswirkung der Parameter Cetanzahl und Sauerstoffanteil auf das Verbrennungs- und Emissionsverhalten nach Grundlage der Beobachtungen; +: Je mehr, desto mehr (und Gegenteil); -:Je mehr, desto weniger (und Gegenteil); o: Nicht nachweisbarer Einfluss; in Klammern: Aussage statistisch nicht abgesichert; * Aussage durch Einzylindermotortests unterstützt	145
Tabelle 12-1: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 590 der verwendeten Kraftstoffe GtL, HVO2 und HVO3.....	159
Tabelle 12-2: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 1)	160
Tabelle 12-3: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 2)	160
Tabelle 12-4: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME, RME7, RME8 und LME	161



Tabelle 12-5: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME-ASG, RME-ASG, SME-ASG und LME-ASG 162

Tabelle 12-6: Analyse des ausgewählten Multikomponentenblends REG50 gemäß DIN EN 590; Wassergehalt ist trotz leichter Überschreitung des Grenzwertes durch Lagerung unter Kontrolle zu bekommen; Die Bestimmung des Fettsäuremethylestergehalts ist nicht spezifisch. TBC wird hier für die Auswertung einbezogen. Es ergibt sich also kein problematischer Parameter bezüglich der Diesekraftstoffnorm..... 163





