

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 30

4. Tagung der Fuels Joint Research Group
am 10. und 11. Juni 2021 in Dresden-Radebeul

KRAFTSTOFFE FÜR DIE MOBILITÄT VON MORGEN

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



Cuvillier Verlag Göttingen



Kraftstoffe für die Mobilität von morgen





4. Tagung der Fuels Joint Research Group
am 10. und 11. Juni 2021 in Dresden-Radebeul

KRAFTSTOFFE FÜR DIE MOBILITÄT VON MORGEN

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



Cuvillier Verlag Göttingen



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2021

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2021

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, 2021

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7440-1

eISBN 978-3-7369-6440-2

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



Inhaltsverzeichnis

Die Rolle erneuerbarer Kraftstoffe für das Erreichen der Klimaziele Christian Küchen	7
Biokraftstoffe – und deren internationale Bedeutung Dieter Bockey	13
Energiewende im Verkehr - Beitrag treibhausgasreduzierter Kraftstoffe Thomas Kuchling, A. Awgustow, S. Kureti	22
Propulsion for sustainable mobility by the example of public transportation Sebastian Dörr, Thomas Schulte, B. Dally	32
Herausforderungen bei der Analytik erneuerbarer Kraftstoffe Thomas Wilharm, H. Stein, I. Bogatykh, M. Jennerwein	41
Auswirkungen von alternativen Fuels auf Kraftstoff führende Komponenten Klaus Lucka, C. Kanth Kosuru, S. Eiden	49
Adsorptionsspeicher für die Kraftstoffe von morgen Georg Klepp	54
Hochoktaniger paraffinischer Ottokraftstoff innerhalb EN228 E5 Hanno Krämer, Jozef Borovsky, Ales Bulc	63
Fuel Research for the Development of Environmentally Friendly Marine Fuels: Combination of Chemical-Analytical and Engine Expertise Fanny Langschwager, S. Prehn, K. Schleef, B. Stengel, F. Pinkert, U. Schümann, B. Buchholz	71
Thermooxidative Alterung von E-Fuels Anne Lichtinger, M. Unglert, O. Schröder, R. Röthig, A. Singer, M. Jakob	81
Process for the Transformation of Fischer-Tropsch Olefin/Paraffin Mixtures to Alcohols – From Molecular Catalysis to Continuously Operated Miniplant Andreas J. Vorholt, T. Rösler, S. Poeschel, W. Leitner	90
Closed Carbon Cycle Mobility – Klimaneutrale Kraftstoffe auf Basis kurzketziger Alkohole Benedikt Heuser, J. Otting, Thorsten Schnorbus, A. Güdden, C. Wouters, F. Schorn, R. Peters	95
Entwicklung der PM/PN- und NO_x-Emissionen und Atemluftqualität heute Achim Dittler	105



Gesundheitliche Effekte einer Exposition durch Dieselabgase unter Tage im Kali- und Salzbergbau Jürgen Bünger, D. Pallapies, D. Taeger, S. Casjens, S. Neumann, A. Molkenthin, T. Brüning, L.-M. Haase, K. Rühle, K. Rudolph, T. Birk, L. Gamrad-Streubel	110
Der Einfluss ethanolhaltiger Kraftstoffe auf Partikel- und PAK-Emissionen. Analyse von Motor- und Fahrversuchen mit direkteinspritzendem Ottomotor Annegret Überall, J. Krahl, E. Heini	117
Characteristics on autoignition of H₂-O₂ mixtures with diluents of Ar/N₂ in RCM for Argon Power Cycle engines Xiaoyu He	125
Numerical investigation of the correlation between auto-ignition delays and the methane number of liquefied natural gas (LNG) Solmaz Nadiri, X. He, R. Fernandes, B. Shu	127
Wechselwirkung und Einfluss von Solketal auf die Alterung von Fettsäuremethylestern Julian Türck	129
Strukturaufklärung der Alterungsprodukte von RME Martin Unglert, A. Singer, M. Jakob	132
Autorenverzeichnis	134
Mitglieder der Fuels Joint Research Group	137



Die Rolle erneuerbarer Kraftstoffe für das Erreichen der Klimaziele

Christian Küchen

Abstract

By 2030, CO₂ emissions from transport in Germany must fall by 40 percent from 161 to 95 million tonnes per year compared to 2015. This target, which is likely to increase in the context of the tightening of the EU climate targets and against the background of the "climate protection ruling" of the Federal Constitutional Court, can only be achieved with the inclusion of climate-friendly liquid fuels, as electrification with green electricity across all economic and transport sectors will not be technically and physically possible in this short period of time: Even if the ramp-up of electromobility – supported by the mineral oil industry – with 10 million vehicles by 2030 and the introduction of electrification for trucks succeeds, a share of alternative fuels of around 20 percent of all fuels will still be necessary.

The petroleum industry can – and must – contribute to achieving the climate goals in the areas of mobility in several ways. These include an increased supply of advanced biofuels and an entry into the production of synthetic fuels. To achieve this, the conversion of refineries into centres for the production of green hydrogen and alternative fuels and raw materials for industry and transport is necessary.

This will only work in close cooperation between the petroleum industry and politics: if climate protection is to become a European model for success and a global role model, it must not be carried out against, but with industry and citizens. Policymakers must set the framework in such a way that investments worth billions for the production of climate-friendly energy sources are also worthwhile. An important building block is the reform of the current energy tax on petrol and diesel to a CO₂-based tax: if the CO₂ price on fossil fuels is sufficiently high, CO₂-neutral synthetic fuels or advanced biofuels can become competitive despite higher production costs. In addition, at the German level a recognition of biogenic raw materials in the refinery process and at the EU level a recognition of alternative fuels in the refinery process is necessary as well as a recognition of alternative fuels in the CO₂ fleet regulation for passenger cars.

1. Klimaziele für den Verkehrssektor in Deutschland

Bis zum Jahr 2030 müssen nach geltender Gesetzgebung die CO₂-Emissionen aus dem Verkehr in Deutschland gegenüber dem Stand von 2015 von 161 auf 95 Millionen Tonnen pro Jahr sinken. Das entspricht einer Reduktion von 64 Millionen Tonnen oder 40 Prozent.

Absehbar ist jedoch jetzt schon, dass das CO₂-Reduktionsziel 2030 für Deutschland durch die Beschlüsse im Rahmen des europäischen Green Deal im Verkehr noch einmal deutlich verschärft wird. Eine Zielgröße von nur noch 80 Millionen Tonnen CO₂, also ein zusätzliches Minus von 15 Millionen Tonnen und mehr als eine Halbierung

7

gegenüber 2015 ist nicht unwahrscheinlich. Auch das Klimaschutz-Urteil des Bundesverfassungsgerichts vom 29. April 2021 kann dazu beitragen, dass das 95 Mio. Tonnen Ziel in nächster Zeit nochmals nachgeschärft wird.

Sicher ist: Bis zum Jahr 2050 soll die EU zu einer Null-Emissions-Ökonomie werden, ein Ziel, zu dem sich die Mitgliedsunternehmen des Mineralölwirtschaftsverbands ausdrücklich bekennen und zu dessen Erreichung sie bereits erste Schritte eingeleitet haben.

Die Ziele bedeuten, dass bis 2030 der Absatz von fossilen Mineralölprodukten im Straßenverkehr laut Klimaschutzgesetz um mindestens 40 Prozent sinken muss. Zweitens ist innerhalb von weniger als 30 Jahren – bis 2050 – die gesamte fossile Produktpalette der Mineralölindustrie vollständig zu ersetzen.

Zwar ist mit den aktuellen und noch kommenden Generationen an Pkw und Nutzfahrzeugen mit ihren weiter optimierten Verbrennungsmotoren ein deutlich niedrigerer Realverbrauch verbunden. Allerdings ist dadurch zunächst ein Emissionszuwachs infolge eines erwarteten Mehrverkehrs nach Ende der Corona-Pandemie zu kompensieren, bevor dadurch eine „echte“ CO₂-Senkung erzielt werden kann.

2. Verkehrsverlagerung und Elektrifizierung als wichtige Bausteine

Was also ist zu tun, um die Klimaziele im Verkehr zu erreichen? Eine Analyse von Boston Consulting aus dem Jahr 2018 hat gezeigt, dass durch eine erhebliche Verlagerung des Personenverkehrs auf Bus und Schiene sowie des Güterverkehrs auf Binnenschiff und Schiene mit jeweils geringeren spezifischen Emissionen je Passagier beziehungsweise je Tonne Fracht eine zusätzliche Emissionsminderung in der Größenordnung von 7 Millionen Tonnen zu erreichen wäre.

Einen weitaus größeren Teil kann der Wechsel zu batterieelektrischen Fahrzeugen und teilweise auch zu Plug-in-Hybridfahrzeugen erbringen. Emissionsminderungen in der Größenordnung von 37 Millionen Tonnen bis 2030 sind realisierbar, wenn neben 10 Millionen E-Fahrzeugen auch noch 140.000 elektrische Lkw auf der Straße sind und zusätzlich 3 Millionen CNG-Fahrzeuge genutzt werden.

3. Klimafreundliche Energieträger zusätzlich weiterhin erforderlich

Damit verbliebe jedoch eine Lücke rund 20 Millionen Tonnen CO₂, die zum Erreichen des deutschen Klimaziels 2030 im Verkehr noch geschlossen werden muss. Auch wenn die Covid-19-Pandemie 2020 in Deutschland einen „Knick“ bei den Emissionen von 17 Millionen Tonnen CO₂ verursacht hat: Diese nicht unbedeutende Restgröße ist zum einen nur über den verstärkten Einsatz fortschrittlicher Biokraftstoffe zu erreichen, die nicht mehr mit Nahrungsmitteln konkurrieren, sowie zum anderen mit dem erstmaligen und großskaligen Einsatz synthetischer Kraftstoffe, so genannter E-Fuels, die mit Ökostrom und unter Hinzuziehung von CO₂ hergestellt werden.

Beiden Kraftstoffarten ist gemeinsam, dass sie im Produktionsprozess der Atmosphäre in etwa so viel CO₂ entziehen, wie später bei der Nutzung freigegeben wird. Das macht

sie annähernd oder im Optimalfall sogar vollständig klimaneutral. Der Einsatz moderner klimafreundlicher Kraftstoffe ist erst recht erforderlich, wenn die Klimaziele weiter verschärft werden.

Häufig beschränkt sich die politische Debatte auf das Marktsegment der Pkw. Oft wird dabei vernachlässigt, dass es für fast die Hälfte der Moleküle, die heute aus dem klassischen Raffinerieprozess kommen, realistisch kaum die Option der direkten Elektrifizierung gibt. Das gilt für den Schiffs- und Luftverkehr, für Teile des Straßengüterverkehrs insbesondere bei schweren Lasten und auf langen Strecken, es gilt für Ausgangsstoffe für die chemische Industrie ebenso für Straßenbelag oder Schmierstoffe.

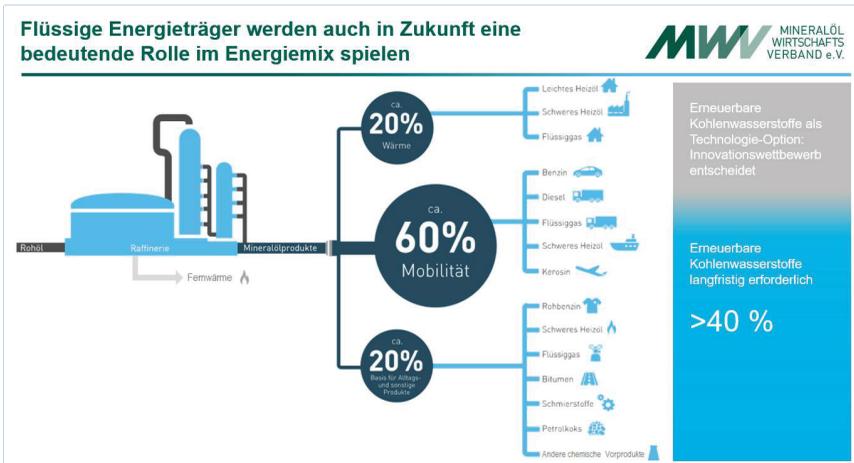


Bild 1: Produktportfolio der Mineralölwirtschaft

Umgekehrt betrachtet: Nur Teile des motorisierten Individualverkehrs, des Straßengüterverkehrs und der Wärmeversorgung lassen sich einfach von flüssigen Energieträgern entkoppeln. Auch wenn das erwartete Verkehrswachstum mit den Erfahrungen von Covid-19 – verstärkte Homeoffice-Nutzung, Verzicht auf Dienstreisen – ausbleibt und der Hochlauf der Elektromobilität mit 10 Millionen Fahrzeugen 2030 und auch der Einstieg in die direkte Elektrifizierung bei Lkw gelingt, wird 2030 immer noch ein Anteil von alternativen Kraftstoffen in der Größenordnung von 20 Prozent an allen Kraftstoffen erforderlich sein, wenn das Zwischenziel auf dem Weg zur Klimaneutralität in 2050 erreicht werden soll.

4. Alternative Rohstoffe und der Umbau der Raffinerien

Nach den vorliegenden Entwürfen zur Umsetzung der EU-Erneuerbaren-Energien-Richtlinie (RED II) in Deutschland sollen zur Treibhausgasminderung bei Kraftstoffen zum einen konventionelle Biokraftstoffe, deren Anteil auf 4,4 Prozent beschränkt bleibt, sowie abfallbasierte Biokraftstoffe mit 1,9 und fortschrittliche Biokraftstoffe mit 2,6 Prozent beitragen. Insgesamt wären das zusammen also knapp 9 Prozent alternative

Kraftstoffe, somit deutlich weniger als der abgeschätzte Bedarf von rund 20 % zum Erreichen der Klimaziele in 2030, wohlgermerkt vor einer eventuellen Verschärfung derselben.

Insgesamt sollen in der nationalen Umsetzung die Inverkehrbringer von Kraftstoffen zu einer Treibhausgasmindering von 22 % im Jahr 2030 im Vergleich zu einer entsprechenden Menge fossiler Kraftstoffe verpflichtet werden. Einen großen Beitrag zur Zielerreichung, zumindest theoretisch, bedeutet die geplante Dreifachanrechnung von Strom für Elektroautos. Hinzu treten weitere Optionen wie die Anrechnung von in Raffinerien hergestelltem klimafreundlichem grünem Wasserstoff sowie von so genannten Upstream Emission Reductions, also die Verringerung von CO₂-Emissionen in der Öl- oder Gasförderung. Ob mit dieser Zielvorgabe ein Anteil von 20 Prozent alternativer Kraftstoffe erreicht werden kann, ist eher fraglich.

Die europäische Mineralölwirtschaft hat im Jahr 2018 ihre „Vision 2050“ vorgelegt und im Jahr 2020 mit „Clean Fuels for All“ eine Strategie, wie der Hochlauf der alternativen Kraftstoffe konkret gelingen könnte. Dieses Konzept sieht eine Nutzung aller technischen Optionen vor. Dazu zählen Biokraftstoffe der ersten Generation, hydrierte Pflanzenöle (HVO), Lignozellulose-basierte Kraftstoffe, abfallbasierte Recycling-Kraftstoffe und E-Fuels – Kraftstoffe also, denen eines gemeinsam ist: Sie sind weitgehend oder vollständig CO₂-frei, und sie lassen sich in die bestehende Infrastruktur integrieren.

In Raffinerien werden dabei die bislang dominierenden fossilen Rohstoffe schrittweise durch zunehmende Anteile klimaneutraler Einsatzstoffe ersetzt. Ein wichtiger Schritt ist dabei auch der Einsatz grünen Wasserstoffs aus der Elektrolyse. Erste Anlagen sind bereits in Betrieb, Anlagen in der Größenordnung von 100 MW sind in Planung.

5. Rahmenbedingungen sind der Schlüssel

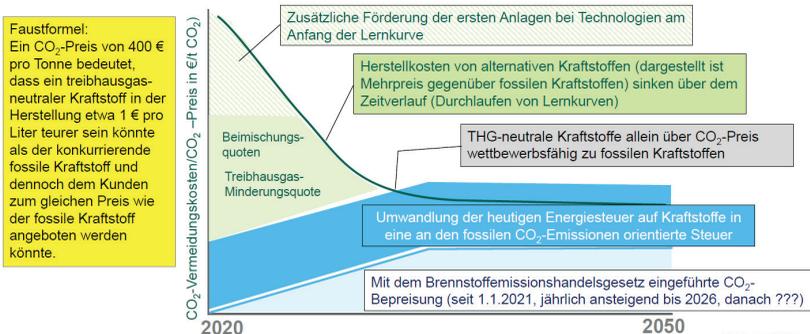
Die erheblichen Investitionen, sowohl für die Herstellung treibhausgasneutraler Rohstoffe wie auch für den Umbau der Raffinerien, erfordern klare und verlässliche regulatorische Rahmenbedingungen. Denn aus heutiger Sicht werden alle nachhaltigen weitgehend klimaneutralen Moleküle signifikant teurer bleiben als die entsprechenden aus fossilen Rohstoffen hergestellten konventionellen Kraft-, Brenn- oder Rohstoffe. Das gilt insbesondere dann, wenn Klimaschutz weltweit umgesetzt wird und somit konsequenterweise die Nachfrage und in der Folge der Preis von reichlich vorhandenen fossilen Rohstoffen sinken wird.

Idealerweise wird die Preisdifferenz zwischen dem fossilen Kraftstoff und der klimaneutralen Alternative durch ein CO₂-Preissignal kompensiert, das es für den Anwender wirtschaftlich attraktiv macht, sich klimaneutral zu verhalten. Gerade der Straßenverkehr bietet sich wegen der bereits zahlreich vorhanden Steuer- und anderen Regulierungen für den Hochlauf klimaneutraler Alternativen an. Und das besonders im Vergleich zu anderen Sektoren, die im globalen Wettbewerb stehen, und in denen daher immer ein Carbon-leakage-Risiko besteht.

Für den Antriebswechsel zu elektrischen Antrieben im Straßenverkehr sind eine Vielzahl von regulatorischen Vorgaben und Anreizen etabliert worden, die zusammen addiert einer Förderung von deutlich mehr als 1000 Euro pro vermiedener Tonne CO₂

entsprechen. Dies geschieht unter der optimistischen Annahme, dass ein E-Fahrzeug ein „Null-Emissions-Fahrzeug“ ist, da die Emissionen der Energiebereitstellung im Stromsektor bilanziert werden und die Emissionen der Herstellung der Fahrzeuge im Industriesektor oder bei Produktion im Ausland gar nicht berücksichtigt werden.

Zusammenspiel von Regulierungsinstrumenten beim Übergang von fossilen zu treibhausgasneutralen Kraftstoffen



Voraussetzung: Es muss ein relevanter Markt erhalten bleiben - Keine direkten oder indirekten Technologieverbote

10.08.2021

www.mwv.de

Bild 2: Zusammenspiel von Regulierungsinstrumenten für den Übergang von fossilen zu treibhausgasneutralen Kraftstoffen

Für die Kraftstoffe gibt es eine Treibhausgasminderungsverpflichtung für die Kraftstofflieferanten von derzeit 6 %, die heute vor allem durch Beimischung von Biokraftstoffen zum konventionellen Benzin und Dieselmotorkraftstoff erfüllt wird. Nach den von der Regierung vorgelegten Entwürfen zur Umsetzung der Erneuerbaren Energien-Richtlinie (RED II) in Deutschland soll diese Treibhausgasminderungsquote schrittweise auf 22 % in 2030 steigen. Zur Erfüllung sollen vor allem fortschrittliche Biokraftstoffe, Wasserstoff und strombasierte Kraftstoffe sowie Zertifikate aus der Emissionsminderung durch E-Fahrzeuge zum Einsatz kommen. Die Anrechnung von Treibhausgasminderungen durch konventionelle Biokraftstoffe wird begrenzt, die genannten fortschrittlichen Erfüllungsoptionen werden z. T. durch Mehrfachanrechnungen besonders angereizt. Allerdings sind wichtige Herstellungsverfahren wie das gemeinsame Verarbeiten von biobasierten Abfall- und Reststoffen mit fossilen Rohstoffen in Raffinerien nach den vorliegenden Gesetzentwürfen derzeit nicht auf die THG-Quotenverpflichtungen anrechenbar.

Welche Rolle bei der Quotenerfüllung die fortschrittlichen Kraftstoffe spielen können, hängt besonders auch vom Hochlauf der E-Mobilität ab, da die THG-Minderung durch E-Fahrzeuge mit dem Faktor 3 auf die Zielerreichung angerechnet werden kann. Das verringert die Investitionssicherheit für Investitionen in alternative Kraftstoffe erheblich. Wenn die THG-Minderungsverpflichtung nicht vollständig erfüllt wird, ist pro nicht geminderter Tonne CO₂ eine Ausgleichsabgabe von 600 € vorgesehen.

Neben der THG-Quote ist seit Anfang des Jahres 2021 als Einstieg in einen geplanten nationalen CO₂-Emissionshandel für die Sektoren Verkehr und Wärme eine CO₂-Bepreisung auf Kraft- und Brennstoffe eingeführt worden. Die Bepreisung beginnt zunächst mit 25 € pro Tonne CO₂ und steigt dann bis 2026 schrittweise auf 55 bis 65 Euro an. Die jetzt eingeführte CO₂-Bepreisung wird auf absehbare Zeit voraussichtlich nicht ausreichen, die Kostendifferenz zu fossilen Kraftstoffen zu überbrücken. Daher wird sie als alleiniges Instrument nur dazu führen, dass die Kraftstoffe zwar teurer, aber nicht klimaverträglicher werden. Und die Finanzmittel werden vor allem dazu verwendet, die Herstellung von grünem Strom über die Senkung der EEG-Umlage zu subventionieren.

Würde man dagegen zusätzlich die Energiesteuer auf Kraftstoffe dahingehend weiterentwickeln, dass diese sich an den fossilen CO₂-Emissionen dieser Kraftstoffe bemisst, könnte man sofort ein CO₂-Preissignal von ca. 175 Euro pro Tonne CO₂ bei Diesel und sogar 275 Euro bei Benzin einführen, ohne dass der Verbraucher höher belastet wird als heute. Zusammen mit der bereits eingeführten CO₂-Bepreisung könnte bereits kurz – bis mittelfristig ein CO₂-Preis von 300 bis 400 Euro pro Tonne CO₂ realisiert werden. Ein Preis von 400 Euro bedeutet, dass ein treibhausgasneutraler Kraftstoff ca. einen Euro teurer sein dürfte als der entsprechende fossile Kraftstoff und dennoch dem Kunden zum gleichen Preis angeboten werden könnte. Auf mittlere Sicht sollte der CO₂-Preis die entscheidende Größe für die Marktdurchdringung alternativer Kraftstoffe werden. Das würde dann dazu führen, dass es ökonomisch attraktiver wird, alternative Kraftstoffe statt fossiler Kraftstoffe herzustellen und zu vermarkten.

Da am Beginn der Lernkurve die Kosten für alternative Kraftstoffe deutlich höher sind, wird die CO₂-Bepreisung als alleiniges Instrument zu Beginn für einen Markthochlauf nicht ausreichen. Quotenverpflichtungen können daher ergänzend wirksam dazu beitragen, den Hochlauf dieser Technologien zu ermöglichen. Wegen der zuvor dargestellten Komplexität des Instruments einer Quote mit vielen Detailregelungen sollte jedoch das Ziel bleiben, dass mittelfristig nicht mehr eine Quotenverpflichtung, sondern die Bepreisung von CO₂ das Leitinstrument für den Ersatz fossiler Kraftstoffe durch treibhausgasneutrale Energieträger wird.

Wichtig ist jenseits der Instrumente, die direkt den Einsatz der Kraftstoffe adressieren, natürlich ebenso, dass auch langfristig ein Markt in relevanter Größenordnung für diese Produkte existiert. Daher ist es unabdingbar, dass die Treibhausgasminderung mit alternativen Kraftstoffen auch bei der CO₂-Flottenregulierung für die Fahrzeughersteller berücksichtigt wird. Es kann nicht dabei bleiben, dass ein E-Fahrzeug grundsätzlich und unabhängig vom Strom-Mix als Null-Emissionsfahrzeug behandelt wird, während der Verbrennungsmotor ausnahmslos so betrachtet wird, als wäre der Kraftstoff zu einhundert Prozent fossil.

Sowohl die Novellierung der Erneuerbare Energien Richtlinie als Grundlage für Quotenverpflichtungen wie auch die Energiesteuerrichtlinie und die CO₂-Regulierung für Pkw und Lkw stehen durch den Green Deal auf der EU-Agenda. Bei richtiger Weiterentwicklung dieser Instrumente könnte ein notwendiger Schub für alternative Kraftstoffe ausgelöst werden.

Biokraftstoffe – und deren internationale Bedeutung

Dieter Bockey

Abstract

The article introduces with a review of the reasons that gave the impetus for the development of biofuel production in Germany, within and outside the European Union and its importance for agriculture. The support policy and regulatory frameworks that determined success in market access and development prospects are explained. In addition to the reform of the Common Agricultural Policy with the option of raw material production on set-aside land in 1992 and the Energy Tax Directive on tax concessions for biofuels (2003/96/EC), the parallel factors were rising prices for fossil fuels and the successful standardization of biodiesel (DIN V 51605 / DIN EN 14214) and vehicle manufacturers' approvals of biodiesel as a pure fuel and for blending (B 5 and B 7 / EN 590). The EU directive on the promotion of biofuels (2003/30/EC) did not specify binding targets for member states. This changed in 2009 with the Directive on the Promotion of Energy from Renewable Sources ((2009/28/EC) and the resulting discussion on land availability and indirect land use effects (iLUC). The compromise was to limit biofuels from cultivated biomass to a maximum of 7% of final energy consumption in transport. As a result of the sharp rise in world market prices for agricultural raw materials in 2008, a parallel "tank and plate discussion" accelerated the adoption of the directive required for this ("iLUC Directive" 2015/1513/EC). This discussion and criticism continue to this day and with the result that the limitation of biofuels from cultivated biomass is also retained in the successor directive (2018/2001/EC - RED II) and is also the subject of the amendment (RED III). Due to the renewed increase in prices for agricultural raw materials in 2021, an analogous debate is to be expected. The significance of biofuels from cultivated biomass is currently being critically discussed and regulated at the level of the EU Commission, with the fear of agriculture losing an important sales market to support agricultural producer prices and incomes. It is being questioned whether the EU climate target of 55 % greenhouse gas reduction in the commitment period up to 2030 can be met without biofuels or biomass for energy use in general.

The consequences of the EU bio and climate protection policy have led internationally in the period from the beginning of the 2000s to third countries also promoting biofuel quotas and the development of the biofuel industry with the aim of opening up additional markets and income for domestic agriculture and supplying the European market. Internationalization has accelerated, as evidenced by the flow of biomass feedstocks and biofuels and the associated introduction of sustainability and certification requirements based on EU legislation (RED I and RED II). The EU has thus created a „level-playing field“ that could serve as a blueprint for the end-use-independent certification of agricultural commodities.

1. Einleitung

Die Geschichte der Biokraftstoffe begann in den 1970er Jahren in Brasilien infolge der internationalen Erdölkrise. Hierzulande wurden Sonntagsfahrverbote durchgesetzt,

um dieser Versorgungskrise zu begegnen. Brasilien reagierte mit dem „Ethanol-Programm“ und Aufbau der Bioethanolindustrie. Das Land intensivierte gleichzeitig die Suche nach eigenen Erdölvorkommen. Eine analoge Entwicklung setzte in Europa ein. Steigende Rohölpreise ermöglichten die wirtschaftliche Erschließung der Erdöl- und auch Gasfelder in der Nordsee mit dem Ergebnis, dass für Großbritannien und Norwegen eine auch für den jeweiligen nationalen Haushalt wichtige Einnahmequelle erschlossen werden konnte. Die Sicherung der Energieversorgung war auf Diversifizierung ausgerichtet, um die Abhängigkeit vom OPEC-Kartell zu reduzieren. Was auch gelang, indem schließlich auch Russland zu einem der wichtigsten Erdöl- und vor allem Gaslieferanten für die EU aufstieg, allerdings um den Preis einer ebenso intensiv diskutierten „neuen“ Abhängigkeit. Im Fokus steht die zusätzliche Gasleitung durch die Ostsee „Nord Stream 2“, die von EU-Mitgliedsländern, den USA und von Umweltverbänden zudem als ohnehin überflüssig infolge der Energiewende kritisiert wird.

1992 fand der erste UN-Weltklimagipfel in Rio de Janeiro statt als Antwort auf die zunehmende Besorgnis und Diskussion über den Klimawandel. Diese Verhandlungen fielen im gleichen Jahr zusammen mit der Reform der Gemeinsamen Agrarpolitik (GAP) der Europäischen Union (EU 12) und den Verhandlungen mit den USA zur Neu festsetzung der handelspolitischen Rahmenbedingungen für den Marktzugang von Agrarprodukten. In dieser Zeit prägten die Schlagworte „Milchseen, Butter- und Getreideberge“ die Agrarmarkt- und Einkommenspolitik. Nicht nur in der EU, sondern auch in den USA wurde das Instrument der Stilllegung von Ackerflächen eingeführt als markt- und preisstabilisierende Maßnahme. Während für Getreide noch ein Interventionspreis als Mindestpreis beibehalten wurde, musste die EU zur Vermeidung eines Handelskonflikts mit den USA dem sog. „Blair-House-Abkommen“ zustimmen. Die Folge war, dass sich der europäische Ölsaatenanbau von einem Wirtschaftsjahr auf das andere auf das Weltmarktpreisniveau einstellen musste. Mit der Flächenstilllegungsverpflichtung wurden in der damaligen EU etwa 5 Mio. ha Ackerfläche aus der Produktion genommen, davon in Deutschland etwa 1 Mio. ha. Eine ethische Debatte zur globalen Nahrungsmittelversorgung fand nicht statt, obwohl zu diesem Zeitpunkt bei einer kleineren Weltbevölkerung ca. 1 Mrd. (aktuell ca. 0,8 Mrd.) Menschen hungerten oder unter Mangelernährung litten [1]. Die Bedeutung der Landwirtschaft bzw. der Agrarpolitik in der EU war zu dieser Zeit daran zu messen, dass in diesem Zeitraum die Landwirtschaft der einzige Wirtschaftssektor war, der vollständig durch EU-Recht geregelt wurde. Die EU-Kommission bzw. der Agrar-Ministerrat hatten im Sinne einer Kompensation den Forderungen der nationalen Bauernverbände und des europäischen Bauernverbandes (COPA-COGECA) zugestimmt, dass diese Flächen für den Anbau von nachwachsenden Rohstoffen zur stofflichen oder energetischen Nutzung genutzt werden dürfen. Das war zu diesem Zeitpunkt der zukunftsweisende Impulsgeber für die Entwicklung der Biodieselstrategie der UFOP. Der UFOP-Vorsitzende, Karl Eigen, zu diesem Zeitpunkt Mitglied des Deutschen Bundestages, initiierte 1993 erfolgreich die Gründung der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe - FNR.

Der Handlungsdruck war vor allem in der deutschen Landwirtschaft groß, denn nach der Wiedervereinigung fand eine Neustrukturierung (insbesondere der Besitzverhältnisse und der Produktionsausrichtung) in den neuen Bundesländern statt. Insbesondere für den Ackerbau mussten neue Absatzmärkte erschlossen werden. Aus diesem Umfeld heraus entwickelten vor allem zwei Mitgliedstaaten - Frankreich und Deutschland - allerdings sehr unterschiedliche Ansätze für die Biodieselveermarktung aus Raps: Frankreich im Wege der direkten Beimischung, Deutschland als Reinkraftstoff und Vermarktung über öffentliche Tankstellen und dem Mineralölhandel. Auch in den USA begann zu diesem Zeitpunkt die Entwicklung des Bio-Dieselkomplexes auf Basis von

Soja. Der Bioethanolsektor auf Basis von Mais entwickelte sich ebenso wie in Brasilien (Zuckerrohr) als Folge der Erdölkrise in den 1970er Jahren, verbunden mit einem stetigen Aufbau der Produktionskapazitäten. Bioethanol wurde schon seinerzeit geschätzt zur Verbesserung der Oktanzahl. Für die US-Farmer wurde, analog zur EU, aus Gründen der Entlastung des Nahrungsmittelmarktes bzw. als Beitrag zur Einkommensverbesserung die Nutzung stillgelegter Flächen durch verschiedene Maßnahmen gefördert: Beimischungsverpflichtung, Aufbau der Biokraftstoffproduktion mit Investitionsbeihilfen, steuerliche Begünstigung und Forschungsförderung. Dieser kurz gefasste Rückblick zeigt auf, dass zunächst vorrangig agrarmarktpolitische Gründe der Förderung von Biokraftstoffen den Anstoß gaben.

Nachwachsende Rohstoffe wurden zu dieser Zeit als erdölsparende erneuerbare Ressource bewertet, vom „Peak-Oil“ war die Rede, Studien widmeten sich der Endlichkeit von Erdöl. Heute steht dagegen das klimapolitische Ziel im Raum, möglichst viel von dieser Ressource nicht nutzen zu müssen sowie die ablehnende Kritik zu bestimmten Fördertechnologien und teilweise irreversiblen Umweltverschmutzungen (off-shore-Förderung, Leckagen, Fracking usw.). Für die EU-27 entsteht stattdessen aktuell der Eindruck, dass der „Peak-oil-on Demand“ erreicht wurde. Diese Feststellung kann für den globalen Verbrauch nicht konstatiert werden. Ursache ist der steigende Bedarf infolge der Zunahme der Weltbevölkerung und Prosperität in einigen wichtigen Wirtschaftsregionen Asiens [2].

2. Paradigmenwechsel - ab 2007 treibt der Klimaschutz die Entwicklung voran

Infolge der Beimischungsverpflichtung entwickelte sich in Frankreich in den 90er Jahren eine eigenständige Biodieselindustrie, während in Deutschland noch jede Biodieseltankstelle feierlich eröffnet und Biodiesel importiert wurde. Gleichzeitig wurde die Normung von Biodiesel vorangetrieben. Die nationale Kraftstoffnorm DIN V 51605 war die Grundlage für die Freigabenteilung durch die Volkswagen AG. Ab 1995 waren alle neuen Pkw-Modelle (ebenso Audi, Skoda, Seat) für die Verwendung von Biodiesel als Reinkraftstoff (B 100) freigegeben. Biodiesel als Reinkraftstoff flächendeckend anbieten zu können, ermöglichte 1996 die geänderte Regelung in der Kraftstoffqualitätsverordnung (10. BImSchV). Diese sah den Ausschluss von Benzin „Super verbleit“ vor, sodass an den öffentlichen Tankstellen eine Tanksäule praktisch für Biodiesel frei wurde. Das „Henne-Ei-Problem“ stellte sich nicht, sondern die Frage, ob und wie das Tankstellengewerbe interessiert war, diesen neuen alternativen Kraftstoff anzubieten. Vorrangig Tankstellen landwirtschaftlicher Genossenschaften sowie die Unternehmen des Mittelstands begannen an ihren „freien“ Tankstellen und nachfolgend Biodiesel zudem Speditionenunternehmen anzubieten. Denn der Durchbruch hierzulande begann mit der Umsetzung der Energiesteuerrichtlinie 2003/96EG. Deutschland setzte die in der Richtlinie vorgegebene Ermächtigung um, Biokraftstoffe von einer Besteuerung auszunehmen. Biokraftstoffe unterlagen dennoch der Steueraufsicht (Zoll), also dem Steuersatz „null“. Gleichzeitig stiegen in diesem Zeitraum die Rohöl- und demzufolge die Dieselpreise mit der Folge, dass Biodiesel für Pkw-Besitzer und Flottenbetreiber wirtschaftlich interessant wurde. Der Inlandsverbrauch stieg bis 2007 auf etwa 3,24 Mio. t Biodiesel (Abb. 1) zzgl. ca. 0,7 Mio. t Rapsölkraftstoff. Beide Biokraftstoffe substituierten in Summe etwa 12% des damaligen Dieserverbrauchs.

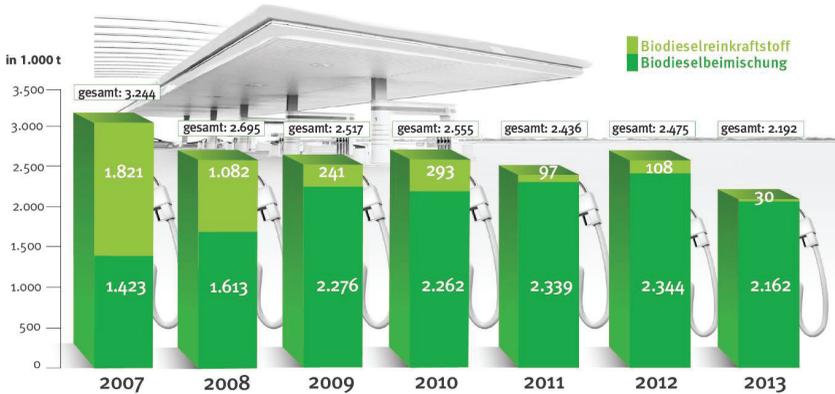


Abb. 1: Inlandsverbrauch von Biodiesel 2007 – 2013;
Quelle: UFOP nach Angaben BAFA

In diesem Zeitraum stieg nicht nur in Deutschland die Rapsanbaufläche (Abb. 3), der Rapsölexport ging zurück, es entstanden neue inländische Wertschöpfungsketten. Die Produktion von biogenem Glycerin, überwiegend in Pharmaqualität, aus Biodiesel (10 % Anteil an der Biodieselproduktion) ist als bedeutendes Element der Wertschöpfungskette zu betonen.

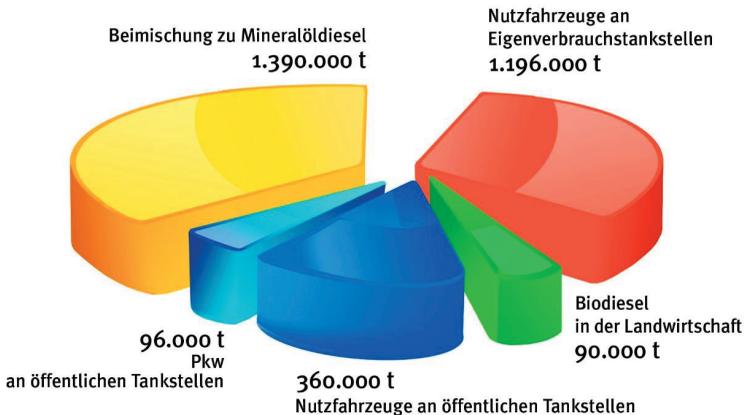


Abb. 2: Verwendung von Biodiesel nach Nutzergruppen (2007); Quelle: AGQM

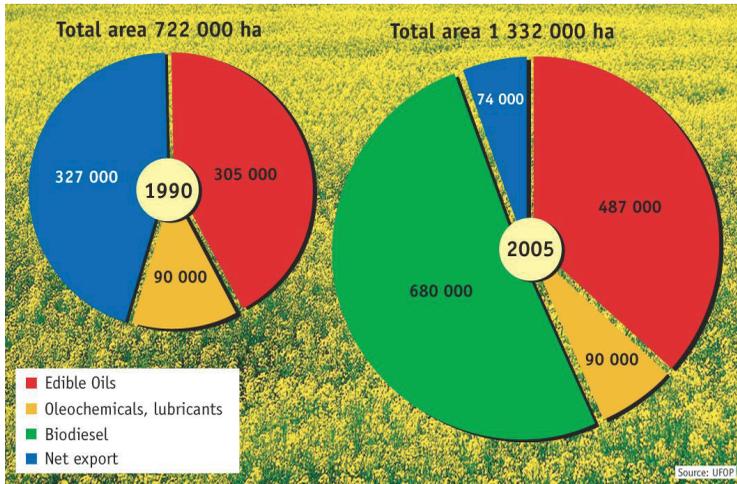


Abb. 3: Rapsbaufläche und Verwendung in Deutschland 1990 und 2005;
Quelle: UFOP

Es wurden nicht nur Biodieselanlagen mit einer Gesamtkapazität von ca. 5 Mio. t (2007) [3] errichtet, sondern zudem Ölmöhlen zur Rapssaatverarbeitung, mit einer Kapazität von heute mehr als 9 Mio. t Rapssaat. So entstand nicht nur in Deutschland, sondern auch in Frankreich und weiteren Mitgliedsstaaten schrittweise ein zusätzlicher Wertschöpfungskomplex. Das bei der Produktion anfallende Rapsschrot verdrängte gemessen an seinem Futterwert den Importbedarf von Soja. Bis heute besteht ein großer Importbedarf für Soja infolge der in diesem Zeitraum ebenfalls gestiegenen Schweineproduktion. Diese Entwicklung war eine Folge der niedrigen Preise für Getreide und Ölsaaten. Heute hat Rapsschrot Sojaschrot aus dem Futterrog in der Milchviehfütterung verdrängt. Die kritische Diskussion über Gentechnik und die gut erkennbare Kennzeichnung insbesondere von Milchprodukten mit der grünen Raute „Ohne Gentechnik“ forcierten diese Entwicklung zugunsten von Rapsschrot als heimische gentechnikfreie Proteinquelle. Diese Entwicklung ist aktuell auch in weiteren Mitgliedsstaaten zu beobachten. Die Verbände der Landwirtschaft kritisieren vor diesem Hintergrund bis heute, dass die Biokraftstoffproduktion nicht ganzheitlich bezüglich ihrer Gesamtleistungen für den Umweltschutz dargestellt und anerkannt wird. Diese Feststellung betrifft ebenfalls Bio-Ethanol. Bei der Produktion aus Getreide fällt ebenfalls eine proteinreiche Futtermittelkomponente an. Global gesehen besteht ein Proteindefizit, hingegen bei der Versorgung mit Kohlenhydraten (Getreide, Zucker) und Pflanzenöl (Raps-, Soja- und Palmöl) ein struktureller Überschuss.

Mit der EU-Richtlinie zur Förderung von Biokraftstoffen (2003/30/EG) versuchte die EU-Kommission, den Anstoß zu geben für eine flächendeckende harmonische Entwicklung der Biokraftstoffproduktion in der Europäischen Union. Dies gelang nicht, weil die in dieser Richtlinie vorgegebenen Ziele für eine schrittweise Erhöhung des Anteils Biokraftstoffe von 2 % im Jahr 2005 auf 5,75 % in 2010 nicht verbindlich waren und damit bei Nichterfüllung kein Anlastungsverfahren durch die EU-Kommission drohte. Im Zeitraum der deutschen Ratspräsidentschaft rückte 2007 auf internationaler Ebene

und schließlich in der Europäischen Union der Klimaschutz in den Mittelpunkt der EU-Politik. Unter der deutschen Ratspräsidentschaft wurde das Klimapaket beschlossen, das als Reduktionsziel bei Treibhausgasemissionen von 20 % gegenüber 1990, einen Anteil erneuerbare Energien von 20 % am Energieverbrauch und gesondert für den Verkehr eine für die Mitgliedstaaten erstmals verpflichtende Vorgabe von 10 % erneuerbare Energien in 2020 vorsah. Mit der Richtlinie zur Förderung von Energien aus erneuerbaren Quellen (2009/28/EG) wurde diese Zielvorgabe gesetzlich verankert, aber gleichzeitig die kritische Diskussion zur Flächenverfügbarkeit und indirekten Landnutzungseffekten (iLUC) ausgelöst. Diese Richtlinie sah jedoch verbindliche Anforderungen und Dokumentationspflichten an die Nachhaltigkeit und die Treibhausgasminderung vor. Ausgehend vom Rohstoffanbau über die gesamte Verarbeitungskette bis zum Endkunden der Mineralölwirtschaft muss nachgewiesen werden, dass die Biomasserohstoffe von Anbauflächen stammen, die bereits vor dem 1. Januar 2008 genutzt wurden. Zugleich muss am Ende der Verarbeitungskette eine Mindestvorgabe für die Treibhausgasminderung nachgewiesen werden. Diese Anforderungen wurden mit der Neufassung der Erneuerbaren Energien Richtlinie (2018/2001/EG) erweitert und verschärft. Dies bedeutet, dass gleiche Anforderungen auch für Rohstoffherkunft aus Drittstaaten gelten und damit im Hinblick auf den Nachweis der Nachhaltigkeit EU-Recht in diesen Ländern umgesetzt werden muss. Dies ist insofern von Bedeutung, weil infolge der gesetzlichen Verpflichtung einer Mindestvorgabe für den Verkehr die kritische Diskussion über indirekte Landnutzungsänderungen begann, ergänzt um eine Tank-Teller-Debatte, weil im Jahr 2008 die Preise für Agrarrohstoffe plötzlich einen starken Anstieg erlebten. Vor diesem Hintergrund wurde intensiv die Frage der Begrenzung von Biokraftstoffen aus Anbaubiomasse diskutiert. Mit der sogenannten „iLUC-Richtlinie“ (2015/1513/EG) wurde als Kompromiss eine Kappungsgrenze von 7 % Biokraftstoffen aus Anbaubiomasse eingeführt, Bezugsbasis ist der Endenergieverbrauch im Verkehr. Diese Diskussion und Kritik setzt sich bis heute fort, mit dem Ergebnis, dass die Begrenzung von Biokraftstoffen aus Anbaubiomasse auch in der Nachfolgerichtlinie (2018/2001/EG - RED II) beibehalten wurde und ebenso Gegenstand bei der Novellierung (RED III) sein wird. Es sind weitere verschärfte Anforderungen an den Nachweis der Nachhaltigkeit zu erwarten. Aufgrund der im Jahr 2021 erneut gestiegenen Preise für Agrarrohstoffe ist mit einer analogen Tank-Teller-Debatte zu rechnen. Diese hat dazu geführt, dass die Fahrzeug- und Mineralölindustrie bei Biomasse auf Biokraftstoffe hergestellt aus Rest- und Abfallstoffen verweist. Aus diesem Konfliktfeld möchte sich die Industrie heraushalten, wenngleich sich diese Frage grundsätzlich global stellt mit Blick auf die Biokraftstoffproduktion, Quotenvorgaben und Verwendung in Nord- und Südamerika und Asien.

3. Die globale Rohstoff- und Biokraftstoffproduktion - ein Überblick

Global gesehen hat die Biokraftstoffproduktion für die Landwirtschaft zwar eine wichtige Bedeutung übernommen, jedoch muss grundsätzlich festgestellt werden, dass der absolute Beitrag für die Substitution von fossilen Kraftstoffen vergleichsweise gering ist und daher zwingend und dringend weitere treibhausgasreduzierende Alternativen bei Antrieb und Kraftstoffen benötigt werden, wenn die globale Erwärmung bis 2030 das international angestrebte Ziel von 1,5 °C nicht übersteigen soll. Der Überblick spie-

gelt den Stand zum Zeitpunkt der Erstellung der Grafiken wider. Der Agrarmarkt entwickelt sich im Angebot und bei der Preisentwicklung aktuell sehr dynamisch. Die aktuellen Erzeugerpreise spiegeln das nachhaltig erforderliche Niveau (Ökonomie = eine der Säulen der Nachhaltigkeit) wider zur Finanzierung des Kapitalbedarfs (Digitalisierung usw.).

3.1 Globale Produktionsmengen Bioethanol

Weltweit wurden 2019 knapp 110 Mio. m³ Bioethanol produziert. Damit werden fossile Energieträger geschont und Treibhausgasemissionen eingedämmt. Wichtiger Schlüsselfaktor für den Einsatz von Biokraftstoffen ist die Politik, die mithilfe von Beimischungsquoten direkt Einfluss auf die Höhe der Bioethanolherstellung nimmt. So wurde z. B. in den USA die Beimischungsgrenze nach Erreichen des Wertes von 10 % auf 15 % angehoben. In China haben offizielle Maßnahmen zur Steigerung der Getreideverarbeitung als Mittel zur Eindämmung lokaler Überschüsse zu einer Steigerung der Bioethanolproduktion beigetragen. Der Verbrauch von Getreide und Zucker zur globalen Herstellung von Bioethanol wächst weiter, vor allem außerhalb der USA in China und Südamerika. Der Einsatz von Getreide (insbesondere Mais) als Rohstoff soll 2020/21 um 6,3 % auf 167,8 Mio. t zunehmen. Die globale Getreideproduktion (inkl. Reis) erreicht nach Angaben der FAO mit **2,76 Mrd. t** einen neuen Höchstwert. Weltweit wurden 2019 fast 110 (2018: 108) Mio. m³ Bioethanol produziert. Haupterzeuger bleiben mit deutlichem Abstand die USA. Dort wurden 2019 rund 59,7 Mio. m³ Bioethanol hergestellt und damit etwa 2 % weniger als im Vorjahr. Zu 98 % wurde US-Bioethanol aus Mais und zu 2 % aus anderer Biomasse produziert. Zweitwichtigster Bioethanolproduzent ist Brasilien mit 32,4 Mio. m³, Rohstoffbasis ist dort hauptsächlich Zucker aus Zuckerrohr. In der EU-28 wurden 2019 rund 5,5 Mio. m³ Bioethanol aus Getreide und Zuckerrüben hergestellt.

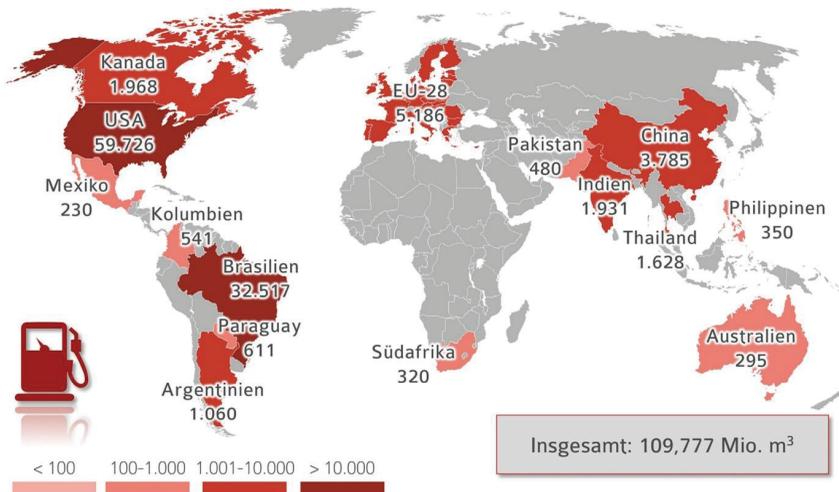


Abb. 4: Produktion von Bioethanol 2019 in bedeutenden Ländern, in 1.000 m³;
Quelle UFOP

3.2 Globale Produktionsmengen Biodiesel

Der mit Abstand bedeutendste Biodieselproduzent ist die Europäische Union mit einem Anteil von 33 % an der globalen Produktion, die im Jahr 2019 fast 46 Mio. t. erreichte. Unter dem Begriff „Biodiesel“ werden in der Statistik Biodiesel (FAME = Fettsäuremethylester), Hydrierte Pflanzenöle (HVO) sowie Biokraftstoffmengen aus der Mitverarbeitung von Pflanzenölen in Erdölraffinerien zusammengefasst. Während dies in Europa hauptsächlich Rapsöl ist, wird auf dem amerikanischen Kontinent in erster Linie Sojaöl verwendet. Sojaöl ein Nebenprodukt, das infolge der stetig wachsenden Anbaufläche und Verarbeitung zur Deckung der Schrottnachfrage für die Tierernährung ebenso stetig zunehmend in der Biodieselproduktion eingesetzt wird. Die Biodieselproduktion konzentriert sich auf die EU-28, die USA, Indonesien und Brasilien. Zunehmende Bedeutung am Biodieselmart haben inzwischen die Haupterzeugungsländer von Palmöl, Indonesien und Malaysia, erlangt. In Indonesien ist die Biodieselproduktion zwischen 2017 und 2019 so kräftig gestiegen, dass das Land im vergangenen Jahr auf den zweiten Platz der größten Erzeuger gerückt ist. 2017 lag es noch hinter den USA und Brasilien. In Malaysia hat sich die Herstellung im gleichen Zeitraum fast verdoppelt. Diese Produktionssteigerungen sind die Reaktion auf zunehmende Angebotsüberhänge und den damit verbundenen Preisdruck auf den Märkten für Pflanzenöl. Diese Länder heben, im Gegensatz zur EU, ihre nationale Beimischungsverpflichtung (Indonesien: B20 / B30) stetig an, als Beitrag zur Erzeugerpreisstabilisierung und Reduzierung der Devisenausgaben für Erdölimporte. Die globale Pflanzenölproduktion erreicht im Wirtschaftsjahr 2020/2021 fast 210 Mio. t und übersteigt damit zum dritten Mal in Folge die Linie von 200 Mio. t.

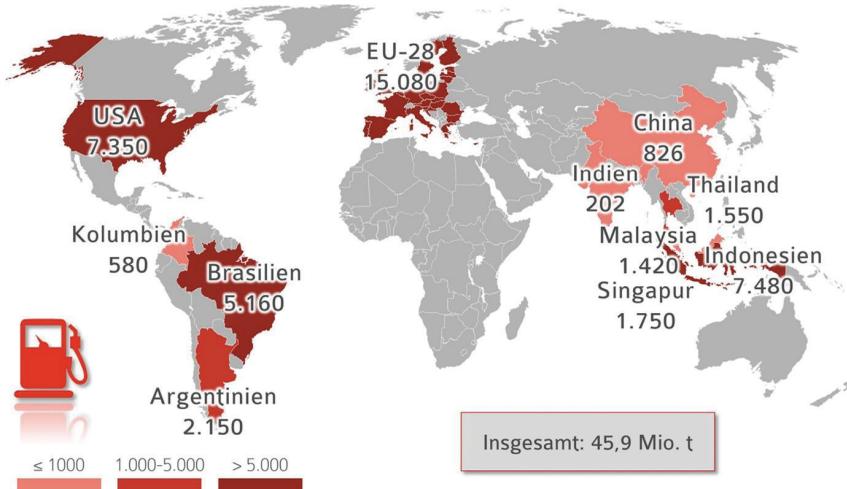


Abb. 5: Produktion von Biodiesel 2019 in bedeutenden Ländern, in 1.000 t;
Quelle UFOP

3.3 Globale Rohstoffbasis für Biodiesel

Die Produktion von Biodiesel hat weltweit zugenommen und infolgedessen auch der Bedarf an Rohstoffen. Der Rohstoffeinsatz insgesamt ist von 2018 auf 2019 um mehr als 11 % gestiegen. Die Bedeutung der einzelnen Rohstoffe hat sich etwas verändert, das Ranking ist aber unverändert: Palmöl stellt 39 % der globalen Rohstoffbasis, ein Viertel entfällt auf Sojaöl, 14 % auf Rapsöl, 11 % auf Altspeisefette und ebenso viel auf tierische und andere Fette. Die wichtigsten Rohstoffquellen bleiben Palm-, Soja- und Rapsöl. Palmöl verzeichnet einen Anstieg von 4 Prozentpunkten gegenüber 2018, Soja- und Palmöl mit 1 und 2 Prozentpunkten hingegen leichte Rückgänge. Es wird erwartet, dass in Nord- und Südamerika sowie Südostasien die Biodieselproduktion aus Soja- bzw. Palmöl zulegt. In der EU-27 ist damit zu rechnen, dass sich der Anteil von Biodiesel aus Abfallölen und -fetten weiter auf Kosten von Rapsöl erhöht. Rapsöl hat allerdings den Vorteil der höheren Winterqualität aufgrund seiner Fettsäurestruktur. In den Wintermonaten ist Rapsöl der erforderliche Rohstoff, wenn Biodiesel für die Beimischung produziert wird.

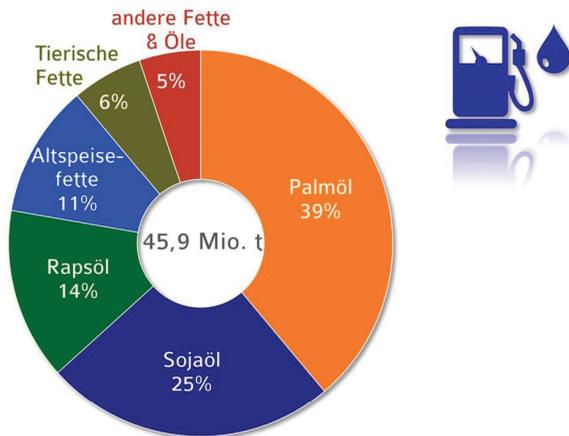


Abb. 6: Rohstoffanteile an der Produktion von Biodiesel, weltweit, 2019, in %;
Quelle: UFOP

Literatur

- [1] <https://www.bpb.de/nachschlagen/zahlen-und-fakten/globalisierung/52693/unterernaehrung>
- [2] <https://www.nsenerybusiness.com/features/peak-oil-demand/>
- [3] UFOP-Geschäftsbericht 2006/2007
- [4] Quelle Abb. 4 bis 6: UFOP-Bericht zur globalen Marktversorgung 2020/2021 <https://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/nachhaltiges-potenzial-von-biokraftstoffen-aus-anbaubiomasse-ausschoepfen/>



Energiewende im Verkehr - Beitrag treibhausgasreduzierter Kraftstoffe

Thomas Kuchling, A. Awgustow, S. Kureti

Abstract

Achieving the climate protection targets (Paris Agreement, German Climate Protection Plan 2050) requires drastic measures to reduce greenhouse gases, also in the transportation sector. For example, transportation-related emissions in Germany must be reduced by at least 40 % by 2030 compared to 1990.

Model calculations have shown that even with a very ambitious electrification of transport (10 million electric cars) and taking into account traffic avoidance and modal shift, significant amounts of advanced fuels with a low carbon footprint will be needed to meet the targets. In particular, biomass-based or electricity-based synthetic products have the potential to fill these gaps.

Based on a complex modelling of the process chains in question, the costs (CAPEX, OPEX) for different framework conditions and production locations (Germany, Norway, MENA) were determined, including the cost of transport. For Germany, the high electricity prices lead to very high production costs for electricity-based fuels. In contrast, the production of biomass-based products, especially 2nd generation ethanol from lignocellulose, is a comparatively low-cost option. However, in the MENA countries (North Africa, Middle East) as well as in Norway, electricity from renewable sources - and thus also hydrogen - can be produced at low cost. But the long-distance transport of hydrogen (by ship or pipeline) is very costly and leads to a considerable price premium. Therefore, especially in the MENA region, on-site synthesis to more easily transportable liquid products is a suitable option, although the supply costs for the required carbon dioxide must also be taken into consideration.

1. Einleitung

Als nationalen Beitrag zur Begrenzung der Erderwärmung sieht der Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung für die zweite Hälfte dieses Jahrhunderts eine weitgehende Treibhausgasneutralität in allen Bereichen der Gesellschaft vor [1]. Bild 1 zeigt die Entwicklung der THG¹-Emissionen für ausgewählte Sektoren seit 1990 in Deutschland. Der Transportbereich verursacht etwa ein Fünftel der energiebedingten Emissionen. Doch während in den Bereichen Energiewirtschaft (-30 %) und Gebäude (-40 %) bereits erhebliche Verringerungen zu verzeichnen sind, verharren die verkehrsbedingten THG-Emissionen nahezu unverändert bei 163 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalent. Der Verkehr steht daher häufig im Fokus der politischen und öffentlichen Diskussionen und Kritik. Dabei bleibt häufig unbeachtet, dass durchaus vorhandene Effizienzverbesserungen durch enorm gestiegene Transportleistungen kompensiert wurden [3].

¹ THG: Treibhausgas

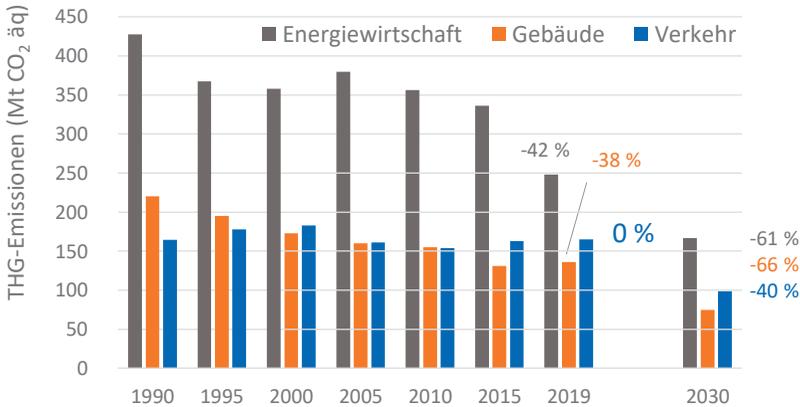


Bild 1: Entwicklung der Treibhausgasemissionen in Deutschland [2]

Das Bundesklimaschutzgesetz [4] gibt sektorspezifische „Fahrpläne“ für die Erfüllung der Klimaziele vor. Im Transportbereich wird – ausgehend von 2019 - eine schrittweise Reduzierung der THG-Emissionen um 68 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente gefordert, wobei dieses Ziel hauptsächlich durch eine zunehmende Elektrifizierung des Verkehrs erreicht werden soll [1]. Mit einem sehr ambitionierten Anteil von Elektro-PKW in 2030 (10 Mio. E-Autos á 12.000 km/a) ist allerdings bestenfalls eine Einsparung von 30 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente möglich.

Der Transportbedarf ist seit 1990 stetig und stark angewachsen, im Personenverkehr um fast 35 % und im Güterverkehr sogar um ca. 75 %. Nach den meisten vorliegenden Prognosen wird sich dieser Trend in Deutschland und den anderen EU-Mitgliedsstaaten auch in Zukunft fortsetzen. Ungeachtet der coronabedingten Abnahme des Transportaufkommens in 2020 werden insbesondere für den Gütertransport relativ starke Steigerungen prognostiziert [3] (s. Bild 2).

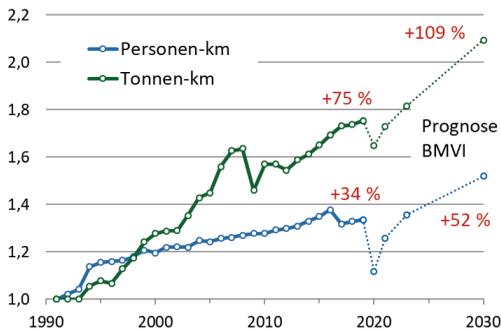


Bild 2: Entwicklung des Verkehrs (relativ) in Deutschland und Prognose [3]

Damit die Klimaziele 2030 erfüllt werden können, ist – neben E-Mobilität – auch die Nutzung von Kraftstoffen mit einem geringen THG-Fußabdruck erforderlich. Bild 3 gibt einen Überblick zu möglichen Prozessrouten sowie entsprechenden Produkten.

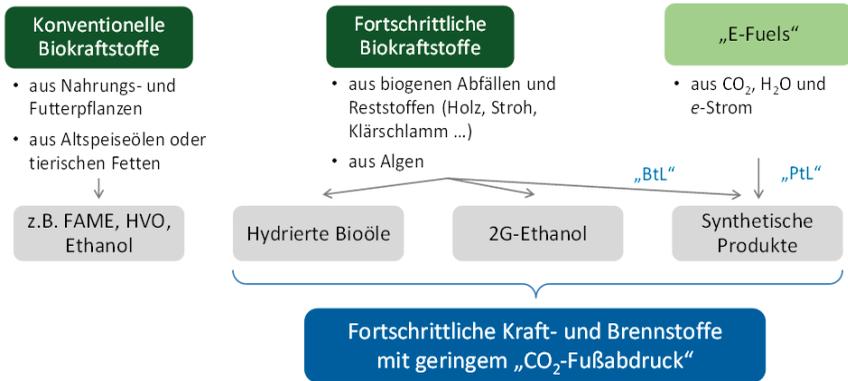


Bild 3: Rohstoffe und Prozessrouten zur Herstellung fortschrittlicher Kraftstoffe

Konventionelle Biokraftstoffe wie Ethanol, Biodiesel (FAME) oder hydrierte Pflanzenöle (HVO) sind bereits am Markt verfügbar, ihr Einsatz ist allerdings aus unterschiedlichen Gründen limitiert. Dagegen verfügen insbesondere die synthetischen Kraftstoffe sowie das auf Basis von Zellulose herstellbare 2G-Ethanol über das Potenzial, um zum Gelingen der Energiewende im Verkehr einen entscheidenden Beitrag zu leisten.

2. Bedarf an Kraftstoffen mit geringem THG-Fußabdruck

Die Auswirkung von unterschiedlichen Maßnahmen zur Verringerung der THG-Emissionen im Verkehr ist nicht immer offensichtlich. Daher wurde zur Abschätzung des Bedarfs an fortschrittlichen Kraftstoffen ein 2-stufiges Berechnungstool entwickelt, mit dem für verschiedenste Rahmenbedingungen der zukünftig erforderliche Energieträger- bzw. Kraftstoffmix quantifiziert werden kann (Bild 4).



Bild 4: Vorgehen bei der Modellierung des Kraftstoffbedarfs

Ausgehend von einer benötigten Transportleistung wird zunächst der Bedarf an DK, OK und Strom ermittelt. Für die Betrachtung unterschiedlicher Szenarien können dabei der Grad der Elektrifizierung, die Verteilung auf verschiedene Verkehrsmittel und ggf. Effizienzsteigerungen vorgegeben bzw. variiert werden. Im zweiten Schritt werden dann unter Einhaltung des gesetzlichen Rahmens die für die Erfüllung der Klimaziele erforderlichen Mengen an fortschrittlichen Kraftstoffen mit geringem THG-Fußabdruck berechnet.

Die verkehrsbedingten THG-Emissionen werden als absolute Größe maßgeblich durch den Energieverbrauch und somit von der realisierten Transportleistung bestimmt. Um den Einfluss des Transportbedarfs auf die für die Erfüllung Klimaziele erforderliche Menge an fortschrittlichen Kraftstoffen zu verdeutlichen und die Effekte verschiedener Maßnahmen aufzuzeigen, wurde die Rechengröße „Radenergie“ eingeführt. Darunter wird der Energiebetrag verstanden, der an den Antriebsrädern für den Vortrieb des Fahrzeugs zur Verfügung stehen muss. So können unterschiedliche Transportleistungen (Personen- bzw. Tonnen-km) im Straßen- und Schienenverkehr mit einem Energiebedarf verknüpft werden. Diese Größe ist wirkungsgradunabhängig, so dass Antriebssysteme mit unterschiedlichen Wirkungsgraden berücksichtigt werden können. In den folgenden Bildern ist der Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen für verschiedene Szenarien in Abhängigkeit von der Transportleistung (relativ: 2017 100 %) aufgetragen. Diese Mengen sind als Zusatzbedarf zu allen anderen Kraftstoffen und Energieträgern (fossile Kraftstoffe, konventionelle Biokraftstoffe, Strom für Schiene und Straße), die in den Bildern nicht dargestellt sind, zu betrachten. Sie sind erforderlich, um bei einer vorgegebenen Transportleistung die Klimaziele zu erreichen. Die senkrechten roten Linien markieren den gegenwärtigen (100 %) und den für 2030 prognostizierten Transportbedarf [3]. Der Schnittpunkt mit der blauen Kurve für den Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen charakterisiert den jeweiligen Betriebspunkt.

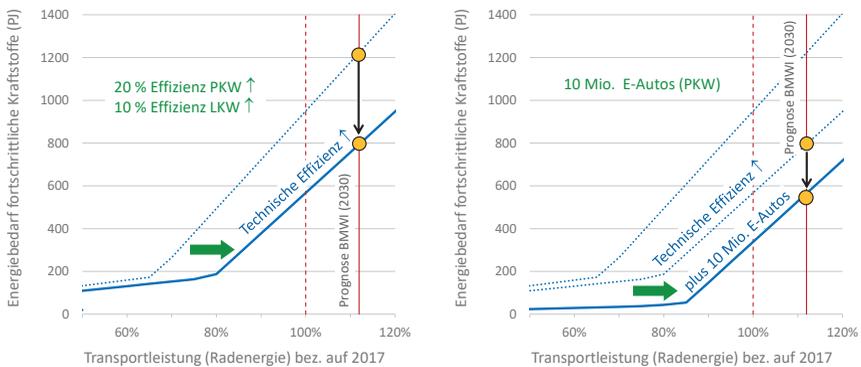


Bild 5: Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen zur Erreichung des 40%-Ziels (2030)

Um die 2030 zu erwartende Transportleistung zu erbringen und gleichzeitig die Klimaziele zu erfüllen, müssten fortschrittliche Kraftstoffe im Umfang von 1.215 PJ eingesetzt werden, wenn keine anderen Maßnahmen ergriffen werden. Der gesamte verkehrsbedingte Endenergiebedarf liegt in diesem Fall bei 2.750 PJ (Bild 5).

Verbesserungen der Effizienz von Verbrennungsmotoren würden in dieser Darstellung durch eine Verschiebung der blauen Kurve nach rechts und einen etwas geringeren

Anstieg sichtbar. Gegenwärtig liegen die spezifischen Kraftstoffverbräuche für neue Pkw mit 4,9 l/100 km (Diesel) und 5,6 l/100 km (Benzin) rund 25 % unterhalb des heutigen Flottendurchschnitts (7,4 l/100 km). Bedingt durch den zunehmenden Austausch alter Fahrzeuge wird sich auch in den nächsten Jahren der Flottendurchschnittsverbrauch weiter verringern, so dass von deutlichen Verbesserungen der Effizienz der Antriebstechnik von Verbrennungsmotoren bis 2030 ausgegangen werden kann. Für die Darstellung in Bild 5 (links) wurden Effizienzsteigerungen von 20 % im Pkw-Bereich und von 10 % für Lkw zugrunde gelegt. Damit ist eine Abnahme der erforderlichen Menge an fortschrittlichen Kraftstoffen um $\approx 35\%$ auf 800 PJ verbunden (Transport gesamt 2.150 PJ).

In einem nächsten Schritt soll gezeigt werden, wie sich eine zunehmende Marktdurchdringung mit Elektrofahrzeugen auf den Zusatzbedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen für die Erfüllung der Klimaziele (40%-Ziel) auswirkt. Für die Berechnungen wurde für das Jahr 2030 von einer sehr ambitionierten Elektrifizierung mit 10 Millionen E-Autos (12.000 km/a, 25 kWh/100 km) ausgegangen. Wie Bild 5 (rechts) zeigt, könnte bei gleichbleibender Transportleistung so der Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen um 255 PJ auf 545 PJ abgesenkt werden. Allerdings ist dies auch mit einem zusätzlichen Strombedarf von etwa 110 PJ verbunden. Durch die höhere Effizienz von Elektroantrieben (Tank-to-Wheel) sinkt der Gesamtenergiebedarf weiter auf 1.980 PJ.

Weitere Möglichkeiten zur Reduzierung der THG-Emissionen bestehen in Verbesserungen der logistischen Effizienz. Darunter werden z. B. Maßnahmen zur Verkehrsverlagerung von der Straße auf die Schiene bzw. vom Individualverkehr zum öffentlichen Personenverkehr oder auch eine bessere Fahrzeugauslastung verstanden. Dies alles bewirkt, dass eine bestimmte Transportleistung mit einem geringeren Energieaufwand (Radenergie) erbracht werden kann.

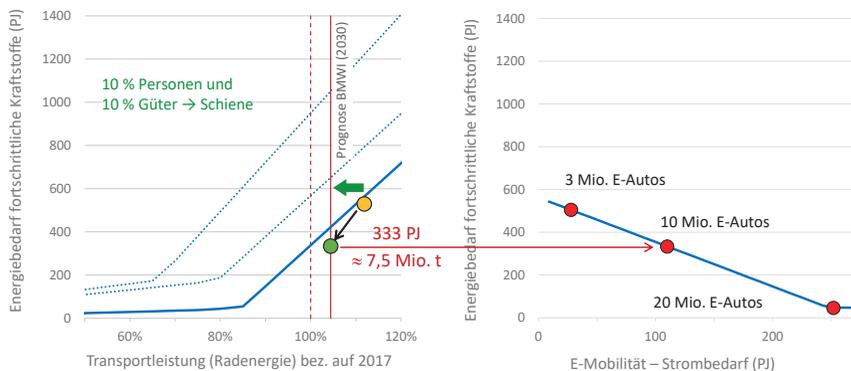


Bild 6: Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen zur Erreichung des 40%-Ziels (2030)
 links: Einfluss der Verlagerung auf Schiene (mit Effizienzsteigerungen, mit E-Mobilität), rechts: bei variabler Elektrifizierung im gleichen Szenario

Für das in Bild 6 (links) dargestellte Szenario wurde unterstellt, dass 10 % des individuellen Personenverkehrs sowie 10 % des Gütertransports auf die Schiene verlagert werden könnten. Das würde etwa eine Verdopplung der heutigen Personenverkehrsleistung der Bahn im Nah- und Fernverkehr bedeuten! Im Schaubild bewegt sich nun

die rote Bedarfslinie nach links. Der Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen verringert sich um 212 PJ auf 333 PJ. Dies entspricht einer Kraftstoffmenge von etwa 7,5 Mio. Tonnen. Der neue Betriebspunkt (grün) liegt etwas unterhalb der blauen Bedarfskurve. Das ist darauf zurückzuführen, dass durch die Verlagerung auf die Schiene der (nicht dargestellte) Bedarf an Bahnstrom anwächst (46 → 86 PJ) und gleichzeitig der Bedarf an Kraftstoffen zurückgeht.

Eine Projektion dieses Bedarfs in das rechte Schaubild von Bild 6 verdeutlicht den Einfluss der Marktdurchdringung von Elektrofahrzeugen auf den Bedarf an fortschrittlichen Kraftstoffen. Werden weniger als 10 Mio. E-Autos auf die Straße gebracht, steigt der Bedarf an flüssigen „THG-reduzierten“ Kraftstoffen weiter an. Um für das skizzierte Szenario ohne fortschrittliche Kraftstoffe auszukommen, würden etwa 20 Mio. Elektroautos mit einer mittleren jährlichen Fahrleistung von 15.000 km benötigt.

3. Kosten für Herstellung und Transport alternativer Kraftstoffe

Um die Herstellungskosten sowie den THG-Fußabdruck für verschiedene Produkte bzw. Herstellungsrouten zu ermitteln, wurden die einzelnen Prozessschritte in Aspen plus auf einem mittleren Komplexitätsniveau modelliert. Die Vorgehensweise ist in Bild 7 schematisch dargestellt.

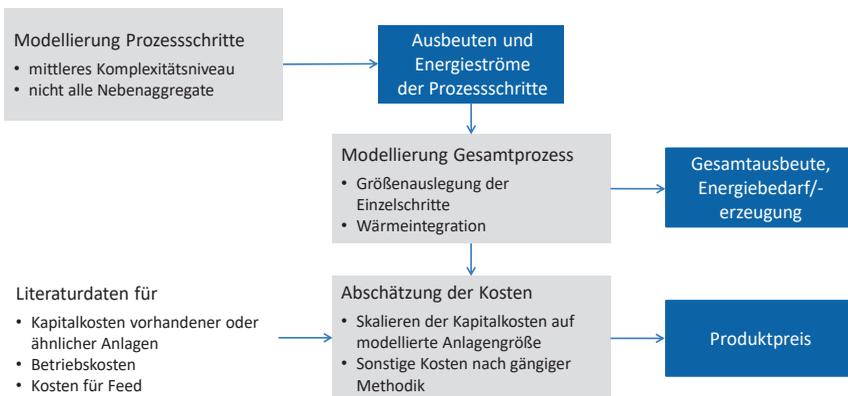


Bild 7: Methodik der Kostenmodellierung

Die dabei für die einzelnen Module ermittelten Energie- und Stoffströme können für den Gesamtprozess miteinander verknüpft werden. Die Modelle beinhalten eine Wärmeintegration, welche Wärmeentstehung und -bedarf, jeweils zwischen passenden Temperaturniveaus, miteinander koppelt. Aus dieser Verknüpfung ergibt sich dann die Gesamtausbeute des Prozesses, sowie Energiebedarf bzw. -gewinnung. Des Weiteren kann auch der Kühlbedarf bestimmt werden. Aus diesen Größen können die Betriebskosten abgeleitet werden. Die spezifischen Investitionskosten für die einzelnen Prozessschritte wurden auf der Basis einer Literaturrecherche ermittelt und mit den im Modell errechneten Anlagengrößen gekoppelt. Aus den Kapital- und Betriebskosten konnte im Anschluss ein Produktpreis nach gängiger Methodik ermittelt werden.

In Bild 8 sind die wichtigsten Schritte zur Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen dargestellt, die dann auch einzelnen Modulen bei der Modellierung der jeweiligen Prozesse entsprechen. Daneben wurde auch die Herstellung von Zellulose-Ethanol einbezogen. Ergänzend wurden auch die Transportaufwendungen (Erzeugungsort → Deutschland, Verteilung in Deutschland) ermittelt.

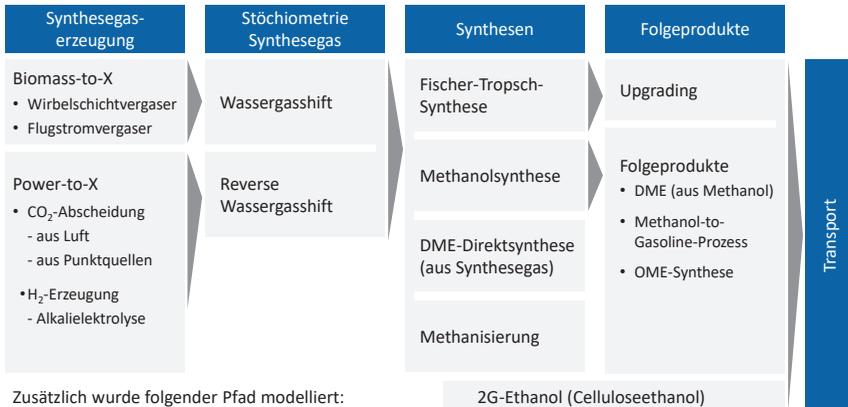


Bild 8: Modellierte Pfade und modularer Aufbau

Beispielgebend für einen Biomass-to-Liquid-Pfad (Wirbelschichtvergasung – Fischer-Tropsch-Synthese) sind in Bild 9 die modellierten Teilschritte (Module) dargestellt.

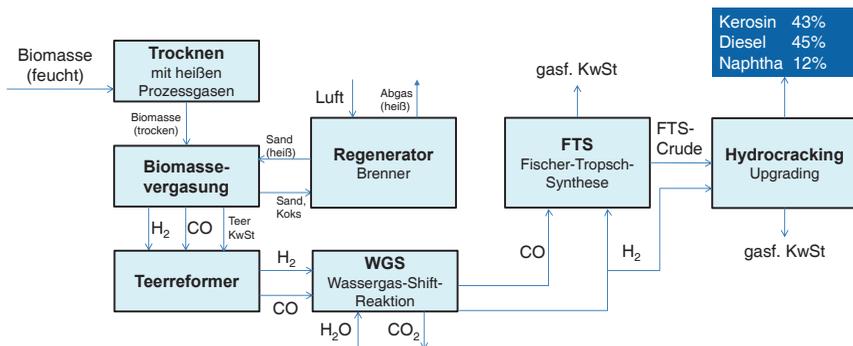


Bild 9: Modulierte Teilprozesse – Bsp. BtL Wirbelschichtvergasung und FT-Synthese

Zunächst wird die Biomasse getrocknet und zerkleinert. Im Anschluss folgt der eigentliche Vergasungsschritt innerhalb einer fluidisierten Wirbelschicht aus Biomasse und heißem Sand, welcher die notwendige Energie für die Vergasung mitbringt. In einem Regenerator werden die Koksrückstände auf dem kontinuierlich aus der Wirbelschicht abgezogenen Sand verbrannt. Im Teerreformer werden längerketten Kohlenwasserstoffe, die bei dieser Variante der Vergasung entstehen, zu Synthesegas reformiert. Im Anschluss wird der Wasserstoffanteil des Synthesegases über die Wassergasshift-Reaktion auf für die meisten Synthesen günstige Werte erhöht. An dieser Stelle könnten sich verschiedene Synthesewege anschließen. Im Beispielpfad wird daraus mit der Fischer-Tropsch-Synthese ein weitgehend unverzweigtes Kohlenwasserstoffgemisch erzeugt. Um Produkte in der gewünschten Siedelage zu erhalten und die Kraftstoffigenschaften zu verbessern, schließt sich der Fischer-Tropsch-Synthese ein Upgrading-Schritt an. Dabei wird in einem Hydrocracking-Prozess der Großteil der anfallenden höhermolekularen Wachse zu den gewünschten Mitteldestillaten (Diesel, Kerosin) gecrackt und gleichzeitig werden die unverzweigten Kohlenwasserstoffe zu verzweigten Kohlenwasserstoffen isomerisiert. Als Nebenprodukt entstehen Kohlenwasserstoffe im Naphtha-Siedebereich.

Bild 10 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse der Kostenermittlung für verschiedene Produkte und Produktionsstandorte (Deutschland, Norwegen, Mittlerer Osten/Nordafrika). Bei der Berechnung wurden die spezifischen Rahmenbedingungen (z. B. Strompreis, CO₂-Herkunft und -bereitstellungskosten, Entfernung, Vollaststunden des erneuerbaren Stroms) berücksichtigt.

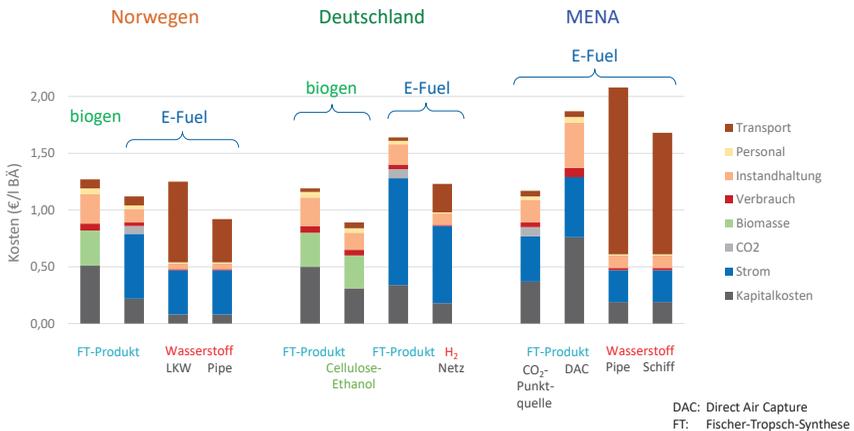


Bild 10: Vergleich Produktpreise incl. Transport für verschiedene Standorte
 (Grundannahmen: Strompreise: D – 5ct/kWh, N – 3 ct/kWh, MENA – 2 ct/kWh
 Anlagengröße 100.000 t/a Benzinäquivalent (BÄ); Zinssatz/Rendite: 10 %;
 CO₂-Preis für Punktquelle: 30 €/t CO₂; Biomasse: 18 €/MWh)

Die Berechnungen zeigen, dass die Kosten für strombasierte Kraftstoffe in erster Linie von den Stromkosten bestimmt werden. In Deutschland mit vergleichsweise hohen Stromgestehungskosten können biomassebasierte Produkte, insbesondere Bioethanol auf Basis von Zellulose, wirtschaftlicher erzeugt werden als E-Fuels, selbst wenn

das benötigte Kohlendioxid in industriellen Abgasen (Punktquellen) vergleichsweise günstig bereitsteht. Allenfalls ist der Einsatz von Elektrolyse-H₂ für Brennstoffzellenantriebe bzw. Hydrierprozesse eine wirtschaftlich sinnvolle Option. Dagegen ist die Herstellung von strombasierten flüssigen Produkten vor allem hinsichtlich Technologieentwicklung und -demonstration von Interesse. Die dauerhaft zur Verfügung stehende Wasserkraft bietet für Norwegen sehr gute Verhältnisse zur Erzeugung von strombasierten PtX-Produkten, sofern CO₂-Punktquellen zur Verfügung stehen. Aufgrund der Nähe zu Deutschland könnte auch die Wasserstoffproduktion wirtschaftlich sein. Es besteht zudem die Möglichkeit zur Produktion von biomassebasierten Flüssigprodukten. Mangels ausreichenden Potentials an Biomasse kommen für die MENA-Region (Mittlerer Osten/Nordafrika) nur strombasierte Produkte in Betracht, die – bedingt durch niedrige Strompreise – vergleichsweise günstig erzeugt werden können. Aufgrund der größeren Entfernung zu Deutschland und des damit verbundenen Transportaufwands ist die Einfuhr von Wasserstoff nicht wirtschaftlich. Dagegen ist der Import von flüssigen Produkten, die per Schiff oder Pipeline wesentlich billiger transportierbar sind, eine interessante Option. Das gilt vor allem, wenn Kohlendioxid aus industriellen Punktquellen zur Verfügung steht und genutzt werden kann. Die direkte Abscheidung von CO₂ aus Luft (*direct air capture* – DAC) ist vergleichsweise teuer.

4. Zusammenfassung

Die Umsetzung der Klimaschutzziele (Pariser Abkommen, Klimaschutzplan 2050) verlangt auch im Verkehrssektor drastische Maßnahmen zur Treibhausgasreduktion. So müssen bis 2030 die verkehrsbedingten Emissionen in Deutschland um mindestens 40 % gegenüber 1990 verringert werden. Modellrechnungen zeigten, dass selbst bei einer sehr ambitionierten Elektrifizierung des Verkehrs (10 Mio. E-Autos) und unter Berücksichtigung von Verkehrsvermeidung und -verlagerung erhebliche Mengen an fortschrittlichen Kraftstoffen mit geringem CO₂-Fußabdruck nötig sein werden, um die Ziele zu erreichen. Insbesondere biomassebasierte bzw. strombasierte synthetische Produkte besitzen das Potenzial, diese Lücken zu füllen. Auf der Basis einer komplexen Modellierung der in Frage kommenden Prozessketten wurden die Kosten (CAPEX, OPEX) für unterschiedliche Rahmenbedingungen und Produktionsstandorte (Deutschland, Norwegen, MENA) unter Berücksichtigung des Transportaufwands ermittelt. Für den Standort Deutschland führen die hohen Strompreise zu sehr hohen Erzeugungskosten für strombasierte Kraftstoffe. Dagegen ist die Gewinnung biomassebasierter Produkte, insbesondere Ethanol der 2. Generation aus Lignozellulose, eine vergleichsweise günstige Option. Im Gegensatz dazu kann in den MENA-Ländern (Nordafrika, Mittlerer Osten) ebenso wie in Norwegen der Strom aus erneuerbaren Quellen – und damit auch Wasserstoff – mit niedrigen Kosten gewonnen werden. Allerdings ist der Ferntransport von Wasserstoff (Schiff bzw. Pipeline) sehr aufwendig und führt zu einem erheblichen Preisaufschlag. Daher ist speziell in der MENA-Region eine Vorortsynthese zu leichter transportierbaren flüssigen Produkten eine geeignete Option. Allerdings müssen dann auch die Bereitstellungskosten für das benötigte Kohlendioxid mit in Betracht gezogen werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind Teil einer Studie, im Auftrag der Deutschen wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle (DGGMK).



Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Klimaschutzplan 2050 – Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung (2016)
- [2] Umweltbundesamt (UBA): Emissionssituation Stand 4/2020 (2020)
- [3] Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI), Kraftfahrt-Bundesamt: Verkehr in Zahlen 2020/2021 (2020)
- [4] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz: Bundes-Klimaschutzgesetz vom 12.12.2019 (2019)



Propulsion for sustainable mobility by the example of public transportation

Sebastian Dörr, Thomas Schulte, B. Dally

Kurzfassung

Eine Mobilität, die zunehmend unabhängig von fossilen Energieträgern ist, bedingt zumindest übergangsweise die Nutzung unterschiedlicher Energieträger und Technologien. Hier ist ein technologieoffener Umgang und Vergleich wünschenswert. Im Beitrag werden die entscheidenden Randbedingungen, Einfluss- und Entscheidungsfaktoren am Beispiel des ÖPNV skizziert. Darüber hinaus wird das Konzept des „Digitalen Zwilings“ als methodischer Ansatz für einen verbesserten Einsatz und eine Bewertung innovativer Kraftstoffe und Fahrzeugantriebe diskutiert.

1. Introduction

It is widely expected that mobility in future needs to be more independent from fossil fuels due to climate change and the scarcity of resources. However, a reasonable change of mobility would require a concept that incorporates the origin of the propulsion energy (e. g. fuels) as well as a suitable concept for the transition period of technological changes. Research activities should be open to any technological option. In this contribution the appropriate choice of the propulsion concepts and energy carriers for busses in public transportation is discussed. Additionally, the concept of digital twins and their usage within this field are outlined.

2. Investigation at public transportation - busses

Busses are the backbone of public transportation but – beside other and new technologies – diesel powered busses are still the dominant technology. However, public transportation faces challenges like:

- Demand for service and comfort is increasing
- Limited Emissions, noise and pollution must be reduced
- Sustainable Mobility requires GHG neutral energy carriers
- Public Mobility Services are expected to increase
- They must be provided under strict economic conditions

2.1 The challenge of choices

The decision process for the appropriate propulsion bares several conflicts between economic, environmental, and service-related targets. Many new concepts like BEV or

Hydrogen increase complexity and variety. New infrastructure needs investment and increases complexity.

Figure 1 shows the complexity of potential solutions for sustainable energy carriers.

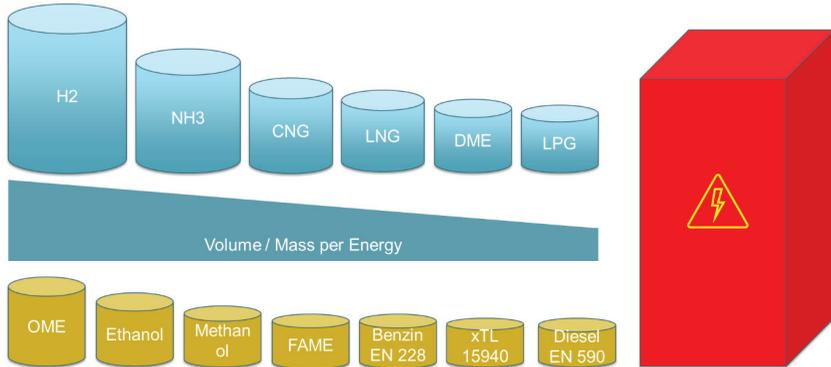


Figure 1: Many options for energy carriers.

2.2 A fact-based decision is needed

The main questions or parameters for fact-based decisions are:

- Technical requirements, needed performance, service profile
- Existing infrastructure / need to build new infrastructure - cost
- Total cost of ownership for different options per bus
- Emission impact / GHG savings per bus / total
- Optimisation based on objective ratios.

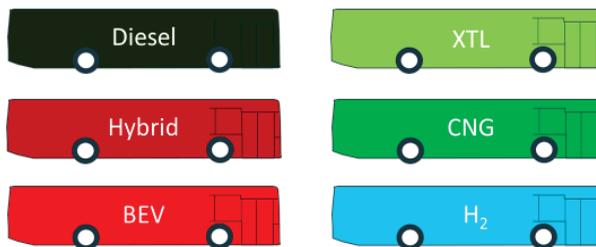


Figure 2: General propulsion concepts for busses in public transportation.

2.3 ICE: outlined or future option?

There are many fascinating projects for BEV, H₂ Busses (see Figure 2). However, still costs, infrastructure and specific boundary conditions must be taken into account. Local emissions are important in city centre, but less at countryside, short range might be acceptable for city busses, but not on long distance routes. To meet sustainability requirements, the energy carrier is important. The parameters shown in Figure 3 count for all combinations of energy carriers and propulsion systems:



Figure 3: Parameters for investigation.

If fuels that are GHG neutral or at least fuels with reduced GHG emissions can be provided, combustion engines will still be an attractive option for public transportation without the need for new infrastructure.

2.4 Roadmap for sustainable public transportation

Sustainable mobility is very often linked to the question “Battery or Combustion?”. But this does not correspond to the real situation and does not help in finding the best possible solution for specific cases.

The key questions for sustainability are: How is the energy carrier produced / How much energy is consumed in the process / What are side effects (emissions, other pollution, disposal etc.) The picture of “the carbon journey” shows the principle:

Sustainability needs circular processes; the application must not consume more Carbon as it has been taken out of atmosphere in production phase of energy carrier.

At the same time other aspects of energy carriers such as safety, storage capability, energy density as well as application figures – durability, total cost of ownership and infrastructure situation have to be taken into account.

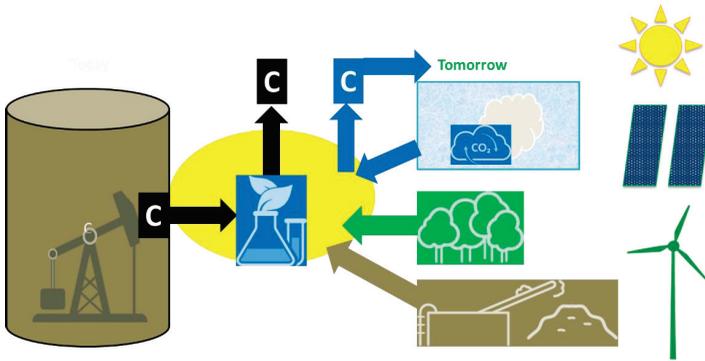


Figure 4: The carbon journey – need for circular economy

Liquid sustainable fuels provide interesting options to improve sustainability of fleets. They become effective immediately in existing fleets and provide potential also for future propulsion systems midterm in countryside and long-distance land transportation, but in long term they are needed for aviation and shipping in any case.

If they are produced in large scale, cost efficient and sustainable, they offer realistic alternatives to pure BEV or Hydrogen fuel cells – biodiversity is a key word for nature's capability to optimise solutions – why not technical diversity can help us towards sustainable mobility? We have many technologies available to convert crops, residues, waste, and renewable power to excellent fuels!

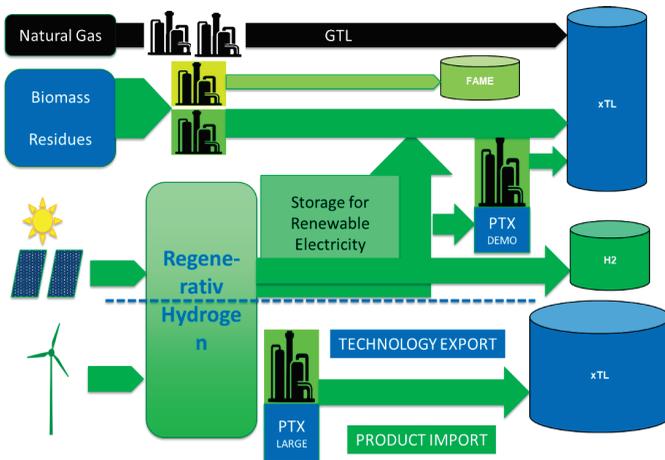


Figure 5: xTL paraffinic diesel EN 15940 – many options for processes.



3. Digital Twins for more transparency

3.1 Comprehensive comparison of propulsion technologies

The example of choosing the appropriate propulsion concepts for public transportation, as outlined above, illustrates a challenge, which we have for other types of mobility as well. The project „Postfossil Mobil NRW“ is currently initiated by the Ostwestfalen-Lippe University of Applied Sciences and Arts. The scope is a comprehensive investigation of different automotive propulsion technologies and their supply chains regarding fuel and energy under real-life conditions. The objective is to outline concepts for future mobility, incorporating a large variety of propulsion and conversion technologies (system comparison) as an open approach without any ideological bias, also avoiding an absolute evaluative comparison between technologies. This includes battery electric vehicles as well as fuel cell electric vehicles, conventional propulsion by combustion engine (diesel, gasoline, gas) with novel fuels and any kind of hybrid propulsion. The aimed open comparison of different technologies requires a close interdisciplinary cooperation between experts from very different research fields, who often do not share a large scope of scientific knowledge, methods and language. Moreover, a competitive environment regarding technologies as well as research activities might be a serious barrier for the collaboration. To overcome some of the technical and scientific issues the concept of “Digital Twin” might be used as discussed in the following chapters.

3.2 Digital Twin ... Buzzword or objective definition???

Digital Twins are widely discussed in different fields, like Industry 4.0 [1], the health care system (digital patient, digital patient file), civil engineering or building construction (Building Information Modelling - BIM) but there is no comprehensive and generally accepted scientific definition. However, there are some trends in data management which could be summarized by the term “Digital Twin”:

- Comprehensive collection and availability of digital data regarding any item (product, production, employee, patient, building), from which condensed user specific information can be generated, considering the individual purpose or privileges.
 - Including functional data like simulation models, configuration, soft- and firmware, process and measurement data, interfaces, production data, etc.
 - Including live cycle data (service and maintenance, error reporting, load spectrum).
- Digital twins are related to each individual item (no digital prototype).
- Data will be more interoperable incorporating different domains and use cases: Simulation models can be generated for different proposes, construction data generate production data, logging data are used for predictive maintenance.

By using “Digital Twins” different aims are addressed:

- Improved controllability / manageability of complex systems and processes regarding the complete lifecycle (development, production, application, operation maintenance) – without expertise on all components and domains.
- Improved quality and reliability of products, processes and services.
- Simple displacement, reuse or disposal of components/items (all properties and life cycle data are available) → sustainability, resource and cost efficiency.

- Simple and comprehensive automation of production and processes – new digital infrastructure for information interchange on production and condition data
→ increased efficiency and flexibility.
- New digital business models by innovative digital services.

However, the following challenges can be identified:

- Appropriate data models and structures.
- Data security and safety: Intellectual property protection, authentication and manipulation protection.
- Ensuring interoperability of data for different use cases.

Especially, the last two aspects are competing goals obviously since strict data security is largely incompatible with interoperability. Moreover, no universal mechanisms are known for interoperability, and individual solutions need to be developed for each domain and use case.

Technical concepts for digital twins are still under investigation and development including measures to overcome the challenges mentioned above. However, the concept itself is capable of supporting comparative studies and interdisciplinary collaboration even in case of competitive situations and structures. Digital twins could carry all important technical information about various items, like busses from different manufactures or different propulsion technologies in general. The concept is also capable of solving some technical problems and establishing new business models.

3.3 Digital Twin for fuels

A significant reduction of GHG from combustion engines can be achieved by novel fuels with larger percentage of CO₂-neutral components like biogenic fuels or electro-fuels as drop-in components (see Chapter 2). This yields a larger diversification of fuel compositions and properties [2]. Moreover, some decisive parameters can be significantly changed when different fuels are blended, contaminated or stored for longer periods while transportation, trading, refueling and usage. Eventually, adequate operation property cannot be guaranteed.

A comprehensive data management for individual fuel properties and parameters could be an appropriate solution. It can be used for various purposes, like an adjustment of the engine management systems, a calculation of the carbon footprints or fleet consumptions or regulation of the access to low-emission zones for vehicles as well as comprehensive research and evaluations as mentioned above. To overcome the competing goals of data security and interoperability (see Chapter 3.2), an adequate data management can be established. Data sets (“digital twin” of the fuel) are stored for each instance of fuel, most possibly linked by a Fuel Identifier (FID), cf. Figure 6. The transportation and refueling procedures within different steps of the fuel supply chain create blends of fuels with initially unknown specification. Therefore, new data sets need to be generated after refueling but also within certain time intervals. The data sets are not directly stored on the user’s systems, but adequate user specific information will be provided by using the FID. The digital twins of fuels and the comprehensive data base for individual fuel properties enables various applications like (see Figure 7):

- The adaptation of the engine management systems in cars, vessels, or jets,
- the evaluation and optimizations of fleet parameters,
- the calculation and indication of the carbon footprint,
- the objective administration of CO₂ certifications
- and databased optimization processes for fuel compositions.

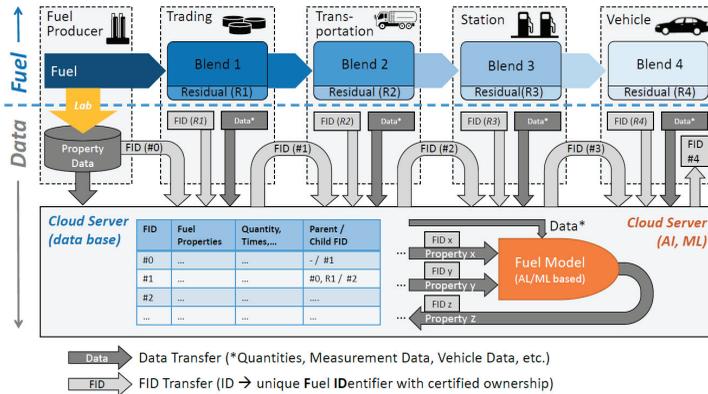


Figure 6: Data management for fuel properties and parameters by digital twins of fuel and AI based blending and aging model.

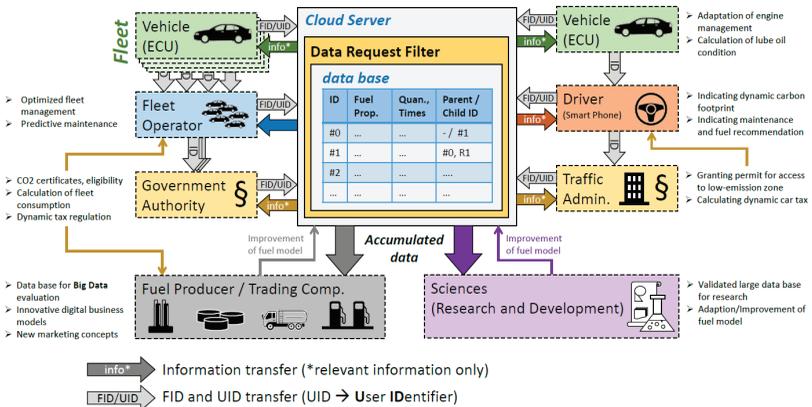


Figure 7: Applications of the digital twin of fuels.

3.4 AI for fuels

The concept of a comprehensive database and the digital twin mechanism for fuels as described above requires a fast derivation of the parameters of blended fuels. However, determining the resulting parameters and properties after blending and aging fuels is an extremely challenging task, due to the complexity of the dependences. Laboratory analysis and experiments on engine test benches are very time consuming and expensive while mathematical models require extreme computation efforts [3]. Those methods can generate some basic data for investigating and understanding the processes, but they are not appropriate for generating a large amount of new data sets per day. Therefore, fuel models based on artificial intelligence (AI) could be utilized for calculating new data sets by the properties of the blended fuels and some additionally data, like fuel quantities and storage duration, see Fig. 6. The AI-based model will be trained and adjusted by basic data from laboratory analysis and experiments. It could also be permanently adjusted by additional data, provided by sensors or by engine management systems.

For developing those models, appropriate AI approaches need to be found and adjusted. Essential parameters and effect mechanisms for fuel blending and aging need to be identified and the dependences need to be investigated. Finally, it must be proven that a sufficient prediction reliability can be achieved, also considering consecutive blending and aging processes. Hybrid approaches [4], combining machine learning (ML), knowledge-based AI and analytical modelling should be preferred, since training data can probably not be provided with high density, but certain analytic knowledge is available, see Fig. 8. The method can be adopted to different kinds of fuel like Gasoline, Diesel or Kerosene. Since the AI-based fuel models would allow a fast parameter derivation for blended fuels, it opens up a large variety of applications besides digital twins: It enables optimization processes (e. g. iterative algorithms) for the fuel compositions, which can be used in fuel production. It can also be used for the quality management within the supply chain.

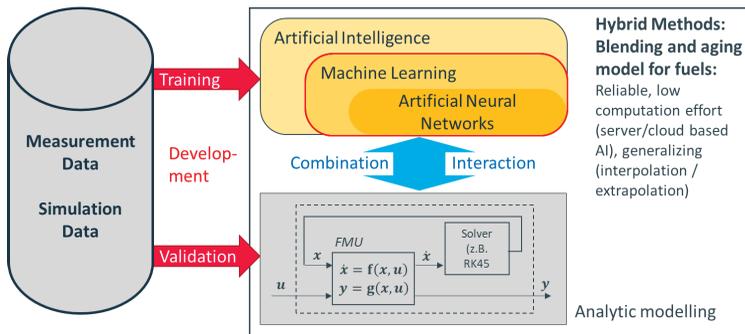


Figure 8: Hybrid approach combining AI and analytical modelling.



3.5 Digital Twins in scientific digital collaboration

To overcome the challenges of a close interdisciplinary scientific cooperation between experts from very different research fields (as mentioned in chapter 3.1), a novel way of digital collaboration might be suitable. Digital Twins could be the basis for this concept as well. Digital twins for fuels could provide a comprehensive database for scientific research on novel fuels, as described in chapter 3.3. Moreover, digital twins will be developed for different fields. Therefore, they could also be developed for scientific propose, accumulating research results provided and maintained by different scientific players for their individual research topics and systems. This can be utilized for distributing and sharing scientific results and combining them in a new context by another researcher. It would also support the digital coupling of research equipment like test benches, Hardware-in-the-Loop-Benches [5] and Real-Time-Simulation across distance will be established for a closer collaboration in experimental work as well [4]. In general, the concept of digital twins might be used for any kind of comprehensive comparative assessments since digital twins, as described in chapter 3.2, are capable of building a comprehensive database for different kind of items. This might include propulsion technologies, energy carriers, conversion technologies but also vehicles or vehicle classes, like busses.

4. Conclusion

In this contribution, the appropriate choice of the propulsion concepts and energy carriers for busses in public transportation was discussed by outlining the general challenge as well as presenting and comparing different options.

Additionally, the Digital Twin was outlined as a general concept for overcoming the challenges of comprehensive comparative assessments in research and development.

References

- [1] Imort, S., and A. Deuter. The Digital Twin Theory-Designing a Test Infrastructure Using Sysml, Direct Digital Manufacturing in the Context of Industry 4.0.
- [2] Werkstattbericht alternative Kraftstoffe, NPM - AG 1 Bericht, 2020.
- [3] Berber, A., Mathematical Model for Fuel Flow Performance of Diesel Engine. International Journal of Automotive Engineering and Technologies, 2016.
- [4] Mosavi, A., et al., State of the Art of Machine Learning Models in Energy Systems, a Systematic Review, Energies 2019.
- [5] Griese, M., Hoffarth, M. P., Schneider, J., & Schulte, T. (2019). Hardware-in-the-Loop simulation of an optimized energy management incorporating an experimental biocatalytic methanation reactor. *Energy*, 181, 77-90.
- [6] Ersal, T. et al., Development of an Internet-distributed hardware-in-the-loop simulation platform for an automotive application, Proc. ASMEDyn. Syst. Control Conf., Hollywood, CA, 2009, no. Part B, pp. 985–992.

Herausforderungen bei der Analytik erneuerbarer Kraftstoffe

Thomas Wilharm, H. Stein, I. Bogatykh, M. Jennerwein

Abstract

New synthetic fuels require the development of new quality assurance methods. In this contribution the analytic challenges for DME and OME are presented. OME can contain formaldehyde as residue from production or from oxidative degradation. Voltammetry is demonstrated to be robust compared to common techniques like the AHMT-method or the sodium sulfite titration. Different types of contaminants can be present in DME, depending on production pathway and transportation or storage. A special challenge for the analysis is the calibration of these contaminants, due to their different physical properties. An innovative combination of different techniques, in form of liquid gas injection (LGI), gas chromatography (GC) and vacuum-UV-detection (VUV) is applied for the development of a robust and reproducible analysis method.

1. Organisation der Normung

Jedes europäische Land unterhält eigene nationale Normungsgremien. In Deutschland ist dies bspw. das DIN oder in Frankreich AFNOR (Bild 1)

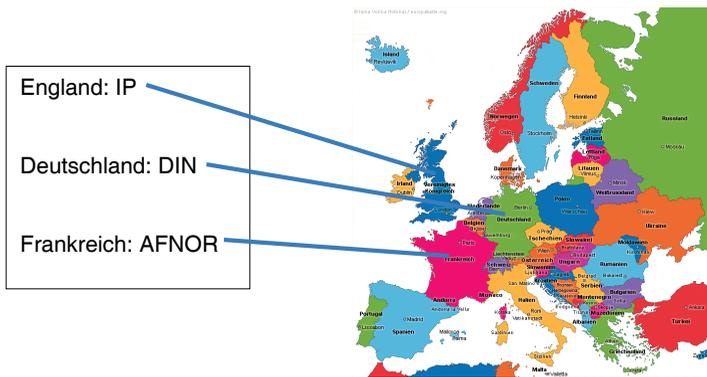


Bild 1: Nationale Normungsgremien

Nationale DIN-Normen spielen z.B. bei Heizöl EL oder LPG eine Rolle, da diese Produkte regional vertrieben und verwendet werden.

Die nächste Stufe sind EN-Normen, die grenzüberschreitend in ganz Europa die gleiche Qualität besitzen sollen. Dazu gehören die Normen für Dieselmotorkraftstoffe wie:

- Fossiler Dieselmotorkraftstoff - EN 590
- Biodiesel – EN 14214
- HVO – EN 15940
- oder Ottomotorkraftstoff – EN 228

Sobald eine nationale Norm in eine europäische EN-Norm überführt wird, werden alle nationalen Normungsarbeiten eingestellt und die Spezifikationen im europäischen Verbund weitergeführt.

Für eine EN-Kraftstoffspezifikation müssen zudem mindestens fünf verschiedene Mitgliedsländer Interesse an den Normungsarbeiten haben. Die nationalen Normungsgremien entsenden dann Experten für die Mitarbeit in den entsprechenden Gremien.

Schließlich gibt es international gültige ISO-Normen. Diese betreffen jedoch bisher keine Kraft- oder Brennstoffe, da hier länderspezifische Vorgaben z.B. bezüglich der Cetanzahl (Zündwilligkeit), dem Schwefelgehalt oder dem Kälteverhalten eine Rolle spielen, die regional unterschiedlich sind.

1.1 Welche Parameter sind in einer Spezifikation enthalten?

Eine Kraftstoffspezifikation soll Parameter enthalten, die für folgende Eigenschaften wichtig sind (Bild 2):



Bild 2: Eigenschaften für eine Kraftstoffspezifikation

2. Beispiel OME-Spezifikation DIN SPEC 51699

Als Beispiel stehen in Tabelle 1, die Grenzwerte für die Parameter der OME-Spezifikation DIN SPEC 51699 und in Tabelle 2, die Zuordnung der Testparameter zu den gewünschten bzw. erforderlichen Eigenschaften.

Tabelle 1: Grenzwerte der DIN SPEC 51699

Eigenschaften	Prüfverfahren	Einheit	Grenzwert	
			Min.	Max.
Cetanzahl	DIN EN 17155	-	65	-
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	1045	1070
Flammpunkt (P.M)	DIN EN ISO 2719	°C	60	-
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	0,900	1,500
Siedebeginn	DIN EN ISO 3405	°C	160	-
Schmierfähigkeit (HFRR) bei 60°C	DIN EN ISO 12156-1	µm	-	460
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20846	mg/kg	-	5
Stickstoffgehalt	DIN 51444	mg/kg	ist anzugeben	
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	% (m/m)	-	0,020
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	-	15



Oxidationsstabilität bei 110 °C	DIN EN 15751	h	20	-
Gefrierpunkt	ASTM D6660	°C	-	-20
CFPP	DIN EN 116	°C	ist anzugeben	
Gesamt-Formaldehydgehalt	Voltammetrie	mg/kg	-	200
Trioxangehalt	GC-FID	mg/kg	-	1000
Peroxidzahl	ISO 3960	meq O/g	-	10
Säurezahl	DIN EN 12634	mg KOH/g	ist anzugeben	
Stahlkorrosion	DIN ISO 7120	Rating	leichter Rost	
Heizwert	DIN 51900-2	MJ/kg	ist anzugeben	
Brennwert	DIN 51900-1	MJ/kg	ist anzugeben	

Tabelle 2: Zuordnung der Kraftstoff-Anforderungen zu den Testparametern

Eigenschaften	Wichtig für...
Cetanzahl	Zündwilligkeit, Kaltstart
Dichte bei 15 °C	Identifikation, Mengmessungen
Flammpunkt (P.M)	Sicherheit, Lagerung, Transport
Kin. Viskosität bei 40 °C	Pumpen
Siedebeginn	Verhinderung von Kavitation in der Hochdruckpumpe
Schmierfähigkeit (HFRR) bei 60°C	Injektionssystem
Schwefelgehalt	Emissionen, Korrosion
Stickstoffgehalt	Emissionen
Wassergehalt	Korrosion, Bakterienwachstum
Gesamtverschmutzung	Injektionssystem, Filter
Oxidationsstabilität bei 110 °C	Lagerung, Polymerbildung, Ablagerungen
Gefrierpunkt	Kälteeigenschaften, Lagerung
CFPP	Kälteeigenschaften, Lagerung
Gesamt-Formaldehydgehalt	Sicherheit, Emissionen
Trioxangehalt	Sicherheit
Peroxidzahl	Stabilität
Säurezahl	Schutz vor Korrosion
Stahlkorrosion	Schutz vor Korrosion
Heizwert	Energiegehalt
Brennwert	Energiegehalt

Nachdem die erforderlichen Parameter für eine Kraftstoffspezifikation erarbeitet worden sind, müssen die erforderlichen Messmethoden entweder neu entwickelt bzw. vorhandene Methoden, die für bestehende Kraftstoffnormen Verwendung finden, dahingehend überprüft werden, ob sie auch für den „neuen“ Kraftstoff anwendbar sind. Dies soll nachstehend anhand zweier Beispiele illustriert werden.

2.1 Beispiel 1: Formaldehyd-Analytik bei Oxymethylenethern

Oxymethylenether (OME) ist ein synthetischer Kraftstoff, welcher dieselähnliche Eigenschaften besitzt. OME hat die chemische Formel $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$. Dabei gibt „n“ die Kettenlänge der OME-Moleküle an, welche durch die Anzahl der monomeren Formaldehyd-Einheiten im Molekül bestimmt wird. Ein Gemisch von OME mit den Kettenlängen 3 bis 5 hat für den Einsatz als Kraftstoff die höchste Relevanz, aufgrund der sich ergebenden vorteilhaften physikalischen Eigenschaften.

Gegenüber Diesel hat der Kraftstoff Vorteile beim Verbrennungsverhalten, OME verbrennt nahezu rußfrei aufgrund der fehlenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Molekül. [1] Im Gegensatz zu Dieselmotoren ist OME nicht toxisch und bedarf neben dem „Achtung“-Symbol keiner weiteren Gefahrstoffkennzeichnung.

Es muss sichergestellt werden, dass sich keine Spuren von Formaldehyd (FA) im OME befinden. FA wirkt sich reizend auf Haut und Augen aus, zudem steht es im Verdacht, krebserregend zu sein. [2] Ab einer FA-Konzentration von 1000 mg/kg besteht in der EU eine Kennzeichnungspflicht und bei Gehalt über 200 mg/kg muss das Produkt im Sicherheitsdatenblatt als allergen gekennzeichnet werden [3]. FA in OME kann zwei Quellen haben, Restspuren aus der Produktion oder als Alterungsprodukt aufgrund von oxidativen Zerfallsprozessen. Aktuell wird ein Grenzwert für OME von 200 mg/kg „Gesamt-Formaldehyd“ für die DIN SPEC 51699 diskutiert. Die analytische Herausforderung bei der FA Bestimmung liegt darin, dass FA nur zum kleinen Teil ungebunden als molekulares FA vorliegt. Aufgrund der hohen Reaktivität kann es mit anderen Molekülen reagieren und liegt meist in schwach gebundener Form vor. Mit Wasser kann es z.B. zu Glykolen und mit Methanol kann es zu Hemiformalen reagieren. Zudem können bei oxidativem Zerfall OME-Formiate entstehen, welche ebenfalls unter Umständen FA freisetzen können. [4]

Diese Verbindungen sind chemisch und thermisch nicht beständig und haben das Potential, FA langsam wieder freizusetzen. Deshalb ist nicht der Gehalt an monomerem FA entscheidend, sondern der Gehalt an FA, welches unter technisch relevanten Umständen freisetzbar ist.

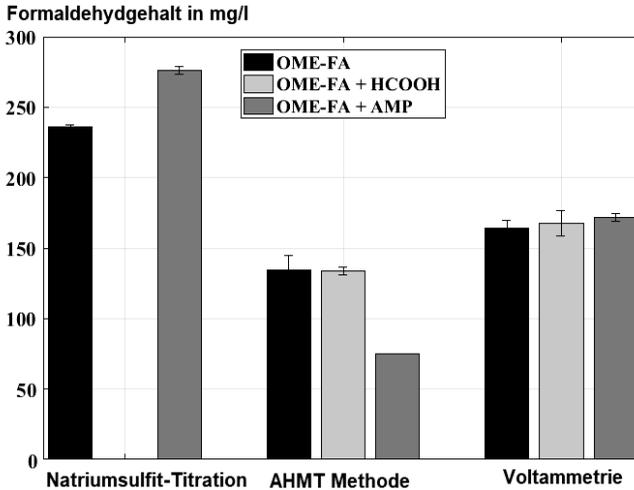
Die übliche Methode zur FA-Bestimmung in Flüssigkeiten ist die Natriumsulfit-Titration. [5] Diese ist jedoch ungeeignet für OME im Kraftstoffeinsatz. Die Methode ist nicht beständig gegenüber sauren bzw. basischen Verbindungen im OME. Dabei kann neben FA durch oxidative Zerfallsprozesse in OME Ameisensäure gebildet werden, welche zu Minderbefunden führt. Um diese Zerfallsprozesse zu verhindern, sollten Antioxidantien zur Stabilisierung eingesetzt werden. Diese können jedoch basisch sein und zu Mehrbefunden führen. [4]

Eine weitere übliche Methode zur FA-Bestimmung ist die AHMT-Methode. Bei dieser reagiert der Farbstoff (4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole) mit Formaldehyd und Sauerstoff zu einer Verbindung, welche eine intensive violette Färbung hat. Die Formaldehydkonzentration erfolgt anschließend durch Bestimmung der Violettfärbung. Diese Methode erwies sich ebenfalls als ungeeignet, weil es bei Einsatz möglicher Additive wie z.B. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol – AMP zu Minderbefunden führen kann. [4]

Die voltammetrische Bestimmung von FA in OME erwies sich als einzige robust gegenüber möglichen Verunreinigungen und Additiven in OME. [6] Dabei werden in einer basischen wässrigen Lösung alle FA-freisetzenden Verbindungen zu Zerfall gebracht. Anschließend wird durch Anlegen einer Spannung FA zu Methanol reduziert. Aus dem sich einstellenden elektrischen Strom kann der FA-Gehalt ermittelt werden.

Die Robustheit der Methode ist in [4] demonstriert. Ein OME mit einem basischen Stabilisator mit bekanntem FA-Gehalt wurde mit Ameisensäure und einem Amin (AMP) versetzt und anschließend der FA-Gehalt ermittelt. Ausschließlich die voltammetrische FA-Bestimmung hat sich als geeignet erwiesen.

Eine weitere Herausforderung ist die Bestimmung von FA in der Luft für die Überwachung des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) von 0,37 mg/m³. [7] Die übliche Methode zur Überwachung ist die DNPH-Methode. [8] Eine definierte Menge Raumluft wird dabei durch Kieselgel geleitet, welches mit Dinitrophenylhydrazin beschichtet ist. Anschließend wird durch den Einsatz starker Säuren eine Reaktion zwischen FA und DNPH eingeleitet. Die Bestimmung von FA erfolgt durch die Bestimmung des Reaktionsproduktes mittels der HPLC-Technik. Die Säurebehandlung führt jedoch dazu,



*Bild 3: Formaldehydbestimmung in OME mit drei unterschiedlichen Methoden
HCOOH : Ameisensäure, AMP : 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol [6]*

dass OME, welches ebenfalls an der Kartusche adsorbiert wird, zu Formaldehyd zerfällt. OME ist nicht beständig gegenüber starken Säuren wie Salz- oder Schwefelsäure. Die DNPH-Methode würde zu falsch positiven Mehrbefunden führen, wenn die leichtflüchtigen OME1 oder OME2 ebenfalls in der Raumluft vorliegen.

Eine geeignete Methode zur AGW-Überwachung von FA in Zusammenhang mit OME stellt die voltammetrische Bestimmung von FA in der Raumluft dar. [9] Dabei wird eine bekannte Menge Raumluft durch eine basische Waschlösung geleitet. Anschließend wird in der Waschlösung voltammetrisch der FA-Gehalt bestimmt und die Arbeitsplatzkonzentration berechnet.

Dieses Beispiel zeigt, dass der Einsatz von konventionellen Messverfahren im Zusammenhang mit synthetischen Kraftstoffen kritisch überdacht werden muss.

3. Beispiel 2: Verunreinigungen in Dimethylether (DME) ISO 17196

Dimethylether (DME oder auch Methoxymethan) ist mit der chemischen Formel CH_3OCH_3 das primitivste aller Alkoxyalkane und bei Standardbedingungen gasförmig (Siedetemperatur -25°C). Der Einsatz als alternativer Kraftstoff ist bereits seit geraumer Zeit Inhalt verschiedener Forschungsprojekte. Grundsätzlich kann DME ähnlich wie LPG (liquefied petroleum gas), aufgrund einer Zündtemperatur von $\sim 240^\circ\text{C}$ und einer Cetanzahl >55 , jedoch auch in Kombination mit Dieselmotoren eingesetzt werden. Kuriöserweise unterscheidet sich die Angabe der Zündtemperatur je nach Quellenangabe enorm (häufig ist ein Wert von 350°C zu finden). DME kann aus erneuerbaren Rohstoffen (bspw. Biomasse) produziert werden und erzeugt bei der Verbrennung weder SO_x noch $\text{Ru}\beta$ [11]. Bestandteil der Forschungs- und Entwicklungsarbeit ist auch die begleitende Analytik, die zur Sicherstellung der Qualität notwendig ist.

Tabelle 3: Die Methoden zur Reinheitsbestimmung von DME und entsprechende Grenzwerte (Spezifikationsnorm ISO 16861)

Eigenschaften	Prüfverfahren	Einheit	Grenzwert	
			Min.	Max.
DME Reinheit		%(m/m)	98,5	
Methanol	ISO 17196	%(m/m)		0,05
Wasser	ISO 17197	%(m/m)		0,03
Kohlenwasserstoffe (bis C4)	ISO 17196	%(m/m)		1,00
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	ISO 17196	%(m/m)		0,10
Kohlenstoffmonoxid (CO)	ISO 17196	%(m/m)		0,01
Methylformiat	ISO 17196	%(m/m)		0,05
Ethylmethylether	ISO 17196	%(m/m)		0,20
Verdampfungsrückstand	ISO 17786	%(m/m)		0,007
Gesamtschwefel	ISO 17198	mg/kg		3,0

3.1 Analytik von Dimethylether (DME)

Die Qualitätsmerkmale hinsichtlich der Zusammensetzung von DME sind in der Spezifikationsnorm ISO 16861 festgehalten und verweisen auf die anzuwendenden Methoden (siehe Tabelle 3). Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und Quantifizierung der meisten enthaltenen Kontaminanten wird eine Analyse mittels GC-FID bzw. -TCD genannt (ISO 17196). Unter zusätzlicher Anwendung eines Methanizers können zusätzlich zu Methanol, Methylformiat, Ethylmethylether und den Kohlenwasserstoffen (C1-C4), auch Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) erfasst werden. Diese Methode enthält jedoch lediglich *provisorische Präzisionsdaten*, da die Toleranzwerte der Standardabweichungen der Wiederholbarkeit und der Reproduzierbarkeit hin zu höheren Konzentrationen extrapoliert werden mussten. Als Begründung wird angegeben, dass es nicht möglich war, in entsprechender Zeit eine ausreichende Anzahl Proben, mit unterschiedlichen Konzentrationsstufen aller Analyten, zu beschaffen. Wie an entsprechender Stelle in der Norm betont wird, diente die laborübergreifende Studie daher lediglich dazu, festzustellen, ob die eingesetzten Proben die Spezifikation erfüllen, und kann nicht als abgeschlossen im Sinne von ISO 4259 erachtet werden [12]. Die Problematik für eine Normung liegt hierbei in der reproduzierbaren Kalibrierung einer entsprechenden Messtechnik, aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Probenmatrix und eines Teils der Analyten.

Daher ist es Ziel der ASG im Zuge einer firmeninternen Methodenentwicklung eine alternative Messtechnik zur routinierten Analyse von DME einzusetzen. Die Hürden, die es hierbei zu überwinden gibt, sind vielfältig, allen voran der Umgang mit der gasförmigen und hochentzündlichen Probenmatrix. Im Folgenden wird als Herangehensweise eine Kombination aus Flüssiggasinjektion, Gaschromatographie und UV-Detektion (LGI-GC-VUV) beschrieben und die Vor- und Nachteile werden diskutiert.

Grundsätzlich stellt sich zunächst die Frage, in welcher Form die Probenaufgabe in das Messgerät erfolgen soll. In der zugrunde liegenden Norm ISO 17196, an der sich die Methodenentwicklung orientiert, werden beide möglichen Varianten beschrieben: die Injektion aus der Gasphase und die Injektion aus der Flüssigphase [11, 12]. Angesichts der Heterogenität der relevanten Analyten besteht aus analytischer Sicht die Gefahr, dass bestimmte Verbindungen bereits im Vorfeld der Injektion diskriminiert werden. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde die Entscheidung zu einem Flüssigaufgabesystem getroffen. Dieses wird grundsätzlich zur Injektion von LPG genutzt. Der Vorteil dieser Technik liegt in der Reproduzierbarkeit der Injektionsbedingungen, durch

Anlegen eines konstanten Gegendrucks (N_2) an den Probengaszylinder. Die eigentliche Injektion wird präzise durch eine Injektionsdüse gesteuert, wie sie auch in Kraftfahrzeugen zur Anwendung kommt [13].

Die gaschromatographische Trennung erfolgt über eine sogenannte PLOT-Säule (HP-PLOT-Q), zur Analyse gasförmiger bzw. leichtflüchtiger Komponenten. Der Vorteil dieses Probenmaterials ist die gute Beständigkeit gegenüber Wasser, das ebenfalls als Kontaminant in DME auftreten kann und laut Spezifikation mittels Karl-Fischer-Titration (ISO 17197) zu quantifizieren ist. Die größte Herausforderung an die Chromatographie ist es hierbei allerdings, eine ausreichende Trennung aller möglicher Analyten zu erreichen und eine Überlagerung mit der Probenmatrix (DME) zu vermeiden (siehe Bilder 4 und 5). Gleichzeitig ist es das Ziel, auch geringe Konzentrationen verlässlich zu identifizieren und quantifizieren und das nach Möglichkeit direkt und ohne Umwege. Zu diesem Zweck wird zur Detektion ein sogenannter VUV-Detektor eingesetzt, ein UV-Detektor zur Anwendung in der Gaschromatographie.

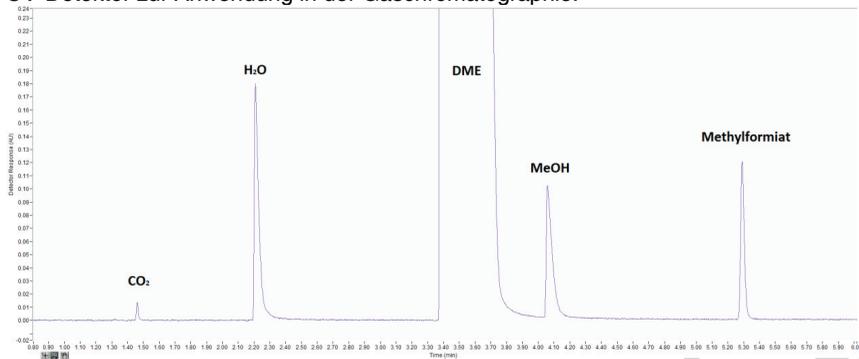


Bild 4: LGI-GC-VUV Chromatogramm ($\lambda = 125\text{--}240\text{ nm}$ bei 10 Hz Aufnahme rate) einer Testmischung von DME mit CO_2 ($\sim 0,15\%$ (m/m)), H_2O ($\sim 0,08\%$ (m/m)), Methanol und Methylformiat (jeweils $\sim 0,04\%$ (m/m))

Mittels dieses Detektionsprinzips ist es möglich, sehr charakteristische Absorptionsspektren der Analyten im Wellenlängenbereich von 125 – 240 nm (Vakuum-UV) aufzunehmen und zuzuordnen. Hierzu gehören auch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser, die direkt ohne Umwandlungsschritt oder zusätzlichen Einsatz einer weiteren Detektionsmethode identifiziert und quantifiziert werden können. Der Trägergasstrom wird hierbei gemeinsam mit einem Makeup-Gas (N_2) unter konstantem Druck durch die Messzelle geleitet. Grundsätzlich ist für den VUV-Detektor das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt, so wie bei anderen UV-Detektoren auch. Der Unterschied zu herkömmlichen UV-Detektoren liegt darin, dass der gesamte Spektralbereich von 125-240 nm mit einer definierten Frequenz betrachtet wird.

Daher wird zur Quantifizierung nicht ein λ -abhängiger Extinktionskoeffizient angewendet. Stattdessen können Responsefaktoren in Bezug zu einer Referenzsubstanz, deren Responsefaktor bei den gewählten Messbedingungen bekannt ist, berechnet werden. Ein Nachteil dieser Detektionsmethode ist die vergleichsweise geringe Sensitivität, die nur für Substanzen mit starker Absorption im angewandten Wellenlängenbereich Nachweisgrenzen im einstelligen ppm Bereich ermöglicht. Zur Entwicklung einer Analysenmethode von DME ist dies angesichts der in der Spezifikationsnorm beschriebenen Konzentrationsbereiche jedoch nicht von Relevanz.

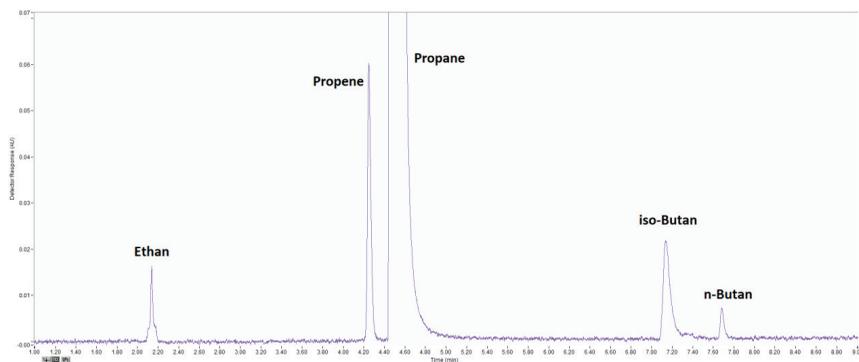


Bild 5: LGI-GC-VUV Chromatogramm ($\lambda = 125\text{-}240\text{ nm}$ bei 10 Hz Aufnahme rate) eines LPG mit der Zusammensetzung gemäß Gas-GC (DIN EN 27941) in % (m/m): Ethan: 0,59; Propen: 0,99; Propan: 96,25; iso-Butan: 1,84; n-Butan: 0,34

Literatur

- [1] L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel* **2016**, 173, 129 – 137. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.01.060.
- [2] THE EUROPEAN PARLIAMENT, *On classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006* **2008**.
- [3] European Union, *COMMISSION REGULATION (EU) 2015/830* **2015**.
- [4] I. Bogatykh, T. Osterland, H. Stein, T. Wilharm, *Energy Fuels* **2020**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04464.
- [5] *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester **2010**.
- [6] I. Bogatykh, T. Osterland, H. Stein, T. Wilharm, *Energy Fuels* **2019**. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02481.
- [7] BAUA - Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin **2018**.
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *DIN ISO 16000: Innenraumluftverunreinigungen – Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen in der Innenraumluft und in Prüfkammern – Probenahme mit einer Pumpe*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 13.040.20.
- [9] *The MAK-collection for occupational health and safety*, Wiley-VCH Verl., Weinheim, Germany **2002**.
- [10] ISO 16861:2015(E) Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of dimethyl ether (DME)
- [11] DME Handbook – edited and published by Japan DME Forum (**2007**); ISBN: 978-4-9903839-0-9 C3050
- [12] ISO 17196:2014(E) Dimethyl ether (DME) – Determination of impurities – Gas chromatographic method
- [13] Da Vinci Laboratory Solutions: Analysis of LPG by LGI-GC (Application note); www.davinci-ls.com/en/applications

Auswirkungen von alternativen Fuels auf Kraftstoff führende Komponenten

Klaus Lucka, C. Kanth Kosuru, S. Eiden

1. Einleitung

Das Prinzip des Hardware-in-the-Loop-Tests steht bei Tec4Fuels seit vielen Jahren im Fokus. Diese Methode kann bei verschiedenen Anwendungen wie Kraftstoffen, Kühlflüssigkeiten oder Schmierstoffen helfen, bei denen die Wechselwirkung mit den jeweiligen Komponenten getestet wird. Diese Prüfmethode kann als Kompatibilitätsprüfung von Komponenten mit den jeweiligen Fluiden angewendet oder umgekehrt kann die Leistung eines bestimmten Fluids in seinem jeweiligen System überprüft werden. In diesem Zusammenhang stehen alternative Kraftstoffe im Mittelpunkt vieler Projekte. Ziel hierbei ist es, einen geeigneten Ersatz für fossiles Diesel oder Benzin zu finden. Um die Drop-in-Kompatibilität der Kraftstoffe zu bestimmen, werden alle am Kraftstoffkreislauf beteiligten Materialien getestet.

Mit der Hardware-in-the-Loop-Testmethode kann die Kraftstoffverträglichkeit mit allen kraftstoffführenden Komponenten in einem Automotormotor getestet werden, ebenso das Verhalten des Kraftstoffs über den Testzeitraum. Diese Tests werden mit nur 30 Litern Kraftstoff pro Test durchgeführt und prognostizieren die langfristige Kompatibilität des Kraftstoffs unter Stressbedingungen. Die Fähigkeit, die Kompatibilität mit einer geringen Kraftstoffmenge zu testen, sowie die Vielseitigkeit bei der Anpassung verschiedener Testbedingungen, kennzeichnet diese Methode als eine einfache Methode für ein Screening. In diesem Beitrag wird die Testmethode und ihre Flexibilität bei der Anpassung verschiedener Kraftstoffsysteme für eine umfassende Prüfung der Wechselwirkungen zwischen Kraftstoff und Komponenten und der Kompatibilität erläutert.

2. Complete Common rail System (CoCoS)

Bei der Hardware-in-the-Loop-Prüfung, auch CoCoS-Prüfung genannt, werden alle kraftstoffführenden Komponenten in einen geschlossenen Kreislauf eingebunden. Der gewünschte Kraftstoff wird in diesem Kreislauf in einem Zyklus gepumpt, wobei eine Verbrennung vermieden wird und die Kraftstoffparameter in regelmäßigen Abständen überprüft werden. Durch das Vermeiden der Verbrennung kondensiert der Kraftstoff und wird zurück in den Tank geleitet und kann im gleichen Kreislauf über längere Zeiträume wiederverwendet werden [1]. Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau eines CoCoS-Systems.

Der Kraftstoff wird mit einer In-Tank-Pumpe (Versorgungspumpe) aus dem Tank durch den Filter zur Hochdruckpumpe gepumpt. Dort wird er auf den gewünschten Druck gebracht und zum Common Rail geleitet. Das Rail hält den Druck konstant und der Kraftstoff wird schließlich zum Injektor geleitet, der ihn in den Reaktor einspritzt. Der

Kraftstoff kann dann im Reaktor kondensieren und wird schließlich zurück in den Kraftstofftank geleitet. Die Einspritzdüse wird auf höhere Temperaturen erhitzt, um die realen Bedingungen in einem Motor zu simulieren. In diesem Zyklus wird auch der Kraftstoff durch Kompression und Expansion auf bis zu 280 °C erhitzt und schließlich im Kraftstofftank wieder auf Raumtemperatur gebracht [1]. Der Zyklus der Druckbeaufschlagung, Erwärmung und Abkühlung beansprucht den Kraftstoff und führt zu einer Degradation. Dies hilft, die Verträglichkeit der Kraftstoffkomponenten über längere Zeiträume abzuschätzen, und mögliche Veränderungen von Kraftstoffeigenschaften unter diesen verschärften Bedingungen, wie Kraftstoffstabilität, Säuregehalt usw., zu ermitteln.

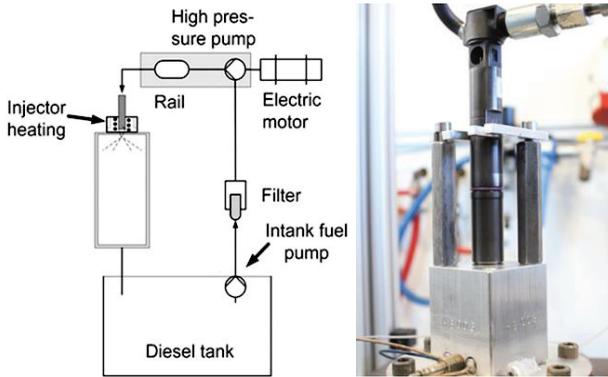


Abbildung 1: Links: P & ID des CoCoS-Systems [1, 2]; Rechts: Injektor eingebaut in einen Heizblock mit einem Thermoelement und zwei Heizelementen

CoCoS-Tests haben einen potenziellen Vorteil beim Testen alternativer Kraftstoffe im Vergleich zu Motortests, indem der Verbrennungsschritt vermieden wird [1, 2]. Weitere Vorteile der gewählten Methode sind:

1. Die Tests können mit 30 Litern Kraftstoffmenge durchgeführt werden.
2. Die Testbedingungen sind je nach Anforderung flexibel anpassbar.
3. Der Prüfzyklus kann entsprechend der Anforderung mit variablen Einspritzzeiten geändert werden.
4. Unterschiedliche Arten von Injektoren oder Kraftstoff führenden Komponenten können mit minimalem Aufwand installiert werden.
5. Die Methode kann sicher die Bildung von IDID-Bildung (Internal Diesel Injector Deposits) gewährleisten.

Injektor Ablagerungen wie EDID (External Diesel Injector Deposits) und IDID sind im Allgemeinen eine Ablagerungsbildung über einen längeren Zeitraum der Injektor-

Funktion. Mit der aktuellen Methode konnte IDID innerhalb eines kürzeren Zeitraums (100 h) erzeugt werden, siehe Abb. 2. Nach dem CoCoS-Testlauf werden der Kraftstoff und die Komponenten unter verschiedenen Aspekten analysiert, wie z. B. Injektor Ablagerungen, Änderungen der Injektormassenströme und Kraftstoffanalyse: Oxidationsstabilität, Säuregehalt, etc.



Abbildung 2: Injektornadel mit IDID bei 200 h Betrieb mit B10 dotiert mit DDSA und einer Natriumquelle, ohne Zink [1]

3. Herausforderungen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe

Motortests sind bei den alternativen Kraftstoffen immer ein kritischer Schritt, da jegliche Unverträglichkeitsprobleme zu längeren Überholungszeiten führen. Die Anforderungen an die Kraftstoffe stellen ebenfalls eine große Herausforderung dar, da die Verfügbarkeit dieser neuartigen Kraftstoffe im Forschungsstadium kritisch ist. In dieser Hinsicht helfen die CoCoS-Tests immer, einen ersten Eindruck über die Kraftstoffkompatibilität zu erhalten, der in der zweiten Phase zu Motortests führt. Die Flexibilität dieser Testmethoden, die mit nur 30 Litern Kraftstoff auskommen, und die völlige Freiheit bei der Auswahl der Komponenten und Testeinstellungen machen sie zur ersten Stufe der Analyse vor den viel strengeren Motortests.

Neue Kraftstoffe mit Dieselqualität wie OME (Oxy-Methylen-Ether) haben in Mischungen von Alkoholen unterschiedliche Auswirkungen auf Materialien sowie Komponenten. OME wird aufgrund seines hohen Energiegehalts, seiner Stabilität und seiner guten Mischbarkeit mit Dieseldieselkraftstoff als potenzieller Dieseldieselkraftstoffersatz in Betracht gezogen [4]. Es ist jedoch nicht mit dem Werkstoff FKM (Fluorelastomer) kompatibel, was bedeutet, dass die Komponenten, die FKM als Dichtungsmaterial verwenden, störanfällig sind [3, 4]. Ebenso neigen die Eigenschaften wie z. B. die Schmierfähigkeit dazu, die beweglichen Teile wie die Hochdruckpumpen zu beschädigen [4]. Die Tests bei Tec4Fuels haben den Einsatz der Euro 5 Diesel-Hochdruckpumpe sofort ausgeschlossen. Die Dosiereinheit war nicht funktionsfähig und die Pumpe konnte keinen erforderlichen Hochdruckstrom erzeugen. Der Prüfstand ist in dieser Hinsicht sehr flexibel, die Pumpe zu modifizieren und einen geeigneten Ersatz oder eine Lösung für diese Anomalie zu finden. Eine Mischung von Alkoholen in einem bestimmten Verhältnis, die einen dieselähnlichen Kraftstoff in den Eigenschaften liefert, kann jedoch eine potenzielle Lösung sein.

Dieser Kraftstoff wird sowohl als reine Probe als auch als Blend mit fossilem Diesel getestet. Diese Art von Kraftstoff hat eine vollständige Kompatibilität mit allen kraftstoffführenden Komponenten gezeigt [3]. Bei weiter forcierten Testbedingungen, wie höherer Düsentemperatur und längeren Laufzeiten, haben sich Probleme mit den Injektoren gezeigt. Die Injektoren neigen dazu, sich zu verklemmen und führen in der Folge zu einem Komplettausfall. Bei dem untersuchten EU-5-Injektor wurde beobachtet, dass das Ventil zwischen Injektorschaft und Magnetventil klemmt, wie in Abb. 3 dargestellt. Dies wiederum führt zu einem Ausfall der Magnetfunktion. Dies wird auch als typische Ausfallursache von IDID betrachtet, die im Weiteren untersucht wurde. Der Test wurde zweimal wiederholt und zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Ablagerung in beiden Fällen. Unter diesem Gesichtspunkt bietet der CoCoS-Test eine wesentlich einfachere Möglichkeit, verschiedene Additive zu testen und eine geeignete Alternative zu finden, bevor der Kraftstoff in Motortests eingesetzt wird. Der Aspekt der Ablagerungsbildung ohne den Einfluss von externen Promotoren wie Zn oder DDSA-Komponenten impliziert die Kritikalität der Kraftstoffe.



Abbildung 3: Position des Ventils im Inneren eines Injektors und vergrößerte Vorderansicht des Ventils

Im Rahmen des Projekts C³-mobility werden MTG (Methanol to gasoline) und 2-Butanol sowohl als reine als auch als Blendkomponente in Benzin getestet. Die CoCoS-Kompatibilitätstests haben gezeigt, dass die Kraftstoffe EU6 (Benzin) und reines 2-Butanol keine Kompatibilitätsprobleme mit den kraftstoffführenden Komponenten haben. Bei einer 50 % Mischung von Butanol mit Benzin wurden jedoch nach 500 Stunden Testzeit Ablagerungen an der Einspritzdüse festgestellt, siehe Abb. 4. Die Durchflussraten der Einspritzdüsen wurden jedoch vor und nach den Tests nicht beeinträchtigt. Auch der Kraftstoff selbst hat keine analytischen Anomalien gezeigt. Weitere Mischungen werden in dieser Perspektive getestet.



Abbildung 4: Bild der Einspritzdüse nach 500 h Testlauf

4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wird die Bedeutung von Hardware-in-the-Loop-Tests als einem ersten Schritt zu Motorentests aufgezeigt, die einen schlüssigen Nachweis über die Material- und Kraftstoffverträglichkeit liefern. Diese Methode kann unter verschiedenen Gesichtspunkten eingesetzt werden, wie z. B. der Wechselwirkung von Kraftstoff auf das Material (Komponenten), ebenso wie der Kompatibilität von Komponenten mit verschiedenen Kraftstoffen. Diese Prüfmethode kann auch in verschiedenen anderen Anwendungen wie Kühlsystemen eingesetzt werden, in denen die Kühlflüssigkeiten über längere Zeiträume verwendet werden: Elektrofahrzeuge, Batteriekonditionierung, Transformator-Kühlmedien, etc. Derzeit wird die Methodik auf den maritimen Bereich ausgeweitet.

Literatur

- [1] Hoffmann H. A contribution to the investigation of internal Diesel injector deposits (1. Auflage). Shaker Verlag, Aachen (2018).
- [2] Hoffmann H, Sebastian Deist, Koch W, Lucka K. Development of a Non-Engine Fuel Injector Deposit Fuel Test: Results.
- [3] C. Kosuru, S. Eiden, H. Hoffmann, K. Lucka. Compatibility Studies of Alternative Fuels on Fuel System Components and Materials.
- [4] C. Kosuru, H. Hoffmann, K. Lucka. OME: Fit-for-purpose-testing of alternative fuels on the specific topic of the evaluation of OME's drop-in compatibility, 103 (2019).

Adsorptionsspeicher für die Kraftstoffe von morgen

Georg Klepp

Abstract

Gases like hydrogen, methane and its mixtures are fuels of increasing importance. They are produced from biomass or are used as chemical storage for renewable energy. An interesting alternative to high pressure and low temperature storage is adsorption storage. Adsorbed gas tanks are of particular interest for mobile applications where the volume and mass at disposal are limited.

The storage performance of carbon-based adsorbents for methane, hydrogen, a methane-hydrogen mixture and a methane-carbon dioxide mixture is analysed based on a numerical lumped parameter model. Some considerations with regard to the shape of the tank and advantageous working conditions are presented.

1. Kraftstoffe

Im Rahmen der Energiewende sollen fossile Kraftstoffe ersetzt werden: Erwünscht sind CO₂-neutrale Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen. Beispiele dafür sind heute schon Methan aus aufbereitetem und gereinigtem Biogas oder grüner Wasserstoff, der mit Hilfe von grüner Energie aus erneuerbaren Rohstoffen hergestellt wird.

Gasförmige Kraftstoffe wie Methan und Wasserstoff sind schon lange bekannt, z.B. als CNG für den Antrieb von Kraftfahrzeugen oder Wasserstoff für Raketenantriebe. Als Kraftstoffe sind diese aber (noch) nicht allgemein weit verbreitet. Die Herausforderung liegt, vor allem für mobile Anwendungen, in der geringen volumetrischen Energiedichte von gasförmigen Kraftstoffen, im Gegensatz zu deren hoher massebezogener Energiedichte.

Wasserstoff wird aktuell energieaufwändig, in der Regel durch Reformierung aus Erdgas, gewonnen. Der übliche Weg, um grünen Wasserstoff zu erzeugen, ist durch Elektrolyse mit Strom aus Wind und Sonne. Dadurch besteht die Möglichkeit, erneuerbare elektrische Energie in chemischer Form zu speichern. Weitere mögliche Verfahren, wie die biologische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen oder thermochemische Verfahren auf Basis von Wasser oder Biomasse, werden aktuell erforscht und entwickelt. Wasserstoff als Energieträger wird aktuell, v.a. in der Politik, als Königsweg der Energiewende angesehen. Als ein erster Schritt in die Wasserstoffwirtschaft wird auch überlegt, den Wasserstoffanteil im Erdgasnetz auf bis zu 20 Vol.% zu erhöhen.

Die Reinigung und Aufbereitung von Biogas auf die geforderte Reinheit des Erdgasnetzes ist sehr aufwändig, so dass Biogas meist nur so weit gereinigt wird, um ein BHKW speisen zu können, als Methan-Kohlendioxid Gemisch.

Außer den klassischen gasförmigen Kraftstoffen, wie Methan und Wasserstoff, sind im Fall grüner Kraftstoffe auch Gasgemische Methan-Wasserstoff oder Methan-Kohlendioxid möglich.

2. Speicherung gasförmiger Kraftstoffe

Zur Speicherung wird bei gasförmigen Kraftstoffen die Dichte erhöht, um in einem gegebenen Volumen die maximale Energiemenge unterzubringen.

Eine Möglichkeit ist, durch eine Erhöhung des Druckes die Dichte zu erhöhen. Im Fahrzeugbereich sind bei Methan 200 bar üblich, bei Wasserstoff liegen die Druckniveaus bei 350 bar und 700 bar.

Bei sehr tiefen Temperaturen können die Gase verflüssigt werden, bei Methan als LNG sind das -164 °C , sowie bei Wasserstoff -254 °C .

Weitere Alternativen, die aktuell noch erforscht werden, sind die Speicherung in chemisch gebundener Form und die Speicherung durch Adsorption. Letztere wurde für spezielle Anwendungen (Erdgas-Fahrzeugtanks von Ingevity [1] als Vierergruppen-Flaschenbatterie oder Wasserstofftanks als Stromspeicher von Lavo [2]) schon bis zur Marktreife entwickelt.

3. Adsorptionsspeicherung

Bei der Adsorption lagern sich die Moleküle eines Gases (Adsorptiv) an die Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens) an. Hier wird von einer monomolekularen Schicht (Adsorbat) auf der Oberfläche ausgegangen. Ideal hierfür geeignet sind Festkörper mit einer großen inneren Oberfläche und einer hohen Porosität. Bei der Adsorption wird Adsorptionswärme frei, bei der Umkehrung des Prozesses (Desorption) muss Wärme zugeführt werden.

Auf diese Weise ist in einem bestimmten Volumen durch Adsorption im porösen Medium und Verdichtung der Gasphase insgesamt mehr Masse vorhanden als durch eine reine Verdichtung des Gases. Die selektive Adsorption von Gasgemischen wird in zahlreichen technischen Anwendungen zur Reinigung von Gasen verwendet.

Geeignete Adsorbentien zur Speicherung von Gasen sind (Nano-)Kohlenstoffe, Metallorganische Gitter (MOF) und Metallhydride. Hierbei wird versucht, durch eine entsprechende Gestaltung dieser Werkstoffe die Speicherkapazität zu erhöhen, durch eine Erhöhung der Porosität, der inneren Oberfläche und der Bindungsenergie.

Für manche der Adsorbentien wird die hohe Speicherkapazität erst bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen erreicht. Das Material sollte außerdem als Block in monolithischer Form herstellbar sein, da granular bzw. in Pulverform nur die dichteste (geschüttete) Kugelpackung (ca. 64 Vol.%) erreichbar ist. Die Möglichkeit einer wirtschaftlichen Herstellung in großtechnischem Maßstab ist ebenfalls wichtig.

Für die technische Ausführung ist jedoch nicht allein die Speicherkapazität des Adsorbens maßgeblich, sondern das gesamte Tanksystem aus Adsorbens, Behälter und ggf. Peripherie, bestimmt durch Speichervolumen, Werkstoffauswahl sowie Druck- und Temperaturniveau.

Im Folgenden werden die Vorgänge beim Beladen und Entladen von Adsorptionstanks mit Gasen und Gasgemischen betrachtet, sowie einige grundsätzliche Überlegungen zur Gestaltung von Adsorptionstanks vorgestellt. Dazu wurde ein mathematisches Modell [8] entwickelt. Die Untersuchungen erfolgten für einen 33 Liter (Inhalt) Fahrzeugtank, mit dem Durchmesser 0,23 m und der Höhe 1,2 m durchgeführt (Maße angelehnt an einen der vier Ingevity Adsorptionstanks). Als Adsorbens werden die Daten von „Norit RGM“ verwendet, die der Literatur entnommen wurden. Dabei handelt es sich um eine handelsübliche Aktivkohle, für die die Ergebnisse zahlreicher Messungen in

der Literatur verfügbar sind. Die Speicherkapazität spezieller Adsorbentien zur Gas-speicherung ist aktuell ungefähr doppelt so groß, [3,4].

4. Mathematisches Modell eines Adsorptionstanks

Im Tank wird eine homogene Verteilung der Zustandsgrößen und Konzentrationen angenommen. Differentialgleichungen der Massen- und Energiebilanz sind mit einem Euler-vorwärts Verfahren diskretisiert und werden mit angepasster Schrittweite explizit berechnet. Die Adsorptionsisotherme wird dabei mit dem Ansatz von Dubinin-Astakhov beschrieben. Die Werte für die Gasgemische werden volumetrisch gemittelt. Das Modell und dessen Validierung mit Versuchswerten [5-7] ist ausführlich in [8] beschrieben.

5. Grundlagen der Adsorptionsspeicherung – Adsorptionstanks für Methan

Die Beladung des Tanks mit Methan ist in Bild 1 dargestellt. Dazu wird von einem Druck von 0,1 MPa ausgehend ein konstanter Massenstrom von 0,31 g/s zugeführt, wobei der Druck im Tank steigt.

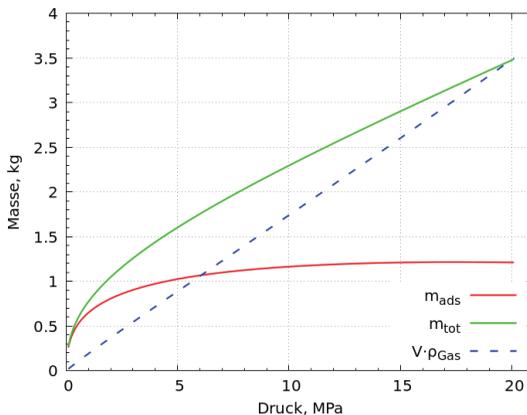


Bild 1: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Methan. Masse Methan in Abhängigkeit vom Druck im Tank. Gesamtmenge an Methan sowie Menge an adsorbiertem Methan. Zum Vergleich ist die dem Druck entsprechende Masse an verdichtetem Methangas in einem Volumen von 33 Liter angegeben. Die Differenz zur Gesamtmenge an Methan im Adsorptionstank wird als Exzessaufnahme bezeichnet und hat hier ein Maximum im Bereich von 4 MPa.

Dabei wird zunächst das Methan im Tank hauptsächlich durch die Adsorption im Adsorbens und nur zum geringeren Teil als verdichtetes Gas gespeichert. Dies ist der Bereich, der für technische Anwendungen der Adsorptionsspeicher besonders interessant ist. Bei Drücken bis 3 MPa steigt der adsorbierte Anteil stark an. Bei höheren

Drücken ist die Zunahme der adsorbierten Methanmenge gering, es wird vor allem das gasförmige Methan verdichtet. Mit weiter zunehmendem Druck erreicht man den Punkt (hier bei ca. 20 MPa), bei dem durch Verdichtung und Adsorption die gleiche Methanmenge gespeichert wird wie durch Verdichtung allein: die Dichte der adsorbierten Methanphase hat die gleiche Dichte wie die verdichtete Methangasphase. Ab hier ist der Einsatz von Adsorptionsspeichern sinnlos.

Der Einfluss der Beladungsgeschwindigkeit ist in Bild 2 dargestellt. Je schneller der Tank beladen wird, desto größer ist die freigesetzte Adsorptionswärme, die über die Tankoberfläche an die Umgebung abgegeben wird. Im vorliegenden Fall ist freie Konvektion an der Tankoberfläche angenommen worden. Bei schneller Beladung, wie sie an einer Tankstelle erwünscht ist, kommt es zu einer starken Erhitzung der Tanks auf ca. 80°C. Bei einer langsamen Beladung, z.B. eines parkenden Fahrzeugs über Nacht, ist die Wärmeentwicklung vernachlässigbar. Die langsame Beladung ist auch entscheidend, um die volle Speicherkapazität des Adsorptionstanks auszunutzen.

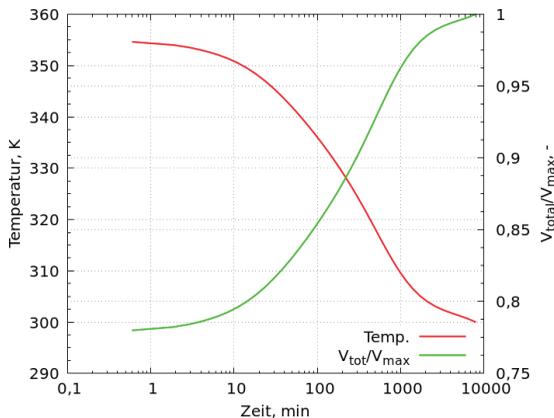


Bild 2: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Methan. Temperatur und gespeichertes Volumen am Ende der Beladung für unterschiedliche Ladezeiten. Für kurze Ladezeiten erhitzt der Tank und die volle Ladekapazität kann nicht ausgenutzt werden. Erst wenn die Ladezeiten so lang sind, dass die entstehende Adsorptionswärme an die Umgebung abgegeben werden kann, wird die Speicherkapazität des Adsorbens voll ausgenutzt.

Bei der Entladung kommt es, wenn die abgeführte Menge zu stark erhöht wird, zu einem starken Absinken der Temperatur im Tank. Dadurch kann der Massenstrom, der einem Tank entnommen wird, beschränkt sein. Dies kann für einige Anwendungen zu ungewollten Einschränkungen führen.

6. Adsorptionsspeicherung von Wasserstoff

Die Menge an gespeichertem Wasserstoff im gleichen Adsorptionstank ist in Bild 3 dargestellt. Dazu wird von einem Druck von 0,1 MPa ausgehend ein konstanter Massenstrom von 0,31 g/s zugeführt.

Bei Drücken bis 100 MPa steigt der adsorbierte Anteil stark an. Bei höheren Drücken ist die Zunahme der adsorbierten Wasserstoffmenge gering, es wird vor allem der gasförmige Wasserstoff verdichtet. Mit weiter zunehmendem Druck ergibt sich ab 160 MPa kein Vorteil durch die Adsorptionsspeicherung von Wasserstoff.

Da Wasserstoff eine geringere Bindungsenergie als Methan hat, wird auch deutlich mehr Druck benötigt, um die gleiche Masse bzw. die gleiche Energiemenge zu speichern, vgl. Bilder 1 und 3.

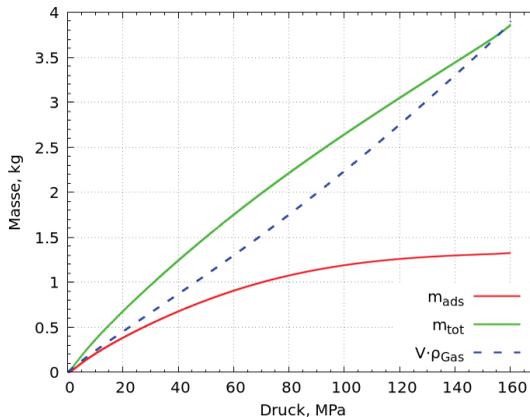


Bild 3: Beladung eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Wasserstoff. Masse Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck im Tank. Gesamtmenge an Wasserstoff sowie Menge an adsorbiertem Wasserstoff. Zum Vergleich ist die dem Druck entsprechende Masse an verdichtetem Wasserstoffgas in einem Volumen von 33 Liter angegeben. Die Differenz zur Gesamtmenge an Wasserstoff im Adsorptionstank wird als Exzessaufnahme bezeichnet, das Maximum wird hier bei ca. 70 MPa erreicht.

7. Entladung von Gasgemischen

Als Beispiel für gereinigtes aufbereitetes Biogas wird eine Mischung aus 80 mol% Methan und 20 mol% Kohlendioxid untersucht. Der Verlauf der Methankonzentration über den gesamten Zeitraum der Entladung ist in Bild 4 dargestellt. Die Methankonzentration sinkt hierbei von 86 mol% auf 78 mol%.

Als Beispiel für angereichertes Erdgas wird eine Mischung aus 80 mol% Methan und 20 mol% Wasserstoff untersucht. Der Verlauf der Methankonzentration über den gesamten Zeitraum der Entladung ist ebenfalls in Bild 4 dargestellt. Die Zusammensetzung des abgezogenen Gases ändert sich stark über den Entladezeitraum: Zunächst ist der Wasserstoffanteil hoch und sinkt anschließend stark ab. Die Methankonzentration steigt dabei von 32 mol% auf 97 mol%. Damit verbunden sind auch entsprechende Änderungen des Energieinhalts sowie der Stoffeigenschaften des Gasgemischs.

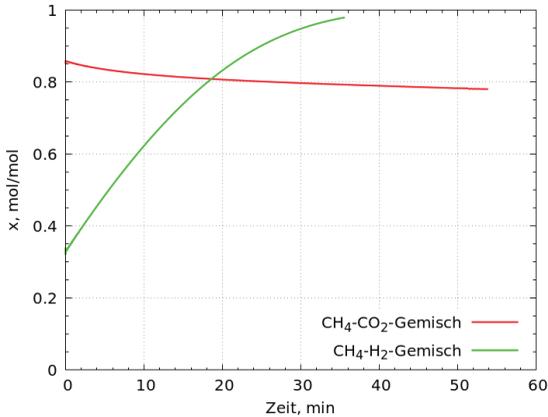


Bild 4: Entladen eines 33 Liter Adsorptionstanks mit Gasgemischen:
 (a) 80 mol% Methan und 20 mol% Kohlendioxid bei 3,6 MPa,
 (b) 80 mol% Methan und 20 mol% Wasserstoff bei 3,6 MPa.
 Dargestellt ist der jeweilige Anteil des Methans in der Gasphase über der Zeit.

Die Speicherung von angereichertem Erdgas in Adsorptionstanks ist eine Herausforderung. Für Biogas ergeben sich sinnvolle Einsatzmöglichkeiten. Durch eine entsprechende Selektivität der verwendeten Adsorbentien ließe sich der Methananteil im abgeführten Gas erhöhen. Die verbleibenden Reststoffe im Adsorbens müssten dann durch Regeneration entfernt werden.

8. Gestaltung des Tanks

Am Beispiel eines Tanks mit 33 Litern Inhalt sollen unterschiedliche Varianten zur Gestaltung des Tanks dargestellt werden. Dabei werden Druckgastanks und Adsorptionstanks (Tank mit Adsorbent Aktivkohle) miteinander verglichen.

Zunächst einige grundsätzliche Überlegungen zur geometrischen Gestaltung. Hier werden unterschiedliche Behälterformen mit gleichen Volumina verglichen: Kugel sowie Zylinder mit halbkugelförmigen Böden und variablem Länge-Durchmesser-Verhältnis L/D (L/D = 1 entspricht dabei der Kugel).

Der geringste Materialeinsatz zur Gewährleistung der Festigkeit ergibt sich für kugelförmige Tanks. Je geringer der Durchmesser der zylinderförmigen Tanks (mit halbkugelförmigen Böden), desto geringer wird die benötigte Wanddicke (aus Festigkeitsgründen) und desto größer wird die Länge (gleiches Volumen). Die Masse eines Tanks gleichen Inhalts, aber unterschiedlicher Länge ist in Bild 5 dargestellt. Dabei ist aus der Belastung durch den Überdruck und der maximalen Spannung des Behälterwerkstoffs die benötigte Wanddicke und daraus das benötigte Werkstoffvolumen für den Behälter abgeleitet worden. Der Materialbedarf für einen langgestreckten Zylinder ist ungefähr um ein Viertel größer als für eine Kugel. Mit zunehmender Länge reduziert sich durch den geringeren Durchmesser auch die benötigte Wanddicke. Bei niedrigen Nennrücken und Werkstoffen höherer Festigkeit verschiebt sich diese Kurve wegen der geringeren Wanddicken zu geringerem Materialbedarf für den Behälter hin.

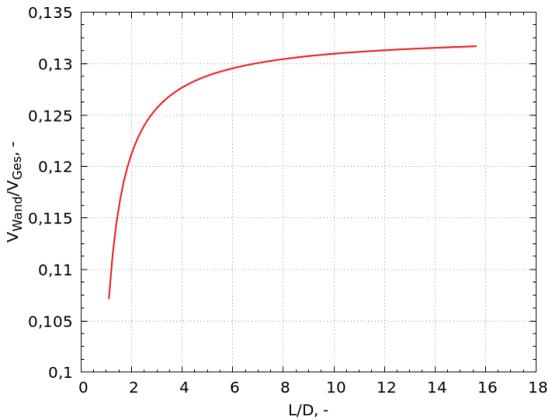


Bild 5: Anteil der Behälterwand an dem Gesamtvolumen eines Druckbehälters (30 bar) für unterschiedliche Formen (Verhältnis von Behälterlänge L zu Behälterdurchmesser D). Zylinderförmige Behälter mit halbkugelförmigen Böden und gleichem Inhalt (Volumen).

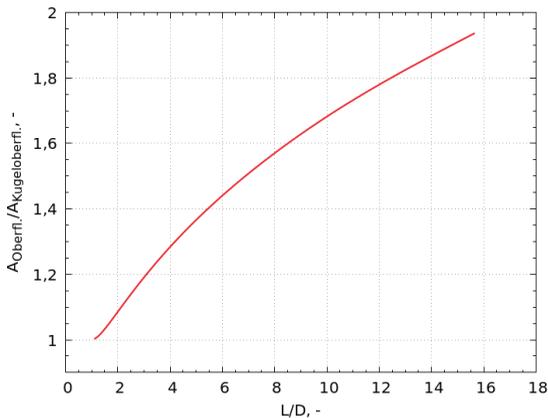


Bild 6: Oberfläche eines Behälters (bezogen auf die Kugeloberfläche) für unterschiedliche Formen (Verhältnis von Behälterlänge L zu Behälterdurchmesser D). Zylinderförmige Behälter mit halbkugelförmigen Böden und gleichem Inhalt (Volumen).

Über die Oberfläche der Tanks findet der Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Um die Adsorptionswärme abzuführen ist somit eine große Oberfläche günstig. Diese ist proportional zur abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemenge an die bzw. von der Umgebung. Die Oberfläche von zylinderförmigen Tanks mit halbkugelförmigem Boden (mit gleichem Volumen) für unterschiedliche Längen ist in Bild 6 dargestellt. Mit

zunehmender Länge vergrößert sich die Fläche (ungefähr proportional). Eine deutliche Erhöhung der transportierten Wärmemenge kann nur durch erzwungene Konvektion (aktive Kühlung) erreicht werden.

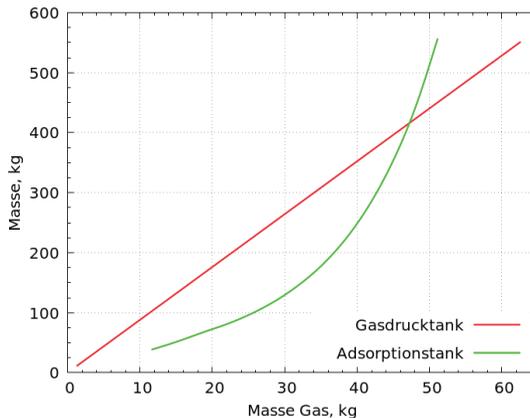


Bild 7: Gesamtmasse Adsorptionstank und Gesamtmasse Drucktank in Abhängigkeit von der gespeicherten Masse an Methan. Im Bereich sehr geringer Drücke wird, durch die geringe Masse an gespeichertem Gas, die Masse des Adsorbens maßgeblich. Im Bereich sehr hoher Drücke gibt es keinen Vorteil mehr durch Adsorptionsspeicher. Speichervolumen 33 Liter. Behälter aus Stahl. Adsorbens MU nano-carbon. (Durch die Verwendung von handelsüblichen Aktivkohlen zur Speicherung verschiebt sich die Kurve nach links, es ergibt sich kein Gewichtsvorteil.)

Der Vergleich von Drucktanks und Adsorptionstanks zur Speicherung von Methan mit 33 Liter Speichervolumen ergibt sich aus Bild 7. Hier sind in Abhängigkeit der gespeicherten Masse an Methan die Gesamtmasse eines beladenen Drucktanks und die Gesamtmasse eines beladenen Adsorptionstanks aus Stahl aufgezeigt (Adsorbens Nano-Kohlenstoff): Für den Fall von Hochleistungsadsorbentien liegt im technisch interessanten Bereich das Gewicht des Adsorptionstanks um ein Vielfaches unter dem Gewicht des Drucktanks, vgl. [3]. Das Volumen der beiden Tanks ist zunächst ähnlich und ergibt sich aus den unterschiedlichen Wanddicken durch die Druckbelastung. Bei sehr hohen Drücken allerdings ist der Drucktank wieder von Vorteil, da im Adsorptionstank das durch das Adsorbens eingenommene Volumen nicht für die Verdichtung genutzt werden kann.

Für andere Adsorbentien, Behälterwerkstoffe, Speichervolumen und Gase verschieben sich diese Kurven deutlich, die qualitativen Zusammenhänge bleiben aber erhalten.



9. Ausblick

Die hier vorgestellten Arbeiten werden fortgesetzt und weitere Varianten der Adsorptionsspeicherung werden berechnet und miteinander verglichen. Zur Verbesserung der Modellierung werden weitere Untersuchungen bezüglich der Adsorption (Ansatz für Gasgemische und Adsorptionsisothermen) durchgeführt. Durch Messungen an Proben sowie Messungen an Tanks können die Modelle weiter validiert werden.

10. Zusammenfassung

Die Speicherung von gasförmigen Kraftstoffen in Adsorptionstanks ist eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Verfahren mit sehr hohen Drücken oder sehr tiefen Temperaturen. Die optimalen Betriebsparameter werden nicht nur durch die Speicherfähigkeit des Adsorbens, sondern auch durch dessen Packungsdichte, das Druck- und Temperaturniveau sowie den Werkstoff und die Form des Drucktanks bestimmt. Die Speicherung von Gasgemischen führt einerseits zu Herausforderungen bezüglich einer gleichmäßigen Zusammensetzung bei der Entladung, es bieten sich aber auch Möglichkeiten im Hinblick auf eine Reinigung von Reststoffen. Durch die Verwendung mathematischer Modelle lässt sich das Verhalten von Adsorptionsspeichern vorhersagen.

Literatur

- [1] ingevity <https://www.ingevity.com/markets/adsorbed-natural-gas/> (Abgerufen 28.04.2021)
- [2] lavo : <https://lavo.com.au/lavo-hydrogen-battery/> (Abgerufen 28.04.2021)
- [3] Pfeifer P. et al: Advanced Natural Gas Fuel Tank Project, CEC-500-2016-038, University of Missouri 2016
- [4] Mohan M., Sharma V.K., Kumar E.A., Gayathri V.: Hydrogen storage in carbon materials – A review. Energy Storage, vol.1.2, Wiley 2019
- [5] Goetz V., Pupier O., Guillot A.: Carbon dioxide - methane mixture adsorption in activated carbon, Adsorption, Vol.12, pp. 52-63, 2006
- [6] Sdanghi G., Schaefer S., Maranzana G., Celzard A., Fierro V.: Application of the modified Dubinin-Astakhov equation for a better understanding of high-pressure hydrogen adsorption on activated carbons. International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, 2019
- [7] Rogers K.A.: Adsorption on activated carbon of hydrogen methane and carbon dioxide – gases and their mixtures at 212 K to 301 K and up to thirty-five atmospheres. Thesis. Georgia Institute of Technology, 1973
- [8] Klepp, G.: Adsorbed Renewable Energy Gas Storage, Proceedings 14th International Renewable Energy Storage Conference 2020 (IRES2020)



Hochoktaniger paraffinischer Ottokraftstoff innerhalb EN228 E5

Hanno Krämer, Jozef Borovsky, Ales Bulc

Abstract

A gasoline fuel consisting of 80 % renewable components based on a microbiological pathway was created, allowing in principle the corresponding CO₂ savings. European standard EN228 is met with this fuel, even within the E5 limits (max. oxygen content of 2,7 %). So, this fuel could be used by all cars without any discussion of compatibility or approval. The fuel consists mainly of several derivatives of isobutene, i.e., isobutane, isooctane, isododecane and MTBE. As this fuel contains neither aromatics nor olefins, high oxidation stability combined with very low soot emissions are to be expected in automotive application. Additionally, a very high octane rating of about 108 RON will give freedom to realize considerable efficiency gains. Actual and future vehicles could profit from the excellent properties of this kind of gasoline fuel. Further improvements seem to be possible. Engine testing should be done in future to validate the high expectations regarding the performance of this fuel type.

1. Einleitung

Um abfallstämmigen und erneuerbaren Kraftstoffen den Weg zu ebnen, ist es nötig, sowohl für Diesel- als auch besonders für Ottokraftstoffe hochwertige Komponenten zu finden. Nur im Idealfall resultieren hieraus Kraftstoffe innerhalb der bestehenden Normen, die in wichtigen Eigenschaften die heutigen Qualitäten übertreffen. Beim Diesel ist dies mit XtL Kraftstoff nach EN15940 relativ gut gelungen, jedoch konnte die EN590 nicht erreicht werden. Beim Ottokraftstoff ist der Wunsch nach hoher Oktanzahl (z.B. ROZ 102), rußfreier Verbrennung, hoher Energiedichte, vollständiger Bestandskompatibilität, Langzeitstabilität und Erfüllung der EN228 zwar in Worten schnell formuliert, in Form einer chemischen Zusammensetzung aber nicht mühelos darstellbar. Dies soll im Folgenden an einem konkreten Beispiel näher betrachtet werden.

Die Grundidee ist es, möglichst wenige nachhaltig herstellbare Basischemikalien zu verwenden, um daraus hochwertige Kraftstoffkomponenten zu synthetisieren. Hierfür bieten sich zunächst Wasserstoff und Methanol / Ethanol als Grundstoffe an. Sie sind über erneuerbare Pfade gut herstellbar [1]. Allerdings sind der direkten Verwendung von Methanol (max. 3 %) und Ethanol (max. 5 %) auch enge Grenzen in der Norm gesetzt, wenn die Forderung nach vollständiger Bestandsverträglichkeit erfüllt bleiben soll. Somit wird weiterhin mindestens eine C₂...C₄ – Kohlenwasserstoffbasis benötigt, aus deren Vielfachen bzw. Kombinationen mit Methanol / Ethanol sich die Anforderungen der EN228 an den Siedeverlauf und die weiteren oben genannten Eigenschaften erfüllen lassen. Die Herstellung von Aromaten und Olefinen aus den Basischemikalien würde sich zwar hinsichtlich Oktanzahl und Dichte anbieten, steht aber im Widerspruch zu den Forderungen nach möglichst rußarmer Verbrennung bzw. Langzeitstabilität. Deshalb soll hierauf verzichtet werden. Ebenso wird auf die Verwendung gradkettiger

Paraffine verzichtet, da diese ebenfalls dem Wunsch nach einer hohen Oktanzahl entgegenstehen. Es verbleiben somit als gängige Zwischen- bzw. Zielkomponenten:

- Methanol / Ethanol
- MTBE / ETBE
- C4..C12 iso-Paraffine
- C5..C12 cyclo-Paraffine

Ergänzend zu Wasserstoff und Methanol wurde in dieser Untersuchung als Kohlenwasserstoff-Basischemikalie iso-Buten gewählt. Hierfür sprechen zwei Gründe:

1.) Gemeinsam mit Clariant hat Global Bioenergies (GBE) 2018/2019 einen Prozess vorgestellt, in dem Mikroorganismen aus Weizenstroh iso-Buten liefern [2,3]. Somit besteht grundsätzlich die Möglichkeit eines weitgehend CO₂-neutralen Herstellpfades. Auch über die direkte Katalyse von Ethanol zu iso-Buten wird in der Literatur berichtet [4], so dass verschiedene erneuerbare Pfade denkbar sind.

2.) In Kooperation mit Audi und Fraunhofer CBP hat GBE in seiner Pilotanlage in Leuna biobasiertes iso-Buten sowie die Derivate iso-Butan, iso-Oktan, iso-Dodekan und ETBE hergestellt, und damit im Pilotmaßstab gezeigt, dass die o.g. Komponenten prinzipiell aus iso-Buten darstellbar sind.

Diese biobasierten Komponenten wurden in den ersten hier beschriebenen Mischversuchen auch verwendet. Der Pfad über iso-Buten und erneuerbares Methanol zu MTBE wurde nicht experimentell ausgeführt, da hierfür einerseits die vorhandene Menge an biobasiertem iso-Buten nicht ausreichte und dieser Prozess andererseits analog zur Herstellung von ETBE verläuft – sowie Stand der Technik ist. Die Reaktionspfade sind in Bild 1 grob skizziert.

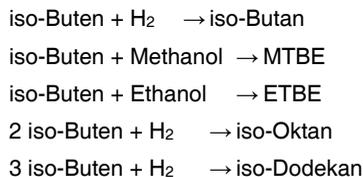


Bild 1: Reaktionspfade der iso-Buten-Derivate

Damit stehen auf Basis eines einzigen Vorproduktes mehrere hochoktanige, über den Siedebereich von Ottokraftstoff verteilte Paraffin- und Etherkomponenten zur Verfügung. Es besteht das Potential, sehr hohe Anteile dieser erneuerbaren Komponenten in einem EN228-konformen Kraftstoff zu realisieren, wobei die Möglichkeiten und Grenzen dieser Vorgehensweise in Kooperation mit der ASG Analytik-Service AG experimentell ermittelt wurden.

2. Versuchsergebnisse

Ein erster einfacher Mischversuch mit ca. 15 % ETBE, 45 % iso-Oktan und 40 % iso-Dodekan lieferte erste Hinweise, wo im Vergleich zur EN228 eine solche Mischung

herauskommt. Der Siedebeginn von ca. 80 °C liegt weit oberhalb der marktüblichen Werte, keine der Vorgaben der EN228 im Siedeverlauf wird erreicht (Bild 2, Mischung 1). Der Dampfdruck von 20 kPa liegt ebenfalls weit unterhalb der Norm, lediglich die Dichte von 724 kg/m³ liegt oberhalb der vorgeschriebenen 720 kg/m³, lässt aber nur wenig Spielraum nach unten.

Zugabe von ca. 14 % iso-Butan zu dieser Mischung bringt den Siedeverlauf insbesondere im vordersten Bereich näher an die Vorgaben heran. Doch auch hier wird die EN228 in keinem Punkt erreicht (Bild 2, Mischung 2), obwohl sich der Dampfdruck auf über 100 kPa erhöht und damit weit über das Ziel hinausschießt. Gleichzeitig fällt die Dichte auf ca. 700 kg/m³ ab und damit aus der EN228 heraus.

Als Abhilfemaßnahme Richtung Siedeverlauf wurde auf die weitere Verwendung von ETBE deshalb verzichtet und das niedriger siedende MTBE verwendet, zunächst ohne die anderen Komponenten wesentlich zu verändern. Die resultierende Mischung mit ca. 15 % iso-Butan, 15 % MTBE, 40 % iso-Oktan und 30 % iso-Dodekan kommt dem Siedeverlauf beim EVAP@70°C-Wert nun ein Stück näher (Bild 2, Mischung 3), ohne sich aber bei Dichte (wiederum ca. 700 kg/m³) und Dampfdruck (wiederum ca. 100 kPa) den dortigen Zielwerten zu nähern. Auch beim EVAP@150 °C-Wert befinden sich die Mischungen aufgrund der rund 30 % iso-Dodekan noch außerhalb der EN228.

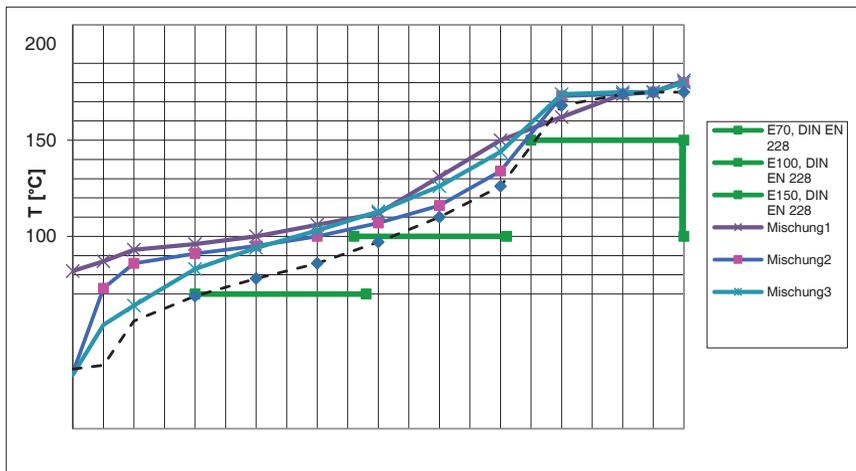


Bild 2: Siedeverläufe der Mischungen 1..4 im Vergleich zur EN228

Erst mit einer deutlichen Änderung der Grundzusammensetzung mit abgesenktem iso-Butan-Anteil von ca. 6 %, MTBE Richtung 25 % und immer noch 30 % iso-Dodekan lässt sich die Siedelinie in die Norm bringen (Bild 2, Mischung 4). Allerdings wird die Norm so knapp erfüllt, dass bereits bei einer Wiederholungsmessung der Siedelinie die Gefahr besteht, bei EVAP@70 °C und EVAP@150 °C außerhalb der Grenzen zu geraten. Die Dichte bewegt sich mit 717 kg/m³ in die richtige Richtung, der Dampfdruck liegt mit 66 kPa ideal in der Nähe des Überganges vom Sommer- zum Winterkraftstoff. Dafür liegt der MTBE-Wert und damit auch der Sauerstoffgehalt weit außerhalb der angestrebten E5-Qualität und auch außerhalb der E10-Definition (max. 22 % Ether, max. 3,7 % Sauerstoff).

Um hier weiter in Richtung der angestrebten Ziele zu kommen, erschien es somit notwendig, auf Komponenten zurückzugreifen, die nicht der iso-Buten-Derivatefamilie angehören und die die Defizite aller bisherigen Mischungen im unteren Siedebereich kompensieren können, auch wenn es aktuell für diese Komponenten ggf. noch keinen konkreten Vorschlag für einen erneuerbaren Herstellpfad gibt. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften erscheinen iso-Pentan und Cyclopentan bei gleichzeitig akzeptablen bis hervorragenden Oktanzahlen hierfür sehr geeignet. Die Eckdaten der bis hierher und in den nachfolgenden Versuchen verwendeten Komponenten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Komponenten, s. z.B. [5]

Kurzname	chem. Bezeichnung	Dichte	Siedepunkt	ROZ	MOZ
		kg / m ³	ca. °C		
iso-Butan	2-Methyl-Propan	(Gas)	-12	> 100	98
iso-Pentan	2-Methyl-Butan	619	28	92	90
cyclo-Pentan	Cyclopentan	740	49	101	85
MTBE	Methyl-Tertiär-Butyl-Ether	740	53	114	> 100
ETBE	Ethyl-Tertiär-Butyl-Ether	736	73	116	> 100
iso-Oktan	2,2,4-Tri-Methyl-Pentan	692	99	100	100
iso-Dodekan	2,2,4,6,6-Penta-Methyl-Heptan	745	178	100	

Im Vergleich der Daten zeigt sich, dass iso-Pentan besonders stark im Bereich des Siedebeginns und damit indirekt auch günstig auf den Dampfdruck wirken wird, allerdings verbunden mit einem erheblichen Defizit bei der Dichte. Mischung 5 trifft folgerichtig erstmalig sicher den Siedeverlauf der EN228 (Bild 3, Mischung 5).

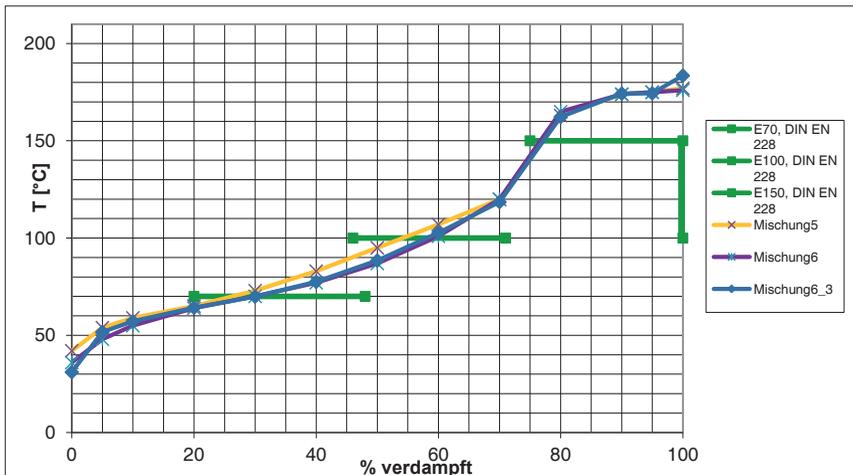


Bild 3: Siedeverläufe der Mischungen 5 und 6



Die Dichte befindet sich jedoch wiederum außerhalb der Norm, der Dampfdruck liegt mit 44 kPa ebenfalls knapp unterhalb der Vorgabe für Sommerkraftstoff. Die E10-Definition hinsichtlich des maximalen Sauerstoffgehaltes wird erfüllt. Es wird aber zunehmend klar, dass die leichtflüchtigen iso-Paraffine mit ihrer geringen Dichte die gestellte Aufgabe alleine nicht lösen können.

Als Schlussfolgerung aus den bisherigen Ergebnissen wurde deshalb mit Cyclopentan eine Komponente gewählt, die früh siedet, eine Dichte deutlich oberhalb 720 kg/m³ hat, keinen Sauerstoff enthält und trotzdem eine sehr hohe Oktanzahl mitbringt (Tabelle 1). Mit 5 % iso-Butan, 20 % Cyclopentan, 15 % MTBE, 35 % iso-Oktan und 25 % iso-Dodekan werden die Siedevorgaben der EN228 sicher erfüllt (Bild 3, Mischung 6), während gleichzeitig alle anderen Parameter die Anforderungen ebenfalls treffen (Tabelle 2). Weitere Chargen von Mischung 6 zeigten eine sehr hohe Stabilität im Siedeverlauf, s. beispielhaft Bild 3, Mischung 6_3. Im Fall der Oktanzahl wurden die Anforderungen sogar deutlich übererfüllt (Tabelle 2), da ursprünglich lediglich eine ROZ von 102 angestrebt war.

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eckdaten der Kraftstoffe

Nr.	iso-Butan	iso-Pentan	cyclo-Pentan	MTBE	ETBE	iso-Oktan	iso-Dodekan	Siedeverlauf	Dichte	Dampfdruck	ROZ	MOZ	Sauerstoff
	%	%	%	%	%	%	%		kg/m ³	kPa			%
1					15	45	40		724	20			
2	14				14	40	32		700	100			
3	15			15		40	30		705	100			
4	6			25		39	30	knapp	717	66			
5		15		20		40	25		710	44			
6	5		20	15		35	25		724	62	108	94	2,4

3. Bewertung

Nachdem Mischung 6 hinsichtlich der Normparameter der EN228 alle Kriterien erfüllt, ist es sinnvoll zu bewerten, wie es sich hinsichtlich der anfangs aufgestellten Anforderungen hinsichtlich Bestandskompatibilität, Lagerstabilität, thermo-dynamischem Potential und Rußneigung bei diesem Kraftstoff verhält.

Mit einem Sauerstoffgehalt von max. 2,7 % und ohne jegliche Verwendung von Ethanol bzw. Methanol gibt es keinerlei Einschränkung der Verwendung dieses Kraftstoffes sowohl in aktuellen als auch in älteren Fahrzeugen. Ergänzend lässt der völlige Verzicht auf Olefine eine im Vergleich zu Tankstellenqualität sehr viel höhere Lagerstabilität erwarten. Als Erfahrungswert mit Erstbefüllkraftstoff aus der Fahrzeugproduktion, der in der Regel ebenfalls olefin- und alkoholfrei ausgeliefert wird, kann von einem Wert der Oxidationsstabilität >1000 h gemäß DIN EN ISO 7536 ausgegangen werden.

Hinsichtlich thermodynamischem Potential spricht die extrem hohe Oktanzahl für sich. In einem ersten Stichversuch am Motorprüfstand mit einem Vierzylinder 2.0 TFSI Motor konnten in der Voll-Last 1..3 % Wirkungsgradsteigerung allein durch die klopfreie Verbrennung und die dadurch mögliche optimale Wahl des Zündzeitpunktes dargestellt werden, ohne dass hierfür die Verdichtung angehoben wurde [6].



In Richtung Rußneigung und folglich Partikelemissionen lohnt es sich, auf drei Kennzahlen besonderes Augenmerk zu legen:

Einerseits ist zu vermeiden, dass bei der motorischen Gemischbildung unverdampfter Kraftstoff zu Wandbenetzung insbesondere im Bereich von Zylinderwand und Kolben führt. Hier sind das Siedende des Kraftstoffes und der ungewaschene Abdampfrückstand als Folge von Detergentadditivierung gute Indikatoren, ob über diesen Mechanismus PN-Emissionen begünstigt werden. Erfahrungsgemäß spielt dieser Mechanismus bei unadditivierten Kraftstoffen mit einem Siedende unterhalb 190 °C keine wesentliche Rolle. Ein gutes Beispiel hierfür ist z.B. EU6-Zertifizierungskraftstoff, der in PN-Vergleichen regelmäßig gut bis sehr gut im Vergleich zu anderen Kraftstoffqualitäten abschneidet. Mischung 6 ist ebenfalls unadditiviert und reiht sich mit ihrem Siedende <190 °C hier nahtlos ein.

Andererseits führen im Kraftstoff vorhandene Rußvorläufersubstanzen zu einer erhöhten Neigung strukturell begünstigter PN-Bildung. Diese lässt sich sowohl experimentell an einem Brenner als auch kalkulatorisch, anhand der im Kraftstoff vorhandenen Einzelkomponenten und ihrer Anteile im Kraftstoff, sehr gut mit dem Yield Sooting Index (YSI) charakterisieren [7,8]. YSI Daten von Kraftstoffen korrelieren ihrerseits sehr gut mit motorischen PN-Emissionsmessungen [9]. Nahezu rußfrei brennende Kraftstoffe kommen hierbei auf gemessene YSI-Werte <50, sehr gute Tankstellenware und EU6-Zertifizierungskraftstoff liegt im Bereich 80..90 YSI. Mischung 6 kommt kalkulatorisch auf einen YSI von 67, was ausgesprochen niedrige PN-Emissionen erwarten lässt.

4. Weiterführende Betrachtungen zur Kraftstoffzusammensetzung

Eine Absenkung des Anteils an Cyclopentan erscheint durchaus denkbar, wenn man innerhalb der iso-Oktan-Familie den Anteil von 2,2,4-Tri-Methyl-Pentan zugunsten der anderen Isomere verschiebt, da diese allesamt höhere Dichten und auch höhere Oktanzahlen aufweisen (Tabelle 3). Die Auswirkungen im frühen Siedebereich (EVAP@70 °C) müssten allerdings ermittelt werden, da hier am ehesten damit zu rechnen ist, dass man wieder an die Grenzen der EN228 kommt. Versuche hierzu waren bisher nicht möglich, da diese Komponenten nicht zu akzeptablen Preisen im Handel erhältlich sind.

Tabelle 3: Stoffdaten der iso-Oktan-Familie und von Ethanol

chem. Bezeichnung	Dichte	Siedepunkt	ROZ	MOZ
	kg / m ³	ca. °C		
2,2,4-Tri-Methyl-Pentan	692	99	100	100
2,2,3-Tri-Methyl-Pentan	715	110	110	100
2,3,4-Tri-Methyl-Pentan	718	114	103	96
2,3,3-Tri-Methyl-Pentan	725	115	106	99
Ethanol	790	78	109	90

Weiterhin ist es durchaus denkbar, anstelle von MTBE Ethanol im Bereich von bis zu 10 % Zumischung zu verwenden. Mit Ethanol ließe sich sicherlich der Verdampfungswert bei 70 °C positiv beeinflussen, bei gleichzeitigem Erhalt einer akzeptabel hohen Dichte. Hierauf wurde in dieser Untersuchung verzichtet, da es u.a. Ziel war, den Kraftstoff aus möglichst vielen Derivaten von iso-Buten aufzubauen, und insbesondere mit Blick auf vollständige Verträglichkeit des Kraftstoffes auch mit dem älteren Fahrzeugbestand die E5-Tabelle der EN228 erfüllt werden sollte.

5. Zusammenfassung

Ein zu 80 % erneuerbarer Kraftstoff auf Basis von mikrobiologisch erzeugtem iso-Buten mit entsprechendem Einsparpotential bei den CO₂-Emissionen ist möglich. Der Kraftstoff besteht hauptsächlich aus verschiedenen Derivaten des iso-Butens, d.h. aus iso-Butan, iso-Oktan, iso-Dodekan und MTBE. Ergänzend kommt Cyclopentan zum Einsatz. Der Kraftstoff enthält weder Aromaten noch Olefine und erreicht trotzdem eine Oktanzahl von 108 ROZ. Die EN228 wird im Siedeverlauf sicher getroffen. Der Kraftstoff erfüllt auch insgesamt die E5-Tabelle der EN228 und kann damit ohne weitere Freigabediskussionen oder Erstellung von Verträglichkeitslisten ebenso in allen Bestandsfahrzeugen zu Einsatz kommen, wie auch in zukünftigen Hybridmodellen mit hoher Lagerstabilität punkten. Das zu erwartende sehr niedrige Niveau der Partikelemissionen kann sofort helfen, Verbesserungen der städtischen Luftqualität zu bewirken. Zukünftige Motoren sind von den Partikelemissionen her aufgrund ihres Otto-Partikelfilters zwar grundsätzlich besser als ältere Fahrzeuge, könnten aber zusätzlich zur Erfüllung immer strenger werdender Emissionsvorgaben die sehr hohe Oktanzahl dieses Kraftstofftyps in Verbrauchseinsparungen umsetzen.

6. Ausblick

Weitere Optimierungen des Kraftstoffes sind denkbar, entweder durch Verwendung der anderen Mitglieder der iso-Oktan-Familie oder auch dadurch, einen erneuerbaren Herstellpfad für Cyclopentan zu entwickeln. Hierdurch wäre dann eine nahezu 100 % CO₂-Neutralität möglich. Dies könnte eine interessante Aufgabe der Kraftstoff-Forschung sein.

Die nächsten Schritte bei Audi werden jedoch weniger in Richtung einer Optimierung der gefundenen sehr guten Kraftstoffzusammensetzung führen, sondern eher dahin, diesen Kraftstoff nun in motorischen Versuchen hinsichtlich seiner erwarteten hervorragenden Tauglichkeit zu verifizieren.

Literatur

- [1] Carlos Ricardo Soccol, Satinder Kaur Brar, Craig Faulds, Luiz Pereira Ramos, *Green Fuels Technology*, ISBN 978-3-319-30205-8, Springer 2016



- [2] Bernard Chaud, OPTISOCHEM, *Report on Delivery of First 2G Isobutene Samples*, www.optisochem.eu, 2018
- [3] Bernard Chaud, OPTISOCHEM, *First report on the Delivery of Several Tons of 2G Isobutene, According to Program, with Full Characterization*, www.optisochem.eu, 2019
- [4] Changjun Liu, Junming Sun, Colin Smith, Yong Wang, *A study of $Zn_xZr_yO_z$ mixed oxides for direct conversion of ethanol to isobutene*, Applied Catalysis A: General 467, S. 91-97, 2013
- [5] J.M. Derfer et al., ASTM Project 45 ASTM Special Technical Publication No. 225, *Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons*, 1958
- [6] D. Koch, *Auswertung Untersuchungen refuels / EA888 R4*, interne Präsentation Audi, 2020
- [7] Dhruvajyoti D. Das, Peter St. John, Charles S. McEnally, Seonah Kim, Lisa D. Pfefferle *Measuring and Predicting Sooting Tendencies of Oxygenates, Alkanes, Alkenes, Cycloalkanes, and Aromatics on a Unified Scale*, Combustion and Flame, 2017
- [8] Matthew J. Montgomery, Dhruvajyoti D. Das, Charles S. McEnally, Seonah Kim, Lisa D. Pfefferle, *Analyzing the Robustness of the Yield Sooting Index as a Measure of Sooting Tendency*, The Combustion Institute, 2018
- [9] A.C. Kulzer, H.P. Deeg, J. Villforth, D. Schwarzenthal et al., *Sustainable Mobility Using Fuels with Pathways to Low Emissions*, SAE Technical Paper 2020-01-0345, 2020

Danksagung

Die Autoren danken allen, die das Zustandekommen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Dies sind u.a. die Kollegen von Fraunhofer GBP, denen wir verdanken, dass wir tatsächlich aus dem biobasierten Primärprodukt iso-Buten einige Liter der hieraus synthetisierten Komponenten iso-Oktan, iso-Dodekan und ETBE erhalten konnten.

Weiterhin gilt unser besonderer Dank Dr. Thomas Wilharm (Analytik-Service AG) der die durchgeführten Mischversuche incl. Analytik unkompliziert und hilfsbereit in seinem Hause ermöglicht hat.

Nicht zuletzt danken wir den Kollegen Dr. Silke Blümel und Arne Siemens (beide Audi AG) die die unseren Mischversuchen vorausgegangene Kooperation mit GBE über Jahre hinweg verlässlich betreut und damit unsere Versuche überhaupt erst ermöglicht haben. Sowie Daniel Koch (Audi AG), der mit einer fossilen Nachbildung unseres Kraftstoffes erste sehr vielversprechende Messungen am Motorprüfstand durchgeführt hat.

Fuel Research for the Development of Environmentally Friendly Marine Fuels: Combination of Chemical-Analytical and Engine Expertise

Fanny Langschwager, S. Prehn, K. Schleef, B. Stengel, F. Pinkert,
U. Schümann, B. Buchholz

Kurzfassung

Die IMO-Strategie zur Reduzierung von THG-Emissionen in der Seeschifffahrt ist eine gute Richtlinie, die Ziele, Hauptmaßnahmen und den Zeitrahmen für zukünftige Forschungsaktivitäten formuliert. Die THG-Reduktionsziele sind sehr anspruchsvoll und erste Maßnahmen und Aktivitäten müssen daher sehr zeitnah gestartet werden. Eine kurzfristig umsetzbare Option zur TGH-Reduzierung in diesem Sektor ist die Nutzung von RE-Fuels oder E-Fuels wie HVO oder PtL als Drop-in-Komponenten. Am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren (LKV) der Universität Rostock wird eine Kombination verschiedenster experimenteller Methoden (oder eine Kombination aus Kraftstoffanalytik/Laboruntersuchungen, Tests an einer Hochdruck-Hochtemperatur-Einspritzkammer und einem mittelschnelllaufenden Einzylinder-Forschungsmotor) genutzt, um die Anwendungssicherheit solcher zukünftigen Kraftstoffblends zu testen, Brennverfahren und Abgasnachbehandlungsverfahren zu optimieren, um so die Basis für eine schnelle Markteinführung zu schaffen.

1. Introduction

The International Maritime Organization (IMO) defined their "Initial IMO Strategy on Reduction of GHG Emissions from Ships" [1]. This strategy makes shipping the first international industry sector to commit to a sustainable reduction of CO₂ emissions. The central targets of the IMO strategy are a reduction in transport-specific CO₂ emissions (g/t*km) by 40 % until 2030 and by 70 % until 2050. Total CO₂ emissions from shipping should be reduced by at least 50 % until 2050, despite the expected continuous overall growth in sea transport. The reference year for the above-mentioned reductions is 2008. Furthermore, the IMO strategy formulates short-term (2018 - 2023), medium-term (until 2030) and long-term measures (until 2050) which are required to reach the postulated targets. The IMO points out that it will be necessary to start initial activities within short-term (before 2023) and that these initial activities will even be necessary for the success of the medium- and long-term measures in the following decades. The importance of this advice becomes immediately obvious, if the rates of renewal in shipping are considered. New technology developed today will find its way into new built ships in the next three to five years. Ships built and launched in and around 2025 will still be in service well after 2040. This has several consequences. One of them is the necessity of retrofit measures, to obtain significant CO₂ emissions in already existing ships. Such retrofit measures may be introduced for instance in

2030 to ships being designed and built today. In the future, pure paraffinic fuels can be produced from an increasing number of renewable feedstocks (see Fig. 1). The resulting fuels can be designated as BtL fuels (biomass to liquid) or PtL fuels (power to liquid). Paraffinic PtL or E-Fuels can be produced from renewable hydrogen via synthesis to renewable methane and finally paraffins [2, 3].

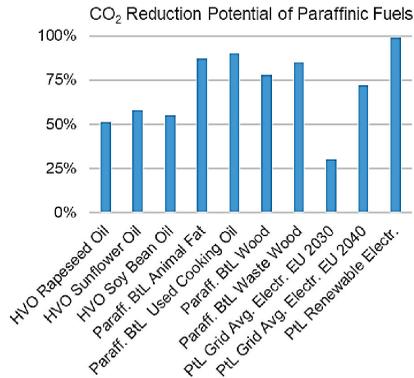


Figure 1: CO₂ Reduction Potential of Paraffinic Fuels from Different Sources [2, 3]

If CO₂-reduced or CO₂-neutral fuels are to be introduced to the maritime sector, it would be a significant advantage if these fuels were compatible to existing fossil fuels and therefore compatible to existing infrastructures, existing ships and their engines. By this, highly compatible Re- and E-fuels would become a retrofit measure. In this context, paraffinic fuels have a huge potential. They can be produced from renewable sources (biomass or renewable electricity) leading to significant CO₂ reduction rates and are highly compatible to the fossil fuels presently used in the maritime industry.

The shipping industry faces similar challenges as all industry sectors. A significant reduction of the CO₂-emissions is necessary for a sustainable business in the future. A Maritime Energy Transition will be a necessary and integral part of a general Energy Transition towards a CO₂-neutral society [2, 3].

2. Scientific Approach for the Selection of Suitable Alternative Fuels

The research activities of the Chair of Piston Machines and Internal Combustion Engines (LKV) at the University of Rostock can be divided into the four working areas "Engine Testing", "Fuel and Lubricant Research", "Injection and Mixture Formation" and "Exhaust Gas Aftertreatment", which cooperate closely in national and international research projects.

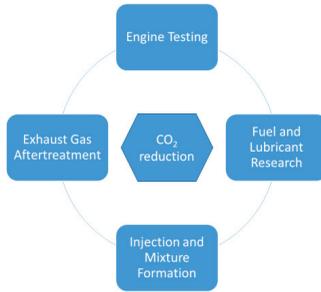


Figure 2: Research Activities of the Chair of Piston Machines and Internal Combustion Engines

For engine tests, the institute has 10 engine test benches in the power range from 20 kW to 1 MW. The range extends from a single cylinder engine (SCE) for medium-duty application (cylinder volume: 1.25 l) up to two heavy-duty engines (cylinder volume: 3.18 l and 42 l) for the marine application. In addition to that multi-cylinder engines with a displacement from 3.6 l (four-cylinder) to 56.4 l (six-cylinder) are available for research purposes. Single-cylinder units are used in engine development to analyze the basic combustion behavior of hardware components and operating materials. In this context, these engines represent an extremely economical option, since any operating materials and set-up times as well as prototype components only have to be consumed or executed once.

In the field of injection and mixture formation, extensive research projects have been carried out for many years, with the main focus on the analysis and optimization of mixture formation processes with the aim of minimizing exhaust emissions.

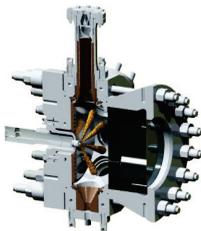


Figure 3: Section of the CAD Model of the High Pressure – High Temperature Chamber (left) and Photograph of the Chamber and Measurement System (right)

The investigations on this focus of the chair are carried out, among other things, in a so-called injector spray chamber. At the LKV two high temperature (HT) and high pressure (HP) spray chambers are available. One is designed specifically for medium and large injectors at engine-like conditions (Fig. 3). It features a 300 mm diameter quartz glass window allowing the observation and analysis of all spray jets of medium speed diesel engines. Analysis of different fuels and injection systems at the spray chamber can be expanded by the use of a self-developed predictive spray penetration model

[4]. With this tool the amount of experimental tests and the resulting costs can be reduced to a minimum.

An essential unique selling point of the chair is the large engine research. Currently, 23 scientific and non-scientific staff members are employed at the LKV. In projects already carried out (such as the eFAME project), it has been shown that a combination of chemical analyses, engine operation and supplementary investigations of the injection and combustion behavior of alternative fuels on a high-pressure, high-temperature injection chamber is useful. This enables the assessment of the operating behavior in a holistic manner. A special feature of the LKV, and at the same time an excellent prerequisite for working on current topics in the field of fuel and lubricant development and analysis, is the LKV's own state-of-the-art fuel laboratory, which is an integral part of many research projects. In addition to the analysis of fuels and lubricants in accordance with standards, the main focus of the work is on: Development and evaluation of special fuels, the effectiveness of fuel and lubricant additives as well as the damage assessment of engine components and the corresponding causal research. Due to the large number of research projects already completed, the working group has very specialized know-how with regard to biofuels, marine fuels, blends and fuel-lubricant interactions. In the last 10 years, the laboratory has developed into a recognized competence center for the analysis of biogenic fuels. Overall, the Chair of Piston Engines and Internal Combustion Engines has 40 years of experience in engine as well as fuel and lubricant research and is represented nationally and internationally in relevant research networks and standardization bodies.

The Chair of Piston Engines and Internal Combustion Engines acts as a link between fuel production and its application in the shipping sector. Thus, for many years, there have been connections with representatives from the fields of waste management, refineries, port operators, engine manufacturers and shipping companies.

3. Results

The results of the interdisciplinary cooperation of the individual departments of the LKV are presented in the following. Therefor an example - paraffinic fuels for operation in maritime shipping – is used.

3.1 Results of Paraffinic Fuels and Blends in Laboratory Investigation

First, suitable fuels are selected, chemically analyzed and blended with HVO. Fuel blending, in this case the mixing of a fossil base fuel with a Re- or E-fuel component, requires the mutual solubility of both components, at least within a reasonable concentration range. Furthermore, the physical and chemical properties of the blend should be identical or only slightly different to those of the conventional (fossil) fuels. This would allow the distribution of new fuels and fuel blends through the existing infrastructure and their application in the existing engines, i.e., the existing fleet of ships.

For blending tests paraffinic HVO fuel and three fossil blend components were used: diesel fuel compliant with the European standard for on-road diesel fuels DIN EN 590, a high-quality marine distillate fuel (MDO) compliant with DMA according to ISO 8217 and a marine residual fuel (HFO) which is conform to RMG 380 limits of ISO 8217. In

Table 1 the properties of the fuel samples are summarized. For these tests, a blending ratio of 30 % HVO and 70 % fossil fuel was used. The properties of the blend fuels are summarized in Table 2. It can be seen that the HVO30/Diesel70 blend is slightly below of the density limit defined for Diesel according to DIN EN590.

Table 1: Properties of Fossil Fuels and Paraffinic Fuel

Parameter	Unit	Diesel fuel DIN EN 590	MDO DIN ISO 8217	HFO DIN ISO 8217	HVO DIN EN 15940
Density	kg/m ³	837.5	833.9	967.9	780.2
Viscosity at 40°C	mm ² /s	2.90	3.10	700.0 (360 @ 50°C)	2.95
Heating Value Hu	MJ/kg	42.4	42.9	39.1	43.7
Volumetric Heating Value	MJ/l	35.4	35.8	37.8	34.0
Cetane index		51			92
CCAI			n.a.	829	

Table 2: Properties of the Fuel Blends of Paraffinic Blend Component and Fossil Base Fuel

Parameter	Unit	HVO30 Diesel70	HVO30 MDO70	HVO30 HFO70
Density	kg/m ³	818.3	817.9	903.0
Viscosity at 40°C	mm ² /s	2.88	3.10	49.06
Heating Value Hu	MJ/kg	42.8	43.1	40.5
Volumetric Heating Value	MJ/l	35.1	35.3	36.9
Cetane Index		63	65	
CCAI				797

The HVO30/MDO70 blend is still compliant with DMA/DMB distillate fuel according to ISO 8217. The viscosity of the HFO dropped significantly by blending with HVO. The HVO30/HFO70 blend shows now a viscosity in the range of RMD 80 (ISO 8217).

3.2 Results of Paraffinic Fuels and Fuel Blends in Spray and Combustion Chamber

After the chemical characterization of the test fuels, the next step includes the analysis in the spray and combustion chamber. The objective is to obtain fundamental effects of paraffinic fuel like HVO on the soot emissions and the flame temperature. In detail, two HVO blends (30 % in diesel, 70 % in diesel) have been analyzed and compared to the reference fuel (100 % diesel). Therefore the HP/HT chamber is continuously scav-

enged by a mixture of air and nitrogen. The scavenging ensures a homogenous temperature distribution and the removal of fuel vapor. The visualization of the liquid and gaseous fuel mixture zones is done by means of a combined streak-/scatter light method. Fig. 4 shows a picture sequence representative of an injection process at evaporative, inert conditions. The liquid fuel phase of the jet is visualized in red and the gaseous fuel phase in green. Based on these images, typical spray parameters such as penetration length and spray cone angle were calculated and analyzed for each injector and boundary condition.

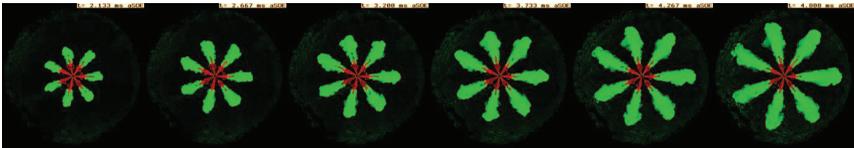


Figure 4: Picture Sequence of the Streak-/Scatter Light Measurements, taken at $T_{Gas} = 780\text{ K}$, $\rho_{Gas} = 35\text{ kg/m}^3$, $p_{Rail} = 1800\text{ bar}$, and a native Framerate of 7500 Hz

Based on the high-resolution streak/ scatter light measurements the quality amount of local soots as well as the local flame temperature can be determined for the whole combustion process under engine-like conditions [5, 6].

In Fig. 5 an extract of the results from the project „ISystem4EFuel“ is given. The project is a cooperation of FVTR GmbH, L'Orange, AVL and LKV working on the development of „intelligent“ injection systems to detect varying fuel properties (funded by the Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, Germany).

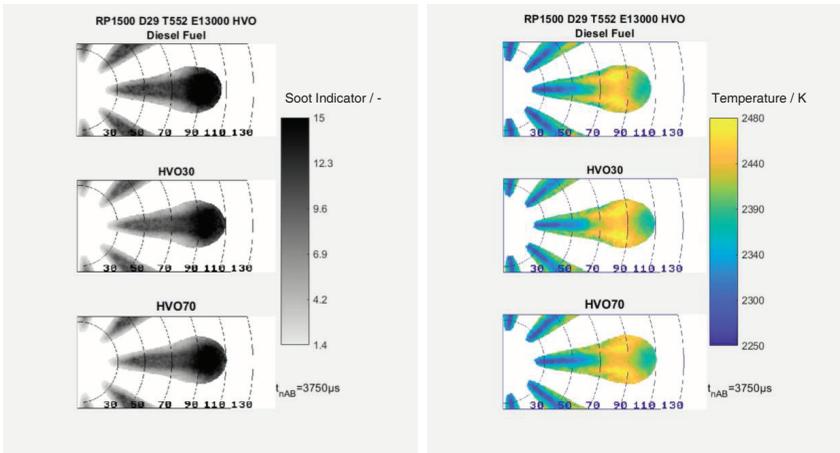


Figure 5: Comparison of the Qualitive Soot Amount (left) and the Flame Temperature (right) for Diesel Fuel (top), 30% HVO in Diesel and 70% HVO in Diesel at $T_{Gas} = 552\text{ K}$, $\rho_{Gas} = 29\text{ kg/m}^3$, $p_{Rail} = 1500\text{ bar}$

On the left side of Fig. 5, the soot lighting is presented for one spray cone. During penetration, the fuel mixes with the air and oxidizes. With increasing nozzle distance the amount of burned fuel increases. Due to rich conditions the highest soot formation can be detected in the middle of the spray cone. Compared to pure diesel fuel the spray penetration length increases with higher amounts of HVO in the fuel mixture. Furthermore, a slight decrease of the soot incandescence can be determined that is caused by a low soot generation of HVO due to the non-existent double bonds in the chemical chain structure.

In accordance with the soot indication the right side of Fig.5 shows the temperature field of the diffusive flame. The temperature increases with increasing nozzle distance and strongly decreases to the side edges of the flame. Under consideration of the scaled temperature range there is no significant difference between all test fuels detectable. From that it can be deduced that the NO_x emissions in engine tests are on a comparable level.

3.3 Engine Performance with Paraffinic Fuels

In the third step of investigation, the HVO blends were used for engine tests to analyze the effect of an increasing blend rate on the process of internal combustion within the engine and the resulting emissions.

3.3.1 Test Engine and Test Program

All engine test results were obtained at a single cylinder research engine with a cylinder volume of 42 l (Fig. 6). The piston bore and stroke of the SCE is representative for a mid-sized medium speed marine diesel engine. The engine design parameters such as piston bowl geometry, compression ratio and valve timing are not identical to any serial production engine but are within the scope of currently available IMO Tier II compliant medium speed diesel engines. During the test runs, the engine and the injection system remained unchanged, and all operating conditions were kept constant.



Figure 6: View on SCE 34 DF Engine in Test Bed

The results allow a very good comparison of the effects of paraffinic fuel on operation and emission behavior of a marine medium-speed diesel engine. The evaluation of the experimental results is focused on the changes in engine operation due to HVO operation. The absolute values are only of secondary importance.

The test program consists of three load points: 25 %, 50 % and 75 % load, each at constant nominal engine speed of 720 rpm, which corresponds to operation along the generator curve (25 % G, 50 % G and 75 % G). For all three load points a variation of the injection pressure of the common rail system was carried out. At every load point, the center of combustion (α_{50}) was kept constant by adapting the injection timing when changing rail pressure. The center of combustion was set to an optimum value with respect to combustion efficiency, as long as the NO_x raw emissions remained within IMO Tier II limits.

For the engine tests the inlet valve timings were adjusted to an extended Miller timing. The charge air pressures were kept constant for each load point at pressure values relevant for single-stage turbocharging. The measurements were carried out with fossil diesel fuel according to DIN EN 590 to establish the engine performance with the best available fossil fuel quality. In a second run, all measurements were repeated using pure HVO. In this case HVO represents a typical paraffinic Re- and E-fuel (BtL or PtL). For all load points, engine settings remained unchanged when switching from diesel to HVO. The fuel injection duration was slightly corrected for HVO to obtain the identical load points at the slightly lower volumetric heating value (MJ/L) of the fuel (see Table 1). Furthermore, the start of injection was slightly adapted to adjust the identical α_{50} values as for diesel fuel operation.

3.3.2 Results of the engine tests with clean fossil fuel and paraffinic fuel

In this article the focus is on the engine test for the load point 75 % G. The results are summarized in Fig. 7, where the red curve shows the engine operation with Diesel EN590, and the blue one the operation with paraffinic fuel HVO. At the given load point the charge air pressure p_2 , the charge air temperature T_2 and the exhaust back pressure p_3 were kept constant. A rail pressure variation was carried out and the start of injection was adjusted to keep the center of combustion α_{50} constant. In the right diagram the rail pressure variation for the four load points investigated is shown. The rail pressure was varied from 1,000 bar to 1,800 bar for Diesel EN590 and from 1,000 bar to 1,400 bar for paraffinic fuel HVO (see right diagram in Fig.7).

The left diagram presents the trade-off between the Filter Smoke Number (FSN) and the NO_x emission, the rail pressures are increasing from left to right.

It can be seen that, for both fuels, NO_x emissions below an IMO Tier II level (left diagram, dashed red line at approx. 9.7 g/kWh) can be obtained even at an optimized position of α_{50} . At this load point the FSN is critical which requires high rail pressures (approx. 1,500 bar) for operation on Diesel EN590 to remain below a visibility criterion (FSN below 0.4). For the paraffinic HVO the FSN figures are significantly lower, the visibility limit can be met at 1,200 bar rail pressure.

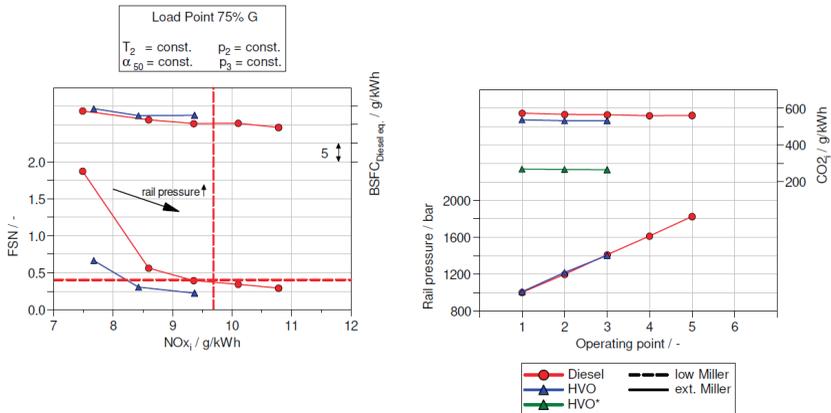


Figure 7: Results for a Rail Pressure Variation at the Load Point 75 % G [7]

The specific fuel consumption (SFC) of the operation points investigated is shown in the upper part of the left diagram. The SFC of HVO is corrected to diesel equivalent to allow direct comparison despite the different heating values of both fuels. There is only a small difference between Diesel and HVO. This is caused by the adjustment of constant α_{50} for all operation points and both fuels.

In the upper part of the right diagram the specific CO_2 emissions for both fuels are shown. There is a slight advantage in specific engine-out CO_2 emissions due to the advantageous H/C ratio of paraffinic HVO. The green graph (HVO*) in the diagram highlights the GHG reduction potential of HVO. It shows the GHG-relevant CO_2 emission equivalent of HVO under consideration of its CO_2 reduction potential (see Fig. 1). It is based on the currently most relevant figure for HVO produced from hydrated rape seed oil. Future paraffinic fuel produced from renewable electricity could reduce the CO_2 emissions to almost zero.

4. Summary

Pure paraffinic fuel operation leads to significant advantages in combustion and emission formation in modern marine combustion engines. Paraffinic fuels show very good ignition properties and significantly soot reduction potential. The advantages of paraffinic fuels were shown at the example of HVO. Engine tests at different load points confirmed the positive effect of the paraffinic fuel on the FSN/ NO_x trade-off. The significantly reduced soot forming tendency of paraffinic fuels may also allow a simplified engine design. Further positive effects can be expected for the exhaust gas treatment, as decreased raw emission levels relieve the requirements to the EGT systems efficiency. Paraffinic fuels as highly compatible hydrocarbon fuels with high CO_2 reduction potential are very promising candidate fuels for the Maritime Energy Transition. Further detailed research is necessary to investigate their full potential from production over distribution, onboard handling and combustion. For that purpose, the Chair of Piston



Machines and Internal Combustion Engines (LKV) at the University of Rostock offers extensive infrastructure, tools and knowledge within the whole chain from fuel und lubricant research to injection and mixture formation up to combustion and emission analysis on single- and multi-cylinder engines.

Literature

- [1] IMO Resolution MEPC.304(72), 2018, Initial IMO Strategy on Reduction of GHG Emissions from Ships", 13 April 2018, Annex 11, London, UK
- [2] European Commission, 2017, Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast) – Annexes 1 to 12, COM (2016) 767 final/2, Brussels, Belgium
- [3] Christensen, A. and Petrenko, C., 2017, CO₂-Based Synthetic Fuel: Assessment of Potential European Capacity and Environmental Performance, ICCT Report, Berlin, Germany
- [4] Najjar, I., Stengel, B., Buchholz, B., and Hassel, E., "Review of 1D Spray Tip Penetration Models and Fuel Properties Influence on Spray Penetration," SAE Int. J. Engines 13(4):2020, <https://doi.org/10.4271/03-13-04-0034>.
- [5] Pinkert, F.: "Experimentelle Analyse des Einflusses unkonventioneller Düsengeometrien auf den Gemischbildungsprozess mittelschnelllaufender Dieselmotoren"
- [6] Schmidradler, D.: Temperaturmessung im Verbrennungsraum eines Dieselmotors mittels RGB-Kamera. 1999, TU Wien
- [7] Buchholz, B., Schleef, K., Stengel, B.; "Potential of Paraffinic Fuels for the Maritime Energy Transition"; CIMAC Congress 2019; 10.-13. Juni 2019; Vancouver, Kanada

Thermooxidative Alterung von E-Fuels

Anne Lichtinger, M. Unglert, O. Schröder, R. Röthig, A. Singer, M. Jakob

Abstract

Regenerative fuels offer a way of reducing CO₂ [1]. By using the fuels in plug-in hybrid vehicles and possibly resulting longer retention times in the tank, thermo-oxidative aging can occur. This means that the fuels can change their chemical and physical properties over time. In order to examine the fuels for their aging stability, they are aged in the laboratory at an accelerated rate.

One of these fuels, which is relevant for investigation, is Solketal, which can be synthesized from glycerol and acetone. Aging in the laboratory for eight days and a subsequent examination of the aging products shows that Solketal changes its chemical and physical properties during aging and is not stable to thermo-oxidative aging.

1. Motivation

Der Klimawandel stellt eine große Herausforderung für die Menschheit dar. Laut dem Pariser Klimaabkommen 2015 soll die Erderwärmung auf unter 2 Grad Celsius begrenzt werden [1]. Um die Erfüllung dieses Ziels zu gewährleisten, ist eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen (Kohlendioxid, Methan, Distickstoffoxid, Fluorkohlenwasserstoffe und Schwefelhexafluorid) bis 2050 um 80 - 95 % gegenüber 1990 notwendig [3]. Die Energiewirtschaft, Gebäude und Verkehr sind für mehr als 80 % der deutschen Treibhausgasemissionen verantwortlich, davon stammen ca. 19 % aus dem Verkehrssektor [4]. Aus diesem Grund sind CO₂-neutrale Antriebskonzepte unerlässlich. Neben der Einführung von Elektrofahrzeugen, deren Reichweite aktuell noch begrenzt ist, bieten Biokraftstoffe und sog. E-fuels eine Möglichkeit zur CO₂-Senkung.

E-fuels sind synthetische Kraftstoffe. Sie werden dadurch erzeugt, dass mithilfe von Strom aus erneuerbaren Energiequellen Wasser im Elektrolyseverfahren in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird [3]. Des Weiteren wird CO₂ aus der Atmosphäre entzogen oder das CO₂ als Abfallprodukt verschiedener Industrieanlagen verwendet. Das so gewonnene CO₂ wird zu CO reduziert und kann als Synthesegas mit Wasserstoff in weiteren Syntheseschritten, mithilfe der Fischer-Tropsch-Synthese, entweder zum gasförmigen Energieträger Methan oder zu flüssigen Kraftstoffen verarbeitet werden [2], [3]. Durch die Nutzung von E-fuels kann ein geschlossener Stoffkreislauf entstehen, da der Atmosphäre das CO₂, das bei der Verbrennung freigesetzt wird, zur Herstellung der Kraftstoffe wieder entzogen wird.

Die synthetischen Kraftstoffe können entweder in Fahrzeugen mit Diesel- oder Ottomotoren eingesetzt werden oder in Hybridfahrzeugen, die neben einem Verbrennungsmotor noch einen Elektromotor verbaut haben. Bei längerem rein elektrischem Betrieb, beispielsweise im Stadtverkehr, kann es passieren, dass der Kraftstoff für längere Zeit (einige Wochen oder Monate) im Tank verbleibt. Durch Tankatmung, also Sauerstoffeintrag, erhöhte Temperaturen, beispielsweise im Sommer, oder auch Metalleintrag, kann es zur Alterung des Kraftstoffs kommen [15]. Kraftstoffalterung kann auch beim

Transport durch Pipelines oder bei der Zwischenlagerung des Kraftstoffs auftreten [13], [14].

Die Alterung von organischen Verbindungen oder Kraftstoffen ist definiert als die Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der Zeit [5]. Entstehende Alterungsprodukte wie Wasser oder Säuren können zu einer verstärkten Alterung führen [5].

Der genaue chemische Reaktionsmechanismus während des Alterungsprozesses kann sich für verschiedene Kraftstoffe unterscheiden. Um Alterungsprodukte frühzeitig zu erkennen oder die Alterung möglicherweise zu verhindern, ist es sinnvoll, die Reaktionsmechanismen für verschiedene Kraftstoffe zu untersuchen und zu verstehen.

2. Solketal als regenerativer Kraftstoff

Der dreiwertige Alkohol Glycerin kann petrochemisch aus Propen gewonnen werden [6]. Alternativ kann Glycerin durch Hydrolyse oder Verseifung von Fetten oder Pflanzenölen hergestellt werden [6], [9]. Es entsteht auch als Nebenprodukt bei der Biodieselproduktion, bei der Pflanzenöle mit einwertigen Alkoholen zu Biodiesel und Glycerin umgeestert werden [6]. Glycerin ist aufgrund seiner drei Hydroxygruppen vollständig in Wasser und Alkoholen löslich, aber vollständig unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Des Weiteren führen die intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken zu einem hohen Siedepunkt (290 °C) [6] und einer hohen kinematischen Viskosität ($\nu = 1181 \text{ mm}^2/\text{s}$) [6]. Aufgrund dessen ist Glycerin als direkte Kraftstoffkomponente ungeeignet [6]. Es kann jedoch zu Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese umgewandelt werden [9], [10], oder durch eine säurekatalysierte Ketalisierung (Acetalisierung) bei 20 – 80 °C mit Aceton zu Solketal und Wasser umgesetzt werden [7] (vgl. Abb. 1).

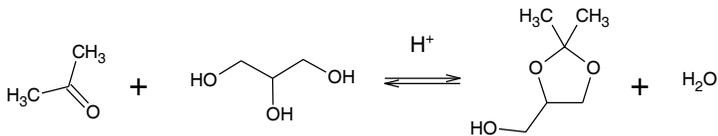


Abbildung 1: Synthesereaktion von Solketal.

Solketal hat eine Dichte von $\rho = 1066 \text{ kg}/\text{m}^3$ und eine kinematische Viskosität von $\nu = 5,39 \text{ mm}^2/\text{s}$ [11], die Viskosität ist also ca. um einen Faktor 200 geringer als die von Glycerin. Wenn Solketal als Beimischkomponente zu Ottokraftstoff eingesetzt wird, können die Partikelemissionen verringert und die Kältefließigenschaften verbessert werden [6]. Des Weiteren kann es die Oxidationsstabilität verbessern, die „Gumformation“ bei Ottokraftstoffen verringern und die Oktanzahl erhöhen [6], [12].

3. Thermisch oxidative Alterung von Solketal

Um die Stabilität von Solketal gegenüber thermisch oxidativer Alterung zu untersuchen, wird eine beschleunigte Alterung im Labor durchgeführt. Das hier verwendete Solketal hat eine Reinheit von 97 % und wurde von Alfa Aesar bezogen.

82

3.1 Alterungsapparatur für die thermisch oxidative Alterung

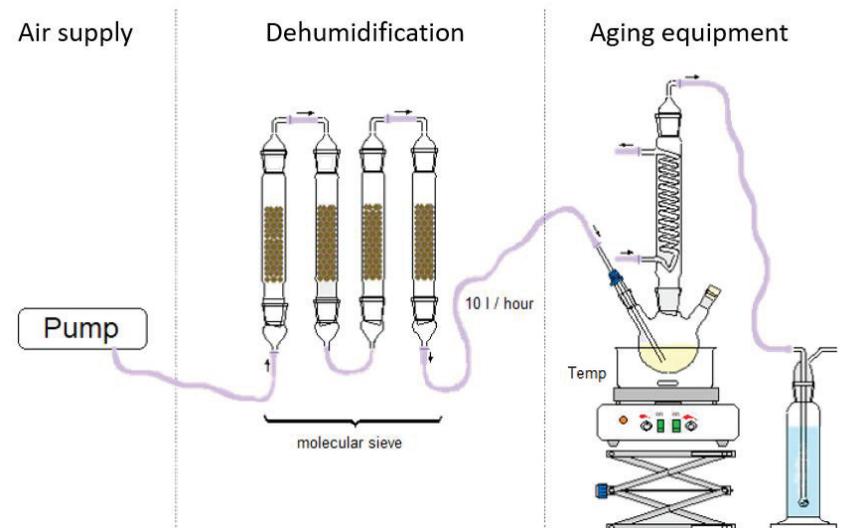


Abbildung 2: Alterungsapparatur für die thermisch oxidative Alterung.

Die getrocknete Laborluft (Luftfeuchtigkeit: 0,07 %) wird mithilfe einer Pumpe zunächst durch ein Molekularsieb geleitet und durchströmt anschließend den Kraftstoff mit einem Volumenstrom von 10 l/h. Der Kraftstoff (250 ml) befindet sich in einem Dreihalskolben, der sich in einem temperierten Ölbad befindet. Dadurch ist es möglich, den Kraftstoff bei mehreren Temperaturen zu altern. Auf dem Dreihalskolben befindet sich ein Rückflusskühler, der dafür sorgt, dass viele leicht flüchtige Komponenten des Kraftstoffs während der Alterung im System bleiben und nicht ausgetragen werden (vgl. Abbildung 2). Der Kraftstoff wird für 192 h gealtert, wobei alle 24 h eine Kraftstoffprobe (25 ml) entnommen wird, um den zeitlichen Verlauf der Alterung zu untersuchen. Die Alterung von Solketal wurde bei einer Temperatur von 110 °C durchgeführt.

3.2 Analyse der Alterungsprodukte von Solketal

Die bei verschiedenen Zeiten entnommenen, gealterten Solketal-Proben wurden mithilfe mehrerer Analysemethoden untersucht.

Das Solketal verändert sich rein optisch mit der Alterungsdauer (vgl. Abb. 3) von einer farblosen (0 – 48 h) zu einer gelben (72 – 120 h) bis zu einer braunen, sehr viskosen Flüssigkeit.

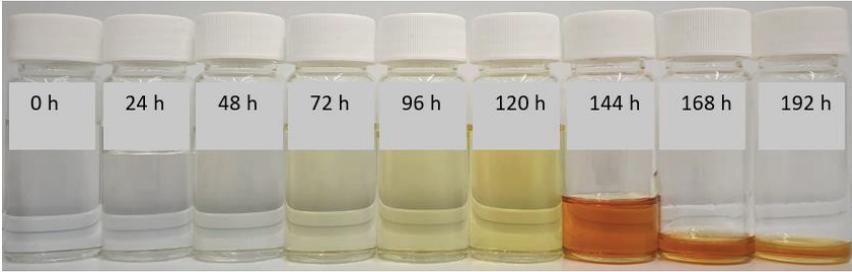


Abbildung 3: Ungealterte (0 h) und gealterte (24 – 192 h) Solketal-Proben.

Die kinematische Viskosität ν erhöht sich während der Alterung von $\nu = 5,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 0 h zu $\nu = 71,8 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 120 h (Abb. 4 links). Die Permittivität $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$, eine messbare, komplexwertige Größe, die mit der makroskopischen Polarität (Summe der einzelnen Dipole der Moleküle) verknüpft ist, zeigt einen Anstieg von $\epsilon' = 8,5$ im ungealterten Zustand zu $\epsilon' = 19,9$ nach 120 h Alterung. Dies deutet darauf hin, dass sich während der Alterung höherpolare Produkte bilden (vgl. Abb. 4).

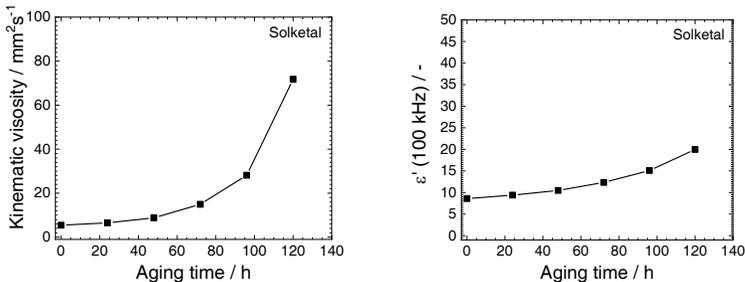


Abbildung 4: Kinematische Viskosität als Funktion der Alterungszeit (0 – 120 h) von Solketal (links) und Realteil der Permittivität ϵ' bei einer Frequenz von 100 kHz als Funktion der Alterungszeit (0 – 120 h) von Solketal (rechts).

Anhand der Absorptionsbanden des Nahinfrarotspektrums von nicht gealtertem (0 h) und gealtertem (24 – 192 h) Solketal (Abb. 5 links) können Veränderungen spezifischer Molekülgruppen während der Alterung festgestellt werden. Die Absorptionsbande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1460 \text{ nm}$, die auf eine Schwingung der OH-Gruppe der Moleküle zurückzuführen ist, zeigt einen leichten Anstieg zwischen 0 – 120 h und einen starken Anstieg ab 144 h Alterungsdauer. Derselbe Effekt zeigt sich bei der CH_2 – Schwingungsbande ($\lambda = 1726 \text{ nm}$), wohingegen die CH_3 – Bande ($\lambda = 1685 \text{ nm}$) bis 192 h abnimmt. Die Carbonyl-Bande ($\text{C}=\text{O}$) bei $\lambda = 2140 \text{ nm}$ baut sich ab 48 h Alterungsdauer auf. Dies kann durch eine Entstehung von Carbonsäuren oder Estern wäh-

rend der Alterung erklärt werden. Des Weiteren deutet eine Zunahme der Absorptionsbande von H_2O ($\lambda = 1920 \text{ nm}$) auf eine Entstehung von Wasser während der Alterung hin. Die Säurezahl von Solketal hat bei 0 h einen Wert von 0,3. Die Säurezahl steigt bis zu einer Alterungszeit von 72 h auf 13,6 an, was auf eine Bildung von Carbonsäuren während der Alterung zurückzuführen ist, und fällt danach bis 120 h auf einen Wert von 10,4 ab, was durch eine eintretende Veresterung erklärt werden kann (vgl. Abb. 5 rechts).

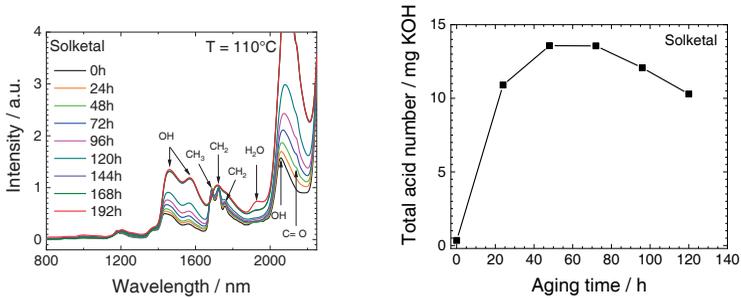


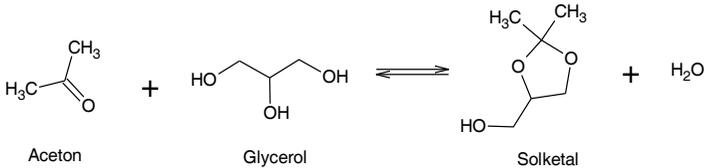
Abbildung 5: Nahinfrarotspektrum von ungealtertem (0 h) und gealtertem (24 – 192 h) Solketal (links) und Säurezahl als Funktion der Alterungszeit (0 – 120 h) von Solketal (rechts).

Tabelle 1: Alterungsprodukte von Solketal.

Hydroxyacetic Acid	<chem>OCC(=O)O</chem>
2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-carbaldehyde	<chem>CC1(C)OC(C=O)OC1</chem>
Aceton	<chem>CC(=O)C</chem>
Glycerol	<chem>OCC(O)CO</chem>
2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane	<chem>CC1(C)OC(C)OC1C</chem>
Glycerinaldehyde	<chem>OCC(O)C=O</chem>
Methyl 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylate	<chem>CC1(C)OC(C)OC1C(=O)OC</chem>

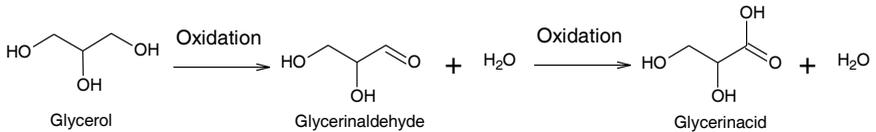
Um die Alterungsprodukte von Solketal genauer zu identifizieren, wurden GCMS-Messungen (Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie) an den ungealterten und gealterten Solketal-Proben durchgeführt. In Tabelle 1 sind einige der dadurch gefundenen Produkte aufgezeigt, darunter die Produkte der Rückreaktion der Solketal-Synthese. Folgende mögliche chemische Reaktionen können zu den gefundenen Alterungsprodukten führen:

Die Synthesereaktion von Solketal ist eine Gleichgewichtsreaktion [6]:

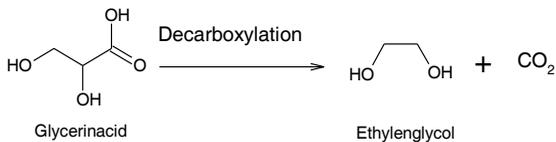


Während der Alterung findet teilweise eine Hydrolyse der Ketalisierung statt und Solketal zerfällt in Aceton und Glycerin.

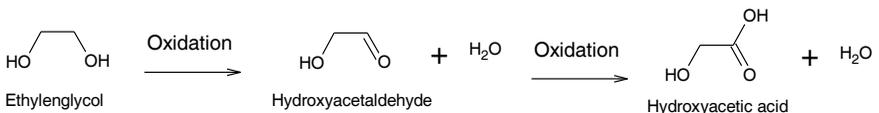
Glycerin kann zunächst zu Glycerinaldehyd oxidiert werden und danach weiter oxidiert werden zu Glycerinsäure. Bei beiden Reaktionen entsteht Wasser als Nebenprodukt.



Die Glycerinsäure kann zu Ethylenglycol decarboxyliert werden, wobei ein CO_2 -Molekül abgespalten wird.

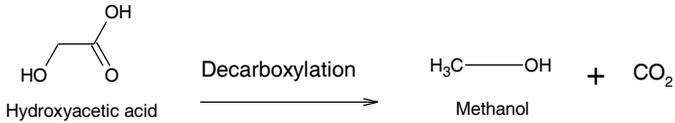


Ethylenglycol kann wiederum zum Hydroxyacetaldehyd und danach weiter zur Hydroxyessigsäure oxidiert werden, mit Wasser als Nebenprodukt.

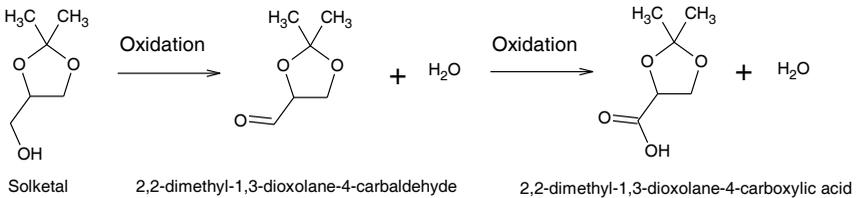




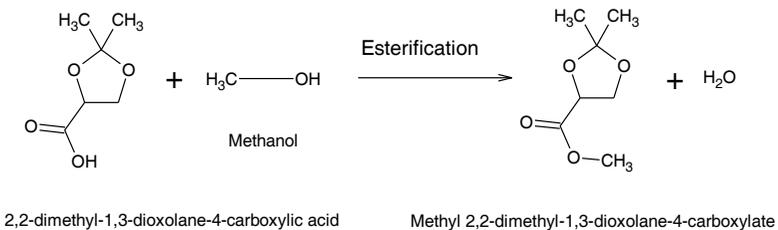
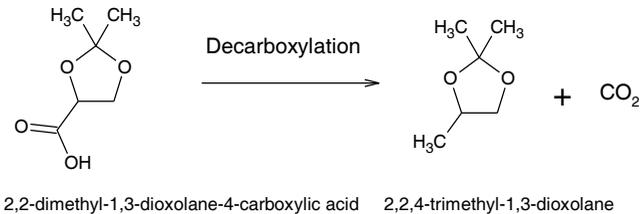
Die Hydroxyessigsäure kann zu Methanol decarboxyliert werden.



Solketal kann zu 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carbaldehyde oxidiert und dieses wiederum zur 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylsäure oxidiert werden.



Die 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylsäure kann entweder zu 2,2,4-trimethyl-1,3-dioxolane decarboxyliert werden oder mit Methanol zum Ester Methyl 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxylat verestert werden.



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass während der Alterung von Solketal eine Hydrolyse der Ketalisierung auftritt, wodurch Glycerin und Aceton entstehen. Das Entstehen von Glycerin erklärt den Anstieg der Permittivität und der Viskosität der gealterten Solketal-Probe im Vergleich zum ungealterten Solketal ($\epsilon' = 8,5$; $\nu = 5,4 \text{ mm}^2/\text{s}$) (vgl. Abb. 4), da Glycerin eine Permittivität von $\epsilon' = 42,5$ und eine kinematische Viskosität von $\nu = 1181 \text{ mm}^2/\text{s}$ hat. Des Weiteren kann durch das Aufbrechen der Ringstruktur des Solketal-Moleküls und der Bildung von Glycerin der Anstieg der Absorptionsbanden im Nahinfrarotspektrum bei $\lambda = 1460 \text{ nm}$ (OH-Bande) erklärt werden, da Glycerin zwei OH-Gruppen mehr als Solketal besitzt. Sowohl Glycerin als auch Solketal können zu Aldehyden und weiter zu Säuren oxidiert werden, wodurch ein Anstieg der Säurezahl während der Alterung bis 72 h Alterungszeit auftritt (vgl. Abb. 5 rechts). Da bei der Decarboxylierung lediglich eine Eliminierung eines CO_2 -Moleküls auftritt und dadurch die H^+ -Ionen-Konzentration unverändert bleibt, äußert sich die Decarboxylierung von den entstandenen Carbonsäuren nicht in einer Abnahme der Säurezahl. Durch Folgereaktionen von Glycerin können Alkohole entstehen, die mit den gebildeten Carbonsäuren verestert werden können. Durch die Bildung von Estern kann eine erneute Abnahme der Säurezahl nach 72 h Alterungszeit erklärt werden (vgl. Abb. 5 rechts). Sowohl die Bildung von Säuren als auch die Bildung von Estern zeigt sich in einem Anstieg der Carbonyl-Absorptionsbande bei $\lambda = 2140 \text{ nm}$ im Nahinfrarotspektrum (vgl. Abb. 5 links). Da sowohl bei der Oxidation zu Aldehyden oder Säuren als auch bei der Veresterung Wasser als Nebenprodukt entsteht, zeigt sich ein Anstieg der H_2O -Absorptionsbande ($\lambda = 1920 \text{ nm}$) (vgl. Abb. 5 links).

Die Ergebnisse zeigen, dass Solketal gegenüber thermooxidativer Alterung nicht stabil ist, sondern seine chemischen und physikalischen Eigenschaften mit der Zeit verändert. Allerdings stellt die beschleunigte Alterung im Labor ein Worst-Case Szenario dar. Der Sauerstoffeintrag durch die künstliche Alterung übersteigt vermutlich den Sauerstoffeintrag durch die Tankatmung. Des Weiteren wurden bei der künstlichen Alterung von Solketal keine Additive (Antioxidantien) eingesetzt, wodurch als weiterer Schritt der Einfluss der Additivierung auf die Solketal-Alterung untersucht werden sollte.

Nichtsdestotrotz sollten die durch die künstliche Alterung auftretenden Alterungsmechanismen verstanden werden und dadurch möglicherweise eine unter realen Bedingungen auftretende Alterung durch eine gezielte Additivierung verhindert werden.

Literatur

- [1] W. Maus, Zukünftige Kraftstoffe – Energiewende des Transports als ein weltweites Klimaziel, Springer Vieweg, 2019
- [2] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena): The Potential of Electricity-Based Fuels for Low-Emission Transport in the EU. An expertise by Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH (LBST) and dena, E-FUELS STUDY, 2017
- [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena): dena-Leitstudie Integrierte Energiewende. Impulse für die Gestaltung des Energiesystems bis 2050. Ergebnisbericht und Handlungsempfehlungen, Berlin, 2018



- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, Klimaschutz in Zahlen - Fakten, Trends und Impulse deutscher Klimapolitik, Ausgabe 2018
- [5] M. Unglert, D. Bockey, J. Krahl, Handlungsfelder und Forschungsbedarf bei Biokraftstoffen, Fuels Joint Research Group, Band 27, Cuvillier Verlag, 2019
- [6] M. R. Nanda, Catalytic Conversion of Glycerol to Value-Added Chemical Products, Western University, Canada, 2015
- [7] V.O. Samoilov, M.O. Onishchenko, D. N. Ramazanov, A. L. Maximov, Glycerol Isopropyl Ethers: Direct Synthesis from Alcohols and Synthesis by the Reduction of Solketal, CheamCatChem 2017, 9, 2839-2849
- [8] M. Danish, M. W. Mumtaz, M. Fakhar, U. Rashid, Response Surface Methodology based Optimized Purification of the Residual Glycerol from Biodiesel Production Process, Chiang Mai J. Sci. 2016, 43(X)
- [9] R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing, Angew. Chem. 2006, 118, 4086-4089
- [10] D. A. Simonetti, J. Rass-Hansen, E. L. Kunkes, R. S. Soares, J. A. Dumesic, Coupling of glycerol processing with Fisch-Tropsch synthesis for production of liquid fuels, Green Chem., 2007, 9, 1073-1083
- [11] S. Pariente, N. Tanchoux, F. Fajula, Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts, Green Chem., 2008, 11, 1256-1261
- [12] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, Jr., J. Costa, F. da Silva, Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines, Energy Fuels 2010, 24, 2733-2736
- [13] A. Groysman, Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, Identification, Monitoring and Solutions, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2014
- [14] K. Borgeest, Messtechnik und Prüfstände für Verbrennungsmotoren, Messungen am Motor, Abgasanalytik, Prüfstände und Medienversorgung, 2. Auflage, Springer Vieweg, 2020
- [15] O. Schröder, S. Feldhoff, W. Plum, J. Krahl, T. Garbe, Alterung dieselmotorischer Kraftstoffe und Kraftstoffsystembauteile unter PHEV-relevanten Randbedingungen, ATZ 05, 2020

Process for the Transformation of Fischer-Tropsch Olefin/Paraffin Mixtures to Alcohols – From Molecular Catalysis to Continuously Operated Miniplant

Andreas J. Vorholt, T. Rösler, S. Püschel, W. Leitner

1. Alcohols as Key Component in the REDIFUEL Bio-Synthetic Fuel

The EU has set itself ambitious targets by aiming at reducing greenhouse gas emissions by 40% compared to 1990 until 2030 [1]. Although significant progress has been made, the transport sector was not able to significantly contribute to this reduction until today. It is also known that the electrification of the automotive sector will not be fast enough to significantly contribute to a reduction of emissions within the next years. A promising alternative with direct impact on the short and middle term time scale are bio-synthetic fuels, applicable in current combustion engine technology. One project dealing with the development of bio-synthetic fuels is the EU project REDIFUEL [2]. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under Grant Agreement no. 817612.

The objective of the REDIFUEL project is to generate a sustainable and innovative synthetic biofuel which can compete with fossil-based fuels.

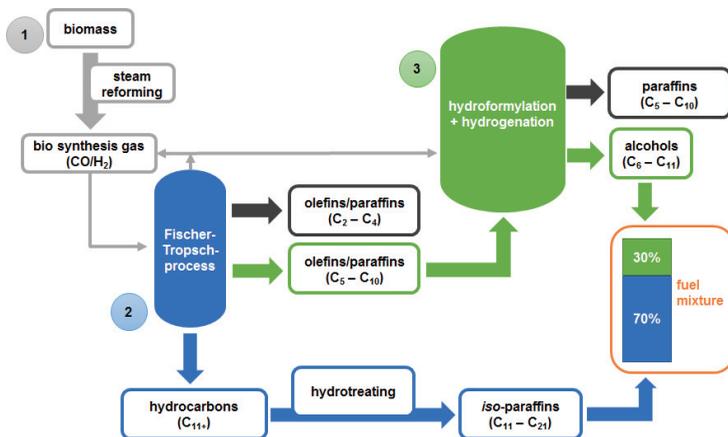


Figure 7: Process concept of the REDIFUEL project.

In the final REDIFUEL fuel mixture, between 20 – 30 % of the fuel matrix will be made up by alcohols of various chain lengths (Fig. 1) [3]. The alcohols act as high value additives in the proposed synthetic fuel. It was proven that they show enhanced combustion behavior and decrease the amount of pollutants significantly [4].

Those alcohols are generated by converting C_5 - C_{10} olefins, coming from the Fischer-Tropsch process (the first step in the REDIFUEL project), into C_6 - C_{11} alcohols. The hydroformylation/hydrogenation reaction is very effective for this transformation [5]. In the hydroformylation reaction carbon monoxide and hydrogen are added to an olefin double bond, generating aldehydes elongated by one carbon atom. In the second step the aldehydes are hydrogenated to alcohols. The reaction has 100 % atom efficiency. Both steps in the hydroformylation/hydrogenation reaction need to be catalysed. The most commonly used and very effective catalysts are homogeneous transition metal complexes, which are soluble in the reaction medium [6].

These catalysts play a key role and influence not only the overall yield but also the selectivity of the reaction [7]. Therefore, development of an effective catalytic system is the starting point for all further investigations.

2. Catalytic Systems for the Hydroformylation/Hydrogenation Reaction

During the development of a catalytic system for the transformation of C_5 - C_{10} olefins to alcohols, we investigated two different catalytic systems.

The first system is an innovative tandem catalytic approach. This reaction system utilizes rhodium in combination with tertiary amine ligands and is able to catalyze the hydroformylation of olefins to aldehydes and the hydrogenation of aldehydes to alcohols in one single step (Fig. 2)

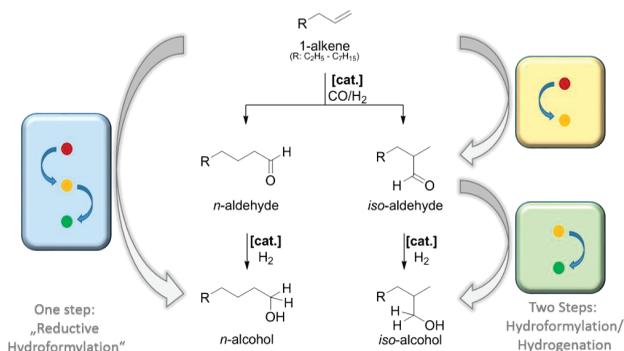


Figure 2: The two different approaches for the hydroformylation/hydrogenation reaction.

Furthermore, the herein used tertiary amine ligands offer new and sustainable alternatives to commonly used phosphine ligands.

After intensive investigation and optimization a very effective catalytic system was developed. A catalytic activity with a turn-over frequency (TOF = Mol product per mole of catalyst and time) of 90 h^{-1} was achieved. This is one of the highest catalytic activities reported for this tandem hydroformylation/hydrogenation approach in literature so far [8]. Since this approach is new, no recycling strategy has been reported for rhodium/amine systems yet, which is currently under investigation by our group.

The second catalytic system is based on rhodium with water soluble phosphine ligands (TPPTS). This catalytic system is able to catalyze the first hydroformylation step very effectively. Furthermore, the water soluble TPPTS ligand allows for the immobilization of the catalyst in a water phase and therefore an easy catalyst recycling in a biphasic liquid/liquid system. For the second hydrogenation step a solid nickel catalyst is used. The hydroformylation of short-chain olefins using rhodium/TPPTS catalysts in biphasic liquid/liquid systems, e. g. hydroformylation of propene in the Ruhr-Chemie-Rhône-Poulenc process, is already industrially applied [9]. However, for long-chain olefins, the reaction rate is significantly lower because of mass transfer limitations. The REDIFUEL surrogate Fischer-Tropsch $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ mixture contains a wide variety of those challenging substrates. Studies showed that with intensified mixing the reaction rate can be accelerated significantly [10], [11]. In our study, we were able to prove this concept, using a special reactor design which allowed for very high mixing rates, and transfer it onto the surrogate Fischer-Tropsch $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ mixture. After optimization of the reaction, we were able to transform all olefins of the $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ mixture with a yield between 40 - 70 % to the corresponding aldehydes. Very low catalyst loadings are required, resulting in a high catalytic activity with a TOF of 4580 h^{-1} for the hydroformylation step. As this catalytic system showed a very high catalytic activity combined with an intrinsic catalyst recycling strategy, it was chosen for further investigations and implementation in a continuously operated miniplant.

3. Semi-Batch Recycling Experiments and Implementation in a Continuously Operated Miniplant

As a first prove of concept for the catalyst recycling in a liquid/liquid multiphase system, a semi batch recycling setup was developed using a 250 mL window autoclave reactor. Using this setup, we were able to withdraw the organic product phase and refill fresh substrate while the catalyst/water phase remained inside the reactor (Fig. 3).

Several recycling experiments have been performed with a mixture of 1-octene and heptane as a model olefin/paraffin mixture. In a series of three recycling runs it was possible to maintain the catalytic activity. ICP-MS results of the organic phase indicate that only very low amounts of rhodium (average 0.8 % of the initial amount) and TPPTS ligand (average 0.2 % of the initial amount) are lost within each run. This resembled a first proof of concept that the immobilization of the catalyst in the water works for olefin/paraffin mixtures and the catalyst can be successfully recycled.

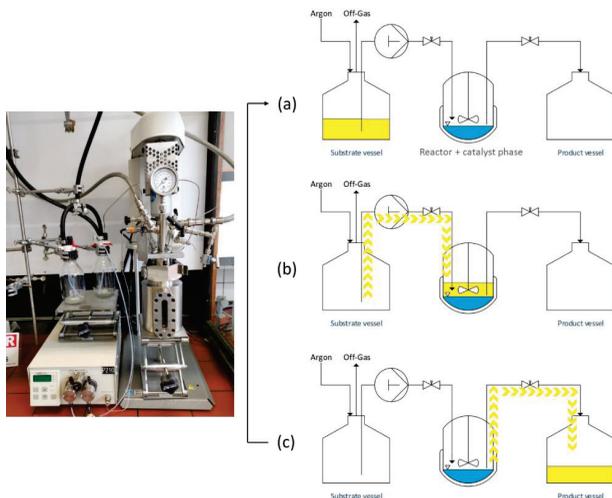


Figure 8: Experimental setup for the recycling experiments (l) and schematic visualization of the recycling process (r).

Afterwards the reactor was transferred into a continuously operated miniplant consisting mainly of the reactor for intense mixing of the two phases and a settler unit for phase separation and recycling of the water phase after the reaction. The miniplant setup is schematically presented in Fig. 4.

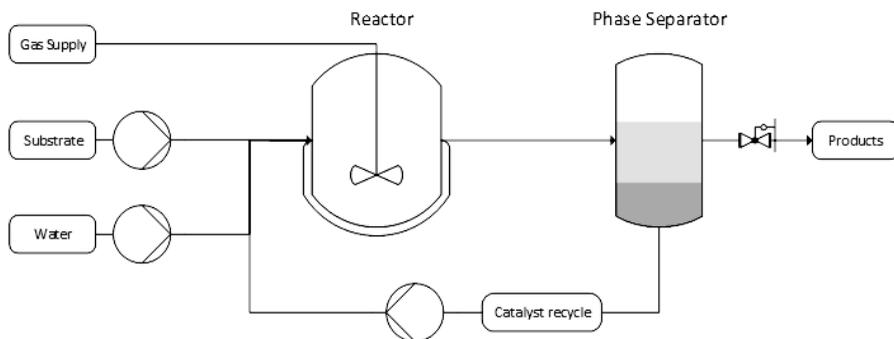


Figure 9: Flow chart of the miniplant for continuous hydroformylation of FT olefin/paraffin mixtures.

After adjustment and optimization of several parameters in the miniplant setup, a steady state operation for the conversion of 1-octene as model substrate was achieved.

After investigating the stability of the catalyst with 1-octene as model substrate, the process was applied to the C₅-C₁₀ paraffin/olefin mixture, which was obtained from the



Fischer-Tropsch process operated by project partners. After slight adjustment of the reaction conditions, we were able to transform all olefins in the substrate mixture to the corresponding aldehydes in high efficiency. Time-yield experiments showed that, with an increased reaction time, aldehyde yields >80 % are possible.

The aldehyde/paraffin mixture with residues of unconverted olefins from the process was afterwards hydrogenated over a Raney-nickel catalyst in almost quantitative yields. The resulting high purity alcohol/paraffin mixture is proving the concept of successful conversion of Fischer-Tropsch olefin/paraffin mixtures to alcohol/paraffin mixtures as valuable additives for bio-synthetic-fuels.

Literature

- [1] Klima und Energiepolitischer Rahmen bis 2030 https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_de (accessed Apr 27, 2021).
- [2] Robust and Efficient processes and technologies for Drop In renewable FUELS for road transport <https://redifuel.eu/> (accessed Apr 26, 2021).
- [3] Schnorbus, T. *EU Proposal: Robust and Efficient Processes and Technologies for Drop In Renewable FUELS for Road Transport*; **2018**.
- [4] Xing-Cai, L.; Jian-Guang, Y.; Wu-Gao, Z.; Zhen, H. Effect of Cetane Number Improver on Heat Release Rate and Emissions of High Speed Diesel Engine Fueled with Ethanol-Diesel Blend Fuel. *Fuel* **2004**, *83* [14–15 SPEC. ISS.], 2013–2020.
- [5] Franke, R.; Selent, D.; Börner, A. Applied Hydroformylation. *Chem. Rev.* **2012**, *112* [11], 5675–5732.
- [6] Frey, G. D. 75 Years of Oxo Synthesis – The Success Story of a Discovery at the OXEA Site Ruhrchemie. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *754*, 5–7.
- [7] Behr, A.; Neubert, P. *Applied Homogeneous Catalysis*, 1st ed.; Wiley-VCH, **2012**.
- [8] Torres, G. M.; Frauenlob, R.; Franke, R.; Börner, A. Production of Alcohols via Hydroformylation. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* [1], 34–54.
- [9] Hibbel, J.; Wiebus, E.; Cornils, B. 75 Jahre Hydroformylierung - Oxoreaktoren Und Oxoanlagen Der Ruhrchemie AG Und Der Oxea GmbH von 1938 Bis 2013. *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85* [12], 1853–1871.
- [10] Warmeling, H.; Koske, R.; Vorholt, A. J. Procedural Rate Enhancement of Lean Aqueous Hydroformylation of 1-Octene without Additives. *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40* (1), 186–195.
- [11] Warmeling, H.; Janz, D.; Peters, M.; Vorholt, A. J. Acceleration of Lean Aqueous Hydroformylation in an Innovative Jet Loop Reactor Concept. *Chem. Eng. J.* **2017**, *330*, 585–595.

Closed Carbon Cycle Mobility – Klimaneutrale Kraftstoffe auf Basis kurzketziger Alkohole

Benedikt Heuser, J. Otting, Thorsten Schnorbus, A. Güdden, C. Wouters,
F. Schorn, R. Peters

Abstract

In order to achieve the ambitious national and European climate targets, the transport sector is required to drastically reduce its greenhouse gas emissions. Considering this goal, the public debate and the legislative bodies in recent years have focused almost exclusively on the widespread use of battery electric vehicles (BEVs). However, there are many applications for which purely electric powertrains are not a suitable solution. One such example is long-haul heavy-duty truck operation. For such applications, liquid fuels with their high energy density or gaseous fuels will remain the prime choice for a long time to come. This is particularly true for Europe, which will continue to rely on massive imports of chemical energy carriers in the future. Some of these energy carriers will be produced from renewable energy in most cost-efficient regions of the world. Thus, in addition to powertrain electrification, synthetic fuels made from renewable electricity and carbon dioxide, so called e-fuels, are a very attractive option to ensure mobility with a closed carbon cycle. These fuels are gaining increasing political and societal attention. In both the short and long term, the transport sector will therefore rely on three pillars: electrification, hydrogen and fuel cell technologies, and renewable fuels.

1. Einführung

Auf der Pariser Klimakonferenz wurde 2015 eine Reduzierung der CO₂-Emissionen um 38 % bis 2030 und um 80 % bis 2050 beschlossen. Die EU-Kommission hat mit dem „Green Deal“ diese Anforderungen noch einmal verschärft und möchte bis 2030 eine Reduktion von mindestens 50 % sowie 2050 eine vollständige Klimaneutralität erreichen. Vor allem der Verkehrssektor ist jetzt gefragt: Hier sind die Emissionen in den letzten Jahren durch einen stetigen Anstieg des Transportvolumens nicht gesunken. Hier werden fast 20 % des deutschen Gesamtenergieverbrauchs konsumiert [1]. Für eine kurzfristige und effektive Reduktion der Treibhausgasemissionen ist es unerlässlich, alle technisch machbaren und ökonomisch sinnvollen Lösungswege zu gehen. Im Verkehrssektor zeichnen sich in den vergangenen Jahren sowohl kurz- als auch langfristig drei Säulen ab: Elektrifizierung des Antriebsstrangs, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien sowie synthetische Kraftstoffe.

„Erneuerbare Kraftstoffe sind ein sehr wichtiger Baustein, um die Klimaziele im Verkehr zu erreichen. Wir brauchen sie insbesondere für Schiffe und Flugzeuge, aber auch im Straßenverkehr. Die Elektromobilität befindet sich zwar auf der Überholspur, aber ohne die Nutzung aller verfügbaren Optionen wie Wasserstoff, eFuels und fortschrittlicher Biokraftstoffe geht es nicht. Mit diesen erneuerbaren Kraftstoffen wollen wir 10 Millionen Tonnen CO₂ im Jahr 2030 einsparen. Wir wollen daher mehr Investitionen in Erzeugungsanlagen, um erneuerbare Kraftstoffe

für den Verkehr verfügbar und deutlich billiger zu machen. Deswegen machen wir das Zukunftsthema konkret und starten ein neues Förderkonzept.“ [2]

So kommentiert Bundesverkehrsminister Andreas Scheuer den Startschuss für einen neuen Förderschwerpunkt seines Ministeriums und zeigt damit, wie das Thema immer deutlicher in den Fokus der politischen Agenda rückt. Insbesondere das Potenzial, kurzfristig auch die CO₂-Emissionen der Bestandsflotte verringern zu können, lässt sich hier herausstellen. Angesichts der vielversprechenden Ergebnisse aus zahlreichen Projekten zur Herstellung und Anwendung synthetischer Kraftstoffe ist diese Aufmerksamkeit sehr positiv zu bewerten.

Das Verbundprojekt „Closed Carbon Cycle Mobility: Klimaneutrale Kraftstoffe für den Verkehr der Zukunft“ (C³-Mobility) etwa will neue Wege in die CO₂-neutrale Mobilität der Zukunft erarbeiten und demonstrieren. Es bezieht sich auf die Förderbekanntmachung „Energiewende im Verkehr: Sektorkopplung durch die Nutzung strombasierter Kraftstoffe“ des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) vom Frühjahr 2017. Dazu hat sich ein sektorübergreifendes Konsortium aus über 30 Partnern aus der Energieversorgung, der verfahrenstechnischen Industrie, der Automobil- bzw. Industriemotorindustrie sowie der Forschung und Entwicklung gebildet, um die beschriebene Thematik in seiner Gesamtheit angemessen bearbeiten zu können. Im Fokus des Projektes stehen Kraftstoffe basierend auf Methanol. Neben dessen direkter Nutzung als Kraftstoff wird auch seine (lokale) Weiterverarbeitung zu anderen Kraftstoffen (OME, 2-Butanol, Methanol-to-Gasoline (MtG), 1-Oktanol und DME) untersucht. Dabei wird die gesamte Wertschöpfungskette von der Kraftstoffsynthese über die motorische Anwendung bis zur Markteinführung bewertet.

Die Darstellung und Bewertung dieser Konzepte schließt sowohl die regenerative Herstellung und Verteilung des Methanols als auch die Herstellungswege der klimaneutralen Kraftstoffe, aber auch deren Nutzung im Transport über verschiedene zeitliche Horizonte in den unterschiedlichen Sektoren des Transportes und der Industrie mit ein.

2. Erneuerbares Methanol aus verschiedenen Importregionen

Die Fokussierung auf Methanol ergibt sich zum einen aus den effizienten Herstellungs- und Speichermöglichkeiten dieses flüssigen Energieträgers. Daneben ist Methanol bereits ein weit verbreiteter Grundstoff verschiedener chemischer Prozesse. Aber auch im (Schiffs-)Verkehr kommt es bereits vielfach als Kraftstoff zum Einsatz. So gibt es zahlreiche Demonstrationsprojekte, z.B. auf der Ostseeroute zwischen Deutschland und Schweden [3]. Generell eignet sich Methanol sowohl für die dieselmotorische als auch für die ottomotorische Verbrennung. Beeinflussende Faktoren der Methanolproduktion sind die Kosten und Effizienzen der jeweiligen Gewinnungsverfahren für Wasserstoff und CO₂.

Eine Analyse aus C³-Mobility zeigt die Kosten der Methanolsynthese in Abhängigkeit von den jeweiligen lokalen Wasserstoffproduktions- und CO₂-Kosten aus verschiedenen Quellen [4] [14].

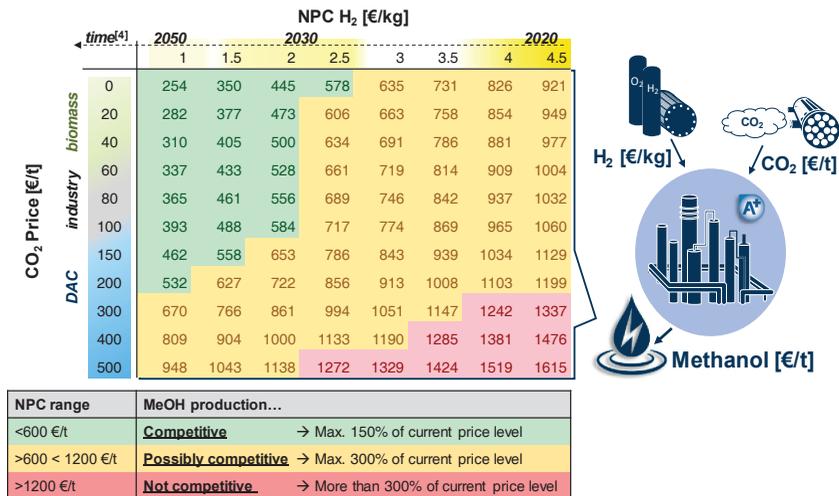
Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Produktionskosten von Methanol für eine breite Palette von Wasserstoff-Nettoproduktionskosten (NPC) und Kohlendioxidpreisen. Hier

werden die Nettoproduktionskosten für Methanol anhand einer detaillierten verfahrenstechnischen Modellierung einer Methanolproduktionsanlage mit 300 MW (433 kt / a) angegeben.

Die daraus resultierenden Nettoproduktionskosten werden in Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Kostenwettbewerbsfähigkeit gegenüber dem Methanolmarktpreisniveau von 2018 von ca. 400 € / t in drei definierte Kategorien eingeteilt.

Da dem aktuellen Marktpreis derzeit keine Zuschläge für die Emission von Treibhausgasen aus fossilen Energieträgern hinzugefügt werden, wird davon ausgegangen, dass ein erneuerbares Methanol mit Nettoproduktionskosten von bis zu 150 % des aktuellen Marktpreises wirtschaftlich wettbewerbsfähig sein kann. Um Produktionskosten innerhalb dieser Kategorie zu erzielen, die in Tabelle 1 grün angegeben ist, müsste erneuerbarer Wasserstoff für 2,50 € / kg oder weniger verfügbar sein. Wie der Zeitplan in Tabelle 1 zeigt, werden solche Kosten spätestens für das Jahr 2030 prognostiziert. Mit sinkenden Wasserstoffproduktionskosten erweitert sich das Fenster für mögliche CO₂-Preise und damit unterschiedliche CO₂-Sequestrierungstechnologien.

Tabelle 1: Methanolproduktionskosten in € / t in Abhängigkeit von den Nettoproduktionskosten (NPC) der H₂- und CO₂-Preise.



Für Energieimportregionen enthalten die Endpreise am Imphorthafen für die erneuerbaren Energieträger nicht nur die Produktions-, sondern auch die Transportkosten. Daher wurden die für das Jahr 2030 prognostizierten Produktions- und Transportkosten für Wasserstoff einer aktuellen Studie des Hydrogen Council [13] den Importkosten von Methanol gegenübergestellt.

Die jeweiligen Produktions- und Vertriebskosten für Methanol wurden für eine Vielzahl von CO₂-Preisen ermittelt. Die Ergebnisse sind in einer Übersichtskarte in Abb. 1 dargestellt.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die Transportkosten für Methanol im Vergleich zum Transport von Wasserstoff nahezu vernachlässigbar sind. Folglich sinkt der Anteil der Transportkosten für erneuerbare Energieträger an den Gesamtkosten von 41 bis

50 % für Wasserstoff auf 1 bis 2 % für Methanol. Insgesamt liegen die Methanolkosten in einem Bereich von 18,6 bis 29,7 € / GJ, was 370-591 € / t entspricht. Mit den in Tabelle 1 definierten Kategorien würden diese Methanolproduktionskosten alle im Jahr 2030 als „wettbewerbsfähig“ eingestuft.

Weiterhin zeigt sich, dass die energiespezifischen Kosten für Methanol und Wasserstoff im Hafen innerhalb der dargestellten Randbedingungen für jeden Fall vergleichbar sind. Dies zeigt, dass die zusätzlichen Kosten für die Aufbereitung von Wasserstoff zu Methanol durch den deutlich günstigeren Versand von flüssigem Methanol gegenüber flüssigem Wasserstoff ausgeglichen werden. Methanol ist bei CO₂-Preisen von 30 und 50 € / tCO₂ zunächst günstiger und wird je nach Herkunfts- / Bestimmungsortkombination nach Überschreitung eines bestimmten CO₂-Preises teurer. Diese kritischen CO₂-Preise liegen zwischen 80 und 100 € / tCO₂, mit Ausnahme des Falls Saudi-Arabien nach Japan, wo selbst bei 100 € / tCO₂ Methanol im Hafen noch etwas günstiger ist.

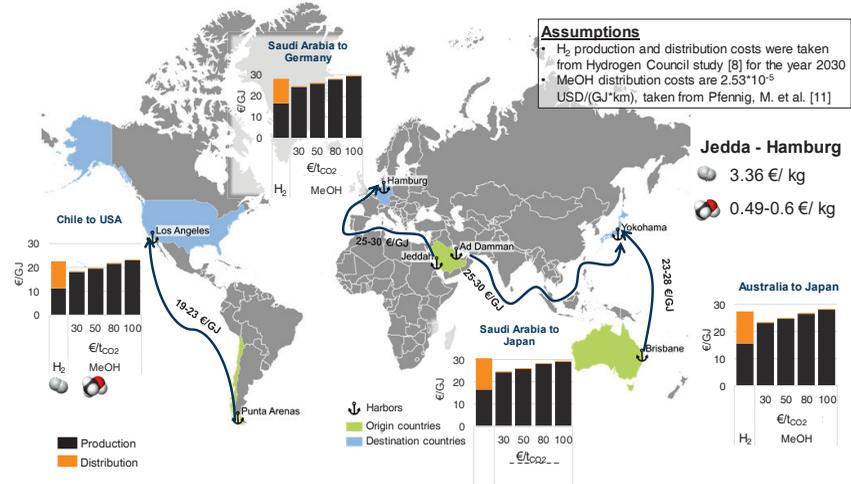


Abb. 1: Produktions- und Transportkosten für Wasserstoff und Methanol für die vier untersuchten Ursprungs- / Bestimmungsortkombinationen

Die technoökonomische Analyse der CO₂-basierten Methanolsynthese zeigt, dass mit den für 2030 prognostizierten H₂-Kosten der mögliche erneuerbare Energieträger Methanol in wind- und sonnenreichen Regionen für 370-600 € / t hergestellt werden könnte. Dies könnte eine preislich wettbewerbsfähige Produktion im Vergleich zu Methanol auf fossiler Basis ermöglichen.

2. Wirkungsgrade bis 50% bei niedrigsten Schadstoffemissionen

Für Anwendungen mit hohem Leistungsbedarf (z.B. Schiffsantriebe) bleiben Verbrennungsmotoren durch ihre hohe Leistung bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad und geringen Kosten die wichtigste Antriebsform.

Während Methanol-Motoren, wie z.B. die in der Stena Germanica, mit einem Pilot-Brennverfahren mit Diesel als Zündkraftstoff mit diffusiver Verbrennung betrieben werden, ist auch der ottomotorische Betrieb mit Methanol mit hohem Wirkungsgrad sehr einfach möglich. Daher hatte sich C³-Mobility die Aufgabe gestellt, für den Bereich der schnelllaufenden Dieselmotoren und schweren Nutzfahrzeuge zu untersuchen, welche Brennverfahren das höchste Potenzial zur Nutzung von Methanol als Hauptkraftstoff bieten und welchen Einfluss das jeweilige Brennverfahren auf das Abgasnachbehandlungskonzept hat (und damit wiederum auf Komplexität und Kosten des Motors). Die vielversprechendsten Konzepte wurden daher initial auf Einzylinder-Motoren umgesetzt und die Ergebnisse für einen schnelllaufenden 4-Takt-Motor werden im Folgenden erläutert [5].

Übersicht möglicher Methanol-Verbrennungs-Konzepte

Abb. 2 fasst Methanolbrennverfahren für Schwerlast- und Großmotoren zusammen. Diffusive Konzepte setzen auf direkte Kraftstoffeinspritzung (DI) und Kompressionszündung (CI) mit oder ohne Zündunterstützung. Vorgemischte Konzepte erlauben verschiedene Arten der Einleitung des Kraftstoffs in die Brennkammer. Möglich sind die zentrale Mischung des Kraftstoffs, die Saugrohreinjection (Port Fuel Injection, PFI) und die Direkteinspritzung während des Ansaug- oder ggf. des Verdichtungstakts. Zur Initiierung der Verbrennung können Pilot Fuel Ignition und Positive Ignition (PI) mit Zündkerzen (SP) sowie gespülte (s) und ungespülte (u) Vorkammern (PC) eingesetzt werden. Das Dual-Fuel-Konzept (DF) befindet sich zwischen diffusiver und homogener Verbrennung und zeichnet sich dadurch aus, dass beide Kraftstoffe bis zu annähernd 100 % Leistung genutzt werden können.

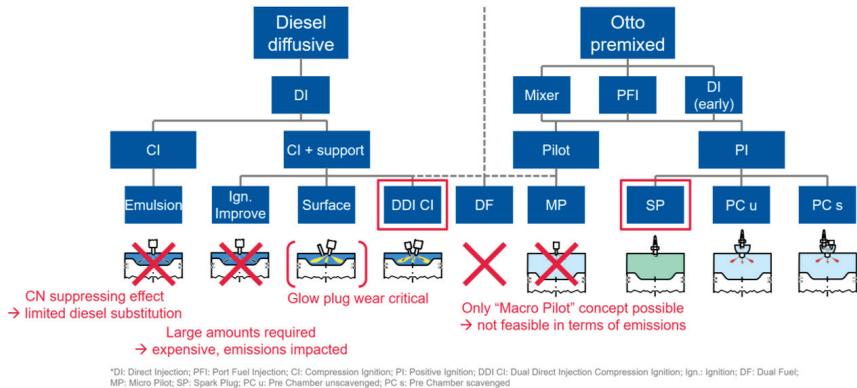


Abb. 2: Matrix möglicher Methanolbrennverfahren für Schwerlast- und Großmotorenanwendungen

Nicht alle Brennverfahren sind in Bezug auf Leistung und Emissionen gleich vielversprechend. Beginnend mit dem Emulsionskonzept begrenzen die selbstzündungshemmenden Eigenschaften von Methanol den maximalen Dieselerersatz auf nur ~25 %. Da dieses Konzept keine wesentlichen Vorteile in Bezug auf Emissionen oder Effizienz

bietet, wird es nicht als vielversprechender Kandidat für den Einsatz von Methanol angesehen [9].

Kostengründe und Unsicherheiten bezüglich der Schadstoffemissionen machen das zündungsverbesserte Methanolkonzept weniger attraktiv [7], insbesondere im Vergleich zum Dual Direct Injection Compression Ignition (DDI CI)-Konzept.

Das Konzept der Oberflächenzündung ist hinsichtlich Wirkungsgrad und Emissionen vielversprechend [8]. Allerdings zeigen insbesondere die Untersuchungen der Detroit Diesel Company [9], dass eine ausreichende Lebensdauer der Glühkerzen nur durch eine starke Einschränkung des Glühkerzeneinsatzes möglich ist. Daher ist die Oberflächenzündung eher eine unterstützende Maßnahme für verbesserte CI-Konzepte.

Das DDI-CI-Konzept erfordert einen zweiten, hochzündfähigen Kraftstoff. Der Aufwand für die Modifikation bestehender Motoren ist relativ hoch, da zwei Hochdruck-Kraftstoffsysteme installiert werden müssen. Allerdings bietet dieses Konzept eine echte Kompressionszündung mit reinem Methanol als Hauptbrennstoff und ist daher recht vielversprechend.

Das Dual-Fuel- und das Micro-Pilot-Konzept sind dagegen für Methanol weniger aussichtsreich. Aufgrund der Eigenschaften von Methanol sind die erforderlichen Dieselernteile wesentlich höher als bei Erdgas, was zu einem Konzept mit ungünstigen Emissionen und nur geringen Vorteilen in Bezug auf den Wirkungsgrad führt [10].

Die vorgemischten Konzepte bieten einen vollständigen Dieselerersatz. Der Umfang der Modifikationen hängt von der Nutzung von PFI oder DI und ggf. Vorkammerzündung ab. Bei den Vormischkonzepten ist der Betriebsbereich durch das Auftreten klopfender Verbrennung begrenzt. Während die CO- und HC-Emissionen recht erheblich sind, lassen sich die NOx-Emissionen je nach Betriebsstrategie stark reduzieren oder mit relativ einfachen Maßnahmen in den Griff bekommen [11].

Methanol DDI CI vs. PFI SI – Ein direkter Vergleich

Die breite Palette möglicher Verbrennungssysteme lässt sich im Wesentlichen auf zwei aussichtsreiche Alternativen eingrenzen: Premixed Spark Ignition (PFI SI) und diffusive Dual Direct Injection Compression Ignition (DDI CI). Sowohl vorgemischte als auch die diffusive Methanolbrennverfahren sind vielversprechende Konzepte in Bezug auf Emissionen und Effizienz. Welches Verbrennungssystem für eine bestimmte Anwendung gewählt wird, hängt von vielen Variablen ab; es gibt keinen wirklichen Gewinner, wie Abb. 3 zeigt.

Für die hier verglichenen Hochdrehzahl-4-Takt-Anwendungen werden beide Verbrennungssysteme ohne Abgasrückführung (AGR) untersucht. Der Vergleich wird bei 1500 min^{-1} mit $p_2 = p_5$ bei einem rel. AFR = 1,8 für beide Brennverfahren durchgeführt. Der Basismotor ist identisch.

Beim Methanol-DDI-CI Verfahren ohne AGR sind die HC- und CO-Emissionen meist vernachlässigbar. Ein kleiner Oxidationskatalysator könnte ausreichen, um diese Emissionen bei niedriger Last zu reduzieren. Die NOx-Emissionen erreichen mit 9 g/kWh ihr Maximum. Daher ist z. B. für die Erfüllung der IMO Tier II Emissions-Grenzwerte keine NOx-Nachbehandlung erforderlich. Nur in Emissionskontrollbereichen (ECAs) wäre ein SCR erforderlich, um den von IMO Tier III auferlegten Grenzwert von 2 g/kWh sicherzustellen. Methanol PFI SI hingegen erzeugt signifikante Konzent-

rationen von CO und HC, wie sie für die vorgemischte Verbrennung typisch sind. Allerdings erlaubt dieses Brennverfahren, wie bei Erdgasmotoren, NO_x-Emissionen von ~1 g/kWh über den gesamten Lastbereich. Tatsächlich wären die NO_x-Emissionen bei identischem rel. AFR und Verdichtungsverhältnis bei Methanol aufgrund der niedrigeren Verbrennungstemperaturen geringer als bei der Erdgasverbrennung.

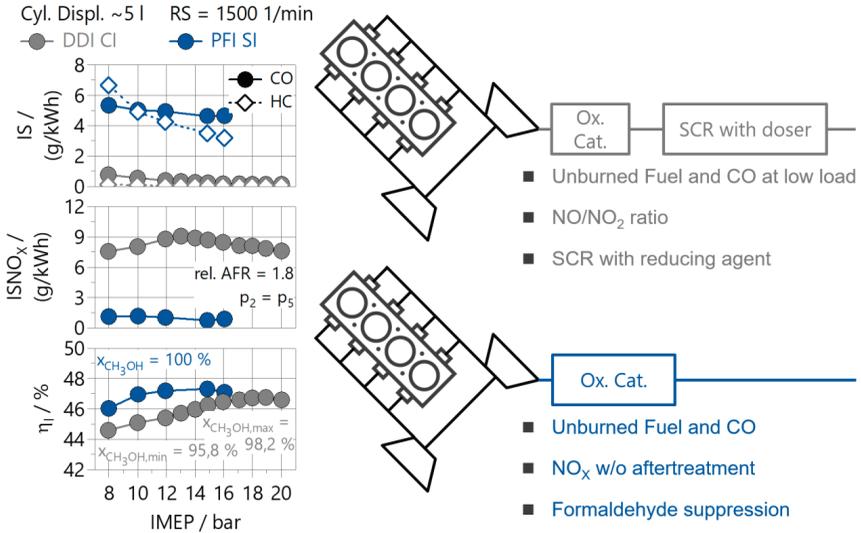


Abb. 3: Vergleich von DDI CI und PFI SI

Der Vergleich der Wirkungsgrade von Methanol PFI SI und DDI CI zeigt, dass die Auswahl des für die jeweilige Anwendung am besten geeigneten Brennverfahrens von zwei wesentlichen Punkten abhängt: dem Schadstoffemissionsverhalten und dem erreichbaren Lastbereich. Die erreichbaren Wirkungsgrade sind bei beiden Brennverfahren recht ähnlich. Unter Berücksichtigung des Aufladesystems und damit des möglichen Spüldrucks ist das PFI-SI-Brennverfahren mit externer Gemischbildung etwas weniger günstig. PFI SI wird aber bei mittlerer Last noch etwas höhere Wirkungsgrade erreichen. Wird jedoch mit PFI SI ein ähnlich hoher Lastbereich angestrebt wie mit DDI CI, muss das Verdichtungsverhältnis reduziert werden, um eine klopfende Verbrennung zu verhindern. Dies reduziert dann den Wirkungsgrad. Somit ist PFI SI besser für stationäre Anwendungen mit geringeren spezifischen Leistungsanforderungen geeignet, während DDI CI zwar alle Anwendungen abdecken kann, aber das komplexere System ist und unter Umständen ein aufwendigeres Abgasnachbehandlungssystem erfordert. Insbesondere im Vergleich zum Betrieb mit konventionellem Dieselkraftstoff hat Methanol DDI CI den Vorteil der schnelleren Verbrennung, was neben den niedrigeren Verbrennungstemperaturen und den damit verbundenen geringeren Wärmeverlusten zu einer deutlichen Steigerung des Wirkungsgrades führt. Ein weiterer Faktor ist die rußfreie Verbrennung, die ebenfalls zu reduzierten Wärmeverlusten durch Abstrahlung beiträgt.

3. MtG und Blends

Im Rahmen von C³-Mobility wurde am Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen der RWTH Aachen University auch das Potenzial von synthetischen Kraftstoffen aus einem Methanol-to-Gasoline-Prozess (MtG) untersucht. Dabei wurde neben konventionellem Benzin als Bezugsbasis, Ottomischkraftstoffe mit Methanol, Ethanol, iso-Butanol und 2-Butanol sowie Methanol als Reinkomponente im Hinblick auf das Wirkungsgrad- und Emissionsverhalten mit einem Einzylinder-SI-Forschungsmotor untersucht.

Als Grundkraftstoff für die thermodynamischen Untersuchungen diente ein sauerstoff-freies Benzin mit einer Research-Oktanzahl (ROZ) von 94. Das MtG entspricht im Wesentlichen einem aus erneuerbaren Energien hergestellten Äquivalent zu fossilem Benzin, welches vollständig innerhalb der von der gültigen Kraftstoffnorm EN228 definierten Grenzen liegt.

Die Alkohol-Reinkomponenten wurden diesem Grundkraftstoff in Anteilen zwischen 3 % und 40 % (v/v) beigemischt. Insgesamt wurden so zehn Kraftstoffmischungen mit unterschiedlichen Eigenschaften festgelegt. Die einzelnen Merkmale sind auf Abb. 4 zu sehen.

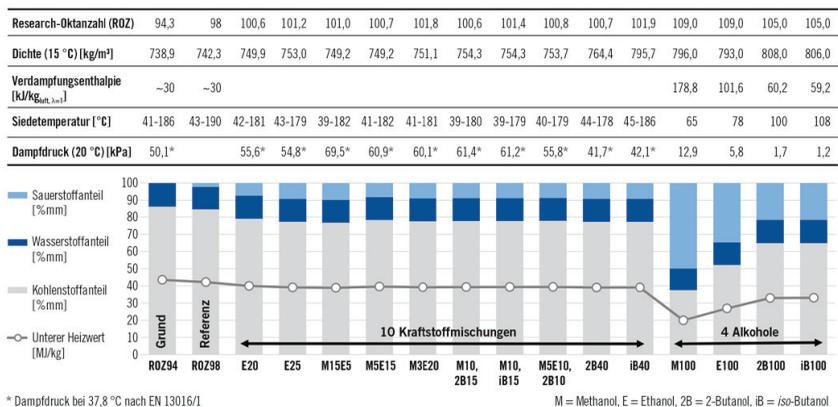


Abb. 4: Eigenschaften der untersuchten Kraftstoffmischungen sowie diejenigen von Grund- und Referenz-Kraftstoff und Reinkomponenten

Für einen reinen Kraftstoffvergleich zwischen fossilem Benzin (ROZ95E10) und dem MtG wurde dem MtG 10 vol-% Ethanol beigemischt (MtG-E10). Weiterhin wurden die drei Kraftstoffmischungen MtG-E20 (20 vol-% Ethanol), MtG-M15 (15 vol-% Methanol) und MtG-2B15 (15 vol-% 2-Butanol) untersucht. Die grundlegenden Untersuchungen umfassten den stöchiometrischen Teil- und Vollastbetrieb, Ladungsverdünnung mittels Abgasrückführung (AGR) und Luftüberschuss sowie Katalysatorheizten.

Insgesamt sind die Ergebnisse sehr vielversprechend: So konnten mit reinem Methanol große Potenziale zur Steigerung des Wirkungsgrades und zur Reduzierung der

NOx-Emissionen nachgewiesen werden. Dabei konnte bei gleichem Verdichtungs-verhältnis mit Methanol im Vergleich zum Referenzkraftstoff ROZ98 ein um bis zu 23,5 % höherer Wirkungsgrad erreicht werden. Bei den Kraftstoffmischungen lag die mögliche Wirkungsgradsteigerung bei ca. 12,6 %. Durch die Kombination einer hohen Verdampfungsenthalpie mit einer hohen laminaren Flammgeschwindigkeit ermöglicht Methanol bei hohen Lasten eine sehr hohe Klopfestigkeit und Verbrennungsstabilität.

Die Mischungen mit Butanol und Ethanol weisen naturgemäß einen höheren Heizwert auf, zeigten sich aber weniger klopfest. Die höhere Siedetemperatur löste zudem einen Anstieg der HC-Emissionen unter Kaltstartbedingungen aus. Hinsichtlich der AGR-Verträglichkeit und Magerverbrennung sind weitere Wirkungsgradvorteile und eine Emissionsreduktion mit den Kraftstoffmischungen und Reinkomponenten zu erwarten [12].

4. Ausblick

Das Projekt C³-Mobility hat sich darüber hinaus mit DME, Oktanol und OME beschäftigt, um die auf Methanol basierenden Herstellungspfade sowie die Anwendbarkeit im Mobilitätssektor zu untersuchen. DME und langkettige Alkohole als Komponenten für Diesel-Blends werden parallel in weiteren Forschungsvorhaben untersucht.

Für MtG und dessen Mischungen mit kurzkettingen Alkoholen wurden intensive Fahrzeug- und Flottenuntersuchungen von verschiedenen Fahrzeugherstellern vorgenommen. Dabei konnten keine nennenswerten Probleme festgestellt und eine Verbesserung im Rußverhalten der Motoren mit MtG und dessen Mischungen nachgewiesen werden.

Da MtG sowohl im Herstellungswirkungsgrad als auch in der Anwendung große Ausichten auf eine schnelle Markteinführung hat, wird ein Folgeprojekt angestrebt, welches sich mit Markteinführungsszenarien und weiteren Optimierungen im Emissions- und Wirkungsgradverhalten der Motoren sowie mit der weiteren Verbesserung des Grundkraftstoffs beschäftigen und so eine Markteinführung auch auf politischer Ebene vorbereiten soll.

Danksagung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 1918006 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Literatur

- [1] BMWi Energiedaten: Gesamtausgabe Oktober 2019. Online: <https://www.bmw.de/Redaktion/DE/Artikel/Energie/energiedaten-gesamtausgabe.html>, zugegriffen am 28.04.2021.
- [2] Von Entwicklung bis Markthochlauf: BMVI startet neues Förderkonzept für erneuerbare Kraftstoffe. Online: <https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Artikel/G/neues-foerderkonzept-erneuerbare-kraftstoffe.html>, zugegriffen am 11.05.2021.
- [3] Supergreen mit Methanol. Methanol – Der Treibstoff der Zukunft. Online: <https://www.stenaline.de/supergreen/treibstoff-der-zukunft>, zugegriffen am 11.05.2021.
- [4] C3-Mobility; 2020. Tagungsband 2. Statuskonferenz „Energiewende im Verkehr“.
- [5] Arne Güdden et al; 2021. Green Methanol – A CO2 Neutral Energy Carrier Enabling 50+% Engine Efficiency with Ultra-Low Pollutant Emissions. In: 42nd International Vienna Motor Symposium.
- [6] Jamrozik, Arkadiusz; 2009. The effect of the alcohol content in the fuel mixture on the performance and emissions of a direct injection diesel engine fueled with diesel-methanol and diesel-ethanol blends. In: Energy Conversion and Management 148, p. 461–476. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.06.030.
- [7] Urban, Charles M.; Timbario, Thomas J.; Bechtold, Richard L.; 1989. Performance and Emissions of a DDC 8V-71 Engine Fueled with Cetane Improved Methanol. In: SAE Technical Paper Series. 1989 SAE International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exhibition, SEP. 25, 1989; SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States (SAE Technical Paper Series).
- [8] Bartunek, B.; 1995. Untersuchung der Verbrennung im direkteinspritzenden Nutzfahrzeug-Methanoldmotor mit Glühzündung. PhD thesis, RWTH Aachen University.
- [9] Miller, Stanley P.; Savonen, Craig L.; 1990. Development Status of the Detroit Diesel Corporation Methanol Engine. In: SAE Technical Paper Series. International Off-Highway & Powerplant Congress & Exposition, SEP. 10, 1990; SAE International, 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States (SAE Technical Paper Series).
- [10] Wang, Quangang; Wei, Lijiang; Pan, Wang; Yao, Chunde; 2015. Investigation of operating range in a methanol fumigated diesel engine. In: Fuel 140, S. 164–170. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.067.
- [11] Scholten, J.; 1987. Untersuchungen zum Betriebsverhalten eines mit Methanoldampf betriebenen Gasotomotors für Nutzfahrzeuge. PhD thesis, RWTH Aachen University.
- [12] Wouters, Christian; et al.; 2020. Ottomischkraftstoffe mit Methanol, Ethanol und Butanol. In: MTZ 3, S. 16-22.
- [13] Hydrogen Council; 2020. Path to Hydrogen Competitiveness: A Cost Perspective. Online: <https://hydrogencouncil.com/en/path-to-hydrogen-competitiveness-a-costperspective/> zugegriffen am 11.05.2021.
- [14] Felix Schorn, Janos L. Breuer, Remzi Can Samsun, Thorsten Schnorbus, Benedikt Heuser, Ralf Peters, Detlef Stolten; 2021. Methanol as a Renewable Energy Carrier: An Assessment of Production and Transportation Costs for Selected Global Locations. In: Applied Energy (*Submitted*).

Entwicklung der PM/PN- und NO_x-Emissionen und Atemluftqualität heute

Achim Dittler

Abstract

Particulate Matter (PM), particle number (PN) and nitrogen oxides (NO_x) emissions are widely discussed concerning ambient air quality. Over the past decades, PM and NO_x emissions were reduced significantly and most immission limits are currently either kept or within reach. What appears to be good news at first sight, shows further need for reducing particulate matter immissions, especially PM_{2.5}, since the immission limits are considered outdated. Since PM_{2.5} is considered more dangerous for human health than NO₂, this contribution shows current issues associated with PM_{2.5} immission measurements.

1. Emission & Immission

Luftschadstoffe und Immissions-Grenzwerte werden in Deutschland in der 39. BImSchV definiert. Neben unterschiedlichen Gasen werden Feststoffe in Form von PM_{2.5} und PM₁₀-Immissionsgrenzwerten benannt. Einzelne Inhaltsstoffe der Feststoffe sind ebenso festgelegt. Da Immissionen, also die Einwirkungen von Schadstoffen aus der natürlichen Umgebung auf Menschen und Vegetation, über den Weg der Transmission aus natürlichen und anthropogenen Quellen herrühren, sind neben den Transmissionswegen vor allem die Emissionsquellen von Bedeutung.

Die Emission der meisten Luftschadstoffe geht, für viele Emissionssektoren, in Deutschland seit Jahren deutlich zurück. Einzelne Emissionen (wie beispielsweise NH₃) stagnieren jedoch auf hohem Niveau.

Von der Vielzahl gesetzlich limitierter Luftschadstoffe sind in den vergangenen Jahren insbesondere Feinstaub und Stickstoffdioxid (NO₂) medial präsent, während andere Luftschadstoffe (wie bspw. Ozon) kaum noch in der Berichterstattung wahrnehmbar sind. Von den beiden NO₂-Immissionsgrenzwerten (es gibt einen Stunden- und den Jahresmittelwert) wird in Deutschland „nur noch“ der Jahresmittelwert an einigen (verkehrsnahe) Messstationen überschritten, wobei die NO₂-Immissions-Hotspots der Vergangenheit (u.a. das Stuttgarter Neckartal) mittlerweile den Jahresmittelwert der NO₂-Immission einhalten.

Auch die Feinstaub-Immissions-Grenzwerte werden in Deutschland weitgehend eingehalten. Zu beachten ist allerdings, dass die Feinstaub-Immissionsgrenzwerte „veraltet“ sind. In der Leopoldina-Stellungnahme „Saubere Luft“ wurde daher bereits 2019 formuliert und der Politik empfohlen (Zitat, Empfehlung 2): „Bei Feinstaub ist der Trend in Deutschland ebenfalls rückläufig, und zwar seit Jahrzehnten. Hier sollte eine weitere Reduktion der Belastung nachdrücklich angestrebt werden – auch wenn die vergleichsweise weniger strengen EU-Grenzwerte für Feinstaub hierzulande eingehalten

und zum Teil deutlich unterschritten werden. Zu beachten ist dabei, dass es viele Quellen für Feinstaub gibt.“

2. Atemluftqualität heute – Fokus: Feinstaub-Immission

Feinstaub wird heute in den Kategorien PM10 und PM2.5 erfasst. Es gelten entsprechende Immissions-Grenzwerte, die in der 39. BImSchV festgeschrieben sind. Bei der Minderung der Feinstaub-Belastung der Atemluft empfiehlt die Leopoldina-Stellungnahme „Saubere Luft“ (Zitat, Empfehlung 6): „Für die weitere Feinstaubreduktion ist nicht nur an den Verkehr zu denken. Es empfiehlt sich daher eine bundesweite, ressortübergreifende Strategie zur Luftreinhaltung, die neben Stickstoffdioxid sowie primärem und sekundärem Feinstaub weitere Schadstoffe und Treibhausgase aus allen Quellen berücksichtigt – darunter auch Landwirtschaft und Holzfeuerung.“

Durch die Anwendung von Abgasnachbehandlungssystemen (hauptsächlich von Partikelfiltern) geht die verbrennungsmotorische Feinstaub-Emission seit Jahren deutlich zurück und andere Feinstaub-Quellen gewinnen an Bedeutung. In Deutschland emittieren alle Verbrennungsmotoren weniger lungengängigen Feinstaub als bspw. Holzöfen, die im direkten Wohnumfeld der Menschen – meist ohne jede Abgasreinigung – einen toxischen Cocktail aus gasförmigen Schadstoffen (u.a. PAKs) und lungengängigen Partikeln emittieren.

2.1. PM2.5-Immission an unterschiedlichen Standorten

Da Messstationen üblicherweise in reinen Wohngebieten stehen, wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens, welches gegenwärtig am KIT gemeinsam mit der Dr. Födisch Umwelt-Messtechnik AG in Kooperation mit der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) durchgeführt wird, Feinstaub-Messgeräte (FDS 15, Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG) an drei unterschiedlichen Standorten im Raum Karlsruhe aufgebaut und betrieben. Die Sensoren messen die PM2.5-Immission zeitgleich an den unterschiedlichen Standorten. Die drei Standorte unterscheiden sich bezüglich ihrer Verkehrsnähe:

- Standort 1: Verkehrsnahe Messstation auf dem Versuchsgelände der LUBW in Karlsruhe-Großoberfeld
- Standort 2: Verkehrsnahe LUBW-Messstation Reinhold-Frank-Str., Karlsruhe
- Standort 3: Verkehrsberuhigtes Wohngebiet in Stutensee-Büchig

Abbildung 1 veranschaulicht die Standorte der Messstationen räumlich.

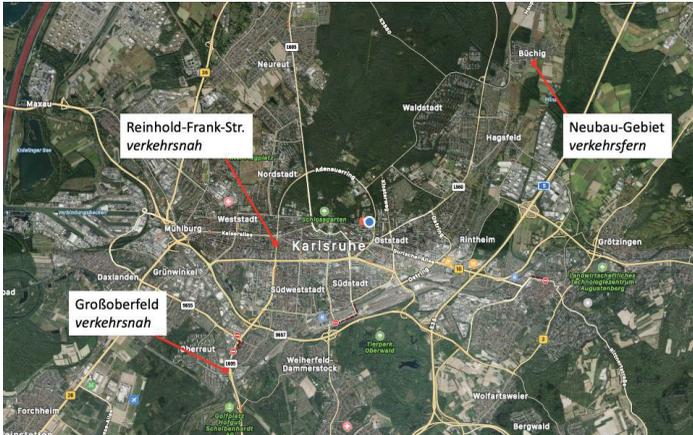


Abbildung 1: Standorte der Immissions-Messtationen

Die an den drei Standorten mit identischer Messtechnik bestimmten PM_{2.5}-Stundenmittelwerte unterscheiden sich z.T. sehr deutlich, was am Beispiel eines Tagesverlaufs der PM_{2.5}-Immission deutlich wird, der in Abbildung 2 für unterschiedliche Standorte aufgetragen ist.

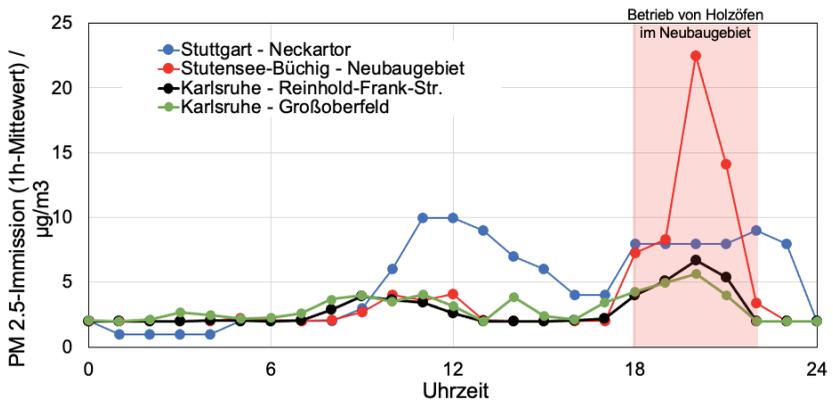


Abbildung 2: Vergleich der PM_{2.5}-Immission (1-Stunden-Mittelwerte) an drei verschiedenen Standorten – 22. Januar 2021

Wie man in Abbildung 2 erkennt, ist die Belastung der Atemluft mit lungengängigem Feinstaub (PM_{2.5}) im Stundenmittel im reinen Wohngebiet in Stutensee-Büchig tagsüber auf niedrigem Niveau. Auch die PM_{2.5}-Immission an den beiden Karlsruher Standorten war an diesem Tag bis in die Abendstunden hinein gering. Am Stuttgarter

Neckartor zeigt sich um die Mittagszeit ein temporärer Anstieg des Messwerts. In den Abendstunden zeigt sich eine gänzlich andere Situation: Durch den Betrieb von Holzöfen, deren Abgase zum Zeitpunkt der Messung auch von Personen, die die Messung begleiteten, riechbar waren (starker Brandgeruch), übersteigt die Immission lungen-gängigen Feinstaubes die Werte des Neckartors über viele Abendstunden hinweg. Ein solches Muster (Anstieg der Belastung der Atemluft über viele Abendstunden im direkten Wohnumfeld) ist im Wohngebiet an den Abenden erkennbar, an denen unter ausbreitungsarmen Bedingungen Holzöfen betrieben werden. Die Messwerte gehen mit einer riechbaren Belästigung der Anwohnenden einher, werden aber durch die Bildung eines Jahresmittelwerts nicht mehr sichtbar und gehen in diesem quasi unter.

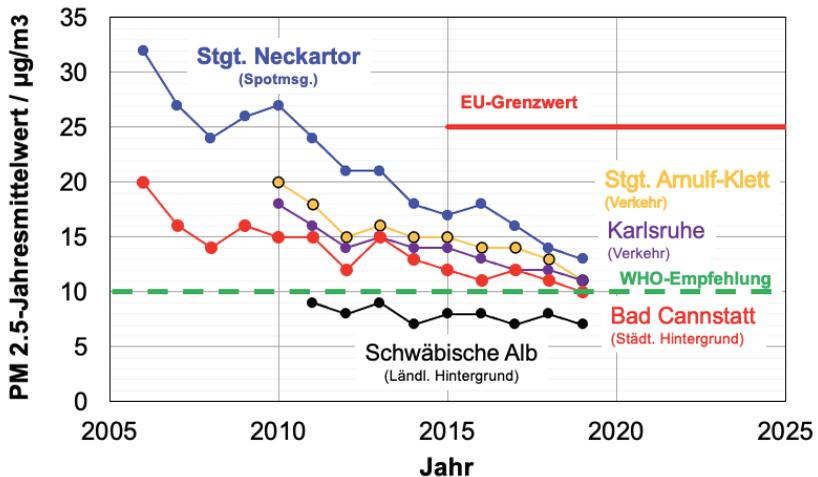


Abbildung 3: Zeitliche Entwicklung der PM2.5-Jahresmittelwerte an ausgewählten Immissions-Messstellen

Dass der gültige (weniger strenge) PM2.5-Jahresmittelwert an vielen Messstandorten eingehalten wird, geht aus Abbildung 3 hervor. Wie man erkennt, wird der seit 2015 geltende EU-Grenzwert seit Jahren (bei fallender Tendenz) unterschritten, die WHO-Empfehlung von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahresmittel jedoch 2019 noch nicht an allen der gezeigten Standorten erreicht. Zur Erreichung der Feinstaub-Immissionsgrenzwerte werden an hoch belasteten Standorten (wie bspw. dem Stuttgarter Neckartor) eine Vielzahl von Maßnahmen ergriffen [3].

2.2. Ultra-Feinstaub – Emission & Immission

Unter Ultra-Feinstaub werden gasgetragene Partikeln mit einem Durchmesser $< 100 \text{ nm}$ verstanden. Partikeln dieser Größen werden in heutigen Messstationen nicht gesondert erfasst [1].

Die Emission von Ultra-Feinstaub wird bspw. im Verkehrssektor in Teilen durch einen Grenzwert der Partikel-Anzahl-Emission für verbrennungsmotorisch betriebene PKW und LKW limitiert. In anderen Sektoren haben sich Anzahl-bezogene Partikelemissionsgrenzwerte noch nicht etabliert.

Die Belastung der Atemluft mit lungengängigem Ultra-Feinstaub (UFP) wird im Rahmen einzelner Initiativen (wie bspw. dem German Ultrafine Aerosol Network (GUAN)) an wenigen Standorten bestimmt. Ergänzt werden diese Messungen durch einzelne Messkampagnen (Bekannt sind z.B. temporäre Messungen der Belastung der Atemluft mit ultrafeinen Partikeln in der Nähe von Flughäfen).

Ein flächendeckendes UFP-Messnetz ist im Moment ebenso wenig vorhanden, wie ein Partikelanzahl-Immissions-Grenzwert. Hier besteht weiterer Forschungs- und ggf. auch Gesetzgebungsbedarf.

Literatur

- [1] 39. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV) (2010)
- [2] Leopoldina-Stellungnahme „Saubere Luft“ (2019)
- [3] Bächler, P.; Müller, T.K.; Yildiz, T.; Dittler, A. - Impact of ambient air filters on PM concentration levels at an urban traffic hotspot (Stuttgart, Am Neckartor), Atmospheric Pollution Research (2021) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101059>



Gesundheitliche Effekte einer Exposition durch Dieselaabgase unter Tage im Kali- und Salzbergbau

Jürgen Bünger, D. Pallapies, D. Taeger, S. Casjens, S. Neumann, A. Molkenhthn, T. Brüning, L.-M. Haase, K. Rühle, K. Rudolph, T. Birk, L. Gamrad-Streubel

Abstract

In Germany, Occupational Exposure Limits (OEL) for NO₂ and NO have been significantly reduced to 0.5 ppm and 2.0 ppm in 2016. For Diesel Particulate Matter (DPM) measured as elemental carbon (EC) a new OEL has been set to 50 µg/m³ in 2017. As workplace conditions in underground salt and potash mining could not be adjusted easily and in short-term, this industrial sector is particularly affected. As part of a 5-year transitional action plan to reduce exposures, an epidemiological health study was conducted investigating the actual health conditions of salt and potash underground miners.

A total of 1,246 workers of two German mines participated in the study. They were divided into three subgroups: underground miners (n=801) and underground maintenance workers (n=202) were compared to above ground workers (n=243). For each study participant, personal exposures were measured during a single shift. Before and after the shift a broad marker-panel of acute and chronic health effects were investigated using e. g. blood analyses and lung function tests. Associations between exposure to NO₂, NO and DPM and markers of acute and chronic health effects were evaluated using analyses of covariance (ANCOVA).

Individual exposures exceeded the respective OEL in 19 % of underground workers for NO₂, in 33 % for NO and 56 % for DPM. However, the majority of biomarker values were within the reference ranges and the proportions of those were similar among all exposure groups. Acute effect biomarkers were not significantly different pre- versus post-shift in any of the three exposure groups and between these three groups. Graphical evaluations and ANCOVA results did not identify consistent associations between exposures and biomarkers of health effects for underground maintenance workers or miners.

The results of the present study did not indicate adverse health effects on underground salt and potash miners due to the exposure to nitrogen oxides or DPM, although current German OELs were partly exceeded.

1. Einleitung

Beschäftigte im untertägigen Salz- und Kalibergbau sind mit Belastungen der Atemluft durch Dieselaabgase der verwendeten Maschinen und Fahrzeuge sowie in geringerem

Ausmaß durch Sprengschwaden konfrontiert. Im Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) wurden in Deutschland die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) für Stickstoffoxide (NO_x) und Dieselmotoremissionen (DME), gemessen als elementarer Kohlenstoff (EC), neu bewertet [1]. Dies resultierte in einer Herabsetzung der AGW für Stickoxide auf 2 ppm (NO) und 0,5 ppm (NO₂) sowie einem neuen AGW von 50 µg/m³ für DME [2]. Auch die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 554 „Abgase von Dieselmotoren“ wurde unter anderem deshalb 2019 komplett neu gefasst [3]. Der deutsche Bergbau konnte bis November 2021 eine fünfjährige Ausnahmegenehmigung für die Erfüllung der neuen Vorgaben erwirken.

Für die Einhaltung dieser verschärften Grenzwerte hat die K+S AG ein umfangreiches Maßnahmenpaket entwickelt. Die „Epidemiologische Studie zu gesundheitlichen Effekten bei unter Tage Beschäftigten mit Exposition gegenüber Dieselmotorabgasen (DME und Stickoxide) und Sprenggasen (Stickoxide)“ (Gesundheitsstudie) ist eine dieser Maßnahmen, da Dieselmotorexpositionen in experimentellen und epidemiologischen Studien mit verschiedenen adversen Gesundheitseffekten assoziiert sind [4–13].

In der Gesundheitsstudie wurde untersucht, ob sich exponierte Beschäftigte im Kali- und Salzbergbau unter Tage von Beschäftigten über Tage ohne diese berufliche Exposition bezüglich eines breiten Spektrums physiologischer Parameter als Hinweis auf mögliche gesundheitliche Auswirkungen unterscheiden. Betrachtet wurden dabei vor allem die Expositionen gegenüber DME. Die medizinischen Untersuchungen umfassen sowohl Parameter akuter Gesundheitseffekte als auch chronischer Wirkungen.

2. Methoden

Die Studie wurde im Zeitraum von Ende 2016 bis Anfang 2020 durchgeführt, wobei die Datenerhebung zwischen August 2017 und Januar 2019 in den beiden Werken Zielitz und Werra der K+S Kali GmbH erfolgte. Die Studie wurde als Querschnittsstudie konzipiert, die auf Messungen während einer Schicht pro Mitarbeiter basiert.

Es erfolgten medizinische Untersuchungen der Beschäftigten jeweils vor und nach der Schicht sowie personenbezogene Messungen der Exposition gegenüber Dieselmotorabgasen und Sprenggasen (insbesondere gegenüber NO, NO₂, CO, DME, und A-Staub) während der gleichen Schicht. Darüber hinaus wurde zusätzlich die Messung der Intima-Media-Dicke der Halsschlagadern (Carotis-Intima-Media-Thickness, CIMT) als Parameter chronischer Effekte angeboten. Diese Untersuchung wurde an einer Subgruppe der Studienteilnehmer durchgeführt. Des Weiteren wurden die Angaben der Studienteilnehmer zur individuellen Arbeitshistorie erhoben.

Insgesamt 1.559 Beschäftigte der Grubenbetriebe und Fabriken meldeten sich zur Gesundheitsstudie an, 1.303 Studienteilnehmer nahmen teil und 1.246 konnten in die Auswertung einbezogen werden. Davon waren 1.003 (801 in der Gewinnung, 202 in der Instandhaltung) Mitarbeiter unter Tage und 243 in der Fabrik (Kontrollgruppe) tätig. Zusätzlich nahmen 191 zufällig ausgewählte Studienteilnehmer an der einmalig durchgeführten CIMT-Untersuchung teil. Die Daten von 179 Teilnehmern konnten in diese Auswertung einbezogen werden.

3. Ergebnisse

Die personenbezogenen und soziodemographischen Informationen zeigten, dass die beiden exponierten Teilgruppen (Instandhaltung und Gewinnung) und die nicht exponierte Gruppe (Fabrik) aus den Werken Zielitz und Werra in ihrer Alters-, Gewichts- und Größenverteilung vergleichbar waren. Eine Betrachtung der Nicht-Studienteilnehmer legte nahe, dass es sich bei den Studienteilnehmern um repräsentative Stichproben der Beschäftigten aus Grube und Fabrik handelte.

Exposition:

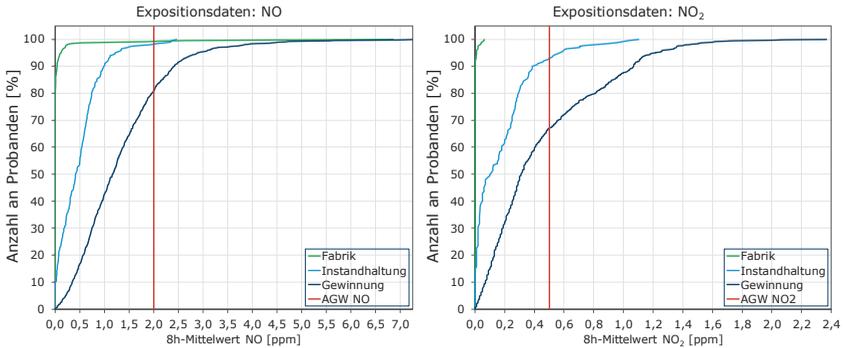


Abb. 1: Kumulative Verteilung der 8h-Mittelwerte für NO (links) und NO₂ (rechts) über die Anzahl der Studienteilnehmer für die Expositionsgruppen Fabrik, Instandhaltung und Gewinnung.

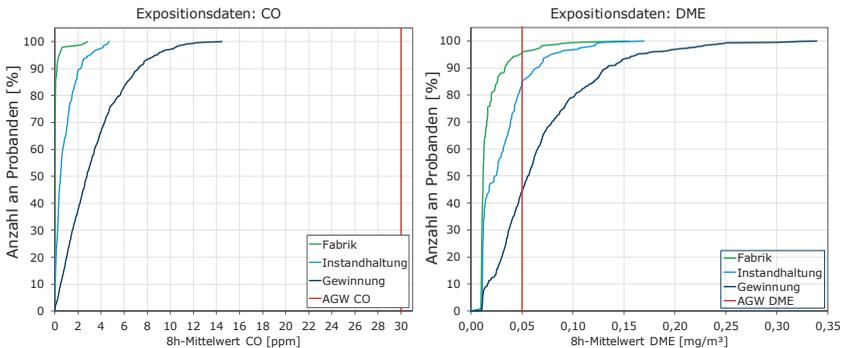


Abb. 2: Kumulative Verteilung der 8h-Mittelwerte für CO (links) und DME (rechts) über die Anzahl der Studienteilnehmer für die Expositionsgruppen Fabrik, Instandhaltung und Gewinnung.

Die personenbezogenen Expositionsmessungen von NO, NO₂, CO, DME und A-Staub ergaben, dass die Studienteilnehmer in der Fabrik den geringsten und die Studienteilnehmer in den Gewinnungsbereichen unter Tage den höchsten Expositionen ausgesetzt waren. In Abb. 1 sind die Ergebnisse für NO und NO₂, in Abb. 2 die Daten für CO und DME dargestellt.

Nicht-parametrische statistische Testverfahren zeigten, dass die Werte für alle gemessenen Expositionen in der Fabrik statistisch signifikant niedriger als in der Grube (gesamt) und in der Instandhaltung niedriger als in der Gewinnung waren. Im Bereich der Gewinnung traten bei 33 % der Messungen für NO₂ und bei 56 % der Messungen für DME Überschreitungen des AGW auf.

Medizinische Parameter:

Die während der Studie erhobenen medizinischen Daten wurden für die Analyse in die drei Kategorien: (a) kardiovaskuläre Parameter, (b) Inflammation (Entzündung) und Immunantwort sowie (c) Atemwegsparameter unterteilt. Die Daten wurden zunächst anhand von deskriptiven Statistiken analysiert und anschließend mit den Expositionswerten in Beziehung gesetzt.

Für fast alle Parameter lagen sowohl vor als auch nach der Schicht mindestens 80 % der Ergebnisse innerhalb der Referenzbereiche. Bei den Blutmarkern zeigten nur Myeloperoxidase und das Clubzellprotein (CC16) sowohl bei den Schichtdifferenzwerten als auch im Vergleich der Expositionsgruppen Tendenzen möglicher Entzündungsreaktionen. Die Nach-Schicht-Werte waren aber in der niedriger exponierten Instandhaltung größer als in der Gewinnung. Die Messung der Lungenfunktionsparameter ergab insgesamt unauffällige Ergebnisse in den drei Expositionsgruppen. Konsistente Unterschiede oder Effekte über mehrere der betrachteten Biomarker der Blut-, Urin- und Lungenfunktionsuntersuchung wurden nicht beobachtet.

Mittels nicht-parametrischer einfaktorier ANCOVA, adjustiert nach Alter, Gewicht, Körpergröße und Rauchstatus wurden die Untersuchungsergebnisse bezüglich einer konsistenten Abhängigkeit von den Expositionen gegenüber NO, NO₂, CO, DME und A-Staub geprüft. Vereinzelt traten statistisch signifikante Zusammenhänge auf, wie z.B. bei dem Blutgerinnungsparameter PTT (partielle Thromboplastinzeit) mit DME oder FEV1/FVC mit NO₂.

Allerdings konnte für keinen Parameter eine expositionsbedingte Abhängigkeit der medizinischen Ergebnisse beobachtet werden. Exemplarisch dargestellt ist in Abb. 3 die Abhängigkeit des Entzündungsparameters CRP (C-reaktives Protein) von der NO₂-Exposition. Obwohl dieser Parameter ein Entzündungsgeschehen im Körper (Inflammation) bei Infektionen, aber auch bei Partikel- oder Stickoxidexpositionen sehr sensitiv anzeigt [14], war in der Studie kein Zusammenhang mit der Exposition darstellbar.

Als weiterer sensitiver Parameter einer Inflammation durch eine Partikelbelastung der Lunge gilt die Zahl der neutrophilen Granulozyten im Differentialblutbild [14]. Auch dieser Parameter zeigte keine erhöhten Werte und keine Abhängigkeit von der Exposition. Exemplarisch ist in Abb. 4 der Zusammenhang mit der Exposition durch DME dargestellt.

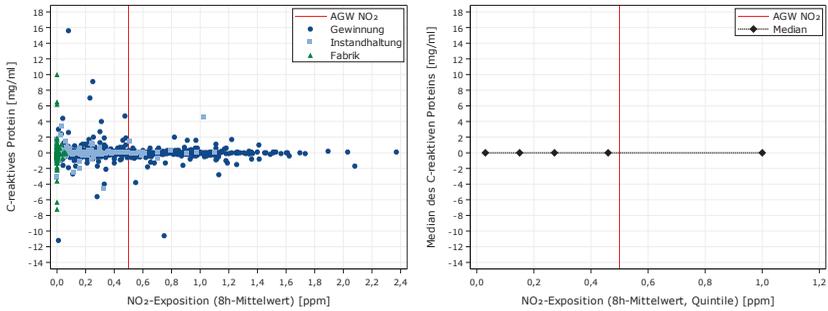


Abb. 3: Differenz der Schichtwerte (Nach-Vor) für C-reaktives Protein gegenüber der NO₂-Exposition im Streudiagramm (links) und als Mediane (rechts).

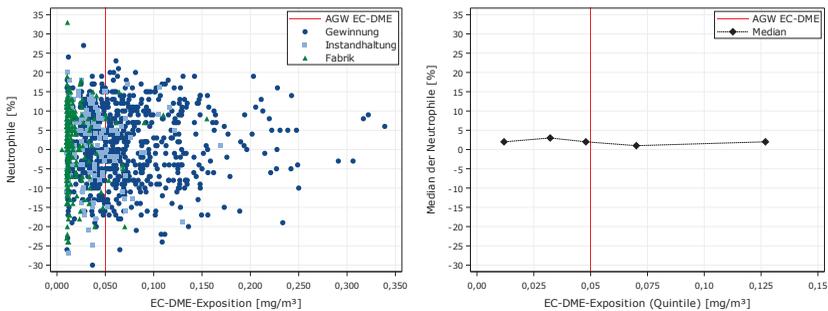


Abb. 4: Differenz der Schichtwerte (Nach-Vor) für die neutrophilen Granulozyten gegenüber der DME-Exposition im Streudiagramm (links) und als Mediane (rechts).

Sowohl aus der Deskription der erhobenen Biomarker als auch aus der Untersuchung potenzieller Assoziationen mit der Exposition resultierten keine konsistenten Zusammenhänge für den Vergleich der Ergebnisse vor und nach der Schicht sowie zwischen den Expositionsgruppen. Die Ergebnisse der Biomarker lagen überwiegend innerhalb der Referenzbereiche. Insgesamt wurden trotz der Expositionen über den Grenzwerten - insbesondere in der Gewinnung - keine Assoziationen zwischen den physiologischen Parametern und den inhalativen Gefahrstoffen ermittelt.

Die vorliegende Gesundheitsstudie kann aufgrund des Designs als Querschnittstudie vorwiegend Aussagen über Effekte akuter physiologischer Parameter aufgrund der unter Tage im Salzbergbau herrschenden Expositionssituation treffen. Lediglich die Ergebnisse der CIMT-Untersuchung sowie die Lungenfunktionsparameter ermöglichen auch eine Aussage über mögliche chronische Effekte. Diese wurden aber nicht beobachtet.

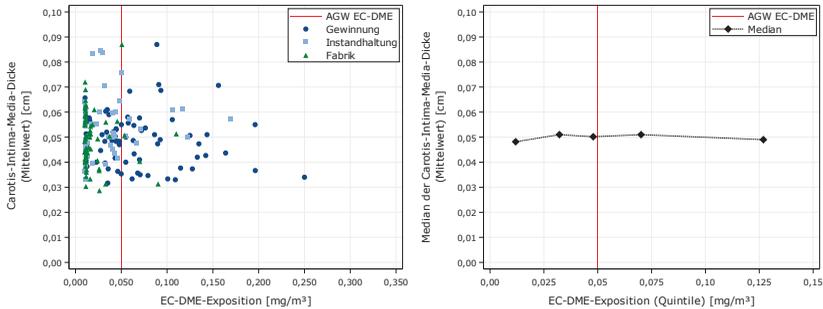


Abb. 5: CIMT-Werte (Mittelwerte der drei Ebenen) gegenüber der DME-Exposition im Streudiagramm (links) und als Mediane (rechts).

In Abb. 5 sind exemplarisch die Ergebnisse der CIMT-Analysen in Abhängigkeit von der DME-Exposition der drei Gruppen dargestellt. Es findet sich weder ein Unterschied zwischen den drei Expositionsgruppen noch eine Abhängigkeit vor der Höhe der DME-Expositionen.

Neben den systemischen Parametern im Blut wurde auch nach lokalen entzündlichen Effekten in den Atemwegen geforscht. Als ein Indiz für eine Inflammation der oberen und unteren Atemwege gilt das ausgeatmete (exhalierete) Stickstoffmonoxid (eNO). Dieser Parameter ist einer der empfindlichsten für die Darstellung einer entzündlichen Reaktion. Auch hier konnten keine erhöhten Werte in Abhängigkeit der Exposition gegenüber DME oder den Stickoxiden gemessen werden.

Insgesamt ergaben sich auf Grundlage der erhobenen Daten keine Hinweise auf eine gesundheitliche Gefährdung der Beschäftigten im Kali- und Salzbergbau unter Tage, die auf Dieselmotorabgase oder Sprenggase zurückgeführt werden können.

Literatur

- [1] TRGS 900: Technische Regel für Gefahrstoffe 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“, BArBl Heft 1/2006 S. 41-55. Zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2021, S. 471 [Nr. 21] v. 24.03.2021.
- [2] AGS 2017: Ausschuss für Gefahrstoffe, Begründung zu Dieselmotoremissionen (DME) in TRGS 900 / Seiten 1 - 82 (Fassung v. 26.9.2017).
- [3] TRGS 554: Technische Regel für Gefahrstoffe 554 „Abgase von Dieselmotoren“, GMBI 2019 S. 88-104 [Nr. 6] v. 18.03.2019.
- [4] Steiner Sandro, Christoph Bisig, Alke Petri-Fink, Barbara Rothen-Rutishauser. Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms. Arch Toxicol. 2016; 90: 1541–1553.

- [5] Chang Ellen T, Edmund C Lau, Cynthia Van Landingham, Kenny S Crump, Roger O McClellan, Suresh H Moolgavkar. Reanalysis of Diesel Engine Exhaust and Lung Cancer Mortality in the Diesel Exhaust in Miners Study Cohort Using Alternative Exposure Estimates and Radon Adjustment. *Am J Epidemiol*. 2018; 187: 1210–1219.
- [6] Miller Mark R. Oxidative stress and the cardiovascular effects of air pollution. *Free Radic Biol Med*. 2020; 151: 69–87.
- [7] Stieb David M, Carine Zheng, Dina Salama, Rania Berjawl, Monica Emode, Robyn Hocking, Ninon Lyrette, Carlyn Matz, Eric Lavigne, Hwashin H Shin. Systematic review and meta-analysis of case-crossover and time-series studies of short term outdoor nitrogen dioxide exposure and ischemic heart disease morbidity. *Environ Health*. 2020; 19: 47. Correction in: *Environ Health*. 2020; 19: 85.
- [8] Joubert Anna I., Mark Geppert, Litty Johnson, Robert Mills-Goodlet, Sara Michelini, Evgeniia Korotchenko, Albert Duschl, Richard Weiss, Jutta Horejs-Höck, Martin Himly. Mechanisms of Particles in Sensitization, Effector Function and Therapy of Allergic Disease. *Front Immunol*. 2020; 11: 1334.
- [9] Lee Wanhyung, Mo-Yeol Kang, Jihyun Kim, Sung-Shil Lim, Jin-Ha Yoon. Cancer risk in road transportation workers: a national representative cohort study with 600,000 person-years of follow-up. *Sci Rep*. 2020; 10: 11331.
- [10] Taxell Piia, Tiina Santonen. Diesel Engine Exhaust: Basis for Occupational Exposure Limit Value. *Toxicol. Sci*. 2017; 158: 243–251.
- [11] Ghio Andrew J, Jon R Sobus, Joachim D Pleil, Michael C Madden. Controlled human exposures to diesel exhaust. *Swiss Med Wkly*. 2012; 142: w13597.
- [12] Orach Juma, Christopher F Rider, Christopher Carlsten. Concentration-dependent health effects of air pollution in controlled human exposures. *Environ Intern*. 2021; 150: 106424.
- [13] Weitekamp Chelsea A, Lukas B Kerr, Laura Dishaw, Jennifer Nichols, McKayla Lein, Michael J Stewart. A systematic review of the health effects associated with the inhalation of particle-filtered and whole diesel exhaust. *Inhal Toxicol*. 2020; 32:1-13.
- [14] Monsé Christian, Olaf Hagemeyer, Monika Raulf, Birger Jettkant, Vera van Kampen, Benjamin Kendzia, Vitali Gering, Günther Kappert, Tobias Weiss, Nadin Ulrich, Eike-Maximilian Marek, Jürgen Büniger, Thomas Brüning, Rolf Merget. Concentration-dependent systemic response after inhalation of nano-sized zinc oxide particles in human volunteers. *Part Fibre Toxicol*. 2018; 15:8.

Der Einfluss ethanolhaltiger Kraftstoffe auf Partikel- und PAK-Emissionen. Analyse von Motor- und Fahrversuchen mit direkt-einspritzendem Ottomotor

Annegret Überall, J. Krahl, E. Heinl

Abstract – The effect of ethanol fuel on particle- and PAH-emissions. An analysis of DISI motor and car testing.

In this study, a direct-injection gasoline engine was operated on an engine test bench with a fuel containing 25 % ethanol and another fuel without ethanol and only 5 % aromatics. Likewise, a vehicle with the same engine was operated on a chassis dynamometer in the NEDC and dynamic Cycle with fuels with 25 %, 38 % and 52 % ethanol. The particle and PAH emissions were analyzed and compared.

The addition of ethanol has a reducing effect on particle and PAH emissions. The fuel without ethanol and with reduced aromatics showed a reduction in particulate and PAH emissions, with the reduction in PAH emissions particularly prominent. The reduction in aromatics in the fuel was also evident in the case of fuels with a higher ethanol content, for which a strong reduction in PAH emissions was also evident. The decrease could be seen on the engine test stand as well as in the chassis measurements, whereby the reductions in the dynamic Cycle were lower than in the NEDC.

1. Einleitung

Die individuelle Mobilität besitzt in unserem Gesellschaftsbild einen hohen Stellenwert. Neben dieser Mobilität möchten wir unseren Kindern jedoch auch eine lebenswerte Zukunft hinterlassen. Nachhaltigkeit, Klimaschutz und die Erhaltung der Gesundheit sind dabei Kernpunkte. Um die Gesundheit der Menschen zu schützen, gibt es die Emissionsgesetzgebung, die sich in den letzten Jahren sukzessiv verschärft hat und immer niedrigere Emissionsgrenzen festlegte.

Mit jeder Verschärfung einer Emissionsgesetzgebung werden neue Methoden entwickelt, um die bestehende Antriebstechnologie auf diese zu ertüchtigen. Dies kann durch die Änderung der Applikation des Brennverfahrens und der Abgasnachbehandlung geschehen oder durch Bauteilvariationen. Ebenso kann über die Kraftstoffvariation Einfluss auf die Emissionen genommen werden.

Die Studien von Catapano et al. (2014), Albrecht et al. (2020) und Awad et al. (2020) zeigen einen reduzierenden Einfluss von Ethanol im Kraftstoff beim direkteinspritzenden Ottomotor [1], [2], [3]. Neben Ethanol gibt es weitere Bestandteile, die von Interesse für die Emissionsbildung sind. Aromatische Systeme bilden sich aus den ersten nach der Verbrennung gebildeten Molekülen [4], aus denen sich im weiteren nach verschiedenen Hypothesen PAK und Partikel bilden. Die im Kraftstoff enthaltenen Aromaten können somit ebenfalls einen Einfluss auf die Partikel- und PAK-Emissionen haben.

2. Fragestellung

Die hier zu klärende Fragestellung ist, welcher Effekt ersichtlich wird, wenn man einen serienreif applizierten direkteinspritzenden Ottomotor mit Kraftstoffen betreibt, die mehr Ethanol als die gesetzlich zur Abgasstufe EU5plus vorgegebenen fünf Prozent enthalten. Zusätzlich wurde ein Kraftstoff betrachtet, der fast kein Ethanol und wenig Aromaten enthält, um zu untersuchen, welchen Einfluss die Aromaten haben bzw. ob es eine Unterscheidung zwischen dem Einfluss des Ethanols und der Aromaten gibt. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf den Partikel- und PAK-Emissionen und den Relationen zueinander.

3. Experimentelles Vorgehen

Die Untersuchungen wurden an einem Serienmotor, sowie mit einem Serienfahrzeug durchgeführt, die auf einem Motorenprüfstand und auf einem Rollenprüfstand getestet wurden.

Bei dem Serienmotor handelte es sich um einen direkteinspritzenden Ottomotor der Volkswagen AG. Der serienreife 1,4 l direkteinspritzende (TFSI) Ottomotor der Motorenfamilie EA211 hat eine Leistung von 90 kW und die Abgasstufe Euro 5plus. Die weiteren technischen Daten sind in der Tab. 1 ersichtlich.

Die Motorenversuche wurden auf einem Prüfstand der Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg durchgeführt. Dem Motor nachgeschaltet war die Abgasanlage angebracht, hinter der die Entnahmestellen für die Partikelanzahlmesstechnik und PAK-Sammelanlage angebracht sind. Als Betriebspunkt wurde ein Punkt im mittleren Lastbereich bei 4000 min⁻¹ und 60 Nm verwendet, da in diesem Punkt sehr hohe Partikelemissionen emittiert wurden.

Tabelle 1: Technische Daten des 1,4 l TSI EA211 Ottomotors (Audi, 2012)

Motorbauart	Vier-Zylinder-Reihenmotor
Gemischbildung	TFSI
Motorsteuerung	Bosch MED 17.5.21
Ventile pro Zylinder	4
Hubraum	1395 cm ³
Bohrung / Hub	74,5 mm / 80,0 mm
Hub/ Bohrungsverhältnis	1
Verdichtungsverhältnis	10,5
Nennleistung	90 kW bei 5000 min ⁻¹
Maximales Drehmoment	200 Nm bei 1400-4000 min ⁻¹
Leerlaufdrehzahl	650 min ⁻¹
Kraftstoff	S 95 (Super bleifrei ROZ 95 DIN EN 228)
Ölsorte	5 W30 6VXM (Shell PC 0883)

Die Fahrzeugversuche wurden bei der Volkswagen AG in Wolfsburg auf einem Rollenprüfstand durchgeführt. Die Entnahmestellen der Partikelanzahlmesstechnik und die der PAK-Sammelanlage waren wie auf dem Motorenprüfstand am Auspuffende angebracht. Neben diesen konnte hier zusätzlich die Partikelmasse ermittelt werden, die über einen Filter aus dem verdünnten Abgas gesammelt und anschließend in einem Reinraum gewogen wurde. Als Prüfzyklus wurde der zu EU5 gesetzlich vorgeschriebene Neue Europäische Fahrzyklus (NEFZ) verwendet, sowie ein dynamischer Fahrzyklus mit höherer Last und Geschwindigkeit.

Als Partikelanzahlmesstechnik wurde der AVL Particle Counter Advanced der Firma AVL genutzt. Die PAK-Sammelanlage basierte auf der von Krahl (1993) und Schaak (2012) verwendeten Apparatur und bestand aus einem Dimroth- und Intensivkühler, durch die das heiße Abgas durchgeleitet wurde [5], [6]. Am oberen Ende ist eine Filterapparatur, um die partikulär gebundenen PAK zu sammeln. Unterhalb der Kühler ist ein Rundkolben, um das Kondensat aufzufangen und so die im Kondensat gebundenen PAK zu sammeln. Die Filter- und Kondensatproben wurden anschließend im Labor aufbereitet und mittels High Performance Liquid Chromatography analysiert.

Für die Motorenversuche wurden drei verschiedene Kraftstoffe (EU5, E25, Kanada) verwendet und für die Fahrzeugversuche vier verschiedene Kraftstoffe (EU5, E25, E38, E52), deren Hauptunterschiede in der Tabelle 2 aufgeführt sind.

Als Referenzkraftstoff wurde der für die Abgasstufe Euro 5plus gesetzlich vorgeschriebene EU5-Kraftstoff verwendet, der fünf Prozent Ethanol und 33,5 Prozent Aromaten enthält.

Tabelle 2: Eigenschaften und ausgewählte Bestandteile der verwendeten Kraftstoffe

Eigenschaft	Einheit	EU5	E25	E38	E52	Kanada
Heizwert	(MJ/kg)	42,5	40,2	38,4	36,7	44,2
Kohlenstoffanteil	(Gew. %)	85,1	76,2	72,6	67,4	84,4
Wasserstoffanteil	(Gew. %)	13,2	13,9	13,3	13,3	15,6
Sauerstoffanteil	(Gew. %)	1,7	9,9	14,1	19,3	0,0
Benzol	(Vol. %)	0,2	0,3	0,6	0,4	< 0,1
Aromaten	(Vol. %)	33,5	28,9	19,3	13,9	5,3
Alkene/ Olefine	(Vol. %)	5,7	0,6	5,8	4,6	2,4
Alkane/ gesättigte Kohlenwasserstoffe	(Vol. %)	55,4	45,9	34,5	27,0	92,3
Ethanol	(Vol. %)	4,7	24,4	38,1	52,8	< 0,1

4. Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Motorversuche

Die Motorversuche zeigen eine Reduzierung der Partikelanzahl- und PAK-Emissionen des E25- und Kanada-Kraftstoffs gegenüber dem EU5-Kraftstoff, wie in Abb. 1 zu sehen ist.

Die Partikelanzahlemissionen werden beim E25-Kraftstoff um mehr als 97 % und beim Kanada-Kraftstoff um mehr als 65 % reduziert, wenn man die jeweiligen Standardabweichungen mitbetrachtet. Bei den PAK-Emissionen verhält sich dies andersherum. Der E25-Kraftstoff bewirkt eine in Anbetracht der Standardabweichung geringe Senkung um wenige Prozent im Mittel, während beim Kanada-Kraftstoff eine starke Reduzierung zwischen 75 und 85 % zu sehen ist.

Ethanol bildet mit Benzin ein niedrig siedendes Azeotrop und verdampft nach den Untersuchungen von Ratcliff et al. (2019) vorzugsweise [7]. Diese schnell verdampfenden Komponenten treiben zusätzlich die Oxidation der Kohlenwasserstoffverbindungen voran, wodurch die Partikelanzahl reduziert wird. Das Azeotrop bewirkt zusätzlich, dass die Tröpfchenlebensdauer der Aromaten erhöht wird [7]. Dadurch können sich aus den

im E25-Kraftstoff enthaltenen Aromaten immer noch PAK bilden, während diese beim Kanadakraftstoff in sehr viel geringerem Umfang vorliegen und als Vorläufer fehlen [8].

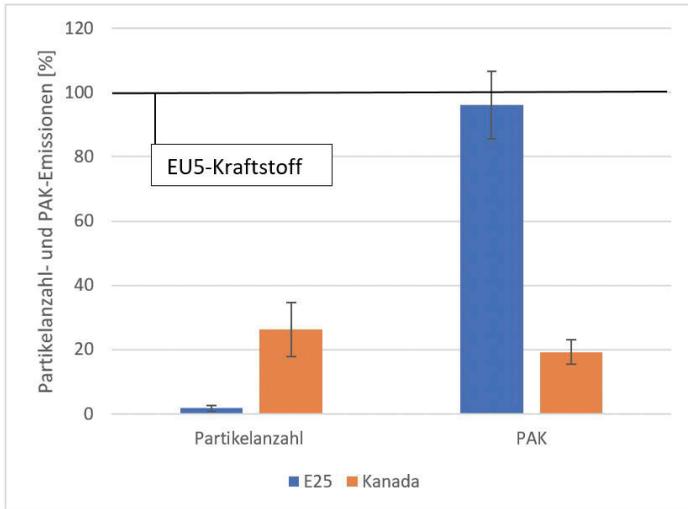


Abbildung 1: Relative Partikel- und PAK-Emissionen des E25- und Kanada-Kraftstoffs gegenüber dem EU5-Kraftstoff beim Motorversuch bei 4000 min^{-1} , 60 Nm und $\text{Lambda} = 1,0$

4.2 Ergebnisse der Fahrzeugversuche

Bei den Fahrzeugversuchen im NEFZ werden nur noch die ethanolhaltigeren Kraftstoffe E25, E38 und E52 gegenüber dem EU5-Kraftstoff untersucht, wie in Abb. 2 ersichtlich, da Ethanol das Potenzial besitzt, nach den zukünftigen Kraftstoffszenarien als Kraftstoffalternative eingesetzt zu werden [9].

Die Partikelmasseemissionen sinken um mehr als 88 % bei den E25- und E38-Kraftstoffen, zeigen jedoch eine relativ hohe Standardabweichung. Beim E52-Kraftstoff können keine Partikelmasseemissionen mehr gemessen werden. Die Partikelanzahlmissionen zeigen ebenfalls einen sinkenden Verlauf mit Zunahme des Ethanolgehaltes. Bei den PAK-Emissionen zeigt sich bei den Kraftstoffen ebenfalls eine Senkung, wobei der E25-Kraftstoff eine sehr hohe Standardabweichung besitzt, was eine genaue Einschätzung erschwert. Der E38-Kraftstoff zeigt dahingegen eine starke Reduzierung um mehr als 95 %. Beim E52-Kraftstoff liegt der Mittelwert ebenfalls auf einem niedrigen Niveau gegenüber dem EU5-Kraftstoff. Er hat jedoch eine ebenfalls sehr hohe Standardabweichung, die die Bestimmung des genauen Reduzierungspotenzials erschwert.

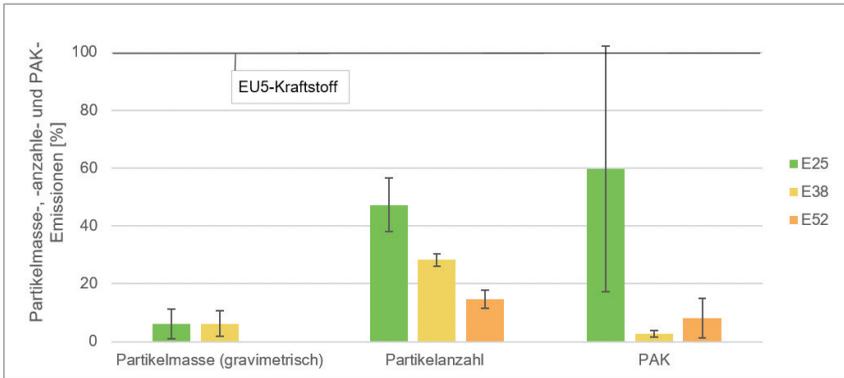


Abbildung 2: Relative Partikelmasse-, Partikelanzahl- und PAK-Emissionen der ethanolhaltigen Kraftstoffe im Vergleich zum EU5-Kraftstoff im NEFZ

Die Fahrzeugversuche im dynamischeren Fahrzyklus zeigen mit steigendem Ethanolgehalt im Kraftstoff einen sinkenden Verlauf der Partikel- und PAK-Emissionen (siehe Abb. 3), der jedoch nicht so steil wie beim NEFZ ist.

Die Partikelmasseemissionen sinken um bis zu 63 % im Durchschnitt zum E52-Kraftstoff hin. Die Partikelanzahlemissionen reduzieren sich beim E25 im Mittel um 25 %, um anschließend stark um ca. 77 % abzufallen. Zum E52-Kraftstoff liegt eine, gegenüber dem EU5-Kraftstoff, etwas kleinere Reduzierung um ca. 67 % vor. Die PAK-Emissionen reduzieren sich beim E25-Kraftstoff um ca. 60 % und bei den E38- und E52-Kraftstoffen um jeweils mehr als 98 %. Der E25-Kraftstoff zeigt jeweils die höchste Standardabweichung, was die genaue Einschätzung erschwert. Bei der Partikelmasse zeigen auch die der E38- und der E52-Kraftstoff hohe Standardabweichungen.

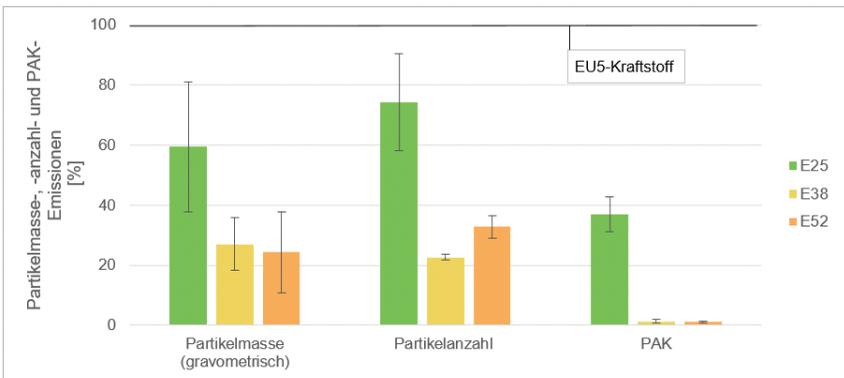


Abbildung 3: Relative Partikelmasse-, Partikelanzahl- und PAK-Emissionen der ethanolhaltigen Kraftstoffe im Vergleich zum EU5-Kraftstoff im dynamischeren Fahrzyklus

Die Untersuchungen am Rollenprüfstand im NEFZ und im dynamischeren Fahrzyklus zeigen den partikelreduzierenden Effekt von höheren Ethanolgehalten im Kraftstoff auf die Partikelmasse und Partikelanzahl, der so auch von Catapano et al. (2014), Albrecht et al. (2020) und Awad et al. (2020) aufgezeigt wurde [1], [2], [3], welcher mit steigendem Ethanolgehalt noch besser wird. Das positive azeotrope Verhalten des Benzin-Ethanolgemisches bewirkt eine bessere Verdunstung [1], wodurch weniger Rußvorläufer gebildet werden. Zusätzlich verringert der höhere Sauerstoffgehalt im Kraftstoff durch die vermehrte Oxidation die Rußbildung [10]. Die im Kraftstoff noch vorhandenen Aromaten nehmen mit zugesetztem Ethanolanteil ab [11], wodurch zusätzlich weniger Rußvorläufer für die Partikelbildung vorhanden sind [8].

Der geringere Aromatenanteil sowie die Verringerung der Rußvorläufer durch das Ethanol bzw. dessen Azeotrop wirken sich ebenso reduzierend auf die PAK-Bildung aus, da sich diese ebenfalls aus dem gebildeten Benzol oder den Phenylradikalen bilden. Das positive Azeotrop des Benzin-Ethanolgemisches bewirkt zusätzlich eine Verlangsamung der Verdampfung der Aromaten [7], wodurch die im Kraftstoff noch vorhandenen Aromaten später verdampfen.

Die leichte Erhöhung der Partikelanzahlemissionen im NEFZ beim E52, sowie jene der PAK-Emissionen im dynamischeren Fahrzyklus beim E52 können nicht eindeutig erklärt werden. Ein möglicher Ansatz ist, dass der Motor keinerlei applikative Anpassung an diese ethanolhaltigeren Kraftstoffe erfuhr und den verminderten Energiegehalt des E52-Kraftstoffs durch eine höhere Kraftstoffeinspritzung auszugleichen versuchte.

5. Fazit

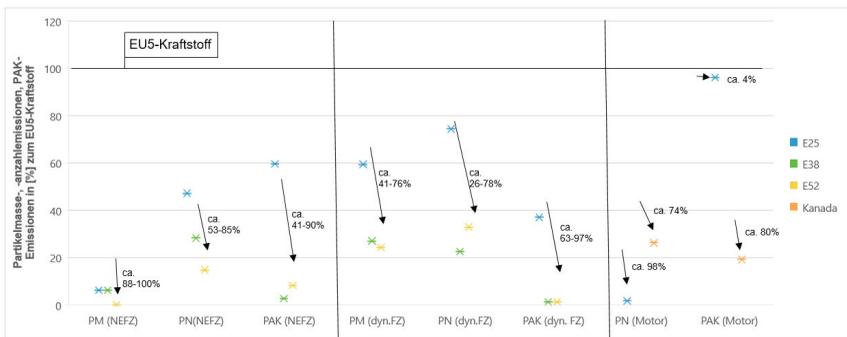


Abbildung 4: Relative Mittelwerte der Partikelmasse-, Partikelanzahl- und PAK-Emissionen der ethanolhaltigen Kraftstoffe und des Kanada-Kraftstoffs im Vergleich zum EU5-Kraftstoff im NEFZ, im dynamischeren Fahrzyklus (dyn. FZ) und am Motorprüfstand

In der Abb. 4 sind zusammenfassend die Ergebnisse der Kraftstoffuntersuchungen dargestellt. Eine Beimischung von über 25 % Ethanol bis hin zu mehr als 50 % Ethanol führen zu einer Reduzierung der Partikelmasseemissionen von über 88 % im NEFZ

und von über 40 % im dynamischeren Fahrzyklus. Die Partikelanzahlemissionen lassen sich im NEFZ zwischen 50 bis 85 % und im dynamischeren Fahrzyklus um über 60 % reduzieren.

Die PAK-Emissionen zeigen sogar eine Reduzierung von über 90 % in beiden Zyklen, wenn man den Kraftstoff mit dem höchsten Ethanolgehalt betrachtet. Mit steigendem Ethanolgehalt reduzieren sich die Partikel- und PAK-Emissionen weiter.

Der Unterschied zwischen einem ethanolhaltigen Kraftstoff und Kanada-Kraftstoff, jenem Kraftstoff ohne Ethanol, dafür mit weniger Aromaten, ist im Reduzierungspotenzial zu sehen. Der geringere Aromatengehalt hat einen höheren Einfluss auf die PAK-Emissionen und kann diese um ca. 80 % senken. Dieser Vorteil scheint sich jedoch mit steigendem Ethanolgehalt, bei dem der Aromatengehalt reduziert wird, wieder auszugleichen. Denn die Ergebnisse auf den Rollenprüfständen zeigen, dass die PAK-Emissionen mit den E38- und E52-Kraftstoffen sogar um ca. 90 % reduziert werden können.

Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Veröffentlichung sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen Aktiengesellschaft. The results, options and conclusions expressed in this paper are not necessarily those of Volkswagen Aktiengesellschaft.

Literatur

- [1] Catapano, F., Di Iorio, S., Sementa, P., Vaglieco, B. M. (2014). Characterization of ethanol-gasoline blends combustion processes and particle emissions in a GDI/PFI small engine. SAE 2014-01-1382
- [2] Albrecht, M., Deeg, H.-P., Schwarzenthal, D., Eilts, P. (2020). Investigations of the Emissions of Fuels with Different Compositions and Renewable Fuel Components in a GDI Engine. SAE 2020-37-0025
- [3] Awad, O. I., Ma, X., Kamil, M., Ali, O. M., Zhang, Z., Shuai, S. (2020). Particulate emissions from gasoline direct injection engines: A review of how current emission regulations are being met by automobile manufacturers. Science of the Total Environment, 718, 16 S.
- [4] Merker, G. P., Schwarz, C. (Hrsg.). (2009). Grundlagen Verbrennungsmotoren: Simulation der Gemischbildung, Verbrennung Schadstoffbildung und Aufladung. Vieweg+Teubner Wiesbaden, 4. Auflage
- [5] Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselmethylester. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- [6] Schaak, J. (2012). Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklisch aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften



- [7] Ratcliff, M. A., Windom, B. C., Fioroni, G. M., John, P. S., Burke, S., Burton, J., Christensen, E. D., Sindler, P., McCormick, R. L. (2019). Impact of ethanol blending into gasoline on aromatic compound evaporation and particle emissions from a gasoline direct injection engine. *Applied Energy*, 250, 1618-1631
- [8] Christensen, A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emissions from mobile sources: sampling and determination. Dissertation Stockholm University, Department of Analytical Chemistry
- [9] Dyckmans, J. (2016). Untersuchungen zum Einsatz von Alkoholen in modernen Ottomotoren. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Fakultät Maschinenbau
- [10] Kashiwa, K., Arai, M., & Kobayashi, Y. (2019). Study on PAHs and PM Formed by Benzene Pyrolysis. SAE 2019-01-2275
- [11] Seggiani, M., Prati, M. V., Costagliola, M. A., Puccini, M., Vitolo, S. (2012). Bio-ethanol-gasoline fuel blends: Exhaust emissions and morphological characterization of particulate from a moped engine. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61, 8, 888-897

Characteristics on autoignition of H₂-O₂ mixtures with diluents of Ar/N₂ in RCM for Argon Power Cycle engines

Xiaoyu He

1. Introduction

The autoignition features of H₂-O₂ are crucial for the Argon Power Cycle (APC) engine to understand the abnormal combustion in spark-ignition mode and to realize stable ignition in compression-ignition mode. A well validated H₂-O₂ mechanism is a cornerstone to all hydrocarbon reaction kinetics emphasizing its importance in fundamental research.

2. Methods

The measurements of the ignition delay times (IDTs) of H₂-O₂ mixtures have been conducted in a rapid compression machine (RCM) at 1.0, 3.0, and 5.0 MPa, 904–1041 K, with excess oxygen ratio (λ) of 1.0, 2.0, and 4.0, dilution ratio of 70 %, 80 %, and 90 %, with argon ratio in the diluent of 50 %, 60 %, 70 % and 75 %. The definition of IDT is shown in Fig.1. A comprehensive comparison between 17 selected literature mechanisms was then performed.

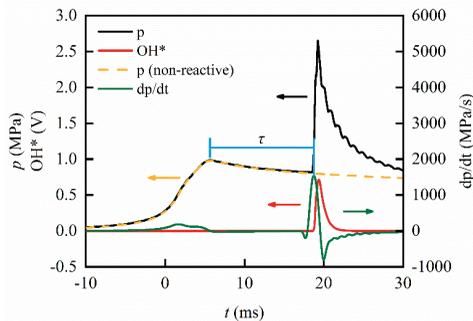


Fig. 1: Ignition delay time calculation method

3. Results

Results show that the IDT of H₂ is very sensitive to the temperature, especially near the ignition limit. The argon ratio in the diluent has a remarkable effect on the ignition delay. High pressure accelerates the autoignition, while both a high dilution ratio (Fig. 2a) and a high excess oxygen ratio (Fig. 2b) inhibits the autoignition. This research

work suggests that a combination of highly diluted and ultra-lean combustion may inhibit knock in APC engines, thus improving the efficiency.

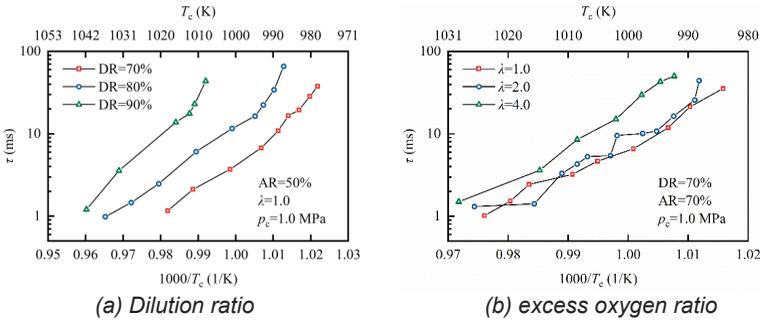


Fig. 2: Ignition delay times influenced by a) argon ratio and b) excess oxygen ratio

The mechanisms from Li et al. [1] and Varga et al. [2], both published in 2015, presented the best prediction of the experimental data. $H + O_2 (+M) = HO_2 (+M)$ and $H + O_2 = O + OH$ (Fig. 3a) are the most sensitive reactions for IDT at 1.0 MPa, while $2OH (+M) = H_2O_2 (+M)$ and $H + H_2O_2 = H_2 + HO_2$ are the most sensitive reactions at both 3.0 (Fig. 3b) and 5.0 MPa (Fig. 3c).

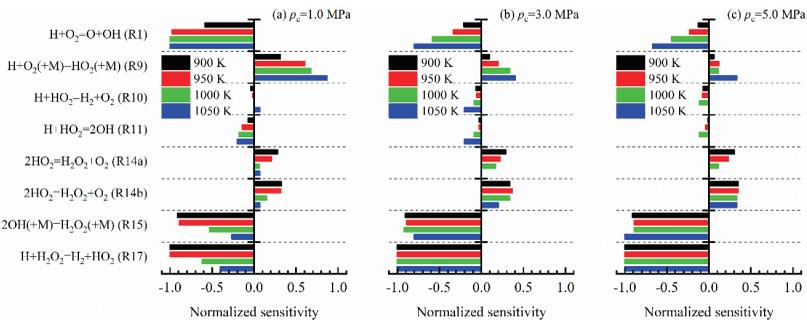


Fig.3: Effect of temperature on sensitivity, $\lambda=1.0$, $DR=70\%$, $AR=50\%$ in diluent

Literature

- [1] Li X, You X, Wu F, Law CK. Uncertainty analysis of the kinetic model prediction for high-pressure H₂/CO combustion. Proceedings of the Combustion Institute 2015; 35: 617–24.
- [2] Varga T, Nagy T, Olm C, Zsély IG, Pálvölgyi R, Valkó, et al. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements. Proceedings of the Combustion Institute 2015; 35: 589–96.

Numerical investigation of the correlation between auto-ignition delays and the methane number of liquefied natural gas (LNG)

Solmaz Nadiri, X. He, R. Fernandes, B. Shu

1. Introduction

In recent years, some dominant features of liquefied natural gas (LNG) such as low greenhouse gas emissions have attracted attention in energy production. The composition of LNG has an influence on the engine knock. The knocking properties of LNG are identified by the methane number (MN). The propensity of fuels to cause engine knock at typical operating conditions is associated with their ignition properties, in particular ignition delay times (IDTs). IDT is the time between when a fuel-air mixture attains the temperature and pressure which are adequate to ignite and when an actual macroscopic ignition event can be observed.

In this study, the investigation on the ignition properties of three reference mixtures containing only CH_4 and H_2 was performed in an RCM (Rapid Compression Machine) at equivalence ratios of 0.4 and 1, pressures of 20 and 40 bar, and temperatures between 880 and 990 K for a further validation of a recently developed mechanism at our group [1] which was already validated with the measurements in an RCM and a HPST (High Pressure Shock Tube). The numerical method is used in this study to find out the correlation between the IDTs of LNG and reference mixtures.

2. Methods and Modeling

The ignition measurements of reference mixtures at intermediate temperatures have been performed in an RCM, whose details can be found in our group previous work [2]. All the gas mixtures were prepared at least 3 h before the experiments ensuring complete homogeneity of the mixture.

An in-house code of Cantera [3] version 2.4.0 was used for all simulations performed in this study. The new developed mechanism was applied for the kinetic modeling.

3. Results and discussion

The developed mechanism [1] has been first validated against the newly measured IDTs in the RCM. The results obtained from the modeling of RCM at 20 and 40 bar and equivalence ratios of 0.4 and 1, and the temperature range of 880-990 K are summarized in Fig. 1. The shaded area on the Ref 50 mixture in Fig. 1C indicates the uncertainty of the measured IDTs (the area is very small due to the small uncertainty), and the horizontal error bars indicate the uncertainty of the estimated EOC temperatures.

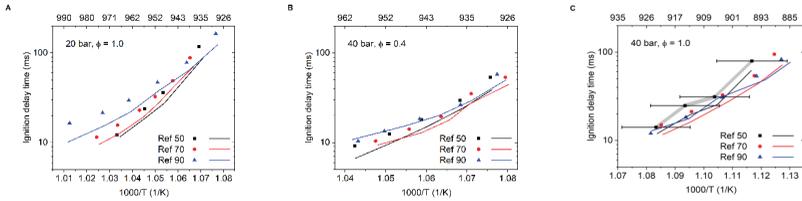


Figure 1: IDTs of reference mixtures measured in the RCM
A) at 20 bar and $\phi = 1$, B) at 40 bar and $\phi = 0.4$, C) at 40 bar and $\phi = 1$.
 (Symbols: experimental points; Lines: model predictions)

Fig. 2 presents the correlation between the simulated IDTs of the LNG mixtures with known TUBS-MNs [4] and the ones of the reference mixtures with the same MNs for the stoichiometric condition at 40 bar. Since the red points are inconsistent with the general trend of the most points, they are treated as ‘Outliers’ in scope of this study. Among the temperatures from 800 K to 2000 K, the best correlation was found at 1050 K. The Pearson correlation coefficient of the points without the red points is 0.987, which is much higher than the one with the red points (0.646). The slope of the linear regression line is 1.17 close to 1, which indicates that with the same MN, the IDT of the real LNG mixture is close to that of the reference mixture at this temperature.

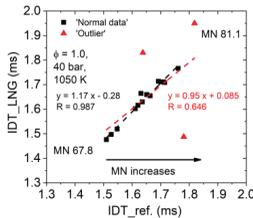


Figure 2: Correlation between the simulated IDTs of the LNG mixtures with known TUBS-MNs [4] and the ones of the reference mixtures with the same MNs for the stoichiometric condition at 40 bar. Lines are the linear regressions.

References

- [1] S. Nadiri *et al.*, “Development of the chemical kinetic mechanism and modeling study on the ignition delay of Liquefied Natural Gas (LNG) at intermediate to high temperatures and high pressures,” *Fuel*, 2021.”Under Review”.
- [2] S. K. Vallabhuni *et al.*, “Autoignition studies of Liquefied Natural Gas (LNG) in a shock tube and a rapid compression machine,” *Fuel*, vol. 232, pp. 423–430, 2018.
- [3] D. G. Goodwin, H. K. Moffat, and R. L. Speth, “Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes,” *Caltech, Pasadena, CA*, 2009.
- [4] U. Kühne, M. Betz, C. Meier, and P. Eilts, “An experimental Study of the Effects of n-/iso- Butanes and Pentanes on the Methane Number of Natural Gas Mixtures,” *SAE Tech. Pap.*, 2021, in press (for SAE WCX Detroit 2021).

Wechselwirkung und Einfluss von Solketal auf die Alterung von Fettsäuremethylestern

Julian Türck

1. Abstract

Die Suche nach neuen nachhaltigen *bio-drop-in* Komponenten, die zudem eine Vergrößerung der molekularen Sauerstoffdichte implizieren, hat glycerinbasierte Kraftstoffe in den Fokus gerückt. Tiefergehend sind diese Moleküle biogen und erneuerbar und zeigen somit das Potential, den regenerativen Anteil des Kraftstoffes zu erhöhen. Eine Möglichkeit, Glycerin als Kraftstoffkomponente verwenden zu können, ist die Weiterverarbeitung zu Isopropylidenglycerin (Solketal) [1]. Die Herstellung von Solketal erfolgt mittels protonenkatalysierter Kondensationsreaktion von Glycerin und Aceton (siehe Bild 1).

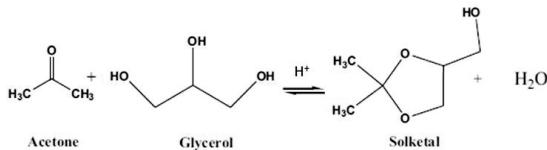


Bild 1: Reaktionsgleichung der Solketal synthese.

Die erhöhte molekulare Sauerstoffdichte von Solketal hat zudem eine Erhöhung der Polarität zur Folge. Aufgrund einer relativen unpolaren Dieseldieselkraftstofflösung sind Mischungslücken denkbar [2]. Daher ist es essenziell, die Wechselwirkung von Solketal mit bereits etablierten Komponenten zu untersuchen. Fettsäuremethylester (FAME) besitzt aufgrund der Esterbindung amphiphilen Charakter und kann als Lösungsvermittler im fossilen Dieseldieselkraftstoff fungieren [3]. Solketal und FAME sind unbegrenzt miteinander mischbar. FAME neigt aufgrund der Doppelbindungen zur Präzipitatbildung polarer Alterungsprodukte [4] und ist dementsprechend eine interessante Komponente, um mögliche Wechselwirkungen mit potenziellen Komponenten zu untersuchen. Zudem können polare Komponenten helfen, die polaren Alterungsprodukte des FAME in Lösung zu halten.

1.1 Kinematische Viskosität

Solketal-FAME Blends wurden mittels Rancimat für jeweils 24 und 48 Stunden bei 110 °C bei einem Luftstrom von 166,7 ml/min gealtert. Verglichen wurde zwischen einem 2-, 9- und 30-prozentigen (Vol% Solketal) FAME-Solketal (SX, X=prozentualer Anteil) und einem reinem FAME Blend. Um die Veränderung der kinematischen Viskosität bewerten zu können, wurden diese Blends sowohl im ungealterten als auch im gealterten Zustand gemessen (siehe Bild 2). In Anwesenheit von Solketal nimmt die kinematische Viskosität in den ersten 24 Stunden weniger stark zu als in reinem FAME.

Nach 48 Stunden ist eine signifikante Zunahme bei den Solketal Blends zu beobachten, verglichen mit dem reinem FAME weisen sie aber eine deutlich geringere kinematische Viskosität auf. Die Solketal Blends mit höherem Solketalgehalt zeigen bei 48 h eine stärkere kinematische Viskosität, was auf die Solketal Alterung zurückführbar ist.

kin Viskosität bei 40 °C [mm²/sec]

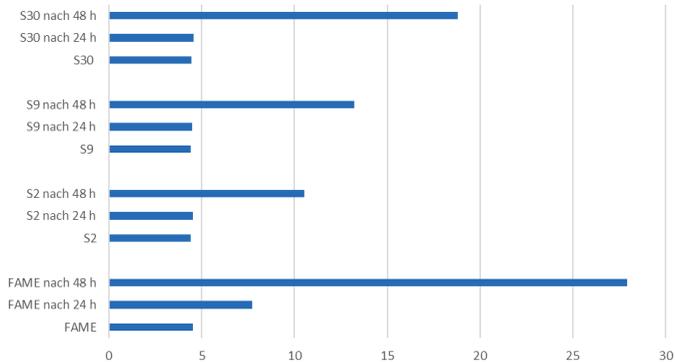


Bild 2: Kinematische Viskosität bei 40 °C für einen reinen FAME, S2, S9 und S30 (Vol%) Blend (frisch, 24 und 48 Stunden gealtert).

1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Nachdem die Zunahme der kinematischen Viskosität in Anwesenheit von Solketal weniger stark ausgeprägt war, wurde das Oligomerisierungsverhalten von Solketal-FAME Blends beobachtet. Die untersuchten Blends wurden 50 h bei 110 °C gealtert (Luftstrom von 166,7 ml/min).

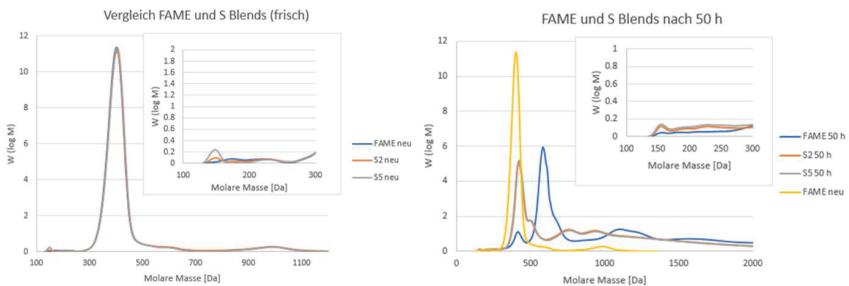


Bild 3: GPC der frischen Blends (links) und der nach 50 h gealterten Blends (rechts). Analysiert wurde reiner FAME, S2 und S5 Blends (Gew%).

Reinem FAME wurden 2- und 5-prozentige (Gew%, SX, X=prozentualer Anteil Solketal) FAME-Solketal Blends gegenübergestellt. Im Bereich zwischen 300 bis 500 Da ist



der Methylester und im niedermolekularen Bereich (ca. 160 Da) ist der Peak des geblendeten Solketal erkennbar. Nach 50 h ist zu beobachten, dass der FAME Peak ohne geblendetes Solketal am deutlichsten abgenommen hat. Des Weiteren zeigt der Verlauf der molaren Masse einen veränderten Verlauf, was eine andere Kinetik oder eine Wechselwirkung zwischen Solketal und FAME vermuten lässt. Die weniger starke Zunahme der kinematischen Viskosität ist daher mit einer weniger starken Alterung des FAME nach gleicher Alterungszeit erklärbar.

Literatur

1. Nanda, M.R., et al., *Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **56**: p. 1022-1031.
2. Krahl, J., et al., *Handlungsfelder und Forschungsbedarf bei Biokraftstoffen*. Vol. 27. 2019: Cuvillier Verlag.
3. Fernando, S. and M. Hanna, *Development of a novel biofuel blend using ethanol- biodiesel- diesel microemulsions: EB-diesel*. Energy & Fuels, 2004. **18**(6): p. 1695-1703.
4. Bär, F., et al., *Rancimat vs. rapid small scale oxidation test (RSSOT) correlation analysis, based on a comprehensive study of literature*. Fuel, 2021. **291**: p. 120160.

Strukturaufklärung der Alterungsprodukte von RME

Martin Unglert, A. Singer, M. Jakob

Abstract

Für einen zukünftig verstärkten Einsatz von Rapsölmethylester (RME), auch im Zusammenhang mit neuen regenerativen Kraftstoffen, ist das Verständnis der Alterung ein wichtiger Aspekt, um stabile Kraftstoffformulierungen sicherstellen zu können. Die Untersuchung der Alterungsprodukte von RME stellt auf Grund der unterschiedlichen Fettsäuremethylester (FAME) mit einfach, zweifach, dreifach ungesättigten und gesättigten Fettsäuren und der daraus resultierenden Vielzahl an unterschiedlichen Oxidationsprodukten ein sehr komplexes System dar [1]. Deshalb muss bei der Aufklärung von Alterungsprodukten eine geeignete Methode zur Anwendung kommen. Die Messmethode der Wahl ist bei derart komplexen Systemen eine flüssigchromatographisch gekoppelte hochauflösende Massenspektrometrie. Die Massenspektrometrie ermöglicht unter geeigneter Wahl der Ionisationsquelle die Möglichkeit, mehrere Massen simultan zu bestimmen. Durch die chromatographische Trennung der Probe können zudem die Konstitutionsisomere, die sich bei der Biodieselalterung hinter den einzelnen Massen verbergen, durch die unterschiedlichen Retentionszeiten einzeln gemessen werden. Nur aus dem Zusammenspiel beider Faktoren ist es möglich, die Biodieselalterung in ihrer Komplexität zu untersuchen. Für die somit isolierten Alterungsprodukte von RME kann mit der hochauflösenden Massenspektrometrie mit Hilfe von MS/MS-Experimenten die Strukturaufklärung erfolgen. Dabei werden einzelne Massen isoliert in einer sog. Kollisionszelle mit einer definierten Energie zur Fragmentierung angeregt. Aus dem spezifischen Fragmentierungsmuster jeder Verbindung kann dann die jeweilige Struktur abgeleitet werden [2].

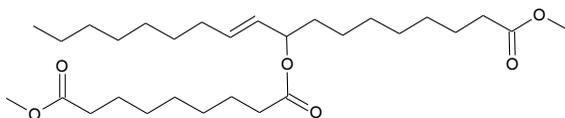


Abbildung 1: Hauptprodukt der Oligomerisierung, basierend auf der Veresterung der Oxidationsprodukte.

Die somit erhobenen Daten der Untersuchung von RME zeigen, dass eine Limitierung der Oxidation zu beobachten ist (vierfache Oxidation). Außerdem können kurzkettinge Alterungsprodukte mit ihrer Struktur identifiziert werden. Durch die Strukturaufklärung langkettiger Alterungsprodukte kann der Mechanismus der Oligomerisierung auf eine Veresterung von Oxidationsprodukten zurückgeführt werden. Entgegen den Erwartungen setzen sich die langkettigen Alterungsprodukte überwiegend aus Dimeren (Abb. 1) zusammen. Die Hauptprodukte der Oligomere sind Dimere aus kurzkettingen Abbauprodukten und einfach oxidierten FAME. Größere Alterungsprodukte können dagegen nur in Spuren beobachtet werden.



Die Strukturaufklärung und die damit verbundene Identifizierung des Reaktionsmechanismus bietet die Möglichkeit, zukünftig das Alterungsverhalten besser kontrollieren zu können. Mit der Veresterung als zugrunde liegender Reaktion der Oligomerisierung können jetzt gezielte Maßnahmen entwickelt werden, um die auftretende Dimerisierung bei der Alterung zu minimieren oder zu unterbinden.

Literatur

- [1] G. Knothe, J. VanGerpen, J. Krahl, *The biodiesel handbook*, Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005.
- [2] D. P. Demarque, A. E. M. Crotti, R. Vessecchi, J. L. C. Lopes, N. P. Lopes, Fragmentation reactions using electrospray ionization mass spectrometry: an important tool for the structural elucidation and characterization of synthetic and natural products, *Nat. Prod. Rep.*, 2016, 33, 432.



Autorenverzeichnis

Dipl.-Ing. Andrej Awgustow, TU Bergakademie Freiberg

Thomas Birk, Dipl. rer. soc., Ramboll Deutschland GmbH, Environment & Health, Essen

Dipl.-Ing. agr. Dieter Bockey, Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), Berlin

Innokentij Bogatykh, M.Sc., ASG Analytik-Service AG, Neusäß

Ing. Jozef Borovsky, ASG Analytik-Service AG, Neusäß

Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock

Dr. Ales Bulc, Selbständig, vorher Global Bioenergies AG, Leipzig

Prof. Dr.-Jürgen Bünger, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum

Prof. Dr. Thomas Brüning, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum

Dr. Swaantje Casjens, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum

Dipl.-Ing. Benjamin Dally, Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (OWL), Lemgo

Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Dittler, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Sebastian Dörr, Lubtrading GmbH, Moersdorf, Luxemburg

Simon Eiden, M.Sc., Tec4Fuels GmbH, Herzogenrath

Prof. Dr. Ravi Fernandes, Fachbereich Physikalische Chemie, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Dr. Lisa Gamrad-Streubel, Ramboll Deutschland GmbH, Environment & Health, Essen

Alexander von Gersdorff, Mineralölwirtschaftsverband e.V., Berlin

Arne Güdden, M.Sc., RWTH Aachen

Lisa-Marie Haase, M.Sc., Ramboll Deutschland GmbH, Environment & Health, Essen

Xiaoyu He, M.Sc., Fachbereich Physikalische Chemie, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Dr. Eckart Heini, Volkswagen AG, Wolfsburg

Dipl.-Wirt.-Ing. Benedikt Heuser, FEV Europe GmbH, Aachen

Prof. Dr.-Ing. Markus Jakob, Hochschule Coburg

Dr. Maximilian Jennerwein, ASG Analytik-Service AG, Neusäß

Chandra Kanth Kosuru, M.Sc., Tec4Fuels GmbH, Herzogenrath



- Prof. Dr.-Ing. Georg Klepp**, Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (OWL), Lemgo
- Prof. Dr. Jürgen Krahl**, Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (OWL), Lemgo
- Dr.-Ing. Hanno Krämer**, Audi AG, Ingolstadt
- Prof. Dr.-Ing. Christian Küchen**, Mineralölwirtschaftsverband e.V., Berlin
- Dr.-Ing. Thomas Kuchling**, TU Bergakademie Freiberg
- Prof. Dr. Sven Kureti**, TU Bergakademie Freiberg
- Dr. Fanny Langschwager**, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock
- Prof. Dr. Walter Leitner**, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr
- Anne Lichtinger, M.Sc.**, Hochschule Coburg
- Dr. Klaus Lucka**, Tec4Fuels GmbH, Herzogenrath
- Solmaz Nadiri, M.Sc.**, Fachbereich Physikalische Chemie, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig
- Savo Neumann, M.D.**, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum
- Johanna Otting, M.A., FEV Europe GmbH, Aachen**
- Dr. Dirk Pallapies**, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum
- Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters**, FZ Jülich
- Dr.-Ing. Fabian Pinkert**, FVTR GmbH, Rostock
- Dr.-Ing. Sascha Prehn**, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock
- Sebastian Püschel, M.Sc.**, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr
- Thorsten Rösler, M.Sc.**, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr
- Roxana Röthig**, Hochschule Coburg
- Dr. Katharina Rudolph**, Ramboll Deutschland GmbH, Environment & Health, Essen
- Katrin Rühle, Dipl.-Geogr.**, Ramboll Deutschland GmbH, Environment & Health, Essen
- Dipl.-Ing. Karsten Schleef**, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock
- Dr.-Ing. Thorsten Schnorbus**, FEV Europe GmbH, Aachen
- Felix Schorn, M.Sc.**, FZ Jülich
- Dr. Olaf Schröder**, Hochschule Coburg
- Prof. Dr.-Ing. Thomas Schulte**, Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Lemgo
- Dr. Ulrike Schümann**, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock



Dr. Bo Shu, Fachbereich Physikalische Chemie, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Dipl.-Chem. (FH) Anja Singer, Hochschule Coburg

Dr. Hendrik Stein, ASG Analytik-Service AG, Neusäß

Dipl.-Ing. Benjamin Stengel, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock

Dr. Dirk Taeger, Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der DGUV, Bochum

Julian Türck, M.Sc., Leuphana Universität Lüneburg

Dipl.-Ing. (FH) Annegret Überall, Volkswagen AG, Wolfsburg

Martin Unglert, M.Sc., Hochschule Coburg

PD Dr. Andreas J. Vorholt, Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr

Thomas Wilharm, ASG Analytik-Service AG, Neusäß

Benedikt Wirmer, Mineralölwirtschaftsverband e.V., Berlin

Christian Wouters, M.Sc., RWTH Aachen



Mitglieder der Fuels Joint Research Group (FJRG)

Prof. Dr. med. Jürgen Bünger, IPA Bochum

Prof. Dr. Friedrich Dinkelacker, Universität Hannover

Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts, TU Braunschweig

Prof. Dr. Ravi Fernandes, PTB Braunschweig

Prof. Dr.-Ing. Karl Huber, TH Ingolstadt

Prof. Dr. Jürgen Krahl, TH OWL, Lemgo

Dr. Klaus Lucka, TEC4FUELS GmbH Aachen

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack, Rötgesbüttel

Prof. Dr.-Ing. Thomas Schulte, iFE der TH OWL, Lemgo

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Helmut Tschöke, Universität Magdeburg

Prof. Dr.-Ing. Gennadi Zikoridse, HS Technik und Wirtschaft Dresden

Angaben zu den Arbeitsgebieten der Mitglieder und zu Publikationen der FJRG sind zu finden unter: www.fuels-jrg.de





