

FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 21

Kevin Schaper

# Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat nach Maßgabe der Dieselkraft- stoffnorm DIN EN 590

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



Cuvillier Verlag Göttingen



**Entwicklung von Multikomponentenblends für  
Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil  
bei Verwendung von 1-Alkoholen und  
Tributylcitrat nach Maßgabe der  
Dieselkraftstoffnorm  
DIN EN 590**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Kevin Schaper  
aus Hildesheim



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2017

1. Referent: Professor Dr. Jürgen Krahl

2. Referent: Professor Dr. Uwe Schröder

eingereicht am: 10.10.2016

mündliche Prüfung (Disputation) am: 03.03.2017

Druckjahr 2017

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,  
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://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, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9501-7

eISBN 978-3-7369-8501-8





## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### **Publikationen**

Munack, A., Schmidt, L., Schaper, K., Schröder, O., Fey, B., Mäder, A., Krahl, J. Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2010\_2, Institut für Biosystemtechnik und Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Bundesforschungsinstitut für den Ländlichen Raum, Wald und Fischerei (Hrsg.) (2012).

Krahl, J., Munack, A., Schaper, K., Fey, B., Schmidt, L., Schröder, O. Interactions among fuel components from diesel fuel and biodiesel. SAE-Technical Paper 2013-01-2594, 7 (2013).

Munack, A., Schaper, K., Fey, B., Pabst, C., Schmidt, L., Bär, F., Fan, Z., Krahl, J. Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation. Abschlussbericht zum FNR-Forschungsvorhaben FKZ 22004810; Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei - Thünen-Institut für Agrartechnologie (Hrsg.) (2013).

Munack, A., Schaper, K., Fey, B., Schmidt, L., Pabst, C., Eskiner, M., Götz, K., Krahl, J. Weitergehende Untersuchungen biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2012\_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig (2013).

Schaper, K., Krahl, J., Munack, A., Bünger, J., Fey, B., Pabst, C. Citratester und Fettalkohole in Multikomponentenblends. Chem. Ing. Tech., 86, 9, 1355. DOI: 10.1002/cite.201450647 (2014).

Schaper, K., Munack, A., Krahl, J. Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation. Fuels Joint Research Group, Band 8 (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 173 S. (2014).



## Tagungsbeiträge

Krahl, J., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, C., Munack, A. Blends from biodiesel diesel fuel and alcohols prevent chemical interactions between fuel components; in: Proceedings of the 103rd American Oil Chemists' Society Annual Meeting, Long Beach, U.S.A., IOP 3.1, 3 (2012).

Krahl, J., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, C., Munack, A. Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions between fuel components; im Tagungsband: International Conference of Agricultural Engineering - CIGR-AgEng2012, July 8-12, Valencia, Spain. Paper C-0531, 6. ISBN 978-84-615-9928-8 (2012).

Munack, A., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, C., Krahl, J. Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions among fuel components. In: IEA Bioenergy Conference 2012: November 13-15, Schönbrunn Palace Conference Center, Austria: Linking Policy, Science and Industry; proceedings. Vienna: Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, 445 (2012).

Krahl, J., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, C., Munack, A. Interactions between fuel molecules from diesel fuel and biodiesel; im Tagungsband: 1st International Conference and 6th International Workshop of the Cluster of Excellence "Tailor-Made Fuels from Biomass", Aachen, 45-46 (2013).

Schaper, K. Parametrierung von Mischkraftstoffen für Dieselmotoren - am Beispiel von ternären Blends mit Fettalkoholanteil. 6. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Februar 2014 - "Kraftstoffe von heute und morgen". Fuels Joint Research Group, Band 11, Cuvillier Verlag Göttingen, Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger, 61-65 (2015).

Schaper, K. Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat. 2. Tagung der Fuels Joint Research Group (FJRG) am 1. und 2. Juni 2016. Fuels Joint Research Group, Band 19, Cuvillier Verlag Göttingen, Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger, 39-43 (2016).



*„Ja, ich glaube an die sanfte Gewalt der Vernunft über die Menschen. Sie können ihr auf  
Dauer nicht widerstehen.“*

aus „Leben des Galilei“ von Bertolt Brecht



## Danksagung

Geht man nach den Worten von Henry Ford: „Zusammenkommen ist ein Beginn, Zusammenbleiben ein Fortschritt, Zusammenarbeiten ein Erfolg.“, muss man von einem großen Erfolg sprechen, der, wollte man ihn entsprechend schriftlich im Detail würdigen, den Rahmen sprengen würde. Ich möchte daher allen danken, die mich bei meiner Arbeit auf unterschiedlichste Art und Weise unterstützt haben.

Insbesondere möchte ich Herrn Professor Jürgen Krahl danken sowohl für die Möglichkeit, an diversen spannenden Fragestellungen der Kraftstoffforschung zu arbeiten als auch für die Betreuung meiner Dissertation als Mentor. Herrn Professor Axel Munack gilt mein Dank, für die Möglichkeit am Thünen-Institut für Agrartechnologie in Braunschweig arbeiten zu können, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für sein Engagement, mir über ein Stipendium der Gesellschaft der Freunde des Thünen-Instituts e.V., der ich bei dieser Gelegenheit ebenfalls danke, die Fertigstellung meiner Arbeit zu ermöglichen. Herrn Professor Uwe Schröder und Herrn Professor Henning Hopf danke ich für ihre Bereitschaft, als Mitglieder der Prüfungskommission zu wirken.

Ein besonderer Dank geht an die ehemaligen Mitglieder der Kraftstoffgruppe am Thünen-Institut. Meinen Weggefährten Dr. Christoph Pabst, Dr. Lasse Schmidt und Dr. Jens Schaak („Die kleine politische Ecke“) sowie Frau Dr. Barbara Urban danke ich für die unterstützende Zusammenarbeit und den regen (nicht-)wissenschaftlichen Austausch. Herrn Dr. Olaf Schröder danke ich für den Support am Prüfstand und Frau Dipl.-Ing. Barbara Fey sowie Frau Regine Wörner für die Unterstützung im Bereich der nicht gesetzlich limitierten Emissionsanalytik.

Dankend erwähnt werden müssen an dieser Stelle auch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. und die Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V., ohne die viele interessante Projekte und ein Kollegium in dieser Größe nicht möglich gewesen wären.

Danken möchte ich auch den Mitarbeitern der Metall- und Elektrowerkstatt, Peer Bittner, Michael Franke, Hartmut Heise, Marco Hirsch und Alexander Huf, für das Reichen einer helfenden Hand, wenn sie nötig war. Ein besonderer Dank geht hierbei an Hans Schönfeld („Lass das mal den Papa machen.“) für diverse Hilfestellungen im Bereich des Prüfstands und Kraftstofflagers. Er führte mich zu den höchsten Höhen (eines IBC). Des Weiteren möchte ich Frau Bettina Hübner danken, dass sie neben der moralischen Unterstützung half, die diversen bürokratischen Hürden zu nehmen.

Mein Dank geht sowohl an Herrn Professor Jürgen Bünger und seine Arbeitsgruppe von der Ruhr-Universität Bochum für die Durchführung der Mutagenitätsuntersuchungen als auch an die vielen netten Kollegen vom Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC), unsere „Zweigstelle“, für die netten Besuche und interessanten Gespräche. Insbesondere möchte ich Herrn Dipl.-Ing. (FH) Ferdinand Bär neben der Bereicherung durch wirklich gute Musik für die Unterstützung im Bereich der COSMO-Oberflächen-Berechnung und die allgemeinen Hilfestellungen im Coburger Labor danken.

Abschließend möchte ich ganz besonders meinen Eltern, Achim und Gabriele Schaper, sowie meiner Großmutter, Helma Toschka, danken für die jahrelange Unterstützung, ohne die die Bewältigung dieses beschwerlichen Weges nicht möglich gewesen wäre.





# Inhalt

<b>1</b>	<b>Kurzfassung</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>Motivation</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Exposition 2015</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>23</b>
<b>4</b>	<b>Dieselmotortreibstoffforschung: Theorie, Material und Methoden</b> .....	<b>24</b>
<b>4.1</b>	<b>Kraftstoffanalytik</b> .....	<b>24</b>
4.1.1	Mischbarkeit und COSMO .....	26
4.1.2	Dichte und kinematische Viskosität .....	27
4.1.3	Kältestabilität (CFPP-Wert, Cloudpoint und Kältewechseltest) .....	28
4.1.4	Wassergehalt, Wasserlöslichkeit und Wasseraufnahmeverhalten .....	29
4.1.5	Siedeverhalten (atmosphärisch und SimDist) .....	29
4.1.6	Flammpunkt .....	31
4.1.7	Dampfdruckverhalten .....	31
4.1.8	Zündwilligkeit: Cetanzahl und Cetanindex .....	32
4.1.9	Zündtemperatur .....	34
4.1.10	Materialtest (Kunststoff) .....	34
4.1.11	Sonstige Parameter gemäß DIN EN 590 .....	35
<b>4.2</b>	<b>Kraftstoffkomponenten</b> .....	<b>37</b>
4.2.1	Dieselmotortreibstoff (fossil) .....	38
4.2.2	Additive .....	40
4.2.3	Fettsäuremethylester (FAME) .....	41
4.2.4	HVO .....	45
4.2.5	Fischer-Tropsch-Kraftstoffe (XtL) .....	46
4.2.6	Alkohole und n-Alkane (Literaturstudie) .....	49
4.2.7	Citratester: Triethylcitrat und Tributylcitrat .....	60
<b>4.3</b>	<b>Kraftstoffalterung (spezielle Kraftstoffanalytik)</b> .....	<b>63</b>
4.3.1	Alterung ungesättigter Fettsäuremethylester (Literaturstudie) .....	64
4.3.2	Parameter und Verfahren mit Bezug zur Oxidationsstabilität .....	78
4.3.3	Alterung im Einspritzprüfstand (Methodenentwicklung) .....	79



4.3.4	Alterung im Batch-Reaktor (Methodenentwicklung).....	82
4.3.5	Nachweis der Alterung mit UV/Vis-Spektroskopie (Methodenentwicklung) ...	85
4.3.6	Präzipitat-Test (optisch und spektroskopisch) .....	86
4.3.7	Präzipitat-Test (gravimetrisch) (Methodenentwicklung) .....	87
4.3.8	Lagerstabilität (UV) .....	88
<b>4.4</b>	<b>Motoren und Betrieb .....</b>	<b>88</b>
4.4.1	Dieselmotorische Verbrennung.....	88
4.4.2	Farymann-Einzyliermotor (Farymann 18 W) .....	89
4.4.3	Euro III (Daimler OM 906 LA).....	91
4.4.4	Euro IV (Daimler OM 904 LA) .....	92
<b>4.5</b>	<b>Emissionsanalytik .....</b>	<b>94</b>
4.5.1	Kohlenstoffmonoxid (CO) .....	97
4.5.2	Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) .....	97
4.5.3	Kohlenwasserstoffe (HC).....	99
4.5.4	Partikel- und Teilchenmasse (PM/TM).....	100
4.5.5	Partikelgrößenverteilung .....	103
4.5.6	Ammoniakslupf (NH <sub>3</sub> ) .....	104
4.5.7	Carbonyle (Aldehyde und Ketone) .....	105
4.5.8	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	106
4.5.9	Mutagenität (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test).....	110
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>113</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>113</b>
<b>5.2</b>	<b>Kraftstoffanalytik .....</b>	<b>115</b>
5.2.1	Mischbarkeit.....	117
5.2.1.1	<i>Citratester: Triethylcitrat (TEC) und Tributylcitrat (TBC).....</i>	<i>117</i>
5.2.1.2	<i>Langkettige Fettalkohole: 1-Dodecanol, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol.....</i>	<i>117</i>
5.2.1.3	<i>Zusammenfassung.....</i>	<i>119</i>
5.2.2	Kältefestigkeit (CFPP-Wert, Cloudpoint, Kältewechseltest).....	119
5.2.2.1	<i>Langkettige Fettalkohole in binären Blends (Tieftemperaturlagerung).....</i>	<i>119</i>
5.2.2.2	<i>Alkohole und Alkane in ternären Blends (CFPP-Wert) .....</i>	<i>121</i>
5.2.2.3	<i>Fließverbesserer in RME und binären Blends bei Kältewechsel .....</i>	<i>124</i>



5.2.2.4	Zusammenfassung.....	127
5.2.3	Wasseraufnahmeverhalten .....	127
5.2.3.1	FAME-Kraftstoffe und binäre Blends.....	128
5.2.3.2	Alkohole und Alkane in ternären Blends.....	130
5.2.3.3	Zusammenfassung.....	132
5.2.4	Siedeverhalten (atmosphärische Destillation).....	132
5.2.4.1	FAME-Kraftstoffe.....	133
5.2.4.2	Einfluss von RME und Alkoholen auf den Siedeverlauf.....	134
5.2.4.3	Zusammenfassung.....	136
5.2.5	Flammpunkt .....	136
5.2.5.1	Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten.....	137
5.2.5.2	Alkohole und Alkane in ternären Blends.....	137
5.2.5.3	Zusammenfassung.....	140
5.2.6	Dampfdruckverhalten.....	140
5.2.6.1	Alkohole in binären und ternären Blends.....	141
5.2.6.2	Zusammenfassung.....	143
5.2.7	Zündtemperatur .....	144
5.2.7.1	Reinkraftstoffe und ternäre Blends mit Alkoholen und Alkanen.....	144
5.2.7.2	Zusammenfassung.....	146
5.2.8	Materialuntersuchung (Kunststoff) .....	146
5.2.8.1	Ausgewählte Alkohole in ternären Blends.....	147
5.2.8.2	Zusammenfassung.....	150
5.2.9	Zusammenfassung.....	150
<b>5.3</b>	<b>Kraftstoffalterung (spezielle Kraftstoffanalytik).....</b>	<b>153</b>
5.3.1	Präzipitatbildung und Lösungsvermittlereffizienz von Alkoholen und TBC ..	153
5.3.1.1	COSMO-Oberflächen und Sigma-Profile von TBC und 1-Octanol .....	153
5.3.1.2	Lösungsvermittlereffizienz von ausgewählten Alkoholen und TBC.....	156
5.3.1.3	Einfluss der Kraftstoffpolarität auf das Präzipitabildungsmaximum.....	160
5.3.1.4	Auswirkung veränderter Alterungsparameter .....	162
5.3.1.5	Charakteristische Zeitabhängigkeit der Präzipitatbildung .....	163
5.3.1.6	Zusammenfassung.....	165
5.3.2	Alterung im Einspritzprüfstand.....	166
5.3.2.1	Ausgewählte Kraftstoffe mit und ohne Oxidationsstabilisator.....	166
5.3.2.2	Einfluss der Betriebsmoden bei RME-20 und RME-100.....	170
5.3.2.3	Zusammenfassung.....	173
5.3.3	Alterung im Batch-Reaktor (UV/Vis-Spektroskopie).....	173



5.3.3.1	<i>Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit n-Hexadecan</i> .....	175
5.3.3.2	<i>RME-100 (Schutzgasatmosphäre) und Carotinoidabbau</i> .....	179
5.3.3.3	<i>Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit DK</i> .....	183
5.3.3.4	<i>Zusammenfassung</i> .....	186
5.3.4	Lagerstabilität (Lichtbox-UV).....	186
5.3.4.1	<i>Ausgewählte FAME-Kraftstoffe und binäre Blends mit DK</i> .....	186
5.3.4.2	<i>Zusammenfassung</i> .....	190
5.3.5	Zusammenfassung .....	190
<b>5.4</b>	<b>Emissionsanalytik am Einzylindermotor (limitierte)</b> .....	<b>192</b>
5.4.1	Cetanzahl-Betrachtung der Kraftstoffkomponentenauswahl .....	195
5.4.2	Kettenlänge und Verzweigung: Alkane in ternären Blends .....	197
5.4.3	HVO und GtL in ternären Blends .....	201
5.4.4	KME, RME und LME in ternären Blends mit HVO und DK.....	205
5.4.5	1-Octanol als Kraftstoffkomponente in binären Blends.....	207
5.4.6	1-Octanol und TBC: Multikomponentenblends mit RME, HVO und DK .....	210
5.4.7	1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends .....	213
5.4.8	Zusammenfassung .....	217
<b>5.5</b>	<b>Emissionsanalytik am Einzylindermotor (nicht limitierte)</b> .....	<b>217</b>
5.5.1	Carbonyl: 1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends .....	218
5.5.2	PAK: 1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends .....	219
5.5.3	Zusammenfassung .....	223
<b>5.6</b>	<b>Kraftstoffdesign und -analytik von REG50</b> .....	<b>223</b>
5.6.1	Kraftstoffanalytik von REG50 gemäß DIN EN 590 .....	225
5.6.2	Siedeverhalten .....	227
5.6.3	Wasseraufnahmeverhalten .....	228
5.6.4	Zündtemperatur .....	229
5.6.5	Alterung im Einspritzprüfstand und Lagerstabilität (Lichtbox-UV).....	230
5.6.6	Zusammenfassung .....	232
<b>5.7</b>	<b>REG50 am Nutzfahrzeugmotor (limitierte Emissionen)</b> .....	<b>233</b>
5.7.1	Limitierte Emissionen (CO, NO <sub>x</sub> , HC, PM) .....	235
5.7.2	Zusammenfassung .....	238
<b>5.8</b>	<b>REG50 am Nutzfahrzeugmotor (nicht limitierte Emissionen)</b> .....	<b>239</b>



5.8.1	Ammoniak-Emissionen .....	240
5.8.2	Partikelgrößenverteilung .....	240
5.8.3	Carbonyl-Emissionen .....	241
5.8.4	PAK-Emissionen .....	243
5.8.5	Mutagenität (Ames-Test) .....	245
5.8.6	Zusammenfassung .....	248
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>250</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>259</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>263</b>
<b>8.1</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>263</b>
<b>8.2</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>280</b>
<b>8.3</b>	<b>Kraftstoffanalysen .....</b>	<b>283</b>
<b>8.4</b>	<b>Kraftstoffanalytik (technische Details).....</b>	<b>287</b>
<b>8.5</b>	<b>Motorbetriebsdaten (technische Details und Prüfzyklen) .....</b>	<b>288</b>



# 1 Kurzfassung

Mit der Entwicklung zum Multikomponentenblend REG50 (50 Vol.-% DK, 38 Vol.-% HVO, 7 Vol.-% RME, 3 Vol.-% 1-Octanol, 2 Vol.-% Tributylcitrat) werden Wege aufgezeigt, wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften biodieselhaltiger Blends so modifiziert werden können, dass sie auch mit einem hohen regenerativen Anteil zukünftig in modernen Dieselmotoren gemäß der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 eingesetzt werden können. Dabei führen die Ergebnisse im Bereich der Kraftstoff- und Emissionsanalytik sowohl zu einer erweiterten Definition der Lagerstabilität als auch zu einem besseren Verständnis der komplexen Zusammenhänge der einzelnen physikalisch-chemischen Kraftstoffparameter, insbesondere unter Berücksichtigung einer veränderten Polarität. Tributylcitrat zeigt sich als ein sehr effizienter regenerativer Dichtemodifikator, mit dem der Anteil von Kraftstoffen, die aus gesättigten Alkanen bestehen, deutlich erhöht werden kann. Durch die Untersuchungen zur künstlichen autoxidativen Alterung mit 1-Decanol ergibt sich für die besonders geeigneten Fettalkohole von 1-Heptanol bis 1-Decanol nicht nur eine hohe Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte des Biodiesels, sondern auch die Bestätigung, dass die Bildung von Oligomeren auf diese Weise im Gegensatz zu Antioxidantien permanent reduziert bzw. sogar gänzlich verhindert werden kann. Dies stellt auch in Bezug auf eine mögliche längere Verweilzeit des Kraftstoffs im Tank bei Plug-In Hybrid-Fahrzeugen eine Lösungsstrategie dar. REG50 zeigt als ein gemäß DIN EN 590 realisierbarer Multikomponentenblend mit einem regenerativen Anteil von bis zu 50 Vol.-% eine hohe Oxidationsstabilität und ein an Dieselkraftstoff angepasstes Siedeverhalten. Durch die ideale Kombination einer hohen Cetanzahl mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt resultiert ein sehr gutes Emissionsverhalten.

## 2 Motivation

Die Forschung im Bereich regenerativer Kraftstoffkonzepte ist aus sozioökonomischer wie auch umweltanalytischer Sicht von großer Bedeutung und damit eine der wesentlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Die Beweisführung dieser These soll im Folgenden durch die Darstellung der komplexen Zusammenhänge unter Berücksichtigung der historischen Entwicklung bis zum Jahr 2015 ausgeführt werden.

### 2.1 Exposition 2015

Der Rohölbedarf hat sich seit 1965 nahezu verdreifacht (BP, 2014a). Gründe hierfür liegen im Wesentlichen im rasanten Wirtschaftswachstum von China, aber auch andere Schwellenländer wie z.B. Indien sorgen für einen ansteigenden Bedarf in Regionen, die noch vor wenigen Jahrzehnten in der Statistik nicht vorkamen. Während die etablierten Wirtschaftsnationen nach ihrer Wachstumsphase ihren Bedarf an Rohöl nur noch leicht steigerten oder sogar reduzierten, ist

der rasante Anstieg des Gesamtölverbrauchs seit 1986 nahezu allein im asiatischen Markt begründet. Dieser Bedarf konnte nur durch eine deutliche Produktionssteigerung des Mittleren Ostens gedeckt werden (Abbildung 2.1-1).

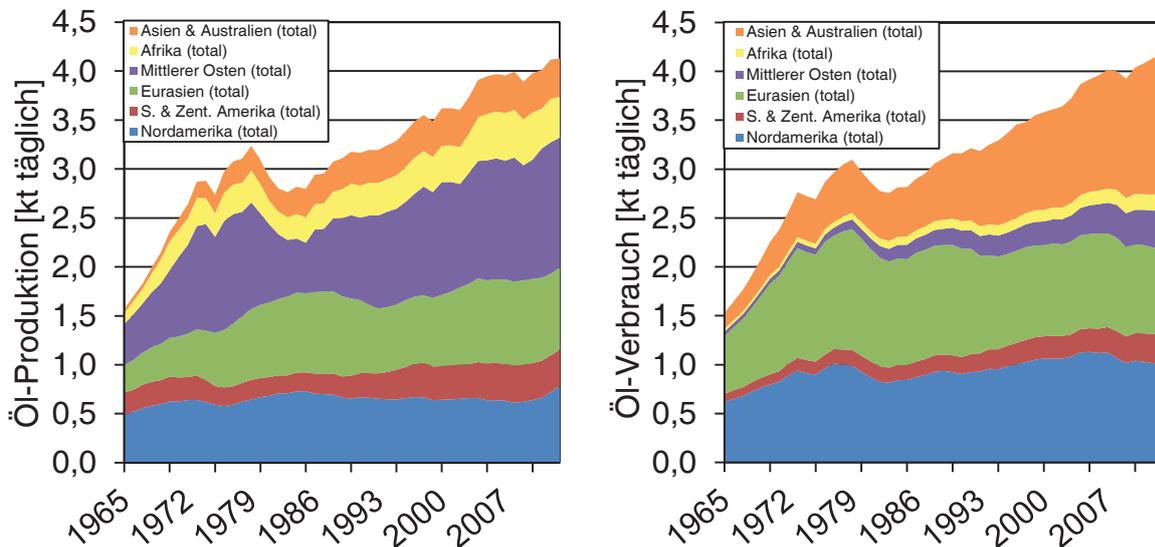


Abbildung 2.1-1: Öl-Produktion in Vergleich zum Öl-Verbrauch nach Regionen im Zeitraum von 1965 bis 2013 (BP, 2014a)

Auch wenn sich Experten uneinig sind über die verbliebenen Ölvorkommen und maximale Förderkapazitäten, so steht fest, dass das Ölzeitalter bereits in naher Zukunft enden wird, insbesondere, wenn der Trend des Öl-Verbrauchs unverändert bleibt bzw. sogar noch ansteigt. Selbst unter Einbeziehung der erhöhten Verwendung von Erdgas kann das Ende vermutlich nur um wenige Jahrzehnte verzögert werden. Dass Staaten wie die USA aktuell auf Methoden wie Fracking und Tiefseebohrungen setzen, mit denen selbst die wenig ergiebigen und schwer zu erschließenden Öllager zugänglich gemacht werden sollen und damit hohe Risiken für Mensch und Umwelt eingehen, zeigt, dass der Anfang vom Ende bereits begonnen hat. Da sich die Welt mittlerweile in einem global vernetzten Wirtschaftssystem befindet, wäre ohne frühzeitige Umstellung auf Alternativen ein Kollaps die Folge mit katastrophalen Auswirkungen in allen sozio-ökonomischen Bereichen.

In Hinblick auf die regionalen Besonderheiten kann diese Entwicklung für einige Länder deutlich früher einsetzen. Während Nationen wie die USA eine eigene nennenswerte Ölproduktion besitzen und aus vielen Ländern Öl importieren, ist China, aber auch insbesondere Deutschland ohne eigene nennenswerte Kapazitäten nahezu komplett auf Importe angewiesen (BP, 2014b). Hauptlieferanten Deutschlands bis 2013 waren Saudi-Arabien, Russland und Libyen (Abbildung 2.1-2). Im Zuge der Ereignisse nach dem „Arabischen Frühling“ stürzte Libyen durch den folgenden Bürgerkrieg ins Chaos und der Öl-Handel wurde Ende 2013 ausgesetzt (Die Welt, 2013). Selbst wenn mit der Annektierung der Krim durch Russland der Rohstoffhandel aktuell nicht beeinträchtigt ist, so kann unter Berücksichtigung des resultierenden innen-

und außenpolitischen Klimas, auch unter Einbeziehung der davon betroffenen Ukraine als Transitland für Rohstoffe, eine zukünftige verlässliche Partnerschaft zumindest in Frage gestellt werden. Ähnliche Bedenken sind auch in Bezug auf Saudi-Arabien angebracht, insbesondere seit dem sich immer stärker ein Konflikt mit dem Iran abzeichnet.

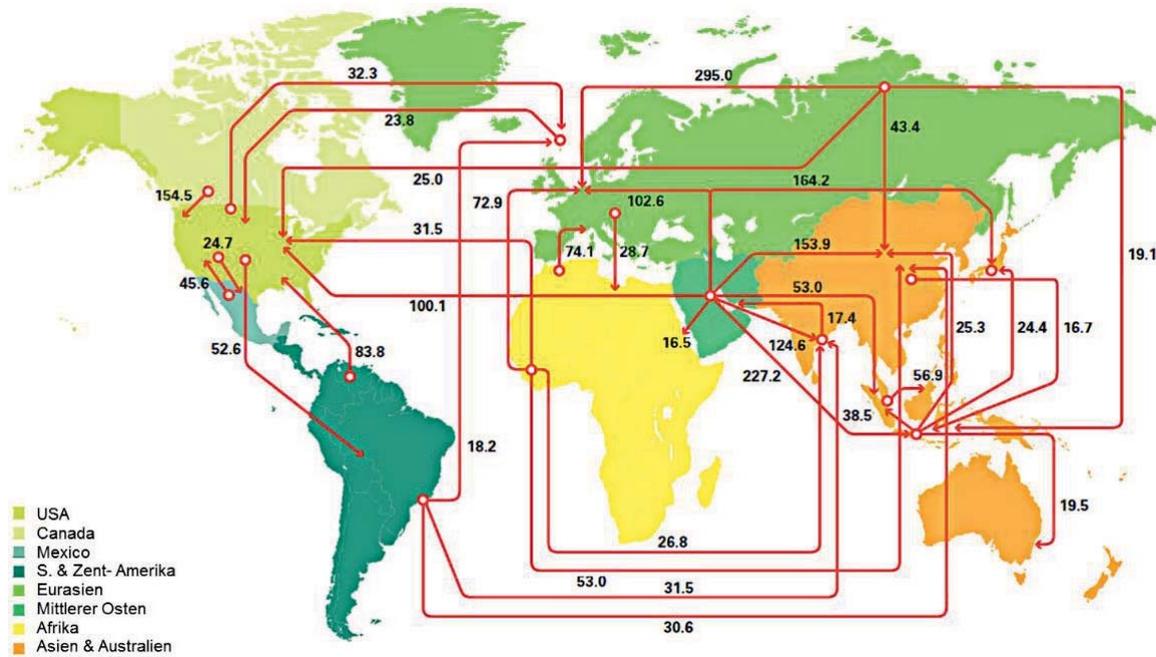


Abbildung 2.1-2: Haupthandelsruten für Rohöl weltweit in Millionen Tonnen (BP, 2014b)

Von sicheren Partnern im Nahen Osten wird man bei Berücksichtigung sowohl der Historie als auch der gegenwärtigen Situation nur schwer sprechen können.

Die beschriebene Problematik zeigt sich auch in der Rohölpreisentwicklung (BP, 2014a). Hier kam es im Lauf der Jahrzehnte immer wieder zu einem rasanten Anstieg mit ernststen Folgen für die Weltwirtschaft (Abbildung 2.1-3). Dass gerade in einer Zeit mit viel Konfliktpotenzial der Ölpreis aktuell verhältnismäßig niedrig ist (finanzen.net, 2015), zeigt die Komplexität der Zusammenhänge. Sicher ist aber, dass trotz der Schwankungen der Ölpreis im Mittel steigt. Ein Land wie Deutschland, das nicht nur im Bereich des Verkehrs, sondern auch bezüglich des Heizens abhängig von Erdöl und Erdgas ist, muss diese Entwicklung mit großer Sorge sehen. Für eine führende Wirtschaftsmacht ist eine so große Abhängigkeit von importierten Rohstoffen insbesondere aus Ländern, die unsere Wertevorstellungen nicht nur nicht teilen, sondern sie auch weitestgehend ablehnen, eine nicht zu unterschätzende Gefahr.

Auch bei anderen Energieträgern, wie z.B. Steinkohle, eine Ressource, die Deutschland ausreichend besitzt, ist nur aus Gründen der Kostenminimierung eine Abhängigkeit von Importen entstanden, die gegen 90% tendiert (Abbildung 2.1-3). Lediglich der Braunkohlebedarf wird in Deutschland noch durch heimischen Abbau zu 100% gedeckt (BMW, 2014). Wenn selbst wirt-

schaftliche, politische und ökonomische Faktoren keine drastische Änderung der Strategie bewirken, so haben Umweltaspekte es noch schwerer, ihrer Bedeutung entsprechend berücksichtigt zu werden.

Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern wird gebundenes Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) wieder frei. Nach Wasserdampf hat Kohlenstoffdioxid den größten Anteil am Treibhauseffekt.

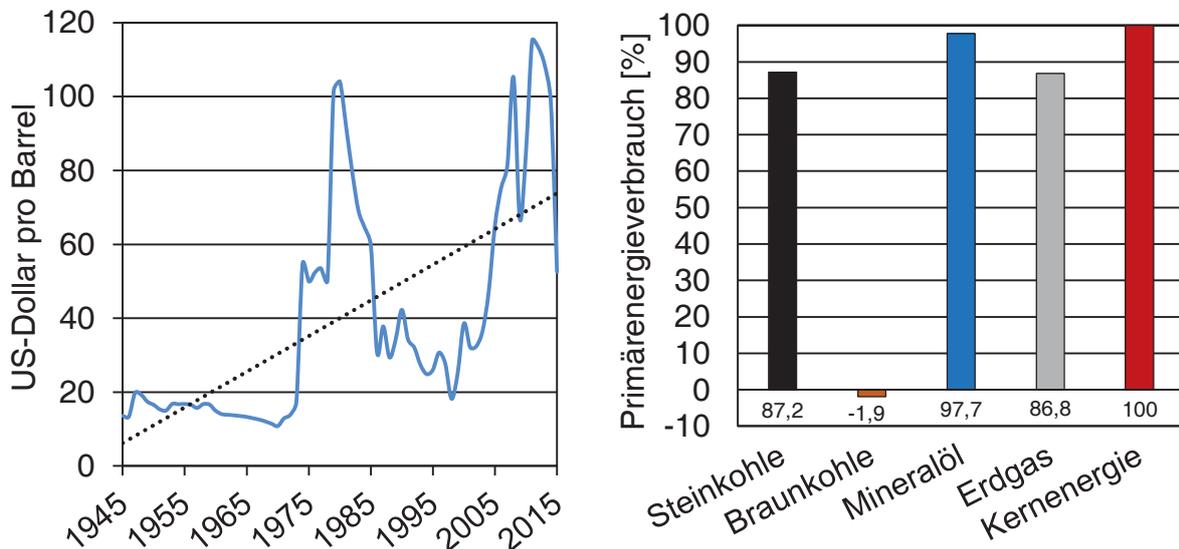


Abbildung 2.1-3: Rohölpreisentwicklung im Zeitraum von 1945 bis 2015 (links); Importabhängigkeit in Bezug zum Primärenergieverbrauch von Energieträgern (rechts)

Lange Zeit hat die Fraktion der Klimaskeptiker diese Auswirkung mit dem Argument bestritten, dass die Menschheit nicht einen so großen Einfluss auf den Planeten ausüben könne. Spätestens mit der Auswirkung von FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) auf die Ozonschicht wurde jedoch das Gegenteil bewiesen. Auch Argumente, wie eine wesentlich stärkere Beteiligung an den CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Vulkane (Hards, 2005; Mörner und Etiope, 2002) oder ein Anstieg der globalen Erwärmung durch eine erhöhte Sonnenaktivität (Usoskin et al., 2005), konnten widerlegt werden, da keine Zunahme der vulkanischen Aktivität im entsprechenden Zeitraum festgestellt werden kann und die solare Aktivität sogar eine entsprechende Entwicklung leicht kompensieren konnte (klimafakten.de, 2014).

Die Menschheit hat innerhalb sehr kurzer Zeit große Mengen an Kohlenstoff basierten Energieträgern verbrannt. Allein der industrielle Aufschwung im asiatischen Raum hat die CO<sub>2</sub>-Emission seit 1979 mehr als verdoppelt (BP, 2014a) (Abbildung 2.1-4). Diese Entwicklung kombiniert mit der bisher durchgeführten Brandrodung von Regenwaldgebieten (bpb, 2010; Lippelt, 2010) kann nur den Schluss zulassen, dass die Auswirkungen signifikant sind und dass, wenn der Trend weiter anhält, die Durchschnittstemperaturen weiter steigen (IPCC, 2013a). Berücksichtigt werden muss auch der Anstieg der anthropogenen und indirekten Methanfreisetzung bei dieser Entwicklung. Auch wenn gegenüber Kohlenstoffdioxid der Anteil an Methan mit bis zu 2 ppm in der Atmosphäre gering ist, so ist es 25-mal wirksamer und trägt daher mit

20% zum anthropogenen Treibhauseffekt bei. Eine große Gefahr liegt insbesondere in der indirekten Freisetzung von Methan aus Dauerfrostböden und Methanhydraten bei Anstieg der Temperatur. Die Auswertung von Eisbohrkernen zeigte, dass in den letzten 650.000 Jahren der Methangehalt deutlich unter 1 ppm lag (IPCC, 2007a), was noch einmal den anthropogenen Einfluss verdeutlicht.

Das Eis der Gletscher (IPCC, 2007b) und Polregionen (Helm et al., 2014) schmilzt und erhöht den Meeresspiegel (IPCC, 2013b), wovon insbesondere alle küstennahen Regionen betroffen sind. Es zeigt sich ferner, dass sich auch die Wüsten ausdehnen (Das Parlament, 2010). Diese Entwicklung wird auch bereits deutlich bei Betrachtung von Südeuropa, Australien und Kalifornien. Waldbrände wüten mittlerweile jedes Jahr in vielen Regionen (ZAMG, 2012), und im Gegensatz zu früher erholt sich die Vegetation durch die Häufigkeit nicht mehr. Kalifornien, der „Obstgarten Amerikas“, kann 2015 nur noch mit hohem Aufwand durch künstliche Bewässerung am Leben gehalten werden (Der Spiegel, 2015). Im starken Kontrast dazu scheinen z.B. Teile von Grönland mittlerweile gute Lebensbedingungen aufzuweisen (Die Welt, 2010). Wird dieser Prozess nicht aufgehalten, so werden sich die Länder in der gemäßigten Zone einer großen Völkerwanderung gegenüber gestellt sehen, mit der sie nur schwer fertig werden dürften. Die Frage ist aber, ob diese Entwicklung überhaupt noch aufgehalten werden kann. Auf jeden Fall sollte alles Mögliche dafür getan werden.

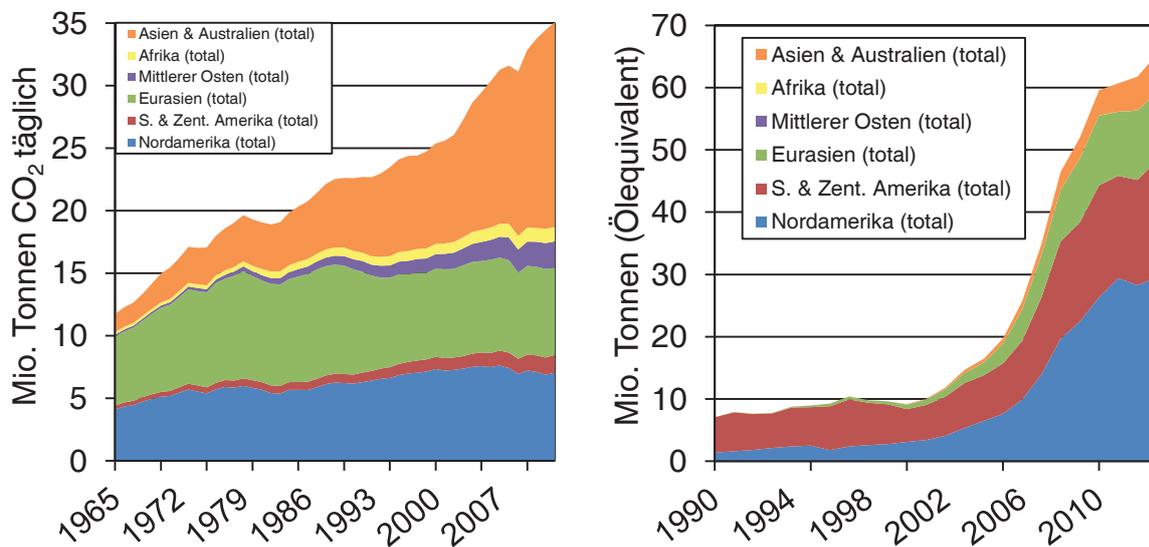


Abbildung 2.1-4: CO<sub>2</sub>-Ausstoß nach Regionen im Zeitraum von 1965 bis 2013 (links); Biokraftstoffproduktion nach Regionen im Zeitraum 1990 bis 2013 (rechts) (BP, 2014a)

Ein Weg, der aus dieser Entwicklung führt, ist die Entwicklung hin zu regenerativen Energien und Kraftstoffen in Kombination mit Effizienzsteigerung und Sparsamkeit. Für den Bereich der regenerativen Energien stehen Wind- und Wasserkraft sowie Solarenergie zeitlich unbegrenzt zur Verfügung und können in jeder Region der Erde im Mix oder mit Berücksichtigung auf die herrschenden Bedingungen mit Schwerpunkt eingesetzt werden. Das reduziert Abhängigkeiten und bietet auch für die armen Regionen der Welt Möglichkeiten für eine gesicherte autarke

Energieversorgung. Die Kernenergie als klimaschonende Alternative nur aus dem Grund zu fördern, weil keine Treibhausgase oder andere Schadstoffe emittiert werden, kann bei genauer Betrachtung der Fakten nur auf Unverständnis treffen. Sowohl der Abbau von spaltbarem Material als auch die Endlagerung zeigen die problematische Seite der Kernenergie. Hinzukommt eine erneute Abhängigkeit von den wenigen existierenden Exportnationen bezüglich der Beschaffung von spaltbarem Material. Diese Argumente sind aber im Vergleich zu dem Risiko eines Supergaus marginal. Was bringt eine emissionsfreie Energieerzeugung, wenn im Worst-case die gesamte Region über Jahrhunderte atomar verseucht ist? Dennoch scheinen viele Länder wie auch Japan diesen Weg trotz der Vorkommnisse in Tschernobyl und Fukushima weiter unbeeindruckt zu gehen. Auch wenn Deutschland in Bezug auf seinen Atomausstieg wenig konsequent war, so scheint er nun beschlossen. Dass jedoch Nachbarn wie Frankreich und Belgien genau den umgekehrten Weg gehen mit längeren Laufzeiten für alte Kraftwerke, sorgt nicht für eine Minderung des Risikos.

Auf dem Gebiet alternativer Kraftstoffe sind Biokraftstoffe eine naheliegende Lösung. Hierfür wird pflanzliches bzw. tierisches Material in Kraftstoff umgewandelt. Bei der Verbrennung entsteht dann lediglich wieder das beim Wachstum gebundene CO<sub>2</sub>. Kohlenstoffdioxid ist jedoch bei der Verbrennung nicht das einzige Problem. Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) sind gesundheitsschädlich und Verursacher von saurem Regen. Kohlenstoffmonoxid (CO) ist als giftig eingestuft. Fraktionen unvollständig verbrannter Kohlenwasserstoffe sind gesundheitsschädlich, krebserregend und können auch als Ozonvorläufersubstanzen wirken. Hinzu kommen Feinstaubpartikel, die selbst gesundheitsschädlich sind, aber auch als Trägersubstanz wirken können. Mit der Entschwefelung von Dieselmotoren wurde bereits ein wesentlicher Beitrag zur besseren Umweltverträglichkeit geleistet. Um eine Reduzierung des Kohlenstoffdioxids und der genannten schädlichen Emittenten zu bewirken, wurden insbesondere für Person- und Nutzkraftfahrzeuge per Gesetz Grenzwerte für Kohlenstoffdioxid erlassen und immer schärfere Abgasnormen eingeführt. Wobei es allerdings viele regionale und nationale Unterschiede gibt.

Für die Einhaltung geltender Emissionsanforderungen müssen die Entwickler von Motoren und Kraftstoffen Hand in Hand arbeiten. So wurden die Motoren immer effizienter und zusammen mit diversen Systemen zur Abgasnachbehandlung erfüllen sie nun bereits die Abgasnorm Euro VI. Allerdings scheint die Optimierung des Verbrennungsmotors nun eine natürliche Grenze erreicht zu haben, so dass lediglich die Einführung alternativer Motorkonzepte, wie der Elektromotor (NPE, 2012), der Plug-In-Hybrid (Philipp et al., 2014), eine Kombination aus beiden Typen, und die Brennstoffzelle, den einzigen Weg darstellen, die Umweltverträglichkeit noch weiter zu steigern. Auch wenn gerade im Bereich der Elektromotorkonzepte viele Modelle am Markt eingeführt sind, so ist doch aufgrund hoher Anschaffungskosten der Marktanteil aktuell noch gering (Focus Money online, 2014), und in vielen Bereichen der Welt wird sich dies auch

in naher Zukunft nicht ändern. Bei der Berechnung der Nachhaltigkeit wird es selbstverständlich auch darauf ankommen, in welchem Maß der benötigte Strom für die Erzeugung regenerativer Kraftstoffe regenerativ erzeugt werden kann. Selbst wenn Konzepte mit Brennstoffzelle bereits vereinzelt die Marktreife erlangt haben (heise online, 2014), so wird hier bis zu einem wahrnehmbaren Marktanteil sogar noch deutlich mehr Zeit vergehen. Dennoch liegt ohne Zweifel ein großes Potenzial in diesen Technologien.

Aktuell und mittelfristig ist daher bei Berücksichtigung aller Verkehrsbereiche die Forschung und Entwicklung von regenerativen Kraftstoffen, damit die aktuell existierende hoch effiziente Verbrennungsmotor-Technologie klimafreundlich genutzt werden kann, die einzige Alternative. In den Bereichen der Luft- und Schifffahrt sind jedoch entsprechende Bestrebungen längst nicht in einem derartigen Maß zu erkennen (Deutsches Verkehrsforum, 2010). Auch wenn für die Binnenschifffahrt bereits Biokraftstoffanteile eingesetzt werden, so ist der internationale Güterverkehr über den Seeweg hinsichtlich der Kraftstoffqualität weitestgehend unreguliert, weshalb in internationalen Gewässern zur Kostenminimierung Schweröl verbrannt wird.

Die Luftfahrt hat neben einem hohen Anteil am Personenverkehr ihren Schwerpunkt im Güterverkehr bezüglich des Anteils an den Emissionen (UBA, 2012). Dennoch sind auch hier abgesehen von ersten Pilotprogrammen (aireg, 2011; aireg 2014) die Bestrebungen hin zu regenerativen Kraftstoffen noch gering. Gerade diese Segmente sind aktuell nicht geeignet für alternative Antriebskonzepte, so dass die Notwendigkeit für den Einsatz regenerativer Kraftstoffe mit der entsprechenden Forschung mit deutlich höherem Engagement betrieben werden müsste. Auch für Nutzkraftfahrzeuge scheint aufgrund einer zu geringen Akkuleistung der Elektromotor zumindest in naher Zukunft nicht in Frage zu kommen. Damit bleiben regenerative Kraftstoffkonzepte vorerst die erste Wahl.

Auch wenn der Markt für Biokraftstoffe seit 1990 ein rasantes Wachstum erfahren hat (Abbildung 2.1-4), so ist ihr Anteil in Kraftstoffen im Gegensatz zu den fossilen Komponenten Dieseldieselkraftstoff und Ottokraftstoff aktuell dennoch verhältnismäßig gering. Er betrug im Jahr 2013 lediglich 5,1 % (energetisch) (FNR, 2014a). In Deutschland liegt der regenerative Anteil beim Dieseldieselkraftstoff bei 7 Vol.-%. Er setzt sich zusammen aus einem Mix aus diversen Pflanzenölmethylester-Sorten (FAME) und HVO (hydrierte Pflanzenöle; engl. hydrotreated vegetable oil). Ottokraftstoffe werden mit 5 Vol.-% (Super) oder 10 Vol.-% (Super E10) Bio-Ethanol versetzt.

Regenerative Kraftstoffe hatten und haben es schwer. Aktuell passen sich neue Kraftstoffkonzepte an den Verbrennungsmotor an und nicht umgekehrt. Bereits bei der ersten großen Euphorie in Bezug auf die Verwendung von reinen Pflanzenölen als Kraftstoff kam es schnell zu einer großen Ernüchterung. Pflanzenöle zeigten bei nicht angepassten Motoren aufgrund einer schlechten Verbrennung erhöhte Emissionen mit einem signifikanten Anstieg der Mutagenitätsrate in Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff (SZ, 2010). Die Motoren wurden nicht angepasst und

reines Pflanzenöl als Kraftstoff findet sich nur noch vereinzelt in der Landwirtschaft, wo der Kraftstoff weiterhin steuerfrei ist. Biokraftstoffe müssen daher hohe physikalische und chemische Hürden nehmen, um aktuell zumindest als Blendkomponente am Markt zugelassen werden zu können. Entscheidende Parameter sind z.B. für Dieselkraftstoffblends in der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 festgehalten.

Hinzukommt ein deutlich spürbarer politischer Gegenwind für regenerative Kraftstoffe aus Pflanzenölen. Als wesentliches Gegenargument wird der Konflikt zwischen Tank und Teller bzw. Trog angeführt. Bei einem Großteil einer hungernden Weltbevölkerung könne man nicht fruchtbares Ackerland für die Kraftstoffproduktion verwenden. In der Vergangenheit wurden noch deutsche Bauern für die Flächenstilllegung subventioniert (Der Spiegel, 1989). Man muss sich schon die Frage stellen, ob diese Variante moralisch vorteilhafter war. Die stillgelegten Flächen dann dem Rapsanbau zugänglich zu machen, war ein logischer Schritt (Kraus et al., 1999). Dass dieser Konflikt auch definitiv begründet sein kann, zeigte die sogenannte „Tortilla-Krise“. Hier wurde nahezu die komplette Mais-Produktion von den USA aufgekauft zur Bio-Ethanol-Produktion. Der Preis für die Mais-Brot-Fladen in Mexiko verteuerte sich so drastisch, dass sich die Bevölkerung ihr Grundnahrungsmittel nicht mehr leisten konnte (Thrän, 2015). Eine maßvolle durchdachte Strategie scheint diesbezüglich ein Weg zu einem Kompromiss zu sein. Das Beenden der Spekulation auf Grundnahrungsmittel ist dabei der wesentlich wichtigere Schritt zur Bekämpfung der Knappheit von Lebensmitteln.

Hinzukommt, dass auch für den deutschen Biodieselbedarf Soja- und Palmölmethylester (SME und PME) importiert werden (UFOP, 2013). Sowohl für den Soja- als auch für den Palmöl-Anbau wurden Regenwälder im Amazonas (Zeit Online, 2013) und in Indonesien (Zeit Online, 2011) gerodet. Diese Entwicklungen sind selbstverständlich zu verurteilen, da sie in mehrfacher Hinsicht kontraproduktiv sind. Kokosnussölmethylester (KME) wird wesentlich weniger kritisch gesehen, da es sich hierbei um eine verträglichere Art des Anbaus handelt. Auch Jatropha, das Öl der Purgiernuss (JME), galt eine Zeit lang als vielversprechende Alternative, da die Pflanze auch auf Böden wächst, die für andere Nutzpflanzen nicht geeignet sind und damit auch für wenig entwickelte Regionen eine interessante Möglichkeit bietet. Doch die Erwartungen wurden nicht erfüllt, da Erträge geringer ausfielen und eine Verdrängung ansässiger Kleinbauern nicht verhindert werden konnte (Focus Online, 2011). Heimischer Rapsölmethylester (RME), der aufgrund seiner besseren Kältefestigkeit hauptsächlich für Winterdiesel verwendet wird, weist diese Problematik nicht auf. Würde man jedoch auf Kraftstoff aus Pflanzenöl (FAME und HVO) generell verzichten, so blieben aktuell besonders für das Dieselkraftstoffsegment nur wenig regenerative Alternativen (UFOP, 2015). Ein Herstellungsverfahren gemäß Fischer-Tropsch Prozessführung, mit dem die gesamte Pflanze genutzt werden kann und das auch Abfallbiomasse zugänglich macht, ist zwar bereits lange bekannt, konnte sich aber in der Vergangenheit für den regenerativen Kraftstoffsektor nicht durchsetzen (heise online, 2012). Ein möglicher Einsatz von Citratestern, die über die Holzverzuckerung von Biomasse zugänglich sind,

ist weitestgehend unbekannt und daher Gegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Ein großes Potenzial liegt auch in dem Recyclen von Altspisefetten (DBFZ, 2013). Dennoch stellt diese Variante lediglich eine gute Ergänzung im Spektrum der Biokraftstoffe dar, da ihre Produktionsmenge begrenzt ist. Vielversprechend sind ferner Biokraftstoffe (HVO) aus Algenöl (Lamparter, 2010) und insbesondere die direkte CO<sub>2</sub>-Fixierung mit regenerativer Energie (Bilfinger, 2014). Beide Varianten existieren bereits in erweiterten Pilotanlagen. Um jedoch hier große Fortschritte erzielen zu können, fehlen nationale und internationale Anstrengungen, wie sie schon einmal für die Etablierung der Kernenergie eingesetzt wurden (FÖS, 2010). Mit dem Kraftstoff Diesel R33, der 26 Vol.-% HVO und 7 Vol.-% FAME beinhaltet und auch bereits auf Algen- und Hefeöl basiertes HVO sowie FAME aus Altspisefetten berücksichtigt, konnte bereits die Einsatzfähigkeit eines gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 geeigneten Kraftstoffs mit hohem regenerativen Anteil an der Tankstelle erfolgreich erprobt werden (Götz et al., 2015), was dazu beiträgt, entsprechende Investitionen für dieses Segment in Zukunft zu rechtfertigen.

Aktuelle und zukünftige Kraftstoffe werden seit 2011 gemäß ihrer Treibhausgas-Emissionen (THG) bewertet (FNR, 2014b) (Abbildung 2.1-5). Hierbei handelt es sich um Ziele zur Einsparung von CO<sub>2</sub>-Emissionen gegenüber fossilem Kraftstoff, die im Lauf der Zeit immer wieder angehoben werden sollen. Einbezogen werden auch Anteile durch Anbau, Transport und Verarbeitung, so dass auch in diesen Bereichen die Industrie zu einer permanenten Effizienzsteigerung angehalten ist.

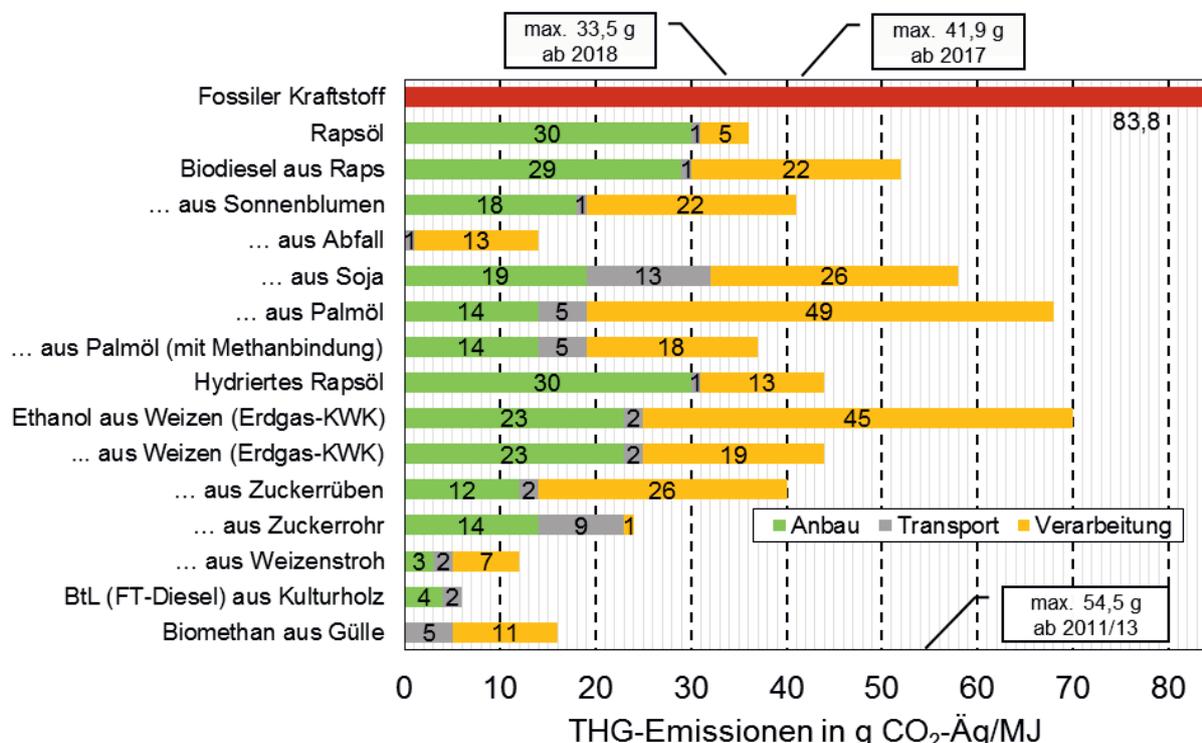


Abbildung 2.1-5: THG-Emissionen der einzelnen Biokraftstoffkonzepte mit Unterteilung in Anbau (grün), Transport (grau) und Verarbeitung (gelb) im Vergleich zu fossilem Kraftstoff und unter Angabe von Zielen bis 2018 (FNR, 2014b)

Trotz dieser deutlichen Kriterien, soll bis 2020 gemäß einer Mitteilung des Europäischen Parlaments nach der dritten Überarbeitung von Dezember 2014 eine Quote von 10% erneuerbarer Energien im Verkehrssektor eingehalten werden. Biodiesel und Bioethanol sollen dabei bei 7% gedeckelt werden, insofern sie die bis zu diesem Zeitpunkt geltenden THG-Kriterien erfüllen. Modellrechnungen nach iLUC (engl. indirect Land Use Change), die die Lage noch komplizierter gestaltet hätten, werden aufgrund einer zu starken Schwankungsbreite der Aussagen vorerst nicht berücksichtigt. Für fortschrittliche Biokraftstoffe soll es lediglich eine unverbindliche Unterquote von 0,5% geben mit einer Doppelanrechnung. Des Weiteren wird erneuerbarer Bahnstrom mit dem Faktor 2,5 und Elektromobilität mit dem Faktor 5 angerechnet (Biokraftstoffverband.de, 2015). Aufgrund der willkürlichen Festlegung der Faktoren und einem dadurch resultierenden schwer überschaubaren realen regenerativen Anteil wird die Mehrfachanrechnung nicht unkritisch gesehen.

Ein großes Bestreben hin zu einer alternativen Kraftstoffversorgung kann trotz der dargelegten Notwendigkeit unter diesen Bedingungen noch nicht erkannt werden. Es ist jedoch wichtig, dass auch unabhängig von aktuellen politischen Entscheidungen Forschung auf diesem Gebiet aus den dargelegten Gründen betrieben wird. Es ist daher von großer Bedeutung neue regenerative Kraftstoffkonzepte zu entwickeln und bestehende zu optimieren. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten.

### **3 Zielsetzung**

Die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger und die Klimafolgen der bei ihrer Verbrennung freigesetzten Treibhausgase verlangen nach alternativen, erneuerbaren und CO<sub>2</sub>-neutralen Kraftstoffen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen und keinen erhöhten Verschleiß zeigen. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen, Herstellungsverfahren und natürlichen Schwankungen der Rohstoffe bezüglich des Gehalts an den einzelnen Inhaltsstoffen eine besondere Herausforderung dar. Es ist daher von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung, entsprechend geeignete Kraftstoffblends mit einem hohen regenerativen Anteil für Dieselmotoren zu definieren. Um dieses Ziel zu erreichen, liegt der Fokus dieser Arbeit im Wesentlichen auf Untersuchungen zur Einsatzfähigkeit neuartiger Substanzklassen, wie den Fusel- und Fettalkoholen unter Einbeziehung der Citratester als Kraftstoffkomponenten in Multikomponentenblends.

Die Arbeiten lassen sich dabei in vier wesentliche Bereiche unterteilen. Potenzielle Kraftstoffkomponenten werden im Bereich der Kraftstoffanalytik hinsichtlich ihres physikalischen und chemischen Verhaltens als Reinkraftstoffe und in Blends durch Bestimmung von Standardparametern der Dieselmotornorm DIN EN 590 untersucht. Hinzukommen aber auch von der Norm unabhängige Parameter, deren Kontrolle gerade aufgrund eines mit diesen Komponenten einhergehenden Polaritätswechsels notwendig wird. Ein besonderer analytischer Schwerpunkt

hierbei bildet die Untersuchungen der auf Autoxidation basierenden Alterungsvorgänge bei Anwesenheit von Rapsölmethylester und die Überprüfung entsprechender Substanzklassen als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte. Ausgehend von den Ergebnissen dieser beiden Bereiche ergibt sich eine gezielte Kraftstoffentwicklung von Multikomponentenblends mit Maximierung des regenerativen Anteils unter Erfüllung der Kriterien der Dieselmotornorm DIN EN 590. Um auch die Auswirkungen von veränderten Zusammensetzungen in einem derartigen Multikomponentenblend auf das Emissionsverhalten zu untersuchen, folgt mit den Motortests am Prüfstand und der damit zusammenhängenden gesetzlich limitierten und nicht limitierten Emissionsanalytik der letzte Forschungsschwerpunkt.

Auf diese Weise resultiert eine sehr gute Absicherung der erarbeiteten Kraftstoffformulierungen für Multikomponentenblends, wobei nicht allein die Maximierung des regenerativen Anteils im Vordergrund steht, sondern auch neben neuen Erkenntnissen zur Methodik die Optimierung der etablierten binären Blends aus Dieselmotortreibstoff und Fettsäuremethylestern durch die Zugabe von Alkoholen und Citrateestern berücksichtigt wird.

## **4 Dieselmotortreibstoffforschung: Theorie, Material und Methoden**

Im Folgenden werden die notwendigen theoretischen Grundlagen zu den durchgeführten Messreihen dargelegt. Der Bereich umfasst die zur Anwendung gekommenen Verfahren zur Kraftstoffanalytik mit Erklärung der Relevanz des entsprechenden Parameters. Es folgt eine Beschreibung der für die Untersuchungen einbezogenen Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten. Als ein besonderer Bereich der Kraftstoffanalytik werden anschließend Theorie und Methodik zur Erforschung von Alterungsprozessen und deren Kompensation thematisiert. Den Abschluss stellt die Beschreibung der am Motorprüfstand verwendeten Motoren zusammen mit den Beschreibungen der relevanten Emissionsparameter und deren Bestimmung dar.

### **4.1 Kraftstoffanalytik**

Um einen einwandfreien Betrieb des Motors zu gewährleisten, müssen Dieselmotortreibstoffe bzw. Dieselmotortreibstoffblends hinsichtlich diverser physikalischer und chemischer Parameter überprüft werden. Diese Kennwerte sind mit entsprechenden Grenzwerten in der Dieselmotornorm DIN EN 590 festgehalten (Tabelle 4.1-1). Bei der Kraftstoffentwicklung ist es daher von großem Vorteil, wenn resultierende Blends diesen Vorgaben genügen. Andernfalls ist eine in der Regel angestrebte Zulassung des Kraftstoffs nicht möglich.



Tabelle 4.1-1: Ausgewählte Parameter der Dieselmotorennorm DIN EN 590 mit Angabe von Grenzwerten und Einflüssen auf den Fahrbetrieb (nach www.aral.de, 2010)

Kennwert	Einheit	Anforderungen nach Norm	hauptsächlicher Einfluss auf den Fahrbetrieb
<b>Dichte</b> bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820 – 845	Abgas, Verbrauch, Leistung
<b>Zündwilligkeit</b>			Verbrennungsverhalten, Startverhalten, Abgas- und Geräuschemissionen
Cetanzahl		min. 51,0	
Cetanindex		min. 46,0	
<b>Destillation</b>			Abgas, Ablagerungsbildung
bei 250 °C	% (v/v)	< 65	
bei 350 °C	% (v/v)	min. 85	
95%-Punkt	°C	max. 360	
<b>Viskosität (40 °C)</b>	mm <sup>2</sup> / s	2,00 – 4,50	Schmierung
<b>Flammpunkt</b>	°C	über 55	Sicherheit, Schmierung
<b>Filtrierbarkeit (CFPP)</b>			Betrieb bei niedrigen Temperaturen
+ 15.04. – 30.09.	°C	max. 0	
+ 01.10. – 15.11.	°C	max. -10	
+ 16.11. – 28.(29).02.	°C	max. -15	
+ 01.03. – 14.04.	°C	max. -20	
<b>Schwefelgehalt</b>	mg/kg	max. 10,0	Korrosion, „Partikel“-Emissionen
<b>Koksrückstand</b>	% (m/m)	max. 0,30	Rückstände im Brennraum
<b>Aschegehalt</b>	% (m/m)	max. 0,01	Rückstände im Brennraum
<b>Wassergehalt</b>	mg/kg	max. 200	Korrosion
<b>PAK</b>	% (m/m)	max. 11	Emissionen
<b>Schmierfähigkeit</b> (HFRR-Wert) bei 60 °C	µm	max. 460	Verschleiß
<b>FAME-Anteil</b>	% (v/v)	max. 7 (B7)	Verschleiß, Lagerfähigkeit, Korrosion
<b>Oxidationsstabilität</b>	[h]	min. 20	Ablagerungsbildung, Düsensauberkeit

Für das Ergebnis der Kraftstoffentwicklung, wie auch für Reinkraftstoffe, für die keine entsprechenden Analysen vorlagen, wurde eine Vollanalyse gemäß Dieselmotorennorm DIN EN 590 bei der ASG Analytik-Service GmbH (Neusäß) in Auftrag gegeben.

Um die Veränderungen durch neuartige Kraftstoffkomponenten, wie Alkohole und Citratester, aber auch durch Variation der Kettenlänge und Verzweigung der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion, nachvollziehen zu können, wurde eine Auswahl von Kenngrößen der Dieselmotorennorm DIN EN 590 sowie davon unabhängige Parameter in gesonderten Messreihen betrachtet (Tabelle 4.1-2).

Tabelle 4.1-2: Parameterauswahl für die Kraftstoffanalytik

<b>Prüfparameter</b>
Mischbarkeit (siehe Kapitel 4.1.1)
Dichte [15°C] (siehe Kapitel 4.1.2)
Kinematische Viskosität [40°C] (siehe Kapitel 4.1.2)
CFPP-Wert, Cloudpoint, Kältewechseltest (siehe Kapitel 4.1.3)
Wassergehalt und Wasseraufnahmeverhalten (siehe Kapitel 4.1.4)
Siedeverlauf (atmosphärisch / SimDist) (siehe Kapitel 4.1.5)
Flammpunkt (siehe Kapitel 4.1.6)
Dampfdruckverhalten (siehe Kapitel 4.1.7)
Cetanzahl / Cetanindex (siehe Kapitel 4.1.8)
Zündtemperatur (siehe Kapitel 4.1.9)
Materialuntersuchung (Kunststoff) (siehe Kapitel 4.1.10)

Die aufgeführten Parameter und die damit verbundene Messmethodik werden im Folgenden detailliert beschrieben. Die Durchführung der Analysen zum CFPP-Wert, Cloudpoint und Kältewechseltest sowie zum Wasseraufnahmeverhalten, atmosphärischen Siedeverhalten, zum Flammpunkt, zur Zündtemperatur und zur Bestimmung der Cetanzahl (siehe Kapitel 5.2, 5.4 und 5.6) erfolgten durch die ASG - Analytik-Service Gesellschaft mbH (Neusäß) als Auftragsanalysen.

#### **4.1.1 Mischbarkeit und COSMO**

Auch wenn Kraftstoffemulsionen aktuell Gegenstand der Forschung sind (Farfaletti et al., 2005; Simon et al., 2013), so kann doch vereinfacht die ideale Mischbarkeit in Form einer Lösung als wesentliches Kriterium für einen validen Kraftstoffblend angesehen werden. Die Ausbildung einer Emulsion, Suspension oder Phasentrennung ist zu vermeiden, da sonst im Fall einer Phasentrennung im Tank die Homogenität der Kraftstoffzuführung nicht gewährleistet werden kann. Emulsionen und Suspensionen, selbst wenn sie zeitlich stabil sind, würden negative Auswirkungen auf die Verbrennung haben. Daher ist der erste Schritt im Bereich der Kraftstoffforschung, die Gewährleistung der Löslichkeit aller Komponenten zu überprüfen.

Als eine mögliche Berechnungsmethode der theoretischen Chemie hinsichtlich einer elektrostatischen Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Lösungsmittel kann die Darstellung der COSMO-Oberflächen (engl. conductor like screening model) in die Überlegungen hinsichtlich einer notwendigen Löslichkeit einbezogen werden. Dadurch wird die dreidimensionale Berech-



nung und Darstellung der Ladungsverteilung in einem Molekül über die Ermittlung der zugehörigen  $\sigma$ -Profile ermöglicht (COSMOlogic GmbH & Co. KG, 2012). Die Methode ist folglich für die Erklärung der Löslichkeit und für die Vorhersage von Lösungsvermittlereigenschaften, die durch die Zugabe weiterer Komponenten auftreten können, gut geeignet.

Die Berechnung der COSMO-Oberflächen mit den zugehörigen Sigma-Profilen (siehe Kapitel 5.3.1.1) wurde in Zusammenarbeit mit dem TAC der Hochschule Coburg durchgeführt und durch Herrn Dipl.-Ing. (FH) Ferdinand Bär betreut.

#### **4.1.2 Dichte und kinematische Viskosität**

Sowohl die Dichte bei 15 °C als auch die kinematische Viskosität bei 40 °C sind Kenngrößen der Dieselmotornorm DIN EN 590. In Bezug zum Dieselmotorkraftstoff kommt es zum Anstieg des Energiegehalts mit zunehmender Dichte je Volumeneinheit. Mit zunehmender Dichte erhöht sich folglich auch die dem Motor zugeführte Energie und damit auch die durch ihn abgegebene Leistung. Dies hätte aber auch unter Vollastbedingungen ein fetteres Kraftstoff-Luft-Gemisch zur Folge, wodurch auch eine höhere Partikelmasse emittiert würde. Mit abnehmender Dichte würde hingegen der Kraftstoffverbrauch steigen. Bei Kraftstoffkomponenten mit hoher Dichte, die bedingt durch einen zusätzlich großen Heteroatomanteil einen generell geringeren Energiegehalt aufweisen, verstärkt sich jedoch der negative Effekt zusätzlich. Um beide negativen Auswirkungen zu vermeiden, sieht die Dieselmotornorm DIN EN 590 einen sehr engen Toleranzbereich für die Dichte (820 - 845 kg/m<sup>3</sup>) vor. Dieses Kriterium sorgt auch bei der Herstellung von Dieselmotorkraftstoff für den Ausschluss schwerer Crackkomponenten, wodurch die Verfügbarkeit eingeschränkt ist und die Herstellungskosten steigen. Ein möglicher Weg zur Aufweichung dieses Kriteriums ist ein fahrzeugseitiger Einbau eines Dichte-Sensors, mit dem die Kraftstoffdosierung entsprechend angepasst werden könnte (www.aral.de, 2010).

Die Viskosität wird auch innere Reibung oder Zähigkeit genannt. Ihr Toleranzbereich (2,0 - 4,5 mm<sup>2</sup>/s) ist gemäß DIN EN 590 nicht so eng gefasst und stellt daher keine vergleichbare Hürde für die Kraftstoffentwicklung dar. Die Grenzwerte ergeben sich sowohl bezüglich der Gewährleistung einer ausreichenden Schmierung der gleitenden Teile der Einspritzanlage als auch aufgrund der Notwendigkeit der Begrenzung der durch die Hochdruckpumpe aufgenommene Leistung und einer genauen zeitlichen Vorgabe des Einspritzverhaltens. Eine zu hohe Viskosität würde einen stark erhöhten Druck im Einspritzsystem bedingen. Des Weiteren würde aufgrund der damit verbundenen steigenden Tröpfchengröße für den eingespritzten Kraftstoff eine schlechte Gemischbildung in der Brennkammer resultieren. Dadurch würde die Effizienz der Kraftstoffausnutzung sinken, was wiederum eine geringe Leistung und die Zunahme von Rußemissionen zur Folge hätte. Da die Viskosität im Allgemeinen mit steigender Dichte zunimmt, existiert ein direkter Zusammenhang der physikalischen Parameter.

Die Dichte bei 15 °C und die kinematische Viskosität bei 40 °C ausgewählter Reinkraftstoffe, die nicht über Literaturdaten zugänglich waren, wurden mit einem Stabinger Viskosimeter

SVM 3000 der Firma Anton Paar bestimmt. Die Bestimmungen erfolgten gemäß der jeweiligen Vorgabe für die Messtemperatur. Als Messprinzip für die Dichte dient die Änderung der Schwingfrequenz eines Biegeschwingers. Für die Bestimmung der Viskosität wurde die Drehzahl eines im Prüfmedium schwimmenden Rotors ausgewertet (Anton Paar, 2013). Vor der Messung wurde die Messzelle mit Toluol gespült und zur Kontrolle des Nullwerts eine Leermessung durchgeführt. Das Probenvolumen betrug für die Bestimmung beider Größen 3 mL. Durch Wechsel des Temperaturbereichs konnten die temperaturabhängigen Verläufe von Dichte und Viskosität aufgenommen werden. Die Messung erfolgte in Doppelbestimmung.

Unabhängig von dieser Methode wurden für ausgewählte Kraftstoffblends entsprechende Angaben den durch ein zertifiziertes Labor erstellten Vollanalysen gemäß DIN EN 590 bzw. DIN EN 14214 entnommen.

#### **4.1.3 Kältestabilität (CFPP-Wert, Cloudpoint und Kältewechseltest)**

Bei der Kältefestigkeit handelt es sich um eine weitere entscheidende Größe für Kraftstoffe, da sie direkt deren temperaturbedingte Einsatzfähigkeit bestimmt. Während die paraffinischen Kohlenwasserstoffe aufgrund ihres sehr guten Selbstzündverhaltens besonders geeignet sind, so zeigen sie auf der anderen Seite mit abnehmenden Temperaturen zunehmend die Bildung von Wachskristallen. Diese fallen aus und können neben einer Beeinträchtigung der Pumpfähigkeit den Kraftstofffilter verstopfen. Diese Entwicklung kann bis zum vollkommenen Ausfall führen. Man spricht dann vom Unterschreiten der Kalt-Fahrbarkeitsgrenze. Genormte messbare Parameter sind einerseits der Cloudpoint (Trübungspunkt) nach DIN EN 23015 und der CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point - Filtrierbarkeitsgrenze) nach DIN EN 116. Der CFPP-Wert ist definiert als die höchste Temperatur, bei der ein geeignetes Volumen des Brennstoffs in einer festgelegten Zeit nicht mehr durch eine genormte Filtriereinrichtung fließt, wenn es unter genormten Bedingungen abgekühlt wird (DIN EN 116, 2009). Bei einem bestimmten Absenken der Temperatur wird ein Limit erreicht, bei dem n-Paraffin-Kristalle gebildet werden. Diese verursachen bereits eine Trübung, sind aber noch klein genug, um entsprechende Prüffilter nicht zu verstopfen. Es wird dann vom Cloudpoint gesprochen. Ist die Temperatur erreicht, bei der ein Prüffilter durch Kristallwachstum verstopft, so ist der CFPP-Wert erreicht. Gemäß Dieselloststoff- und FAME-Norm (DIN EN 590 und DIN EN 14214) sind auf die Jahreszeit bezogene Grenzwerte für den europäischen Raum nur im Bereich des CFPP-Werts angegeben. Der Cloudpoint findet sich nur in der Referenzdieselloststoffnorm (RF-06-03). Die Kältefestigkeit (Fahrbarkeitsgrenze) ist folglich die entscheidende Größe für den Tieftemperatur-Einsatz von Kraftstoffen und damit wesentlich für die praktische Anwendbarkeit eines experimentellen Kraftstoffs. Sie hängt dabei von diversen Faktoren ab, wie zum Beispiel der Außentemperatur, der Abkühlgeschwindigkeit, fahrzeugtechnischen Merkmalen und insbesondere von den Kraftstoffcharakteristika sowie den Lagerungsbedingungen. Aufgrund der vielen Einflussgrößen ist es schwer, die Kältefestigkeit über einen einzigen Kennwert zu definieren. Eine kombinierte Angabe aus CFPP-Wert und Trübungspunkt liefert daher die besten Ergebnisse.

Für den Fall, dass die Kriterien nicht erfüllt sind, werden auch Fließverbesserer als Additiv eingesetzt (1000-2000 ppm), um die Kältefestigkeit zu erhöhen. Es wurde daher zusätzlich untersucht, ob ausgewählte Fließverbesserer bei mehrfachem Kältewechsel ihre zugeschriebenen positiven Eigenschaften behalten. Verwendet wurden für FAME-Kraftstoffe der Fließverbesserer „CH6830 (Chimec)“ mit einer Zugabe von 1500 mg/kg und für Blends „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“ mit einer Zugabe von 1000 mg/kg. Gemessen wurden der Cloudpoint und CFPP-Wert in einfacher Wiederholung vor und nach dem Kältewechsel. Das Kälteprogramm war dabei so ausgelegt, dass die auf +5 °C temperierten Kraftstoffproben zuerst auf -3 °C (über acht Stunden) und abschließend auf -13 °C (über 14 Stunden) heruntergekühlt wurden. Nach Erreichen der jeweiligen Temperatur wurde diese für zwei Stunden gehalten.

#### **4.1.4 Wassergehalt, Wasserlöslichkeit und Wasseraufnahmeverhalten**

Der Wassergehalt ist in den Kraftstoffnormen DIN EN 590 und DIN EN 14214 über Maximum-Grenzwerte (200 ppm, 500 ppm) definiert. Wasser kann durch unzureichende Lagerung und Reinigung von Behältern, aber auch produktionsbedingt im Kraftstoff enthalten sein und dessen Qualität mit Bezug zum Verbrennungsverhalten mindern. Insbesondere bei FAME-Kraftstoffen ergibt sich ein erhöhtes Risiko, da ein zu hoher Wassergehalt auch eine mögliche Esterverseifung fördern würde (Sorate und Bhale, 2015). Des Weiteren ist mit einem kritischen Anstieg des Parameters ein erhöhtes Korrosionsrisiko von Motorbauteilen verbunden.

Durch Zugabe von polaren Kraftstoffkomponenten wird die Polarität des Kraftstoffs generell erhöht, und es resultiert ein Anstieg der Wasserlöslichkeit. Mit dem Wasseraufnahmeverhalten wurde daher eine weitere bisher nicht gemäß der Normen DIN EN 590 und DIN EN 14214 limitierte Größe untersucht. Es sollte dabei erforscht werden, inwiefern sich eine Erhöhung des Wassergehalts abhängig von der Polarität bei definierten Lagerungsbedingungen ergibt. Zu diesem Zweck wurden gemäß der ASG-internen Methode (Analytik-Service Gesellschaft mbH) ASG-012 Kraftstoffproben in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre für zehn Stunden bei 25 °C im Exsikkator gelagert. Der Wassergehalt wurde vor und nach der Behandlung gemäß DIN EN ISO 12937 bestimmt.

#### **4.1.5 Siedeverhalten (atmosphärisch und SimDist)**

Konventioneller Dieseldieselkraftstoff hat einen Siedebereich von 160 bis 370 °C. Da die Aufbereitung des zündfähigen Gemisches beim Dieselmotor direkt im Brennraum erfolgt, hat der Siedeverlauf nicht die gleiche Bedeutung wie beim Ottomotor. Leichtsiedende Komponenten sind zwar für das Kaltstartverhalten von Vorteil, bei Überschreitung eines kritischen Werts resultiert jedoch eine direkte Verdampfung an der Einspritzdüse, wodurch eine ideale Verteilung des Kraftstoffs im Brennraum dann nicht mehr gewährleistet werden kann. Hochsiedende Komponenten, wie zum Beispiel Aromaten, Polyaromaten und diverse Fettsäuremethylester, bewirken eine Erhöhung der Tröpfchengröße im Einspritzstrahl, wodurch wiederum eine Steigerung des

Zündverzugs mit der damit verbundenen Neigung zur Rußbildung einhergeht. Neben Einflüssen auf die zeitlichen Verbrennungsabläufe und damit auch auf das Emissionsverhalten dient der Siedeverlauf dazu, eine erste einfache Charakterisierung eines Kraftstoffs bzw. eines Kraftstoffblends zu erhalten.

Zur Bestimmung des Siedeverlaufs finden zwei unterschiedliche Verfahren Anwendung. Einerseits kann mit einer simulierten Destillation (SimDist) der Siedeverlauf durch Auswertung der Chromatogramme von Kopplungsmethoden der Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (GC-FID) oder Massenspektrometrie (GC-MS) erhalten werden, andererseits kann die Ermittlung auch direkt über eine atmosphärische Destillation erfolgen. Während im Bereich der Voruntersuchungen noch SimDist-Analysen für eine erste schnelle Einschätzung ausreichend waren, so wurde innerhalb der Messreihen gemäß Diesekraftstoffnorm DIN EN 590 eine atmosphärische Destillation nach DIN EN ISO 3405 durchgeführt. Dabei sind drei Destillationspunkte gemäß Norm reglementiert. Bei einer Destillationstemperatur von 250 °C dürfen maximal 65%, bei 350 °C müssen mindestens 85% destilliert sein. Bei einem Umsatz von 95% ist eine maximale Destillationstemperatur von 360 °C vorgeschrieben. Die FAME-Kraftstoffnorm DIN EN 14214 beinhaltet aufgrund der häufig durchgängig hohen Siedelage dieser Kraftstoffe keine entsprechenden Grenzwerte. Im Gegensatz zur SimDist-Methode werden gerade bei der atmosphärischen Destillation die komplexeren Diesekraftstoffblends genauer erfasst, da bei dieser Methode auch Löslichkeitseffekte berücksichtigt werden. Es resultieren in der Regel ein höherer Siedeverlauf für die niedrigsiedenden Komponenten und eine Absenkung des Siedeverlaufs für die hochsiedenden Komponenten im Vergleich zu SimDist-Analysen (Bachler et al., 2010). Aufgrund der durch die Kraftstoffzusammensetzung möglichen Polaritätsumkehr im Blend kann es dann auch zu einem entgegengesetzten Verhalten kommen. Des Weiteren erfolgt für die atmosphärische Destillation die Angabe in Volumenprozent und nicht wie bei der alternativen Methode in Massenprozent. Allgemein bedingt dabei der niedrigsiedende Bereich auch Rückschlüsse zum Flammpunkt und zum Dampfdruck. Der hochsiedende Bereich zeigt eine zusätzliche mögliche Problematik im Bereich der Ölverdünnung, da aufgrund der hohen Siedetemperatur diese Komponenten dann nicht mehr aus dem Motoröl in Gasform in den Brennraum gelangen können, wie es bei FAME-Kraftstoffen bekannt ist. Ein Siedeverhalten, das dem des Diesekraftstoffs nahekommt, ist daher für die Erarbeitung entsprechender Kraftstoffkonzepte allgemein erwünscht.

Für die Untersuchungen mit SimDist-Methodik wurden die Siedeverläufe nach ASTM D2887 mit einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor-Kopplung 7890A der Firma Agilent ermittelt. Die Kalibrierung des Geräts erfolgte mit einem Siedestandard Polywax 1000 der Firma Restek. Weitere technische Details sind in Kapitel 8.4 angeführt.

#### 4.1.6 Flammpunkt

Unter dem Begriff Flammpunkt versteht man die niedrigste Temperatur, bei der unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen eine Flüssigkeit brennbares Gas oder brennbaren Dampf in solcher Menge abgibt, dass bei Kontakt mit einer wirksamen Zündquelle sofort eine Flamme auftritt (arbeitssicherheit.de, 2013). Der Flammpunkt ist damit ein wichtiger Parameter im Bereich des Verbrennungsverhaltens von Ottokraftstoffen. Im Bereich der Dieseldieselkraftstoffe hat der Flammpunkt neben Auswirkungen auf das Brennverhalten vornehmlich eine Relevanz für die Sicherheitsstufen-Klassifizierung. Allgemein sind Dieseldieselkraftstoffe nicht leicht entflammbar und gehören der gleichen Gefahrenstoffklasse (A III) wie Heizöl an. Um dieses Verhalten zu gewährleisten, ist ein Minimum-Grenzwert des Flammpunkts von über 55 °C gemäß Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 festgelegt; ein Bereich, der zum Beispiel bei der Zugabe von polaren leicht flüchtigen Substanzen zu einer unpolaren Kraftstoffmatrix bereits stark gefährdet ist. Dementsprechend kann bei Tankwagen bereits eine mangelhafte Tankentleerung bei wechselweiser Tankbefüllung von Otto- und Dieseldieselkraftstoffen aufgrund von Verunreinigungen des Dieseldieselkraftstoffs zu einer Unterschreitung des Grenzwerts führen. Neben dem Sicherheitskriterium kann bei zu geringen Flammpunkten auch großer Schaden am Einspritzsystem von Dieseldieselmotoren entstehen. FAME-Kraftstoffe haben einen Grenzwert von 101 °C als Minimum gemäß DIN EN 14214. Wichtig ist für die Bestimmung der Flammpunkte von Gemischen mit leicht flüchtigen Substanzen ein Arbeiten im geschlossenen Tiegel. Wird mit offenem Tiegel gearbeitet, resultieren deutlich höhere Flammpunkte, da gerade die niedrigsiedenden Komponenten vor der eigentlichen Bestimmung verdampfen. Verwendet wurde daher für Kraftstoffe, für die keine Literaturdaten vorlagen, die Methode ASTM D93, die äquivalent zu der Methode DIN EN ISO 2719 gemäß Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 ist.

#### 4.1.7 Dampfdruckverhalten

Der Dampfdruck ist gerade bei der Entwicklung von Multikomponentenblends mit Anteilen von polaren leicht flüchtigen Komponenten auch für den Dieseldieselkraftstoffsektor eine wichtige, wenn auch nicht nach DIN EN 590 reglementierte, physikalische Größe mit Bezug zur Flüchtigkeit und zum Kraftstofffluss. Er wirkt sich dabei direkt auf die Bereiche Siedeverhalten und Flammpunkt aus. Bei einem hohen Dampfdruck resultieren niedrige Flammpunkte und im Siedeverlauf verstärkt niedrigsiedende Bereiche. Ferner muss ein hoher Dampfdruck vermieden werden, um eine Gasblasenbildung, die zu Kavitation im Kraftstoffsystem führen kann, auszuschließen (Brennen, 2005). Dies hat wiederum zusätzlich eine Minderung des Kraftstoffflusses zum Motor zur Folge, die durch Blasenbildung auch gänzlich zum Erliegen kommen kann. Ist der Dampfdruck jedoch zu niedrig, resultieren aufgrund der langsamen Verdampfung Kaltstartprobleme, ein schlechter Warmlauf und eine zögernde Beschleunigung. Des Weiteren kann sich der Dampfdruck auch direkt auf die Permeabilität von Tank- und Kraftstoffschlauchmaterialien auswirken.

Besonders interessant ist daher die Kontrolle von Kraftstoffen, die zwar das Flammpunktkriterium gemäß DIN EN 590 erfüllen, aber dennoch einen erhöhten Dampfdruck aufweisen. In Frage hierfür kommen Kraftstoffblends mit einer polaren Komponente wie zum Beispiel Fettalkohole in einer sonst unpolaren Kraftstoffmatrix. Da bei der Kraftstoffführung im Bereich der Einspritzdüse Temperaturspitzen über 110 °C herrschen können, wird eine Methode benötigt, mit der man auch temperaturabhängig den Dampfdruck bestimmen kann. Während für eine erste einfache Betrachtung von potenziellen Kraftstoffkomponenten Werte aus der Literatur entnommen wurden, wurde für entsprechende Blends eine MINIVAP VPXpert der Firma Grabner Instruments verwendet (Grabner Instruments, 2015). Als Standardmethode wurde die ASTM D6378 gewählt. Das Gerät ermöglicht eine automatisierte Dampfdruckbestimmung innerhalb eines weiten Temperaturbereichs.

#### **4.1.8 Zündwilligkeit: Cetanzahl und Cetanindex**

Beim Einspritzvorgang des Kraftstoffs in die heiße verdichtete Luft ereignet sich die Entzündung mit anschließender Verbrennung erst nach einer gewissen Zeit. Die Zeitspanne zwischen Einspritzen und Selbstzündung des Kraftstoffs wird als Zündverzug definiert. Der Zündverzug ist wiederum abhängig von der Konstruktion des Motors, den Betriebsbedingungen, aber auch insbesondere von der Zündwilligkeit des Kraftstoffs. Die Cetanzahl ist wie der Cetanindex eine dimensionslose Größe und ein Maß für den Zündverzug eines Kraftstoffes, der über Selbstzündung verbrannt wird. Sie ist damit maßgeblich für Kraftstoffe, die in Dieselmotoren eingesetzt werden und nicht zu verwechseln mit der Oktanzahl, die für den Ottomotor-Sektor steht.

Es gibt im Wesentlichen zwei Parameter, die Einfluss auf die Cetanzahl haben. Verzweigungen wirken sich senkend auf die Cetanzahl aus, da im Radikalkettenmechanismus der Verbrennung das Molekül dann nur durch seine Radikalfragmente beschrieben wird. Da aber nur langkettige Komponenten für die Selbstzündung hohe Werte bei der Cetanzahl und damit eine ausreichende Zündwilligkeit verursachen, sinkt die Cetanzahl bei Verzweigung deutlich. Dennoch sind Verzweigungsanteile notwendig für die Initiierung des Radikalkettenmechanismus. Des Weiteren wirkt sich auch die Erhöhung der durchschnittlichen Oxidationszahl der Kohlenstoffatome bedingt durch einen Heteroatom- und Mehrfachbindungsanteil der beteiligten Kohlenstoffatome negativ auf den Parameter aus. Einen weiteren damit verbundenen Effekt bewirkt die Mesomerieenergie, wie sie z.B. in aromatischen Ringen vorkommt. Diese Einflussgrößen senken die Zündwilligkeit, da eine verminderte Reaktivität dem Prozess der Zündung entgegenwirkt. Ferner ist bekannt, dass sich mit der Cetanzahl-Erhöhung die Emissionen der Verbrennung vermindern lassen. Eine deutliche Auswirkung findet sich bei den Produkten der unvollständigen Verbrennung (Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe, Partikelmasse). Der Effekt auf die Stickoxid-Produktion ist jedoch geringer, aber ausgeprägt vorhanden. Ab einer Cetanzahl von 55 ist der positive Einfluss allerdings bereits abgeschwächt (Motorlexikon.de., 2011). Auch die Geräuschemissionen nehmen mit zunehmenden Cetanzahlen von einem lauten Verbrennungsgeräusch (Nageln) ausgehend linear ab.

Cetanzahl und Cetanindex sind Bestandteile der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590. Bei der FAME-Norm DIN EN 14214 wird lediglich die Cetanzahl aufgeführt. Der Begriff leitet sich von Cetan dem n-Hexadecan ab, welches als Bezugskraftstoff für die Cetanzahlbestimmung mit einer definierten Cetanzahl von 100 herangezogen wird. 1-Methylnaphthalin hat definitionsgemäß die Cetanzahl 0, so dass entsprechende Kraftstoffblends mit definierten Cetanzahlen gebildet werden können. Für die Einstellung von Cetanzahlen, aber auch zur Untersuchung des Einflusses von Verzweigung im Molekül wurde für die durchgeführten Messreihen Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) gewählt, welches mit einer Cetanzahl von 15 noch einen zündfähigen Kraftstoff darstellt und alternativ zu 1-Methylnaphthalin verwendet werden kann.

Für die Bestimmung der Cetanzahl können zwei verschiedene Motoren gemäß DIN EN 15195 verwendet werden. Der BASF-Motor bewertet dabei um 1,2 Cetanzahlen höher als der alternative CFR-Prüfmotor. Ergebnisse, die mit dem BASF-Motor erfolgt sind, müssen daher umgerechnet werden. Alternativ dazu wurde für die durchgeführten Messreihen die Cetanzahl mit dem AFIDA-Verfahren (Advanced Fuel Injection Delay Analyzer) bestimmt. Die Methode korreliert mit DIN EN 15195. Verwendet wurde eine AFIDA 2805 der Firma SetaAnalytics (SetaAnalytics, 2015). Dabei wird mit einer Hochdruckpumpe über eine Hochdruckleitung ein Hochdruckspeicher (Rail) mit der Kraftstoffprobe befüllt. Anschließend wird über das nachgeschaltete Piezoeinspritzventil (Bosch Piezoinjektor) mit 6-Lochdüse eine definierte Kraftstoffmenge (15 mg) in die vorgeheizte mit Druckluft beaufschlagte Brennkammer (konstantes Volumen) eingespritzt (850 bar). Es kommt zur Entzündung des fein zerstäubten Kraftstoffs. Dabei wird die durch die Verbrennungsabgase verursachte Druckerhöhung in der Brennkammer hochaufgelöst aufgezeichnet und hinsichtlich einer Berechnung von Zündverzug und Cetanzahl ausgewertet. Die Kalibrierung des Geräts erfolgt dabei wie bei der Bestimmung durch Motoren mit primären Standards.

Der Cetanindex ist dabei lediglich eine rechnerische Größe, die für eine schnelle kostengünstige Abschätzung der Cetanzahl aus den Daten zur Dichte und zum Siedeverlauf gemäß DIN EN ISO 4264 gewonnen wird. Bedingt durch die Methode ist daher abhängig von der Komplexität der Zusammensetzung des Kraftstoffs mit Abweichungen zur Cetanzahl zu rechnen.

Die Cetanzahl ist folglich für den Verbrennungsablauf mit Auswirkungen auf das Start- und Abgasverhalten eine entscheidende physikalische Größe mit chemischem Hintergrund. Es war daher notwendig im Bereich der Kraftstoffentwicklung mit Einführung neuartige Komponenten Cetanzahlen zu bestimmen. Cetanzahlen, die nicht schon aus der Literatur zugänglich waren, wurden mit dem beschriebenen AFIDA-Verfahren bestimmt. Angaben zum Cetanindex erfolgten lediglich in Zusammenhang mit Vollanalysen gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590. Additive zur Steigerung der Cetanzahl wurden nicht verwendet.

#### 4.1.9 Zündtemperatur

Bei der Zündtemperatur, auch Zündpunkt oder Selbstentzündungstemperatur genannt, handelt es sich um die Temperatur, auf die eine brennbare Substanz erhitzt werden muss, damit sich mit Sauerstoff eine Selbstentzündung ereignen kann. Durch die Komprimierung der Luft im Verdichtungstakt von Dieselmotoren resultieren Temperaturen bis zu 900 °C. Diese Temperaturen sind in der Regel ausreichend, um entsprechende Zündtemperaturen im Kraftstoff/Luft-Gemisch zu erreichen. Der Parameter ist abhängig vom Volumen und hat auch in bestimmten Grenzen Bezug zur Cetanzahl, korreliert aber nicht mit dem Flammpunkt oder der Siedetemperatur. Die Zündwilligkeit kann daher als Maß für die Oxidationsempfindlichkeit des Kraftstoffs und auch hinsichtlich des Brandschutzes bei Lagerung herangezogen werden. Es handelt sich aber nicht um einen Kennwert, der nach den Kraftstoffnormen DIN EN 590 oder DIN EN 14214 reguliert ist.

Um die Auswirkung von Alkoholen als Kraftstoffkomponente auf den Parameter und auch seine generelle Relevanz als möglichen Kennwert zukünftiger DIN-Normen zu erforschen, wurden entsprechende Messreihen durchgeführt. Die Zündtemperatur wurde dabei gemäß DIN 51794 bestimmt.

#### 4.1.10 Materialtest (Kunststoff)

Gerade bei Einsatz von neuartigen Kraftstoffkomponenten, wie zum Beispiel im Fall von kurz-kettigen Alkoholen, ist auch die Überprüfung auf Materialverträglichkeit der Kraftstoffblends notwendig. Die E10-Problematik zeigt, wie wichtig es ist, diese Fragestellung im Vorfeld einer Markteinführung nicht zu vernachlässigen, auch wenn keine Regulierung gemäß der Kraftstoffnormen DIN EN 590 bzw. DIN EN 14214 vorliegt. Auch wenn die Materialbeständigkeit erst vollständig beschrieben ist durch Untersuchungen hinsichtlich metallischer Bauteile und Schlauchmaterialien, wurden innerhalb dieser Arbeit vorerst lediglich Materialtests zu Tankmaterialien aus Kunststoff durchgeführt. Die zugrunde liegende Methodik bezüglich der Materialbeständigkeit ausgewählter Kunststoffe ist eine gemeinsame Entwicklung mit dem von der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) geförderten Projekt „Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese“ (Projektnummer 540/085 - 2012) (Munack et al., 2013a) und erfolgte in Rücksprache mit einem OEM und der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) in Anlehnung an die DIN EN ISO 175.

Es wurden über einen Zeitraum von sieben Tagen bei einer Temperatur von 70 °C Zugversuchsprobekörper des Typs 1A nach DIN EN ISO 527-2 aus Polyamid (PA 66 Ultramid A3K - 11,2 g) und Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE Lupolen 4261 - 8,8 g) in den ausgewählten Kraftstoffen gelagert. Die verwendeten Materialien sind als biodieselbeständig klassifiziert. Zu Vergleichszwecken wurden auch Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester in die Messreihe aufgenommen. Als Referenzproben dienten in einer Klimakammer bei 22 °C und 45% Luftfeuch-

tigkeit ohne Kraftstoffeinwirkung gelagerte Probekörper. Um konstante Temperaturen gewährleisten zu können, wurden die Kraftstoffe kontrolliert in einem temperierten Wasserbad gelagert (Abbildung 4.1-1).



Abbildung 4.1-1: Untersuchungen zur Materialverträglichkeit (Kunststoff); temperierte Probenkammer (links); Beispiel einer Probe (Prüfkörper in Kraftstoff) (rechts)

Zur statistischen Absicherung wurden die Probekörper vor und nach der Einwirkung des Kraftstoffs dreifach gewogen mit anschließender Sichtprüfung. Ferner wurde für die Bestimmung des Quellvermögens die Höhe und die Breite des Probekörperendes gemessen. Zusätzlich wurde die Bestimmung des Elastizitätsmoduls und der Zugfestigkeit über Zugversuche nach DIN EN ISO 527-2 durchgeführt. Dabei beschreibt der Elastizitätsmodul den Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung des Werkstoffs. Die Dehnung wird dabei als Längenänderung und die Spannung in Kraft pro Fläche angegeben. Über die maximale Kraft pro Querschnittsfläche, die vom Material aufgenommen werden kann, ist die Zugfestigkeit definiert. Im Wesentlichen wird hierbei die plastische Verformung abgebildet.

Die Prüfung erfolgte in Dreifachbestimmung unter Verwendung einer Universalprüfmaschine des Typs Z100 (Firma Zwick/Roell) in Zusammenarbeit mit dem Labor für Werkstofftechnik der Hochschule Coburg (siehe Kapitel 5.2.8.1).

#### 4.1.11 Sonstige Parameter gemäß DIN EN 590

Neben den bereits beschriebenen Parametern beinhaltet die Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 noch weitere Größen, die sich auch auf die Reinheit des Kraftstoffs beziehen. Hierzu gehören der Koksrückstand, die Oxidasche und die Gesamtverschmutzung. Diese Kenngrößen wurden lediglich für ausgewählte Kraftstoffe innerhalb von Vollanalysen gemäß DIN EN 590 mitbestimmt, da die Qualität der einzelnen Komponenten diesbezüglich nicht in Frage gestellt werden musste. Für den Fall, dass die Qualität nicht gesichert ist, handelt es sich aber um wichtige Parameter zur Gewährleistung der Langlebigkeit des Verbrennungssystems.



Die Oxidationsstabilität sowie die Lagerstabilität (UV), die nicht Gegenstand der Norm ist, werden im Abschnitt zur Alterung gesondert behandelt. Der maximale FAME-Anteil ist Gegenstand im Abschnitt zu den Kraftstoffkomponenten.

Der HFRR-Wert (engl. high frequency reciprocating rig), der die Schmierfähigkeit des Kraftstoffs beschreibt, und der Schwefelgehalt werden im Folgenden beschrieben.

### **Schwefelgehalt**

Der Schwefelanteil von Dieseldieselkraftstoffen stammt aus dem Erdöl. Er ist dafür verantwortlich, dass bei der motorischen Verbrennung Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) entsteht. In wässriger Umgebung wird dieses Gas in Schweflige Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) überführt. Zusammen mit den Stickoxiden, die ihrerseits unter diesen Bedingungen zu Salpetriger Säure ( $\text{HNO}_2$ ) und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) reagieren, bilden sie die Grundlage für den Sauren Regen. Neben der Brisanz der Auswirkungen auf die Umwelt wirkt sich Schwefeldioxid zusätzlich negativ auf das Korrosionsverhalten aus. Hinzu kommt die Bildung von metallischen Sulfaten innerhalb der Brennkammer, im Motoröl und auch als Teil der emittierten Partikelmasse. Aus diesen Gründen und wegen der Einführung hochwirksamer und empfindlicher Abgasnachbehandlungssysteme wurde seit dem Jahr 2000 ausgehend von einem Grenzwert von max. 350 mg/kg der Schwefelgehalt kontinuierlich bis 2009 bis zu dem aktuellen Grenzwert von maximal 10 mg/kg (10 ppm) reduziert. Kraftstoffe, die den Grenzwert einhalten, gelten als „schwefelfrei“, Kraftstoffe mit 50 mg/kg Schwefel als „schwefelarm“. Auf Kraftstoffe, die den Grenzwert nicht einhalten, entfällt seit 2003 eine Strafsteuer. Für die Entschwefelung von Mineralölprodukten wird die Hydrodesulfurierung (HDS) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um eine Hydrierung mit Nickel-Molybdän- oder Kobalt-Molybdän-Katalysatoren unter Abgabe von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Für die in den durchgeführten Untersuchungen verwendeten Kraftstoffe wurde der vorgeschriebene Grenzwert von 10 ppm generell eingehalten. Zusätzliche Messreihen erfolgten daher nicht. Lediglich innerhalb der Vollanalyse gemäß DIN EN 590 wurde die Kenngröße erfasst.

### **HFRR-Wert**

Aufgrund der Entschwefelung der Dieseldieselkraftstoffkomponenten wurden auch die Bestandteile entfernt, die in der Vergangenheit die Schmierfähigkeit gewährleisteten und damit dem Verschleiß von Pumpen und Düsen entgegengewirkt haben. Hochdruck-Einspritzpumpen zeigten im Gegensatz zu den Reiheneinspritzpumpen, die noch über das Motoröl geschmiert wurden, deutliche Verschleißprobleme ([www.aral.de](http://www.aral.de), 2010). Um den Schutz der modernen Systeme, die lediglich durch den Kraftstoff geschmiert werden, sicher zu stellen, wurde das HFRR-Prüfverfahren (engl. High Frequency Reciprocating Rig) nach DIN EN ISO 12156-1 mit einem Grenzwert gemäß DIN EN 590 entwickelt. Durch die Beimischung von Fettsäuremethylestern (FAME), aber auch durch Verwendung von Schmierfähigkeitsverbessern als Additiv, kann

jedoch ein ausreichender HFRR-Wert bereits ab Raffinerie gewährleistet werden. Auch bezüglich dieses Parameterers ergibt sich eine Problematik bei Verunreinigung mit Ottokraftstoffen, wie sie durch schlecht gereinigte Tankfahrzeuge auftreten kann.

In dieser Arbeit wurde der HFRR-Wert lediglich in Zusammenhang mit der Durchführung von Vollanalysen gemäß DIN EN 590 für ausgewählte Kraftstoffe aufgenommen.

## 4.2 Kraftstoffkomponenten

Im Diesekraftstoffsegment ist fossiler Diesekraftstoff (siehe Kapitel 4.2.1) im Straßenverkehr trotz der erfolgten Bestrebungen zu einem steigenden regenerativen Anteil immer noch mit über 90 Vol.-% die Hauptkomponente im Kraftstoff. Wie eingangs beschrieben (siehe Kapitel 2.1), sind die Bestrebungen zu einem hohen regenerativen Anteil im Diesekraftstoff in den anderen Verkehrssegmenten sogar noch deutlich weniger weit fortgeschritten. Auf dem europäischen Markt sind Diesekraftstoffe gemäß der Diesekraftstoffnorm DIN EN 590 hinsichtlich diverser Kraftstoffparameter reglementiert. Als wesentliche regenerative Kraftstoffkomponente wird aktuell Fettsäuremethylester (FAME) (siehe Kapitel 4.2.3) aus unterschiedlichen Quellen, unter anderem auch aus Altspeisefetten, im Mix verwendet. Nach DIN EN 590 darf der Anteil an FAME den Grenzwert von 7 Vol.-% nicht überschreiten.

Ein weiterer regenerativer Kraftstoff, der in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat und keiner entsprechenden direkten Begrenzung in der Beimischung gemäß DIN EN 590 unterliegt, ist HVO (siehe Kapitel 4.2.4), ein Kraftstoff, der physikalisch und chemisch im Bereich der auf Pflanzenöl basierenden Kraftstoffe als Weiterentwicklung zum FAME-Kraftstoff gewertet werden kann. Diesel R33, ein Kraftstoff mit 7 Vol.-% FAME und 26 Vol.-% HVO, kann als Meilenstein gesehen werden hin zu einem DIN EN 590 konformen marktreifen Diesekraftstoff mit hohem regenerativen Anteil. Auch wenn bereits im Projekt Diesel R33 (Götz et al., 2015) HVO auf Algenöl- und Hefeölbasis erfolgreich getestet wurde, basieren sowohl FAME-Kraftstoffe als auch HVO aktuell noch auf Pflanzenöl. Aufgrund eines Beschlusses des Europäischen Rates von 2014, durch den eine Deckelung der auf Pflanzenöl basierenden Kraftstoffe von 7% im Verkehrssektor festgelegt wurde, ist eine Steigerung der Beimischung beider Kraftstofftypen bei unveränderter Sach- und Gesetzeslage nicht möglich. Hinzu kommt gemäß der aktuell geltenden Diesekraftstoffnorm DIN EN 590 die Begrenzung von FAME im Wesentlichen bedingt durch eine verstärkte Alterungsproblematik und im Fall von HVO hinsichtlich einer zu geringen Dichte. Sowohl durch die politische Gesetzgebung als auch durch die geltende Diesekraftstoffnorm ist eine schnelle und deutliche Erhöhung des regenerativen Anteils im Kraftstoff aktuell nicht realisierbar, auch aufgrund der Tatsache, dass Alternativen fehlen oder noch weit von der Marktreife entfernt sind.

Es ergibt sich daher mittel- und langfristig die Notwendigkeit, Kraftstoffe stärker unabhängig von Agrarprodukten zu synthetisieren. Die bereits erwähnten HVO-Varianten aus Algen- und Hefeöl, aber auch FAME-Kraftstoffe, die auf Altspeisefette basieren, können als wesentliche

Beiträge dazu gesehen werden. Des Weiteren steht insbesondere in Hinblick auf die Ökobilanz eine effektivere Nutzung der ganzen Pflanze im Fokus. Im Gegensatz zur Holzverzuckerung (z.B. Citratester) (siehe Kapitel 4.2.7) kann bei der Fischer-Tropsch-Prozessführung (XtL-Kraftstoffe) (siehe Kapitel 4.2.5) die komplette Biomasse und damit sogar eingeschlossen der sonst nur schwer zugängliche Anteil an Lignin für die Kraftstoffproduktion nutzbar gemacht werden. Aufgrund des hohen Energiebedarfs dieses Prozesses, der auch bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung und der Bereitstellung von Wasserstoff für den HVO-Prozess berücksichtigt werden muss, kann in Zukunft die Herstellung regenerativer Kraftstoffe nur in Kombination mit der Nutzung regenerativer Energien betrieben werden.

Für die vorliegende Arbeit wurden neben dem Einfluss der Veränderung von Kettenlänge und Verzweigung der Kohlenwasserstofffraktion auf wesentliche Kraftstoff- und Emissionsparameter mit Schwerpunkt auch die Eignung von ausgewählten potenziell regenerativen Fusel- und Fettalkoholen als Kraftstoffkomponente untersucht (siehe Kapitel 4.2.6). Ferner wurde überprüft, in welcher Weise die resultierende Polaritätssteigerung durch die Alkoholbeimischung den negativen Alterungseffekten von Fettsäuremethylestern entgegengewirkt und ob sich ein höherer Sauerstoffanteil positiv auf die Emissionen der motorischen Verbrennung auswirkt. Hinsichtlich dieser Effekte wurden auch Citratester als regenerative Kraftstoffkomponente untersucht. Aufgrund ihrer hohen Dichte haben sie ferner das Potenzial den Anteil von HVO bzw. Fischer-Tropsch-Kraftstoffen im Blend nach den Vorgaben der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 deutlich zu steigern.

Es war daher ein weiteres Ziel dieser Arbeit, durch die kombinierten positiven Einflüsse der Einzelkomponenten einen Multikomponentenblend zu entwickeln, der mit einem stark erhöhten regenerativen Anteil den nächsten Schritt nach dem Erfolg von Diesel R33 bilden kann. Im Folgenden werden die für die Arbeit relevanten Kraftstoffkomponenten im Detail beschrieben.

#### **4.2.1 Dieselkraftstoff (fossil)**

Fossiler Dieselkraftstoff ist ein Vielstoffgemisch, dessen Zusammensetzung regional und saisonal schwanken kann. Das geförderte Rohöl wird in der Raffinerie in unterschiedliche Siedeschnitte aufgeteilt. Dieselkraftstoff gehört dabei zusammen mit leichtem Heizöl, Flugturbinenkraftstoff (Kerosin) und Petroleum zum sogenannten Mitteldestillat, das auch Gasöl-Fraktion genannt wird. Der typische Siedepunktsbereich von Dieselkraftstoff liegt zwischen 160 °C und 390 °C. Andere Fraktionen sind Benzin für den Ottokraftstoffsektor mit Siedepunkten die unterhalb dieses Bereiches liegen und schweres Heizöl bzw. Schmieröl mit Werten darüber.

Dieselmkraftstoff setzt sich aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen zusammen. Die größte Gruppe bilden gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch als Alkane bzw. Paraffine bezeichnet werden. Diese können unverzweigt (n-Paraffin) und verzweigt (i-Paraffin) sein. Auch ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe sind Teil der Fraktion. Sie werden als Cycloalkane, Cycloparaffine oder Naphthene bezeichnet. Die zweite große Fraktion bilden die Aromaten mit den

Untergruppen der Alkylaromaten und der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Alkene, auch Olefine genannt, können als Nebenbestandteil auftreten (HLUG, 2005). Angaben zur Schwankungsbreite der genauen Zusammensetzung sind in Tabelle 4.2-1 dargestellt.

Tabelle 4.2-1: Typische Kohlenwasserstoffzusammensetzung von Dieseldieselkraftstoffen (www.aral.de, 2010)

<b>Kohlenwasserstoff</b> (grobe Gliederung, insgesamt ca. 300 Typen)	<b>Typische Anteile in % (m/m)</b> (schwankt in Abhängigkeit von Rohöleinsatz und Raffineriefahrweise)
<b>Summe Alkane</b> (n- und i-Paraffine)	30 bis 50
im Bereich C <sub>10</sub> bis C <sub>25</sub>	30 bis 50
im Bereich > C <sub>25</sub>	max. 0,5
<b>Summe Cycloalkane</b> (Naphthene)	25 bis 40
Monocyclische	10 bis 20
Dicyclische	15 bis 25
<b>Summe Alkene</b> (Olefine)	< 1
<b>Summe Aromaten</b>	10 bis 30
<b>Summe Monoaromaten</b>	8 bis 28
Benzol/Toluol	praktisch nicht vorhanden
C <sub>8</sub> -Aromaten (Xylole, Ethylbenzol)	max. 0,2
C <sub>9</sub> -Aromaten	max. 1
Sonstige (z.B. Indane und Hydronaphthaline)	max. 28
<b>Summe Diaromaten</b> (z.B. alkylierte Naphthaline und Biphenyle)	0 bis 7
<b>Summe Tri- und Tri(+)-Aromaten</b> (z.B. alkylierte Anthracene)	0,2 bis 2
<b>Summe polyzyklische aromatische KW</b> (PAK)	0,5 bis 10

Die Einbeziehung einer fossilen Komponente in die Entwicklung von neuen Dieseldieselkraftstoffen ist vermutlich noch auf lange Sicht notwendig, da besonders im Übergang zu einem vollkommenen regenerativen Kraftstoff der Bedarf an regenerativen Quellen und Kraftstoffkonzepten aktuell und in naher Zukunft, auch in motortechnischer und politischer Hinsicht, wie eingangs beschrieben (vgl. Kapitel 2.1), nicht zu 100% gedeckt werden kann. Dies ist ein weiterer wichtiger Aspekt, der für die Entwicklung regenerativer Multikomponentenkraftstoffe spricht. Ein zu 100% regenerativer Kraftstoff ist aus ökologischer und ökonomischer Sicht langfristig nur dann realisierbar, wenn die Produktionslasten auf möglichst viele Produkte verteilt sind.

Für die durchgeführten Messreihen wurde DK, ein nach der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 und nach der Referenzdieselmotorkraftstoffnorm RF-06-03 zugelassener fossiler Referenzdieselmotorkraftstoff der Firma Haltermann mit Aromatenanteil von bis zu 25 Vol.-% verwendet. Lediglich zur Verdeutlichung unterschiedlicher Siedelagen von Dieselmotorkraftstoffen wurde auch MK1 berücksichtigt. Hierbei handelt es sich um einen nicht nach DIN EN 590 zugelassenen besonders niedrig siedenden sogenannten „Schweden-Diesel“ mit stark vermindertem Aromatenanteil, der für die arktische Region optimiert wurde. Eine Problematik zum Schwefelgehalt (Gairing et al., 1997) ist gemäß Norm bei beiden Sorten nicht mehr gegeben.

#### 4.2.2 Additive

Der Markt für Additive ist in den letzten Jahren rasant gewachsen. Ein Großteil der Kraftstoffanalytik wird daher aktuell für die Prüfung dieser Substanzen konzentriert, da häufig nicht der erwünschte Effekt erzielt wird und die Kraftstoffqualität sogar sinken kann. Moderne bzw. aktuelle Dieselmotorkraftstoffe sind, wenn sie die Raffinerie verlassen, bereits mit einem Additivpaket versehen, das den Kraftstoff im Bereich diverser wesentlicher Kraftstoffparameter optimiert, aber auch verteuert. Typische Zugabemengen von Additiven liegen im zwei- bis dreistelligen ppm-Bereich. Die unterschiedlichen Bereiche, in denen Additive zur Wirkung kommen, sowie deren Funktion, sind im Folgenden beschrieben (Tabelle 4.2-2).

Tabelle 4.2-2: Typische Additiv-Gruppen für Dieselmotorkraftstoffe mit Angabe der Wirkungsweise (www.aral.de, 2010)

<b>Additiv-Typ</b>	<b>Funktion</b>
Zündbeschleuniger	Cetanzahl-Erhöhung
Oxidationsinhibitor	Vermeidung der GUM-Bildung / Verbesserung der Lagerstabilität
Anti-Schaum	Verhinderung störender Schaumbildung beim Tanken
Anti-Smoke	fast vollständige Verbrennung von Kohlenstoffpartikeln (katalytisch)
Korrosionsschutz	Schutz gegen Korrosion im Kraftstoffsystem
Detergens / Dispersant	Verminderung von Ablagerungen im Einspritzsystem
Leitfähigkeitsverbesserer	Verhinderung von elektrostatischen Aufladungen
Metalldeaktivatoren	Deaktivierung von Cu-Ionen, die als Oxidationskatalysatoren wirken
Fließverbesserer / Wax Anti Settling	Verbesserung der Kältefestigkeit (Filtrierbarkeit, Wachsabsetzverhalten)
Aromastoffe	sollen spezifischen Dieselgeruch neutralisieren/überdecken
Abbrechhilfen	Reduzierung der Ruß-Abbrechtemperatur in Partikelfiltern
Verschleißschutz	Schmierung der Kraftstoffpumpen
Odorierung	Geruchsverbesserung



Um im Bereich des Einspritzsystems Ablagerungen zu vermeiden, wird PIBSI (Polyisobutylen succinimid) eingesetzt. Doch in Kombination mit gealterten FAME-Bestandteilen ergab sich bei einer bestimmten Gestaltung des Additivs sogar eine Verschlechterung des Problems. Dieser Teil wird zusammen mit der Betrachtung der Antioxidantien im Abschnitt über die Alterung von Kraftstoffen noch eingehend behandelt (siehe Kapitel 4.3.1). Zur Steigerung der Cetanzahl wird in der Regel 2-Ethylhexylnitrat zugesetzt (EPA, 2003). Bei Zugabe von 1500 ppm kann die Cetanzahl auf diese Weise um bis zu sechs Einheiten gesteigert werden (ATC, 2013). Als Fließverbesserer dient zum Beispiel Ethylvinylacetat (EVA). Da aktuell Anteile von FAME bis zu 7 Vol.-% im Dieselkraftstoff vorkommen, ist der Verschleißschutz der Kraftstoffpumpen mehr als ausreichend gewährleistet. Zur Verhinderung der Schaumbildung wird Polydimethylsiloxan eingesetzt, um eine weitere Substanzgruppe zu nennen, die in Dieselkraftstoffen vorkommen kann.

Die für die Untersuchungen verwendeten FAME-Kraftstoffe waren generell zur Gewährleistung der Oxidationsstabilität mit BHT (Butylhydroxytoluol) mit einem Gehalt von maximal 1200 ppm (AGQM, 2008) versetzt. Ausnahmen, die zu Vergleichszwecken ohne Oxidationsstabilisator durchgeführt wurden, sind im Ergebnisteil besonders gekennzeichnet. Innerhalb der Untersuchungen zur Kältestabilität mit dem Kältewechseltest wurden zwei unterschiedliche Fließverbesserer auf ihre Wirksamkeit hin überprüft (siehe Kapitel 4.1.3). Bis auf die Bereiche Oxidationsstabilität und Kältefestigkeit wurden keine Messreihen zu den anderen Additivgruppen durchgeführt. Die verwendeten Kraftstoffe waren bis auf die beschriebenen Ausnahmen nach den Herstellerangaben frei von Additiven.

### 4.2.3 Fettsäuremethylester (FAME)

Schon Rudolf Diesel sagte die Bedeutsamkeit von Pflanzenölen als Kraftstoff in der Zukunft vorher. Bei Pflanzenölen handelt es sich um einen Ester bestehend aus drei Fettsäuremolekülen und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin. Auch wenn Pflanzenöle als Reinkraftstoff noch in der Landwirtschaft zum Einsatz kommen, haben sie nach einem kurzen Hype im letzten Jahrzehnt schnell wieder an Bedeutung verloren. Gründe dafür waren neben dem Wegfall von steuerlichen Vorteilen die hohe Viskosität und eine schlechte Kältefestigkeit sowie eine notwendige Umrüstung des Motors, da aufgrund eines schlechten Verbrennungsverhaltens hohe Mutagenitätsraten nachgewiesen wurden (Krahl et al., 2008).

FAME-Kraftstoffe (engl. Fatty Acid Methyl Ester), auch bekannt als Biodiesel, stellen die erste Generation von Kraftstoffen, die auf Pflanzenölen basieren und gelten als die bekanntesten regenerativen Kraftstoffe mit besseren Verbrennungseigenschaften im Gegensatz zum reinen Pflanzenöl. In Deutschland werden ca. 1,8 Millionen Tonnen pro Jahr verbraucht bei einer Anbaufläche von ca. 1,4 Millionen Hektar, auf die für die Biodieselproduktion zwei Drittel entfallen (FNR, 2014b). Neben dem heimischen Raps dienen auch andere Pflanzenöle als Ausgangsbasis. Während auf Rapsöl basierender FAME (RME) aufgrund der besseren Kältestabilität

Hauptbestandteil des Winter-Dieselmotorkraftstoffs ist, kommt gerade im Sommer auch importierter Biodiesel aus Palmöl (PME) und Sojaöl (SME) zum Einsatz. Wie eingangs beschrieben (vgl. Kapitel 2.1), steht aber gerade, auch wenn Bestrebungen zu einer nachhaltigen Palmölproduktion bei der Bewertung berücksichtigt werden müssen, deren Anbau mit der Abholzung von Regenwäldern in Verbindung, was den regenerativen Gedanken ad absurdum führt. Auch Tierfette (in Deutschland verboten) und Altspeiseöle werden aktuell als Recycling-Produkte einbezogen, wodurch eine sehr gute Nachhaltigkeit resultiert (DBFZ, 2013). Jedoch sind aufgrund einer natürlichen Begrenzung der Produktionsmengen die Kapazitäten für eine größere Abdeckung des Bedarfs an regenerativen Kraftstoffen eingeschränkt.

Erste Anlagen zur Produktion von Biodiesel wurden bereits in den 1990er-Jahren in Deutschland gebaut. Die Produktion erfolgt nach Ernte des Rohstoffes und Gewinnung des Pflanzenöls über eine Ölpresse durch eine anschließende Umesterung mit Methanol im Verhältnis 9:1 bei 50 bis 80 °C über mehrere Stunden. Als Katalysator kommen 0,5 bis 1% Natrium- oder Kaliumhydroxid zum Einsatz. Das dabei anfallende Glycerin kann von der Pharma- und Lebensmittelindustrie sowie von der Oleochemie weiter verwendet werden. FAME-Kraftstoffe sind genormt nach DIN EN 14214 und haben den Vorteil, dass mit dem Rohstoff Pflanzenöl bei entsprechend ausgerichteter Agrarwirtschaft große Erträge möglich sind.

In Hinblick auf eine wachsende Weltbevölkerung und eine drohende Verringerung des zur Verfügung stehenden Ackerlands durch den Klimawandel (siehe Kapitel 2.1) ist ein weiterer Anstieg des in der Öffentlichkeit diskutierten Teller/Tank-Konflikts jedoch in Zukunft absehbar, was wiederum eine Lockerung der bereits beschlossenen gesetzlichen Reglementierungen durch die EU hinsichtlich einer höheren Beimischungsquote von auf Pflanzenöl basierenden Kraftstoffen unwahrscheinlich macht. Realistisch unter diesen Bedingungen ist eher eine weitere mittelfristige Reduzierung. Gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 darf der FAME-Anteil maximal 7 Vol.-% in Dieselmotorkraftstoff betragen. Eine entsprechende Quote wird zurzeit eingehalten (BioKraftQuG, 2006). Die Verwendung von reinem Biodiesel ist wie die Verwendung von Pflanzenölen in der Land- und Forstwirtschaft zwar vertreten, aber von geringer Bedeutung.

Mit Erhöhung des FAME-Anteils im Kraftstoff tritt seine in Bezug auf den fossilen Dieselmotorkraftstoff meist schlechtere Siedelage in den Vordergrund. Lediglich Kokosnussölmethylester (KME) zeigt im Vergleich zu den anderen aufgeführten FAME-Kraftstoffen eine wesentlich niedrigere Siedelinie (Abbildung 4.2-1). Ein Ansatz zur Verbesserung des Siedeverhaltens durch Metathese-Reaktion (Miao et al., 2011) wurde in einer Studie des Thünen-Instituts für Agrartechnologie (Munack et al., 2013; Pabst, 2014) bereits vorgestellt.

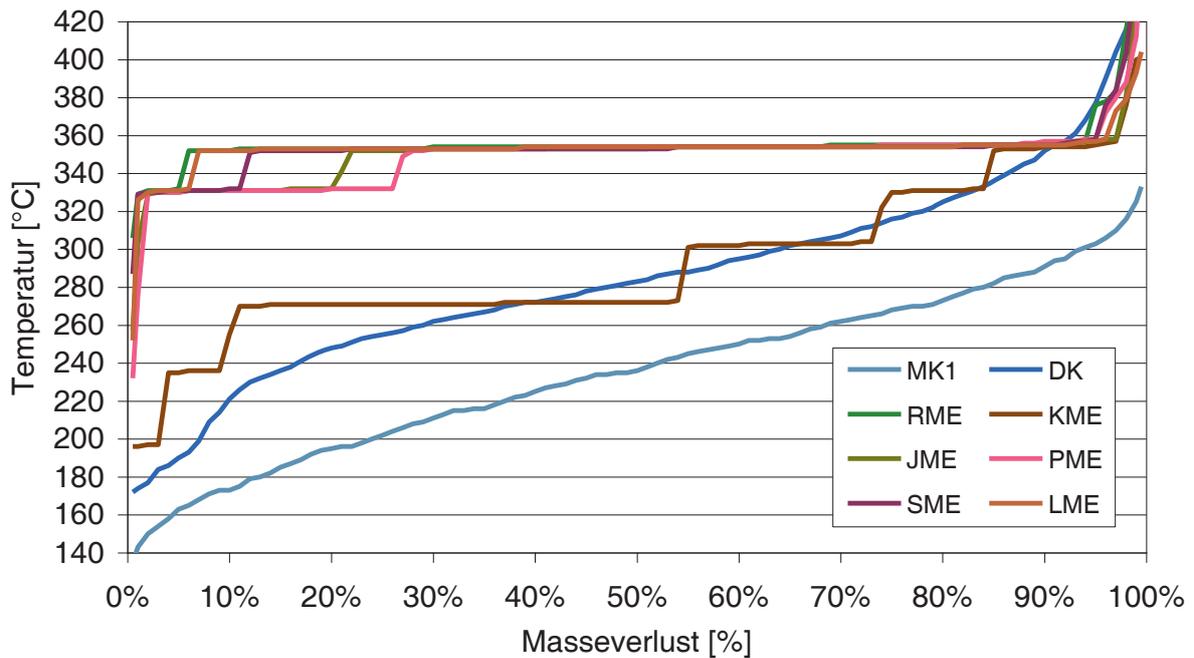


Abbildung 4.2-1: SimDist-Analysen von MK1, DK, HVO, RME (Rapsölmethylester), KME (Kokosnussölmethylester), JME (Jatrophaölmethylester), PME (Palmölmethylester), SME (Sojaölmethylester), LME (Leinölmethylester)

Als weiterer negativer Effekt von FAME-Kraftstoffen kann, wie auch bei den reinen Pflanzenölen, die Neigung zu einer Präzipitatbildung in Blends mit Dieselkraftstoff gesehen werden (Krahl et al., 2009). Es liegt dann keine Lösung der Komponenten vor, sondern die Ausbildung einer weiteren Phase als Trübung, die sich mit der Zeit als rot-brauner Bodensatz sammelt (Boffa, 2009). Hierbei handelt es sich um Oligomere, die als Alterungsprodukte durch Autoxidation der FAME-Kraftstoffkomponenten auftreten. Für deren Ausbildung wird die unterschiedliche Reaktivität der einzelnen Fettsäuren verantwortlich gemacht (Schönborn, 2009) (Tabelle 4.2-3). Hierbei verursachen Doppelbindungen bzw. benachbarte Doppelbindungen im Molekül reaktive allylische bzw. besonders reaktive bis-allylische Positionen von Wasserstoffatomen (Osmont et al., 2007).

Tabelle 4.2-3: Fettsäurespektren ausgewählter Pflanzenöle; D.b. steht für die Anzahl von Doppelbindungen (Mittelbach und Remschmidt, 2004)

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

Dadurch wird eine Reihe von inter- und intramolekularen Reaktionen möglich, die Gegenstand aktueller Forschung sind und im Kapitel zur Kraftstoffalterung noch genauer beschrieben werden (siehe Kapitel 4.3.1). Mit steigenden Mehrfachbindungsanteilen ist dieser Bezug auch vereinfacht zugänglich über die Iodzahl (Herbinet et al., 2010) (Abbildung 4.2-2).

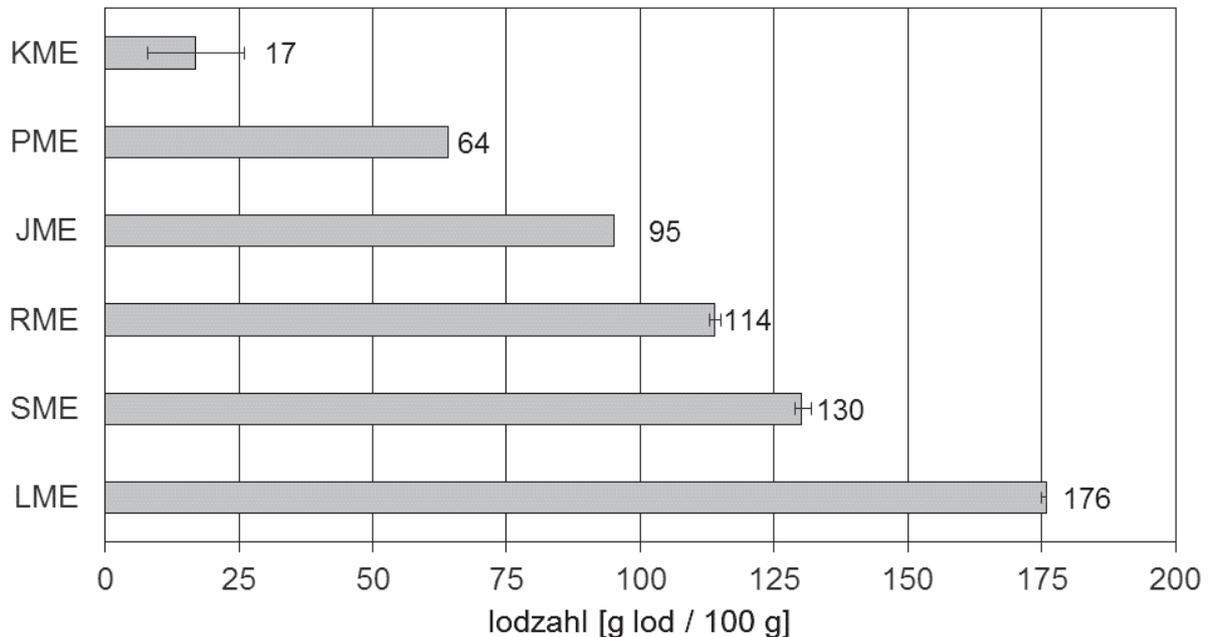


Abbildung 4.2-2: Gemittelte Iodzahlen der für die Arbeit ausgewählten FAME-Kraftstoffe entsprechend der Kraftstoffanalysen des Herstellers (siehe Kapitel 8.3) mit Angabe der Schwankungsbreite

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

Aufgrund der im Gegensatz zum Dieselmotorkraftstoff stark erhöhten Siedelinie bei entsprechenden FAME-Kraftstoffen wird ein Anreichern von FAME mit der anschließenden Bildung von Alterungsprodukten und Präzipitaten auch im stark unpolaren Motoröl beobachtet (Richter, 2008; Schumacher, 2010).

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

Ausgewählt für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden KME und LME als die Kraftstoffe mit dem geringsten und höchsten Wert für die Iodzahl bzw. für den Anteil besonders reaktiver

bis-allylischer Wasserstoffpositionen. RME wurde aufgrund des heimischen Rapsanbaus und wegen seiner mittleren Stellung bezüglich dieses Parameters verwendet. Lässt man KME aufgrund seiner schlechten Zugänglichkeit außer Acht, so ist es folglich notwendig, mit steigendem regenerativen FAME-Anteil bezogen auf die Siedelinie (Garbe, 2001) für den niedrig siedenden Bereich von Dieselkraftstoff eine alternative regenerative Komponente bzw. ein Gemisch von Komponenten zu definieren. Hierfür denkbar sind sowohl der Einsatz von Biomasse über den Fischer-Tropsch-Prozess (siehe Kapitel 4.2.5) als auch HVO (siehe Kapitel 4.2.4), ein zur Umesterung von Pflanzenölen alternativer Prozess.

#### 4.2.4 HVO

HVO kann als die vorerst letzte Entwicklung von Kraftstoffen angesehen werden, die auf Pflanzenöl basieren. Neben der Automobilindustrie ist vor allem die Luftfahrt aufgrund idealer physikalischer Eigenschaften an dem Kraftstoff interessiert. Im Jahr 2013 betrug der Absatz von HVO in Deutschland 440000 Tonnen (FNR, 2014b).

Durch regenerativ gewonnenen Wasserstoff wird das Pflanzenöl katalytisch durch eine Kombination aus Hydrierung, Decarboxylierung und Isomerisierung zu einem Mix aus verzweigten und unverzweigten Alkanen mit einer Cetanzahl von bis zu 80 Einheiten im Bereich der Siedelinie des Dieselkraftstoffs (Abbildung 4.2-4) umgewandelt. Propan ist dabei ein kommerzielles Nebenprodukt (Abbildung 4.2-3).

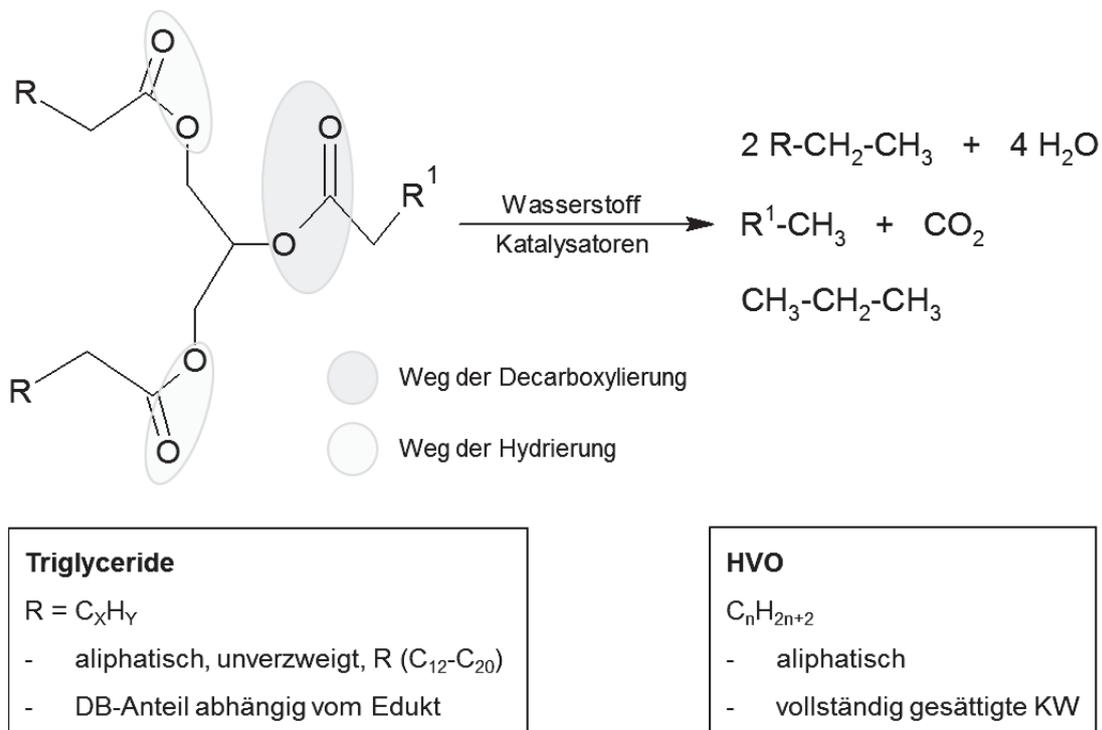


Abbildung 4.2-3: Reaktionsschema zur Herstellung von HVO (nach Oja, 2008)

Aus 3,5 Tonnen Rapssaat entstehen ca. 1200 Liter HVO (FNR, 2014b). Aufgrund des Herstellungsverfahrens hat die Pflanzölsorte anders als bei FAME-Kraftstoff keinen wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften. Es können daher neben allen Pflanzenölsorten auch tierische Fette als Edukt verwendet werden. Es existieren zwei Varianten der Prozessführung. Einerseits kann die HVO-Produktion in den Raffinerieprozess integriert werden (Co-Processing), es kann aber auch andererseits mit eigenständigen Anlagen (Stand-Alone) gearbeitet werden.

Durch das Entfernen der Carboxygruppe und der Doppelbindungsanteile wird die Reaktivität im Vergleich zu den ungesättigten Fettsäuremethylestern deutlich reduziert. Eine problematische Oligomerbildung, wie sie zuvor im Zusammenhang mit FAME-Kraftstoffen beschrieben wurde, ist daher so gut wie ausgeschlossen. Durch die zusätzlich ablaufende Isomerisierung werden ein bestimmter Verzweigungsanteil und damit eine ausreichende Kältefestigkeit gewährleistet. Ein Aromatenanteil ist bei HVO im Gegensatz zum Dieselkraftstoff, bei dem dieser bis auf einen Wert von 25% ansteigen kann, nicht vorhanden. Dies führt jedoch dazu, dass die Beimischung von HVO bezogen auf die aktuell gültige Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 in Hinblick auf eine zu geringe Dichte begrenzt ist.

Da die Produktion von Wasserstoff mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist, ist es in Hinblick auf die Nachhaltigkeit notwendig, diese Energie aus regenerativen Quellen zur Verfügung zu stellen. Nur wenige Regionen sind dazu zurzeit in der Lage. Eine globale Einsatzmöglichkeit des Verfahrens wird trotz steigender Tendenz daher noch Zeit benötigen. Des Weiteren ist aufgrund des aktuell noch hauptsächlich verwendeten Rohstoffs Pflanzenöl auch hier der in der Öffentlichkeit diskutierte Teller/Tank-Konflikt zu nennen, der, wie schon bei den FAME-Kraftstoffen beschrieben, bereits zu einer Deckelung der Beimischungsquote durch die EU geführt hat. Folglich gibt es eine aktuelle Bestrebung, verstärkt Abfall und Reststoffe zu verwenden und auch Algen- bzw. Hefeöle als Ausgangsstoffe für die HVO-Produktion einzubeziehen. HVO wurde bereits als Kraftstoffkomponente in Zusammenarbeit mit der Firma Neste, der Hochschule Coburg und einer Reihe von anderen Partnern vom Thünen-Institut für Agrartechnologie erfolgreich unter dem Begriff „Diesel Regenerativ“ (HVOB2 und HVOB7) (Krahl et al., 2012) und in „Diesel R33“ getestet, wo auch auf Altspeiseöle basierender FAME (UCOME - engl. used cooking oil methyl ester) sowie auf Algen- und Hefeöl basierender HVO zum Einsatz kamen (Götz et al., 2015).

Aufgrund der überzeugenden chemischen und physikalischen Eigenschaften von HVO wurde dieser Kraftstoff für die Untersuchungen ausgewählt. Auf Algen- und Hefeöl sowie auf Altspeiseöl basierender HVO stand für den Zeitraum der Erstellung dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung und wurde daher nicht berücksichtigt.

#### **4.2.5 Fischer-Tropsch-Kraftstoffe (XtL)**

Es gibt mehrere Wege zu einem regenerativen Kraftstoff. Nach der Entwicklung der Umesterung von Pflanzenölen zu Fettsäuremethylestern kann die HVO-Strategie als nächster Schritt

gesehen werden, bei dem durch gezielte Veränderung des Ausgangsprodukts ein in physikalischer und chemischer Hinsicht verbesserter regenerativer Kraftstoff resultiert. Eine gänzlich andere Strategie bietet die Biomassevergasung in Kombination mit der Fischer-Tropsch-Synthese (BtL - engl. Biomass to Liquid). Der große Vorteil dieser Variante ist neben der Nutzung der gesamten Pflanze auch die Verwendung von biogenen Abfällen und die Unabhängigkeit von Pflanzenölen. Eine mögliche Konkurrenz zum Ackerbau kann auf diese Weise reduziert werden.

Im Jahr 2005 erfolgte der erste Anlauf für eine Marktetablierung von BtL-Kraftstoff durch die Vereinbarung des Baus der weltweit ersten großtechnischen Fertigungsanlage durch Choren Industries in Kooperation mit dem Mineralölkonzern Shell. Mit der Insolvenz von Choren Industries im Jahr 2011 wurden diese Pläne jedoch vorerst wieder aufgegeben. BtL ist daher aktuell noch nicht am Markt verfügbar. Gerade in Kombination mit regenerativen Energien bietet dieser Kraftstoff aber eine THG-Reduktion  $> 90\%$  (FNR, 2014b) und dürfte daher für die zukünftige Planung von regenerativen Multikomponentenblends auch aufgrund steuerlicher Vergünstigungen ein großes Potenzial besitzen. Neben BtL existiert auch noch mit CtL (engl. Coal to Liquid) die historische Variante der Kohleverflüssigung. Ferner wird mit GtL (engl. Gas to Liquid) als einziger kommerziell produzierter Kraftstoff in dieser Gruppe auch die Verflüssigung von Erdgas ermöglicht. Beide Varianten basieren nicht auf regenerative Kohlenstoffquellen und sind daher aufgrund einer schlechten  $\text{CO}_2$ -Bilanz keine entsprechenden Alternativen. Die Kraftstoffgruppe, die über Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen wird, wird auch als XtL bezeichnet, wobei das X für die entsprechende Kohlenstoffquelle steht.

Zuerst wird bei der Biomassevergasung der Ausgangsstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, dem sogenannten Synthesegas, umgesetzt und damit im Gegensatz zu den vorgestellten Alternativen quasi komplett zerstört. Anschließend erfolgt durch die katalysierte Fischer-Tropsch-Synthese (Gregor, 1990) ein erneuter Aufbau zu Produkten, die auch als Kraftstoff verwendet werden können. Mögliche Produktgruppen sind n-Alkane als thermodynamisches Produkt und damit als Hauptprodukt mit Kettenlängen von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$  (Anderson et al., 1958). Als kinetisches Produkt und damit als Nebenprodukt können 1-Alkene angesehen werden. Hierbei kann es auch im Verlauf des Prozesses noch zu Umlagerungen der Doppelbindung kommen. Mit einem Anteil von 15 Gewichtsprozent sind ferner die mono-methyl-verzweigten Alkane zu nennen. Mit Anteilen von deutlich unter zehn Gewichtsprozent stellen die sauerstoffhaltigen Verbindungen, hauptsächlich lineare Alkohole und Aldehyde, die kleinste Gruppe. Über die Veränderung von Reaktionsbedingungen und durch den gezielten Einsatz von Katalysatoren und Promotoren kann die Produktbildung zu Gunsten von gewünschten Produktgruppen optimiert werden (Tabelle 4.2-4).

Tabelle 4.2-4: Möglichkeiten zur Beeinflussung der Produktselektivität; (+) Zunahme mit steigendem Parameter; (-) Abnahme mit steigendem Parameter; (~) keine eindeutige Abhängigkeit (Fachinformationszentrum Chemie GmbH, 2011)

	<b>T</b>	<b>p(gesamt)</b>	<b>p(H<sub>2</sub>)</b>	<b>p(CO)</b>	<b>p(H<sub>2</sub>O)</b>	<b>Kalium</b>
<b>Methanselektivität</b>	+	-	+	-	-	-
<b>Kettenlänge</b>	-	+	-	+	+	+
<b>Olefinselektivität</b>	~	~	-	+	+	+
<b>Alkoholelektivität</b>	-	+				+
<b>Kettenverzweigung</b>	+	-	~	~	~	-
<b>Katalysatoraktivität</b>	+	+	+	~, -	~, -	-
<b>Kohlenstoffabscheidung</b>	+	~				-

Um die Reaktivität bezüglich alterungsbedingter Prozesse wie im Fall der FAME-Kraftstoffe zu senken, wird eine Hydrierung durchgeführt. Es resultiert ein Kraftstoff mit langkettigen gesättigten Alkanen mit Verzweigungsanteil, der aufgrund einer zu geringen Dichte ähnlich wie HVO gemäß der aktuellen Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 als Kraftstoffkomponente vom Anteil her begrenzt ist.

Da BtL als regenerative Kraftstoffkomponente als Vertreter der XtL-Gruppe nicht zur Verfügung stand, wurde als Ersatz zu Vergleichszwecken mit HVO ein unadditiver GtL-Kraftstoff der Firma Shell gewählt. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften zeigen deutliche Parallelen zu HVO. Dies lässt sich auch an den in großen Bereichen ähnlichen Siedeverläufen erkennen (Abbildung 4.2-4).

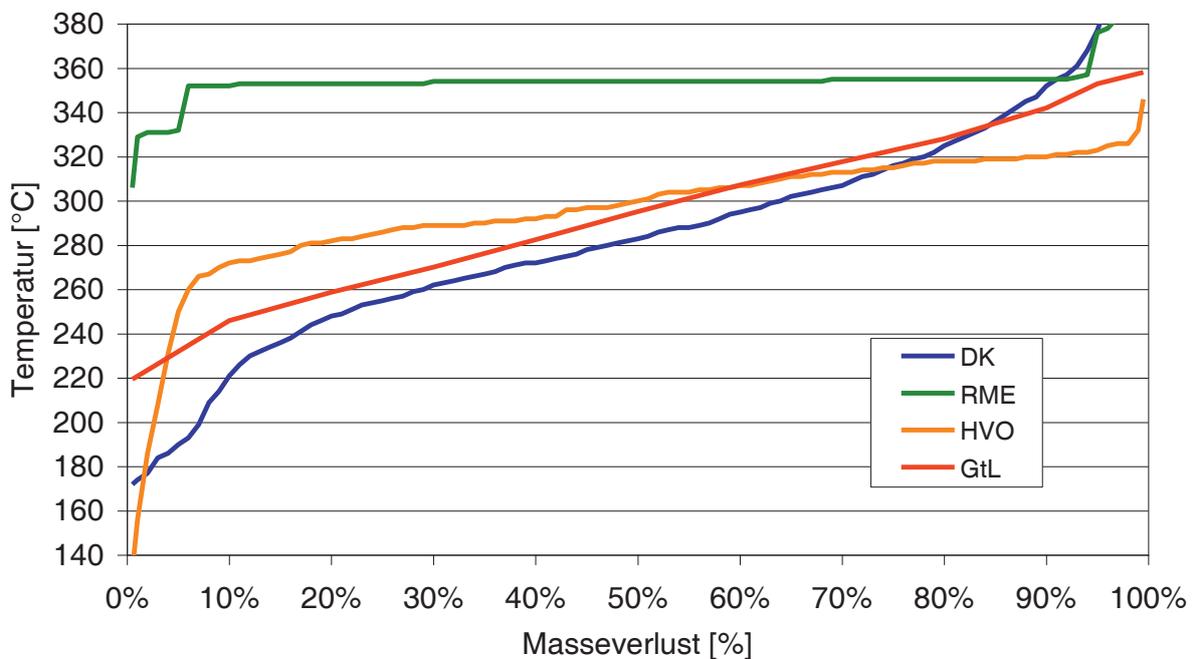


Abbildung 4.2-4: Siedeverläufe von DK, HVO, GtL und RME über SimDist-Verfahren

Der ausgewählte GtL-Kraftstoff hat wie HVO keinen Aromatenanteil und weist ähnliche Schwerpunkte der einzelnen Komponentengruppen im Bereich der Alkane und entsprechender

Verzweigungsprodukte auf. Untersuchungen mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) deuten auf einen geringeren Anteil an Verzweigungsprodukten für GtL hin, was wiederum eine bessere Kältestabilität bedingen würde.

#### 4.2.6 Alkohole und n-Alkane (Literaturstudie)

Als Prototypen aus der Fischer-Tropsch-Synthese wurden die n-Alkane für eine nähere Untersuchung hinsichtlich eines Einflusses von Kettenlänge und Verzweigungsanteil auf wesentliche Kraftstoffparameter ausgewählt. Als wichtigstes Nebenprodukt wurden die 1-Alkene aufgrund der höheren Reaktivität gegenüber Alterungsprozessen in die Überlegungen nicht einbezogen. Sie können über eine abschließende Hydrierung leicht in die entsprechenden n-Alkane überführt werden. Eine mögliche Verbesserung der Kältestabilität durch Alkene wird dann durch Verzweigungsanteile erreicht.

Ferner wurde auch die Fraktion der 1-Alkohole genauer betrachtet. Ein Ansatz zur Lösung der bereits angesprochenen Problematik der alterungsbedingten Oligomerbildung bei FAME-Kraftstoffen kann im Einsatz von Stabilisatoren und Lösungsvermittlern liegen, auch in Hinblick auf die Alterungsproblematik bei Plug-In Hybrid-Fahrzeugen bedingt durch mögliche längere Verweilzeiten des Kraftstoffs im Tank. Während Additive zur Oxidationsstabilisierung durch das Abfangen von möglichen Radikalen die Oligomerbildung verhindern (Kalk, 2001), steigern Lösungsvermittler die Löslichkeit von bereits gebildeten Oligomeren in Blends. Da Oxidationsstabilisatoren nicht als Katalysator wirken, ist ein Nachteil die zeitlich begrenzte Wirksamkeit. Am Thünen-Institut für Agrartechnologie durchgeführte Studien ergaben ein großes Potenzial für Fuselalkohole und Fettalkohole als Lösungsvermittler für alterungsbedingte Ausfallprodukte des Biodiesels. Ermöglicht wird dieses Verhalten durch die polare Hydroxygruppe in Kombination mit dem unpolaren aliphatischen Rest. Neben anderen getesteten Alkoholen zeigte das 1-Octanol, welches auch über die Fischer-Tropsch-Synthese (Anderson, 1980) begrenzt zugänglich ist, bereits gute Ergebnisse (Schmidt, 2014). Des Weiteren würde durch eine alkoholische Komponente der Sauerstoffanteil im Kraftstoff ansteigen, was sich günstig auf die Emissionen auswirken würde (Müther, 2010).

Die Gruppe der kurzkettigen Alkohole von Methanol bis Butanol ist über die Holzverzuckerung oder die alkoholische Gärung regenerativ leicht zugänglich, jedoch kommt es hinsichtlich einer Anwendung im Dieselmotorkraftstoffsegment zu Problemen mit der Mischbarkeit und der Gewährleistung eines ausreichenden Flammpunkts. Ihr Einsatzschwerpunkt liegt daher im Ottokraftstoffsegment. Fuselalkohole fallen zusätzlich als Abfallprodukte der alkoholischen Gärung an, was bei einer möglichen Verwendung zu einem Anstieg der Nachhaltigkeit führen würde. Langkettige Fettalkohole können in einem zusätzlichen Schritt bei der FAME-Produktion über eine Hydrierung koproduziert werden. Des Weiteren existieren erste Studien hinsichtlich einer alternativen regenerativen Prozessführung zur Herstellung von 1-Octanol (Vallon et al., 2013; Julis und Leitner, 2012). Aber auch unabhängig von diesen Überlegungen ist zum Beispiel 1-

Octanol als synthetisches Produkt am Markt für unter 1\$/kg im industriellen Maßstab erhältlich (alibaba.com, 2013), sollte sich die Bedeutsamkeit als potenzielle Dieselkraftstoffkomponente bestätigen und regenerative Produktionswege kurzfristig nicht zur Verfügung stehen.

Für eine gezielte Auswahl von Kraftstoffkomponenten war im ersten Schritt im Rahmen dieser Arbeit eine genaue Betrachtung über die Literatur (Merck Chemicals, 2013) zugänglicher physikalischer bzw. chemischer Parameter notwendig. Auf diese Weise konnten schon früh mögliche Probleme bezüglich entscheidender Grenzwerte der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 erkannt werden. Es wurden daher die 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), 2-Hexyl-1-decanol und cis-9-octadecen-1-ol (Oleylalkohol) im Vergleich zu entsprechenden n-Alkanen für die Literaturstudie ausgewählt.

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

### **Dichte-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane**

Die Dichte ist ein nach DIN EN 590 limitierter Parameter mit einer Unter- und Obergrenze von 0,820 g/cm<sup>3</sup> und 0,845 g/cm<sup>3</sup>. Der Toleranzbereich ist daher relativ eng. Neuartige Kraftstoffkomponenten müssen daher diesbezüglich untersucht werden. Die Angaben zur Dichte aus der Literatur sind auf eine Temperatur von 20 °C bezogen, während die Kraftstoffnorm diesen Parameter bei 15 °C vorgibt. Für eine erste Einschätzung sind diese Werte aber aufgrund nur geringer zu erwartender Abweichungen in der dritten Nachkommastelle dennoch aussagekräftig (Abbildung 4.2-5).

Die n-Alkane haben eine Dichte deutlich unterhalb des Minimum-Limits. Im Dieselkraftstoff erfolgt die Kompensierung einer sonst deutlich zu geringen Dichte durch Aromatenanteile, die eine wesentlich höhere Dichte aufweisen. Bei auf Fischer-Tropsch-Prozessführung basierenden XtL-Kraftstoffen und auch bei HVO ist die niedrige Dichte grundsätzlich ein limitierender Faktor für die Beimischung, da entsprechend kompensierende Substanzgruppen fehlen. Die Dichte der aufgeführten Alkohole liegt dabei deutlich höher, und bereits bei 1-Hexanol ist der Toleranzbereich nach DIN EN 590 erreicht. Die ausgewählten C<sub>5</sub>-Alkohole verfehlen das Kriterium nur geringfügig. Oleylalkohol liegt als ein C<sub>18</sub>-Alkohol (C<sub>18</sub>:1) leicht oberhalb des Maximums.

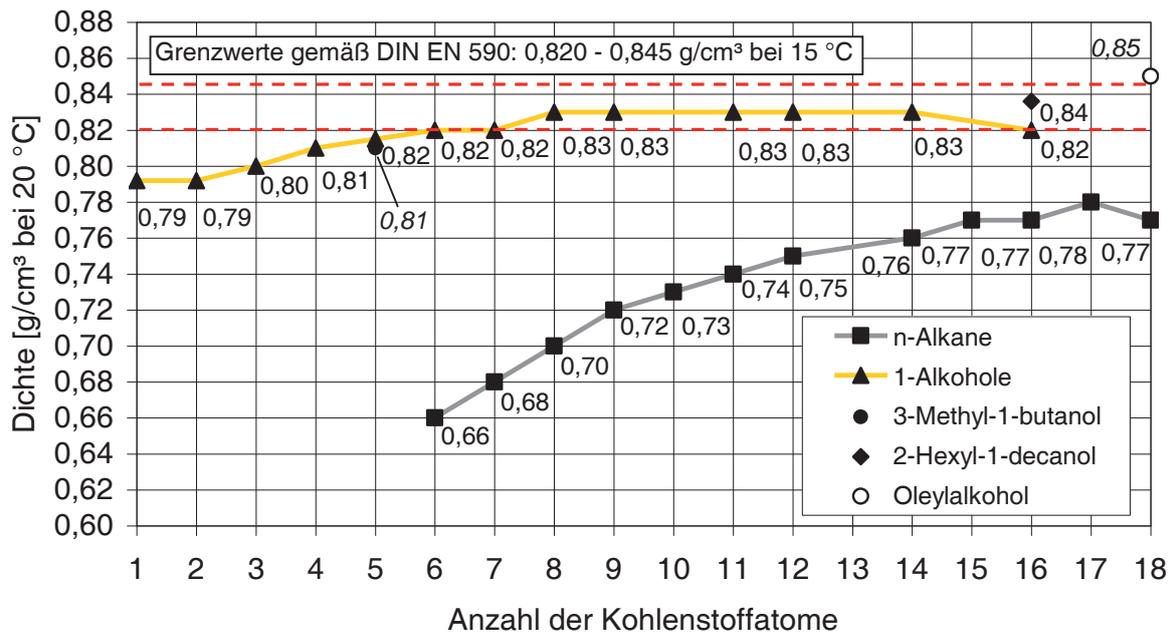


Abbildung 4.2-5: Dichte-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole bei 20 °C unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol, 2-Hexyl-1-decanol und Oleylalkohol

Bei den maximal zu erwartenden Beimischungsanteilen im Bereich von 3 bis 5 Vol.-% ist bezüglich der Dichte bei einem Blend mit Dieselkraftstoff nicht mit Problemen bei einer Beimischung der beschriebenen 1-Alkohole zu rechnen.

### Schmelztemperatur-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Ausgehend von der Schmelztemperatur können Rückschlüsse auf eine mögliche Beeinträchtigung der Kältefestigkeit von Blends erfolgen. Der CFPP-Wert ist dabei gemäß Dieselkraftstoffnorm die entscheidende Bezugsgröße. Die Schmelztemperatur steigt sowohl bei den Alkoholen als auch bei den entsprechenden n-Alkanen mit der Kettenlänge an (Abbildung 4.2-6).

Die Alkohole weisen im Vergleich zu den entsprechenden n-Alkanen deutlich höhere Schmelzpunkte auf. Dies wird im Wesentlichen durch den Einfluss der Hydroxygruppe verursacht, die neben der Erhöhung der Molekülmasse, zusätzlich zur Ausbildung von Van-der-Waals-Bindungen bei den n-Alkanen, zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führt. Bei Methanol und Ethanol, die in diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt sind, führt außerdem die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Abweichung vom linearen Anstieg des Schmelzpunkts der ausgewählten Alkohole. 3-Methyl-1-butanol hat dabei aufgrund der Verzweigung einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt im Vergleich zum Isomer ohne Verzweigungen, dem 1-Pentanol (Amylalkohol). Bereits ab 1-Decanol liegen die Schmelztemperaturen aufgrund immer stärker werdender Van-der-Waals-Kräfte oberhalb des Gefrierpunkts von Wasser.

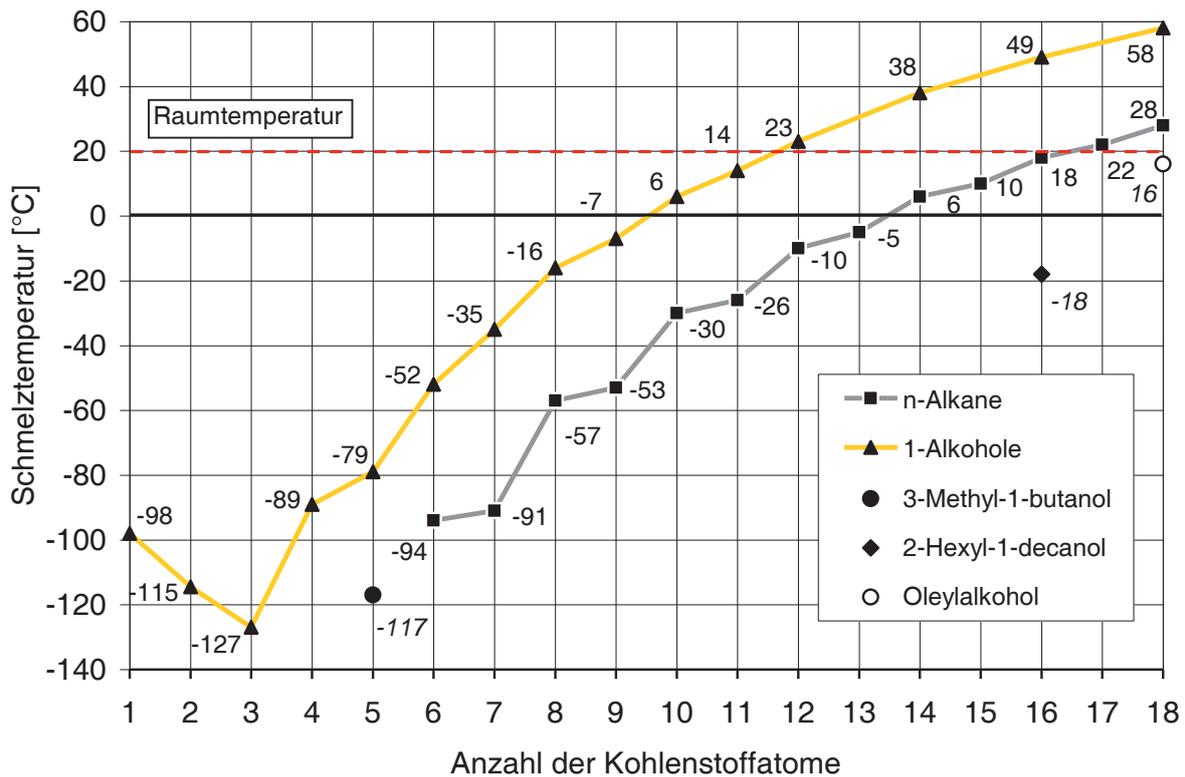


Abbildung 4.2-6: Schmelztemperatur-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol, 2-Hexyl-1-decanol und Oleylalkohol

Die langkettigen hohen Fettalkohole wie Cetylalkohol (C16:0) und Stearylalkohol (C18:0) haben Schmelzpunkte im Bereich von 50 bis 60 °C. Sowohl ein Lösungsvorgang in Kraftstoffen als auch eine ausreichende Kältefestigkeit sind dadurch stark gefährdet. Im Vergleich zum Stearylalkohol sind beim Oleylalkohol aufgrund des Doppelbindungsanteils Van-der-Waals-Kräfte beim langkettigen unpolaren Rest stark genug gestört, um mit 16 °C eine deutliche Absenkung der Schmelztemperatur zu verursachen. Die Kältefestigkeit eines entsprechenden Blends sollte aber dennoch bei einem solchen Wert reduziert sein. Auch die bereits angesprochenen Verzweigungsprodukte (Barat, 1971) der Fischer-Tropsch-Synthese sind vielversprechend, da sie bedingt durch die Struktur im Gegensatz zu den langkettigen unverzweigten Stoffgruppen deutlich niedrigere Schmelzpunkte besitzen. Da sie jedoch systematisch und kommerziell nur schwer zugänglich sind, konnten sie in diese Art der Betrachtung nicht einbezogen werden. Es wurde jedoch mit Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) eine Substanz gewählt, die die Erforschung des Einflusses von Verzweigung (Akihama et al., 2002; Nakakita et al., 2005) im Bereich der späteren Emissionsuntersuchungen ermöglichte.

Aufgrund der vorliegenden Werte besteht die Gefahr einer deutlichen Einschränkung bzw. eines Ausschlusses für die Verwendung von Fettalkoholen mit steigender Kettenlänge in Blends bezüglich eines ausreichenden CFPP-Werts gemäß DIN EN 590. Ab 1-Nonanol sollte die Er-

füllung des Grenzwerts mit zunehmender Kettenlänge zunehmend gefährdet sein. Für eine abgesicherte Aussage waren daher Untersuchungen des CFPP-Werts entsprechender Kraftstoffformulierungen nötig.

### Siedetemperatur-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Auch wenn Löslichkeitseffekte in Blends ein verändertes Verhalten als das der Reinsubstanz bedingen können, ermöglicht die Überprüfung des Siedepunkts das Erkennen erster Anhaltspunkte bezüglich einer möglichen Problemstellung im Bereich von Dampfdrücken und dem damit verbundenen Flammpunkt im niedrigsiedenden Bereich eines Blends. Auch eine mögliche schädliche Ölverdünnung im hochsiedenden Bereich, wie sie bei bestimmten FAME-Kraftstoffen bekannt ist, kann auf diese Weise zuvor erkannt werden. Die ausgewählten Alkohole weisen dabei in der Regel höhere Siedepunkte auf als die entsprechenden n-Alkane. Lediglich das 2-Hexyl-1-decanol liegt aufgrund der Verzweigung unterhalb des Werts von n-Hexadecan (Abbildung 4.2-7).

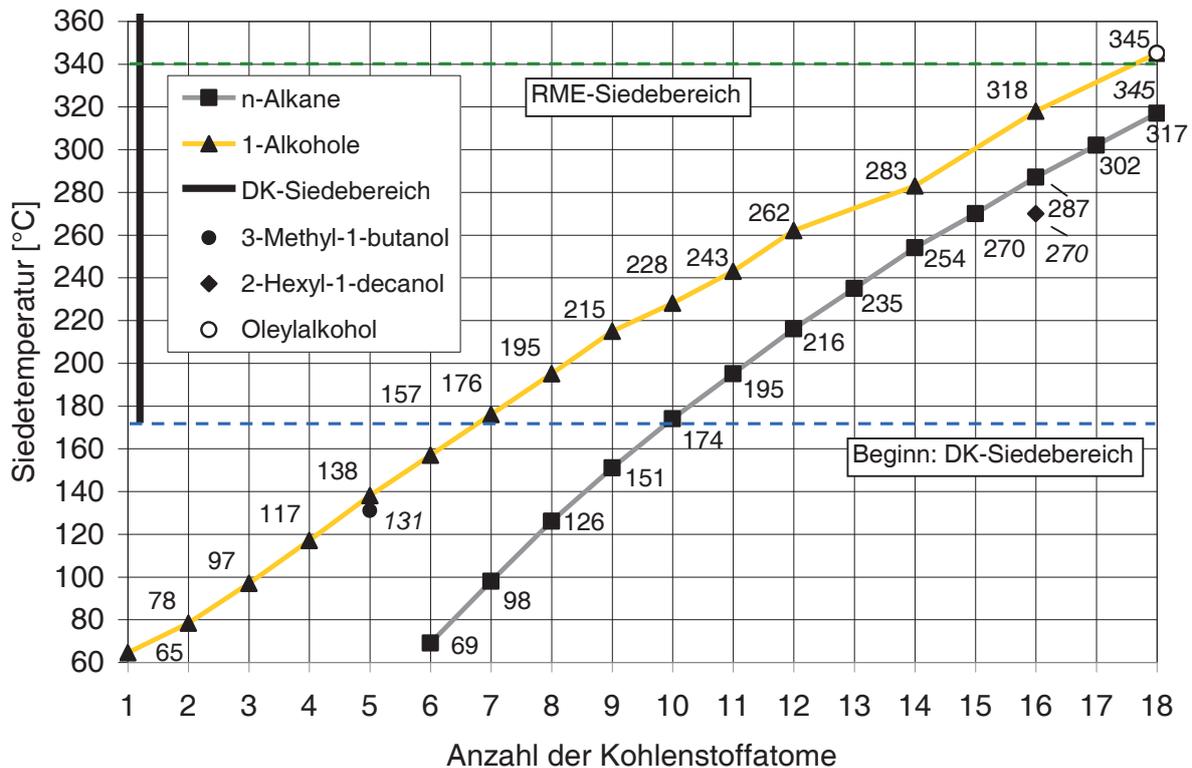


Abbildung 4.2-7: Siedetemperatur-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol, 2-Hexyl-1-decanol und Oleylalkohol unter Angabe des Siedebereichs für Dieselkraftstoff

Während dies bei der Schmelzpunkt-Betrachtung noch nicht deutlich wurde, so zeigt sich, dass der Einfluss der Hydroxygruppe mit zunehmender Kettenlänge immer stärker abnimmt und ein Annähern der beiden Verläufe resultiert. Bereits 1-Hexanol weist eine Siedetemperatur deutlich unterhalb der Standardfraktionen eines Referenzdieselkraftstoffs auf. Für die ausgewählten C<sub>5</sub>-

Alkohole setzt sich dieser Trend fort. Hohe Dampfdrücke und damit problematische Flammpunkte sind daher wahrscheinlich. Mit 1-Heptanol und n-Decan ist die Grenze des Siedebereichs des Dieselkraftstoffs knapp überschritten. Diese Substanzen sollten daher noch in die Auswahl zu entsprechenden Blends einbezogen werden. Stearylalkohol und Oleylalkohol unterscheiden sich nicht mehr bezüglich ihrer Siedetemperatur und liegen im Siedebereich des Rapsölmethylesters. Vergleichbare Probleme im Bereich der Ölverdünnung sind daher im Fall des Oleylalkohols realistisch. Aufgrund der Doppelbindung beim Oleylalkohol ist dieser zusätzlich anfällig für eine durch Autoxidation bedingte Alterung. Der Einsatz dieser Substanz als Lösungsvermittler ist daher sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht fragwürdig. Weitere Untersuchungen des Sieverlaufs von entsprechenden Multikomponentenblends waren daher notwendig.

### Dampfdruck-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Der Dampfdruck ist ein zwar nicht nach der Dieselkraftstoffnorm beschriebener Parameter, er gibt aber Auskunft über die Möglichkeit einer unerwünschten Gasbildung im Kraftstoffsystem. Ferner ist aufgrund des Bezugs zum Flammpunkt ebenfalls eine erste Einschätzung möglich. Da n-Decan am Rand des niedrigsiedenden Bereichs bezüglich der Siedelinie von Dieselkraftstoff liegt, wurde es mit einem Dampfdruck von 1,6 hPa (Carl Roth, 2013) für die Betrachtung der Dampfdrücke als Bezugswert ausgewählt (Abbildung 4.2-8).

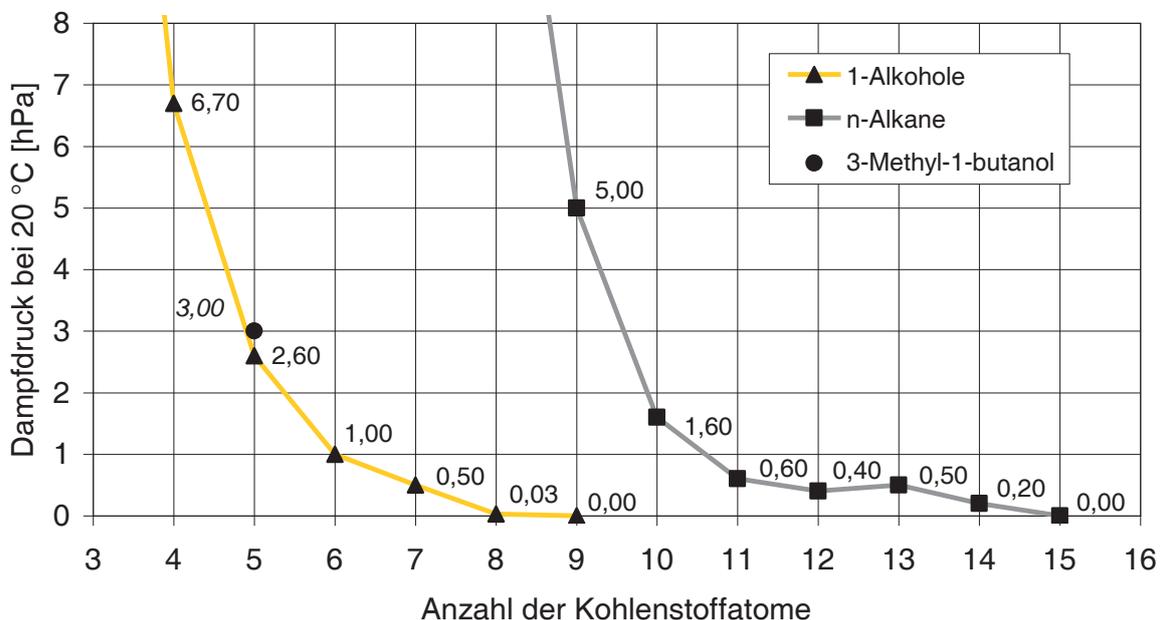


Abbildung 4.2-8: Dampfdruck-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol

Einen vergleichbaren Dampfdruck weist mit 1 hPa das 1-Hexanol auf. Die C<sub>5</sub>-Alkohole haben einen deutlich höheren Wert. Abgesenkte Werte können aber durch eine Veränderung der Basispolarität erreicht werden. n-Decan zeigt als unpolare Komponente in einer unpolaren Matrix eine deutliche Absenkung des Dampfdrucks, während bei einem polaren Alkohol das Gegenteil

eintritt. Entsprechende Untersuchungen werden im Ergebnisteil eingehend behandelt (siehe Kapitel 5.2.5.2). Dieser Effekt kann dann nur durch Anteile von höher siedenden Alkoholen oder durch entsprechende FAME-Beimischungen kompensiert werden. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der Dampfdruck bei den Fettalkoholen deutlich ab. Schon bei 1-Octanol ist zumindest bei Raumtemperatur kaum ein relevanter Dampfdruck nachweisbar. Aufgrund des bereits leicht erhöhten Dampfdrucks wurde zur Absicherung 1-Hexanol auch bei erhöhten Temperaturen, wie sie im Kraftstoffsystem vorherrschen, im Blend untersucht. 1-Octanol und langkettige Alkohole allgemein erscheinen bezüglich dieses Parameters als weniger problematisch, dennoch wurde auch 1-Octanol in die Untersuchungen einbezogen. Auf C<sub>5</sub>-Alkohole sollte jedoch bei Standardpolarität (maximal B10 mit 3 bis 5 Vol.-% Alkohol-Zugabe) verzichtet werden, dennoch wurden auch sie zu Vergleichszwecken in die Messreihe aufgenommen. Aufgrund der hohen Polarität von Fettsäuremethylestern kann aber diskutiert werden, ob die C<sub>5</sub>-Alkohole als regenerative Abfallkomponenten der alkoholischen Gärung eine interessante Beimischungskomponente für den Betrieb mit reinem Rapsölmethylester darstellen.

### Flammpunkt-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Die bezüglich des Dampfdrucks getroffenen Aussagen finden sich auch bei Betrachtung des Flammpunkts bestätigt (Abbildung 4.2-9).

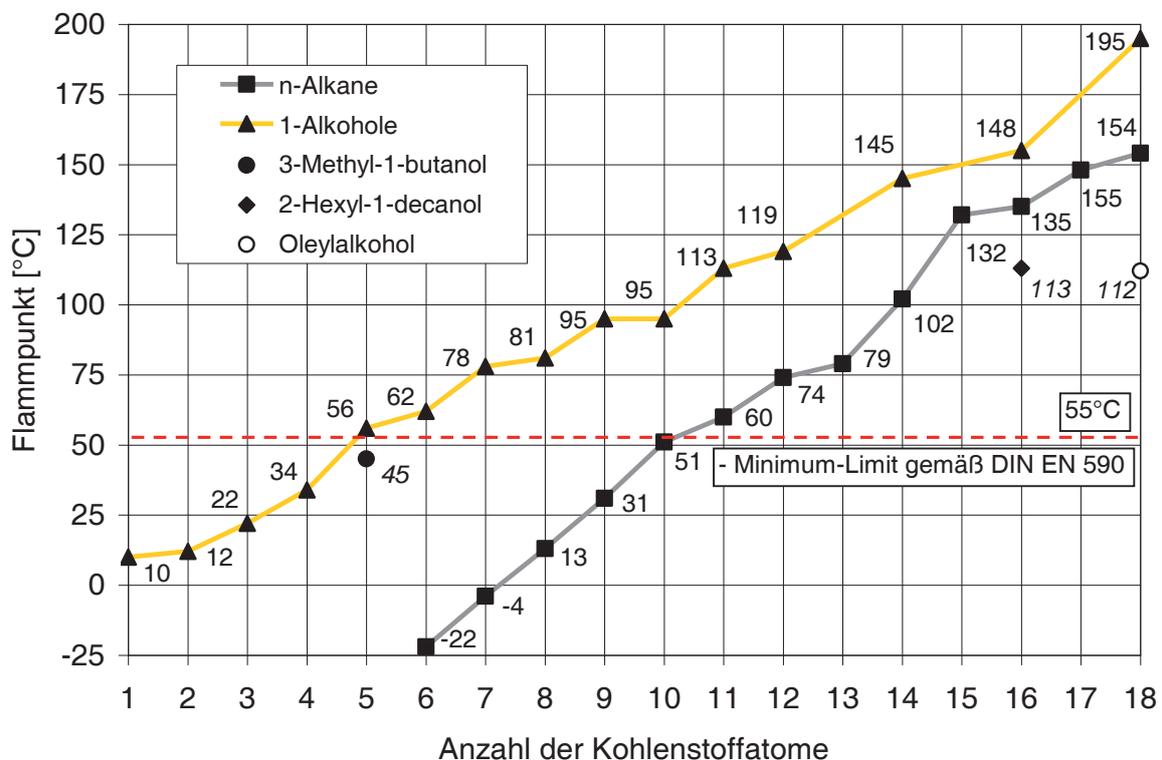


Abbildung 4.2-9: Flammpunkt-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol, 2-Hexyl-1-decanol und Oleylalkohol

Der nach DIN EN 590 klar definierte Grenzwert für den Flammpunkt von 55 °C wird für n-Decan mit einem Flammpunkt von 51 °C knapp unterschritten. n-Alkane mit noch kleineren

Kohlenstoffzahlen scheinen als Kraftstoffkomponente folglich ungeeignet. Die Flammpunkte für 1-Alkohole liegen allgemein höher. Bereits das 1-Hexanol überschreitet den Grenzwert mit einem Flammpunkt von 62 °C deutlich. Bei den C<sub>5</sub>-Alkoholen gibt die Verzweigung des Isoamylalkohols im Vergleich zum n-Pentanol für die Unterschreitung des Grenzwerts den entscheidenden Ausschlag. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag daher auf der Bestimmung der Untergrenze der Kettenlänge zur Gewährleistung eines Flammpunkts oberhalb des Grenzwerts gemäß DIN EN 590 und der Untersuchung des Einflusses der Polarität der Kraftstoffmatrix.

### Zündtemperatur-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Die Zündtemperaturen der n-Alkane liegen für kurze Kettenlängen deutlich tiefer als die der Alkohole, für größere Kettenlängen nähern sich die Verläufe an (Abbildung 4.2-10).

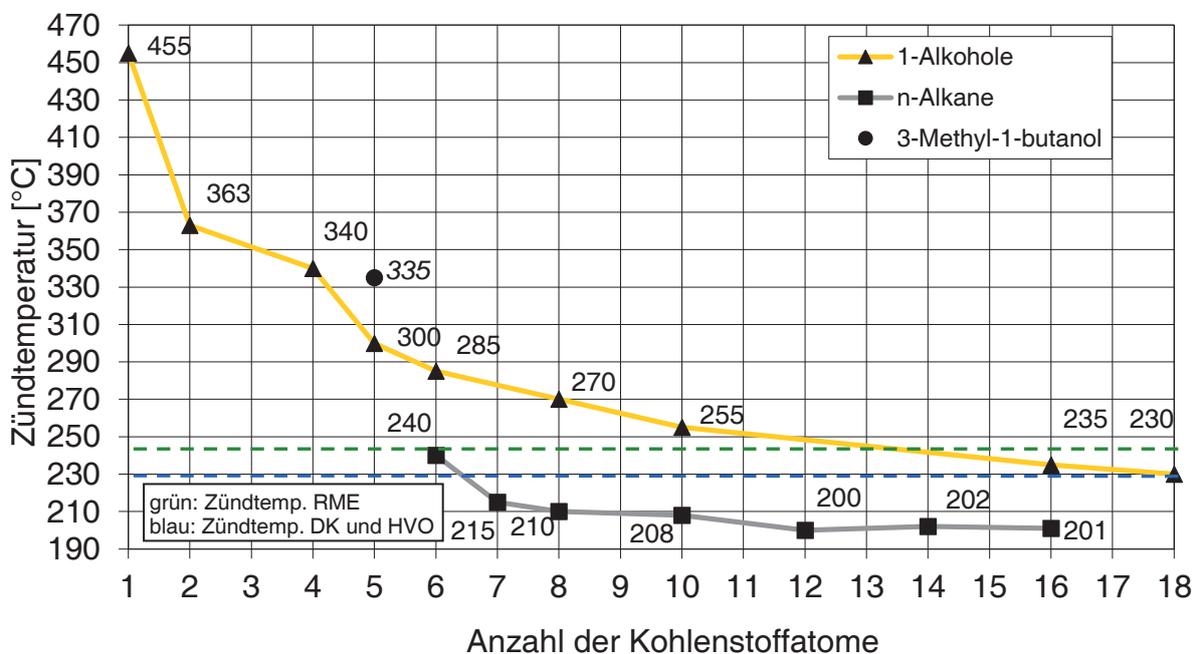


Abbildung 4.2-10: Zündtemperatur-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol

Ein Grund für dieses Verhalten ist die geringere Reaktivität der Alkohole aufgrund ihres Sauerstoffanteils, der wiederum eine Erhöhung der mittleren Oxidationszahl der Kohlenstoffatome und damit eine Absenkung des Energiegehalts zur Folge hat. Die höheren Werte für RME resultieren aus vergleichbaren Gründen. Bei Dieselmotoren zeigt sich hauptsächlich der Aromatenanteil für eine Erhöhung der Zündtemperatur verantwortlich. Bei den angestrebten Beimischungsanteilen ist ein negativer Einfluss auf die Zündtemperatur für die in Frage kommenden Alkohole auszuschließen. Dennoch wurden entsprechende Reinkraftstoffe und Multikomponentenblends zur Abklärung der Einflussnahme auf den Parameter weitergehend untersucht.

## Cetanzahl-Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Die Cetanzahl beschreibt als eine wichtige Größe der Verbrennung und damit des Emissionsverhaltens nach DIN EN 590 mit einem Minimum-Limit von 51 Einheiten die Zündwilligkeit eines Kraftstoffs. Umgekehrt proportional zur Zündtemperatur resultieren durch einen hohen Verzweigungsanteil und durch eine Abnahme der Reaktivität im Kraftstoff niedrigere Werte. Dementsprechend resultieren für die Alkohole deutlich geringere Cetanzahlen als für die n-Alkane (Abbildung 4.2-11).

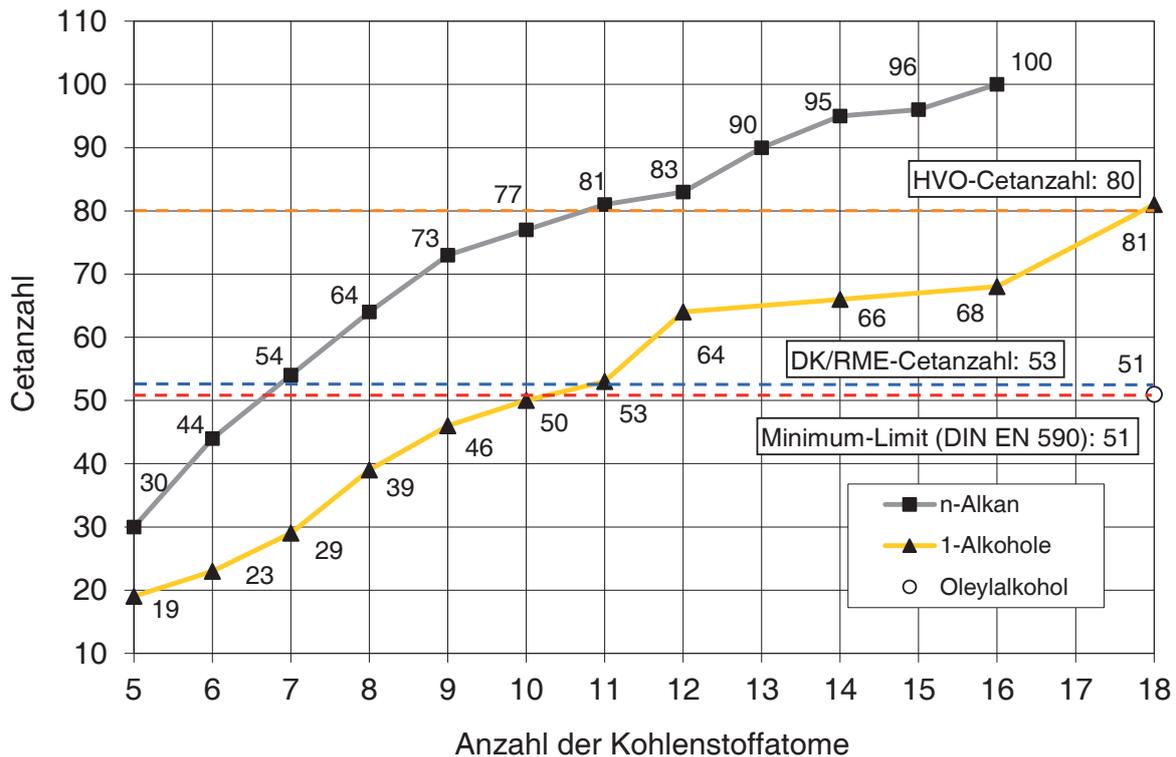


Abbildung 4.2-11: Cetanzahl-Betrachtung der n-Alkane und 1-Alkohole unter Einbeziehung von Oleylalkohol (Murphy et al., 2004)

Erst jenseits von 1-Decanol liegen Werte oberhalb des Grenzwertes vor. Da auch die anderen Komponenten eines möglichen ternären Gemisches mit Alkoholanteil, Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester Cetanzahlen knapp oberhalb des Limits aufweisen, dürfen die Anteile der kleineren Alkohole nicht zu groß ausfallen. Bei Anteilen von 3 bis 5 Vol.-% ist aber die Einhaltung des Kriteriums nicht gefährdet. Eine Beimischung hochsiedender langkettiger Fettalkohole wäre in Hinblick auf eine Cetanzahl-Steigerung besonders interessant. Als wesentliche Kenngröße wurden daher im weiteren Verlauf Cetanzahlen ausgewählter Multikomponentenblends bestimmt und auch in Bezug zum Emissionsverhalten gesetzt.

## Betrachtung der Wasserlöslichkeit ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Da auch der Wassergehalt mit einem Maximum-Limit von 200 mg/kg gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 reglementiert ist, ist auch das Wasseraufnahmeverhalten, insbesondere aufgrund der durch den Alkoholanteil bedingten Polaritätssteigerung, von besonderem Interesse. Damit verbunden ist wiederum die Wasserlöslichkeit, die sich gerade bei den kurzkettigen Alkoholen noch deutlich auswirkt (Abbildung 4.2-12).

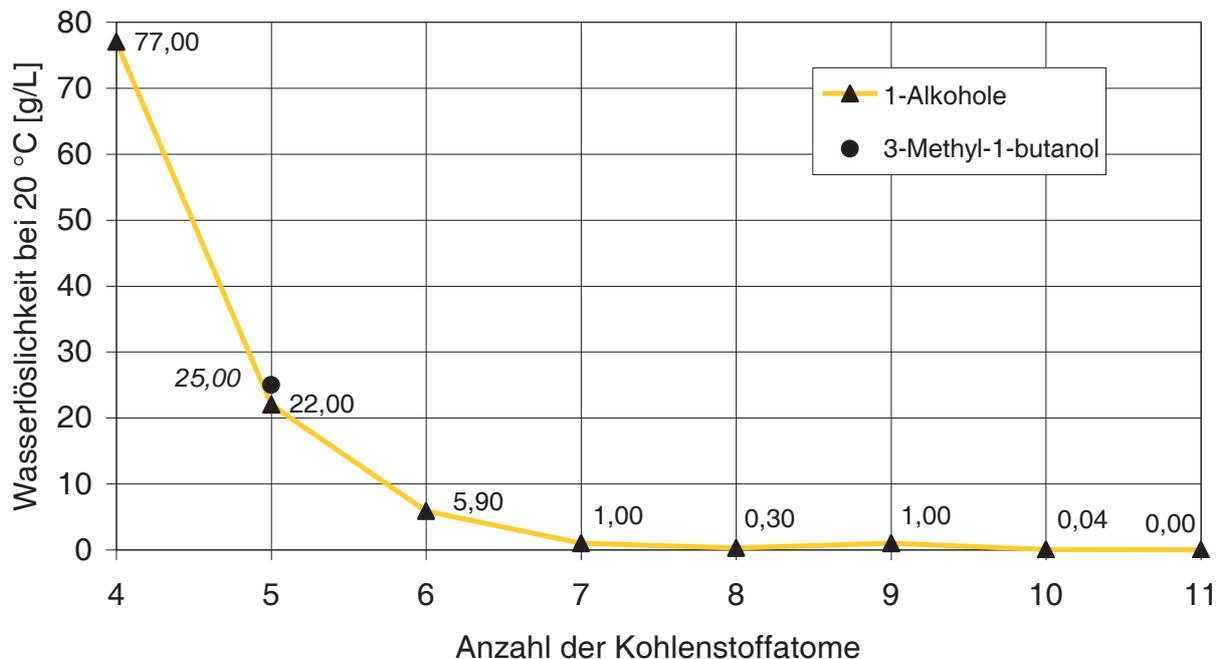


Abbildung 4.2-12: Betrachtung der Wasserlöslichkeit der 1-Alkohole unter Einbeziehung von 3-Methyl-1-butanol

Erst bei 1-Heptanol liegt eine deutlich niedrigere Wasserlöslichkeit vor. Besonders bei den C<sub>5</sub>-Alkoholen muss bei Beimischung mit einem erhöhten Wasseraufnahmeverhalten gerechnet werden. Hier ist auch bereits produktionsbedingt ein hoher Wasseranteil vorhanden, so dass diese Substanzen vor Verwendung bei Bedarf sogar getrocknet werden müssen. Die n-Alkane zeigen aufgrund ihres stark unpolaren Charakters keine nachweisbare Wasserlöslichkeit. Auf eine Aufnahme dieser Gruppe in die Betrachtung wurde daher verzichtet. Aufgrund eines zu erwartenden geringen Beimischungsanteils von Alkoholen ist zwar ein möglicher negativer Einfluss wenig wahrscheinlich, eine genaue Betrachtung des Verhaltens von entsprechenden ternären Gemischen musste jedoch eingehender untersucht und diskutiert werden.

## Zusammenfassung: Phys.-chem. Betrachtung ausgewählter Alkohole und n-Alkane

Bezogen auf die Parameter Dichte, Siedetemperatur, Dampfdruck, Flammpunkt, Wasserlöslichkeit und Cetanzahl muss unter dem Gesichtspunkt der Einhaltung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 von der Verwendung von kurzkettigen Alkoholen zwar bereits an diesem Punkt abgeraten werden, zu Vergleichszwecken und zur Beweisführung bei der Übertragung auf Multikomponentenblends wurden aber die C<sub>5</sub>-Alkohole Isoamylalkohol und Amylalkohol in die

weitergehenden Untersuchungen einbezogen. 1-Hexanol und 1-Heptanol sind dabei als grenzwertig anzusehen und mussten daher ebenfalls in entsprechenden Blends gesondert untersucht werden. Sie sollten bei sichergestellter Eignung daher eher im Winterdiesel zum Einsatz kommen. Durch eine veränderte Grundpolarität können jedoch auch kurzkettige niedrigsiedende Alkohole in Blends verwendet werden. Allerdings erfordert dies eine deutlich veränderte Zusammensetzung des Kraftstoffs. Eine derartige Variation des Basisblends war nicht Schwerpunkt der Untersuchungen, da eine Realisierung momentan unwahrscheinlich ist.

Bezogen auf den Schmelzpunkt sind die hochsiedenden langkettigen Fettalkohole besonders problematisch. 1-Nonanol ist dabei als Reinkomponente bereits als grenzwertig anzusehen und sollte hauptsächlich im Sommerdiesel zum Einsatz kommen. Mit zunehmender Kettenlänge erscheint die Einhaltung des CFPP-Werts bereits deutlich gefährdet. Ab 1-Dodecanol liegen die unverzweigten Fettalkohole bei Raumtemperatur als Feststoff vor. Verzweigungen und Doppelbindungsanteile im Molekül können, wie am Beispiel des 2-Hexyl-1-decanols und dem Oleylalkohol gezeigt, im Gegensatz zu den langkettigen ungesättigten Verbindungen bezüglich dieser Problematik verbesserte physikalische Eigenschaften bedingen. Für eine endgültige Festlegung der Einsatzfähigkeit waren daher zusätzliche Tests zum Blendverhalten notwendig.

Die hohen Anschaffungskosten von 2-Hexyl-1-decanol im Bereich von über 900 € pro Liter schließen einen Einsatz als Kraftstoffkomponente aktuell aus. Die Substanz wurde lediglich zu Vergleichszwecken hinsichtlich in der Vergangenheit erfolgter Untersuchungen des Thünen-Instituts für Agrartechnologie (Munack et al., 2012) in die Betrachtung aufgenommen. Für die anderen Alkohole existieren entweder realistische regenerative Wege der Gewinnung oder die Komponente ist auch als synthetisches Produkt als Dieselmotorkraftstoffkomponente markttauglich.

Als typische Bestandteile des Dieselmotorkraftstoffs sind die gewählten n-Alkane als Kraftstoffkomponente bis auf die Betrachtung der Dichte unproblematisch. Ausgewählte n-Alkane wurden innerhalb ternärer Blends mit Rapsölmethylester in den folgenden Messreihen verwendet, um Effekte von Kettenlänge und Verzweigung hinsichtlich diverser Kraftstoff- und Emissionsparameter zu verdeutlichen und um mögliche Kenntnisse zu einer optimierten Produktpalette von XtL-Kraftstoffen zu gewinnen.

Gemäß der durchgeführten physikalisch-chemischen Betrachtung bezüglich einer Eignung für den Einsatz in Dieselmotorkraftstoffblends zeigt 1-Octanol von den Fettalkoholen die besten Eigenschaften. Diese Substanz kann bei Bedarf auch jahreszeitbedingt durch andere Fettalkohole ergänzt werden. Zur Bestätigung der Eignung in Multikomponentenblends und zur Absicherung bzw. zum Ausschluss weiterer Fusel- und Fettalkohole wurden im weiteren Verlauf entsprechende Messreihen hinsichtlich wesentlicher Kraftstoffparameter durchgeführt. Des Weiteren wurde mit einer Auswahl von Alkanen entsprechend der Einfluss von Kettenlänge und Verzweigung untersucht.

#### 4.2.7 Citratester: Triethylcitrat und Tributylcitrat

Citratester sind eine Gruppe von potenziellen Kraftstoffen, die wie beim Fischer-Tropsch-Prozess auch über Biomasseabfälle zugänglich sind (ecobasis, 2012). Die zugrunde liegenden Prozesse sind jedoch gänzlich verschieden. Die Citratester entstehen durch eine Kombination aus Holzverzuckerung, Fermentation und Veresterung (Pretterebner, 2011) (Abbildung 4.2-13).

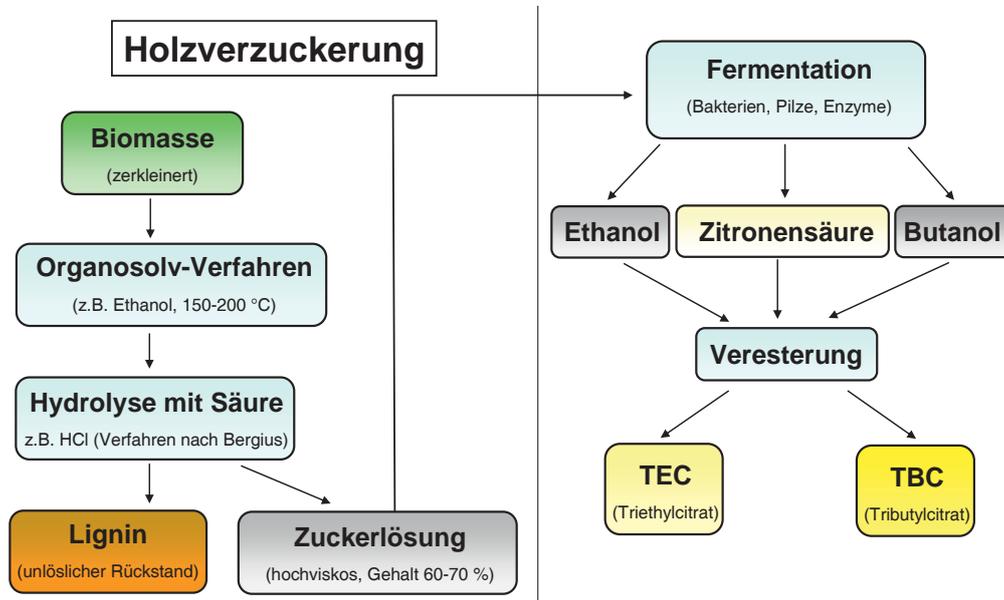


Abbildung 4.2-13: Modell zur Citratester-Synthese unter Beteiligung von Holzverzuckerung, Fermentation und Veresterung

Bei der Holzverzuckerung (Herder-Lexikon der Biologie, 2003) wird im ersten Schritt zerkleinerte Biomasse z.B. Bagasse (Zuckerrübenabfälle) oder Stroh im sogenannten Organosolv-Verfahren bei erhöhter Temperatur mit Ethanol versetzt. Nach dem Verfahren von Bergius bzw. anderen Varianten wird anschließend mit Salzsäure hydrolysiert. Auf diese Weise resultiert eine hochviskose Zuckerlösung mit einem Gehalt von 60 bis 70%. Bei diesem Prozess wird neben der Hemicellulose hauptsächlich die Cellulose angegriffen. Das Lignin ist als einziger Bestandteil der Lignocellulose nicht zugänglich und verbleibt als unlöslicher Rückstand.

Über Fermentation wird der Zucker über spezielle Bakterien oder Enzyme in Produkte wie Ethanol, Butanol und Zitronensäure überführt. Das Verfahren wird beispielsweise im Bereich der Ottokraftstoffe zur Produktion von Cellulose-Ethanol eingesetzt. Für eine Verwendung dieser Komponenten im Bereich des Dieselkraftstoffs ist mit der Veresterung der Zitronensäure mit Ethanol oder Butanol ein weiterer Schritt notwendig. Es resultieren die Citratester Triethylcitrat (TEC) und Tributylcitrat (TBC) (Abbildung 4.2-14).

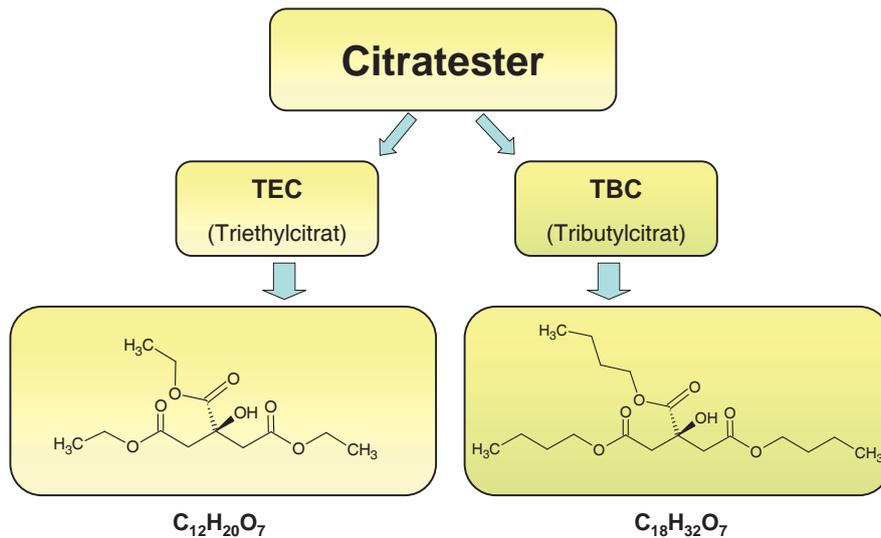


Abbildung 4.2-14: Citratester TEC und TBC mit Strukturformeln

Wichtige ausgewählte physikalische Größen sind gemäß DIN EN 590 Dichte, kinematische Viskosität und Flammpunkt (Tabelle 4.2-5) sowie die Siede- und Schmelztemperatur.

Tabelle 4.2-5: Daten zu TEC und TBC gemäß Analysen und den Sicherheitsdatenblättern von MERCK (2013), (Jenkins et al., 2013) mit Grenzwerten gemäß DIN EN 590

	<b>Dichte</b> (15 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>Kin. Viskosität</b> (40 °C) [mm <sup>2</sup> /s]	<b>Flammpunkt</b> [°C]
<b>TEC</b>	1,137	14,1	150
<b>TBC</b>	1,045	13,9	184
<b>HVO</b>	0,780	3,0	94
<b>DK</b>	0,834	3,1	92
<b>RME</b>	0,883	4,4	170
<b>Limit</b> (max.)	0,845	4,5	nicht definiert
<b>Limit</b> (min.)	0,820	2,0	über 55

Bezüglich des Flammpunkts sind die Citratester mit einem Wert von über 150 °C bei einem Minimum-Limit von über 55 °C unproblematisch. Es zeigt sich jedoch bei der Dichte und kinematischen Viskosität ein deutliches Überschreiten des jeweiligen Grenzwerts. Gemäß Dieselmotorenstoffnorm wären dann nur geringe Beimischungsanteile der beiden Komponenten möglich (ca. 5 Vol.-%). Allerdings bietet z.B. TBC auch schon bei geringen Anteilen die Möglichkeit, eine z.B. durch HVO bedingte zu niedrige Dichte zu kompensieren und dessen Beimischungsgrenze von ca. 26 Vol.-% bei einem maximalen Anteil an Rapsölmethylester von 7 Vol.-% deutlich nach oben zu verschieben (ca. 1 Vol.-% TBC / 4 Vol.-% HVO) (Abbildung 4.2-15). Mit RME, dessen Beimischungsgrenze lediglich bezogen auf die Dichte gemäß DIN EN 590 bei ca. 22 Vol.-% liegen würde, ließe sich der HVO-Anteil im Blend ebenfalls erhöhen. Die Effizienz wäre aber deutlich geringer als beim TBC (ca. 1 Vol.-% RME / 1 Vol.-% HVO).

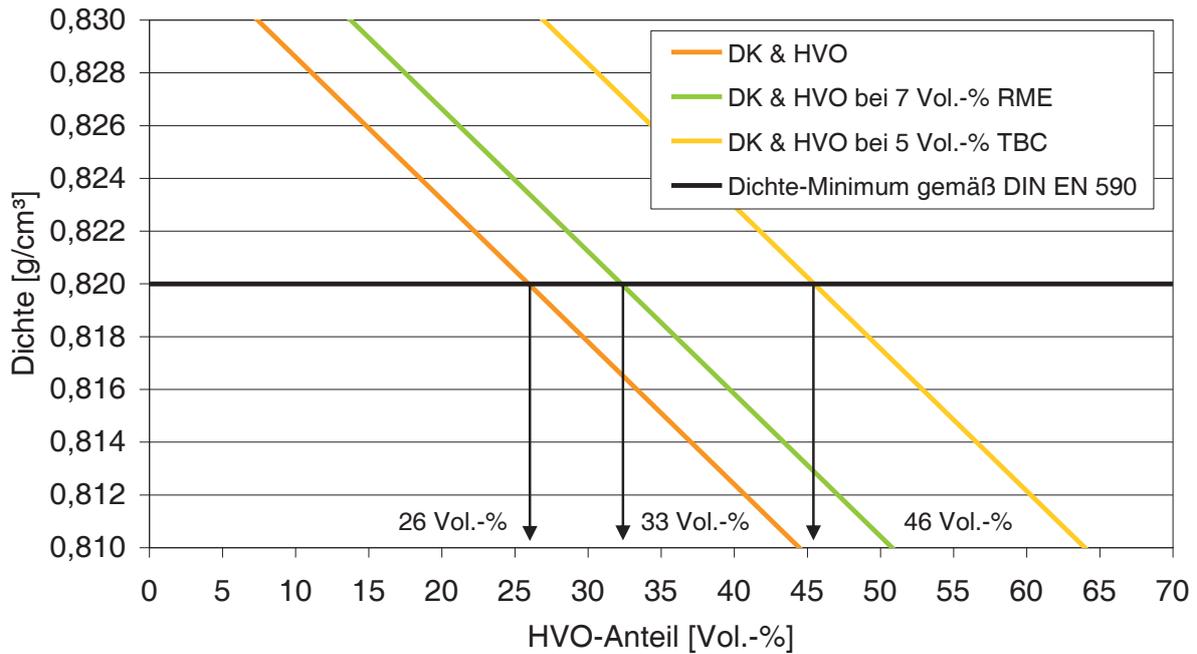


Abbildung 4.2-15: Maximale Anteile an HVO bedingt durch die Komponenten RME und TBC als Beispiel für Citratester bei Erfüllung des unteren Grenzwerts für die Dichte gemäß DIN EN 590

Des Weiteren fügt sich TBC mit einer Siedetemperatur von ca. 390 °C (durch SimDist-Methodik bestimmt) deutlich oberhalb des Siedeverlaufs von RME ein. Auch bezogen auf dieses DIN EN 590-Kriterium ist die maximale Beimischung des TBCs damit auf 5 Vol.-% begrenzt. Im Gegensatz dazu würde sich TEC mit einer Siedetemperatur von 294 °C (GESTIS, 2008) gut in das Siedespektrum des Dieselkraftstoffs integrieren lassen. Mit Schmelztemperaturen von -55 °C für TEC und -20 °C für TBC würden beide Komponenten hinsichtlich der zu erwartenden geringen Beimischungsanteile als unkritisch für die Kältestabilität von Blends bei bestätigter Mischbarkeit gewertet. Unter diesen Bedingungen wurde ebenfalls eine mögliche Überschreitung des Grenzwerts der kinematischen Viskosität von entsprechenden Blends ausgeschlossen.

Die Citratester TEC und TBC wurden für erste Tests zur Mischbarkeit mit typischen Dieselkraftstoffen ausgewählt, da sie aufgrund ihrer hohen Dichte als regenerative Kraftstoffkomponenten bei bestätigter Einsatzfähigkeit ideal geeignet wären, um eine zu geringe Dichte, wie sie durch größere Anteile von HVO und XtL in einem Multikomponentenblend auftreten würde, zu kompensieren. Ferner ergibt sich bei den Citratestern durch die drei Carboxygruppen und die Hydroxygruppe eine Polaritätssteigerung im Kraftstoff, was wiederum, wie bei den beschriebenen Fusel- und Fettalkoholen, einen Beitrag als Lösungsvermittler für alterungsbedingte Ausfallprodukte des Biodiesels bewirken kann. Damit würde auch eine Steigerung des Sauerstoffanteils resultieren, der sich positiv auf die Emissionen auswirken würde.

### Zusammenfassung

Aufgrund großer Unterschiede bei der Dichte und im Siedeverhalten des TBC gegenüber dem Dieselkraftstoff ist gemäß DIN EN 590 die maximale Beimischung auf einen Anteil von 5 Vol.-%

% begrenzt. Aber gerade durch die hohe Dichte könnten TBC und TEC selbst bei geringer Beimischung die niedrige Dichte von Kraftstoffen mit Alkanen als Hauptkomponente wie HVO und XtL effizient ausgleichen und damit deren Beimischungsgrenze deutlich steigern. Die Kriterien Flammpunkt und kinematische Viskosität werden hingegen auch aufgrund eines geringen Beimischungsanteils als unkritisch gesehen. TBC und TEC wurden daher als regenerative Kraftstoffe, die nicht auf den Rohstoff Pflanzenöl angewiesen sind, mit einem zusätzlichen möglichen Potenzial als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels ausgewählt. Aufgrund der durch den Sauerstoffanteil bedingten hohen Polarität, ein Effekt der sich gerade beim Ethylester noch stärker auswirkt, wurden zuerst beide Komponenten hinsichtlich einer ausreichenden Löslichkeit in Dieselkraftstoffen getestet.

### 4.3 Kraftstoffalterung (spezielle Kraftstoffanalytik)

Mit dem Begriff der Kraftstoffalterung wird ein komplexes Geflecht von Mechanismen zusammengefasst, das die unerwünschte Veränderung von Kraftstoffen bzw. Kraftstoffkomponenten in Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Einflussgrößen beschreibt. Neben der Erforschung und Beschreibung dieser Prozesse bei konservativen und neuartigen Kraftstoffformulierungen liegt der Schwerpunkt auch auf der Suche von Vermeidungsstrategien, die in der Zusammensetzung der Kraftstoffkomponenten begründet sind und damit über den Einsatz von zeitlich begrenzt wirkenden Additiven hinausgehen.

Tabelle 4.3-1: Analytische Verfahren zum Alterungsverhalten und zur Lösungsvermittlereffizienz

<b>Prüfparameter</b>
Oxidationsstabilität (Rancimat-Test) (siehe Kapitel 4.3.2)
Alterung im Einspritzprüfstand (siehe Kapitel 4.3.3) bei 105 °C, 20 h Prüfzeit, 850 bar Einspritzdruck; Parameter: Säurezahl, Oxidationsstabilität, kinematische Viskosität
Alterung im Batch-Reaktor (siehe Kapitel 4.3.4) je nach Messreihe bei 90-110 °C, bis zu 74 h Prüfzeit, unter Rückflusskühlung bei 19 °C im Luftstrom (0,3-0,4 L/min); Parameter (Spektrometrie): Extinktion bei 200-700 nm (siehe Kapitel 4.3.5)
Präzipitat-Test mit künstlich gealtertem RME (optisch): Sichtbarkeit des Markierungsstrichs am Reaktionsgefäß (siehe Kapitel 4.3.6)
Präzipitat-Test mit künstlich gealtertem RME (spektrometrisch): Extinktion bei 850 nm (siehe Kapitel 4.3.6)
Präzipitat-Test mit künstlich gealtertem RME (gravimetrisch): Bodensatzmasse nach zwei Wochen Lagerung (siehe Kapitel 4.3.7)
Lagerstabilität-Lichtbox (UV-Einfluss), 24 h Prüfzeit (siehe Kapitel 4.3.8)

Zur Aufklärung der Abläufe und der Wirksamkeit neuer Kraftstoffkomponenten wurden daher nicht nur eine Reihe von bekannten Methoden eingesetzt, sondern auch neuartige Verfahren erprobt (Tabelle 4.3-1).

Die Entwicklung des Einspritzprüfstands (siehe Kapitel 4.3.3) erfolgte in gemeinsamer Beratung durch die ASG. Die Alterungen mit dem Einspritzprüfstand in Kombination mit der Bestimmung der zugehörigen Alterungsparameter (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.6.5) und die Analytik im Bereich Lagerstabilität Lichtbox (siehe Kapitel 5.3.4 und 5.6.5) wurden als Auftragsanalysen von der ASG ausgeführt.

### **4.3.1 Alterung ungesättigter Fettsäuremethylester (Literaturstudie)**

Mit dem Aufkommen des Bedarfs an regenerativen Dieseleratzkraftstoffen wurden insbesondere Pflanzenöle und die durch Veresterung mit Methanol erzeugten Fettsäuremethylester als Reinkraftstoff bzw. als Kraftstoffkomponente für die motorische Verbrennung gewählt. Während fossiler Dieselmotorkraftstoff im Wesentlichen aus langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten besteht und damit wenig empfindlich für Reaktionen der Komponenten untereinander und mit Substanzen aus der Umgebungsluft ist, bieten Fettsäuremethylester abhängig von dem zugrundeliegenden Pflanzenöl Doppelbindungsanteile, die über die Iodzahl (Knothe, 2007) vereinfacht quantifiziert und leicht von Sauerstoff angegriffen werden können.

Dieser spezielle Typ der Oxidation wird Autoxidation genannt. Entsprechende Untersuchungen zu Prozessen des Fettverderbs sind seit Mitte des letzten Jahrhunderts mit hohem Aufwand betrieben worden. Sie stehen damit seit langer Zeit im Fokus der Lipidchemie und können daher im Wesentlichen auch auf die entsprechenden Kraftstoffkomponenten als Untergruppe der Lipide übertragen werden. So können wesentliche Mechanismen des olefinischen Fettverderbs mittlerweile als gesichert gelten (Mörsel, 1990a; Mörsel, 1990b). Neuere Untersuchungen hatten bisher im Wesentlichen lediglich den analytischen Nachweis spezieller Abbauprodukte zum Thema. Im Bereich der Kraftstoffforschung kann jedoch nicht von einer kompletten Aufklärung gesprochen werden, da hier auch weitere Substanzgruppen vorkommen und in den Mechanismus eingreifen können. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden innerhalb dieser Literaturstudie die bekannten Mechanismen im Folgenden zusammengefasst und weiterführend mögliche Mechanismen zur Oligomerbildung diskutiert.

Bei Verwendung pflanzlicher Öle sind bei der Linolensäure maximal drei über Methylengruppen in Beziehung stehende isolierte Doppelbindungen zugänglich (1) (siehe Abbildung 4.3-1). Bei tierischen Ölen, wie z.B. Fischöl, ist diese Anzahl noch erhöht. Damit ergeben sich allylische und besonders reaktive bis-allylische Positionen von Methylenprotonen, deren Dissoziation (Tabelle 4.3-2) ein wesentlicher Ausgangspunkt für den folgenden Radikalkettenmechanismus ist.

Der Anstieg der Reaktivität der Fettsäuren mit steigendem Doppelbindungsanteil gegenüber diesem Vorgang begründet sich in der stark abnehmenden Dissoziationsenergie für die Methylengruppe, der kürzeren Induktionsperiode (siehe Kapitel 4.3.2) sowie im Anstieg der relativen Oxidationsgeschwindigkeit.

Tabelle 4.3-2: Kennwerte zur Reaktivität von ausgewählten Fettsäuren mit steigendem Doppelbindungsanteil

Fettsäure	Dissoziationsenergie von C-H [kJ/mol]	Induktionsperiode [h] 25 °C	relative Oxidationsgeschw.
Stearinsäure (18:0)	414	-	1
Ölsäure (18:1)	334	82	100
Linolsäure (18:2)	289	19	1200
Linolensäure (18:3)	167	1,34	2500

Dabei werden insbesondere  $\alpha$ -Methylengruppen angegriffen und erste Startradikale der Fettsäure unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals gebildet (Farmer et al., 1942). Aufgrund der Allylstellung bzw. der bis-allylischen Position ist das gebildete Radikal mesomeriestabilisiert (2) und kann ausreichend lange existieren, um Sauerstoff aus der Umgebung aufzunehmen (4). Dabei entstehen entsprechende Peroxidradikale (Tallmann et al., 2004), die wiederum unter Aufnahme von Wasserstoffradikalen, die auch aus bisher nicht reagierten Fettsäuren stammen können, ihrerseits zu Hydroperoxiden reagieren (5,6). Hierbei handelt es sich um das eigentliche primäre Produkt der Autoxidation.

Durch die Mesomeriestabilisierung des Radikals (2) ereignet sich auch die Umlagerung der Doppelbindung, so dass die energetisch günstigere konjugierte Stellung resultiert, was charakteristisch im UV/Vis-Spektrum nachgewiesen werden kann. Des Weiteren ermöglicht der radikalische Zustand auch den Übergang von cis/trans-Isomeren (Hires et al., 1967). Ereignet sich die Sauerstoffaufnahme nicht, so kann mit Aufnahme eines Wasserstoffradikals auch lediglich eine Veränderung im Fettsäurespektrum erfolgen (3) (Abbildung 4.3-1).

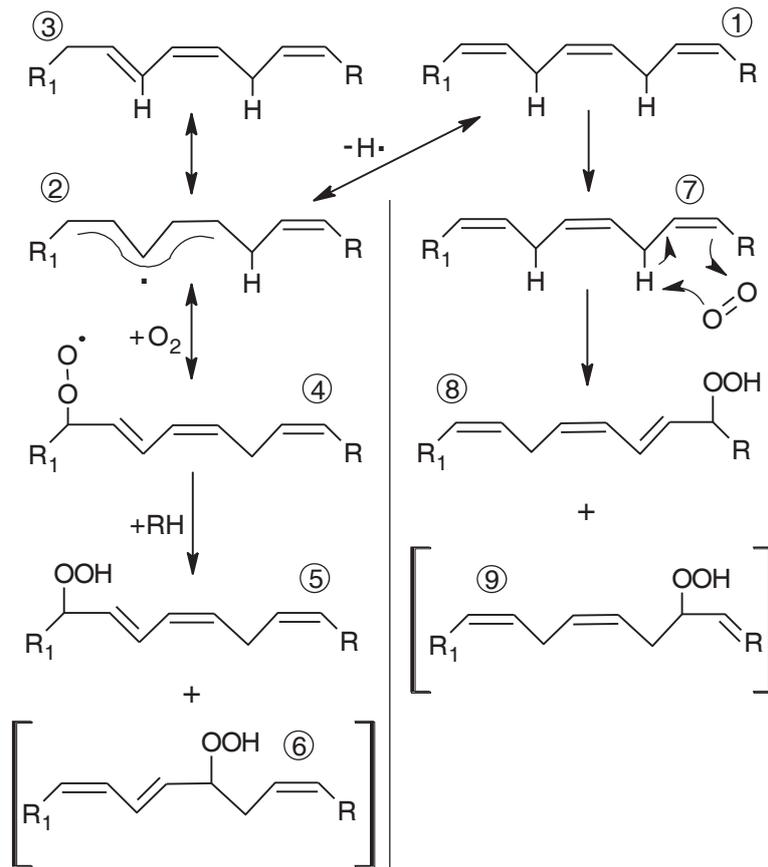


Abbildung 4.3-1: Mechanismen im Bereich der Bildung von Hydroperoxiden bei der autoxidativen Alterung am Beispiel von Linolensäure

Dennoch geben die Reaktivitäten keine ausreichende Begründung für eine rein thermische Aktivierung des Radikalkettenmechanismus. Als weitere Theorie für die Aktivierung der  $\alpha$ -Methylenprotonen wurde auch eine Folge von aktivierten Quantenübergangszuständen, die mit der relativen Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen begründet wurde, angeführt, wodurch nach dem Prinzip von Heitler und London (Valenzstruktur-Theorie) eine stufenweise Absenkung der Protonenbindungsenergie ermöglicht wird (Khan, 1973). Des Weiteren werden auch Verunreinigungen der Luft für die Startreaktion verantwortlich gemacht. Hierbei sind Substanzen wie Ozon, Stickoxide und Schwefeldioxid in der Lage, das olefinische Substrat über Addition bzw. radikalische Mechanismen direkt anzugreifen (Grosch, 1975; Grosch, 1984). Auch Schwermetallionen haben das Potenzial, über eine Oxidation die Methylengruppe zu aktivieren, wobei neben Protonen Fettsäureradikale entstehen und die metallische Komponente reduziert wird.

Die wichtigsten alternativen Varianten zur thermischen Aktivierung sind jedoch die Photooxidation und die enzymatische Oxidation. Die Photooxidation ist dabei der bedeutsamere Weg für eine Startreaktion. Dabei muss zwischen einer Aktivierung mit und ohne Sensibilisator unterschieden werden. Nur kurzweiliges Licht im UV-Bereich ist energetisch ausreichend, um eine direkte Dissoziation zu bewirken. Bei Anwesenheit von Sensibilisatoren werden jedoch die Eigenschaften des Gesamtsystems durch deren Adsorptionsverhalten bestimmt (Foote, 1968; Spikes, 1967). Auch dieser Weg der Photooxidation unterscheidet noch zwei Varianten.

Beim Photooxidations-Typ 1 wird der Sensibilisator durch Licht aktiviert. Der aktivierte Sensibilisator, der sich häufig im Triplettzustand befindet, bewirkt die Dissoziation des Wasserstoffatoms und fällt bei diesem Vorgang in den Ausgangszustand zurück. Dabei können auch Radikationen entstehen (Kasche und Lindqvist, 1964). Als Typ-1-Sensibilisator wirkt beispielsweise das Riboflavin.

Mit dem Photooxidations-Typ-2 wird ein gänzlich anderer Weg beschritten. Hierbei wandelt der durch Licht aktivierte Sensibilisator im Triplettzustand ein Sauerstoffmolekül, das sich im gleichen Zustand befindet, in Singulett-Sauerstoff um. Dabei handelt es sich um eine hochreaktive Form des Sauerstoffs. Singulett-Sauerstoff ist dann in der Lage, ohne den Zwischenschritt einer Fettsäureradikalbildung direkt mit der Fettsäure zu Hydroperoxiden zu reagieren. Dabei basiert die hohe Reaktivität des Singulett-Sauerstoffs auf seiner Fähigkeit mit der ungesättigten Fettsäure eine En-Reaktion einzugehen (Khan, 1959). Dieser Typ von Cycloaddition verläuft über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (7) und hat die direkte Bildung von Hydroperoxiden zur Folge (8,9). Alternativ wird dazu auch ein biradikalischer Mechanismus beschrieben (Rawls und van Santen, 1970), bei dem ein Addukt bestehend aus Sensibilisator und molekularem Sauerstoff Reaktionspartner ist. Typ-2-Sensibilisatoren sind z.B. die Chlorophylle (Gunstone, 1984).

Auch die enzymatische Aktivierung führt wie die Photooxidation zu einer direkten Bildung von Hydroperoxiden mit molekularem Sauerstoff. Verantwortlich für diesen Oxidationstyp sind Lipoxygenasen, z.B. Soja-Lipoxygenase, die Bestandteil aller lebenden Zellen sind. Auch diese Oxidationsart verläuft über zwei unterschiedliche Varianten. Da der Typ I allerdings nur mit freien Fettsäuren emulgiert in wässriger Phase stattfindet, kann nur der Typ II als relevant erachtet werden, da er auch wenig spezifisch mit Fettsäureestern reagiert. Aufgrund der fehlenden Spezifität im wässrigen Medium wird jedoch nicht von einer wesentlichen Bedeutsamkeit ausgegangen.

Bei Betrachtung der zwei wesentlichen Hauptwege zur Bildung von Hydroperoxiden führt die thermische Aktivierung zu einer thermodynamisch kontrollierten Verteilung der Produkte (radikalisch). Die Produkte der Photooxidation und enzymatischen Oxidation (nicht radikalisch) sind hingegen produktspezifisch und können zur Unterscheidung der Reaktionswege herangezogen werden.

Mit Bildung der metastabilen Hydroperoxide ist der erste Teil des Radikalkettenmechanismus abgeschlossen. Abhängig vom Doppelbindungsanteil der Fettsäure können folglich mehrere Hydroperoxidgruppen im Molekül vorliegen. Unter Einbeziehung von Stellungsisomeren resultiert eine große Anzahl von Spezies, die für das Fortschreiten der Radikalkette einbezogen werden müssen.

Die hohe Komplexität möglicher Folgereaktion ergibt sich durch das Auftreten neuer radikalischer Sauerstoffspezies. Im Bereich intramolekularer Reaktionen (Abbildung 4.3-2) kann durch

Abgabe eines Wasserstoffatoms das Hydroperoxid (10) zu einem Peroxidradikal (14) reagieren. Spaltet diese hoch reaktive Spezies molekularen Sauerstoff ab, resultiert wieder das Ausgangsfettsäureradikal. Die Tatsache, dass über zwei Reaktionen Fettsäureradikale entstehen können, spricht für eine erhöhte Anzahl und eine längere Lebensdauer dieses Radikaltyps. Dadurch resultiert auch eine höhere Wahrscheinlichkeit von Umlagerungen, was das Auftreten von Stellungsisomeren erklärt (Chan et al., 1976; Porter et al., 1980).

Ein alternativer Reaktionsweg des Peroxidradikals (14) ergibt sich durch den Angriff auf eine intramolekulare benachbarte Doppelbindung.

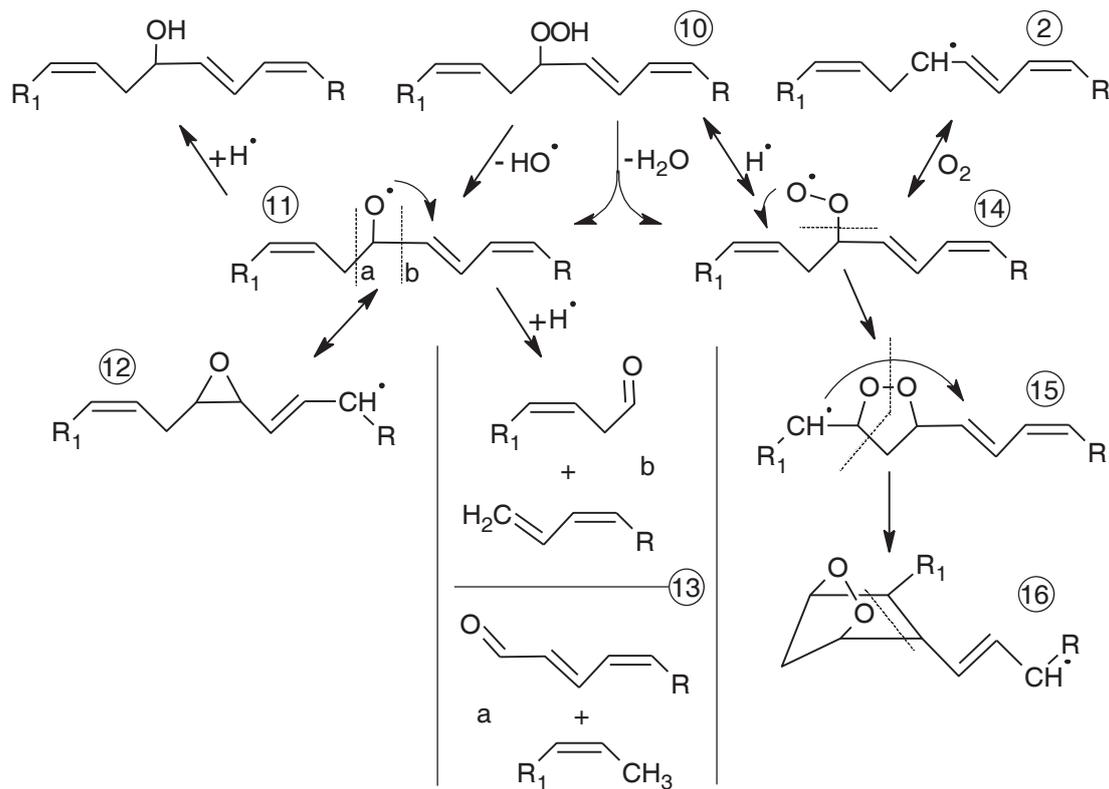


Abbildung 4.3-2: Intramolekulare Reaktionen der Hydroperoxide

Dabei entstehen cyclische peroxidische Ringstrukturen, sogenannte Epidioxide (15) (Terao et al., 1984; Frankel et al., 1981), die ebenfalls abhängig von der zugrundeliegenden Fettsäure auch mehrfach im Molekül auftreten können. Cyclische Peroxide sind besonders instabil. Das Auftreten von Spaltungsreaktionen ist daher sehr wahrscheinlich. Es resultieren Fragmente mit Carbonylgruppen (Frankel et al., 1983; Peers et al., 1984). Addiert kein Wasserstoffatom an das radikalische Epidioxid (15), so kann ein weiterer Angriff der radikalischen Position auf eine weiter entfernte Doppelbindung im Molekül erfolgen. Bei diesem Vorgang entstehen Bicyclopentoperoxide (16) (O'Connor et al., 1983), die schnell einem thermischen Zerfall unterliegen. Hierbei wird unter anderem das gut nachweisbare Malondialdehyd gebildet (Dahle et al., 1962; Pryor et al., 1976; Bascetta, 1978).

Durch Abspaltung eines Hydroxyradikals reagieren Hydroperoxide (10) zu einer weiteren wichtigen radikalischen Spezies, die wesentlich für die Bildung von Zerfallsprodukten ist (Raley et al., 1948). Dieses Alkoxyradikal (11) ist in mehrere Reaktionswege eingebunden und stark in seiner Bildung begünstigt bei photolytischer Aktivierung durch UV-Bestrahlung (Schieberle und Grosch, 1985). Durch Addition eines Wasserstoffatoms reagiert es durch Ausbildung einer Hydroxygruppe zu einem Fettalkohol (Bell et al., 1951). Die Spaltungsreaktion, die auch als  $\beta$ -Scission bekannt ist, ereignet sich an zwei Positionen im Bereich der direkt benachbarten  $\beta$ -Kohlenstoffbindung des Alkoxyradikals (a, b). Welcher Weg beschritten wird, hängt von der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Zerfallsprodukte ab (Huysen, 1970; Kochi, 1973). Generell entstehen auf diese Weise leicht flüchtige Carbonyle, die auch weiter zu Säuren oxidiert werden können (Endalew und Kiros, 2014), und olefinische Kohlenwasserstoffe (13) bzw. eine Kombination aus beiden Varianten, die wesentlich für den typischen Geruch bei Verderbprozessen von Pflanzenölen verantwortlich gemacht werden können.

Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, dass Alkoxyradikale (11) mit benachbarten Doppelbindungen intramolekular zu Epoxiden (12) reagieren können. Eine Spezies, die aufgrund ihrer relativen Stabilität analytisch gut nachweisbar ist. Trotzdem handelt es sich auch hier lediglich um ein metastabiles Produkt, das auch im Verlauf der Alterung mit den diversen reaktiven Spezies weiterreagieren kann.

Da sowohl Alkoxy- als auch Peroxidradikale zusätzlich über eine Hydrolyse von zwei Hydroperoxidmolekülen entstehen können, kann von einer ausreichenden Anzahl dieser reaktiven radikalischen Spezies ausgegangen werden, was die Relevanz der dargelegten Mechanismen für den Radikalkettenmechanismus erhöht und eine Erklärung für eine mögliche Zunahme des Wassergehalts liefert.

Die diversen dargelegten intramolekularen Reaktionsvarianten haben unter Einbeziehung von Isomerie bereits eine hohe Komplexität erreicht. Diese wird durch die Erweiterung auf intermolekulare Reaktionen noch einmal deutlich ausgebaut (Abbildung 4.3-3). Während durch die bisher beschriebenen Reaktionstypen bei gleichzeitiger Beibehaltung bzw. Abnahme des Doppelbindungsanteils die Kettenlänge der Fettsäuremoleküle reduziert wurde, fehlt noch eine Erklärung für das Auftreten von in unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslichen hoch viskosen farbigen Ausfallprodukten, wie sie bei der Alterung von Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern vorkommen. Ursache hierfür sind Oligomerisierungs- bzw. Polymerisationsmechanismen, bei denen die Molmasse des resultierenden Moleküls unter Aufbau eines erweiterten delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems signifikant steigt.

Ein erster wesentlicher Mechanismus verläuft über die Diels-Alder-Cycloaddition (c) (Yaakob et al., 2014).

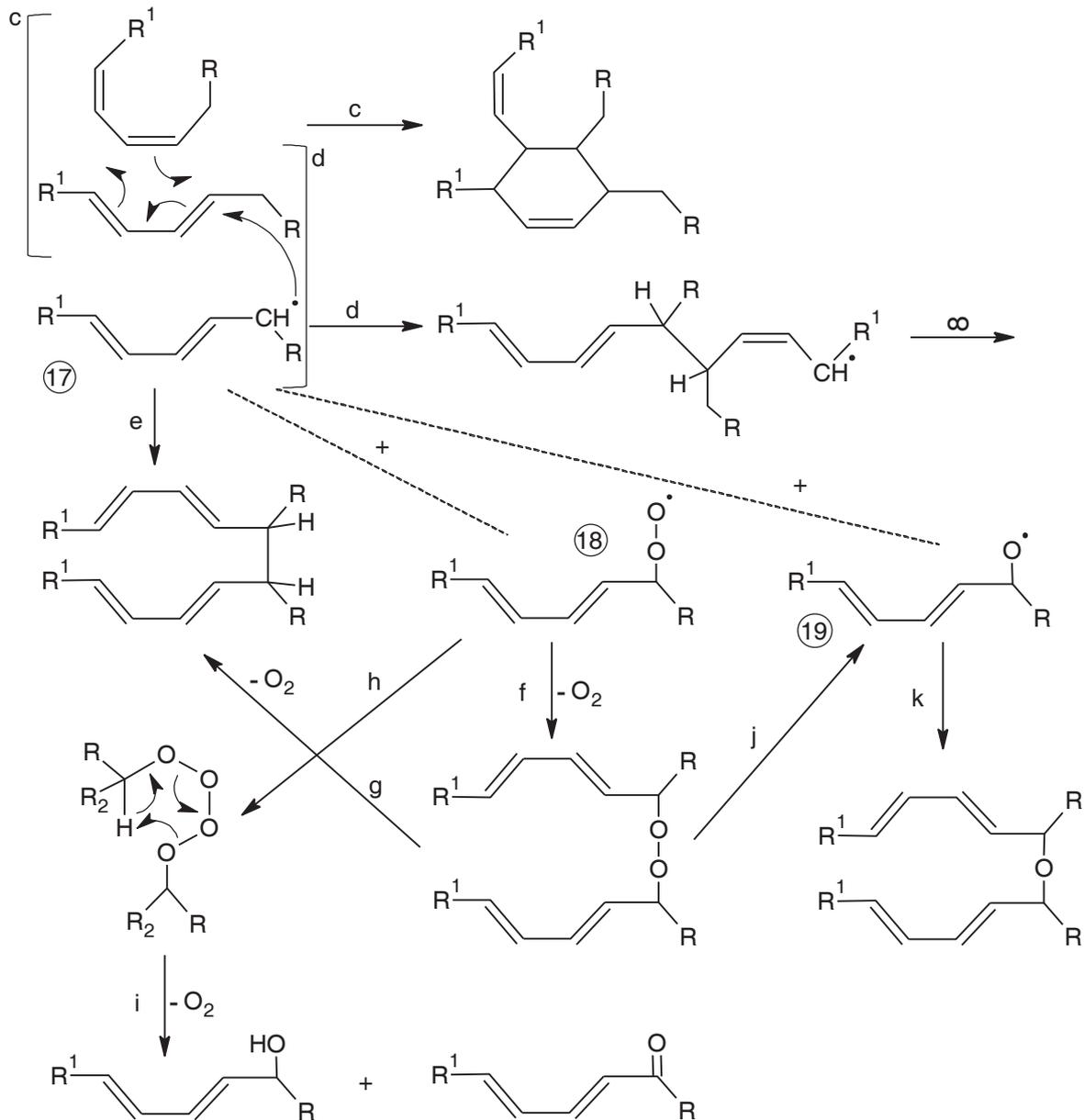


Abbildung 4.3-3: Intermolekulare Reaktionen der Hydroperoxide

Dabei reagiert ein Dien des einen Fettsäuremoleküls mit einer Doppelbindung als Dienophil eines anderen Fettsäuremoleküls unter Ausbildung eines Cyclohexenrings. Für die Steigerung der Molmasse bei Ausfallprodukten kann diese Variante als Erklärung herangezogen werden, nicht jedoch für die Farbigkeit, da der Ringschluss den Verlust von zwei Doppelbindungen bedingt. Die verbliebenen Doppelbindungen sind im Gegensatz zu den Fettsäuremolekülen stark isoliert und können daher nicht über Isomerisierungen in Konjugation gebracht werden. Eine mögliche Erklärung, warum dieser Reaktionsweg dennoch in Frage kommen kann, liegt in einer leicht zugänglichen Aromatisierung des Cyclohexenrings. Dabei können Moleküle entstehen, die sich von der Benzoesäure ableiten lassen. Die Bildung von Aromaten konnte aber in eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Hinzu kommt, dass es sich nicht um einen

radikalischen Mechanismus handelt. Dieser Weg sollte folglich in Konkurrenz zum Radikalkettenmechanismus eine eher untergeordnete Rolle spielen.

Im Gegensatz dazu können wenige olefinische Fettsäureradikale (17), wie sie durch die Startreaktion innerhalb der Radikalkette leicht gebildet werden können, mit Angriff auf ein weiteres olefinisches nicht aktiviertes Fettsäuremolekül einen parallelen Radikalkettenmechanismus zum Aufbau von Polymeren mit hohem Doppelbindungsanteil einleiten (d). Die Isolierung der resultierenden Bereiche von Doppelbindungen ist hierbei zwar auch gegeben, allerdings ist eine Umwandlung zu einem gesamten konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem immer noch über Isomerisierung möglich.

Auch die direkte Addition von Fettsäureradikalen bietet ähnliche Möglichkeiten (e). Allerdings steht dieser Reaktionsweg verstärkt in Konkurrenz zur Ausbildung von sauerstoffhaltigen Radikalen. Die statistische Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion lediglich unter Einbeziehung von Startradikalen ist daher reduziert.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von Polymeren liegt in der Termination der Radikalkette (Karg, 2006). Hierbei werden die gebildeten Fettsäure-, Peroxy- und Alkoxyradikale (17, 18, 19) durch Kombination auch unter Abgabe von molekularem Sauerstoff in nicht radikalische Endprodukte überführt. Die dabei entstehenden verbrückten Oxy- (k) und Peroxypolymere (f) gelten aber ebenfalls als metastabile Produkte, wobei die Instabilität mit zunehmendem Sauerstoffanteil in der Verbrückung deutlich zunimmt. Peroxypolymere zerfallen daher leicht in Alkoxyradikale (j) (Miyashita et al., 1985), die ihrerseits dann zusätzlich den Mechanismus zur Bildung von Oxypolymeren begünstigen (k). Möglich ist hierbei auch die Bildung einer direkten C-C-Verknüpfung über Abgabe von molekularem Sauerstoff, was auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer direkten C-C-Verbrückung zusätzlich erhöht (g). Peroxyradikale können auch kombinieren und über einen Sechselektronen-Übergangszustand in Ketone und Alkohole umgelagert werden (i).

Unter Einbeziehung aller möglichen inter- und intramolekularen Reaktionsmechanismen erklärt sich die Ausbildung langkettiger C-C und C-O-C quervernetzter Polymere mit Ausbildung eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems, das für die Farbigkeit verantwortlich ist. Dabei können enthaltene Carbonylgruppen dieses System erweitern und sich aufgrund der Quervernetzung weitere Umlagerungen ereignen. Auch wenn diese Abläufe noch nicht bis ins letzte Detail geklärt sind, so weist der Bildungsprozess große Ähnlichkeiten zum Sol-Gel-Verfahren auf (Abbildung 4.3-4).

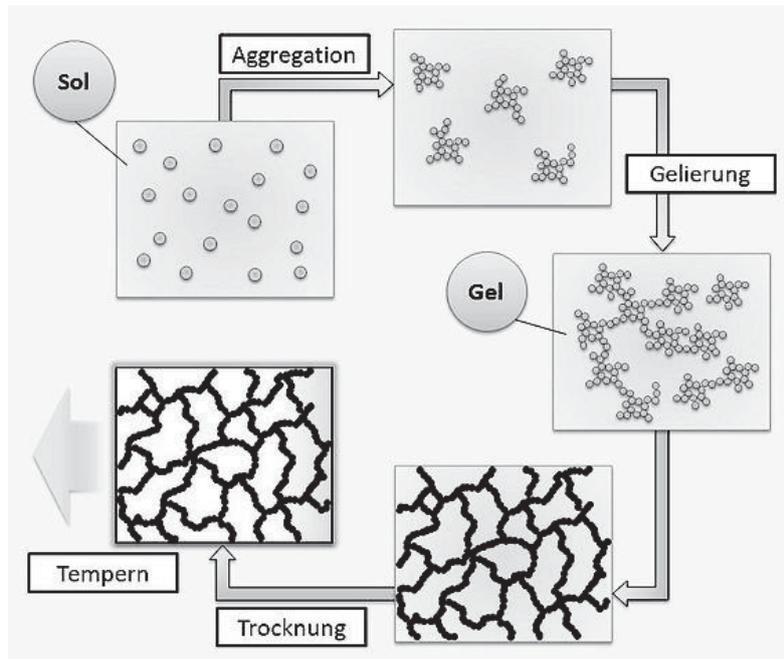


Abbildung 4.3-4: Darstellung der Quervernetzung von Molekülen beim Sol-Gel-Verfahren (Obeko, 2015)

Die Fülle möglicher Reaktionswege macht die Komplexität der Alterung von Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern deutlich. Bei Betrachtung des zeitlichen Ablaufs der Alterung über Autoxidation können einzelne Stadien unterschieden werden (Abbildung 4.3-5).

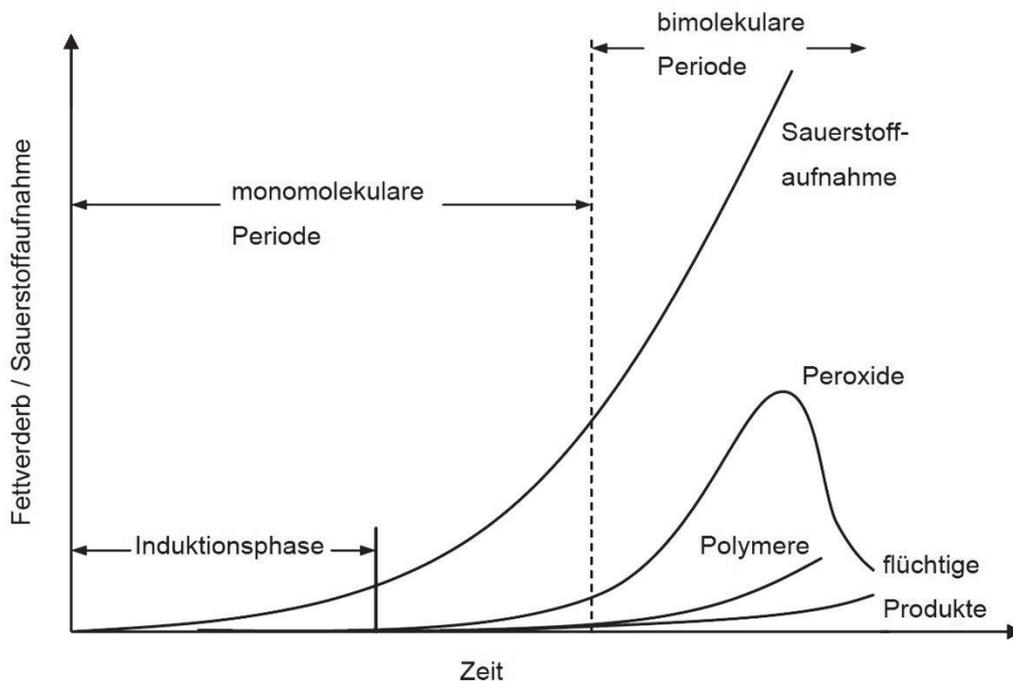


Abbildung 4.3-5: Stadien der Autoxidation am Beispiel des Fettverderbs (Falk, 2004)

In der Induktionsphase ereignet sich der Kettenstart mit einer ansteigenden Aufnahme von Sauerstoff. Mit Bildung der ersten Hydroperoxide folgt die monomolekulare Periode, in der alle intramolekularen Reaktionsprodukte der Kettenverzweigung und auch bereits erste Termina-

tions- und Polymerisationsprodukte gebildet werden. Bei ausreichender Konzentration monomolekularer reaktiver Peroxide beginnen dann zunehmend in der bimolekularen Periode die gleichen Reaktionen auf intermolekularer Ebene abzulaufen. Die Peroxidkonzentration durchläuft dabei ein Maximum, da mit der Zeit die Konzentration nicht reagierter Fettsäuren für die Bildung sinkt und gleichzeitig vorhandene Peroxide in stabilere Produkte überführt werden. Peroxide können daher als kinetisches Produkt angesehen werden. Die thermodynamischen stabilen Hauptprodukte sind daher Polymere, die verstärkt auch über Quervernetzung wachsen, und flüchtige Produkte (Osso, 2009), die in der Regel ausgetrieben werden. Da die Polymere aufgrund ihrer hohen Molmasse und einer durch die Sauerstoffaufnahme bedingten zusätzlich reduzierten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln ab einem gewissen Zeitpunkt als Bodensatz ausfallen und flüchtige Komponenten ausgetrieben werden, wird die Bildung dieser Produkte zusätzlich gemäß dem Le Chatelier-Brown-Prinzip („Gesetz vom kleinsten Zwang“) begünstigt. Beim Fortschreiten der Alterung kommt es daher auch zu einer Zunahme der Viskosität und Farbigkeit (Choe und Min, 2007). Durch die Einbeziehung von weiteren physikalischen und chemischen Faktoren lässt sich der zeitliche Ablauf jedoch stark beeinflussen.

Wesentliche physikalische Größen zur Steigerung der Oxidation sind dabei die Temperatur, der Sauerstoffpartialdruck und der Lichteinfluss. Erhöht man die Temperatur um 15 K, so verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der thermisch beeinflussbaren Reaktionswege der Autoxidation (Stoyke, 1983). Ab 180 °C sind jedoch Pyrolyse-Prozesse dominierend, was wiederum vollkommen andere Reaktionswege eröffnet. Für die photochemischen Prozesse ist hingegen der Lichteinfluss bzw. die Intensität bestimmter Wellenlängen hauptsächlich im UV-Spektrum von Bedeutung. Da bei der Autoxidation definitionsgemäß der Sauerstoff der Hauptreaktionspartner ist, ist auch dessen effektive Konzentration ein entscheidender Faktor für den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Die aktive Oberfläche sowohl des Substrats als auch des Sauerstoffs haben ebenfalls großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf, da ohne häufigen erfolgreichen Kontakt der beiden Reaktionspartner das Reaktionsprodukt nicht gebildet werden kann. Abschirmungen des Substrats durch eine Solvathülle, eine erhöhte Viskosität, aber auch sterische Hinderungen reduzieren die aktive Oberfläche bzw. erhöhen die Aktivierungsenergie. Eine ideale aktive Oberfläche des Sauerstoffs wird durch eine hohe Flussrate bei idealer Feinverteilung erreicht.

Als wesentlicher chemischer Faktor gilt das Vorhandensein bestimmter Metalle. Eisen(III)- und Kupfer(II)-Ionen, die auch in geringen Konzentrationen Bestandteil organischen Materials sind, katalysieren den Hydroperoxidzerfall (Kern und Willersinn, 1955; Wallace und Skomorski, 1970). Dabei kann der Vorgang als eduktspezifisch angesehen werden, da Dialkylperoxide, wie sie bei der Termination gebildet werden, deutlich langsamer reagieren (Morita et al. 1976). Als weitere oxidationssteigernde Substanzen sollen die bereits im Bereich der Photolyse beschriebenen Sensibilisatoren erneut genannt werden.

Für die Gewährleistung einer ausreichenden Lagerstabilität ist jedoch das Verhindern beziehungsweise das Einschränken der Autoxidationsmechanismen von großem Interesse. Für eine ideale Lagerung muss folglich eine minimale Temperatur gewählt werden, bei der die Kältestabilität noch nicht gefährdet ist. Des Weiteren sollte das Material unter Lichtausschluss, am besten in Schutzgasatmosphäre ohne Metalleinfluss aufbewahrt werden.

Ein wesentlicher Schutz vor durch Autoxidation bedingte Alterung bieten jedoch Antioxidantien (Shahidi und Zhong, 2005; Shalaby und Shanab, 2013). Hierbei handelt es sich allgemein um natürliche und synthetische Substanzen in geringer Dosierung (bis max. 1000 ppm) die durch Abgabe von Wasserstoffatomen in der Lage sind, Radikale abzufangen und selbst dabei zu stabilen Abbauprodukten zu reagieren, die im Idealfall die Alterung nicht zusätzlich negativ beeinflussen (Brewer, 2011). Da sie aber nicht katalytisch wirken, können sie den Alterungsprozess nur zeitlich verzögern.

Die erste Gruppe von Antioxidantien geht dabei von einem auf Phenol basierten Grundgerüst aus (20) (Abbildung 4.3-6).

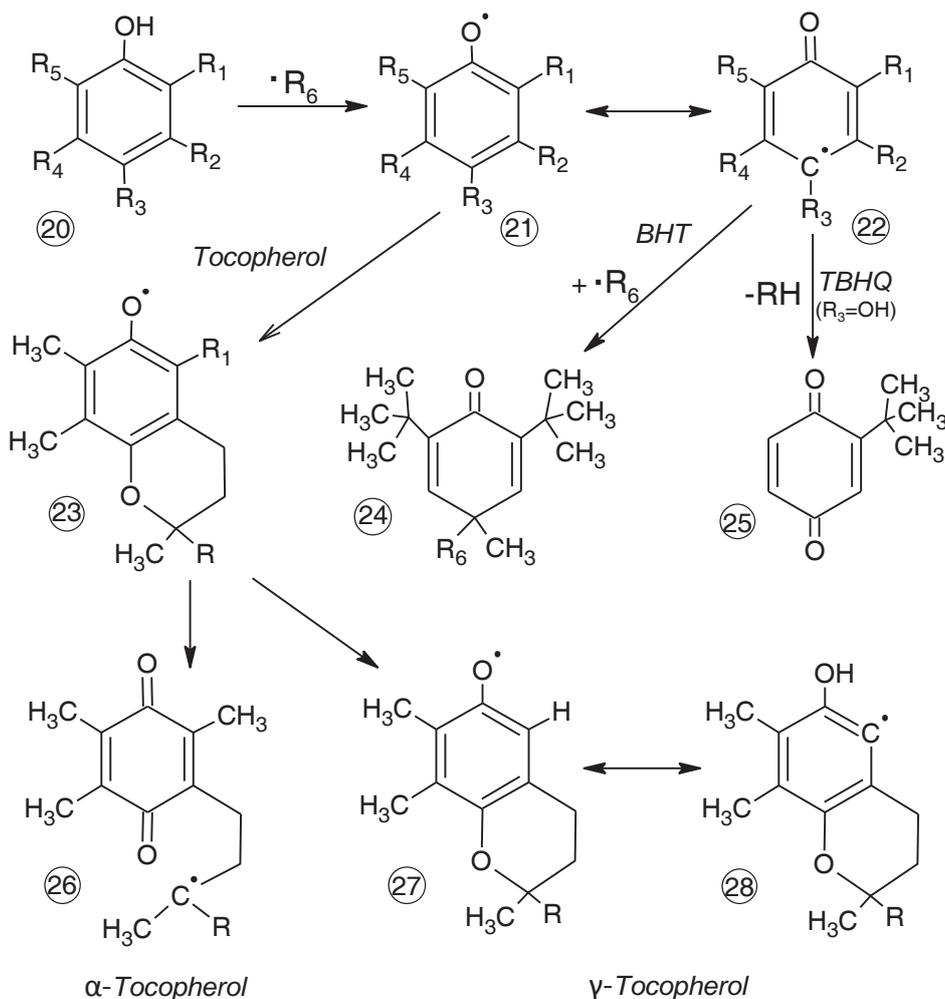


Abbildung 4.3-6: Wirkungsweise der auf Phenol basierenden natürlichen und synthetischen Antioxidantien

Radikale der Alterung werden dabei durch Abgabe des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe abgefangen. Es resultiert ein Phenoxyradikal (21), das über den aromatischen Ring mesomeriestabilisiert ist (22). Ein entsprechendes Beispiel für natürliche Antioxidantien ist die Gruppe der Tocopherole (23) (Fröhlich, 2005), deren Effektivität in der Reihenfolge  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  zunimmt. Dabei können im Wesentlichen zwei Reaktionswege unterschieden werden, die ihre Ursache im Aufbau der Tocopherole haben. Aufgrund der Methylgruppe in der  $R_1$ -Position des  $\alpha$ -Tocopherols reagiert das Chromanoxyradikal nach Abfangen des ersten Fettsäureradikals unter Aufgabe der Aromatizität und Öffnung des Chromanringsystems zu einem Alkylradikal (26) (Bolland, 1949). Das Chromanoxyradikal ist lediglich in der Lage, kurzkettige Alkylradikale zu binden (Urano et al., 1977), so dass auf diesem Weg auch Alkylether bzw. Cyclohexadienone entstehen können. Das Alkylradikal (26) ist jedoch in der Lage, selbst über Autoxidation molekularen Sauerstoff an diese Position zu addieren, der dann wie die Spezies des Radikalkettenmechanismus Fettsäuremoleküle aktivieren kann und dabei selbst zu einer reaktiven Hydroperoxidspezies reagiert. Daher wirken sich höhere Konzentrationen des  $\alpha$ -Tocopherols ab einer gewissen Konzentration negativ aus (Belitz et al., 2007).  $\alpha$ -Tocopherol wirkt jedoch zusätzlich mit deutlich höherer Effizienz auch als Quencher. Hierbei werden angeregte Zustände von Sensibilisatoren bzw. von Singulett-Sauerstoff deaktiviert. Dieser Effekt ist besonders entscheidend bei Betrachtung entsprechender photolytischer Prozesse der Autoxidation. Da dieser Reaktionsweg nicht über Radikale verläuft, sind Antioxidantien diesbezüglich wirkungslos.

Im Gegensatz zum  $\alpha$ -Tocopherol fehlt beim  $\gamma$ -Tocopherol die Methylgruppe an der  $R_1$ -Position. Dadurch ergeben sich radikalische Tautomere (27, 28) ohne Öffnung des Chromanrings. Durch Addition der beiden Radikaltypen entstehen im folgenden Schritt Diphenylether und Biphenyl-Dimere. Von großem Vorteil dabei ist, dass bei den Dimeren weiterhin Hydroxygruppen vorhanden sind, so dass die antioxidative Wirkung erhalten bleibt.

Beispiele für synthetische Antioxidantien sind unter anderem BHT (Butylhydroxytoluol) und TBHQ (tert-Butylhydrochinon) (Ooi et al., 2012). Beide Substanzen haben nicht wie die Tocopherole einen zusätzlichen Oxanring. Ähnliche unerwünschte Nebenreaktionen sind daher weitestgehend ausgeschlossen. Ausgehend vom Phenoxyradikal (21) ist BHT in der Lage, nach Umlagerung ein weiteres Peroxyradikal im folgenden Schritt zu binden (24). Aufgrund der zusätzlichen Hydroxygruppe beim TBHQ können ein zweites Mal Radikale durch Übertragung eines Wasserstoffatoms abgefangen werden unter Reaktion zum Chinon (25). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass durch die Addition von Fettsäureradikalen mit den Tocopherolen und BHT zumindest das Ausfallen von alterungsbedingten Oligomeren zum Teil auch begünstigt wird. Da TBHQ lediglich als Lieferant von Wasserstoffatomen Fettsäureradikale deaktiviert, sollte der Einsatz dieser Substanz diesbezüglich begünstigt sein.

Auch die Ascorbinsäure, die auf einem anderen chemischen Grundgerüst basiert, wirkt als Antioxidans. Die Charakteristika für das Abfangen von Radikalen sind mit denen von TBHQ zu

vergleichen, da lediglich Wasserstoffatome für das Abfangen von Radikalen zu Verfügung gestellt werden (Abbildung 4.3-7).

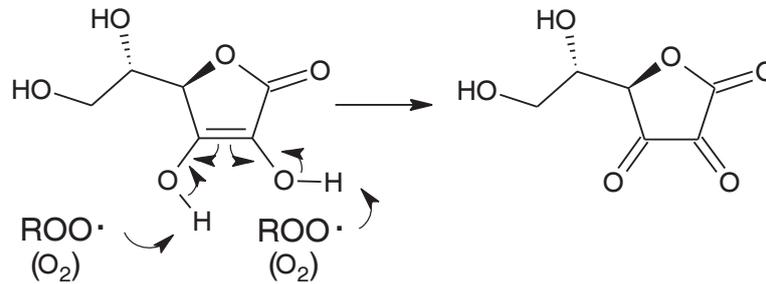


Abbildung 4.3-7: Reaktionsmechanismus von Ascorbinsäure als Antioxidans und Sauerstoff-Scavenger

Zusätzlich wirkt sie aber auch als Sauerstoff-Scavenger (Cort, 1974). Hierbei handelt es sich um einen Co-Oxidationsmechanismus, bei dem die Oxidation mit molekularem Sauerstoff über denselben Reaktionsweg unter Wasserabgabe schneller abläuft, als die Autoxidation von Fettsäuren. Ascorbinsäure agiert auch als Synergist (Murrenhoff et al. 2004). Dabei werden andere Antioxidantien nach Abgabe des ersten Wasserstoffatoms regeneriert. Des Weiteren ist auch eine Wirkung als Komplexbildner bekannt, bei der prooxidative Metallionen gebunden werden.

Carotinoide sind ebenfalls Bestandteil vieler Pflanzenöle und verantwortlich für deren gelb-orange Farbigkeit. Sie wirken sogar über alle drei oxidationshemmenden Mechanismen als Antioxidans, Quencher und Sauerstoff-Scavenger. In ihrer Wirkung als Antioxidantien können sie aufgrund des großen delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems über radikalische Addition mehrere Peroxyradikale binden (Kiokias und Oreopoulou, 2006) und werden dabei in kleinere Fragmente unter Verlust der Farbigkeit überführt (Sell, 2009) (Abbildung 4.3-8).

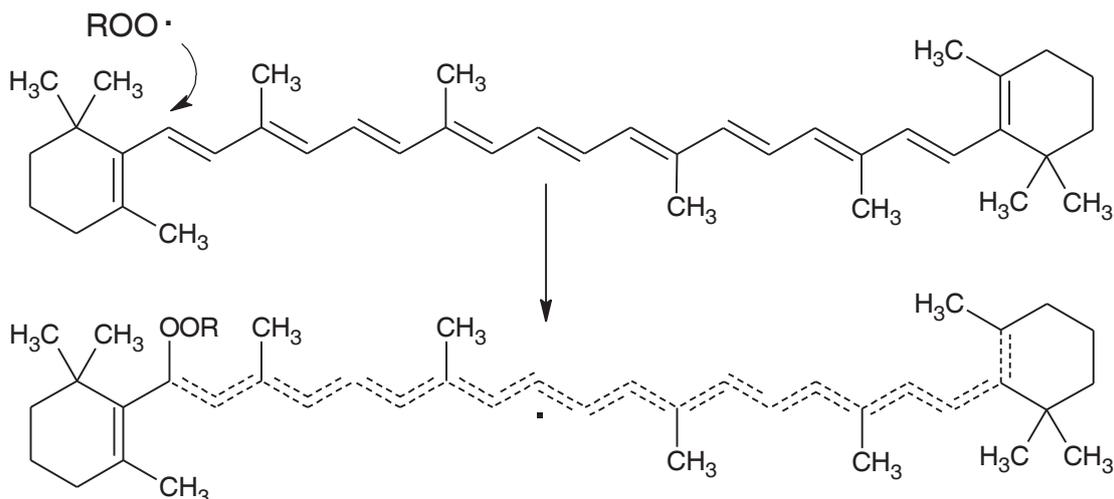


Abbildung 4.3-8: Addition von Radikalen an Carotinoid

Auch reiner Dieselkraftstoff zeigt, wenn auch im Gegensatz zu den Fettsäuremethylestern mit Doppelbindungsanteil deutlich reduziert, unter den Bedingungen der Autoxidation die Bildung von Ausfallprodukten. Der Schwerpunkt im Substanzspektrum des Dieselkraftstoffs liegt zwar

auf gesättigten Kohlenwasserstoffen, die wenig anfällig für eine Radikalbildung sind, dennoch existieren auch andere Substanzgruppen, die für eine entsprechende Aktivierung in Frage kommen. Der Anteil der Alkene liegt beim Dieseldieselkraftstoff bezogen auf die Masse unter 1% (www.aral.de, 2010). Dieser Anteil wäre bereits für eine Erklärung der geringen Präzipitatmengen, die bei der Alterung auftreten können, ausreichend. Auch alkylierte Aromaten und Polyaromaten könnten in den Mechanismus einbezogen sein, da eine sonst unwahrscheinliche Radikalbildung im Bereich der Alkylgruppe durch eine Mesomeriestabilisierung über den aromatischen Ring energetisch begünstigt ist. Da diese Mesomeriestabilisierung aber mit der Aufgabe der Aromatizität verbunden ist, dürfte die Aktivierungsenergie für den Angriff zu hoch sein, um wesentlich den Radikalkettenmechanismus zu begünstigen. Bei Anteilen von maximal 10 % müsste dann die Anfälligkeit für Autoxidation des Dieseldieselkraftstoffs deutlich höher sein als beobachtet. Die Aktivierungsenergie für die Radikalbildung bei den nicht alkylierten Aromaten ist im Gegensatz dazu noch einmal deutlich erhöht, so dass auch diese Gruppe als nicht anfällig für die Autoxidation gelten kann. Als eine weitere mögliche Erklärung für Präzipitate können auch Verunreinigungen angenommen werden, die durch eine nicht bzw. unzureichend erfolgte Reinigung des Tanks für Transport und Lagerung in den Dieseldieselkraftstoff gelangen.

Alterungsbedingte polymere Ausfallprodukte und die Mechanismen, die zu ihrer Bildung bzw. Hemmung führen, sind daher nicht nur für die Nahrungsmittelindustrie, sondern auch im Bereich der Kraftstoffforschung von großem Interesse. Solange für den Prozess der Autoxidation anfällige Kraftstoffkomponenten wie Fettsäuremethylester mit Doppelbindungsanteil eingesetzt werden, bleibt die Brisanz der Thematik erhalten, da alle Bereiche der Kraftstoffführung davon betroffen sind. Durch Alterung ist allgemein die Kraftstoffqualität vermindert, was sich wiederum auch auf die Verbrennung und damit auf die Emissionen auswirken kann (Schmidt, 2014). Eine weitere Folge sind Ablagerungen im Tank, in den Kraftstoffleitungen, aber auch insbesondere im Kraftstofffilter. Da Fettsäuremethylester im Wesentlichen nicht wie Dieseldieselkraftstoff aufgrund der schlechteren Siedelage über Hotspots wieder aus dem Motoröl in den Verbrennungsraum gelangen, wird das Ölwechselintervall durch ideale Bedingungen für die Abläufe der Autoxidation zum Teil drastisch verkürzt.

Auch Ablagerungen an der Einspritzdüse sind von großem Interesse (Reading et al., 1991). Eigentlich soll dieser Bereich durch das Additiv PIBSI (Abbildung 4.3-9) (Poly-Isobutylensuccinimid) geschützt sein, da durch den polaren Teil eine Adsorption an der metallischen Oberfläche ermöglicht wird und der unpolare Teil mögliche Ablagerungen bindet. Über eine stete Erneuerung durch den Kraftstofffluss wird verbrauchtes Additiv entfernt. Mit bestimmten Typen von PIBSI, die sich in den Kettenlängen der beiden Teilstrukturen unterscheiden, ergab sich aber insbesondere mit alterungsanfälligen Fettsäuremethylestern eine verstärkte Bildung von Ablagerungen. Untersuchungen ergaben als Hauptursachen neben einem steigenden FAME-Anteil auch kurzkettenige PIB-Reste (Reid und Barker, 2013). Als aktuell akzeptierte Hypothese für den Mechanismus wird eine Reaktion zu einem polymeren amidhaltigen Produkt

unter Beteiligung von gealterten Fettsäuremolekülen über Autoxidation, diversen Säuren und PIBSI gesehen (Tschöke, 2015). Da jedoch hierbei sehr viele Reaktionspartner interagieren müssen, ist im Rahmen dieser Arbeit festzustellen, dass diese Variante eher statistisch unwahrscheinlich erscheint. Es sollte zumindest auch ein möglicher radikalischer Angriff von Radikalen der Autoxidation von Fettsäuremethylestern auf die terminale Doppelbindung des PIB-Rests diskutiert werden. Das dabei entstehende Radikal wäre über Hyperkonjugation stabilisiert und in der Lage ein weiteres Radikal zu binden. Insbesondere bei den problematischen kürzeren PIB-Resten wäre durch Addition polarer Komponenten die Löslichkeit dann im unpolaren Kraftstoffmedium nicht mehr gegeben, so dass eine Regeneration des Additivs sich nicht mehr schnell genug ereignen kann. Durch eine Verkürzung des PIB-Rests wäre die terminale Doppelbindung auch exponierter.

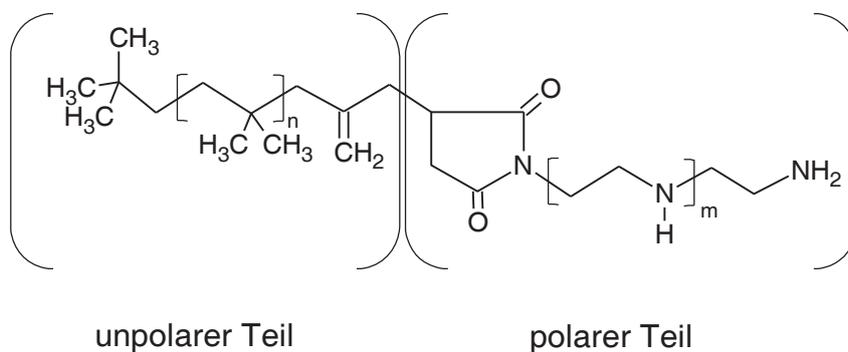


Abbildung 4.3-9: Struktur des Poly-Isobutylsuccinimid (PIBSI)

Aufgrund dieser negativen Einflüsse von Alterungsprodukten ist es nötig, Strategien zu entwickeln, die auch unter Einbeziehung neuer Kraftstoffkomponenten nicht nur wie Antioxidantien die Alterung zeitlich verzögern, sondern sie auch gänzlich verhindern. Dazu muss in die Kinetik des Radikalkettenmechanismus der Autoxidation eingegriffen werden, um die Reaktionen zu begünstigen, die nicht eine Polymerisation zur Folge haben.

### 4.3.2 Parameter und Verfahren mit Bezug zur Oxidationsstabilität

Das Standardverfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern und Dieselmotorkraftstoffblends mit Fettsäuremethylesteranteil hat den Rancimat-Test als Grundlage. Hierbei wird durch das verschlossene Reaktionsgefäß bei erhöhter Temperatur ein Luftstrom geleitet. Dabei werden die Fettsäuremethylester oxidiert und in Peroxide als Primärprodukt der Autoxidation überführt. Mit Fortschreiten der Oxidation beginnt der Abbau der Peroxide, wobei auch neben leicht flüchtigen Komponenten niedermolekulare Säuren entstehen. Diese werden im Luftstrom in ein weiteres Gefäß mit destilliertem Wasser geleitet, in dem permanent die Leitfähigkeit gemessen wird. Ab dem Zeitpunkt, wo die Säuren als sekundäre Produkte der Autoxidation aufgefangen werden, ereignet sich ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit, der als Induktionszeit, Induktionsperiode oder Ölstabilitätsindex (OSI) bezeichnet wird (Metrohm,

2013). Weist ein entsprechender Kraftstoff eine Oxidationsstabilität von größer gleich 30 Minuten auf, so gilt er als oxidationsstabil. Um auch eine notwendige Lagerstabilität gewährleisten zu können, ist dieser Wert für Kraftstoffe noch einmal deutlich erhöht. FAME-Kraftstoffe müssen gemäß DIN EN 14214 eine Oxidationsstabilität von mindestens sechs Stunden aufweisen. Dieser Wert kann nur durch den Einsatz von Oxidationsstabilisatoren erreicht werden. Dieseldieselkraftstoff, der gemäß DIN EN 590 einen FAME-Anteil von maximal 7 Vol.-% beinhalten darf, muss einen Grenzwert von mindestens 20 Stunden einhalten. Dieses Verfahren ist gemäß DIN EN 14112 Bestandteil der Norm für FAME-Kraftstoffe nach DIN EN 14214 und wird auch abgewandelt für die Untersuchung der Oxidationsstabilität von Dieseldieselkraftstoffen gemäß DIN EN 590 eingesetzt.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung wurde ein „873 Biodiesel Rancimat“ der Firma Metrohm verwendet (Metrohm, 2009). Als alternatives automatisiertes Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität hat der PetroOxy-Test in letzter Zeit immer stärker an Bedeutung gewonnen. Bei dem „Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)“ wie er von der Firma Anton Paar angeboten wird (Anton Paar, 2015), wird die Probe in sehr kurzer Zeit in einer abgeschlossenen Kammer unter Sauerstoffüberdruck erhitzt. Die Zeit, bis ein bestimmter Sauerstoffanteil verbraucht ist, dient als Messgröße für die Bestimmung der Oxidationsstabilität. Aufgrund einer Goldbeschichtung in der Probenkammer können katalytische metallische Einflüsse auf die Autoxidation ausgeschlossen werden. Der große Vorteil dieser Methode gegenüber dem Rancimat liegt in der schnellen und einfachen automatisierten Durchführung. Eine Übernahme als Standardverfahren innerhalb der Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 wird aktuell überprüft.

Beide Methoden haben als automatisierte Schnell-Test-Verfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität ihre Berechtigung, dennoch kann aufgrund der gewählten Messgrößen die Alterung in ihrer Gänze nur unzureichend erfasst werden. So können bereits stark gealterte Kraftstoffe nicht als solche erkannt werden, da beim Rancimat-Test keine niedermolekularen Säuren detektiert würden und beim PetroOxy-Test kein wesentlicher Sauerstoffverbrauch auftreten würde. Auch durch nachträgliche Zugabe von Antioxidantien würden die Ergebnisse verfälscht werden. Um detailliert die Alterung von Kraftstoffen erforschen zu können, wird im weiteren Verlauf die Untersuchung der Kraftstoffalterung mit Spektroskopie vorgestellt.

### **4.3.3 Alterung im Einspritzprüfstand (Methodenentwicklung)**

Ein großes Problem von Kraftstoffen ist, wie bereits zuvor beschrieben (vgl. Kapitel 4.3.1), die durch Autoxidation bedingte Alterung. Sauerstoff kann als reaktives Biradikal an Kohlenwasserstoffe angreifen. Bei ungesättigten und im Speziellen bei mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sie bei FAME-Kraftstoffen mit unterschiedlichen Anteilen vorliegen, ist dieser Angriff aufgrund von besonders reaktiven bis-allylischen Positionen begünstigt (Munack et al., 2011b). Es resultiert ein größerer Sauerstoffanteil im Molekül. Parallel dazu finden auch

Oligomerisierungsreaktionen statt, die zu einer Bildung großer Moleküle mit hoher Polarität führen. Ab einem gewissen kritischen Punkt reicht das Lösungsvermögen der unpolaren Matrix nicht mehr aus; es fallen Präzipitate aus, die nach einer gewissen Zeit einen schwerlöslichen rot-braunen Bodensatz bilden. Dieser Effekt wirkt sich sowohl auf das Kraftstoffsystem als auch auf das Motoröl aus (Peyton et al., 2008), da FAME-Kraftstoffe aufgrund ihrer in der Regel ungünstigen hohen Siedelage nicht wie die Dieselmotorkraftstoffkomponenten über „Hot Spots“ wieder gasförmig vom Motoröl in den Brennraum wechseln (Tschöke et al., 2010). Bei erhöhten Temperaturen und durch den Einfluss von metallischem Abrieb sind Alterungsprozesse dann begünstigt.

Neben einer generellen Vermeidungsstrategie für das Ausfallen von alterungsbedingten Präzipitaten ist daher auch eine schnelle zuverlässige Kontrollmöglichkeit des Alterungsvermögens von Kraftstoffen notwendig. Diese spezielle Form der Lagerstabilität, die den Sauerstoffeinfluss bei erhöhter Temperatur berücksichtigt, ist bereits über die eingangs beschriebenen Standardverfahren erfasst. Bei der Variante, die im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der ASG entwickelt wurde, handelt es sich jedoch um einen vollkommen neuen Ansatz für eine Alterungsapparatur. Das Grundprinzip ist ein Einspritzprüfstand, bei dem aus einem beheizbaren Kraftstoffreservoir mit einem Hochdruckpumpensystem der Kraftstoff über eine Einspritzdüse im Kreis gepumpt wird (Abbildung 4.3-10).



Abbildung 4.3-10: Einspritzprüfstand Variante 1 (Kreislauf aus Hochdruckpumpe, Einspritzdüse und Einspritzkammer) (ASG)

Ausgewählte Kraftstoffe wurden mit einer 6-Lochdüse mit Piezo-Injektor bei einer Temperatur von 105 °C eingespritzt. Die Kraftstoffleitungen wurden dabei nicht aktiv geheizt. Der Temperatureinfluss erfolgte lediglich durch das Heizen des Reservoirs mit einer Heizplatte. Für eine ausreichende Durchmischung sorgte hauptsächlich der Einspritzvorgang. Nach 20-fachem Durchsatz der Kraftstoffmenge wurde die Alterung beendet. Gemessen wurden die Parameter

Säurezahl (DIN EN 14104), Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) und kinematische Viskosität (DIN EN ISO 3104) vor und nach der Alterung.

Die Säurezahl ist ein Parameter der FAME-Norm DIN EN 14214. Von der Konzentration der durch Alterungsprozesse gebildeten niedermolekularen Säuren kann auf die Intensität der Alterung geschlossen werden. Auch die mit dem Rancimat-Test über die Veränderung der Leitfähigkeit bestimmte Oxidationsstabilität ist, wie bereits beschrieben, eine wesentliche Bezugsgröße zur Lagerstabilität. Weist ein Kraftstoff eine Oxidationsstabilität von größer gleich 30 Minuten auf, kann auch von einem validen Kraftstoff gesprochen werden, da noch eine entsprechende Zeitspanne bei der Methode benötigt wird, bis die auf den Alterungsvorgang hinweisenden leicht flüchtigen polaren Alterungsprodukte gebildet werden. Hat die Alterung erst einmal begonnen, entstehen im nächsten Schritt Oligomere, die sich deutlich auch physikalisch von der Kraftstoffmatrix unterscheiden. Die kinematische Viskosität ist daher eine aussagekräftige Größe für die fortgeschrittene Alterung.

Ein derartiger alternativer Ansatz zur Bestimmung der Oxidationsstabilität könnte mögliche Schwachpunkte der beschriebenen Standardverfahren kompensieren bzw. diese durch die Ergänzung weiterer Alterungsparameter optimieren, denn der große Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Umkehrung des Prinzips des Rancimat-Tests. Es kommt durch die Einspritzung zu einer Feinverteilung des Kraftstoffs und damit resultiert eine ideale Vermischung mit dem Luftsauerstoff. Bei der Rancimat-Methode besteht immer neben einem zu großen Totvolumen auch die Gefahr, dass durch das aktive Austreiben leichtflüchtiger Alterungsprodukte eine realistische Alterung nicht ausreichend abgebildet wird. Eine Reproduzierbarkeit bzw. ein Vergleich zur natürlichen Alterung, wie sie bei Lagerung und in modernen abgeschlossenen Tanksystemen (Heinemann, 1993; Backhaus, 2012) vorkommt, ist dann kaum zu garantieren. Dies wären aber für ein genormtes Verfahren wesentliche Bedingungen. Auch der zuvor beschriebene alternative vollautomatische Petrotest scheint bezüglich der Einwirkung des Sauerstoffs eher problematisch, da Prozesse gerade der fortgeschrittenen Alterung nicht bzw. nur unzureichend wiedergegeben werden können. Eine ideale Einwirkung des Sauerstoffs bedingt auch eine Absenkung des Zeitbedarfs pro Untersuchung, der bei der erarbeiteten Methode im Bereich von zwölf Stunden angesetzt werden konnte. Ziel war es folglich ein System zu entwickeln, mit dem eine einfache, schnelle, reproduzierbare und aussagekräftige Alterung von Kraftstoffen durchgeführt werden kann.

Die Erfahrungen mit den ersten Messreihen zeigten jedoch, dass das System für eine Dauerbeanspruchung im Hochdruckbereich nicht robust genug ausgelegt war. Es wurde daher unter Verwendung eines Rails völlig neu konzipiert. Aufgrund der Erfahrungen mit der Variante 1 wurde für die Variante 2 die Probe im Reservoir zusätzlich mit einem Magnetrührer gerührt, um mögliche Überhitzungen zu vermeiden (Abbildung 4.3-11).

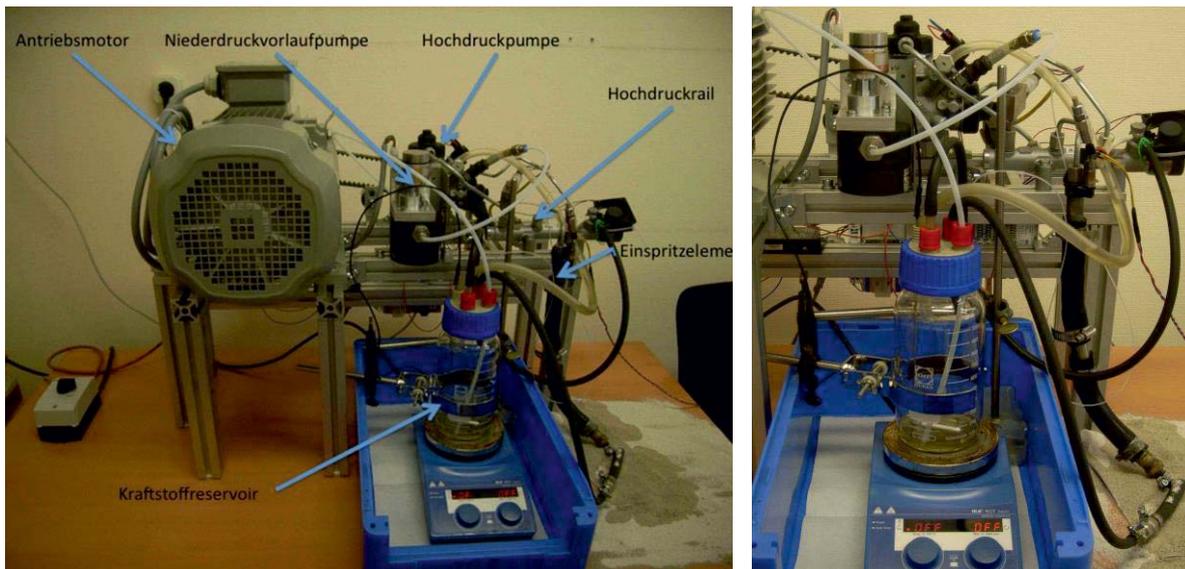


Abbildung 4.3-11: Einspritzprüfstand Variante 2 (links: Komplettansicht mit Beschriftung; rechts: Nahansicht der Einspritzkammer mit Rail) (ASG)

#### 4.3.4 Alterung im Batch-Reaktor (Methodenentwicklung)

Neben der Methode zur künstlichen Alterung im Einspritzprüfstand wurde auch eine weitere Variante mit Anlehnung an das Prinzip des Rancimat-Tests innerhalb dieser Arbeit am Thünen-Institut für Agrartechnologie entwickelt, um auf Autoxidation basierende Alterungsvorgänge im Kraftstoff überprüfen zu können. Hierbei wurden ausgewählte Kraftstoffe im intensiven Luftstrom unter Rückflusskühlung bei Temperaturen von 95 bis 110 °C erhitzt und für das Erstellen einer kinetischen Studie der Alterungsprozesse in kurzen Abständen Proben mit einem Volumen von 3 mL entnommen. Im Unterschied zum Rancimat-Test, bei dem zur Bestimmung der Oxidationsstabilität leicht flüchtige polare Komponenten wie Ameisensäure in ein weiteres Gefäß zur Bestimmung der Leitfähigkeit überführt werden, sollte mit diesem Ansatz durch Rückflusskühlung diese Fraktion von Substanzen weitestgehend für den weiteren Verlauf der Alterung erhalten bleiben. Auf diese Weise sollte eine bessere Annäherung an das Alterungsverhalten z.B. im Kraftstofftank erreicht werden, da auch hier flüchtige Komponenten aus Umweltschutzgründen das System nicht verlassen und somit realitätsnah weiterhin für das Fortschreiten der Alterung zur Verfügung stehen.

Aufgrund der großen Anzahl von Parametern, die die Autoxidation beeinflussen können, sind viele Variationen dieser Methode möglich und bereits aus vergangenen Studien bekannt (Munack et al., 2012; Eskiner, 2013). Sowohl die Temperatur als auch die zur Verfügung stehende Sauerstoffmenge haben, wie eingangs beschrieben, den größten Einfluss auf die Beschleunigung der Prozesse der Autoxidation. Der Sauerstoff wurde dabei durch Ansaugen der Umgebungsluft mit einer Aquariumpumpe (max. 1,2 L/min) über eine Glaskapillare in die Probe überführt. Durch Einsatz eines Grobfilters an der Ansaugöffnung konnten Verunreinigungen durch Staubpartikel ausgeschlossen werden. Aufgrund einer Probenmenge von 125 mL

ergab sich bei einem eingestellten Fluss von mindestens 0,3 L/min eine effektive Fließrate von 246 mL Luft pro Minute auf 100 mL Kraftstoffmenge. Durch Verwendung eines 250mL-Kolbens, einer Kapillare und eines Magnetrührers konnte die Probe aufgrund eines geringen Totvolumens und einer effektiven Feinverteilung als mit Sauerstoff gesättigt betrachtet werden.

Da im Kraftstoffsystem im Bereich der Einspritzdüse für sehr kurze Zeit Temperaturen von bis zu 130 °C herrschen können, muss die Frage gestellt werden, in wie weit dieser Temperaturbereich wirklich maßgeblich für die Kraftstoffalterung ist. Da es sich hierbei aber um einen Wert handelt, bei dem noch nicht die Gefahr von Cracking-Prozessen besteht, können Alterungstemperaturen in diesem Arbeitsbereich noch als unproblematisch gesehen werden. Dennoch kann bei derartig erhöhten Temperaturen nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass gerade in Betracht der Komplexität der Alterungsprozesse nicht doch verstärkt untypische Reaktionswege begünstigt werden. Zum Erreichen einer deutlich erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit und aus Gründen der Wahrung von Realitätsnähe wurde eine Temperatur von 110 °C für die Untersuchungen daher nicht überschritten.

Im Speziellen sollte der Einfluss von Alkoholen auf die Alterung von ternären Dieselmotorkraftstoffblends mit RME-Anteil untersucht werden. Dadurch ergab sich ein weiterer wesentlicher Aspekt, warum unter Rückfluss gealtert wurde. Bei künstlicher Alterung mit hohen Temperaturen werden im Luftstrom gerade die kurzkettigen einfachen Alkohole schnell ausgetrieben. In Hinblick auf diese Problematik wurde auch aufgrund der guten Ergebnisse im Bereich der Lösungsvermittlereffizienz-Tests (siehe Kapitel 5.3.1.4) mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester 1-Decanol für die Untersuchungen ausgewählt. Mit einem Kryostat wurde eine Rückflusstemperatur von 19 °C eingestellt. Diese Temperatur ist ausreichend, um wesentliche Komponenten der flüchtigen Abbauprodukte und auch 1-Decanol zu kondensieren. Ein niedrigerer Wert wurde ausgeschlossen, um das Kondensieren von Wasser aus der Umgebungsluft auszuschließen. Die Wahl des idealen Kühlersystems war Gegenstand der Untersuchungen. Ein Grobfilter am Ende des Kühlers diente als Schutz vor Kontamination durch Partikel aus der Umgebungsluft.

Für die durchgeführten Messreihen wurde allgemein das Ölbad mit Kontrolle über ein Thermometer auf bis zu 110 °C erhitzt und mit einem Magnetrührer gerührt. Bei Erreichen der Starttemperatur wurde das Ölbad mit dem Produktionsgefäß in Kontakt gebracht und der Luftstrom gestartet. Für die Probenahme, die zu Beginn, während der Alterung und am Ende eines Messtages erfolgte, wurde der Luftstrom kurz gestoppt, um einen Verlust an flüchtigen Komponenten zu verhindern. Pro Messtag wurde maximal sechs Stunden gealtert. Anschließend wurde der Luftstrom gestoppt und die Wärmequelle entfernt. Bei paralleler Alterung standen die unterschiedlichen Reaktionsansätze nicht in Kontakt. Das Probengefäß mit Kühleraufsatz wurde abgeschlossen über Nacht aufbewahrt. Auf diese Weise ergaben sich aktive und passive Phasen der Kraftstofflagerung, wie sie sich auch ähnlich im Tank eines Fahrzeugs ereignen.

Ein metallischer Einfluss konnte bei dem gewählten Verfahren ausgeschlossen werden. Da lediglich in geringen Maßen künstliches Licht verwendet wurde, kann ein zusätzlicher photolytischer Einfluss als nicht relevant angenommen werden. Unter Lichtausschluss wurde jedoch nicht gearbeitet.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Klärung des Einflusses der Temperatur bei der Alterung von Kraftstoffen unabhängig vom Sauerstoffeinfluss. Hierfür wurde eine unter Schutzgas abgeschlossene Variante der beschriebenen Alterungsapparatur entwickelt (Abbildung 4.3-12). Als Schutzgas wurde Stickstoff gewählt. Die Probe und die Apparatur wurden zu Beginn mit Stickstoff gespült. Als Stickstoffreservoir und zum Spülen während der Probenahme diente ein handelsüblicher Luftballon. Dadurch konnte während der Alterung ein abgeschlossenes System gewährleistet werden, bei dem der Ballon auch noch die Aufgabe eines Überdruckventils übernahm. Der Ballon wurde während der Alterung weder porös, noch trat eine Verfärbung auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ein Einfluss chemischer Abbauprodukte des Ballons nicht aufgetreten ist. Aufgrund des fehlenden Luftstroms bezogen auf die erste Variante wurde die Probe zusätzlich mit einem Magnetrührer gerührt.



Abbildung 4.3-12: Alterungsapparaturen zum Zweck der Autoxidation (links) und für die Alterung unter Schutzgasatmosphäre (Mitte) mit Kryostat (rechts)

Die Proben, die während der durchgeführten Messreihen entnommen wurden, dienten für die Erstellung einer kinetischen Studie zur Aufklärung der Abläufe der Autoxidation mit UV/Vis-Spektroskopie, eine Methode, die im Folgenden beschrieben wird.



#### 4.3.5 Nachweis der Alterung mit UV/Vis-Spektroskopie (Methodenentwicklung)

Licht mit geeigneter Wellenlänge kann von einem Molekül absorbiert werden. Dabei wird das Molekül in einen angeregten Zustand überführt, aus dem es über Fluoreszenz, Phosphoreszenz oder einfach nur durch Bewegung wieder relaxiert. Die Möglichkeit der Elektronenübergänge wird dabei durch die Molekülorbitaltheorie beschrieben. Die Minderung der Lichtintensität, auch Absorption bzw. Extinktion genannt, ist dabei gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz abhängig von der Konzentration, der Schichtdicke, der verwendeten Küvette und einem für den Übergang spezifischen molaren Absorptionskoeffizienten. Die resultierende Lichtstärke wird dabei als Transmission bezeichnet. Bei Anregung über einen weiten Bereich des Wellenlängenspektrums ergeben sich charakteristische Bandenspektrum der Extinktion, die sich deutlich in Lage, Intensität, Gestalt und Feinstruktur voneinander unterscheiden und so Aufschluss über reaktionsbedingte Veränderungen geben. Insbesondere der Auf- bzw. Abbau konjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme kann mit dem Verfahren gut beobachtet und über Berechnung durch ein Inkrement-System berechnet werden. Durch eine Erhöhung der Konzentration wirksamer chromophorer Gruppen kann auch die Extinktion erhöht (hyperchromer Effekt) bzw. durch eine Abnahme (hypochromer Effekt) gesenkt werden. Chromophore Gruppen, die z.B. das bestehende  $\pi$ -Elektronensystem eines Chromophors zusätzlich ergänzen, können eine Verschiebung in den langwelligen Bereich bewirken (bathochromer Effekt) (Hesse et al., 2011). Bewirken diese Gruppen einen +M-Effekt, wie Hydroxygruppen und Ether durch nicht bindende Elektronenpaare, so spricht man von Auxochromen. Auch Alkylgruppen zählen zu den Auxochromen, auch wenn sie lediglich durch einen +I-Effekt zur Steigerung der Elektronendichte beitragen können. Sogenannte Antiauxochrome, die wie die Nitro- oder Carbonylgruppen einen -M-Effekt bewirken, können den gerade in Kombination mit Auxochromen bedingten bathochromen Effekt durch einen Push-Pull-Effekt zusätzlich verstärken. Funktionelle Gruppen, die lediglich einen -I-Effekt aufweisen, wie zum Beispiel die Halogene, sind in der Lage durch Abzug der Elektronendichte eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen zu bewirken (Hypsochromie) (Zollinger und Iqbal, 2003).

Für eine genauere Betrachtung der Prozesse, die bei der Autoxidation ablaufen, sind sowohl der Rancimat-Test als auch die Petroxy-Methode wenig geeignet, da über die zeitliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit bzw. des Sauerstoffverbrauchs nur wenig Rückschlüsse gezogen werden können, wenn man an der Beobachtung von Veränderungen im Reaktanden-Spektrum interessiert ist. Von besonderem Interesse sind jedoch die Prozesse, die zum Aufbau farbiger schwerlöslicher Polymere führen. Bedenkt man, dass die Fettsäuremethylester lediglich isolierte Doppelbindungen aufweisen, so ist davon auszugehen, dass die Zwischenschritte, die sich bis dahin ereignen müssen, sehr gut mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie nachvollzogen werden können. Eine bereits vorhandene gelblich-orange Farbigkeit erklärt sich durch das Vorhandensein von Carotinoiden, die wie dargelegt während der Autoxidation parallel abgebaut werden. Auch die Zusammenhänge dieser Abläufe können auf diese Weise dargestellt werden.

Für die Untersuchungen wurde ein Spektrometer des Typs „Spektralphotometer CADAS 100“ der Firma Dr. Lange verwendet. Hierbei handelt es sich um ein Einstrahl-Photometer mit Referenzstrahlengang (RST-Technik), mit dem Messungen im Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm erfolgen können. Dabei wird der UV-Bereich durch eine Deuteriumlampe, der Vis-Bereich durch eine Halogenlampe abgedeckt. Die Selektion der Wellenlängen erfolgt über einen Gittermonochromator, die Detektion durch Photoelemente (Dr. Lange, 1990). Die Chromatogramme wurden über das volle Spektrum aufgenommen mit einem Wellenlängenabstand von 1 nm. Bei einer Wellenlänge von 480 nm und 350 nm kommt es gerätebedingt zu einem Umschalten, so dass sich für diese Werte Sprünge bei den Übergängen für die Extinktion ereignen können. Verwendet wurde eine 10 mm Makro-Rechteck-Küvette mit einer Probenmenge von 1,6 mL.

#### **4.3.6 Präzipitat-Test (optisch und spektroskopisch)**

Das Ausfallen der über Autoxidation gebildeten Oligomere ist stark abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Durch den hohen Sauerstoffanteil sind die Oligomere besser löslich in Lösungsmitteln mit höherer Polarität. Dies ist auch der Grund, warum gealterter Rapsölmethylester zuerst keine Ausfallprodukte zeigt. Erst mit Fortschreiten des Wachstums zu größeren Molekülmassen bilden sich auch im polaren Medium Präzipitate. Eine unpolare Matrix, wie sie bei Dieselmotorkraftstoff und insbesondere bei HVO oder XtL vorkommt, begünstigt daher diesen Prozess. Sowohl bei der Alterung über Autoxidation als auch durch Polaritätswechsel bei Zugabe von künstlich gealtertem Rapsölmethylester zu unpolaren Lösungsmitteln kommt es erst zur Ausbildung einer farblosen Emulsion mit der damit verbundenen Trübung und anschließend zur Bildung eines Bodensatzes, der bei einem fortgeschrittenen Reifeprozess an Farbigkeit gewinnt und nur noch schwer mit polaren Lösemitteln gelöst werden kann.

Die Intensität der Trübung ist dabei Maß für die Bildung von Alterungsprodukten und kann qualitativ über einen Schnelltest ermittelt werden. Dabei wurde auf der Rückseite des Probengefäßes ein schwarzer Kontrollstrich angebracht. Bei Lösungen war dieser deutlich zu erkennen, nicht jedoch bei maximaler Trübung. Über diverse Abstufungen konnte daher der Grad der Trübung grob bestimmt werden. Das Verfahren eignet sich insbesondere für direkte Vergleiche. Das gleiche Prinzip lässt sich auch für die Bestimmung der Löslichkeit von Oligomeren mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und für die Ermittlung der Lösungsvermittlereffizienz bei Zugabe polarer Kraftstoffkomponenten wie z.B. Alkoholen anwenden.

Die quantitative Auswertung der Trübung bzw. deren Reduzierung durch den Einsatz von Lösungsvermittlern erfolgte dabei spektrometrisch durch Verwendung des Spektralphotometers CADAS 100. Die Probe wurde direkt in einer 10 mm Makro-Rechteck-Küvette auf 2 mL Probenmenge angesetzt. Wichtig für eine reproduzierbare Durchführung ist die Zugabe des gealterten Fettsäuremethylesters als letzte Komponente, um eine vorzeitige Trübung zu verhindern. Nach Abschluss der Zugabe wurde in der Küvette die Probe durch mehrmaliges Pipettieren für

zwei Minuten intensiv vermischt und anschließend die Aufnahme der Extinktion gestartet. Verwendet wurde dabei Licht einer Wellenlänge von 850 nm, das nicht von Bestandteilen der Probe absorbiert wird. Aufgrund der Trübung ist die Transmission durch das Medium deutlich reduziert, wodurch ein auswertbarer Parameter resultiert. Die Extinktion wurde alle drei Minuten gemessen und in Abhängigkeit zur Zeit aufgetragen. Dadurch lassen sich diverse Charakteristika der Matrix aber auch der Alterungsbestandteile nachweisen und auf diese Weise Kraftstoffe unterscheiden. Die Methode kann daher auch ideal zur quantitativen Bestimmung der Lösungsvermittlereffizienz herangezogen werden (Schmidt, 2014). Die Geräteparameter entsprechen der Beschreibung aus Kapitel 4.3.5. Eine mögliche eingeschränkte Reproduzierbarkeit des Verfahrens konnte bei der beschriebenen Versuchsdurchführung nicht beobachtet werden. Nach aktuellen Erkenntnissen ist diese Methode ein wichtiges Mittel, um eine schnelle qualitative bzw. halbquantitative Aussage sowohl hinsichtlich einer Unterscheidung von gealterten Fettsäuremethylestern als auch bezüglich der Eignung eines potenziellen Lösungsvermittlers zu treffen.

#### **4.3.7 Präzipitat-Test (gravimetrisch) (Methodenentwicklung)**

Zur quantitativen Erfassung der Effizienz der Lösungsvermittler wurde zusätzlich zu den vorgestellten Verfahren ein gravimetrischer Ansatz erarbeitet. Hierfür wurden in einem 12 mL-Probengefäß 10 mL eines entsprechenden Blends bestehend aus Lösungsvermittler und Dieselmethylester bzw. einem anderen Basiskraftstoff vorgelegt. Anschließend wurde der künstlich gealterte Rapsölmethylester (RMEalt) unter Magnetrührung bis zum Erreichen eines Anteils von 20 Vol.-% pipettiert. Auf diese Weise sollte die teilweise schnelle "Cluster-Bildung" vermieden werden, die die Effizienz des Lösungsvermittlers sonst deutlich herabsetzen und damit das Ergebnis verfälschen würde. Dieser Anteil wurde gewählt, da für diesen Bereich mit einer maximalen Präzipitatbildung zu rechnen war (Fang und McCormick, 2006). Nach Zugabe wurde das Probengefäß verschlossen und zur Homogenisierung gut geschüttelt. Eine Probe ohne Lösungsvermittler diente dabei als Bezugsgröße für eine maximale Bodensatzausbildung. Die Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur bis zu dem Zeitpunkt gelagert, an dem die Bezugsprobe einen kompakten Bodensatz ausgebildet hatte (zwei Wochen - mindestens sieben Tage). Abschließend wurde der Überstand dekantiert, und nach einem Tag wurden die Kraftstoffreste mit einem stark unpolaren leicht flüchtigen Lösungsmittel (n-Hexan) vorsichtig entfernt. Auf eine Wiederholung dieses Vorgangs sollte jedoch verzichtet werden, da auch rein mechanisch Anteile des stark polaren Bodensatzes durch diese Prozedur abgelöst werden können. Reste des Lösungsmittels wurden im synthetischen Luftstrom ausgetrieben und der Bodensatz in Differenz zum Leergefäß gravimetrisch bestimmt.

### **4.3.8 Lagerstabilität (UV)**

Im Gegensatz zu den vorgestellten Alterungsapparaturen, die sich auf den temperaturbedingten Autoxidationsprozess beziehen, sind auch Verfahren zur Erfassung der photolytischen Alterungsanfälligkeit bekannt, mit denen Aussagen bezüglich der Lagerstabilität getroffen werden können. Eine Variante ist die Alterung in der Lichtbox, die üblicherweise Anwendung im Bereich von Heizöl findet.

Diese Methode wurde gemäß DIN 51471 in Zusammenarbeit mit der ASG durchgeführt. Ohne Heizen und aktive Sauerstoffzufuhr wurde die Kraftstoffprobe für 24 Stunden lediglich UV-Licht als Alterungsfaktor ausgesetzt. Messgrößen sind der filtrierbare Rückstand (Sludge), der nicht filtrierbare Rückstand (Gum) und der Summenwert (Lagerstabilität-Lichtbox) in mg/kg. Obwohl es sich bei der Lagerstabilität um eine wichtige Einflussgröße handelt, ist sie aufgrund einer notwendigen komplexen Definition nicht Gegenstand der Kraftstoffnormen DIN EN 590 oder DIN EN 14214. Lediglich die Oxidationsstabilität wird hinsichtlich einer möglichen Aussage interpretiert. Da folglich keine Grenzwerte für das Verfahren vorlagen, wurden von der ASG Richtwerte definiert. Demnach liegen besonders gute Ergebnisse vor bis zu einem Maximum-Limit von 20 mg/kg. Mit einem weiteren Maximum-Limit bis 50 mg/kg resultieren noch akzeptable Ergebnisse. Höhere Werte bedeuten nicht ausreichende Werte für die Lagerstabilität.

## **4.4 Motoren und Betrieb**

Die Untersuchungen zur Emissionsanalytik wurden mit drei unterschiedlichen Dieselmotoren am Motorprüfstand des Thünen-Instituts für Agrartechnologie durchgeführt. Es erfolgten im ersten Schritt Testläufe mit einem Einzylindermotor (Farymann 18 W) zur Bestimmung der Auswirkung von Kraftstoffkomponenten bzw. veränderter Kraftstoffparameter auf das Emissionsverhalten. Im zweiten Schritt wurde ein Daimler-Motor OM 904 LA gemäß der Abgasnorm Euro IV zur Absicherung der Einsatzfähigkeit von Zielkraftstoffen mit modernen Motoren mit Abgasnachbehandlung (SCR - engl. selective catalytic reduction) eingesetzt. Es wurden des Weiteren Messergebnisse, die mit dem Daimler-Motor OM 906 LA gemäß Abgasnorm Euro III für eine von der vorliegenden Arbeit unabhängige Studie gewonnen wurden (Schaak, 2012), für eine Literaturstudie zum Einfluss der Cetanzahl auf die Mutagenität ausgewertet. Die Motoren werden im Folgenden beschrieben.

### **4.4.1 Dieselmotorische Verbrennung**

Bei dem Dieselmotor, der von Rudolf Diesel 1893 erfunden wurde, handelt es sich um einen Verbrennungsmotor, bei dem im Gegensatz zum Ottomotor der in die Brennkammer über eine Einspritzdüse eingebrachte Kraftstoff durch erhitzte komprimierte Luft zur Selbstzündung gebracht wird. Der durch die Umsatzreaktionen resultierende Druckanstieg wird durch die Kol-

benbewegung in kinetische Energie überführt. Wesentliche beeinflussende Parameter der dieselmotorischen Verbrennung sind die Luftverdichtung, Kraftstoffeinspritzung, Gemischbildung, Selbstzündung und die in den unterschiedlichen Bereichen der Brennkammer bzw. des Kraftstoffstrahls ablaufenden Verbrennungsprozesse (Basshuysen und Schäfer, 2010). Durch Bestrebungen zum Erreichen einer optimalen Ausrichtung bzw. Gestaltung dieser Bereiche wurde der Dieselmotor immer effizienter und es konnte auf diese Weise bereits ein hoher Grad der intermotorischen Emissionsminderung erzielt werden (Reif, 2012).

Bei der vollständigen Verbrennung von einem idealen Dieselmotor würde lediglich Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf entstehen. Da aber Sauerstoff nicht immer in allen Bereichen stöchiometrisch zur Verfügung steht und schwankende Temperaturen im Kraftstoffstrahl herrschen, können gerade in kälteren Regionen der Flamme bei Sauerstoffmangel auch Produkte der unvollständigen Verbrennung wie Rußpartikel, Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid entstehen. Hinzu kommt aufgrund der allgemein hohen Temperaturen bei der Verbrennung besonders in den heißen Zonen die Einbeziehung von Stickstoff aus der verdichteten Luft, der in Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) überführt wird. Um die herrschenden lokalen Spitzentemperaturen und damit die  $\text{NO}_x$ -Produktion zu senken, wird auch über eine Abgasrückführung (AGR) der Sauerstoffanteil in der Brennkammer reduziert. Des Weiteren sind aufgrund einer möglichen schwankenden Kraftstoffgüte, insbesondere in Regionen ohne regulierte Qualität, durch Eintrag von Spezies mit Heteroatomen außer Sauerstoff weitere Abgasbestandteile möglich. Ein Beispiel hierfür ist der Schwefelanteil, der zur Bildung von Schwefeldioxid führt und damit neben den Stickoxiden zum Sauren Regen beiträgt. Aufgrund der Einführung „schwefelfreier“ Kraftstoffe konnte jedoch dieser Beitrag auf ein nicht kritisches Maß reduziert werden. Die Bedeutung der Emissionen für Mensch und Natur sowie ihre analytische Bestimmung wird in 4.5 eingehend beschrieben.

#### **4.4.2 Farymann-Einzylindermotor (Farymann 18 W)**

Die Motorversuche ausgewählter Misch- und Reinkraftstoffe wurden im ersten Schritt einer Parametrierung der Einflüsse einer veränderten Kraftstoffzusammensetzung auf die Emissionen an einem Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W vorgenommen (Abbildung 4.4-1). Die Motorläufe mit dem Farymann 18 W und den im Folgenden beschriebenen Motoren erfolgten ausschließlich am Motorprüfstand des Thünen Instituts für Agrartechnologie in Braunschweig.

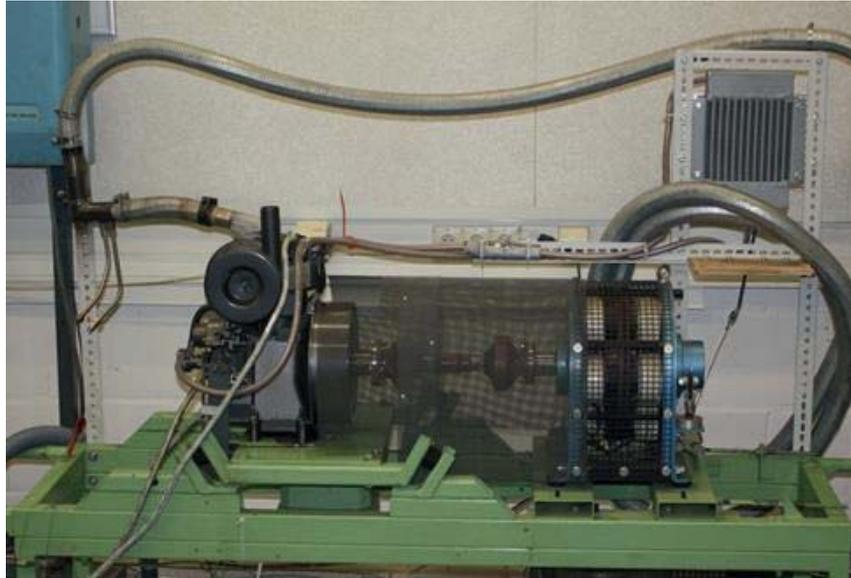


Abbildung 4.4-1: Einzylindermotorprüfstand; Farymann 18 W mit Wirbelstrombremse

Die Angaben zum Einzylinder-Motorprüfstand entsprechen weitestgehend den Beschreibungen von Munack et al. (2013). Der Motor arbeitet nach der Abgasnorm TIER 4. Die physikalischen Daten sind (Tabelle 4.4-1) zu entnehmen.

Tabelle 4.4-1: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors Farymann 18 W  
(Technische Daten Farymann, 2008)

Hersteller	Farymann Diesel
Modell	18 W
Bauweise	stehend
Zylinder	1
Kühlung	Wasser
IFN nach DIN ISO 3046/1	5,2 kW
ICFN nach DIN ISO 3046	4,7 kW
Max. Drehzahl	3600 min <sup>-1</sup>
Max. Drehmoment	15,3 Nm (2500 min <sup>-1</sup> )
Bohrung	82 mm
Hub	55 mm
Hubraum	290 cm <sup>3</sup>
Mittlere Kolbengeschwindigkeit	6,6 m/s (3600 min <sup>-1</sup> )
Verdichtungsverhältnis	20:1
Schmierölmenge	1 L
Schmierölverbrauch	1 g/kWh
Max. Neigungswinkel	15° (permanent)
Trockengewicht	39 kg
Kühlwasserbedarf bei direkter Kühlung	7-8 L/min

Für die Abgasemissionsanalyse wurde ein 5-Punkte-Test gefahren, bei dem die Betriebspunkte einen weiten Bereich im Motorkennfeld abdecken. Dieser Test ist an die durchschnittliche Auslastung von landwirtschaftlichen Schleppermotoren (Welschhof, 1981) angelehnt und hat sich für den Farymann Einzylinder-Dieselmotor schon in früheren Arbeiten bewährt (Krahl, 1993). Abbildung 4.4-2 zeigt die Betriebspunkte sowie die Bezeichnung und Angabe ihrer Zeitanteile im 5-Punkte-Test.

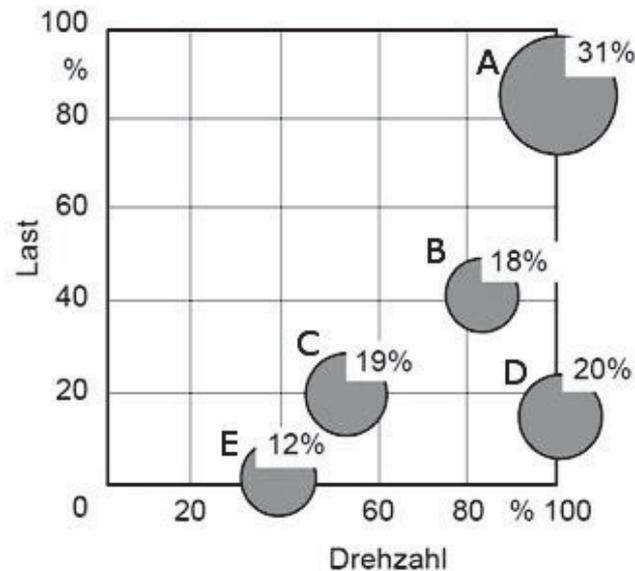


Abbildung 4.4-2: Betriebspunkte - Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests

Die Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors unter den Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test sind der Tabelle 4.4-2 zu entnehmen.

Tabelle 4.4-2: Betriebsdaten des Farymann 18 W im 5-Punkte-Test

	A	B	C	D	E
Drehzahl [ $\text{min}^{-1}$ ]	2840	2560	1770	2995	1060
Drehmoment [Nm]	10,1	5,5	4,1	1,7	0
eff. Leistung [W]	3004	1474	760	533	0

#### 4.4.3 Euro III (Daimler OM 906 LA)

Es handelt sich um einen Sechszylindermotor, der mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem sowie mit Abgasturboaufladung und Ladeluftkühlung arbeitet. Die technischen Daten des Motors OM 906 LA sind in Tabelle 4.4-3 aufgeführt.

Tabelle 4.4-3: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2200 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1200 min <sup>-1</sup>
Verdichtung	18 : 1
Abgasnorm	Euro III

Dieser Motor wurde von Mercedes-Benz unter anderem in der LKW-Reihe Atego, im Unimog und in Linienbussen verbaut. In der am Emissionsprüfstand montierten Ausführung erfüllte der Motor die Euro-III-Abgasnorm. Dabei war die Motorwelle zur Bestimmung der Motorlast mit einer regelbaren Wirbelstrombremse gekoppelt, wodurch das automatische Anfahren verschiedener Lastpunkte ermöglicht wurde.

#### 4.4.4 Euro IV (Daimler OM 904 LA)

Für die Messungen der finalen Kraftstoffformulierungen in dieser Arbeit stand ein Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA der Daimler AG zur Verfügung. In Tabelle 4.4-4 sind die grundlegenden Motordaten aufgeführt. Die Angaben zum Aufbau und zu den technischen Details erfolgten in Anlehnung an die Beschreibung von Pabst, 2014.

Tabelle 4.4-4: Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	4
Hubvolumen	4250 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2200 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	130 kW
Maximales Drehmoment	675 Nm bei 1200 bis 1600 min <sup>-1</sup>
Abgasnachbehandlung	SCR-Katalysator (Vanadiumdioxid)
Abgasnorm	Euro IV

Der Motor war mit einem auf Vanadiumdioxid basierenden SCR-Katalysator zur Stickoxidreduktion ausgestattet und wird in der Serie in der LKW-Reihe Atego der Daimler AG eingesetzt.

In der im Prüfstand verbauten Variante erfüllte der Motor die nach Euro-IV-Norm geltenden Grenzwerte. Der Motor war für den Prüfstandsbetrieb mit dem in der Serie verwendeten Motorkühler und weiteren Anbauteilen ausgestattet. Über eine Gelenkwelle war der Motor mit einer Asynchronmaschine DynoRoad 208/3,5SL der Firma AVL mit einer Nennleistung von 220 kW und einem Nennmoment von 1867 Nm bei einer maximalen Drehzahl von 3500 min<sup>-1</sup> verbunden, mit der statische und dynamische Testzyklen ermöglicht werden. Das gesamte System ist in Abbildung 4.4-3 dargestellt.

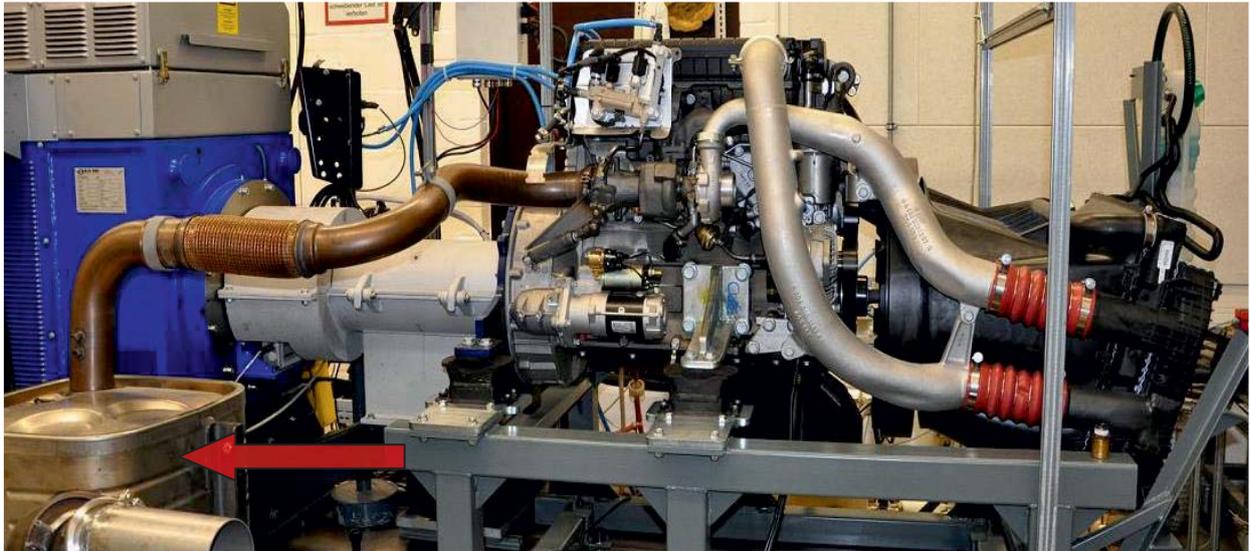


Abbildung 4.4-3: Motor OM 904 LA mit SCR-Katalysator (roter Pfeil)

Auch die Abgasstrecke vom Motor zum Katalysator war aus Originalbauteilen aufgebaut. Die Bestimmung der Emissionen erfolgte am Ausgang des Katalysators. SCR-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung sind bei Stationärmotoren und Kraftwerken schon seit vielen Jahren im Einsatz. Für den mobilen Einsatz werden sie erst mit Einführung der Euro-IV-Norm verwendet. Bei Verwendung von FAME-Kraftstoffen besteht die Gefahr der „Vergiftung“ des Katalysatormaterials, da die FAME-Kraftstoffnorm DIN EN 14214 Katalysatorgifte von 4 ppm Phosphor und 5 ppm als Summe für Alkali- und Erdalkalimetalle (Klimczak et al., 2010) zulässt. Regelmäßige Stichprobenuntersuchungen zeigen aber, dass das Gefährdungspotenzial bei Werten von 1 ppm für Alkali- und Erdalkalimetalle zwar gering ist (Knuth et al., 2012), aber bei einem möglichen höheren Beimischungsanteil und einem langfristigen Gebrauch nicht ignoriert werden darf.

Zur Reduktion der Stickoxide wird Ammoniak eingesetzt. Daher muss zusätzlich zum Kraftstoff ein weiteres Betriebsmittel in einem zweiten Tank mitgeführt werden. Dadurch ergeben sich weitere zusätzliche Komponenten. Die 32,5%-ige wässrige Harnstofflösung (AdBlue), die zur Bereitstellung des Ammoniaks dient, wird aus dem Tank über ein Dosiersystem direkt in den Abgasstrang eingedüst. Die Überführung von Harnstoff in Ammoniak verläuft in zwei Schritten (Reif, 2012).



Im ersten Schritt (1) kommt es bereits im Abgasrohr zu einer thermolytischen Zersetzung des Harnstoffs in Ammoniak und Isocyansäure. Die endotherme Hydrolyse der Isocyansäure (2) erfolgt jedoch erst am Katalysator. Am Katalysator findet dann über drei unterschiedliche Synproportionierungsreaktionen (3-5) die eigentliche Umwandlung der Stickoxide mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff statt (Williams, 2008).



Aufgrund der Möglichkeit, dass unverbrauchter Ammoniak emittiert wird (Ammoniakschlupf), wurde innerhalb der Euro-VI-Abgasnorm ein Grenzwert von maximal 10 ppm definiert. Beim Einsatz von SCR-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung sind aufgrund der Verwendung von Vanadiumdioxid (Shah et al., 2009) trotz nicht verbauter Oxidationskatalysatoren kaum HC-Emissionen zu erwarten, da das System die unverbrannten Kraftstoffbestandteile mit einem Wirkungsgrad im Bereich >90% umwandelt (Gekas, 2002).

Der Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA wurde im europäischen transienten Zyklus (ETC) gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union betrieben. Der Testzyklus wurde an die Vollastkurve des Motors angepasst (siehe Kapitel 8.5). Die Aufnahme der Emissionsdaten erfolgte über die gesamten 30 Minuten des Tests. Der Zyklus ist in drei Phasen unterteilt. Die ersten zehn Minuten sind stellvertretend für einen Stadtfahrtanteil, die zweiten zehn für einen Überlandfahrtanteil und die dritten zehn Minuten für einen Autobahnanteil. Das Drehzahl- und Drehmomentprofil des Tests ist in Kapitel 8.5 angegeben. Die Vorgabe der Lastwerte erfolgte in einem Sekundenintervall. Somit resultierten 1800 verschiedene Lastzustände über den gesamten Lauf.

## 4.5 Emissionsanalytik

Die Konzentration der in der Luft befindlichen Schadstoffe wird im Wesentlichen durch den Menschen beeinflusst. Neben der Industrie, der Landwirtschaft und Heizungsanlagen sowie lösungsmittelhaltigen Lacke und Farben, ist der Verkehr mit seinem emittierten Abgas maßgeblich an der Verschmutzung der Luft beteiligt. Die wesentlichen Schadstoffe sind dabei Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenstoffmonoxid (CO), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), der Gesamtstaub (TSP - engl. total suspended particles), der sich noch nach Partikelgröße in  $\text{PM}_{10}$  und

PM<sub>2,5</sub> unterteilt, sowie die Kohlenwasserstoffe ohne Methan (NMVOC - engl. Non-methane volatile organic compound). Die Kohlenstoffdioxid-Konzentration als weitere wesentliche Emissionsgröße ist hierbei explizit ausgenommen, da Kohlenstoffdioxid als Grundbestandteil der Luft nicht als Schadstoff gilt, sondern lediglich als maßgebliches Treibhausgas wirkt. Diese Schadstoffe konnten seit 1990 durch eine effizientere Prozessführung, verbunden mit diversen Filter- und Abgasnachbehandlungssystemen sowie aufgrund der Qualitätssteigerung bei einigen Ausgangsstoffen und wegen der Einführung immer schärferer gesetzlicher Rahmenbedingungen, bis zum Jahr 2013 zum Teil drastisch gesenkt werden (Abbildung 4.5-1).

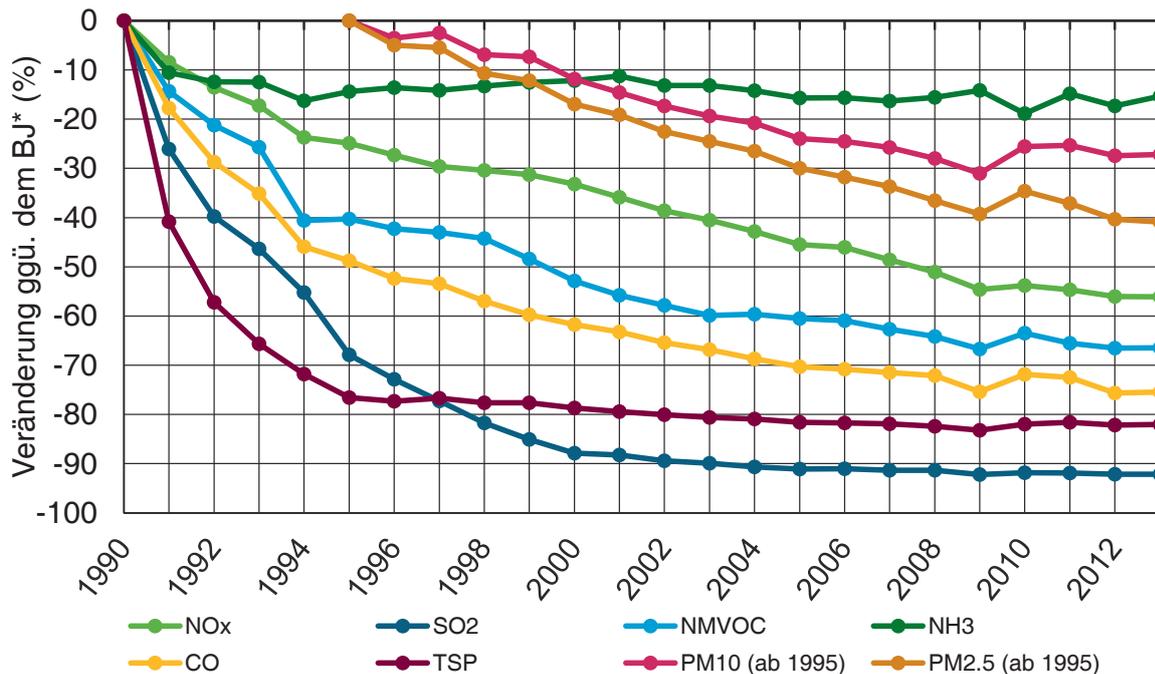


Abbildung 4.5-1: Prozentuale Veränderung wesentlicher Luftschadstoffe von 1990 bis 2013 in Bezug zum Startwert (\* Basisjahr) (UBA, 2015)

Diese Luftschadstoffe würden bei ausbleibender Regulierung, wie in der Vergangenheit erfolgt, nicht nur den Mensch, sondern auch Flora und Fauna, Gewässer und Böden sowie Bauwerke und Materialien negativ beeinflussen.

Die im Bereich des Verkehrs gesetzlich limitierten Abgasbestandteile gemäß der Euro-Abgasnorm, Kohlenstoffmonoxid (CO), Gesamt-Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>), wurden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt und ihre Werte im 0,2 s-Takt aufgezeichnet. Des Weiteren wurde in diesem Zusammenhang die Bestimmung der Teilchen- bzw. Partikelmasse (TM/PM) durchgeführt (siehe Kapitel 4.5.4). Die Aufnahme der Emissionsdaten erfolgte mit dem Farymann 18 W im 5-Punkte-Test und mit Daimler OM 904 LA (Euro IV) im ETC-Test aus den Mittelwerten der über den gesamten Lauf aufgezeichneten Analysedaten.

Mit der Abgasnorm Euro VI ist auch Ammoniak aufgrund eines möglichen Ammoniakslupfs bei Verwendung eines SCR-Katalysators als gesetzlich limitierte Emissionsgröße erfasst. Da aber innerhalb dieser Arbeit nicht mit einem entsprechenden Motor gearbeitet wurde, wurde

Ammoniak lediglich als nicht gesetzlich limitierte Größe ebenfalls bestimmt. Als weiterer gesetzlich nicht limitierter Parameter wurde auch die Partikelgrößenverteilung untersucht. Seit aufgrund des Bekanntwerdens des unterschiedlichen Schädigungspotenzials der Partikel die Partikelmasse als aussagekräftige Größe allein nicht mehr ausreichend ist und daraufhin eine Unterteilung nach der Partikelgröße erfolgte, hat die Untersuchung dieser Messgröße immer mehr an Bedeutung gewonnen. Ferner wurden mit den Carbonylen und den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) Sonderfraktionen der Kohlenwasserstoffe in die Untersuchungen aufgenommen, da sie von der Reizung der Atemwege bis hin zum Verursachen von Krebs für bestimmte Substanzen im hohen Maß für die Beeinträchtigung der Gesundheit mitverantwortlich gemacht werden. Insbesondere in Zusammenhang mit der Krebsgefährdung komplettiert als letzter Parameter die Bestimmung der Mutagenität über den Ames-Test die Reihe der innerhalb dieser Arbeit bestimmten Messgrößen (Tabelle 5.1-1).

Tabelle 4.5-1: Emissionsanalytik gesetzlich limitierter und nicht limitierter Parameter

<b>Prüfparameter</b>
Kohlenstoffmonoxid (CO) (siehe Kapitel 4.5.1)
Stickoxide (NO <sub>x</sub> ) (siehe Kapitel 4.5.2)
Kohlenwasserstoffe (HC) (siehe Kapitel 4.5.3)
Teilchenmasse (TM) (siehe Kapitel 4.5.4)
Partikelmasse (PM) (siehe Kapitel 4.5.4)
Partikelgrößenverteilung (siehe Kapitel 4.5.5)
Ammoniakschlupf (NH <sub>3</sub> ) (siehe Kapitel 4.5.6)
Carbonyle (Aldehyde und Ketone) (siehe Kapitel 4.5.7)
Polyzyklische aromatische KW (PAK) (siehe Kapitel 4.5.8)
Mutagenität (Ames-Test) (siehe Kapitel 4.5.9)

Sowohl die gesetzlich limitierten als auch die nicht limitierten aufgeführten Parameter werden im Folgenden genauer beschrieben. Die Angaben entsprechen dem finalen Kenntnisstand des Thünen-Instituts für Agrartechnologie und erfolgen in Anlehnung an die Publikationen von Schaak (2012), Schmidt (2014) und Pabst (2014).

Die analytische Bestimmung der Carbonyle (siehe Kapitel 5.5.1 und 5.8.3) und PAK (siehe Kapitel 5.5.2 und 5.8.4) mittels HPLC wurde von Frau Dipl.-Ing. Barbara Fey durchgeführt. Die Untersuchung auf mutagene Wirkungen (siehe Kapitel 5.8.5) erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Büniger am Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA).

#### 4.5.1 Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das sich aufgrund seiner höheren Dichte im Bezug zur Luft am Boden sammelt. Die toxische Wirkung von Kohlenstoffmonoxid entsteht durch das starke Bestreben der CO-Moleküle im Gegensatz zu den O<sub>2</sub>-Molekülen dauerhaft an das Hämoglobin im Blut zu binden, was wiederum zu einem eingeschränkten Sauerstofftransport führt. In höheren Konzentrationen wirkt es daher als starkes Atemgift. Daher sollen die Emissionen so gering wie möglich gehalten werden. Nach einem vom Verband der Automobilindustrie und dem Umweltbundesamt in Auftrag gegebenen Rechenmodell wird für den Zeitraum von 1990 bis 2020 im Straßenverkehr eine Abnahme von 90% veranschlagt (VDA, 2010). 2005 wurde ein Grenzwert eingeführt, nach dem der höchste 8-Stundenmittelwert eines Tages 10 mg/m<sup>3</sup> nicht überschreiten darf. Die gesamten Kohlenstoffmonoxidemissionen konnten im Zeitraum von 1990 bis 2013 um ca. 75% reduziert werden (UBA, 2015).

Bei der dieselmotorischen Verbrennung wird Kohlenstoffmonoxid in Bereichen gebildet, in denen Sauerstoffmangel herrscht. Zum überwiegenden Teil wird es allerdings schon vor Verlassen des Zylinders durch Nachoxidation zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) umgesetzt (van Basshuysen und Schäfer, 2002). Für die Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid wurde ein Gasanalysator BA-5000 der Firma Bühler-Technologies verwendet. Als Messprinzip dient die Absorption von nicht-dispersem Infrarotlicht (NDIR-Verfahren). Für jedes Gas ereignet sich bei bestimmten Wellenlängen eine Strahlungsabsorption. Die Intensität dieser Absorption ist ein Maß für die jeweilige Stoffkonzentration. Neben der Messküvette und dem Infrarotstrahler befinden sich in dem Messgerät mehrere gasgefüllte Detektorschichten, die über einen Verbindungskanal mit einem Mikroströmungsfühler verbunden sind. Dabei geht die Strahlung vom Strahler zunächst durch die Messküvette und anschließend durch die Detektorschichten. Für die Bestimmung von Kohlenstoffmonoxid wird der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom durch die Messküvette geleitet und mit für die Absorption von Kohlenstoffmonoxid charakteristischem infrarotem Licht bestrahlt. Dessen Schwächung führt in den nachfolgenden Detektorschichten zu einer definierten Strahlungsabsorption. Durch diesen Vorgang erwärmen sich die Detektorschichten unterschiedlich stark und es resultiert in dem Verbindungskanal der beiden Schichten eine Ausgleichsströmung, die als ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt mit dem Mikroströmungsfühler gemessen wird. Die Kalibrierung erfolgte mittels Prüfgas von 0,198% CO in Stickstoff.

#### 4.5.2 Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Stickoxide (NO<sub>x</sub>) ist der Sammelbegriff der Radikalgase Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>). Sie werden zu den reaktiven Stickstoffverbindungen gezählt und können eine große Zahl negativer Umweltwirkungen verursachen. Aufgrund der schnellen Oxidation mit dem Luftsauerstoff zu NO<sub>2</sub> ist NO toxikologisch unkritisch. Stickstoffdioxid kann jedoch sehr weit

in den Atemtrakt vordringen und beim Übergang in die Blutbahn im wässrigen Medium Salpetersäure und salpetrige Säure bilden, die dann zu Zellschädigungen führen. Diese Reaktion ist auch mitverantwortlich für die Verursachung von Saurem Regen. Geringe Konzentrationen sind jedoch bereits für Asthmatiker problematisch. Des Weiteren verursachen Stickoxide auch in Kombination mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen die sommerliche Ozonbildung (Sommer-smog). Dabei zerfällt Stickstoffdioxid als Radikalgas mit Einfluss von UV-Strahlung leicht in Stickstoffmonoxid unter Bildung von hoch reaktiven Sauerstoffatomen (1), die wiederum mit dem Luftsauerstoff ( $O_2$ ) zu Ozon ( $O_3$ ) reagieren (2), das 90% der Photooxidantien ausmacht.



Daneben werden mit Peroxiacetylnitrat und Peroxibenzoylnitrat weitere Photooxidantien gebildet. Daher wurde in Europa für Stickstoffdioxid der 1-Stundengrenzwert von  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  festgelegt, der nicht öfter als 18-mal im Jahr überschritten werden darf. Der Jahresgrenzwert beträgt dabei  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die gesamten Stickoxidemissionen konnten im Zeitraum von 1990 bis 2013 um 56% reduziert werden (UBA, 2015). Streng genommen zählen auch andere Stickstoffsauerstoffverbindungen zu den Stickoxiden, insbesondere das Lachgas  $N_2O$ , das in Zusammenhang mit dem Dreiwegekatalysator an Bedeutung gewonnen hat und auch durch UV-Licht bedingten Zerfall zu Stickstoffmonoxid umgewandelt wird. Diese Stickstoffsauerstoffspezies wurden jedoch innerhalb dieser Arbeit nicht thematisiert.

Stickoxide werden bei der Verbrennung überwiegend in den sauerstoffreichen heißen Regionen des Brennraums gebildet. Die chemischen Abläufe werden über die Zeldovich-Reaktion beschrieben (Fernando et al., 2006; Warnatz et al., 2001). Die einzelnen Schritte sind in den Gleichungen 3 bis 6 wiedergegeben.



Da für den Bindungsbruch der Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs nach Gleichung (4) eine sehr hohe Aktivierungsenergie in Form von hohen Temperaturen nötig ist, spricht man auch von „thermischem  $NO$ “.

Des Weiteren wird in der kraftstoffreichen Flammenfront auch Prompt- $NO$  gebildet. Dabei wird durch  $CH$ -Radikale der Stickstoff aufgrund einer abgesenkten Aktivierungsenergie bereits

ab 1000 K für die Reaktion mit Sauerstoff zugänglich. Ferner kann auch über den N<sub>2</sub>O-Mechanismus analog zum thermischen NO allerdings bei ebenfalls abgesenkter Aktivierungsenergie NO entstehen (Merker und Schwarz, 2009).

Für die Bestimmung der Stickoxide wurde ein Chemilumineszenzdetektor (CLD) der Firma Eco-Physics (CLD 700 EL ht) verwendet. Bei der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> mit Ozon (O<sub>3</sub>), das von einem im Gerät verbauten Ozongenerators produziert wird, gelangen ca. 10% der NO<sub>2</sub>-Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand, aus dem sie sofort in den nicht angeregten Zustand zurückkehren, wobei Photonen emittiert werden (Lumineszenz) (7).



Diese werden als ein Maß für den NO-Gehalt bestimmt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) wird das heiße und gefilterte Abgas zuvor durch einen Konverter geleitet, in dem NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird. Erst dann wird es mit Ozon oxidiert und ebenfalls der NO-Gehalt nach dem oben genannten Verfahren ermittelt. Der NO<sub>2</sub>-Gehalt ergibt sich aus der Differenz der beiden Messergebnisse. Die Kalibrierung erfolgte mit Prüfgas von 805 ppm NO in Stickstoff und wurde mit weiteren Kalibriergasen (197 ppm NO in Stickstoff und 52 ppm NO<sub>2</sub> in synthetischer Luft) kontrolliert.

#### 4.5.3 Kohlenwasserstoffe (HC)

Im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid führen die Kohlenwasserstoffe (HC), die einen nicht unwesentlichen Teil der (NM)VOC bilden, teilweise zu erheblichen ökotoxikologischen Wirkungen. Aufgrund fotochemischer Reaktionen unterstützen die Kohlenwasserstoffe die durch Stickoxide bedingte Bildung von bodennahem Ozon (Sommersmog), da sie die Umwandlung von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid fördern. Bei diesem Vorgang kommt es auch zur Bildung von Aldehyden und Ketonen (Carbonyle) (Mollenhauer, 2002), die bereits Bestandteil des Abgases aufgrund unvollständiger Verbrennung sein können. Insbesondere Formaldehyd und Acrolein sind als Reizgase Teil der Gruppe der Photooxidantien des Sommersmogs. Diese Substanzen können zu akuten und chronischen Beeinträchtigungen des Atemtraktes sowie zu einer Erhöhung des Risikos für Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems beitragen.

Kohlenwasserstoffe im Dieselabgas entstehen vor allem durch unvollständige Verbrennung. Dies geschieht besonders in Zonen, die nicht von der Verbrennung erfasst werden, in denen Luftmangel herrscht oder in denen es zu Flammenlöschung durch zu niedrige Temperaturen bspw. in Wandnähe kommt (Hackbarth und Merhof, 1998). Die NMVOC wurden im Zeitraum von 1990 bis 2013 um ca. 67% reduziert (UBA, 2015). Der Anteil am Straßenverkehr über Verdunstung und Antrieb konnte im selben Zeitraum von 38% auf 10,6% gesenkt werden, was hauptsächlich auf die Einführung und Weiterentwicklung geregelter Katalysatoren beim Otto-

Pkw, die Umstellung der neuen Bundesländer auf modernere Systeme und die Verwendung von Gasrückflusssystemen an Tankstellen zurückgeführt werden kann.

Für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf einem Flammenionisationsdetektor (FID). Dabei wird das Probegas durch eine Helium-Wasserstoff-Flamme, die in einem elektrischen Feld brennt, ionisiert. Die dabei ablaufende Änderung des Feldes kann hinsichtlich des Kohlenwasserstoffgehalts des Probegases ausgewertet werden. Das heiße und zuvor gefilterte Abgas wird dabei über eine mit einem Thermostaten auf 190 °C temperierte Leitung dem HC-Analysator zugeführt. Mit der Temperierung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation hochsiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Die Kalibrierung wurde mit Propan ( $C_3H_8$ , 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung durchgeführt (Munack et al., 2011a).

#### 4.5.4 Partikel- und Teilchenmasse (PM/TM)

Ein Hauptbestandteil der bei der motorischen Verbrennung emittierten Partikel ist Kohlenstoff als Produkt der unvollständigen Verbrennung. Dieser Ruß entsteht in Bereichen des Brennraums mit hoher Temperatur, geringem Sauerstoffanteil und Kraftstoffüberschuss. Weitere Bestandteile sind organische Verbindungen, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die an der Oberfläche der Rußpartikel adsorbiert sind und auch aus der Verbrennung von Bestandteilen des Motoröls stammen können. Hinzukommen Anteile von Metalloxiden bedingt durch Abrieb und Sulfate, die jedoch mit der Einführung von schwefelfreien Kraftstoffen weitestgehend an Bedeutung verloren haben. Abhängig von der Partikelgröße können Feinstaubbestandteile bis tief in die Lungenalveolen vordringen, wodurch entsprechende Typen als krebserregend gelten. Aufgrund an der Oberfläche adsorbierter krebserregender Substanzen ist die Risikoeinstufung sogar noch erhöht. Von 1995 bis 2013 sind die Feinstaub-Emissionen um 27% zurückgegangen (UBA, 2015).

Der genaue Entstehungsprozess ist nach wie vor nicht vollständig geklärt. Der allgemeine Reaktionsweg zur Rußbildung ist jedoch weitestgehend anerkannt und schematisch in Abbildung 4.5-2 dargestellt.

Der Prozess zur Partikelbildung startet mit der endothermen Pyrolyse, bei der in Kombination mit Hydroxy-Radikalen ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Acetylen als Rußvorläufersubstanzen gebildet werden. Im weiteren Verlauf reagieren diese im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu Benzol, das wiederum als Basis zum Aufbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) dient. An diesem Punkt können auch nicht verbrannte PAK aus dem Kraftstoff in den Prozess eingreifen. Im folgenden Schritt ereignet sich die Rußkeimbildung (Nukleation), bei der Partikelgrößen von 1 bis 3 nm auftreten können.

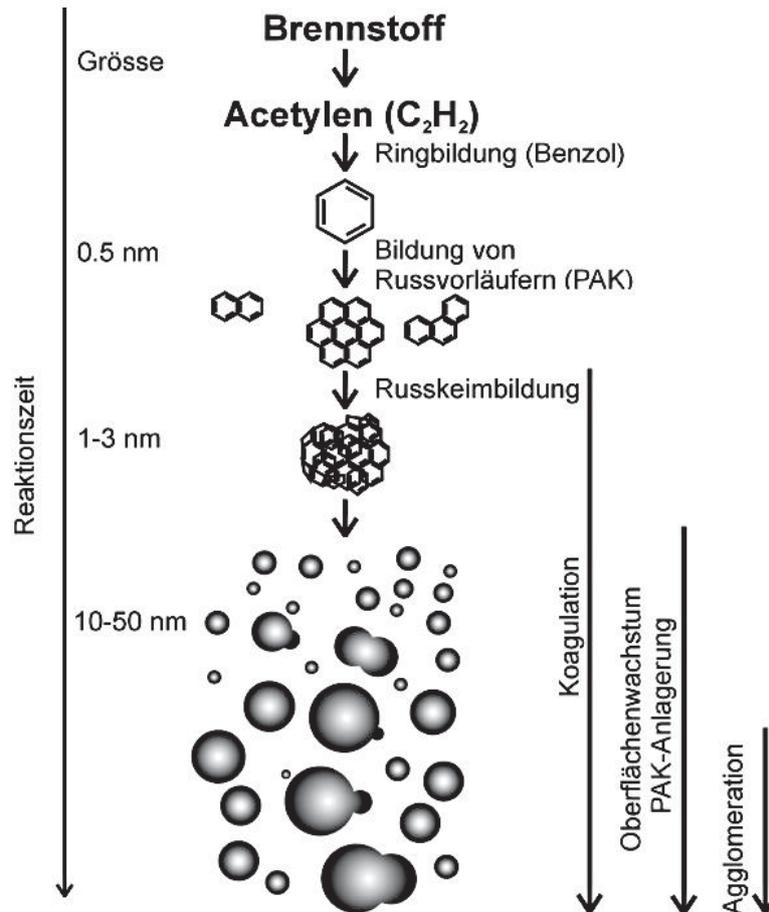


Abbildung 4.5-2: Schematische Darstellung der Rußbildung (Schubinger, 1971; Amann und Siegla, 1982)

Mit der Koagulation, dem weiteren Oberflächenwachstum mit PAK-Anlagerung und der Agglomeration wird der Vorgang zur Bildung von Ruß abgeschlossen, wobei durch Interaktion kleine Partikel auf unterschiedliche Weise größere Teilchen bilden bis zu einer Größe von 10-50 nm.

Eine allgemein anerkannte Definition für Dieselpartikel existiert aktuell nicht. Nach der Definition der Bundesumweltbehörde der USA (EPA - US Environmental Protection Agency) gelten als Partikel alle Stoffe, die bei Temperaturen unterhalb von 125 °F (51,7 °C) im verdünnten Abgas in fester oder flüssiger Form vorliegen und auf einem Filter abgeschieden werden können (Code of Federal Regulations) (Stein, 2008).

## PM

Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung mit dem Motor OM 904 LA erfolgte an einem nach BS ISO 16183:2002 (2002) ausgelegten Abgasteilstromverdünnungstunnel (Abbildung 4.5-3).

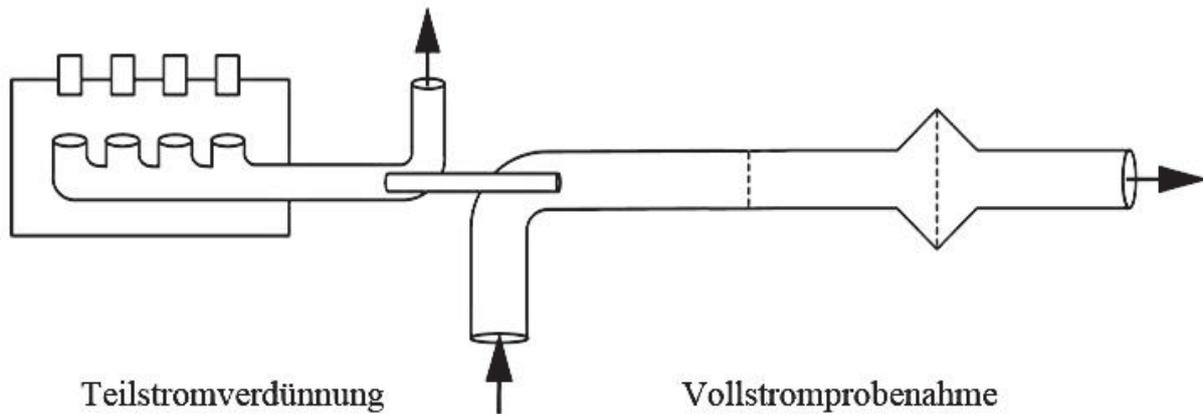


Abbildung 4.5-3: Schematische Darstellung des Verdünnungssystems

Durch Verdünnung mit gereinigter Druckluft wurde dort das Abgas auf unter  $51,7\text{ °C}$  abgekühlt. Das Sammeln der Partikel aus dem verdünnten Abgas erfolgte auf einem zweistufigen PTFE-Filter (Pallflex Membrane Filters, EMFAB TX40HI20-WW, 70 mm, Fa. Pall). Das Absaugen des Abgases aus dem Verdünnungstunnel sowie die Zuführung der Verdünnungsluft wurden durch einen Massendurchflussregler konstant gehalten bzw. bestimmt. Der Volumenstrom, der so geregelt wurde, dass er immer einem konstanten Anteil des Gesamtabgasvolumenstroms entspricht, ergab sich aus der Differenz der beiden Ströme. Über die Bestimmung der Staudrücke im Abgasrohr und in der Entnahmesonde erfolgte die Regelung des Verdünnungssystems. Das Gasvolumen, das beim Testverlauf durch die Filter gesogen wurde, ergab sich aus dem Integral der Volumenströme der Massendurchflussregler. Über den Abgasgesamt-volumenstrom und den entnommenen Abgasanteil ließ sich aus der auf dem Filter abgeschiedenen Partikelmasse die Partikelmasse im gesamten Motorabgas berechnen. Die Bestimmung der Partikelmasse der Filter erfolgte nach 24-stündiger Konditionierung bei  $22 \pm 3\text{ °C}$  und  $45 \pm 8\%$  Luftfeuchtigkeit gravimetrisch mit einer Mikrogrammwaage M5P der Firma Sartorius in Differenz zum zuvor aufgenommenen Leerwert.

## TM

Für die Untersuchungen mit dem Motor Farymann 18W war kein Verdünnungstunnel verbaut. Die Definition der Partikelmasse fand daher folglich keine Anwendung. Die Partikelmasse wurde deshalb zur Unterscheidung als Teilchenmasse definiert mit einer im Folgenden beschriebenen Abweichung zur Methodik.

Die Teilchenmasse wurde auf zwei PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) abgeschieden. Das Rohabgas wurde hierfür über ein zweistufiges System bestehend aus einem Dimroth- und einem Intensivkühler sowie oben genannten Filtern geleitet. In den Kühlern wurde durch einen Kryostat eine Temperatur von  $-18\text{ °C}$  eingestellt, da mit diesem Aufbau auch kombinierte leichtflüchtige Komponenten als Kondensat abgeschieden werden sollten. Die Bestimmung der auf den Filtern abgeschiedenen Teilchenmasse erfolgte analog zum oben beschriebenen Verfahren.

#### 4.5.5 Partikelgrößenverteilung

Obwohl sie gesetzlich innerhalb der Euro-Abgasnorm nicht reglementiert ist, hat die Partikelgrößenverteilung in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen, da das Gefahrenpotenzial für die Gesundheit mit abnehmender Partikelgröße steigt. Der einfache Summenparameter der Partikelmasse besitzt daher keine ausreichende Aussagekraft, weswegen schon seit 1995 zwei Fraktionen von Feinstaub unterschieden werden. Unterschieden werden die Partikelfraktionen  $PM_{10}$  mit einem maximalen Partikeldurchmesser unter  $10\ \mu\text{m}$  und  $PM_{2,5}$ . Hierbei handelt es sich um ultrafeine Partikel mit einem Durchmesser von weniger als  $2,5\ \mu\text{m}$ . Während die  $PM_{10}$ -Gruppe lediglich in die Nasenhöhle gelangt, kann die  $PM_{2,5}$ -Gruppe bis in die Bronchien und Lungenbläschen eindringen. Die ultrafeinen Partikel als nicht gesondert aufgeführte Untergruppe der  $PM_{2,5}$ -Fraktion können sogar bis ins Lungengewebe und in den Blutkreislauf gelangen. Die gesundheitlichen Auswirkungen reichen daher abhängig von der Eindringtiefe von Schleimhautreizungen, über lokale Entzündungen der Luftröhre, den Bronchien oder der Lungenalveolen, bis zu einer verstärkten Plaquebildung in den Blutgefäßen mit erhöhter Thromboseneigung oder Veränderungen der Regulierungsfunktion des vegetativen Nervensystems (Herzfrequenzvariabilität) (UBA, 2015). Wie bereits oben erwähnt, sind bestimmte Partikeltypen direkt krebserregend, da sie in der Lunge lange eingelagert sind und durch Reizungen und Entzündungen eine permanente Zellerneuerung bedingen und damit das Krebsrisiko fördern. Durch Adsorption von direkt krebserregenden PAK ist diese Wirkung noch erhöht. Daher liegt der Fokus verstärkt auf der  $PM_{2,5}$ -Fraktion.

Gemäß EG Verordnung 595/2009 ist zusätzlich zum Partikelmassengrenzwert zukünftig auch ein Grenzwert für die Partikelanzahl geplant. Für die Feinstaubfraktion  $PM_{10}$  gilt seit 2005 europaweit mit einem Jahresgrenzwert von  $40\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ein Tagesgrenzwert von  $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , der nicht öfter als 35mal überschritten werden darf. Für die  $PM_{2,5}$ -Fraktion existiert seit 2008 lediglich ein Zielwert vom  $25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  im Jahresmittel, der seit 2015 verbindlich einzuhalten ist und ab 2020 für das Jahresmittel auf  $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  weiter gesenkt wird. Im Zeitraum von 1995 bis 2013 konnte der durch den Verkehr verursachte Feinstaub auf 31,6% des Ausgangswerts gesenkt werden.

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem Electric Low Pressure Impactor (ELPI) der Firma Dekati Ltd. bestimmt. Mit dem Gerät werden Partikel mit einem aerodynamischer Durchmesser in einem in zwölf Stufen unterteilten Größenbereich von  $28\ \text{nm}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  analysiert. Aufgrund des unterschiedlichen Geschwindigkeit/Massenträgheit-Verhältnisses der Partikelfraktionen erfolgt die Abscheidung der einzelnen Fraktionen in einem Impaktor. Zur Bestimmung der Partikelzahl je Impaktorstufe werden die abgeschiedenen Teilchen durch eine Koronaentladung mit einer Spannung von  $5\ \text{kV}$  aufgeladen. Beim Auftreffen der geladenen Partikel auf die Impaktorscheiben tritt ein von der Partikelzahl abhängiger Messstrom auf.

#### 4.5.6 Ammoniak schlupf ( $\text{NH}_3$ )

Ammoniak ist ein amphoterer farbloses, stechend riechendes, sehr gut wasserlösliches und in hoher Konzentration giftiges Gas. Durch Neutralisation im wässrigen Medium mit Säuren wie der schwefligen Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), der Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) kommt Ammoniak in der Atmosphäre nicht in hohen Konzentrationen vor. Ammoniak wirkt aufgrund seiner kurzen Verweildauer in der Atmosphäre daher vorwiegend in der Nähe des Emittenten. Die auf diese Weise gebildeten Ammoniumsalze können sekundäre Aerosolpartikel bilden mit Einfluss auf die Wolkenbildung und die menschliche Gesundheit (Baek et al., 2004). Aufgrund von Reduzierungen der anderen Säurebildner Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) in den letzten Jahrzehnten hat sich der Einfluss von Ammoniak bei konstant bleibenden Emissionswerten bezogen auf das Gesamtaufkommen verstärkt. Auch gasförmiger Ammoniak kann aufgrund seiner ätzenden Eigenschaften Reizungen an Augen und Schleimhäuten verursachen. Das Eindringen in den menschlichen Körper wird dabei durch die hohe Wasserlöslichkeit erleichtert. Gemäß dem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für Ammoniak darf eine Konzentration von 20 ppm bzw. 14  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{NH}_3$  nicht überschritten werden (BMAS, 2006). Im Wasser kann Ammoniak abhängig vom pH-Wert aus Ammonium-Salzen schnell freigesetzt werden und zum Fischsterben führen. Neben Vulkanausbrüchen ist die Hauptemissionsquelle von Ammoniak die Landwirtschaft. Der Verkehr verursacht lediglich 1,5% der Gesamtemissionen. Aufgrund möglicher Ammoniakrückstände durch unvollständige Umsetzung bei der Abgasnachbehandlung mit SCR-Katalysatoren ist eine Zunahme der verkehrsbedingten Emissionen bei einem serienmäßigen Einsatz dieser Systeme nicht auszuschließen. Zur Verhinderung eines starken Anstiegs der Emissionen wurde ein Grenzwert von 10 ppm für Ammoniak mit Einführung der Euro-VI-Abgasnorm festgelegt.

Die Bestimmung des Ammoniakgehalts im emittierten Abgas (Ammoniak schlupf) erfolgte mit einem Massenspektrometer mit chemischer Ionisation (CI-MS) der Firma V&F Analyse- und Messtechnik GmbH. Die Ionisation von Ammoniak wurde durch Elektronenstoßionisation mit ionisiertem Quecksilbergas ( $\text{Hg}^+$  mit 10,4 eV) bewirkt. Die Separierung der Ammoniak-Ionen von störenden Begleitsubstanzen erfolgte mit einem Quadrupol-Massefilter nach unterschiedlichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ). Zur Detektion dient ein im Gerät verbauter Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Zum Ausschluss flüssiger und fester Bestandteile, die die Funktionalität des Massenspektrometers gefährdet hätten, wurde die Probestrecke beheizt und zusätzlich zum bereits verbauten Sinterfilter am Messeingang ein Edelstahlfilter (Model 38/25) mit Borosilikat-Glasfaserfilter (100-25-DH21) der Firma Parker verwendet. Edelstahl wurde aufgrund einer geringen Oberflächenadsorption für Ammoniak gewählt (Krahl, 1996). Der Filter wurde mit vier Heizpatronen von je 100 W der Fa. Heinz Steiger GmbH und zwei Thermowiderständen PT 100 auf 200 °C temperiert. Das Gerät wurde mit reinem Stickstoff für die Leerwert-Bestimmung und mit 20,6 ppm Ammoniak in Helium kalibriert.

#### 4.5.7 Carbonyle (Aldehyde und Ketone)

Als nicht gesetzlich reglementierte Untergruppe der Kohlenwasserstoffe (HC) werden Carbonyle (Aldehyde und Ketone) als Produkte der unvollständigen dieselmotorischen Verbrennung über das Abgas emittiert und auch als Teil der (NM)VOC erfasst. Ihre Brisanz bezüglich der Schädigung von Mensch und Tier als Abgasbestandteil ist mit den Stickoxiden zu vergleichen (Scheepers und Bos, 1992), da sie eine breite Palette von gesundheitsschädlichen Wirkungen verursachen. Für Acetaldehyd, Formaldehyd und Acrolein werden die höchsten Konzentrationen gefunden (Nold und Bochmann, 1999). Neben akuten Reizungen der Schleimhaut der oberen Atemwege und der Augen sind Carbonyle auch für Schädigungen von Leber und Nieren verantwortlich. Formaldehyd gilt seit April 2015 rechtsverbindlich als „wahrscheinlich karzinogen beim Menschen“.

Die Probenahme der Aldehyde und Ketone erfolgte aus dem gefilterten Rohabgas mit einem Abgasvolumenstrom von 0,5 L/min über Luer-Lock-DNPH-Kartuschen der Firma Waters (Sep-Pak DNPH-Silica Plus Short Cartridge, 350 mg Sorptionsmittel pro Kartusche, 55-105 µm Partikelgröße). Diese Kartuschen enthalten mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtetes Silikagel. Kommen die Carbonyle mit dem DNPH in Kontakt, entstehen mit dem Hydrazin über einen Additions-Eliminierungsmechanismus unter Ausbildung eines Imins die analogen Hydrazone nach der in (Abbildung 4.5-4) enthaltenen Reaktion (Krahl et al., 2001).

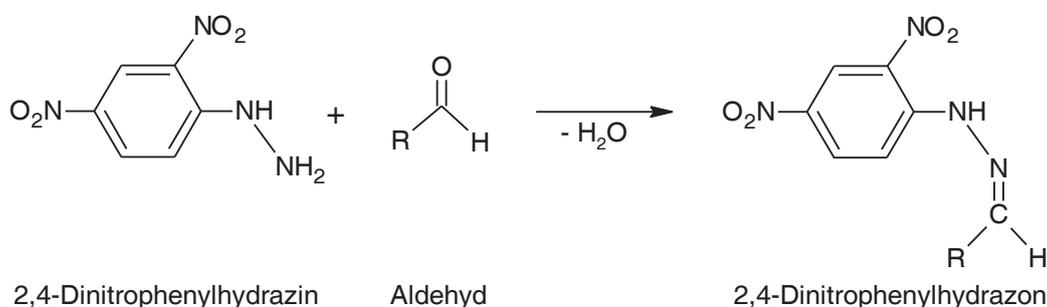


Abbildung 4.5-4: Beispielhafter Nachweis eines Aldehyds durch Derivatisierung zum Hydrazone

Um generell eine ausreichende Menge an DNPH zu gewährleisten und um mögliche nicht reagierte Carbonyle zu erfassen, wurde eine zweite Kartusche als Backup in Reihe gesetzt. Die DNPH-Kartuschen wurden vor Gebrauch im Kühlschrank aufbewahrt. Zur Vermeidung von Kondensation wurde das Abgas bis zur Kartusche beheizt.

Da DNPH mit Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) aus dem Abgas reagiert, wurde vor die DNPH-Kartuschen noch eine Luer-Lock-Kartusche mit Kaliumiodid (Firma Waters, Sep-Pak Ozone Scrubber Potassium Iodide, Plus Short Cartridge, 1,4 g, 55-105 µm Partikelgröße) gesetzt. Stickstoffdioxid wird dabei vom Iodid reduziert und als Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) in der Kartusche abgeschieden (8). Die Anreicherung von Aldehyden und Ketonen in der DNPH-Kartusche wird durch Verhinderung dieser störenden Nebenreaktion nicht mehr negativ beeinflusst.



Die gebildeten Hydrazone wurden mit Acetonitril ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ ) aus den DNPH-Kartuschen mit einer Spritze mit einem Spritzenvorsatzfilter über das Luer-Lock-System in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen. Zur Analyse der Hydrazone wurde eine HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) Hitachi Elite LaChrom-Anlage der Firma VWR mit einem UV-Diodenarray-detektor verwendet. Die Detektion erfolgte bei einer Wellenlänge von 370 nm. Neben der selektiven Reaktion mit den Carbonylen bewirkt das DNPH auch ein für die Detektionsmethode notwendiges ausreichend starkes Chromophor. Das System wurde mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen der Firma Cerilliant kalibriert. Die entsprechenden Hydrazone sind in Tabelle 4.5-2 dargestellt.

Tabelle 4.5-2: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards

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

Die jeweils ermittelten Aceton-Konzentrationen wurden im Projektrahmen wegen der möglichen Verwendung als Lösemittel im Labor nicht angegeben. Technische Details zum verwendeten Gerät und zur eingesetzten Säule sind in Kapitel 8.4 angegeben.

#### 4.5.8 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Bei den PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) handelt es sich um eine weitere Untergruppe der Produkte der unvollständigen dieselmotorischen Verbrennung, die wie die Carbonyle bisher nicht gesetzlich reglementiert ist. Die PAK sind systematisch aus mehreren über gemeinsame Seiten verbundenen aromatischen Benzolringen aufgebaut und bei Raumtemperatur fest. Dabei unterteilt sich die Gruppe in „leichte“ und „schwere“ PAK. Die „leichten“ PAK haben zwei bis drei Ringe und können aufgrund ihrer Flüchtigkeit leicht in den Gaszu-

stand übergehen, die „schweren“ bestehen aus vier bis acht Ringen. Sie zeigen mit zunehmenden Molekulargewicht eine abnehmende Flüchtigkeit. Ausgehend vom kleinsten Vertreter, dem Naphthalin, ergeben sich aufgrund der Kombinationsvielfalt etwa 10.000 Verbindungen. Unter Einbeziehung von Heteroatomgruppen wird die Anzahl noch einmal deutlich gesteigert. PAK sind in Fetten und Ölen gut löslich und adsorbieren abhängig von der Molekülgröße gut an Staub- und Bodenpartikeln. Somit hängt ihre Verbreitung wesentlich vom Transport dieser Partikel in der Luft ab. Neben der dieselmotorischen Verbrennung entstehen PAK bei jeder Art von Verbrennung. Von der Holzverbrennung in Privathaushalten bis zum Zigarettenrauch werden PAK emittiert. Auch Räucherwaren und Grillfleisch weisen daher hohe Konzentration auf. Ein weiterer wichtiger Bereich ist die durch Weichmacher bedingte Belastung von diversen Kunststoffmaterialien.

PAK werden daher von Mensch und Tier über die Atemwege (inhalativ), über die Nahrung (oral) oder durch Hautkontakt (dermal) aufgenommen. Viele PAK sind persistent und werden folglich schlecht oder überhaupt nicht abgebaut. Des Weiteren sind sie bioakkumulierend, was bedeutet, dass sie sich im Organismus anreichern. Zusätzlich gelten wesentliche Vertreter der Gruppe als toxisch. Daher werden sie als sogenannte „PBT“-Stoffe bewertet. Ferner wirken zahlreiche PAK mit Benzo[a]pyren als Leitsubstanz auch krebserregend, da sie in die Bronchiolen eindringen und weiter ins Blut gelangen (GESTIS-Stoffdatenbank, 2011), wo sie dann ihre schädigende Wirkung zum Beispiel insbesondere in Form von Lungenkrebs zeigen. Sie gelten deswegen zusätzlich auch als „CMR“-Substanzen (C - cancerogen, M - mutagen, R - reproduktionstoxisch) (Savela et al., 2003; UBA, 2015).

PAK dürfen nach der im Forschungszeitraum geltenden Norm (DIN EN 590, 2010) mit bis zu 8% im Dieselmotorkraftstoff vorhanden sein. PAK können folglich ihren Ursprung auch in unverbranntem Kraftstoff haben. Neben dem Aufbau aus kleinen Molekülen der unvollständigen Verbrennung wie Acetylen stellen sowohl unverbrannte als auch unvollständig bei der Verbrennung umgesetzte PAK einen möglichen ersten Schritt zur Bildung von Rußpartikeln dar. Der genaue Weg zur Bildung der PAK ist nicht abschließend geklärt. Wesentliche Reaktionswege zum Aufbau des ersten Benzolrings als geschwindigkeitsbestimmender Schritt sind in Abbildung 4.5-5 dargestellt. Der Ausgangspunkt der meisten Reaktionen ist das Acetylen ( $C_2H_2$ ). Durch radikalische Addition von Acetylen-Molekülen (a,b) (McEnally et al., 2006) erfolgt der Ringschluss zum Benzol. Andere Reaktionswege haben das Propargylradikal als Basis (c,d). Des Weiteren können auch Cyclopentadienylradikale mit Addition von Methylradikalen unter anschließender Umlagerung Benzol bilden (e). Neben dem radikalischen Mechanismus und der möglichen Hydrierung von Cyclohexadien (f) muss auch ein weiterer Reaktionsweg des Acetylens über Carbene erwähnt werden (g) (Krüger, 2000; Hopf und Musso, 1969) mit dem Nachweis des Isobenzols (1,2,4-Cyclohexatrien) über thermische Reaktionen (Hopf et al.,

1997). Der eigentliche Aufbau zu den PAK erfolgt dann analog. An diesem Punkt der Entstehung kann ein Teil der PAK in die Gasphase wechseln und später an die Rußpartikeloberflächen adsorbieren.

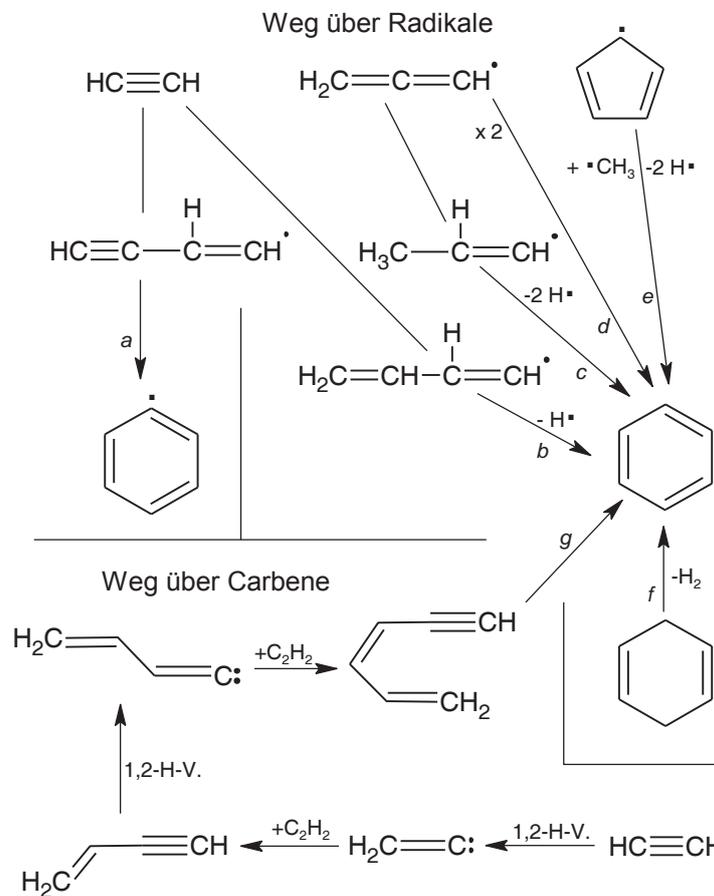


Abbildung 4.5-5: Wesentliche Reaktionswege der Benzolbildung aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen - Moleküle innerhalb von Reaktionspfeilen sind Reaktionspartner. (nach Schaak, 2012)

Das Verfahren zur Probenahme partikelgebundener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe erfolgte in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 (1989). Die Partikel wurden dabei auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) aus dem unverdünnten Rohabgas mit einem Probegasstrom von 25 L/min im Verlauf des durchgeführten Prüflaufs gesammelt. Zusätzlich wurden flüchtige PAK aus der Gasphase mit einer auf -15 °C gekühlten Kombination aus einem Dimroth- und einem Intensivkühler abgeschieden. Durch Spülen der Kühlkolonnen mit 80 mL Methanol wurde auf diese Weise neben der Partikulatfraktion auch eine Kondensatfraktion in einem 250 mL Rundkolben gewonnen (Abbildung 4.5-6), die ebenfalls untersucht wurde. Sowohl die belegten Filter als auch die Kondensate wurden, insofern sie nicht umgehend aufgearbeitet und analysiert werden konnten, unter Lichtausschluss bei -18 °C in einer Kühlkammer gelagert. Die Filter wurden zusätzlich gemäß dem im Bereich der Partikelmasse beschriebenen Verfahren vor der Probenahme in einer Klimakammer konditioniert und sowohl vor als auch nach der Probenahme gravimetrisch bestimmt.

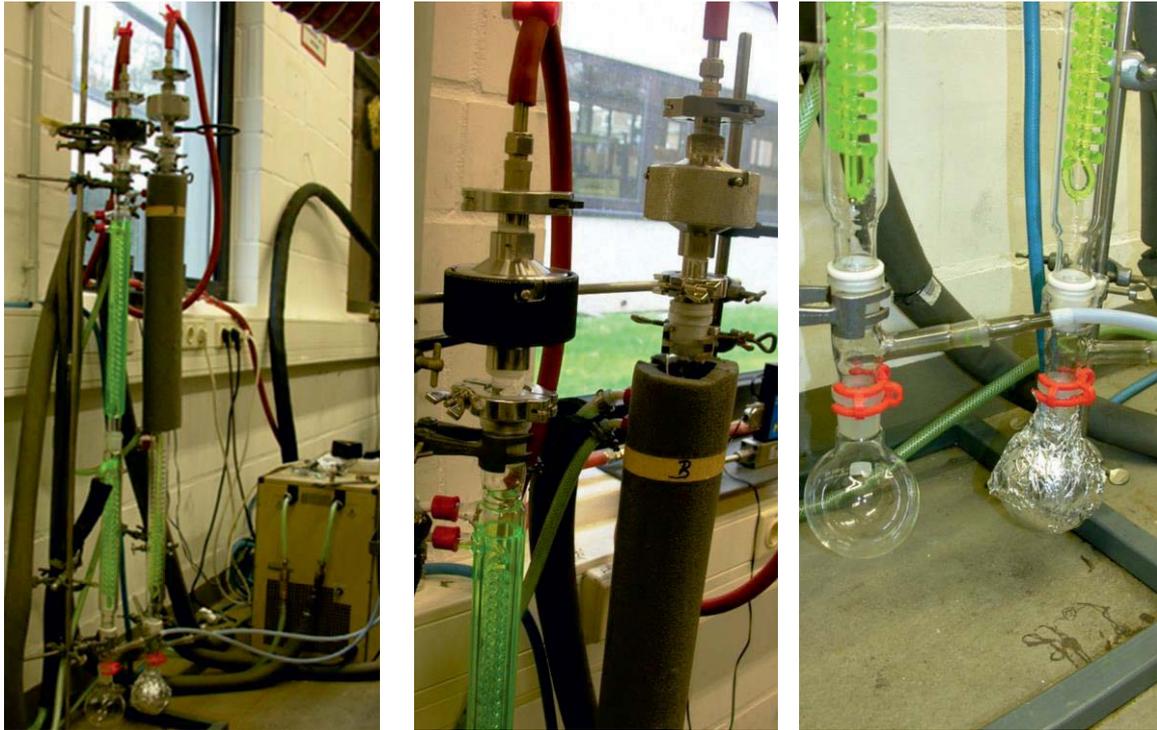


Abbildung 4.5-6: Aufbau zur Probenahme von PAK aus dem Rohabgas. Links: Übersicht mit Kühlapparatur und Verbindung zum Abgassystem. Mitte: Filtereinheit zum Auffangen des Partikulats, Rechts: Kolben zum Sammeln des Kondensats. Zu Demonstrationszwecken wurde bei Probenahme A (links) die Isolierung und die Aluminiumfolie entfernt (Schaak, 2012).

Die Extraktion der Filter erfolgte mit 40 mL Toluol für vier Stunden in einem Serienextraktor fexIKA 50 der Firma IKA, der mit dem sogenannten Fextra-Verfahren arbeitet. Hierbei wird durch Ausbildung einer Wirbelschicht eine höhere Effizienz der Extraktion gegenüber alternativen Verfahren mit Ultraschallbad oder Soxhlet-Extraktion erreicht (Schaak, 2012). Anschließend wurde die Probe mit einem Rotationsverdampfer bei ständig vermindertem Druck eingengt und in Acetonitril umgelöst. Reste des Toluols wurden zuvor über eine Abblaseeinrichtung mit Stickstoff entfernt, wobei darauf geachtet wurde, ein restloses Eindampfen aufgrund flüchtiger enthaltener PAK zu vermeiden.

Den Kondensaten wurde vor der Extraktion zunächst der interne Standard para-Quaterphenyl zugesetzt. Anschließend wurde die Probe in einen Scheidetrichter überführt und mit 25 mL einer 1:1-Mischung aus Toluol und Dichlormethan versetzt. Zur Ausbildung einer Phasentrennung wurde Wasser zugesetzt (ca. 20 mL). Nach einer Extraktion von fünf Minuten im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex, Frequenz 50-60 kHz) wurde die Probe ausgeschüttelt. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt und der kombinierte Extrakt in einen Rundkolben überführt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt nach dem oben beschriebenen Verfahren ebenfalls eingengt und umgelöst.

Die auf diese Weise erzeugten Proben wurden mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor (Modell L-2480, Fa. VWR/Hitachi) analysiert. Zusätzliche technische Details zum Gerät und zur

verwendeten Säule sind im Anhang in Kapitel 8.4 angegeben. Ausgewählt wurden hierbei die 16 von der US-amerikanischen Umweltbehörde (EPA) als besonders relevant eingestuften PAK (Tabelle 4.5-3). Da das Acenaphtylen nicht fluoresziert, konnten bei der Analyse jedoch nur 15 der 16 gelisteten PAK berücksichtigt werden.

Tabelle 4.5-3: Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK mit Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach Nisbet und LaGoy (1992)

Name	Anzahl der Ringe	Abkürzung	Toxizitätsäquivalenzfaktoren
Naphthalin	2	Nap	0,001
Acenaphthen	3	Ace	0,001
Fluoren	3	Flu	0,001
Phenanthren	3	Phe	0,001
Anthracen	3	Ant	0,01
Fluoranthen	4	Fla	0,001
Pyren	4	Pyr	0,001
Benz[a]anthracen	4	BaA	0,1
Chrysen	4	Chr	0,01
Benzo[b]fluoranthen	5	BbFla	0,1
Benzo[k]fluoranthen	5	BkFla	0,1
Benzo[a]pyren	5	BaPyr	1
Dibenz[a,h]anthracen	5	DBAnt	5
Benzo[ghi]perylen	6	BPer	0,01
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr	0,1
Acenaphthylen	3	nicht fluoreszierend	0,001

Mit den Nitro-PAK existiert eine interessante Untergruppe der PAK, da ihr ein wesentlicher Anteil des direkt krebserregenden Einflusses zugeschrieben wird mit direktem Bezug zur Verursachung von Mutagenität (Pederson und Siak, 1981). Es wurde daher am Thünen-Institut für Agrartechnologie auch ein Verfahren zur Nitro-PAK-Analytik mit HPLC-Methodik entwickelt (Schaak, 2012), welches ein großes Potenzial besitzt, das Standardverfahren zur Mutagenitätsbestimmung über Ames-Test (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) zu ergänzen bzw. abzulösen. Untersuchungen zur Thematik waren jedoch nicht Gegenstand der innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Messreihen.

#### 4.5.9 Mutagenität (Bakterieller Rückmutationstest, Ames-Test)

Aufgrund der krebserregenden Eigenschaft diverser PAK handelt es sich bei der Bestimmung der Mutagenität durch den Ames-Test um eine weitere wichtige aber gesetzlich nicht reglementierte Größe (Krahl et al., 2003), die vom Thünen-Institut für Agrartechnologie in Zusammenarbeit mit Arbeitsmedizinern untersucht wurde. Der von Bruce Ames entwickelte Ames-Test



(Ames et al., 1973 und 1975) ist ein Testverfahren zur Ermittlung der mutagenen Eigenschaften eines breiten Spektrums von chemischen Substanzen und Gemischen durch Rückmutation einer Serie von verschiedenen Teststämmen. Der Teststamm *Salmonella typhimurium* trägt dabei im Histidin-Operon Mutationen, die eine Histidin-Auxotrophie bedingen. Im Gegensatz dazu ist der Wildtyp Histidin-prototroph. Als weiterer Teststamm wird auch zur Auslösung einer Tryptophan-Auxotrophie veränderter *Escherichia coli* eingesetzt. Der Ames-Test ist das weltweit am häufigsten eingesetzte in-vitro-Testverfahren, um auch die Mutagenität komplexer Gemische, wie z.B. von Verbrennungsprodukten, zu untersuchen und seit 1997 von der OECD als Guideline 471 „Bacterial Reverse Mutation Test“ anerkannt.

Die hohe Mutagenität der Extrakte von Dieselkraftstoffpartikulat wurde zuerst von Huisingh et al. 1978 beschrieben und durch weitere Studien bestätigt (Clark und Vigil, 1980; Claxton und Barnes, 1981; Lewtas, 1983). Des Weiteren wurde über den Ames-Test nachgewiesen, dass sowohl eine eigenständige Mutagenität der Partikel (Brooks et al., 1980; Siak et al., 1981; Belisario et al., 1984) als auch der flüchtigen Komponenten der Gasphase vorliegt (Stump et al., 1982; Rannug et al., 1983; Matsushita et al., 1986). Untersuchungen zur Mutagenität von Büniger et al. (1998 und 2000) und Krahl et al. (2001 und 2003) ergaben eine deutlich höhere Mutagenität mit Partikulat aus fossilen Dieselkraftstoffen im Vergleich zu regenerativen Kraftstoffen auf Basis von Fettsäuremethylestern. In menschlichen und tierischen Zelllinien wurde ebenfalls eine genotoxische Wirkung von Partikulat-Extrakten wie Chromosomenaberrationen, Schwesterchromatidaustausch, Punktmutation, DNA-Strangbruch und DNA-Reparatur nachgewiesen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1987; Shirnamé-Moré, 1995).

Wie bereits einleitend beschrieben, basiert die direkte Mutagenität von Rußpartikeln auf substituierten PAK, insbesondere auf Nitro-PAK (Wang et al., 1978). Um mutagen wirken zu können, müssen daher die nicht substituierten PAK durch den Organismus in aktive Metabolite umgewandelt werden. Da innerhalb der Leber das Agens durch Modifikationen sowohl aktiviert als auch deaktiviert werden kann, ist eine Übertragung der Mutagenität bei Bakterien auf höhere Organismen nicht ohne weiteres möglich. Im Ames-Test wird daher eine metabolische Aktivierung durch Rattenlebermikrosomen (S9-Fraktion), deren Enzymsystem durch eine Vorbehandlung der Ratten mit Arochlor oder anderen enzyminduzierenden Substanzen behandelt wurde, erreicht (Clark und Vigil, 1980).

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde das revidierte Standardtestprotokoll von Maron und Ames aus dem Jahr 1983 mit den *Salmonella typhimurium* Teststämmen TA 98 und TA 100 benutzt. TA 98 deckt Rasterschub-Mutationen und TA 100 Basenpaar-Substitutionen auf. Die Teststämme wurden freundlicherweise von Prof. B.N. Ames zur Verfügung gestellt. Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) durchgeführt. Dafür wurde mit Phenobarbital und Benzoflavon induziertes S9 von der Firma TRINOVA Biochem, Gießen verwendet, dessen Herstellung nach der Anleitung

von Maron und Ames (1983) erfolgte. Als Positivkontrollen dienten die Mutagene Methylmethansulfonat (MMS), 2-Aminofluoren (2-AF) und 3-Nitrobenzanthron (3-NBA).

Für die Untersuchung von Partikulat und Kondensat auf ihre Mutagenität wurde analog zur Probenahme der PAK verfahren. Die belegten Filter und die Kondensatkolben wurden bei -20 °C gelagert und in das Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung der Ruhr-Universität Bochum (IPA) transportiert, wo die Extraktion und die weitere Aufarbeitung der Proben sowie die Untersuchung auf mutagene Wirkungen erfolgte.

Die Partikulate wurden einer Soxhlet-Extraktion mit 150 mL Dichlormethan im Dunkeln unterzogen (Claxton, 1983), da das Verfahren die effektivste Gewinnung von Mutagenen aus Dieselabgaspartikulat ermöglicht (Siak et al., 1981). Die gewonnenen Extrakte sowie die Kondensate wurden mit einem Rotationsverdampfer eingedampft und im Stickstoffstrom weiter reduziert. Unmittelbar vor dem Testverfahren wurden die Extrakte in 4 mL DMSO (Dimethylsulfoxid) umgelöst (Bünger et al., 1998) und eine absteigende Verdünnungsreihe mit DMSO hergestellt. Für die Positivkontrolle wurden 2-AF (100 µg/mL) und 3-NBA (10 ng/mL) ebenfalls in DMSO gelöst. MMS (Methylmalonsäure) wurde mit destilliertem Wasser (10 µg/mL) verdünnt. Flüssiger Top-Agar (2,5 mL), der 0,05 mMol Histidin und 0,05 mMol Biotin enthielt, wurde mit 100 µL einer Testkonzentration der Extrakte und 100 µL einer Übernachtskultur eines Teststammes gemischt. Nach kurzem Schütteln auf einem Vortex wurde das Gemisch auf eine Minimal-Agarplatte, die Vogel-Bonner-E-Medium enthielt, aufgetragen. Jede Testkonzentration wurde mit beiden Teststämmen, mit und ohne Zusatz eines 4%-igen S9-Mix, mit dreifachem Ansatz untersucht.

Nach 48 Stunden Inkubationszeit wurde die Kolonienzahl der Rückmutanten auf den Petrischalen bei 37 °C im Dunkeln gezählt. Da hohe Konzentrationen der Extrakte toxisch auf die Teststämme wirken und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führen wurde das Hintergrundwachstum der Bakterien regelmäßig mittels Lichtmikroskopie überprüft. Die Auszählung der Platten erfolgte neben der routinemäßigen Kontrolle von 10% der Platten durch Handzählung mit einem elektronischen Kolonienzählgerät (Biocount 5000 Pro A, Biosys, Karben, Deutschland).

Die Dosis-Wirkungskurven des Ames-Tests weisen typischerweise einen initialen linearen Anstieg der Mutationen auf. Durch zunehmende Toxizität nimmt die Steigung bei höheren Konzentrationen ab und kann bei starken toxischen Effekten wieder fallen. Als Maß für die Stärke der Mutagenität wird daher lediglich die Steigung des initialen linearen Teils der Kurve ausgewertet (Krewski et al., 1992). Die Ergebnisse wurden als positiv gewertet, wenn die Kolonienzahl der Rückmutationen auf den Petrischalen einen dosisabhängigen, reproduzierbaren Anstieg aufwies (Mortelmans und Zeiger, 2000). Die Signifikanz des Anstiegs der Dosis-Wirkungs-Kurven wurde standardmäßig mittels linearer Regression überprüft.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Einleitung

Der Ergebnisteil gliedert sich in fünf Forschungsbereiche. Im Bereich der Kraftstoffanalytik wurde neben der Untersuchung von Reinkraftstoffen die im Theorieteil vorgestellte Auswahl an Fusel- und Fettalkoholen auf ihre Verwendbarkeit in Dieselmotorkraftstoffblends mit RME-Anteil anhand wesentlicher Parameter der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 überprüft. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt war dabei die Aufklärung des mit diesen Kraftstoffformulierungen einhergehenden Polaritätswechsels. In diesem Zusammenhang wurden auch hinsichtlich einer optimierten Ausrichtung von XtL-Kraftstoffen und der Aufklärung des Einflusses von Kettenlänge und Verzweigung ternäre Kraftstoffe mit ausgewählten Alkanen untersucht. Insbesondere aufgrund der Steigerung der Polarität bedingt durch den Alkoholanteil waren des Weiteren auch von der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 unabhängige Parameter Gegenstand der Forschung.

Mit intensiven Forschungen zum Alterungsverhalten von Kraftstoffen mit RME-Anteil und der damit einhergehenden Präzipitatbildung schließt sich der Bereich zur Kraftstoffalterung an. Ein wesentlicher Schwerpunkt lag hierbei auf der Erforschung der Lösungsvermittlereffizienz von polaren neuartigen Kraftstoffkomponenten, wie den Citrateestern und den Fusel- und Fettalkoholen. In diesem Forschungsbereich wurde sowohl die Präzipitatbildung und die Lösungsvermittlereffizienz der beschriebenen Substanzgruppen mit künstlich gealtertem FAME als auch die Alterung komplexer Kraftstoffformulierungen mit neuartigen Verfahren zur Kraftstoffalterung untersucht.

Mit den Untersuchungen zur Emissionsanalytik limitierter und nicht limitierter Parameter am Einzylindermotorprüfstand wurde der Einfluss ausgewählter Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten auf die dieselmotorische Verbrennung untersucht. Die Erkenntnisse dieser drei Blöcke in Kombination mit der Literaturstudie aus dem Theorieteil dienten anschließend zur Formulierung eines neuartigen Multikomponentenblends mit hohem regenerativen Anteil, der die Kriterien der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 erfüllt und dabei in wesentlichen Bereichen eine Performance-Steigerung aufweist. Sowohl die kraftstoffanalytische Untersuchung als auch die Emissionsanalytik am Nutzfahrzeugmotorprüfstand mit diesem Zielkraftstoff bilden den Abschluss der Forschung (Tabelle 5.1-1).

Tabelle 5.1-1: Forschungsschwerpunkte der durchgeführten Untersuchungen

<b>Forschungsschwerpunkte</b>
Kraftstoffanalytik (siehe Kapitel 5.2)
Kraftstoffalterung (spezielle Kraftstoffanalytik) (siehe Kapitel 5.3)
Emissionsanalytik (Einzylindermotor) (siehe Kapitel 5.4 und 5.5 )
Kraftstoffdesign und -analytik von REG50 (siehe Kapitel 5.6)
Emissionsanalytik von REG50 (Nutzfahrzeugmotor) (siehe Kapitel 5.7 und 5.8)

Die Abkürzungen der im Ergebnisteil verwendeten Kraftstoffblends basieren auf einem System, bei dem die NebenkompONENTEN mit ihren Bezeichnungen gefolgt von der jeweiligen Nennung der numerischen volumetrischen Beimischung zur Hauptkomponente angegeben sind. Ist die Hauptkomponente nicht gesondert genannt (z.B. HVO-RME-7), so handelt es sich dabei generell um Dieseldieselkraftstoff (z.B. RME-7). Die numerischen Angaben sind dabei nicht zu verwechseln mit einer möglichen Chargennummer. Diese wurden generell nicht angegeben. Es wurde aber für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse sichergestellt, dass ein Wechsel der Charge innerhalb einer Messreihe nicht vorkommt. Formulierungen bei denen nur Bindestriche (-) verwendet werden, bedeuten einen Ansatz auf 100 Vol.-%. Aus Gründen einer notwendigen Vergleichbarkeit zu Ergebnissen aus der Literaturdatenbank des Thünen-Instituts für Agrartechnologie wurde auch für einige Messreihen ein weiteres Konzept der Beschriftung verwendet. Angaben zu Komponenten mit Pluszeichen (+) stehen für eine Addition zu einem Blend mit 100 Vol.-% (z.B. HVO+RME-7). Beide Varianten können daher je nach Zusammensetzung stark voneinander abweichen. Besondere Additive sind in Klammern gesetzt angegeben.

Des Weiteren wurde bei einem Vergleich von Kraftstoffblends insbesondere bei Betrachtung der Auswirkung der unterschiedlichen Alkohole als Lösungsvermittler der Ansatz mit konstantem Volumen der betrachteten Komponenten gewählt. Eine alternative Variante, die über den Ansatz mit konstanter Stoffmenge definiert ist, wurde aus mehreren Gründen nicht in die Überlegungen einbezogen. Da bei dieser Variante der volumetrische Anteil der betrachteten Komponente aufgrund der unterschiedlichen Molmasse stark schwanken würde, würde auch der Basiskraftstoffanteil schwanken. Eine Vergleichbarkeit innerhalb der Messreihe wäre daher nur bedingt gegeben. Angaben zur Lösungsvermittlereffizienz sind daher bei den durchgeführten Messreihen generell unter der Bedingung eines konstanten Volumens und nicht als absolut zu verstehen. Es ergeben sich aber für wesentliche alkoholische Komponenten folgende Umrechnungsfaktoren für eine Angabe der Lösungsvermittlereffizienz bei konstanter Stoffmenge (Tabelle 5.1-2).



Tabelle 5.1-2: Umrechnungsfaktoren für ausgewählte Alkohole im Bereich der Lösungsvermittlereffizienz bei konstanter Stoffmenge und konstantem Volumen in Relation zu Amylalkohol

Alkohol	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte bei 20 °C [g/cm <sup>3</sup> ]	Stoffmengenfaktor bei konst. V	Volumenfaktor bei konst. n
Amylalkohol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88,15	0,81	1,00	1,00
1-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102,18	0,82	0,87	1,15
1-Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116,20	0,82	0,77	1,30
1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130,23	0,83	0,69	1,44
1-Nonanol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144,26	0,83	0,63	1,60
1-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158,28	0,83	0,57	1,75
1-Dodecanol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	186,34	0,83	0,48	2,06
Cetylalkohol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	242,44	0,84	0,38	2,65
Oleylalkohol	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268,48	0,85	0,34	2,90
Stearylalkohol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270,49	0,83	0,33	2,99
Tributylcitrat	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>7</sub>	360,45	1,04	0,31	3,18

Dies bedeutet, dass bei Verwendung konstanter Volumina von z.B. Amylalkohol und Stearylalkohol der Stearylalkohol nur ein Drittel der Teilchenzahl von Amylalkohol aufweist, bzw. dementsprechend der Volumenanteil für Stearylalkohol für eine vergleichbare Stoffmenge um den Faktor 3 erhöht werden müsste. Hieraus ergibt sich auch eine weitere Problematik dieser Variante. Es würden auf diese Weise gerade für die Substanzen mit hoher Molmasse hinsichtlich einer Realisierung des Kraftstoffs gemäß DIN EN 590 ungeeignete volumetrische Anteile resultieren. Für eine Realisierbarkeit von Alkoholen mit hoher Molmasse ist folglich eine hohe absolute Lösungsvermittlereffizienz wichtiger als für Alkohole mit niedriger Molmasse.

Dennoch ist es notwendig, dass auch dieser Bezug bei einer Beurteilung einer Kraftstoffkomponente immer bedacht wird. In einigen Fällen wie z.B. der quantitativen Bestimmung von Reaktionsprodukten der Alterung unterschiedlicher Alkohole wäre eine Einbeziehung von Umrechnungsfaktoren sogar essentiell.

## 5.2 Kraftstoffanalytik

Im Ergebnisteil zur Kraftstoffanalytik wurden neben der Untersuchung von Reinkraftstoffen im Wesentlichen die Alkohole hinsichtlich einer Eignung als Kraftstoffkomponente in Dieselmotoren gemäß DIN EN 590 untersucht. In Ergänzung dazu erfolgte die Untersuchung des Einflusses von Kettenlänge und Verzweigung über die Beimischung unterschiedlicher Alkane, auch hinsichtlich einer möglichen Optimierung von XtL-Kraftstoffen. Ein Schwerpunkt der

Untersuchungen lag allgemein auf der Auswirkung der Polaritätserhöhung, die mit den neuartigen Komponenten einhergeht. Hierfür wurden auch von der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 unabhängige Messgrößen einbezogen und damit verbundene neuartige Verfahren erprobt.

Die Untersuchungen zur Mischbarkeit dienen im Wesentlichen dem Ausschluss möglicher Komponenten bei der Vorauswahl von Kraftstoffen. Mit Tests zur Kältefestigkeit als notwendige Bedingung für die Einsatzfähigkeit von Dieselkraftstoffen wurden insbesondere Blends mit Komponenten mit hohen Schmelzpunkten eingehend auf Eignung untersucht. Dabei wurde auch mit dem Kältewechseltest als Exkurs die Verwendbarkeit von ausgewählten Fließverbesserern überprüft. Mit dem Wasseraufnahmeverhalten ergibt sich eine von DIN EN 590 unabhängige Messgröße, die besonders bei Polaritätserhöhung an Bedeutung gewinnt. Ferner wurden mit der Kontrolle des Siedeverhaltens Veränderungen durch niedrig- und hochsiedende Komponenten erfasst. Insbesondere die Messreihen zum Flammpunkt und zum Dampfdruckverhalten dienen einem möglichen Ausschluss niedrigsiedender kurzkettiger Komponenten. Die Untersuchung der Zündtemperatur, die ebenfalls nicht Gegenstand von DIN EN 590 ist, erfolgte aufgrund der Beurteilung einer möglichen Relevanz dieses Parameters. Die Messreihen zur Cetanzahlbestimmung wurden aus Gründen eines direkten Bezugs zur emissionsanalytischen Untersuchung am Einzylindermotorprüfstand erst später im entsprechenden Block aufgeführt (siehe Kapitel 5.4.1 und 5.4.2). Den Abschluss dieses Bereichs bildet die Materialuntersuchung von Kunststoffen für Tankmaterialien gegenüber alkoholischen Dieselkraftstoffblends.

Tabelle 5.2-1: Kraftstoffanalytik - betrachtete Parameter;

\* Betrachtung in Kapitel 5.4.1 und 5.4.2

<b>Untersuchte Parameter</b>
Mischbarkeit (siehe Kapitel 5.2.1)
Kältefestigkeit (siehe Kapitel 5.2.2)
Wasseraufnahmeverhalten (siehe Kapitel 5.2.3)
Siedeverhalten (siehe Kapitel 5.2.4)
Flammpunkt (siehe Kapitel 5.2.5)
Dampfdruckverhalten (siehe Kapitel 5.2.6)
Zündtemperatur (siehe Kapitel 5.2.7)
Cetanzahl*
Materialuntersuchung (Kunststoff) (siehe Kapitel 5.2.8)

Es war folglich das Ziel neben der Beantwortung von speziellen Fragestellungen und der Entwicklung neuer analytischer Methoden eine ausreichende Charakterisierung von Kraftstoffkomponenten bzw. entsprechender Blends vornehmen zu können (Tabelle 5.2-1).

## 5.2.1 Mischbarkeit

Die Mischbarkeit von Dieseldieselkraftstoffkomponenten im Blend bei Raumtemperatur ist eine notwendige Bedingung für die Realisierung von Kraftstoffen und kann über das komplette Mischungsspektrum sehr einfach überprüft werden. Wesentliche zu überprüfende Basiskraftstoffe reichen vom relativ polaren Rapsölmethylester über den unpolaren Dieseldieselkraftstoff bis zu den stark unpolaren XtL-Kraftstoffen und HVO. Der Fokus liegt aber auf der notwendigen Mischbarkeit mit Dieseldieselkraftstoff, da höhere Beimischungsanteile der anderen Basiskraftstoffe insbesondere unter der Berücksichtigung von DIN EN 590 stark eingeschränkt sind. Untersucht wurden sowohl die Citratester, Triethylcitrat (TEC) und Tributylcitrat (TBC), als auch die langkettigen Fettalkohole, 1-Dodecanol, Oleyl-, Cetyl- und Stearylalkohol.

### 5.2.1.1 Citratester: Triethylcitrat (TEC) und Tributylcitrat (TBC)

In Versuchen zur Mischbarkeit zeigte sich, dass Triethylcitrat (TEC) in Dieseldieselkraftstoff nicht löslich ist. Die Phasen waren über die komplette Mischungsreihe getrennt. Selbst mit einer hohen Konzentration von Rapsölmethylester als Lösungsvermittler konnten lediglich kleine Mengen der Substanz dispergiert werden. Durch die Ethylreste ist der unpolare Charakter nicht stark genug ausgeprägt, um eine Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu gewährleisten. TEC ist folglich für den Einsatz in Dieseldieselkraftstoffblends nicht geeignet. Unabhängig von der Dieseldieselkraftstoffnorm liegt hier jedoch durchaus als Reinkraftstoff ein gewisses Potenzial, auch wenn aufgrund einer sehr niedrigen Cetanzahl ein möglicher Motor entsprechend optimiert werden müsste.

Die Butylreste beim Tributylcitrat (TBC) bedingen einen ausreichend unpolaren Charakter, so dass eine komplette Mischbarkeit mit Dieseldieselkraftstoff und auch mit HVO bei den Untersuchungen resultierte. Eine Beimischung von Rapsölmethylester als Lösungsvermittler war zwar nicht nötig, wäre aber unproblematisch. In Hinblick auf die drei Ester-Gruppen und die Hydroxylgruppe wurde aufgrund der damit verbundenen hohen Polarität auch für das Tributylcitrat ein mögliches Potenzial als Lösungsvermittler für die polaren Alterungsprodukte des Biodiesels vermutet. Es wurde daher sowohl für die weiterführenden Untersuchungen im Bereich der Alterung als auch im Bereich der Emissionsanalytik ausgewählt.

### 5.2.1.2 Langkettige Fettalkohole: 1-Dodecanol, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol

Die langkettigen Fettalkohole ohne Verzweigung und Doppelbindungsanteil ab einer Kettenlänge von C<sub>12</sub> aufwärts weisen schon als Reinkraftstoffe hohe Schmelzpunkte auf. Im Gegensatz zu 1-Dodecanol und Oleylalkohol, die bei Raumtemperatur noch flüssig sind, liegen Cetyl- und Stearylalkohol bereits als Feststoffe vor und wurden daher gesondert untersucht. Diese Substanzen waren von besonderem Interesse, da sie bei einer bestätigten Einsatzfähigkeit vereinfacht in den Prozess zur FAME-Herstellung eingegliedert werden könnten.

### Cetyl- und Stearylalkohol (C16:0 und C18:0)

Für die Untersuchung der langkettigen Fettalkohole, Cetyl- und Stearylalkohol, erfolgten Beimischungen zu einem RME-20-Blend von 3 Vol.-%, 5 Vol.-% und 10 Vol.-%.

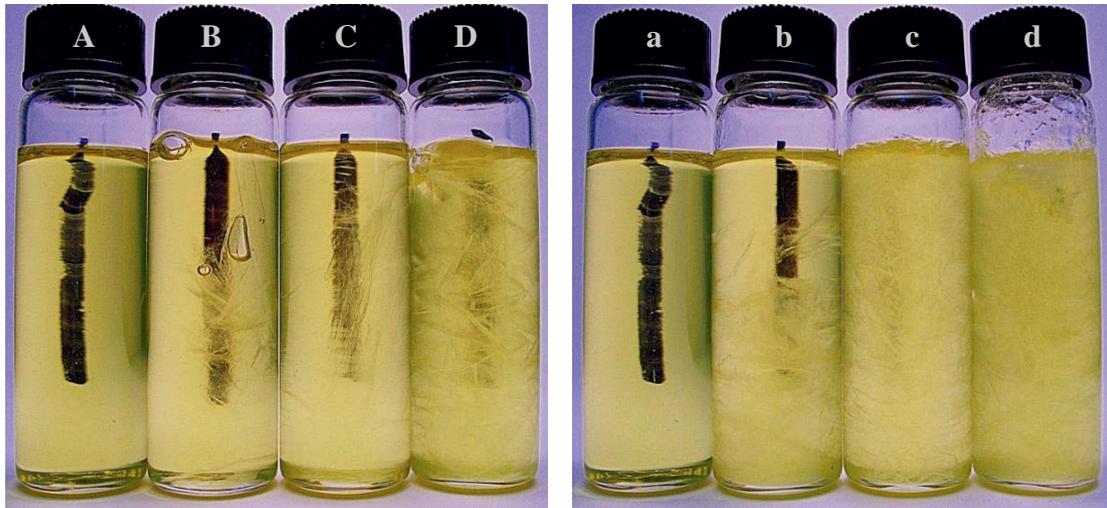


Abbildung 5.2-1: Mischungsvorläufe eines RME-20-Blends mit Cetylalkohol (links) und Stearylalkohol (rechts)  
- A,a: 0 Vol.-%; B,b: 3 Vol.-%; C,c: 5 Vol.-%; D,d: 10 Vol.-%

Da beide Fettalkohole bei Raumtemperatur fest sind, wurde der Ansatz nach Zugabe auf 55 °C mit einem Magnetrührer erhitzt, wobei die Feststoffe in Lösung gingen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte eine Umkristallisierung und die Blends waren abschließend fest oder es resultierten kristalline Teilstrukturen mit Kraftstoffeinschluss (Abbildung 5.2-1).

Der Einsatz von entsprechenden langkettigen gesättigten Fettalkoholen als Dieselmotorkraftstoffkomponente ist folglich nicht möglich, da die Löslichkeit bei Raumtemperatur nicht gewährleistet werden kann. Sollten diese Substanzen dennoch als Kraftstoffkomponente genutzt werden, so muss eine kostengünstige Isomerisierung in den Bildungsprozess integriert werden, um eine ähnlich gute Löslichkeit wie z.B. beim verzweigten 2-Hexyl-1-decanol zu erreichen. Beide Fettalkohole wurden für die weiterführende Forschung nicht mehr berücksichtigt.

### 1-Dodecanol und Oleylalkohol (C12:0 und C18:1)

Ein Mehrfachbindungsanteil bei langkettigen Alkoholen erhöht deren Löslichkeit bezüglich der Basiskraftstoffkomponenten. Wie auch schon die Verzweigung im Fall von 2-Hexyl-1-decanol, so ist der Mehrfachbindungsanteil eine Störstelle für die Ausbildung von Van-der-Waals-Bindungen und es resultieren allgemein niedrigere Schmelz- und Siedepunkte. Oleylalkohol ist daher mit einem Schmelzpunkt von 16 °C bereits flüssig. Dennoch bedingt die vorhandene Doppelbindung im Gegensatz zur Verzweigung eine erhöhte Anfälligkeit für auf Autoxidation basierende Alterungsprozesse. Das gesättigte 1-Dodecanol hat trotz einer kürzeren Kettenlänge mit 23 °C eine höhere Schmelztemperatur. Löslichkeitstests mit 1-Dodecanol und Oleylalkohol

mit Anteilen von 3 Vol.-%, 5 Vol.-% und 10 Vol.-% in Dieselkraftstoff verliefen bei Raumtemperatur positiv. Aufgrund einer möglichen eingeschränkten Kältefestigkeit wurden beide Fettalkohole für weiterführende Untersuchungen ausgewählt.

### **5.2.1.3 Zusammenfassung**

Während Triethylcitrat (TEC) und die langkettigen gesättigten Fettalkohole Cetyl- und Stearylalkohol sich bei Untersuchungen zur Mischbarkeit mit Dieselkraftstoff für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente als ungeeignet erwiesen haben, zeigten sowohl die Fettalkohole bis 1-Dodecanol als auch die langkettigen Fettalkohole mit Störstellen, wie Doppelbindungsanteile (Oleylalkohol) und Verzweigung (2-Hexyl-1-decanol), kein auffälliges Verhalten.

## **5.2.2 Kältefestigkeit (CFPP-Wert, Cloudpoint, Kältewechseltest)**

Um eine abgesicherte Aussage zur Kältefestigkeit von Blends mit langkettigen Fettalkoholen geben zu können, war es notwendig, Untersuchungen zur Kraftstoffkonsistenz unter Tieftemperaturbedingungen durchzuführen. Die Bezugsgrößen waren hierbei die drei saisonalen Grenzwerte für einen ausreichenden CFPP-Wert gemäß DIN EN 590 (Sommer: 0 °C; Frühling/Herbst: -10 °C; Winter: -20 °C). Nach Vorversuchen zur Kältestabilität über Lagerung von binären Blends mit langkettigen Fettalkoholen im entsprechenden Temperaturbereich wurde der CFPP-Wert von einer Auswahl ternärer Blends mit Dieselkraftstoff, Rapsölmethylester und einwertigen Alkoholen mit steigender Kettenlänge bestimmt. Zusätzlich wurde auch der Einfluss einer steigenden Kettenlänge bzw. eines Verzweigungsanteils von Alkanen im Blend auf den CFPP-Wert untersucht.

Als Exkurs wurden innerhalb dieses Bereichs zwei Fließverbesserer auf ihre Wirksamkeit hin überprüft. Hierfür wurden sowohl reine FAME-Kraftstoffe als auch Dieselkraftstoffblends mit FAME-Anteil mit dem Kältewechseltest hinsichtlich einer möglichen Veränderung des CFPP-Werts und des Cloudpoints untersucht. Tributylcitrat wurde erst wieder in den Blöcken Kraftstoffalterung, Emissionsanalytik und bei der Formulierung des Zielkraftstoffs berücksichtigt.

### **5.2.2.1 Langkettige Fettalkohole in binären Blends (Tieftemperaturlagerung)**

Die langkettigen Fettalkohole, die zuvor ein ideales Mischungsverhalten mit Dieselkraftstoff bei Raumtemperatur zeigten, aber aufgrund ihrer erhöhten Schmelztemperatur als Reinkomponente in Blends die Kältefestigkeit negativ beeinflussen können, wurden in Vorversuchen für einen möglichen Ausschluss gesondert betrachtet. Binäre Blends wurden hierfür bei entsprechend tiefen Temperaturen gelagert und anschließend die Konsistenz des Kraftstoffs bewertet.

### **Oleylalkohol (C18:1)**

Mit einer Schmelztemperatur von 16 °C ist Oleylalkohol als Reinkraftstoff nicht geeignet. Bei Tests zum Kälteverhalten waren binäre Blends mit Anteilen von 3 Vol.-%, 5 Vol.-% und 10 Vol.-% Oleylalkohol in Dieselkraftstoff bei einer Temperatur von -18 °C noch flüssig, es hatte aber bereits eine deutliche Kristallbildung eingesetzt mit Verstärkung des Effekts hin zu zunehmenden Anteilen. Da aber der Oleylalkohol mit einem Anteil von 10 Vol.-% bei einer Temperatur von 0 °C noch komplett gelöst war, ist ein möglicher Einsatz im Sommerdiesel bezüglich dieser Fragestellung definitiv unkritisch. Für eine zuverlässige Aussage bezüglich der Einsatzfähigkeit in den anderen Jahreszeiten war auch hier die Bestimmung eines CFPP-Werts notwendig.

### **1-Dodecanol (C12:0)**

Durch die relativ große Kettenlänge sowie aufgrund eines fehlenden Doppelbindungs- und Verzweigungsanteils resultiert für 1-Dodecanol eine Schmelztemperatur von 23 °C. Ein Einsatz als Reinkraftstoff ist daher definitiv ausgeschlossen. Für erste Tests zur Abschätzung der Kältestabilität von binären Blends mit 1-Dodecanol wurden Kraftstoffe mit Anteilen von 5 Vol.-% und 10 Vol.-% 1-Dodecanol mit Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester angesetzt und die Veränderungen der physikalischen Beschaffenheit bei abnehmender Temperatur beobachtet. Bis zu einer Temperatur von 10 °C konnte für die vier Proben kein Qualitätsverlust beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 0 °C war lediglich die Probe mit einem Anteil von 10 Vol.-% 1-Dodecanol in Dieselkraftstoff erstarrt. Die Vorversuche zeigten insbesondere mit unpolaren Lösungsmitteln wie Dieselkraftstoff, wenn auch bei einem verhältnismäßig hohem Anteil von 10 Vol.-%, ein problematisches Verhalten bezüglich der Kältefestigkeit. Um eine genauere Aussage bezüglich eines möglichen Einsatzes im Sommerdiesel hinsichtlich dieses Parameters treffen zu können, wurde der CFPP-Wert von entsprechenden Proben bestimmt.

### **1-Nonanol und 1-Decanol**

Während 1-Decanol mit einer Schmelztemperatur von 6 °C als Reinkraftstoff nicht geeignet ist, erfüllt 1-Nonanol mit einem Wert von -7 °C bereits das Kriterium der Kältestabilität von Dieselkraftstoff im Sommer. Bei der Kontrolle der Kältefestigkeit von 1-Nonanol und 1-Decanol in binären Blends zeigte sich, dass sie bei einem Anteil von 10 Vol.-% bis zu einer Temperatur von 7 °C in Dieselkraftstoff, Rapsölmethylester und HVO gelöst sind. Bei einer Temperatur von -18 °C kommt es aber bereits bei 1-Nonanol zu einer generellen leichten Kristallbildung. Der Grenzwert für den CFPP-Wert im Winter mit einer Temperatur von -20 °C ist damit schon gefährdet. Entsprechende Blends mit 1-Decanol sind bei dieser Temperatur bereits fest. Ein Einsatz im Winter ist unter diesen Bedingungen daher stark gefährdet, jedoch könnte mit geringeren Anteilen an Alkohol die Problematik noch entschärft werden. Es zeigte sich aber die Notwendigkeit, dass für eine genaue Klassifizierung ausgewählter Kraftstoffblends die Kältestabilität über den CFPP-Wert untersucht werden muss.

### 5.2.2.2 *Alkohole und Alkane in ternären Blends (CFPP-Wert)*

Um eine Aussage für die saisonale Verwendbarkeit von Kraftstoffen bei tiefen Temperaturen gemäß DIN EN 590 treffen zu können, war es notwendig, eine Bestimmung des CFPP-Werts durchzuführen. Es erfolgte daher eine Messreihe mit ternären Blends bestehend aus Dieseldieselkraftstoff und Rapsölmethylester in Kombination sowohl mit einer Auswahl von Fusel- und Fettalkoholen als auch mit Alkanen zunehmender Kettenlänge. Durch die Einbeziehung von Oleylalkohol, Isoamylalkohol, 2-Hexyl-1-decanol und Isocetan wurde auch der Einfluss eines Doppelbindungs- bzw. Verzweigungsanteils berücksichtigt.

#### **Alkohole**

Wie bereits eingangs beschrieben (vgl. Kapitel 4.2.6), nimmt, wie auch bei den n-Alkanen, die Schmelztemperatur der 1-Alkohole deutlich mit zunehmender Kettenlänge zu. Gegenstand der Untersuchungen war daher die Überprüfung, ob gerade die niedrigsiedenden 1-Alkohole mit ihren besonders niedrigen Schmelzpunkten als Beimischungskomponente die Kältestabilität des Blends noch erhöhen können. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen 1-Alkoholen wurde auch noch das verzweigte Isomer des 1-Pentanol (Isoamylalkohol) mit einem Schmelzpunkt von  $-117\text{ °C}$  in die Überprüfung aufgenommen. Isoamylalkohol ist ein besonders interessanter Alkohol, da er auch als Abfallprodukt der alkoholischen Gärung anfällt (Montoya et al., 2011) und ein großes Potenzial als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels aufweist (Munack et al., 2012). Dabei ist diese Substanz aber auch aufgrund eines zu geringen Flammpunkts problematisch für einen Einsatz in Dieseldieselkraftstoffblends gemäß DIN EN 590.

Ferner sollten aber auch Mischungen unter Beteiligung von Fettalkoholen mit einer großen Kettenlänge untersucht werden, um einen gegenteiligen Effekt, durch den die Kältestabilität reduziert wird, auszuschließen. Gerade bei Fettalkoholen mit kleiner Kettenlänge müsste sich aufgrund des kleinen unpolaren Teils im Gegensatz zu FAME-Molekülen der polare Teil verstärkt auswirken. Die Kraftstoffmatrix sollte dann wie bei einem Doppelbindungsanteil und Verzweigung ausreichend in ihrer Ordnung gestört sein, um eine Verbesserung des CFPP-Werts zu bewirken. Mit zunehmender Kettenlänge wird erwartet, dass dieser Effekt aber schnell nachlässt und wieder Van-der-Waals-Kräfte dominieren, die zu einer Verschlechterung des Parameters führen. Es ergaben sich folglich komplexe Fragenstellungen, die mit der folgenden Messreihe beantwortet werden sollten.

Verwendet wurden ternäre Dieseldieselkraftstoffblends mit 10 Vol.-% Rapsölmethylester und einer Auswahl von Fusel- und Fettalkoholen mit einem Anteil von 5 Vol.-%. Zu Vergleichszwecken wurde für das 2-Hexyl-1-decanol ein abweichender Anteil von 8 Vol.-% gewählt. Um die Auswirkung eines reduzierten Anteils der alkoholischen Komponente darzustellen, wurde die Messreihe auch noch durch einen Ansatz mit 3 Vol.-% 1-Dodecanol ergänzt. DK, RME-10 und RME wurden zusätzlich als Bezugskraftstoffe für die Untersuchung ausgewählt. Es wurde eine Messgenauigkeit von  $0,5\text{ °C}$  bei der Angabe der Werte berücksichtigt (Abbildung 5.2-2).

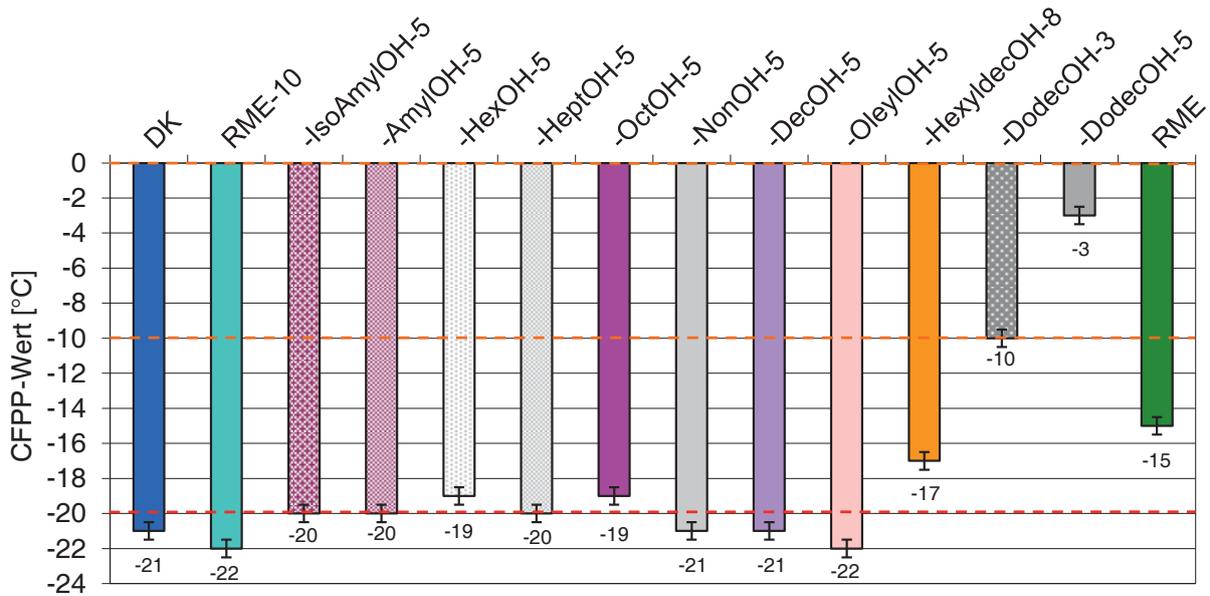


Abbildung 5.2-2: CFPP-Wert-Bestimmung von ternären Gemischen mit ausgewählten Alkoholen zunehmender Kettenlänge im Vergleich zu DK, RME-10 und RME mit Angabe der Grenzwerte zur saisonalen Einstufung

Für die ausgewählten ternären Kraftstoffe mit einem Anteil von 5 Vol.-% ergaben sich für die 1-Alkohole bis einschließlich 1-Decanol (C10:0) und den langkettigen Fettalkohol mit Doppelbindungsanteil, Oleylalkohol (C18:1), CFPP-Werte im Bereich des Grenzwerts für die Winter-Einstufung von  $-20\text{ °C}$ . Bei dieser Zusammensetzung sollten die Kraftstoffe nach geringer individueller Optimierung folglich das ganze Jahr verwendet werden können. Die allgemeine Nähe zum Grenzwert zeigt aber auch die generelle Notwendigkeit der Kontrolle dieses Parameters. Ferner wurde deutlich, dass, wenn auch bei einem leicht erhöhtem Anteil von 8 Vol.-%, der Blends mit dem langkettigen Alkohol, 2-Hexyl-1-decanol, mit einem CFPP-Wert von  $-17\text{ °C}$  einen bereits auffälligen Anstieg des Messwerts zeigt. Die Einhaltung der für Frühling und Herbst geltenden Grenze von  $-10\text{ °C}$  ist jedoch bei dieser Zusammensetzung nicht gefährdet.

Wie bereits bei den Voruntersuchungen angedeutet, bestätigte sich durch die Ergebnisse für 1-Dodecanol eine stark abgesenkte Kältestabilität. Mit Anteilen von 5 Vol.-% wurde mit einem Wert von  $-3\text{ °C}$  lediglich der saisonale Grenzwert für den Sommer von  $0\text{ °C}$  eingehalten. Mit der Reduzierung des Anteils auf 3 Vol.-% wurde mit einem Wert von  $-10\text{ °C}$  allerdings der Grenzwert für Herbst und Frühling bereits erreicht. Geringe Beimischungsanteile von 1-Dodecanol unterhalb von 5 Vol.-% sind daher in Sommerdieselmotoren generell möglich. Für einen möglichen Einsatz entsprechender Alkohole, die eine Reduzierung der Kältestabilität im Blend verursachen würden, sind weiterführende Messreihen zur Optimierung der Kraftstoffformulierung notwendig. Diese waren jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Auch wenn der verwendete Rapsölmethylester lediglich einen CFPP-Werts von  $-15\text{ °C}$  aufweist, kann aufgrund des Messwerts für RME-10 eine Wirkung dieser Komponente als stark limitierender Faktor

ausgeschlossen werden. Ein möglicher Einsatz von Fließverbesserern zur Optimierung der Kältestabilität wurde im weiteren Verlauf untersucht.

## Alkane

Zusätzlich zu den Alkoholen wurde auch eine Messreihe mit ternären Blends unter Beteiligung von ausgewählten Alkanen erstellt. Als Basis für die Beimischung der Alkohole diente RME-7. Isocetan wurde mit einem Anteil von 10 Vol.-% für die Aufklärung eines möglichen Einflusses von Verzweigung auf den CFPP-Wert ausgewählt. Die Auswirkung einer ansteigenden Kettenlänge auf den Parameter wurde durch den Übergang von n-Decan zu n-Hexadecan mit einem Anteil von 20 Vol.-% erforscht. Die Abweichung des Anteils von Isocetan zu den unverzweigten Alkanen wurde notwendig aufgrund der Gewährleistung einer ausreichenden Cetanzahl, da die ausgewählten Kraftstoffe auch hinsichtlich einem von der Cetanzahl abhängigen Emissionsverhalten ausgewertet werden sollten. RME-7 und DK dienten als Vergleichskraftstoffe (Abbildung 5.2-3).

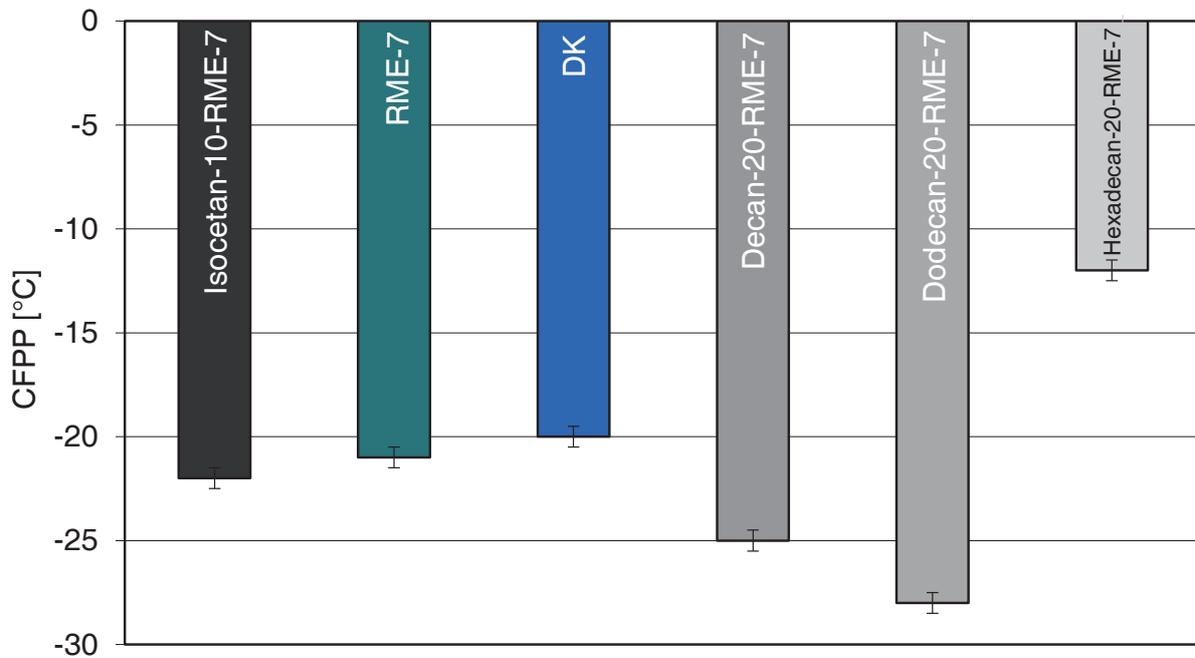


Abbildung 5.2-3: Ternäre Gemische mit ausgewählten n-Alkanen und Isocetan auf RME-7-Basis im Vergleich zu DK und RME-7; Beeinflussung des CFPP-Werts aufgrund von Verzweigung und durch Zunahme der Kettenlänge

Mit einem CFPP-Wert von  $-22\text{ °C}$  liegt Isocetan-10-RME-7 im Bereich der Vergleichskraftstoffe RME-7 und DK. Verzweigungseffekte, wie sie Isocetan aufweist, scheinen daher den CFPP-Wert nur tendenziell positiv beeinflussen zu können. Die Kraftstoffe mit n-Decan und n-Dodecan liegen mit Werten von  $-25\text{ °C}$  und  $-28\text{ °C}$  deutlich unterhalb der CFPP-Werte der Vergleichskraftstoffe. n-Decan hat einen niedrigen Schmelzpunkt von  $-30\text{ °C}$ . Ein positiver Effekt auf die Kältestabilität war daher realistisch, allerdings hatte auch bereits eine Beimischung

der Alkohole mit einem niedrigen Schmelzpunkt keine Verbesserung der Kältefestigkeit bewirkt, nur dass der Beimischungsanteil mit 20 Vol.-% deutlich höher gewählt wurde. n-Dodecan zeigt jedoch mit einem verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von  $-10\text{ °C}$  gegenüber n-Decan sogar eine Verbesserung des CFPP-Werts der betrachteten Blends. Möglicherweise können diese n-Alkane die n-Paraffinbildung von Substanzen mit einer größeren Kettenlänge aufgrund von Löslichkeitseffekten verzögern bzw. stören. n-Hexadecan zeigt jedoch mit einem Schmelzpunkt von  $+17\text{ °C}$ , wie erwartet, im Blend Hexadecan-20-RME-7 mit einem CFPP-Wert von  $-12\text{ °C}$  bereits eine deutliche Verschlechterung der Kältestabilität.

Abschließend kann festgestellt werden, dass lediglich n-Hexadecan von den ausgewählten Alkanen bei einer gewählten Beimischung von 20 Vol.-% einen negativen Einfluss auf die Kältefestigkeit von entsprechenden Blends mit Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester zeigt und ein CFPP-Wert von  $-20\text{ °C}$  nicht mehr erreicht wird.

### **5.2.2.3 Fließverbesserer in RME und binären Blends bei Kältewechsel**

Fließverbesserer werden als Additiv in Konzentrationen von 1000-2000 ppm eingesetzt, um die Kältefestigkeit von Reinkraftstoffen und Blends zu erhöhen. Aufgrund einer großen Anzahl von Additiven ergibt sich ein schwer überschaubarer Markt mit stetig neuen Produkten, die permanent auf ihre Wirksamkeit überprüft werden müssen. Es sollte daher mit der folgenden Messreihe untersucht werden, ob ausgewählte Fließverbesserer auch bei mehrfachem Kältewechsel wirksam sind. Dazu wurde eine Messreihe mit FAME-Reinkraftstoffen (RME-100 und SME-100) und RME-Blends (RME-30, RME-20 und RME-7) durchgeführt. Um auch die Auswirkung der Abwesenheit von Fließverbesserern zu untersuchen, wurde auch Rapsölmethylester ohne Fließverbesserer überprüft [RME-100 (o.F.)].

Verwendet wurden für FAME-Kraftstoffe der Fließverbesserer „CH6830 (Chimec)“ mit einer Zugabe von 1500 mg/kg und für Blends „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“ mit einer Zugabe von 1000 mg/kg. Gemessen wurden der CFPP-Wert und der Cloudpoint vor und nach dem Kältewechseltest. Der CFPP-Wert wurde dabei in einfacher Wiederholung gemessen.

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich für die Blends mit Rapsölmethylester weder beim Cloudpoint noch beim CFPP-Wert eine Verschlechterung der Kältestabilität durch den Kältewechsel (Abbildung 5.2-4).

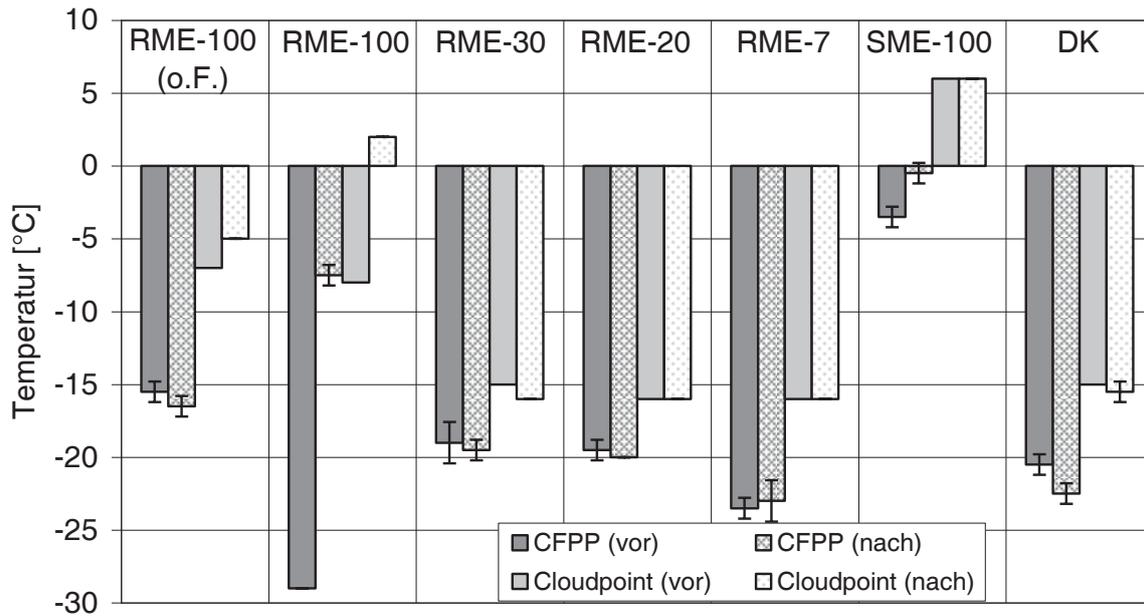


Abbildung 5.2-4: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit DK unter Angabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints; Fließverbesserer B100: CH6830 (Chimec) 1500 mg-Zugabe; Blends: ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+) 1000 mg (fix); o.F.: ohne Einsatz von Fließverbesserern

Es resultierten für die betrachteten Kraftstoffblends und DK allgemein Werte im Bereich des Winterkriteriums für den CFPP-Wert von  $-20\text{ °C}$  gemäß DIN EN 590 und DIN EN 14214. Die Unterschiede liegen innerhalb der Standardabweichungen des Verfahrens. Für RME-7 kann noch eine leichte Verbesserung erkannt werden. Der Cloudpoint liegt generell  $5\text{ °C}$  höher als der zugehörige CFPP-Wert. Eine Veränderung dieser Kraftstoffe unter Tieftemperatureinfluss setzt daher schon im Bereich von  $-15\text{ °C}$  ein. Mit dem Fließverbesserer, ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+), wird folglich allgemein der Grenzwert für den Winter eingehalten und es kann nach dem Kältewechseltest keine Verschlechterung des Parameters erkannt werden.

Ein komplett anderes Bild ergibt jedoch die Betrachtung der FAME-Kraftstoffe. RME-100 zeigt trotz eines besonders niedrigen Ausgangswerts von  $-29\text{ °C}$  mit einem CFPP-Wert von  $-7\text{ °C}$  nach dem Kältewechseltest einen hohen Verlust an Kältestabilität. Derartige Kraftstoffe wären dann nur noch für den Sommerzeitraum geeignet. Der Cloudpoint wechselt dabei sogar in den positiven Temperaturbereich. Der Vergleichskraftstoff SME-100 zeigt in Gegensatz zu RME-100 mit einem CFPP-Wert von  $-4\text{ °C}$  und einen Cloudpoint von  $5\text{ °C}$  jedoch einen bereits deutlich reduzierten Startwert vor dem Kältewechseltest. Nach dem Kältewechseltest ergibt sich keine entsprechende weitere Erhöhung für die beiden Parameter; lediglich der CFPP-Wert ist tendenziell erhöht und liegt abschließend im Bereich von  $0\text{ °C}$ . Das Weglassen des Fließverbesserers bei RME-100 (o.F.) bewirkt zwar mit  $-15\text{ °C}$  für den CFPP-Wert einen leicht erhöhten Ausgangswert, dafür zeigt sich aber mit einem unveränderten CFPP-Wert nach dem Kältewechsel ein insgesamt besseres Verhalten. Konstante Werte nach dem Kältewechseltest

bei Betrachtung von DK bestätigen zusätzlich als Kontrolle die Validität des Verfahrens. Aufgrund dieser Ergebnisse muss von einer Verwendung des Fließverbesserers „CH6830-Chimec“ dringend abgeraten werden.

Da zum Zeitpunkt der Tests für FAME-Kraftstoffe und für binäre Blends mit FAME-Anteil nur jeweils ein Fließverbesserer zur Verfügung stand, kann keine allgemeine Aussage über die Wirksamkeit von Fließverbesserern getroffen werden. Die Ergebnisse sind jedoch aussagekräftig und sollten zu einer Routineüberprüfung mit dem verwendeten Verfahren führen.

Um auch mögliche allgemeine negative Einflüsse bei einem mehrfachen Kältewechsel ausschließen zu können und um die Qualität der Verbesserung der Kältefestigkeit durch den Fließverbesserer ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+) zu bestimmen, wurden für die entsprechenden Blends RME-7 und RME-20 auch noch einmal die Untersuchungen ohne Fließverbesserer durchgeführt. Zu Vergleichszwecken werden die Kraftstoffe RME-100 (o.F.) und DK erneut aufgeführt (Abbildung 5.2-5).

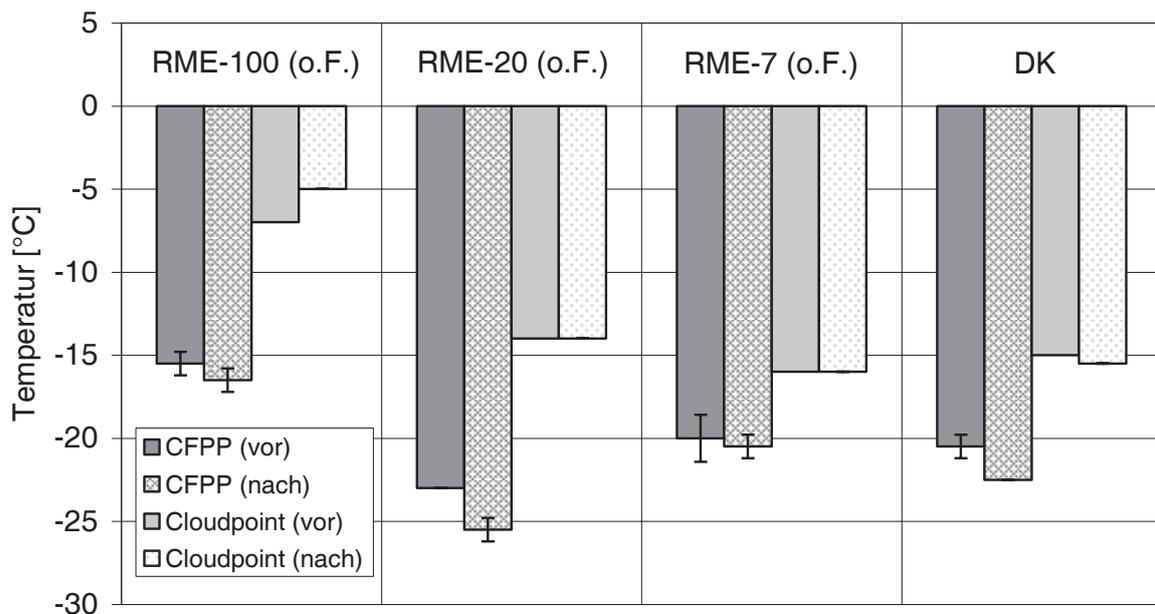


Abbildung 5.2-5: Auswirkung eines mehrfachen Kältewechsels auf die Kältefestigkeit von FAME-Kraftstoffen und Blends mit RME-Anteil unter Angabe des CFPP-Werts und des Cloudpoints ohne den Einsatz von Fließverbesserern

Unter Einbeziehung der Ergebnisse für RME-7 (o.F.) und RME-20 (o.F.) ergibt sich keine wesentliche Reduzierung der Kältestabilität im Vergleich zu den entsprechenden Blends mit dem Fließverbesserer „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“. Es muss daher deutlich gemacht werden, dass innerhalb der Grenzen des Verfahrens zwar kein negativer Effekt bei dem verwendeten Fließverbesserer resultiert, allerdings wird auch kein deutlich positiver Einfluss bewirkt. Auch ohne Fließverbesserer erfüllen diese Blends die Anforderungen für den Einsatz im Winter

mit Werten für den CFPP-Wert im Bereich von  $-20\text{ °C}$ . Die Anwendbarkeit der geprüften Fließverbesserer ist folglich auch in Hinblick auf die Zusatzkosten allgemein in Frage zu stellen. Jeder Fließverbesserer sollte daher auf seine Wirksamkeit hin untersucht werden.

#### **5.2.2.4 Zusammenfassung**

Es konnte gezeigt werden, dass die Kältefestigkeit eine komplexe wichtige Größe der Kraftstoffparametrierung ist. Polarität, Löslichkeitseffekte, Kettenlänge und Verzweigungsanteile müssen bei den Überlegungen berücksichtigt werden. Ein wesentlicher negativer Einfluss auf die Kältestabilität, der auch in Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt der Reinkraftstoffe steht, zeigte sich aber lediglich mit zunehmender Kettenlänge der verwendeten Komponenten. Bei einem Anteil der ausgewählten 1-Alkohole von 5 Vol.-% resultierten weder bei kleinen Kettenlängen positive noch bei größeren Kettenlängen bis zum 1-Decanol statistisch abgesicherte negative Auswirkungen auf die Kältestabilität im Vergleich zu RME-10. Bei entsprechender Verwendung von 1-Dodecanol ist jedoch eine negative Beeinflussung des Parameters bereits signifikant. Die Substanz ist daher als Kraftstoffkomponente in Dieselmotorkraftstoff wenig geeignet. Sind wie beim 2-Hexyl-1-decanol Verzweigungsanteile bzw. wie beim Oleylalkohol ein Doppelbindungsanteil vorhanden, können auch Alkohole mit einer größeren Kohlenstoffanzahl als Blendkomponente eine ausreichende Kältestabilität gewährleisten. Beim Einsatz der ausgewählten Alkane als Blendkomponente zeigte lediglich das n-Hexadecan eine Erhöhung des CFPP-Werts.

Nach den gesammelten vorliegenden Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass bei Anteilen von geeigneten Fettalkoholen von maximal 5 Vol.-% in einem RME-10-Blend lediglich die Einhaltung des Kriteriums für den Winter mit einem CFPP-Wert von  $-20\text{ °C}$  gefährdet ist. Bei jedem neuartigen Kraftstoff dieser Art sollte daher zur Absicherung die Überprüfung des CFPP-Werts erfolgen und aufgrund einer möglichen Schwankungsbreite mehrfach gemessen werden. Die betrachteten Fließverbesserer wirkten sich negativ bzw. nicht positiv aus. Die Wirksamkeit sollte für jeden neuen Fließverbesserer daher eingehend überprüft werden. Das gewählte Verfahren hat sich für diese Fragestellung als geeignet erwiesen.

#### **5.2.3 Wasseraufnahmeverhalten**

Mit steigender Polarität des Kraftstoffs erhöhen sich auch die Wasserlöslichkeit und damit das Wasseraufnahmeverhalten unter Lagerungsbedingungen. Dies bedingt wiederum mit der Zeit eine Erhöhung des Wassergehalts, der nach der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 auf eine Konzentration von maximal 200 ppm und nach der FAME-Kraftstoffnorm DIN EN 14214 auf eine Konzentration von 500 ppm begrenzt ist. Der höhere Grenzwert für FAME-Kraftstoffe ist einerseits produktionsbedingt, andererseits ergibt sich durch die Polaritätserhöhung bei reinen FAME-Kraftstoffen auch eine verbesserte Wasserlöslichkeit, so dass erst bei höheren Konzentrationen von Wasser mit deutlichen Trübungen aufgrund einer Emulsionsbildung zu rechnen ist. Dieselmotorkraftstoff zeigt zwar durch Anteile von Aromaten auch im Gegensatz zu den gänzlich

unpolaren XtL-Kraftstoffen bzw. HVO noch eine geringe Polarität, diese ist aber aufgrund der stark polaren Estergruppe und einem möglichen Doppelbindungsanteil bei den Fettsäuremethylestern bereits wesentlich stärker ausgeprägt. Um den Einfluss der Polarität auf das Wasseraufnahmeverhalten zu untersuchen, wurden FAME-Kraftstoffe, binäre Blends mit steigendem Anteil an Rapsölmethylester und ternäre Blends mit Anteilen von ausgewählten Alkoholen und Alkanen untersucht.

### 5.2.3.1 FAME-Kraftstoffe und binäre Blends

Für die erste Messreihe wurden RME-Blends mit Dieselkraftstoff bei ansteigendem RME-Gehalt gewählt (DK, RME-7, RME-20, RME-30, RME-50, RME-100) (Abbildung 5.2-6).

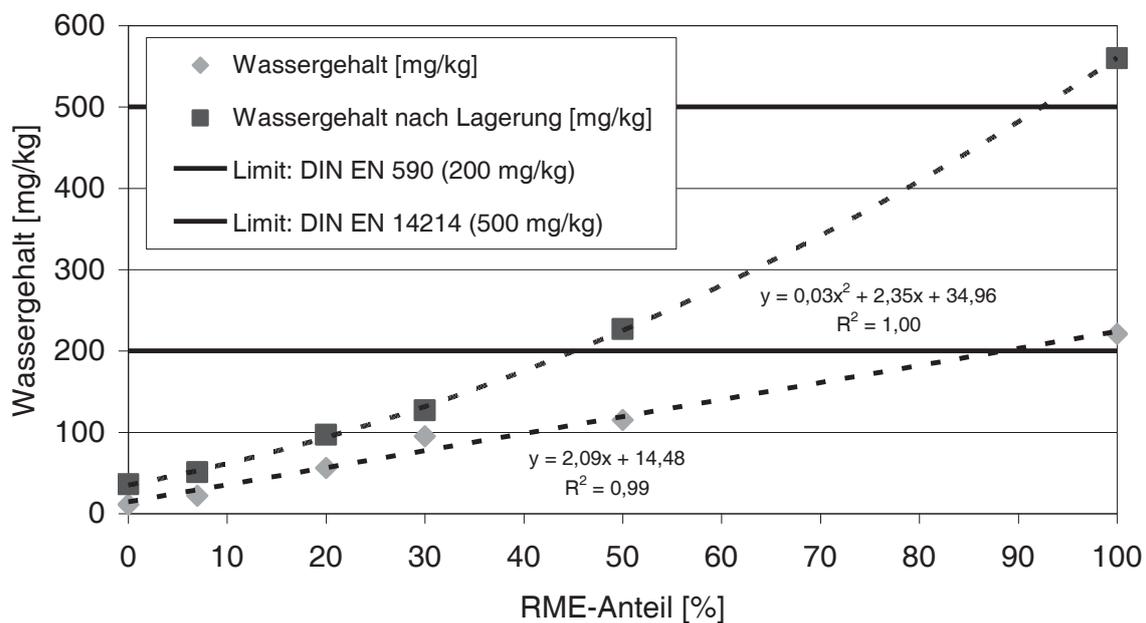


Abbildung 5.2-6: Wasseraufnahmeverhalten von Blends mit ansteigendem Anteil von RME in DK mit Angabe des Wassergehalts vor und nach der Lagerung

Für die Bestätigung der Validität des Verfahrens zur Bestimmung des Wassergehalts zeigt sich bei der Messreihe vor der Lagerung der erwartete lineare Verlauf. Der verwendete Rapsölmethylester erfüllt dabei das Kriterium für den Wassergehalt von FAME-Kraftstoffen. Alle anderen betrachteten Werte liegen sogar noch unterhalb des Grenzwerts gemäß DIN EN 590.

Nach der Lagerung ergibt sich ein quadratischer Kurvenverlauf bezüglich der Zunahme des Wassergehalts mit steigendem RME-Anteil. Bereits bei RME-50 wird der Grenzwert gemäß DIN EN 590 überschritten. Für RME-100 wird sogar der entsprechende Grenzwert gemäß DIN EN 14214 nicht mehr eingehalten. Bei den anderen Kraftstoffen ist die Auswirkung mit tendenzieller Zunahme des Wassergehalts nach der Lagerung mit Erhöhung des RME-Anteils noch unkritisch. Trotz eines verhältnismäßig hohen Anteils von 30 Vol.-% Rapsölmethylester ist eine kritische Wasseraufnahme nicht zu beobachten. RME-50 und RME-100 zeigen jedoch mit diesen Werten ein stark erhöhtes Wasseraufnahmeverhalten und damit auch eine mit Bezug

auf diesen Parameter verminderte Lagerstabilität. Es müssen folglich bei diesen Kraftstoffen besondere Kriterien der Lagerung beachtet werden. Die Luftfeuchtigkeit in Abfüllbereichen sollte daher gesenkt und kontrolliert werden.

In einer weiteren Messreihe sollte das Wasseraufnahmeverhalten von ausgewählten FAME-Kraftstoffen (KME, RME, SME, LME), die sich aufgrund des zugrundeliegenden Fettsäurespektrums in durchschnittlicher Kettenlänge und Doppelbindungsanteil und damit auch in ihrer Polarität unterscheiden, untersucht werden. RME wurde zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt. Als Bezugskraftstoff wurde DK gewählt (Abbildung 5.2-7).

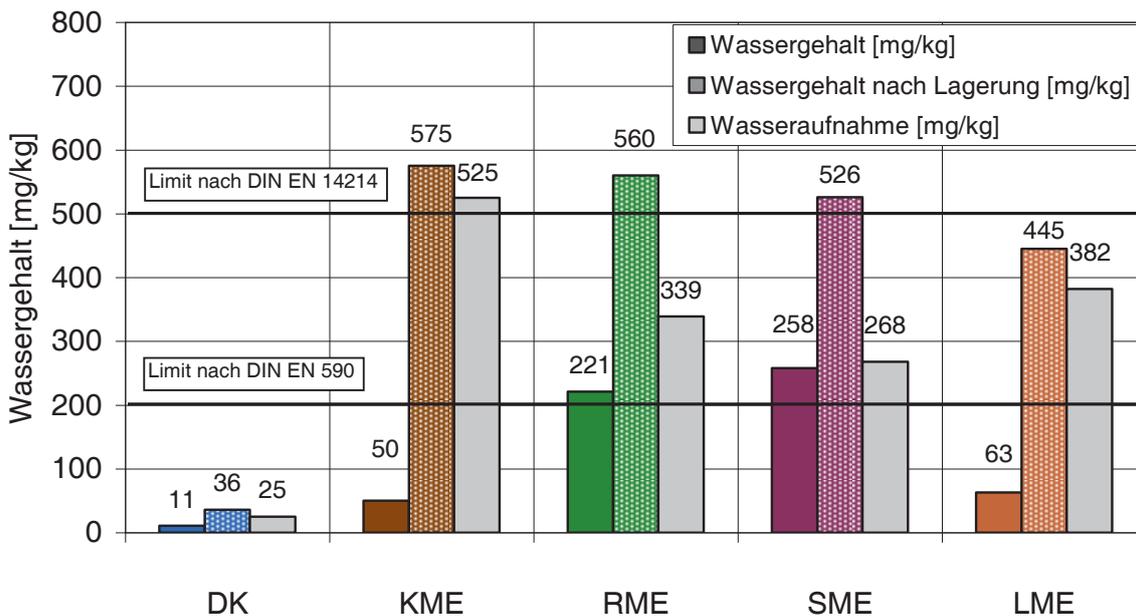


Abbildung 5.2-7: Wasseraufnahmeverhalten von ausgewählten FAME-Kraftstoffen unter Einbeziehung von DK mit Angabe des Wassergehalts vor und nach der Lagerung

DK zeigt aufgrund der geringen Grundpolarität kein statistisch abgesichertes Wasseraufnahmeverhalten. Zusammen mit dem geringen Startwert für den Wassergehalt kann dieser Parameter für DK als unkritisch angesehen werden. Bei den ausgewählten FAME-Kraftstoffen liegt ein hohes Wasseraufnahmeverhalten vor. KME und LME weisen dabei einen besonders niedrigen Startgehalt auf. Dies erklärt sich dadurch, dass die Kraftstoffe aufgrund eines nicht validen Wassergehalts zuvor getrocknet werden mussten. Der Startwassergehalt von RME und SME ist mit Werten knapp über 200 ppm zwar bereits erhöht, aber noch deutlich im Toleranzbereich. KME zeigt den höchsten Wassergehalt nach der Lagerung. Der Schwerpunkt der zugrundeliegenden Fettsäuren liegt bei KME auf der Laurinsäure ( $C_{12}$ ) und der Myristinsäure ( $C_{14}$ ), wodurch der polare Teil des Moleküls stärker in den Vordergrund treten kann. Die damit verbundene höhere Polarität im Vergleich zu den anderen Kraftstoffen mit Schwerpunkten von  $C_{18}$ -Kettenlängen würde ein erhöhtes Wasseraufnahmeverhalten erklären. Aufgrund der zuvor durchgeführten Trocknung ist aber eine erhöhte Wasseraufnahme generell wahrscheinlich, jedoch zeigt sich kein entsprechender Effekt beim LME. Mit RME verfehlt auch SME nach der

Lagerung den vorgegebenen Grenzwert für den Wassergehalt von 500 ppm gemäß DIN EN 14214. Lediglich LME liegt nach der Lagerung trotz eines stark erhöhten Werts noch knapp unterhalb dieses Grenzwerts. Neben dem niedrigen Startwert von LME aufgrund der Trocknung kann auch ein höherer Doppelbindungsanteil und damit eine Erhöhung der Polarität in Hinblick auf die starke relative Wasserzunahme nach der Lagerung für ein erhöhtes Wasseraufnahmeverhalten verantwortlich gemacht werden. Ob ein durch die Lagerung erhöhter Wassergehalt auch eine mögliche Esterhydrolyse in die Ausgangsprodukte Fettsäure und Methanol begünstigt, konnte innerhalb dieser Arbeit nicht geklärt werden. Der Wassergehalt würde auf diese Weise wieder sinken. Eine zusätzliche Kontrolle der Säurezahl und des Methanolgehalts wäre für eine Klärung dieser Fragestellung ausreichend.

### 5.2.3.2 Alkohole und Alkane in ternären Blends

Mit den folgenden Messreihen sollte einerseits geklärt werden, ob ein zusätzlicher Anteil der stark polaren Alkohole eine weitere Erhöhung des Wasseraufnahmeverhaltens bedingt, andererseits sollte aber auch untersucht werden, ob durch eine Beimischung der unpolaren n-Alkane, wie sie auch in XtL-Kraftsoffen und HVO vorkommen, ein gegenteiliger Effekt resultiert.

#### Alkohole

Da die Polaritätssteigerung durch FAME-Kraftstoffe bereits einen deutlichen Einfluss auf das Wasseraufnahmevermögen gezeigt hat, wurden auch die stark polaren Alkohole Isoamylalkohol und 1-Octanol mit einem Anteil von 7 Vol.-% in ternären Blends mit RME-7 und RME-20 als Basis untersucht. RME-7, RME-20 und RME-100 wurden dabei zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt (Abbildung 5.2-8).

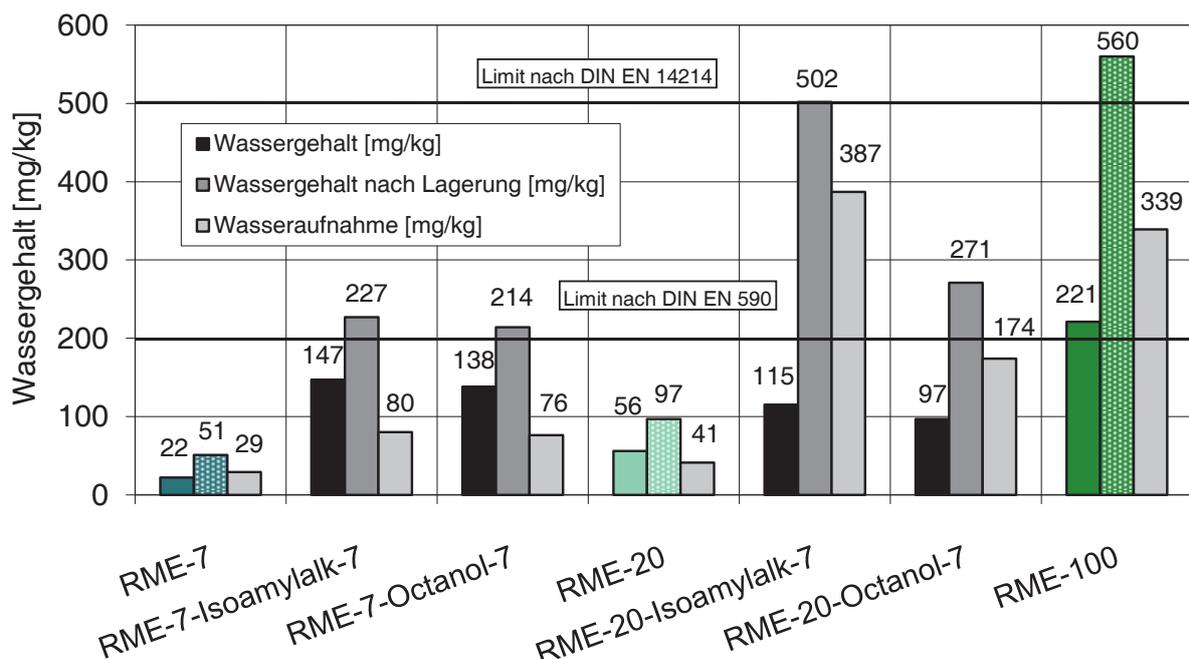


Abbildung 5.2-8: Wasseraufnahmeverhalten von ausgewählten ternären Gemischen mit Alkoholanteil im Vergleich zu RME-7, RME-20 und RME-100 vor und nach der Lagerung

RME-7 zeigt, wie bereits oben beschrieben, ein unauffälliges Verhalten. Die entsprechenden Alkoholzusätze verursachen bereits aufgrund eines höheren produktionsbedingten Wassergehalts im Alkohol auch im Blend erhöhte Werte vor der Lagerung. Nach der Wasseraufnahme liegen beide Kraftstoffe bereits, wenn auch nur geringfügig, oberhalb des Grenzwertes von 200 ppm gemäß DIN EN 590. RME-20 zeigt bei einer leichten Steigerung des Wasseraufnahmeverhaltens in Bezug zu RME-7 auch noch sehr gute Werte. In Kombination mit den Alkoholen erfolgt aber ein deutlicher Anstieg des Wassergehaltes nach der Lagerung, wobei der stark polare Isoamylalkohol mit einem Wassergehalt im Bereich von 500 ppm den wesentlich stärkeren Effekt zeigt. Allerdings muss auch bei der Betrachtung von Polaritätseffekten die größere Stoffmenge von Isoamylalkohol gegenüber 1-Octanol bei einem konstanten Beimischungsanteil in die Überlegungen einbezogen werden (vgl. Kapitel 5.1). Der Kraftstoff RME-20-Octanol-7 verfehlt allerdings mit einem Wassergehalt von 271 ppm nach der Lagerung den vorgegebenen Grenzwert von 200 ppm gemäß DIN EN 590 ebenfalls deutlich.

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

## Alkane

Ferner sollte auch der Einfluss von Beimischungen der unpolaren n-Alkane auf das Wasseraufnahmeverhalten mit steigender Kettenlänge untersucht werden. Als Basis wurde ein RME-50-Blend gewählt mit Anteilen von je 10 Vol.-% und 20 Vol.-% n-Decan und n-Hexadecan.

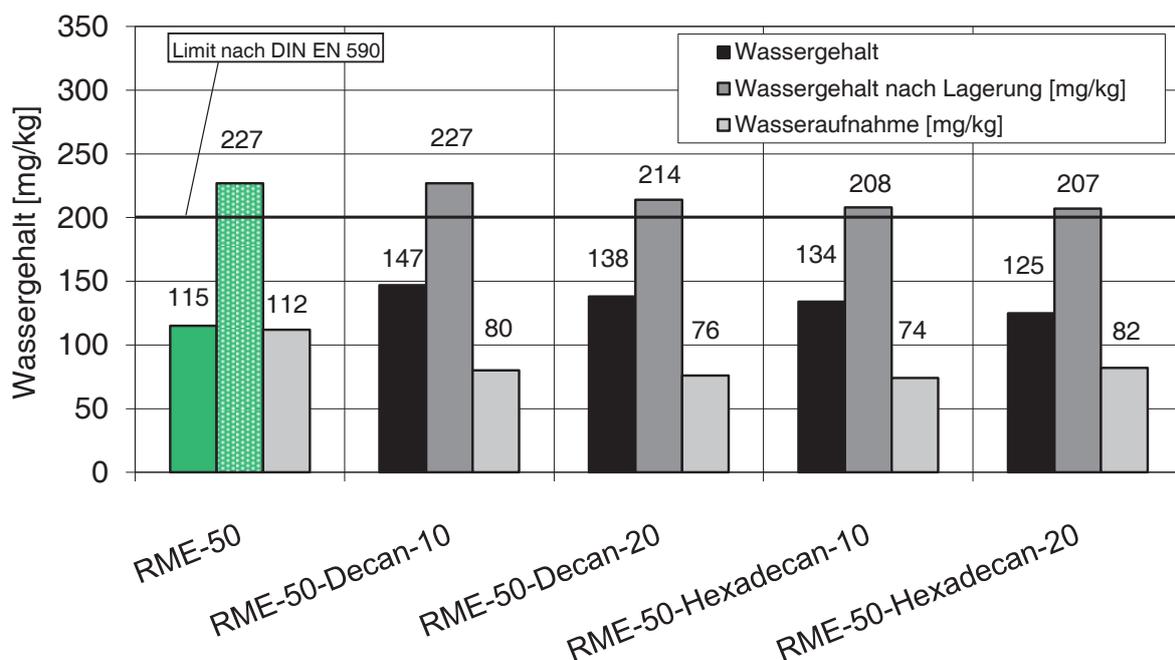


Abbildung 5.2-9: Wasseraufnahmeverhalten von ausgewählten ternären Gemischen im Vergleich zum RME vor und nach der Lagerung - Einfluss der Polarität mit unpolaren Komponenten

Die Alkane haben eine sehr geringe Polarität, die durch eine reduzierte Kettenlänge aber leicht gesteigert werden kann. Ein geringer Einfluss der Kettenlänge war daher wahrscheinlich. Der hohe Anteil von 50 Vol.-% RME wurde gewählt, um eine ausreichende Basispolarität zu gewährleisten. Ein Einfluss der Kettenlänge der Alkane wäre sonst schwer nachzuweisen gewesen (Abbildung 5.2-9).

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

### **5.2.3.3 Zusammenfassung**

Es wurde deutlich gemacht, wie wichtig es ist, nicht nur den Wassergehalt, sondern auch das Wasseraufnahmeverhalten von Kraftstoffen zu untersuchen. Es handelt sich hierbei um einen bisher unberücksichtigten Aspekt der Lagerstabilität, der allgemein formuliert, einen starken Bezug zur Polarität im Kraftstoff hat. Im Gegensatz zu reinen FAME-Kraftstoffen konnte für binäre Blends bis zu einem Anteil von 40 Vol.-% RME der Grenzwert für den Wassergehalt von 200 ppm gemäß DIN EN 590 nach der Lagerung der Probe eingehalten werden. Eine deutliche Steigerung des Messwerts resultierte bei Zugabe von bereits 7 Vol.-% an ausgewählten 1-Alkoholen. In Kombination mit einem steigenden RME-Anteil verstärkt sich der Effekt noch. Es wurde ferner bewiesen, dass auch mit steigender Kettenlänge und damit sinkender Polarität die Wasseraufnahme reduziert wird.

Das verwendete Verfahren zur Prüfung des Wasseraufnahmeverhaltens ist schnell, kostengünstig und zeigte sich als besonders gut geeignet. Eine weitere Optimierung des Verfahrens kann gerade in Hinblick auf Grenzwertdiskussionen auch in der Bestimmung der Trübung der Proben über spektroskopische Methoden liegen. Auffällige Kraftstoffe müssten dann im Abfüllbereich bei abgesenkter Luftfeuchtigkeit gelagert und kontrolliert werden. Die Definition der Lagerstabilität sollte daher um die Bestimmung des Wasseraufnahmeverhaltens erweitert werden.

### **5.2.4 Siedeverhalten (atmosphärische Destillation)**

Das Siedeverhalten eines Kraftstoffs nach atmosphärischer Destillation ist über drei Grenzwerte gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 definiert. Valide Kraftstoffe müssen daher bis 250 °C 65 Vol.-% und bis 350 °C 85 Vol.-% des Kraftstoffs im Destillat aufweisen. Bei 95 Vol.-% Destillat darf zusätzlich eine Temperatur von 360 °C nicht überschritten sein. Auf diese Weise werden problematische Einflüsse zu großer Anteile niedrigsiedender und hochsiedender Fraktionen mit ihren negativen Einflüssen auf die Verbrennungsabläufe ausgeschlossen und eine Nähe zum Dieselkraftstoff, auf den Dieselmotoren ausgerichtet sind, gewährleistet. Für FAME-Kraftstoffe existieren aufgrund einer in der Regel konstant hohen Siedelinie gemäß DIN

EN 14214 keine entsprechenden Grenzwerte. Aufgrund der Überprüfung des Siedeverhaltens gemäß DIN EN 590 und hinsichtlich einer zuvor bereits beschriebenen möglichen Abweichung bei nicht optimierter Ausrichtung (siehe Kapitel 4.1.5) wurde im Gegensatz zu den Voruntersuchungen (siehe Kapitel 4.2) die SimDist-Methodik nicht verwendet.

#### 5.2.4.1 FAME-Kraftstoffe

Da zu der atmosphärischen Destillation keine eigene Datenbasis vorlag, wurden in einer ersten Messreihe ausgewählte FAME-Kraftstoffe (KME, RME, SME, LME) in Vergleich zu DK gemessen (Abbildung 5.2-10).

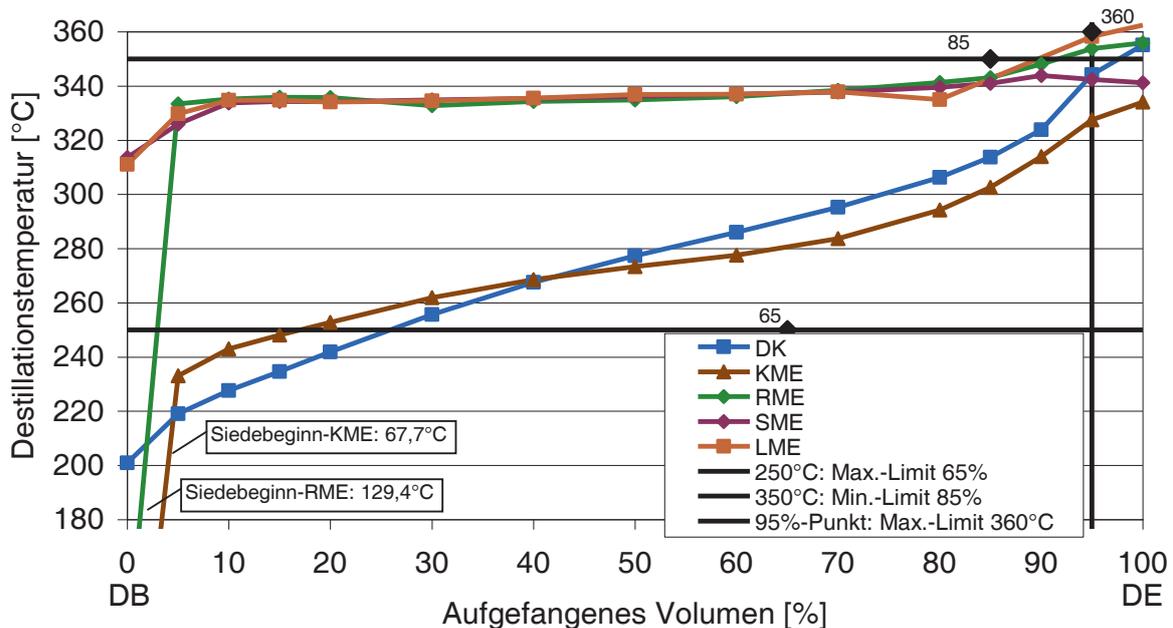


Abbildung 5.2-10: Siedeverläufe (atmosphärisch) von ausgewählten FAME-Kraftstoffen in Vergleich zu DK unter Berücksichtigung der Grenzwerte gemäß DIN EN 590; DB: Destillationsbeginn, DE: Destillationsende

DK zeigt als Bezugskraftstoff mit einem Siedebeginn von 200 °C und einem Siedende von 356 °C einen typischen Doppel-S-Kurvenverlauf mit einem Siedemittel von ca. 280 °C. Die FAME-Kraftstoffe RME, SME und LME haben in Gegensatz dazu einen relativ konstanten Temperaturverlauf bei ca. 335 °C. Sie unterscheiden sich im Siedende, wobei LME den höchsten Wert mit 363 °C und SME den niedrigsten Wert mit 341 °C aufweist. Gründe hierfür liegen in den unterschiedlichen Kettenlängen und Doppelbindungsanteilen der zugrundeliegenden Fettsäurespektren. Zusätzlich können auch gerade beim LME geringe Anteile hochsiedender Alterungsprodukte für ein hohes Siedende verantwortlich gemacht werden.

Auffällig ist auch der frühe Siedebeginn von RME und KME mit Werten von 129 °C und 68 °C. Ein derartiges Verhalten kann bei SME und LME nicht beobachtet werden. Es muss folglich beim RME und KME eine kleine Fraktion leichtflüchtiger Komponenten vorliegen. KME zeigt im Gegensatz zu den anderen FAME-Kraftstoffen ein Siedeverhalten, das mit Ausnahme des sehr frühen Siedebeginns dem von DK bereits stark angenähert ist. Dies liegt an den deutlich

kürzeren Kettenlängen des Fettsäurespektrums von KME im Bereich von C<sub>12</sub> und C<sub>14</sub>. Alle FAME-Kraftstoffe halten selbst die vorgegebenen Grenzwerte gemäß DIN EN 590 ein.

#### 5.2.4.2 Einfluss von RME und Alkoholen auf den Siedeverlauf

Mit einer weiteren Messreihe sollte auch das Destillationsverhalten bei steigendem Anteil von RME mit 7 Vol.-%, 10 Vol.-% und 20 Vol.-% in Dieselkraftstoffblends untersucht werden. DK und RME wurden erneut als Vergleichskraftstoffe aufgeführt (Abbildung 5.2-11).

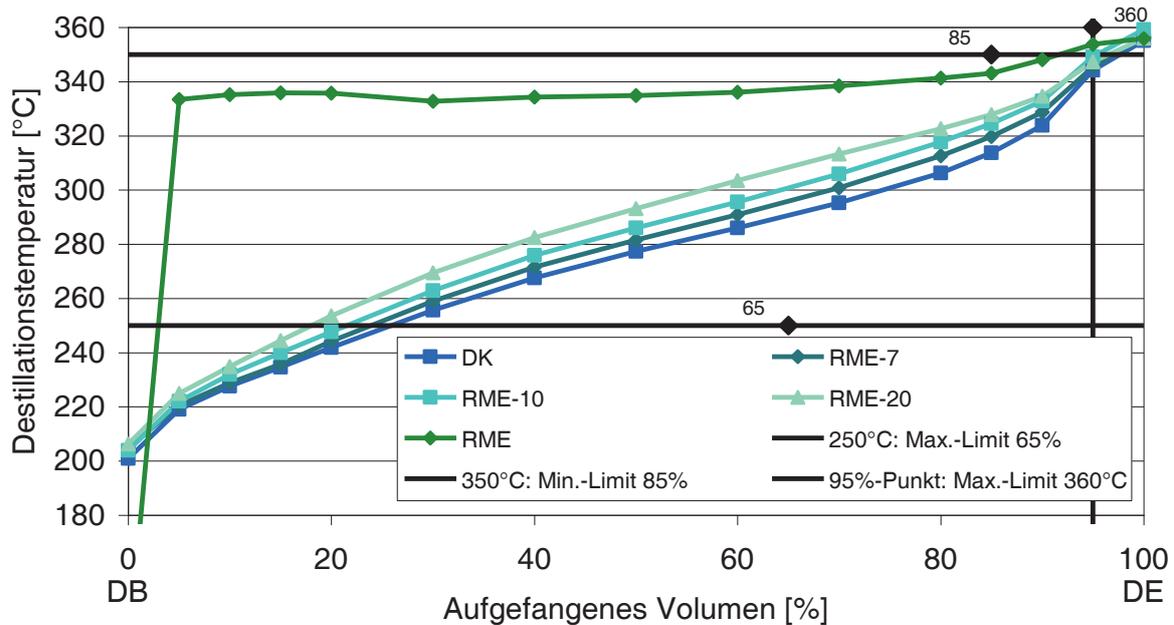


Abbildung 5.2-11: Siedeverläufe (atmosphärisch) von binären Blends mit steigendem RME-Anteil in Vergleich zu DK und RME unter Berücksichtigung der Grenzwerte gemäß DIN EN 590

Es wird deutlich, dass mit einem steigenden Anteil von RME bis zu 20 Vol.-% sich ein Destillationsverlauf ergibt, der dem von DK noch stark angenähert ist. Bis zu einem Anteil von 10 Vol.-% ist die Abweichung minimal. Es zeigt sich aber bereits ein Trend, dass sich mit einer weiteren Erhöhung über 20 Vol.-% eine Annäherung an den Siedeverlauf von RME ergibt. Durch die Zugabe einer hochsiedenden Komponente resultieren nur geringe Änderungen in dem niedrigsiedenden Bereich des Blends.

Mögliche Effekte auf die Verbrennung, die abhängig vom Siedeverlauf sind, sollten sich folglich bis zu einem Anteil von 20 Vol.-% RME noch nicht wesentlich auswirken. Dennoch bedingt die in der Regel hohe Siedelinie der FAME-Kraftstoffe eine bereits zuvor beschriebene verstärkte Ölverdünnung (vgl. Kapitel 4.2.3) mit anschließender Bildung von Alterungsprodukten, die die Motorölqualität weiter stark herabsetzen.

Um auch die Effekte auf das Siedeverhalten einer niedrigsiedenden Komponente zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe mit RME-10 als Basis bei einer Zugabe der 1-Alkohole von Amylalkohol bis 1-Nonanol und Isoamylalkohol von 5 Vol.-% erstellt. DK und RME wurden erneut als Vergleichskraftstoffe aufgeführt (Abbildung 5.2-12).

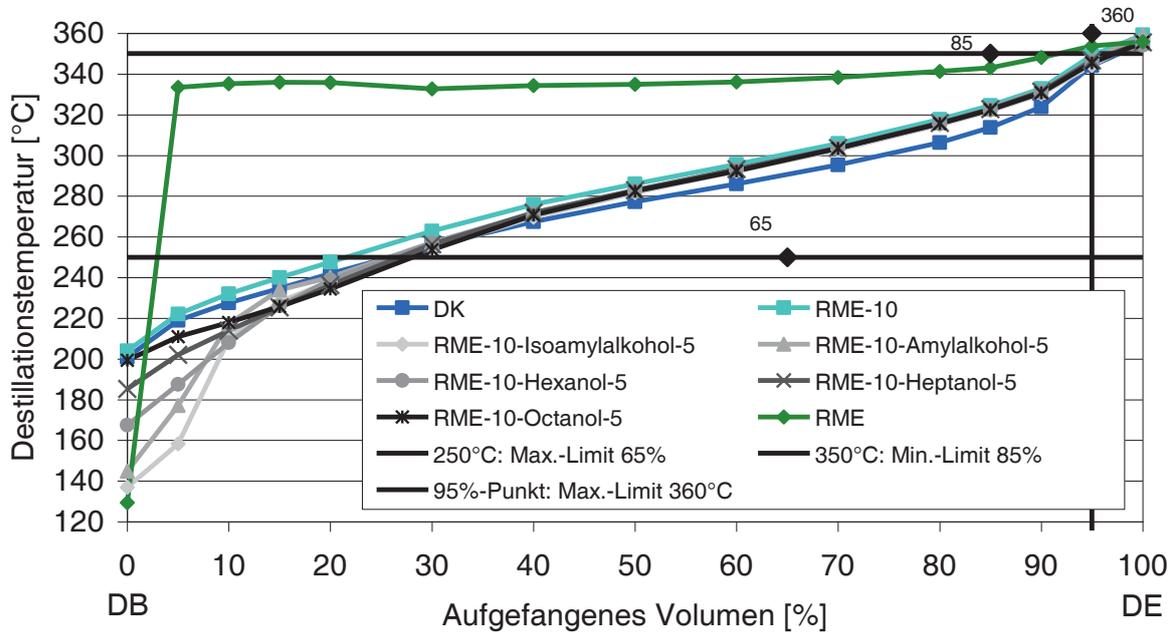


Abbildung 5.2-12: Siedeverlauf (atmosphärisch) von ternären Blends mit Anteil ausgewählte Alkohole in Vergleich zu DK und RME unter Berücksichtigung der Grenzwerte gemäß DIN EN 590

Es resultiert ein generell früherer Siedebeginn entsprechender Blends mit deutlicher Auswirkung auf den Messbereich mit abnehmender Kettenlänge des entsprechenden Alkohols. Während RME-10-Octanol-5 keine wesentliche Abnahme des Siedebeginns im Vergleich zu DK zeigt, ergibt sich bereits bei RME-10-Isoamylalkohol-5 eine Reduzierung von über 60 °C. Der niedrigsiedende Bereich ist dann gegenüber dem Siedeverhalten von DK stark abgesenkt. Der mittlere und hohe Siedebereich sind weitestgehend unbeeinflusst. Eine frühere Verbrennung ist dadurch wahrscheinlich, was eine Erhöhung der Stickoxide zur Folge hätte. Schon beim 1-Heptanol ist die Annäherung an den Siedeverlauf von DK bereits gegeben.

Entsprechend höhersiedende 1-Alkohole sollten daher bezüglich ihrer Einflüsse auf die zeitlichen Verbrennungsabläufe in diesem Siedebereich unkritisch sein. Der niedrige Siedebeginn von Kraftstoffen mit entsprechend kurzkettigen Alkoholen weist auch bereits auf Probleme im Bereich des Flammpunkts und des Dampfdruckverhaltens hin.

### 5.2.4.3 Zusammenfassung

Das Siedeverhalten ist besonders aussagekräftig für eine mögliche Problematik des niedrigsiedenden und hochsiedenden Bereichs von Kraftstoffen. Negative Einflüsse im Bereich des Flammpunkts und des Dampfdruckverhaltens können auf diese Weise wie im Fall von 1-Hexanol und den ausgewählten C<sub>5</sub>-Alkoholen schnell erkannt werden. Auch eine problematische Ölverdünnung, wie sie sich mit RME, SME und LME, aber weniger stark mit KME ergibt, kann dadurch ebenfalls abgeschätzt werden. Binäre Blends mit einem RME-Anteil von bis zu 20 Vol.-% zeigten sich in Vergleich zu DK unkritisch.

Eine Aussage bezüglich des Verbrennungsverhaltens nur aufgrund des Siedeverlaufs ist allerdings nicht gegeben. Weitere wichtige physikalische Parameter wie Dichte, Viskosität, Sauerstoffanteil und insbesondere die Cetanzahl müssen für eine Aussage eingebunden werden.

### 5.2.5 Flammpunkt

Wie bereits im Theoriteil beschrieben, sind Flammpunkt, Dampfdruck und Destillationsverlauf in gewissen Grenzen voneinander abhängig. Komponenten mit hohen Dampfdrücken besitzen auch einen niedrigen Flammpunkt. Destillationsverläufe zeigen dann höhere Anteile niedrigsiedender Fraktionen. Allerdings kann von den Eigenschaften einer Kraftstoffkomponente nicht einfach auf das Verhalten im Blend geschlossen werden, da es sich dabei nicht um ideale Flüssigkeiten handelt. Löslichkeitseffekte, die mit der Polarität zusammenhängen, können ein deutlich abweichendes Verhalten im Blend zeigen. Da Bezüge zum Siedeverlauf bestehen, hat der Flammpunkt auch Einfluss auf die zeitlichen Abläufe der Verbrennung und damit auf das Emissionsverhalten.

Der entscheidende Bezug zum Flammpunkt im Bereich der Dieseldieselkraftstoffe ist die Überprüfung einer entsprechenden Sicherheitsfreigabe. Alkohole wie Ethanol und 1-Butanol haben so niedrige Flammpunkte (Tschöke et al., 2006), dass selbst bei geringen Anteilen für den Blend der Grenzwert von 55 °C gemäß Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 unterschritten wird (Munack et al., 2011b). Überlegungen, diese regenerativen Komponenten in Dieseldieselkraftstoffen einzusetzen, wurden daher bisher nicht weiter verfolgt. Gerade im Bereich des Kraftstoffdesigns müssen neue Kraftstoffformulierungen diesbezüglich untersucht werden, wenn Komponenten vorliegen, die einen Flammpunkt im Bereich des Grenzwertes oder darunter aufweisen.

### 5.2.5.1 Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten

Die Flammpunkte wesentlicher für die vorliegenden Messreihen verwendeter Kraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten sind in Abbildung 5.2-13 dargestellt.

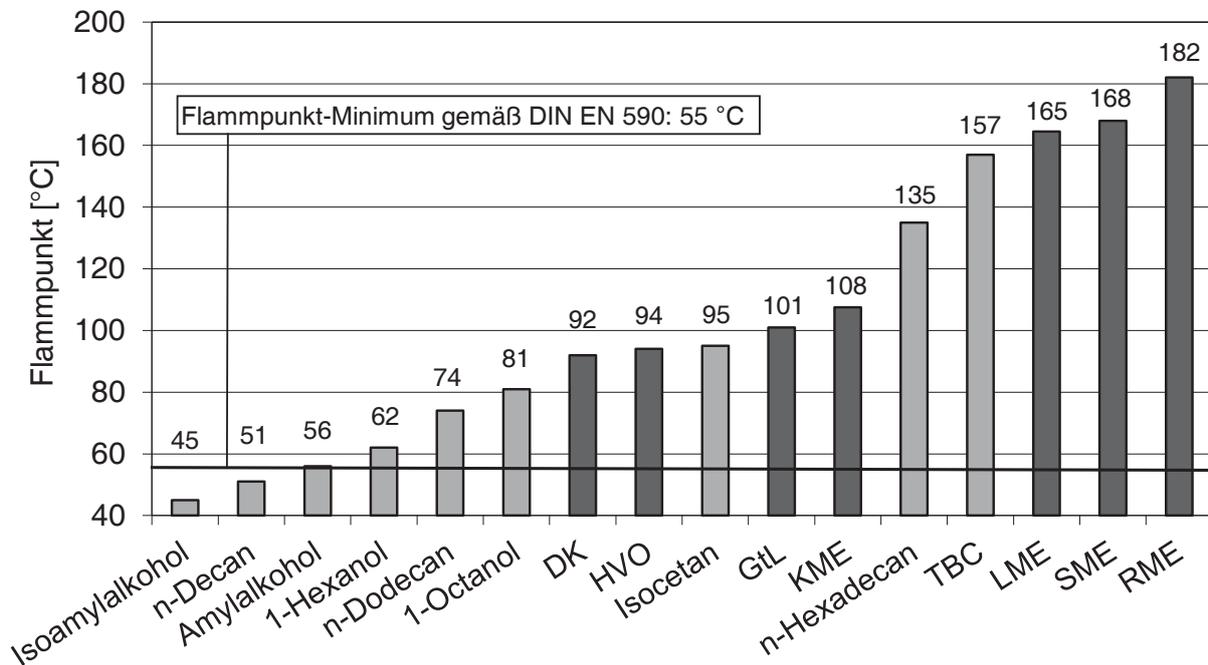


Abbildung 5.2-13: Flammpunkte von ausgewählten Reinkraftstoffen und Kraftstoffkomponenten mit Angabe des Grenzwerts von 55 °C gemäß DIN EN 590

Es zeigt sich, dass die ausgewählten Reinkraftstoffe mit einem Flammpunkt oberhalb von 90 °C für die Einhaltung des Grenzwerts unkritisch sind. Wie schon zuvor beschrieben (vgl. Kapitel 4.2.6 und 4.2.7), sind auch die potenziellen Kraftstoffkomponenten 1-Octanol und TBC sowie die verwendeten Alkane mit einer Kohlenstoffanzahl von C<sub>12</sub> aufwärts für einen möglichen Einsatz in Multikomponentenblends hinsichtlich eines ausreichenden Flammpunkts unproblematisch. Warum n-Decan trotz eines deutlich zu geringen Flammpunkts im Gegensatz zu den C<sub>5</sub>-Alkoholen für einen Einsatz in Blends dennoch als gut geeignet bezeichnet werden kann, sollen die folgenden Messreihen verdeutlichen.

### 5.2.5.2 Alkohole und Alkane in ternären Blends

Es wurde bereits im Theorieteil über einen besonderen Einfluss der Polarität und der damit verbundenen Löslichkeitseffekte in Blends berichtet. Bei Verwendung von DK und insbesondere von HVO bzw. XtL kann aufgrund der unpolaren Kraftstoffmatrix davon ausgegangen werden, dass unpolare Komponenten im Blend einen deutlich geringeren Dampfdruck zeigen und damit der Blend einen ausreichenden Flammpunkt aufweisen kann.

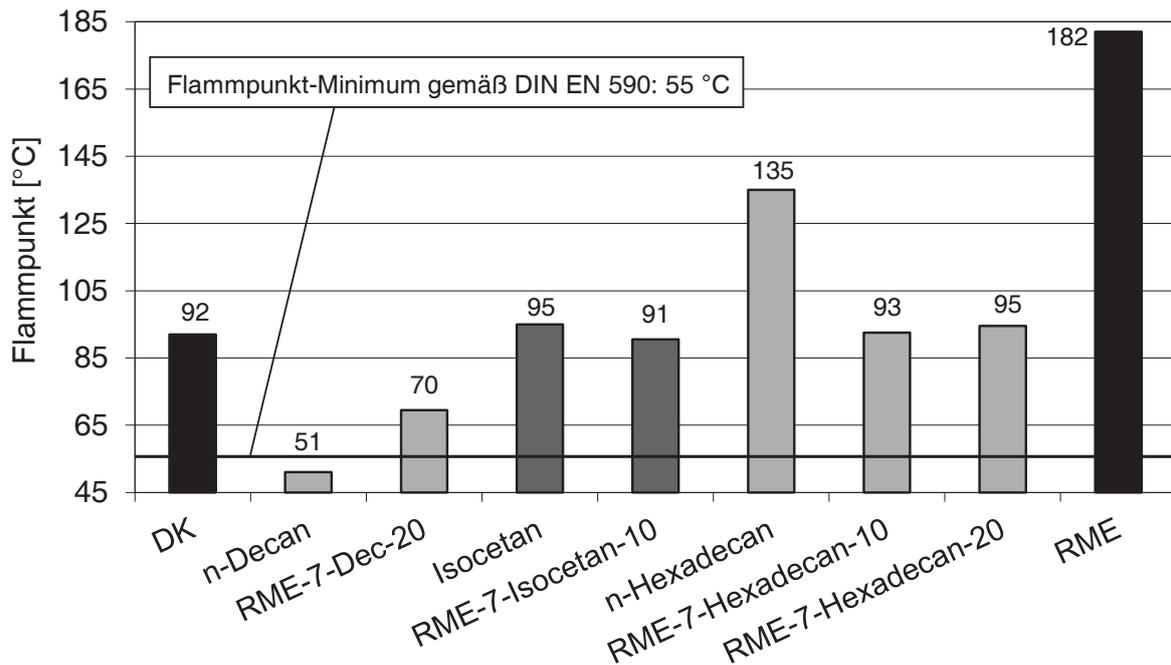


Abbildung 5.2-14: Auswirkung von unpolaren Komponenten auf den Flammpunkt bei unpolarer Kraftstoffmatrix mit Angabe des Grenzwerts von 55 °C gemäß DIN EN 590

Hierfür wurden ternäre Blends bestehend aus DK und RME mit entsprechenden Anteilen von Alkanen untersucht. DK und RME wurden zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt (Abbildung 5.2-14). Es zeigt sich, dass selbst bei einem hohen Beimischungsanteil von 20 Vol.-% n-Decan der Kraftstoff RME-7-Dec-20 mit einem Flammpunkt von 70 °C den Grenzwert deutlich einhält. n-Decan ist folglich als Dieselkraftstoffkomponente geeignet. Durch steigende Anteile von Komponenten mit einem hohen Flammpunkt in der Größenordnung von n-Hexadecan kann der Flammpunkt nur tendenziell gesteigert werden, da der Flammpunkt im Blend abhängig von der Komponente mit dem niedrigsten Flammpunkt ist. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch bei der Betrachtung des Kraftstoffs RME-7-Isocetan-10. Lediglich durch eine Änderung der Lösungsmiteileigenschaften der Matrix kann auf diesen Effekt Einfluss genommen werden.

Dementsprechend sollte auch überprüft werden, ob polare Komponenten innerhalb einer unpolaren Dieselkraftstoffmatrix einen entsprechend gegenteiligen Effekt in Kombination mit einer möglichen Dampfdruckerhöhung dieser Komponenten im Blend zeigen und ob sogar eine Senkung des Flammpunkts resultiert. Ferner wurde auch noch bei den ausgewählten Kraftstoffblends die Polarität der Kraftstoffmatrix durch einen Wechsel von DK zu HVO weiter abgesenkt (HVO-Isoamylalk-8) und durch einen Wechsel zu RME deutlich gesteigert (RME-Isoamylalk-8), um eine mögliche Verstärkung bzw. Kompensierung dieses Effekts zu bewirken. Ausgewählt wurden als polare Beimischungskomponenten Alkohole mit niedrigen Flammpunkten, die unterhalb (1-Butanol, Isoamylalkohol) bzw. in der Nähe des Grenzwertes gemäß DIN EN 590 liegen (Amylalkohol). RME-10 diente als Bezugskraftstoff (Abbildung 5.2-15).

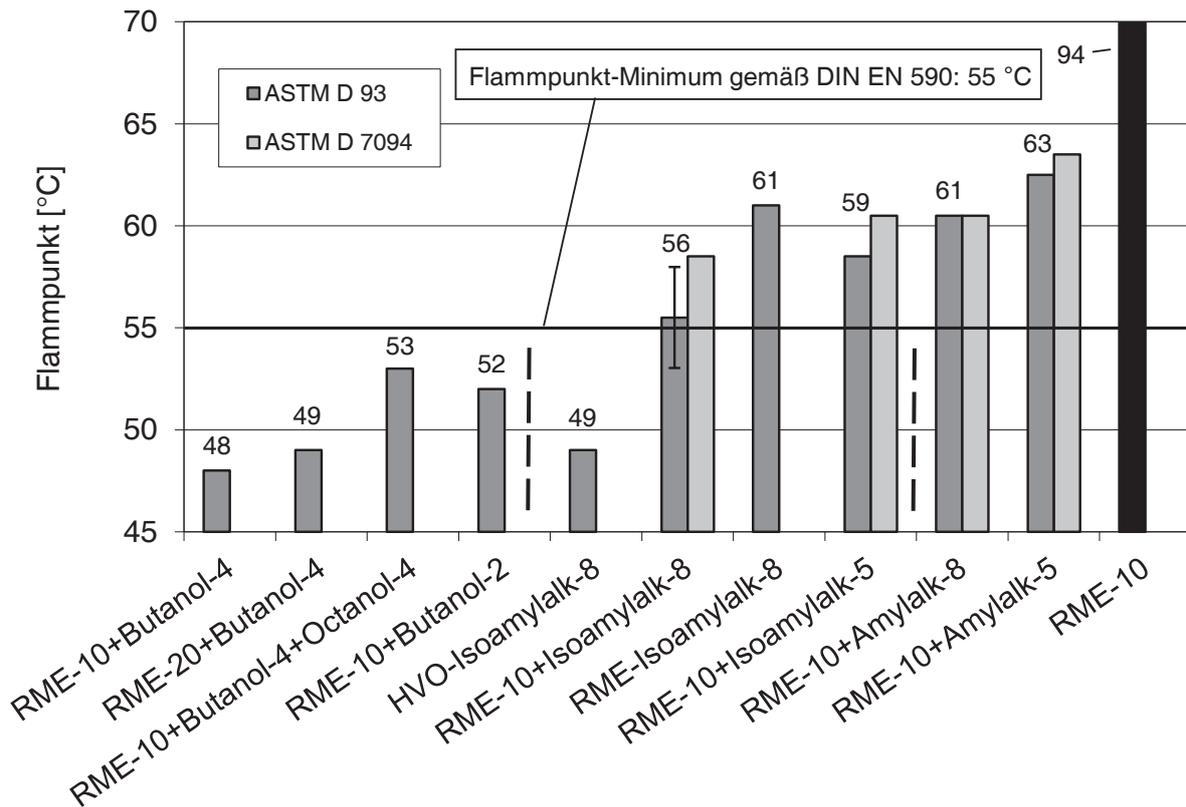


Abbildung 5.2-15: Beeinflussung des Flammpunkts durch niedrigsiedende Alkohole in Abhängigkeit von Polaritätseffekten durch die Matrix; Flammpunktmethodenvergleich (ASTM D93 / ASTM D 7094)

Es zeigt sich, dass 1-Butanol mit einem Flammpunkt von 34 °C in entsprechenden Blends als polare Komponente den Grenzwert deutlich verfehlt. Eine Polaritätssteigerung durch einen Anteil von 20 Vol.-% RME konnte innerhalb der Grenzen des Verfahrens keinen positiven Effekt erzielen. Durch weitere polare Komponenten wie 1-Octanol, die selbst einen ausreichenden Flammpunkt aufweisen, kann aber schon eine tendenzielle Steigerung erkannt werden. Ähnliche Effekte werden auch durch die Reduzierung des Anteils an 1-Butanol erreicht. In Hinblick auf die Grenzen des Verfahrens zur Bestimmung des Flammpunkts sollten aber Werte resultieren, die deutlich oberhalb des Grenzwertes liegen. 1-Butanol ist daher als Kraftstoffkomponente auszuschließen.

Isoamylalkohol hat bereits einen Flammpunkt von 45 °C und ist damit potenziell besser geeignet für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente. Im stark unpolaren Blend HVO-Isoamylalk-8 zeigt sich aber, dass der Flammpunkt des Blends von 49 °C sich nicht wesentlich vom Flammpunkt des Isoamylalkohols unterscheidet. Bei RME-10+Isoamylalk-8 ist die Basispolarität so hoch, dass bereits Werte im Bereich des Grenzwertes vorliegen. Bei dem stark polaren Kraftstoff RME-Isoamylalk-8 resultiert mit einem Wert von 61 °C ein Flammpunkt, der deutlich oberhalb des Grenzwertes liegt. Mit einer Reduzierung des Alkoholanteils können ähnliche Werte auch bei einer „Standard-Basispolarität“ erreicht werden. Unterschiede zum Amylalkohol, mit dem generell ein ausreichender Flammpunkt erzielt wird, sind dann nicht mehr nach-

weisbar. Es muss aber diskutiert werden, ob bezüglich einer nachgewiesenen Schwankungsbreite der Messergebnisse und einer möglichen Dampfdrucksproblematik hinsichtlich eines Ausgasungsvorgangs im Kraftstoffsystem derartige Kraftstoffformulierungen in Nähe des Grenzwertes nicht generell auszuschließen sind. Zumindest besteht für diesen Übergangsbereich weiterer Forschungsbedarf.

Mit den angegebenen Werten gemäß ASTM D 7094 sollte ein alternatives Verfahren mit der Norm ASTM D 93 verglichen werden, da gerade bei Anwesenheit von Komponenten mit einem niedrigen Flammpunkt eine besonders hohe Empfindlichkeit nötig ist. Beide Verfahren erscheinen aber unter Berücksichtigung der Standardabweichung gleichwertig. Es wurde daher mit der Norm ASTM D93 generell das Verfahren gewählt, das mit dem vorgeschriebenen Verfahren gemäß DIN EN 590 korreliert.

### **5.2.5.3 Zusammenfassung**

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

Für eine statistische Absicherung eines ausreichenden Flammpunkts sollten Alkohole erst von 1-Pentanol aufsteigend verwendet werden, wobei niedrigsiedende Alkohole dann mit Schwerpunkt im Winterdiesel eingesetzt werden sollten.

### **5.2.6 Dampfdruckverhalten**

Neben einem Bezug zur Umweltrelevanz, der jedoch bei den Fettalkoholen aufgrund der Gefahrenklasse nicht im Vordergrund steht, ergibt sich auch ein möglicher Einfluss des Dampfdruckverhaltens auf die Lagerstabilität. Bei quasi offenen Lagerungssystemen ist bei einer relativ unpolaren Kraftstoffmatrix eine Erhöhung des Dampfdrucks aufgrund niedrigsiedender polarer Komponenten realistisch. Daraus würde sich ein langsames Ausgasen der leicht flüchtigen Komponenten und damit eine drastische Veränderung des Kraftstoffs ergeben. Bezogen auf die in dieser Arbeit fokussierten Fettalkohole sind insbesondere die Substanzen interessant,

die im Gegensatz zu den C<sub>5</sub>-Alkoholen zwar noch deutlich das Flammpunktkriterium gemäß DIN EN 590 erfüllen, aber auch noch einen relativ hohen Dampfdruck zeigen, wie z.B. 1-Hexanol und 1-Heptanol. Ferner können Kraftstoffe mit einem hohen Dampfdruck im Kraftstoffsystem leicht verdampfen, insbesondere bei Berücksichtigung der dort herrschenden erhöhten Temperaturen. Gegenstand der Untersuchungen waren sowohl Reinkraftstoffe als auch Blends mit Anteilen von leicht flüchtigen Fuselalkoholen und Fettalkoholen, auch unter Berücksichtigung einer veränderten Kraftstoffmatrix beim Wechsel von Dieselkraftstoff zu HVO.

### 5.2.6.1 Alkohole in binären und ternären Blends

Es wurde der Dampfdruck von Dieselkraftstoff (DK), Rapsölmethylester (RME-100), RME-10 und RME-10-Blends mit Zugabe von 10 Vol.-% der Alkohole tert-Amylalkohol (tertAmylOH), Isoamylalkohol (IsoAmylOH), 1-Hexanol (HexOH) und 1-Octanol (OctOH) im Temperaturbereich von 20 bis 120 °C gemessen. Die Zugabe der Alkohole erfolgte in Addition zu 100 Vol.-% RME-10 (+) (Abbildung 5.2-16).

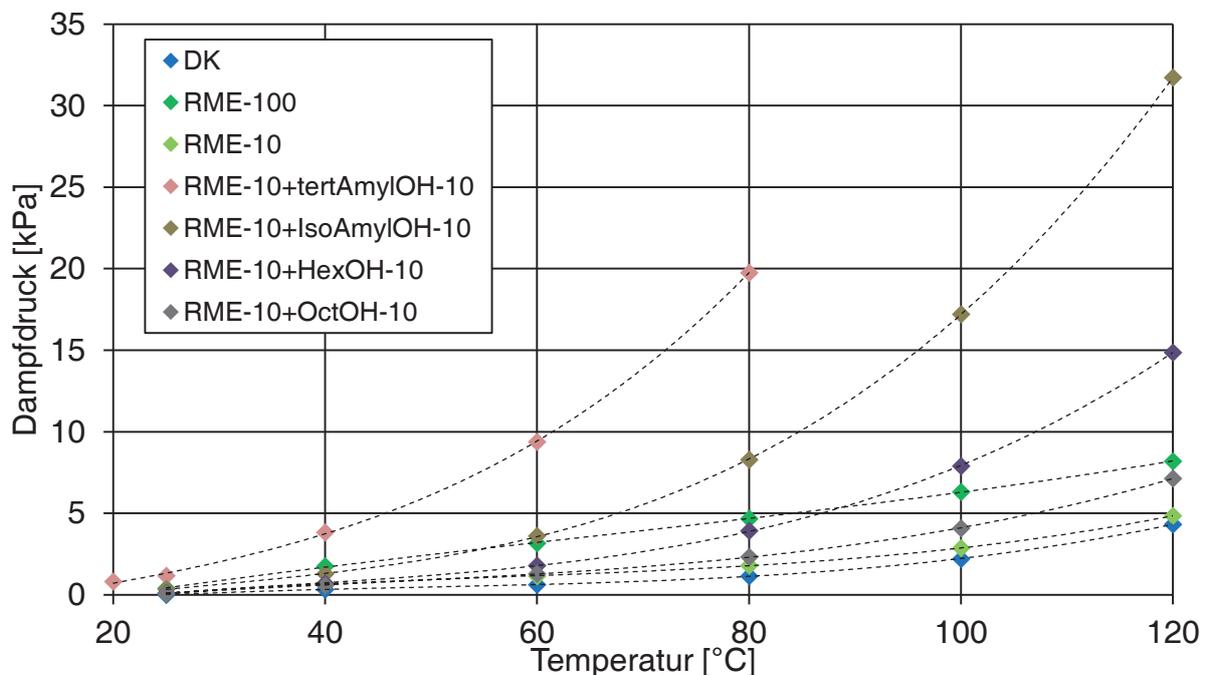


Abbildung 5.2-16: Dampfdruckverhalten ausgewählter Reinkraftstoffe, binärer Blends und ternärer Blends mit niedrigsiedenden Alkoholen im Temperaturbereich von 20 bis 120 °C

Im Vergleich von RME-100 zu DK zeigt sich eine erhöhte Dampfdruckkurve mit einem linearen Anstieg. Obwohl Rapsölmethylester eine allgemein höhere Siedelage gegenüber Dieselkraftstoff besitzt, muss für dieses Verhalten eine kleine Fraktion von leicht flüchtigen Komponenten verantwortlich sein, die auch bei Betrachtung des Siedeverlaufs erkennbar war und sich in einem frühen Siedebeginn wiederfindet. Alle anderen Kraftstoffe zeigen einen exponentiellen Anstieg mit der Temperatur mit Zunahme des Trends für kleine Fuselalkohole. Dadurch ergeben sich für RME-100 Werte für den Dampfdruck, die sogar bis 120 °C über denen des Kraftstoffs mit 1-Octanol liegen. Die Dampfdruckkurve von RME-100 schneidet sogar erst im

Bereich von 90 °C die Dampfdruckkurve von RME-10+HexOH-10. Durch den starken Anstieg des Dampfdrucks ab diesem Wert resultiert dann aber im Bereich für 120 °C für den Kraftstoff mit 1-Hexanol mit 15 kPa eine Verdreifachung des Werts gegenüber DK. Da entsprechende Temperaturspitzen temporär im Kraftstoffsystem auftreten können, sollten derartige Blends in zukünftigen Untersuchungen hinsichtlich einem möglichen Auftreten von Kavitationseffekten eingehend untersucht werden, bevor ein Einsatz im Motor erfolgt. Inwieweit eine Dampfdruck-erhöhung erfolgen muss, damit entsprechend negative Auswirkungen resultieren, konnte mit diesen Untersuchungen nicht geklärt werden. Mit Anteilen von Isoamylalkohol ergibt sich sogar eine Steigerung des Dampfdrucks um den Faktor 6 mit Werten für 120 °C von 32 kPa. Hierbei handelt es sich um eine Kraftstoffkomponente, mit der das Erreichen des Flammpunkt-kriteriums der Dieselmotorkraftstoffnorm bereits stark gefährdet ist. Auch die ergänzenden Untersuchungen zum Dampfdruck sprechen daher deutlich für einen Ausschluss dieser Komponente. Für tert-Amylalkohol wurde aufgrund des starken Anstiegs des Dampfdrucks die Messung für Temperaturen oberhalb von 80 °C nicht mehr durchgeführt. Kraftstoffe mit dieser Komponente würden selbst bei Lagerung im Bereich von 20 °C ein hohes Gefahrenpotential aufweisen, was die Berechtigung des Flammpunktgrenzwerts noch einmal verdeutlicht.

In einer weiteren Messreihe sollte sowohl der Einfluss der Konzentration der leichtflüchtigen Komponente als auch mögliche Auswirkungen der Polarität durch Austausch des Basiskraftstoffs untersucht werden. Verwendet wurden die Reinkraftstoffe DK, RME-100 und HVO-100 sowie die Kraftstoffblends RME-10+IsoamylOH-10, HVO-100+IsoAmylOH-5 und HVO-100+IsoAmylOH-10 (Abbildung 5.2-17).

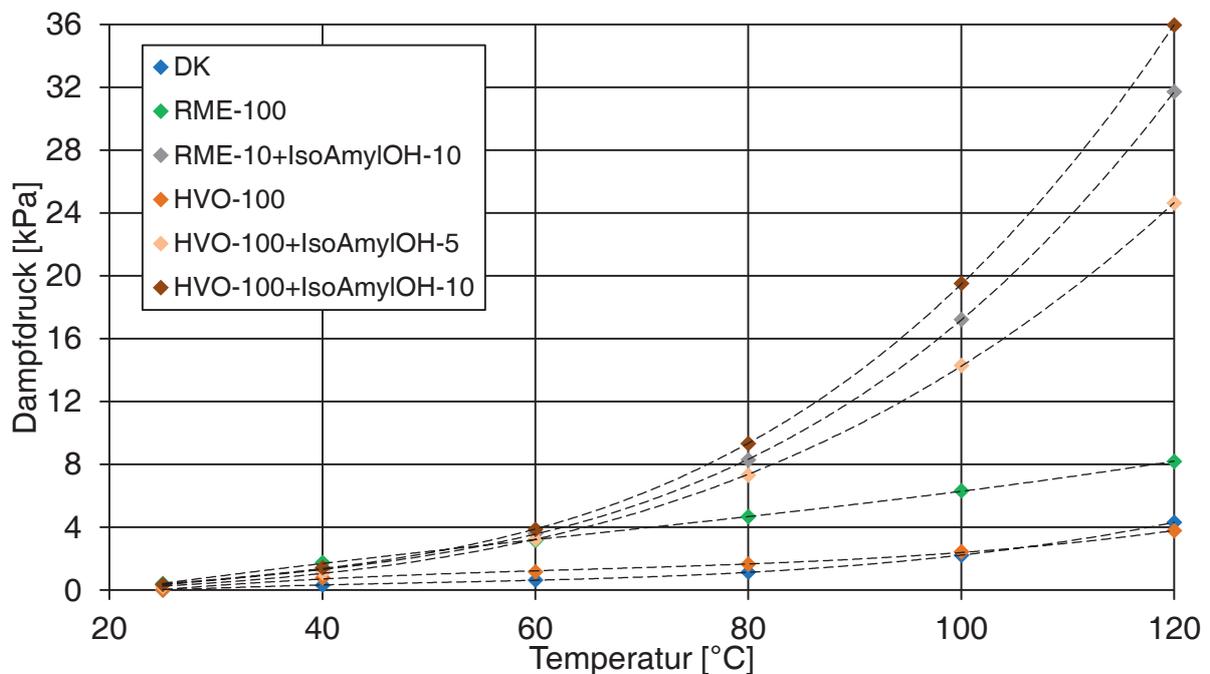


Abbildung 5.2-17: Dampfdruckverhalten binärer Blends mit Isoamylalkohol bei unterschiedlicher Kraftstoffmatrix und Konzentration in Bezug zu DK, RME und HVO im Temperaturbereich von 20 bis 120 °C

Bei Betrachtung der Dampfdruckverläufe zeigt sich ein vergleichbares Verhalten von HVO-100 zu DK. Bei dieser Anordnung wird noch einmal der Unterschied der beiden Kraftstoffe zu RME-100 deutlich. Mit der Reduzierung des Anteils von Isoamylalkohol von 10 Vol.-% auf 5 Vol.-% ergibt sich zwar bei Vergleich der Kraftstoffe HVO-100+IsoAmylOH-10 und HVO-100+IsoAmylOH-5 bei 120 °C eine Abnahme des Dampfdrucks von 36 kPa auf ca. 24 kPa, dennoch ist auch dieser Wert als stark erhöht einzustufen. Die Reduzierung der Konzentration der leichtflüchtigen Komponente wirkt sich daher nur mäßig auf eine Abnahme des Dampfdrucks insbesondere bei hohen Temperaturen aus. Auch der Wechsel hin zu einer erhöhten Polarität der Kraftstoffmatrix bedingt nicht, wie der Vergleich der Kraftstoffe HVO-100+IsoAmylOH-10 mit RME-10+IsoamylOH-10 zeigt, eine signifikante Abnahme des Dampfdrucks. Isoamylalkohol als polare Komponente sollte durch eine Polaritätserhöhung, wie sie bei Verwendung eines RME-10 Blends mit Dieselmotorkraftstoff vorliegt, eine Dampfdruckabnahme zeigen. Dieser Effekt kann zwar bestätigt werden, die Abnahme liegt aber nur im Bereich von 4 kPa bei 120 °C. Lediglich eine weitere Polaritätserhöhung könnte den Effekt verstärken, doch derartige Kraftstoffformulierungen wurden aufgrund einer fehlenden Realitätsnähe nicht berücksichtigt. Weiterführende Untersuchungen, ab welchem Dampfdruck unter Realbedingungen Kraftstoffe mit Fuselalkoholen tatsächlich Kavitationseffekte zeigen, sollten aufgrund der vorgestellten Ergebnisse in Zukunft durchgeführt werden. Wie auch schon bei den Untersuchungen zum Flammpunkt zeigt sowohl eine leichte Änderung der Basispolarität als auch die Reduzierung der Konzentration der leichtflüchtigen polaren Komponente keine wesentliche Verbesserung des betrachteten Parameters.

### **5.2.6.2 Zusammenfassung**

Es wurde gezeigt, dass sich mit einer „MINIVAP VPXpert“ der Firma Grabner Instruments gemäß ASTM D6378 der Dampfdruck von Reinkraftstoffen und Kraftstoffblends in einem weiten Temperaturbereich schnell und einfach erfassen lässt. Dabei zeigte Rapsölmethylester gegenüber Dieselmotorkraftstoff und HVO ein erhöhtes Dampfdruckverhalten. Während ein ternärer Blend mit 10 Vol.-% 1-Octanol sich nur geringfügig im hohen Temperaturbereich von den Basiskraftstoffen unterschied und damit als unauffällig gelten kann, zeigten die Fuselalkohole mit Abnahme der Kettenlänge bzw. Zunahme von Verzweigung einen starken Anstieg des Dampfdrucks. Bis zu einer endgültigen Klärung, ob Blends mit den betroffenen Fuselalkoholen unter Betriebsbedingungen kritische Kavitationseffekte verursachen, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nur von der Verwendung der C<sub>5</sub>-Alkohole abgeraten werden, auch wenn Amylalkohol nicht gesondert untersucht wurde. Selbst der Einsatz von 1-Hexanol als Blendkomponente ist aufgrund einer deutlichen Dampfdruckzunahme im hohen Temperaturbereich nicht vollkommen abgesichert, allerdings scheint die Nähe zum Dampfdruckverlauf typischer Dieselmotorkraftstoffe bis 100 °C noch ausreichend für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente zu sein.

## 5.2.7 Zündtemperatur

Die Zündtemperatur hat keinen Bezug zum Flammpunkt oder zum Siedeverhalten eines Kraftstoffs. Sie kann aber als Maß für die Oxidationsempfindlichkeit angesehen werden mit Bezug zur Cetanzahl. Auch wenn die Zündtemperatur deutlich höher liegt als der zugehörige Flammpunkt, gilt auch dieser Parameter als Sicherheitskriterium für Lagerungsbedingungen, da zwar nicht der direkte Kontakt mit dem Feuer für eine Entzündung entscheidend ist, aber die Temperaturerhöhung durch einen Brand ausreichende Bedingungen schaffen kann für eine Selbstentzündung. Trotz dieser Einflüsse ist dieser Parameter weder gemäß DIN EN 590 noch nach DIN EN 14214 reguliert.

Da keine eigene Wertebasis für die Untersuchung dieses Parameters vorlag, wurden sowohl Messreihen mit Reinkraftstoffen als auch mit ternären Blends mit Anteilen von ausgewählten Alkoholen und Alkanen durchgeführt, um Aussagen bezüglich Relevanz und Schwankungsbreite treffen zu können.

### 5.2.7.1 Reinkraftstoffe und ternäre Blends mit Alkoholen und Alkanen

Es wurde eine erste Messreihe mit den FAME-Kraftstoffen KME, RME, SME und LME in Vergleich zu einem Referenzdieselmotorkraftstoff (DK) durchgeführt (Abbildung 5.2-18).

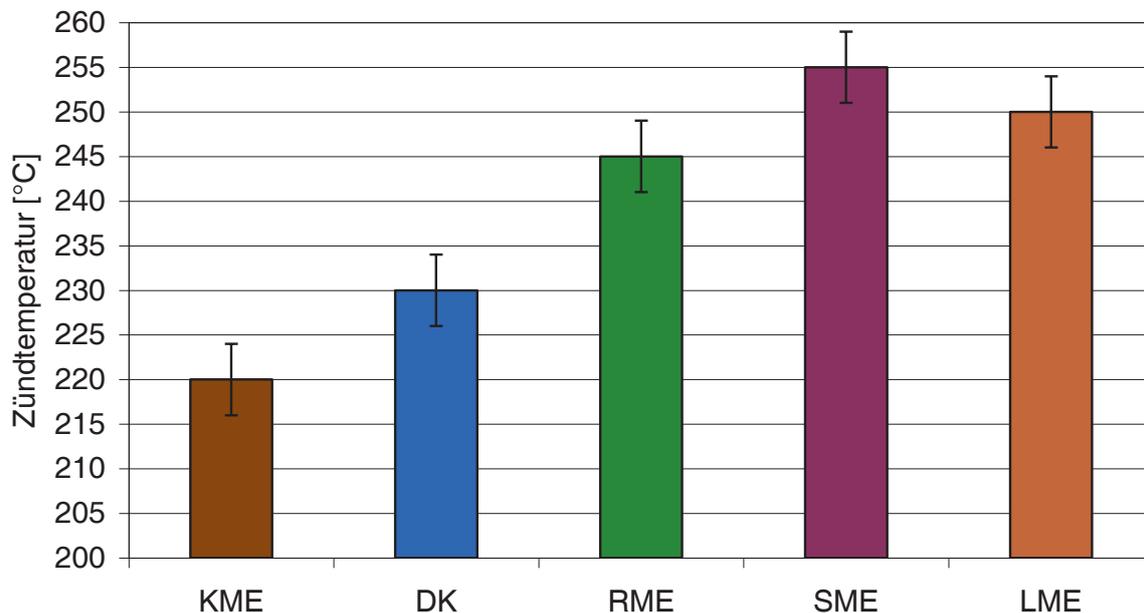


Abbildung 5.2-18: Zündtemperatur ausgewählter FAME-Kraftstoffe in Vergleich zu DK

KME hat mit einem Wert von 220 °C die niedrigste Zündtemperatur. Der Dieselmotorkraftstoff folgt mit einem Wert von 230 °C. RME, SME und LME schwanken innerhalb der Standardabweichungen um einen Wert von 250 °C. Tendenziell kann folglich der Trend, der bei den Cetanzahlen vorliegt (vgl. Kapitel 5.4.1), annähernd bei den Zündtemperaturen beobachtet werden.

Auch bei der Cetanzahl-Betrachtung zeigt nur KME deutliche Unterschiede. Die anderen Kraftstoffe liegen alle unter Einbeziehung der Standardabweichungen in einem geringen Schwankungsbereich von 15 °C. Die Änderungen können daher als unauffällig angesehen werden.

Es wurde ferner der Einfluss auf die Zündtemperatur der Alkohole, Isoamylalkohol und 1-Octanol neben der Auswirkung eines steigenden Anteils von RME im Blend mit DK untersucht. Da bereits die Reinkraftstoffe wenig auffällig waren, sollte dieser Befund noch einmal durch diese Messreihe abgesichert werden. RME und DK wurden zu Vergleichszwecken erneut in die Darstellung aufgenommen (Abbildung 5.2-19).

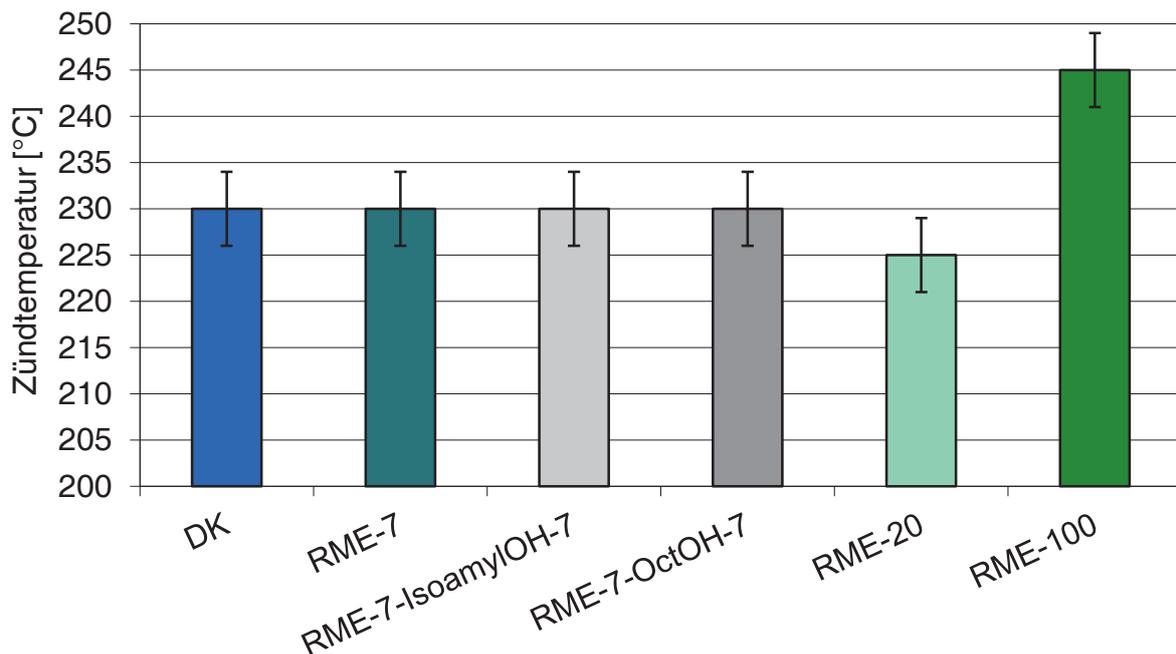


Abbildung 5.2-19: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit 1-Alkoholen in Vergleich zu DK - Auswirkung eines ansteigenden RME-Gehalts

Alle betrachteten Kraftstoffe bis auf RME-100 zeigen Zündtemperaturen innerhalb der Standardabweichungen von 225 bis 230 °C. Es sind folglich drastische Änderungen notwendig, um deutlich abweichende Werte zu verursachen. Die Zündtemperatur scheint daher wenig anfällig für Änderungen in der Kraftstoffzusammensetzung zu sein.

Auch um mögliche Parallelen zur Betrachtung der Beeinflussung der Cetanzahl in Kapitel 5.4.2 abzusichern, wurde für eine Auswahl ternärer Kraftstoffblends mit Alkananteil die Zündtemperatur bestimmt. DK und RME-7 wurden als Vergleichskraftstoffe erneut in die Betrachtung aufgenommen (Abbildung 5.2-20).

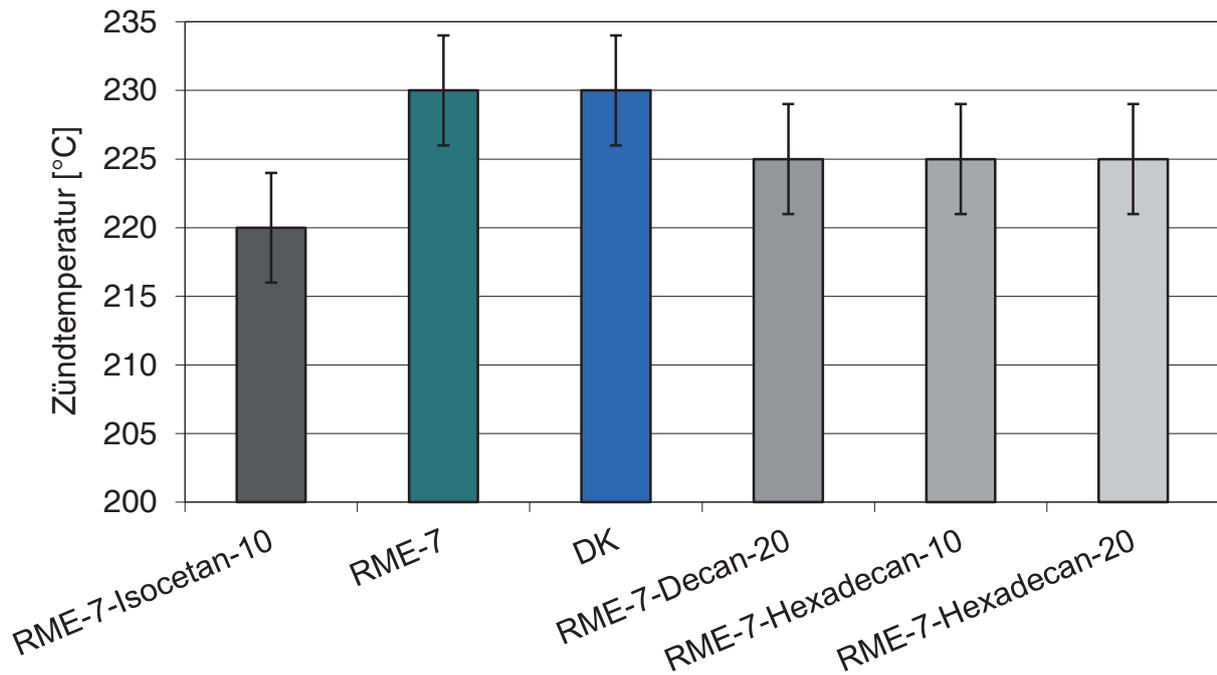


Abbildung 5.2-20: Zündtemperatur ausgewählter ternärer Kraftstoffe mit Alkanen in Vergleich zu DK und RME-7

Die Werte liegen erneut innerhalb der Standardabweichungen im Bereich von 225 bis 230 °C. Lediglich für den Blend mit Isocetan kann noch eine Reduzierung des Wertenniveaus um 5 °C erkannt werden. Daher ergibt sich auch für diese Messreihe bei veränderte Zusammensetzung im Blend kein statistisch relevanter Einfluss auf die Zündtemperatur.

### 5.2.7.2 Zusammenfassung

Die Zündtemperatur ist ein relativ robuster Kraftstoffparameter. Nur große Veränderungen bezüglich der Reaktivität scheinen überhaupt einen messbaren Einfluss zu haben. Ein Bezug zur Cetanzahl kann daher nur bei den FAME-Kraftstoffen erkannt werden, da Änderungen der Kettenlänge und des Verzweigungsanteils durch beigemischte Kraftstoffkomponenten keinen wesentlichen Einfluss zu haben scheinen. Ohne eine konkretisierte Fragestellung wurden aufgrund der erkannten nicht vorhandenen Relevanz bezüglich des Kraftstoffdesigns keine weiteren Untersuchungen zur Zündtemperatur durchgeführt. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist das Fehlen dieses Parameters in Kraftstoffnormen gerechtfertigt.

### 5.2.8 Materialuntersuchung (Kunststoff)

Insbesondere aufgrund der negativen Erfahrungen mit dem E10-Kraftstoff wurde deutlich, dass eine Untersuchung der Materialbeständigkeit mit neuen Kraftstoffen vor einer Einführung am Markt notwendig ist, auch wenn entsprechende Parameter mit Ausnahme der Materialverträglichkeit von Kupfer nicht Gegenstand der Kraftstoffnormen DIN EN 590 oder DIN EN 14214 sind.

Gegenstand der folgenden Messreihen war daher der Einfluss von ternären Blends mit Anteilen der Alkohole Isoamylalkohol, 1-Octanol und 2-Hexyl-1-decanol auf typische Tankmaterialien in Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölmethylester (RME). Betrachtete Parameter waren die Massezunahme, das Quellverhalten, der Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit von in entsprechenden Kraftstoffen gelagerten Zugprobekörper aus Polyamid (PA) und Polyethylen (PE).

### 5.2.8.1 Ausgewählte Alkohole in ternären Blends

Bei den Polyamid-Proben (PA) kam es bei Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester aufgrund von Lunkern (Hohlräume im Prüfkörper bedingt durch den Produktionsprozess) bei jeweils einer Probe zu unrealistischen Ergebnissen. Die Ergebnisse beziehen sich daher bei diesen Kraftstoffen nur auf zwei Messwerte. In Abbildung 5.2-21 ist die Massezunahme der ausgewählten Kraftstoffe bezogen auf die Prüfkörper aus PE und PA angegeben. Bei den Proben aus der Klimakammer ist keine statistisch relevante Massenzunahme zu erkennen. Bei Polyethylen ist die Massezunahme mit DK nahezu doppelt so hoch, wie mit RME. Die ausgewählten Blends mit Alkoholanteil zeigen alle bei einer geringen Standardabweichung ein ähnliches Verhalten.

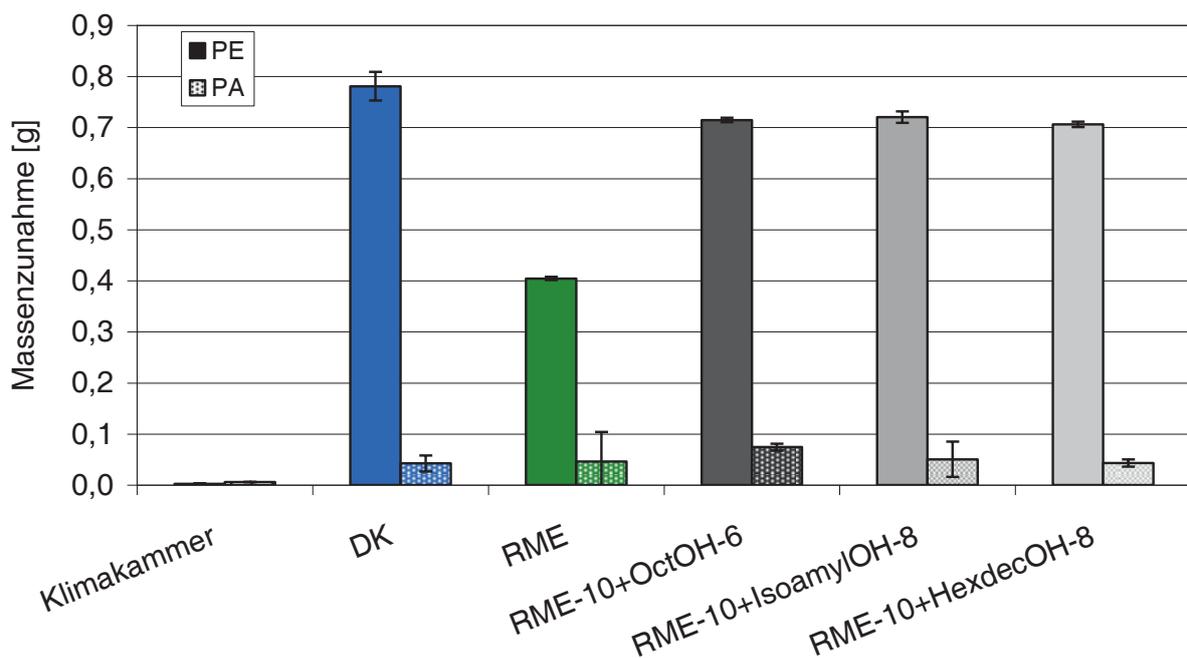


Abbildung 5.2-21: Massenzunahme von PE und PA nach Lagerung in ternären Kraftstoffen mit Alkoholanteil in Vergleich zu DK und RME bei einer Prüfkörpermasse von 8,8 g für PE und 11,2 g für PA

Dabei orientiert sich das Masseaufnahmeverhalten von Polyethylen aufgrund der Kraftstoffzusammensetzung der ausgewählten Blends stärker an DK. In Vergleich dazu liegt bei Polyamid ein allgemein niedriges Niveau vor. Der Unterschied in der Massezunahme bei Verwendung von Polyethylen gegenüber Polyamid ist signifikant.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch bei Betrachtung des Quellverhaltens. Polyethylen zeigt diesbezüglich deutlich höhere Werte als Polyamid (Abbildung 5.2-22).

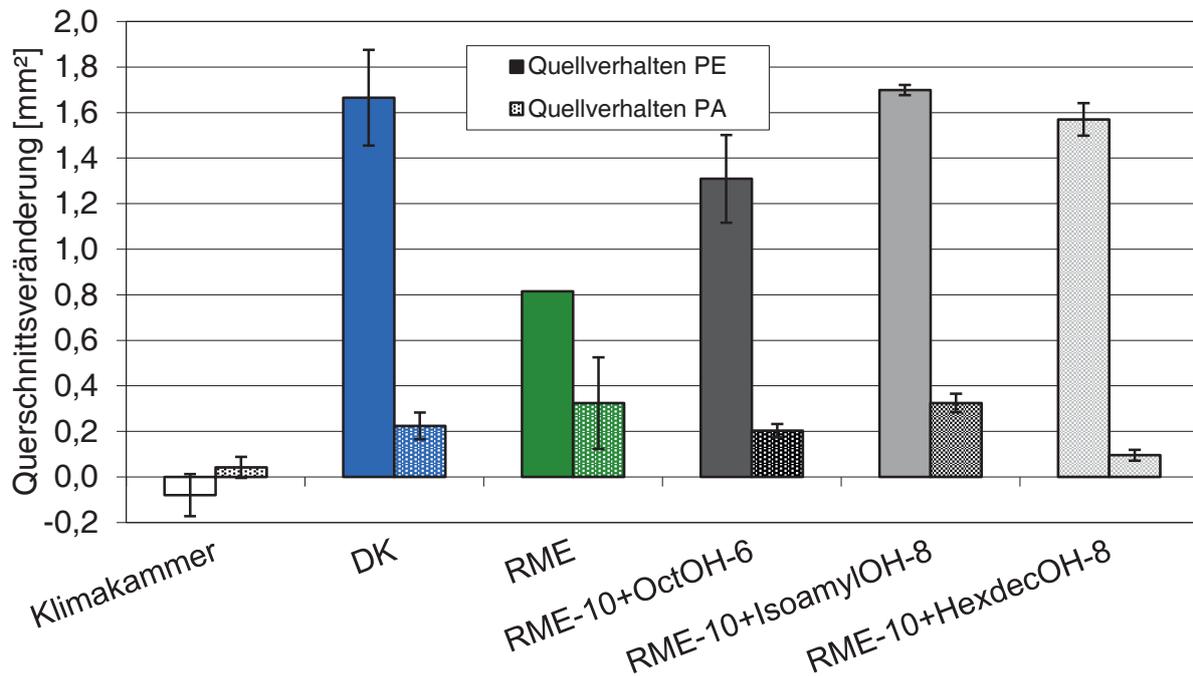


Abbildung 5.2-22: Quellverhalten von PE und PA über die Betrachtung der Querschnittsänderung des Prüfkörpers nach Lagerung in ternären Kraftstoffen mit Alkoholanteil in Vergleich zu DK und RME

Unter Einbeziehung der erhöhten Standardabweichungen liegen auch hier die ausgewählten Kraftstoffe auf einem vergleichbaren Niveau im Bereich des Dieselmotorkraftstoffs. Lediglich Rapsölmethylester weist einen deutlich niedrigeren Wert auf. Für diese Untersuchung konnte für Polyethylen mit RME nur eine Stichprobe für die Auswertung einbezogen werden. Die Ungenauigkeit des angegebenen Messwerts sollte sich aber an der mittleren Standardabweichung der anderen Proben orientieren.

Bezogen auf die unbeeinflussten Probekörper aus der Klimakammer zeigt sich ferner eine generelle geringfügige Absenkung des Elastizitätsmoduls nach der Lagerung (Abbildung 5.2-23). Die Materialien sind folglich nachgiebiger. Die Werte für die ausgewählten Kraftstoffe liegen dabei innerhalb der Standardabweichungen auf dem Niveau von RME und DK. Ein negativer Einfluss kann folglich nicht festgestellt werden. Polyamid zeigt dabei für den Elastizitätsmodul deutlich höhere Werte.

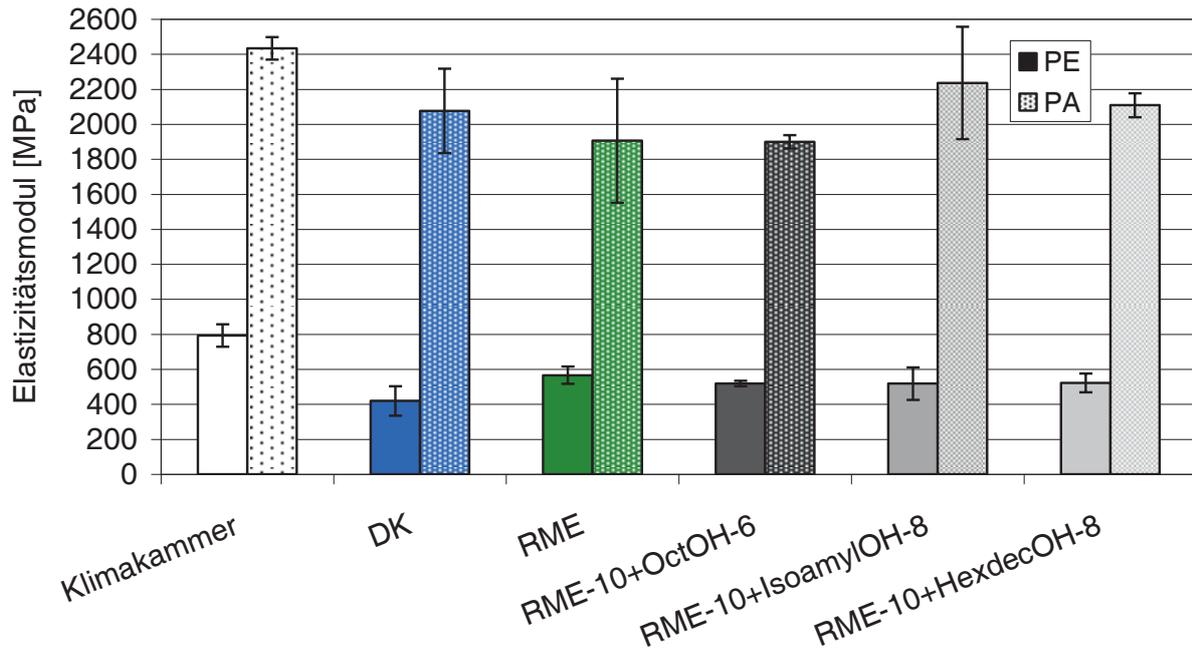


Abbildung 5.2-23: Elastizitätsmodul von PE und PA nach Lagerung in ternären Kraftstoffen mit Alkoholanteil in Vergleich zu DK und RME

Bei der Zugfestigkeit ergeben sich allgemein für beide Materialien bei geringen Standardabweichungen keine signifikanten Veränderungen bezogen auf den Basiswert (Abbildung 5.2-24).

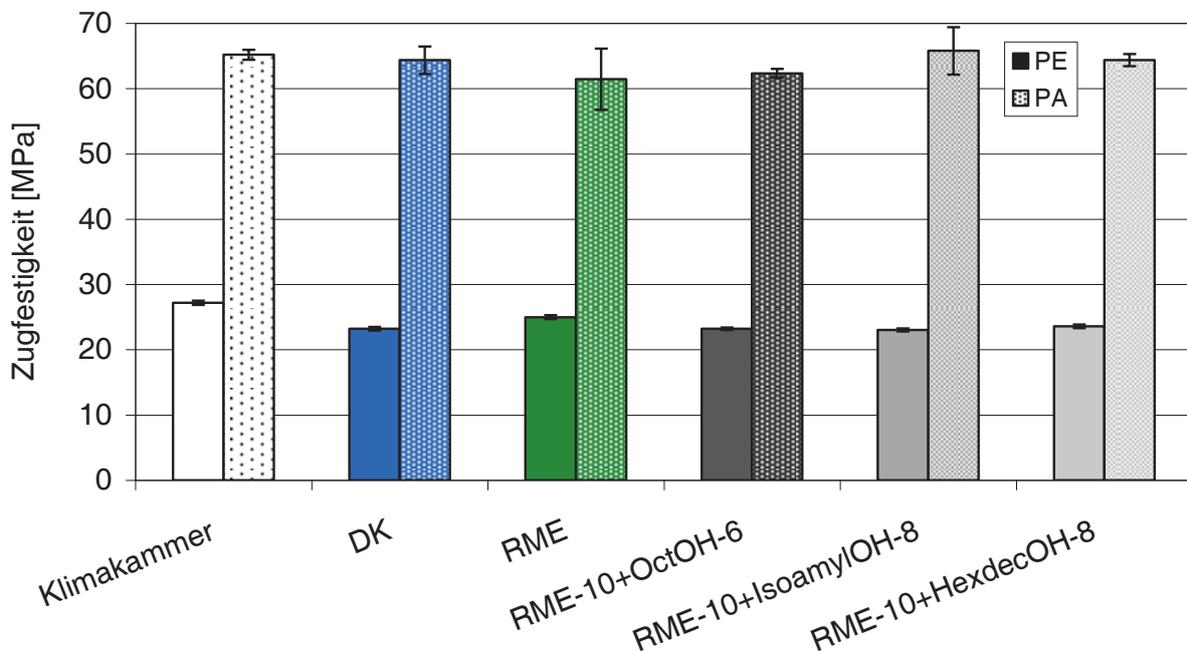


Abbildung 5.2-24: Zugfestigkeit von PE und PA nach Lagerung in ternären Kraftstoffen mit Alkoholanteil in Vergleich zu DK und RME

Polyamid weist eine allgemein höhere Zugfestigkeit als Polyethylen auf. Auch hier kann kein auffälliges Verhalten der ausgewählten Kraftstoffe mit Alkoholanteil erkannt werden.

#### **5.2.8.2 Zusammenfassung**

Das gewählte Verfahren ist gut geeignet für die Bestimmung der Materialverträglichkeit typischer Tankmaterialien (PA und PE) gegenüber neuartigen Kraftstoffen. Dabei zeigten sich die ausgewählten Kraftstoffe mit 1-Octanol, Isoamylalkohol und 2-Hexyl-1-decanol bezüglich der überprüften Parameter Massezunahme, Quellverhalten, Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit als unbedenklich. Mit Isoamylalkohol wurde eine stark polare Substanz, die von der Molekülgeometrie als klein und sphärisch angesehen werden kann, untersucht. Ausgehend von diesen Eigenschaften wurde das höchste Potenzial für drastische Änderungen der Materialeigenschaften vermutet. Da auch dieser Kraftstoff nicht auffällig war, ist generell davon auszugehen, dass, solange die Molekülgröße nicht weiter gesenkt wird, dieses Kriterium unkritisch ist. Die anderen Kraftstoffe haben schon deutlich größere Kettenlängen, so dass hier eher eine Annäherung an das Verhalten von Dieselkraftstoff resultiert. Dies wurde durch die unauffälligen Werte bestätigt. Solange nicht eine deutliche Änderung in der Reaktivität oder in der Molekülgeometrie vorliegt oder andere Kunststoffmaterialien im Fokus stehen, kann die Materialverträglichkeit gegenüber alkoholischen Komponenten als abgesichert gelten.

#### **5.2.9 Zusammenfassung**

Um die Einsatzfähigkeit von Alkoholen und Citrateestern, aber auch von Alkanen in Dieselkraftstoffblends besser abschätzen zu können, wurde eine Auswahl von kraftstoffanalytischen Messreihen mit und ohne Bezug zur Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 durchgeführt. Triethylcitrat (TEC) und die langkettigen gesättigten Fettalkohole Cetyl- und Stearylalkohol waren in Dieselkraftstoff nicht mischbar und mussten daher für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente ausgeschlossen werden.

Bei einem Anteil der ausgewählten 1-Alkohole von 5 Vol.-% in ternären Blends mit RME-10 als Basis resultierten weder bei kleinen Kettenlängen positive noch bei größeren Kettenlängen bis zum 1-Decanol statistisch abgesicherte negative Auswirkungen auf die Kältestabilität im Vergleich zu RME-10. Mit 1-Dodecanol war jedoch eine negative Beeinflussung des Parameters bereits signifikant. Die Substanz ist daher als Kraftstoffkomponente in Dieselkraftstoff wenig geeignet. Sind wie beim 2-Hexyl-1-decanol Verzweigungsanteile bzw. wie beim Oleylalkohol ein Doppelbindungsanteil vorhanden, können auch Alkohole mit einer größeren Kohlenstoffanzahl als Blendkomponente eine ausreichende Kältestabilität aufweisen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei Anteilen von geeigneten Fettalkoholen von maximal 5 Vol.-% in einem RME-10-Blend lediglich die Einhaltung des Winterkriteriums mit einem CFPP-Wert von  $-20\text{ °C}$  gemäß DIN EN 590 gefährdet ist. Bei Verwendung von Alkanen als Blendkomponente zeigte lediglich das n-Hexadecan eine Erhöhung des CFPP-Werts. Der Fließverbesserer „CH6830 (Chimec)“ wirkte sich auf die Kältestabilität von FAME-Kraftstoffen

nach dem Kältewechseltest negativ bzw. „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“ nicht positiv im Einsatz in Dieselkraftstoffblends mit RME-Anteil aus. Die Wirksamkeit sollte für jeden neuen Fließverbesserer daher eingehend überprüft werden.

Beim Wasseraufnahmeverhalten handelt sich um einen bisher unberücksichtigten Aspekt der Lagerstabilität, der einen starken Bezug zur Polarität im Kraftstoff hat. Im Gegensatz zu reinen FAME-Kraftstoffen konnte für binäre Blends bis zu einem Anteil von 40 Vol.-% RME der Grenzwert für den Wassergehalt von 200 ppm gemäß DIN EN 590 nach der Lagerung der Probe eingehalten werden. Eine deutliche kritische Steigerung des Messwerts resultierte bei Zugabe von bereits 7 Vol.-% an ausgewählten 1-Alkoholen. In Kombination mit einem steigenden RME-Anteil und einer Zunahme der Polarität der alkoholischen Komponente verstärkt sich der Effekt. Das verwendete Verfahren zur Prüfung des Wasseraufnahmeverhaltens ist schnell, kostengünstig und zeigte sich als besonders gut geeignet. Auffällige Kraftstoffe müssten dann im Abfüllbereich bei abgesenkter Luftfeuchtigkeit gelagert und kontrolliert werden.

Das Siedeverhalten ist besonders aussagekräftig für eine mögliche Problematik des niedrigsiedenden und hochsiedenden Bereichs von Kraftstoffen. Negative Einflüsse im Bereich des Flammpunkts und des Dampfdruckverhaltens konnten wie im Fall von 1-Hexanol und den ausgewählten C<sub>5</sub>-Alkoholen schnell erkannt werden. Auch eine problematische Ölverdünnung, wie sie sich mit RME, SME und LME, aber weniger stark mit KME ergibt, kann dadurch ebenfalls abgeschätzt werden. Binäre Blends mit einem RME-Anteil von bis zu 20 Vol.-% zeigten sich in Vergleich zu DK unauffällig.

Es konnte für Blends gezeigt werden, dass durch Reduzierung des Beimischungsanteils und insbesondere durch Optimierung der Basispolarität mit Kraftstoffkomponenten, die einen Flammpunkt unterhalb des Grenzwerts von -55 °C gemäß DIN EN 590 aufweisen, wie Isoamylalkohol und n-Decan, ein ausreichender Flammpunkt resultieren kann. Kraftstoffe mit 1-Butanol sind jedoch generell auszuschließen. Für eine statistische Absicherung eines ausreichenden Flammpunkts sollten Alkohole erst von 1-Pentanol aufsteigend verwendet werden. Ferner kann der Flammpunkt auch als Kriterium für eine erweiterte Definition der Lagerstabilität herangezogen werden, da gerade bei Anwesenheit von niedrigsiedenden Komponenten ihr Verlust durch einen ansteigenden Flammpunkt deutlich würde.

Das Dampfdruckverhalten von Rapsölmethylester war in Vergleich zu Dieselkraftstoff und HVO zwar unkritisch, aber erhöht. Während ein ternärer RME-Blend mit 10 Vol.-% 1-Octanol sogar bei 120 °C noch einen geringeren Dampfdruck als Rapsölmethylester zeigte und damit als unauffällig gelten kann, resultierte mit Abnahme der Kettenlänge der alkoholischen Komponente ein starker Anstieg des Dampfdrucks mit zunehmender Temperatur. Bis zu einer endgültigen Klärung, ob Blends mit den betroffenen Fuselalkoholen unter Betriebsbedingungen kritische Kavitationseffekte verursachen, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nur von der Verwendung der C<sub>5</sub>-Alkohole abgeraten werden.

Die Zündtemperatur erwies sich als ein relativ robuster und damit unkritischer Kraftstoffparameter. Nur große Veränderungen bezüglich der Reaktivität scheinen einen messbaren Einfluss zu haben. Ein Bezug zur Cetanzahl kann daher nur bei den FAME-Kraftstoffen erkannt werden, da Änderungen der Kettenlänge und des Verzweigungsanteils durch beigemischte Kraftstoffkomponenten keinen wesentlichen Einfluss hatten.

Des Weiteren erwiesen sich ausgewählte ternäre RME-10-Blends mit 1-Octanol, Isoamylalkohol und 2-Hexyl-1-decanol bezüglich der Materialverträglichkeit mit typischen Tankmaterialien (PA und PE) als unbedenklich. Solange nicht eine Änderung in der Reaktivität oder in der Molekülgeometrie vorliegt oder andere Kunststoffmaterialien betrachtet werden, kann die Materialverträglichkeit gegenüber alkoholischen Komponenten als abgesichert gelten.

Ausgeschlossene Komponenten für einen Einsatz in Dieselmotorkraftstoffblends gemäß DIN EN 590 aufgrund der durchgeführten Untersuchungen sind im Folgenden aufgeführt (Tabelle 5.2-2).

Tabelle 5.2-2: Ausgeschlossene Komponenten für einen Einsatz gemäß DIN EN 590

Komponenten	Kohlenstoffzahl (DB-Anteil)	Einsatz gemäß DIN EN 590	Ausschlusskriterium
<b>Alkohole</b>			
1-Butanol	C4		Flammpunkt
tert-Amylalkohol	C5		Flammpunkt
Isoamylalkohol	C5		Flammpunkt/Dampfdruckverhalten
Amylalkohol	C5		Dampfdruckverhalten
1-Hexanol	C6		Dampfdruckverhalten
1-Heptanol	C7		-
1-Octanol	C8		-
1-Nonanol	C9		-
1-Decanol	C10		-
1-Dodecanol	C12		Kältestabilität
2-Hexyl-1-decanol	C16		Kosten
Cetylalkohol	C16		Mischbarkeit
Stearylalkohol	C18		Mischbarkeit
Oleylalkohol	C18:1		-
<b>Citratester</b>			
Triethylcitrat	C12		Mischbarkeit
Tributylcitrat	C18		-
<b>Alkane</b>			
n-Decan	C10		-
n-Dodecan	C12		-
n-Tetradecan	C14		-
Isocetan	C16		-
n-Hexadecan	C16		Kältestabilität

### 5.3 Kraftstoffalterung (spezielle Kraftstoffanalytik)

Während im kraftstoffanalytischen Block die physikalisch-chemische Verwendbarkeit neuartiger Dieseldieselfkraftstoffkomponenten gemäß Dieseldieselfkraftstoffnorm DIN EN 590 und mit der Polarität des Kraftstoffs in Verbindung stehende ergänzende analytische Verfahren im Vordergrund standen, werden im Folgenden wesentliche Fragestellungen der Kraftstoffalterung und ihrer Vermeidung thematisiert. Dabei werden neben qualitativen und quantitativen Verfahren zur Ermittlung der Präzipitatbildung mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester auch Fettalkohole und Tributylcitrat in ihrer Eigenschaft als Lösungsvermittler dieser Ausfallprodukte untersucht. Des Weiteren werden in diesem Zusammenhang auch zwei neuartige Alterungsapparaturen vorgestellt. Mit einem Schwerpunkt auf langkettigen Fettalkoholen und Tributylcitrat ergibt sich eine abschließende Beurteilung dieser Gruppen für den Einsatz als Lösungsvermittler in Dieseldieselfkraftstoffblends. Neben dem radikalischen Reaktionsweg der autoxidativen Alterung wird auch die photolytische nicht radikalische Variante durch Untersuchungen in der Lichtbox berücksichtigt.

#### 5.3.1 Präzipitatbildung und Lösungsvermittlereffizienz von Alkoholen und TBC

Eine große Problematik im Einsatz von Fettsäuremethylestern mit einem Doppelbindungsanteil in Dieseldieselfkraftstoffblends ist die durch Autoxidationsprozesse bedingte Bildung von schwerlöslichen polaren Alterungsprodukten. Die Bildung von Präzipitaten ist folglich abhängig von der Polarität des Kraftstoffs und kann daher durch polare Lösungsvermittler wie Alkohole und TBC, aber auch durch erhöhte Anteile von Fettsäuremethylestern, die jedoch selbst für die autoxidative Alterung anfällig sind, verhindert werden. TBC zeigte sich hingegen bei eigenen Untersuchungen zur Oxidationsstabilität mit dem Rancimat-Test als hochgradig alterungsbeständig.

Im Folgenden wird mit der Berechnung von COSMO-Oberflächen eine mögliche Vorhersage für die Einsatzfähigkeit von Substanzen als Lösungsvermittler beschrieben. Des Weiteren wird mit qualitativen und quantitativen Methoden die Präzipitatbildung und die Lösungsvermittlereffizienz ausgewählter Blends mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester, auch in Abhängigkeit von einer veränderten Polarität der Kraftstoffmatrix, untersucht. Abschließend wird der Einfluss von veränderten Alterungsparametern auf die Lösungsvermittlereffizienz erforscht.

##### 5.3.1.1 COSMO-Oberflächen und Sigma-Profil von TBC und 1-Octanol

Mit der Berechnung der COSMO-Oberflächen und der zugehörigen Sigma-Profilen lassen sich sowohl die Löslichkeit in Basiskraftstoffen als auch das Potenzial als Lösungsvermittler von Alterungsprodukten des Biodiesels gut abschätzen. Mit dieser Methode wird folglich schon im Vorfeld der Ausschluss vieler potenzieller Substanzen ermöglicht, wodurch der Zeitaufwand für die eigentlichen Messreihen deutlich reduziert werden kann. Für die Berechnung wurden TBC und 1-Octanol ausgewählt.

## TBC

Berechnete COSMO-Oberflächen (Conductor-like screening model) des TBC deuten darauf hin, dass der Kraftstoff über geringe bis mittlere Lösungsvermittlereigenschaften verfügt. Es wird vermutet, dass Anlagerungen an Präzipitate, wie sie beim Lösungsvorgang notwendig sind, durch die sphärische Struktur des TBC sterisch gehindert sind (Abbildung 5.3-1).

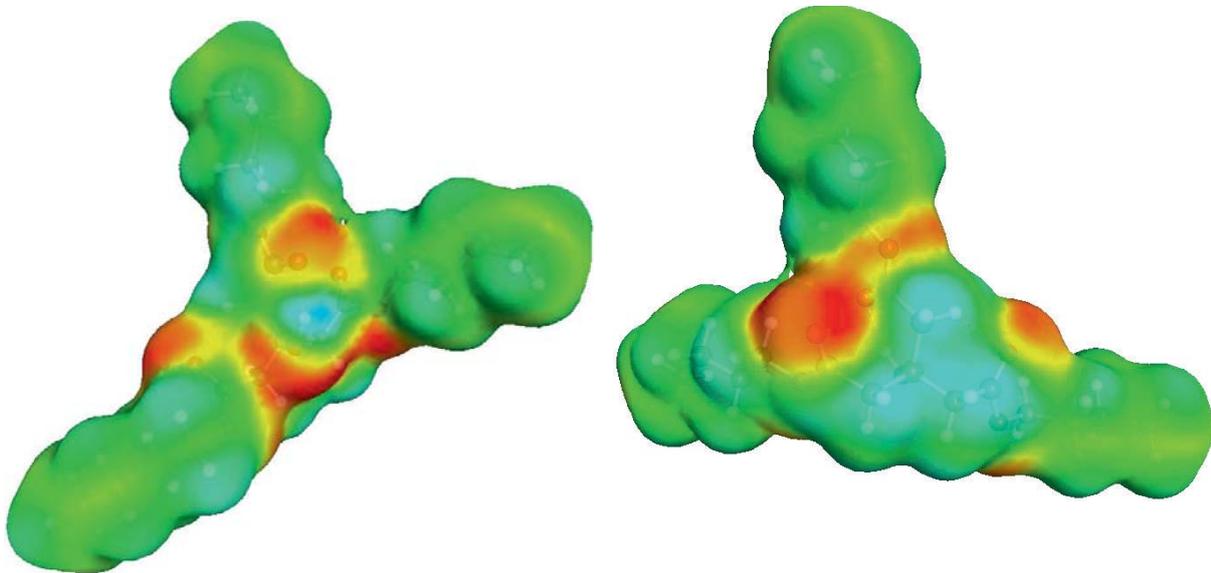


Abbildung 5.3-1: COSMO-Oberflächen des TBC aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln - grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) - Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichladungen des umgebenden Lösungsmittels.

Dabei wird deutlich, dass beim TBC resultierende negative partielle Ausgleichladungen des Lösungsmittels im Gegensatz zu dem positiven Gegenpart aufgrund der Struktur nur sehr schwach ausgeprägt sind. Das senkt die effektiv wirksamen polaren Anteile deutlich. Dies zeigt auch das dazugehörige Sigma-Profil (Abbildung 5.3-2).

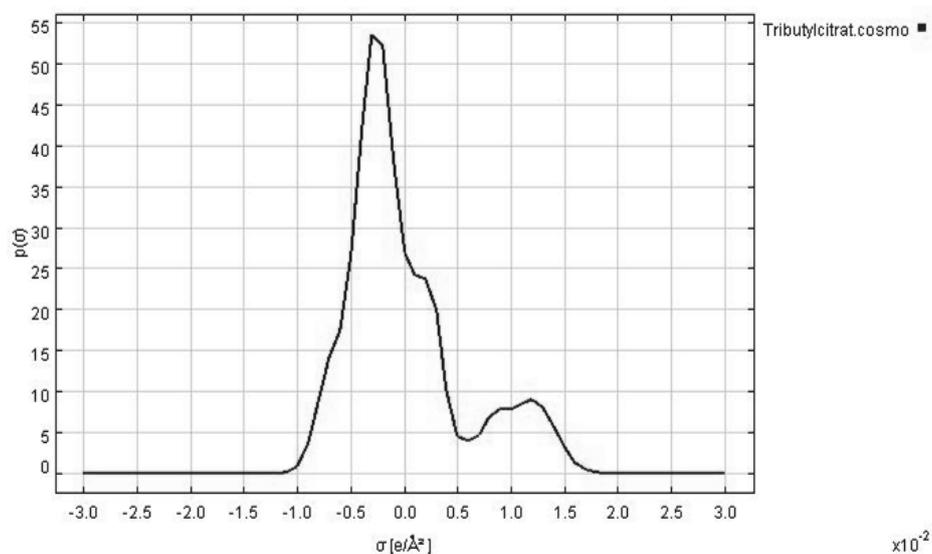


Abbildung 5.3-2: Sigma-Profil des TBC mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftretswahrscheinlichkeiten

Es resultiert ein ausgeprägter Bereich mit quasi unpolarem Charakter, der für eine Löslichkeit in unpolaren Kraftstoffen wie Dieselkraftstoff ausreichend ist. Ein entsprechender negativer Gegenpart findet sich zum stark ausgeprägten partial-positiven Bereich für eine deutlich ausgeprägte Polarität nicht. Zusammengefasst ist neben dem ungünstigen sphärischen Charakter des Moleküls auch seine Ladungsverteilung ungünstig für ein hohes Potenzial als Lösungsvermittler.

### 1-Octanol

Die Betrachtung der COSMO-Oberfläche des 1-Octanols zeigt im Gegensatz zum TBC eine klar definierte Verteilung der einzelnen Bereiche. Aufgrund der Kombination aus einer Hydroxygruppe und einem verhältnismäßig großen Alkylrest ist der unpolare Teil ausreichend effektiv, um eine Löslichkeit der Komponente in unpolaren Lösungsmitteln wie Dieselkraftstoff zu gewährleisten, aber auch so stark polar, dass ein großes Potenzial als Lösungsvermittler für Präzipitate angenommen werden kann (Abbildung 5.3-3).

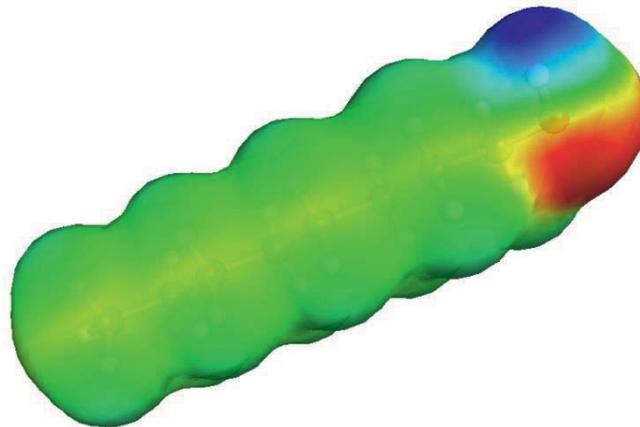


Abbildung 5.3-3: COSMO-Oberfläche des 1-Octanols - grün = unpolar; blau = polar (partial negativ); rot = polar (partial positiv) - Farbintensitäten symbolisieren die Ausprägung von Ausgleichsladungen des umgebenden Lösungsmittels.

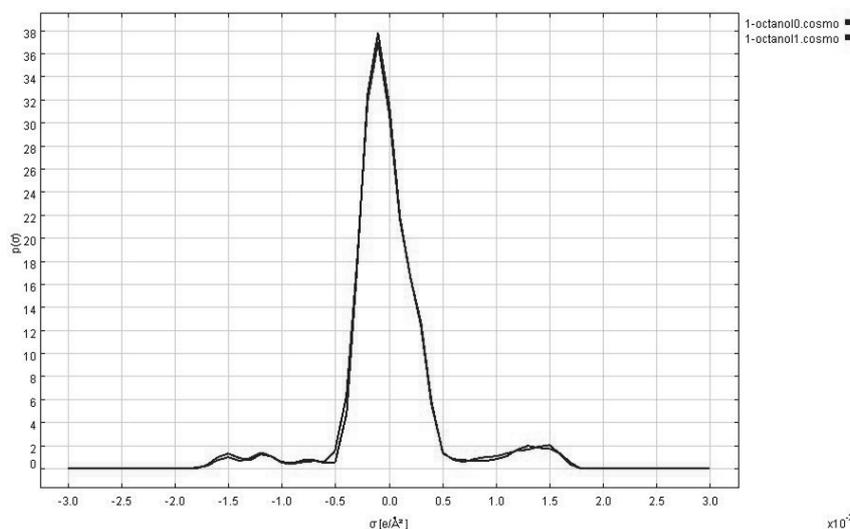


Abbildung 5.3-4: Sigma-Profil des 1-Octanols mit Angabe der Ladungsverteilung und dazugehöriger Auftretswahrscheinlichkeiten

Diese Annahme wird auch durch Einbeziehung des entsprechenden Sigma-Profiles des 1-Octanols gestützt (Abbildung 5.3-4). Auch wenn die Intensitäten allgemein niedriger sind, so bedingt die Symmetrie der positiven und negativen Bereiche einen klar definierten polaren Teil. Das 1-Octanol ist im Gegensatz zum TBC linear aufgebaut und deutlich kleiner. Mögliche Hinderungen durch eine sphärische Struktur können folglich nicht auftreten. Der polare Bereich ist gleichmäßig und deutlich ausgeprägt. Eine Delokalisierung bzw. Dezentralisierung der polaren Bereiche wie beim TBC ist nicht zu beobachten. Es resultieren ideale Voraussetzungen als Lösungsvermittler. Auch wenn es aufgrund einer verhältnismäßig kleinen Kettenlänge unwahrscheinlich erscheint, sollte die Einflussnahme über eine mögliche Micellbildung des 1-Octanols im Bereich der Löslichkeit von Alterungsprodukten diskutiert werden (Schwab et al., 1983).

### **5.3.1.2 Lösungsvermittlereffizienz von ausgewählten Alkoholen und TBC**

Zur Bestimmung der Lösungsvermittlereffizienz ausgewählter Fettalkohole und TBC wurden zwei Varianten von Präzipitattests mit zwei unterschiedlich gealterten Rapsölmethylestern durchgeführt. Die Fuselalkohole mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen wurden aus Gründen eines zu niedrigen Flammpunkt bzw. eines möglicherweise problematischen Dampfdruckverhaltens für die Untersuchungen nicht mehr berücksichtigt. Für eine Verwendung der Fuselalkohole unabhängig von der Dieselmotornorm DIN EN 590 ergibt sich aber gerade durch die bewiesene Lösungsvermittlereffizienz und die regenerative Produktionsmöglichkeit ein großes Potenzial. Neben der Fraktion der 1-Alkohole mittlerer Kettenlänge (1-Hexanol bis 1-Octanol) wurden auch langkettige Fettalkohole wie 1-Decanol und Oleylalkohol in die Messreihe aufgenommen.

#### **Trübungstest (Schnelltest)**

Beim Schnelltest zur Bestimmung der Präzipitatbildung und der Lösungsvermittlereffizienz wird der Unterschied in der auftretenden Trübung nach Zugabe von künstlich gealtertem Rapsölmethylester zum Blend ausgewertet. Ein schwarzer Strich dient dabei als Orientierungshilfe für die Einordnung des jeweiligen Trübungsgrades relativ zu einer Bezugsprobe. Der Trübungstest kann daher als halbquantitatives Verfahren gewertet werden.

Zur Untersuchung der Effizienz der 1-Alkohole bezüglich ihrer Eignung als Lösungsvermittler für Präzipitate gealterter FAME-Kraftstoffe wurden 1-Octanol (Probe A und a), 1-Heptanol (Probe B und b) und 1-Hexanol (Probe C und c) mit Anteilen von 10 Vol.-% und 5 Vol.-% ausgewählt. Sowohl TBC (Probe D und d) als auch ungealterter RME (Probe E und e) wurden zu Vergleichszwecken mit entsprechenden Beimischungsanteilen als Lösungsvermittler untersucht. Vorgelegt wurde ein B20-Blend bestehend aus Dieselmotorkraftstoff (DK) und künstlich gealtertem RME (RMEalt). Der verwendete RME wurde ohne Rückfluss bei einer Temperatur von 110 °C für 40 Stunden bei einem effektiven Luftstrom von 1 mL/min bezogen auf 100 mL Kraftstoff gealtert (bei 20 Liter Kraftstoff entspricht dies einem Fluss von 12 L/h) (Abbildung 5.3-5).



Abbildung 5.3-5: Untersuchung von ausgewählten 1-Alkoholen als Lösungsvermittler in RMEalt-20-Blends in Vergleich zu TBC und RME (Lösungsvermittleranteil - links: 10 Vol.-%; rechts: 5 Vol.-%; von links nach rechts: 1-Octanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, TBC, RME)

Die ausgewählten 1-Alkohole zeigen bei dem gewählten Ansatz bereits bei einer Zugabe von 5 Vol.-% eine optimale volumetrische Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte des Biodiesels. Eine vergleichbare Leistungsfähigkeit kann beim TBC nicht festgestellt werden. Bei einer Zugabe von 5 Vol.-% (D) ist der Orientierungsstrich nicht zu erkennen. Erst bei Verdopplung der Konzentration resultiert eine erkennbare Wirkung, die jedoch deutlich schwächer ausfällt als bei den Fettalkoholen. Gegenüber dem ungealterten Rapsölmethylester (Probe E und e) sind aber dennoch Unterschiede in der Effizienz gut erkennbar.

Oleylalkohol (18:1) ist aufgrund einer vorliegenden Doppelbindung selbst anfällig gegenüber Autoxidationsprozessen und daher als lediglich temporär stabiler Lösungsvermittler wenig geeignet. Das bestätigte sich auch bei einem durchgeführten Rancimattest für Oleylalkohol mit einer Oxidationsstabilität von zwei Stunden. Um die Lösungsvermittlereffizienz von Oleylalkohol dennoch abschätzen zu können, wurde zusätzlich ein Schnelltest unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Schon bei einem Einsatz von 5 Vol.-% resultierte ein ideales Lösungsverhalten. Auch wenn diese Substanz aus Gründen einer Anfälligkeit für Alterungsprozesse nicht bzw. nur bedingt als Lösungsvermittler geeignet ist, so ist eine derartig hohe Effizienz bei einer großen Kettenlänge und damit mit einer eingeschränkten Polarität doch besonders interessant. Das sehr gute Verhalten bezüglich dieses Parameters von 2-Hexyl-1-decanol hatte zwar auch schon darauf hingedeutet, dass auch langkettige Fettalkohole eine gute Lösungsvermittlereffizienz aufweisen (Munack et al., 2012), hier war aber die Kettenlänge der Hauptkette noch deutlich kürzer. Ist die Löslichkeit eines langkettigen einwertigen Alkohols erst einmal garantiert, so resultieren ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen anscheinend sehr gute Lösungsvermittlereigenschaften. Vergleichbare Eigenschaften bestätigten sich auch bei ergänzenden Untersuchungen mit 1-Nonanol, 1-Decanol und 1-Dodecanol. Trotz guter Lösungsvermittlereigenschaften kann Oleylalkohol zwar nicht als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels eingesetzt werden, als Ersatzkraftstoffkomponente für FAME-Kraftstoffe besteht

aber durchaus hinsichtlich einer zum Dieselkraftstoff vergleichbaren Cetanzahl ein gewisses Potenzial.

### Präzipitattest (gravimetrisch)

Für eine Methode, die eine zuverlässige quantitative Aussage bezüglich der Lösungsvermittlereffizienz ermöglicht, wurde auch ein gravimetrischer Ansatz gewählt. Hierbei wird erwartet, bis sich aus der anfänglichen Trübung, die durch Polaritätswechsel bei Zugabe von gealtertem Rapsölmethylester zu Dieselkraftstoff entsteht, ein kompakter schwerlöslicher Bodensatz gebildet hat. Dieser kann dann gravimetrisch in Relation zu den Proben mit Lösungsvermittlerbeiteilung ausgewertet werden.

Für die Untersuchungen wurde wie bereits beim Trübungstest als Bezugsprobe ein RMEalt-20-Blend mit Dieselkraftstoff gewählt. Als Lösungsvermittler wurden 1-Octanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol und TBC mit Anteilen von 5 Vol.-% und 10 Vol.-% gewählt. Da auch frischer Rapsölmethylester bzw. FAME-Kraftstoffe allgemein aufgrund einer erhöhten Polarität Lösungsvermittlereigenschaften aufweisen, wurden für den Nachweis der Einsatzfähigkeit des Verfahrens auch Blends mit entsprechenden Anteilen an RME in die Messreihe aufgenommen. Die Lösungsvermittlereffizienz ist über den direkten Bezug zur Bodensatzbildung in Abbildung 5.3-6 und Abbildung 5.3-7 dargestellt. Von Kraftstoffresten verursachte Massen, die bedingt durch die Methode nicht entfernt werden können, wurden durch einen entsprechenden Korrekturwert in Form eines negativen Fehlerbalkens kompensiert.

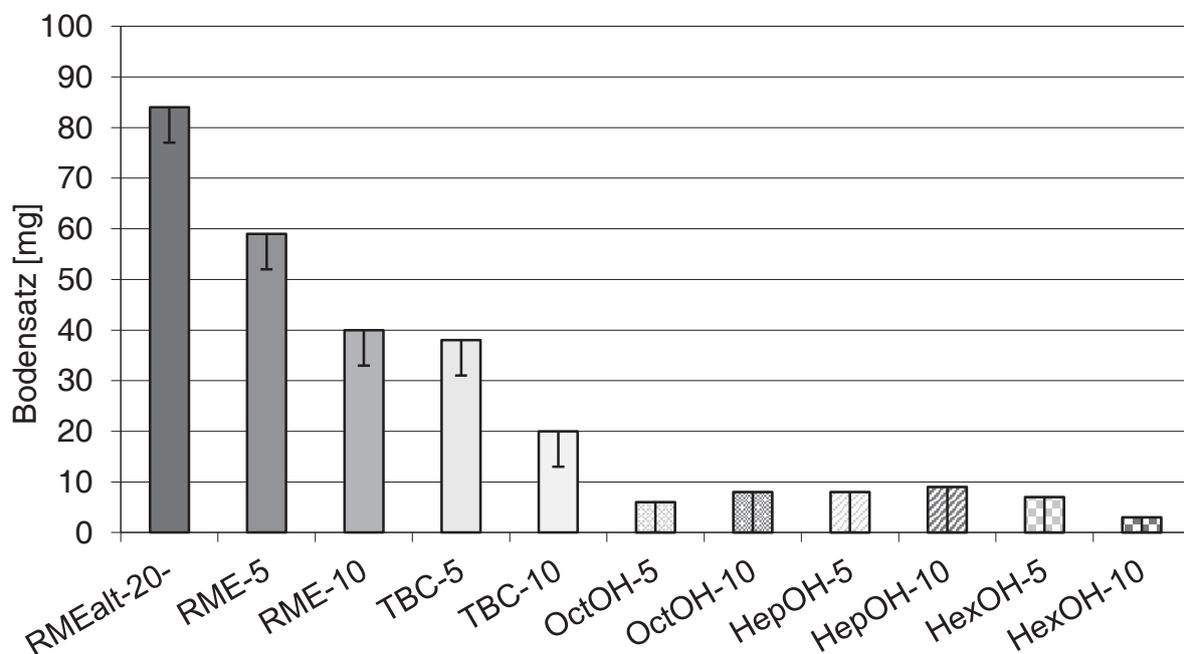


Abbildung 5.3-6: Gravimetrische Bestimmung des Bodensatzes von RMEalt-20-Blends mit Anteilen ausgewählter Fettalkohole, TBC und frischem RME von 5 Vol.-% und 10 Vol.-%

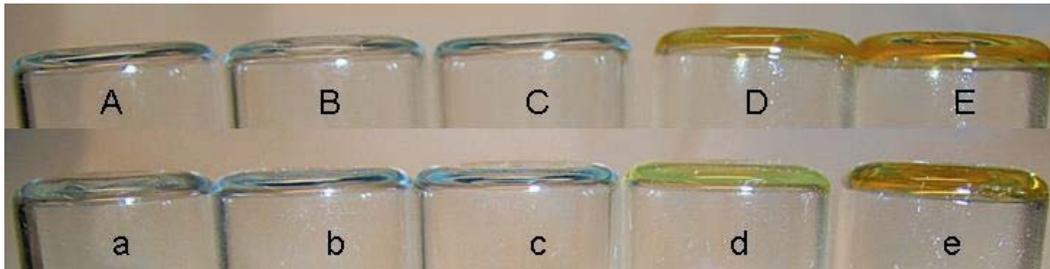


Abbildung 5.3-7: Bodensatzbildung bei ausgewählten RMEalt-20-Blends (Lösungsvermittleranteil - oben: 5 Vol.-%; unten: 10 Vol.-%; von links nach rechts: 1-Octanol, 1-Heptanol, 1-Hexanol, TBC, RME)

Wie schon bei den qualitativen bzw. halb quantitativen Betrachtungen der vorangegangenen Messreihen, bestätigt sich auch bei dem quantitativen gravimetrischen Ansatz die hohe Lösungsvermittlereffizienz der ausgewählten Fettalkohole. Mit Zugabe von ansteigenden Anteilen von frischem Rapsölmethylester, der selbst als mäßiger Lösungsvermittler wirkt, zeigt sich bereits eine Abnahme des Bodensatzes. Allerdings ist eine optimale Löslichkeit erst mit Zugabe der entsprechenden Fettalkohole erreicht. Besonders interessant ist, dass ein Anteil von 5 Vol.-% an Fettalkoholen ausreichend ist, um die Bodensatzbildung selbst bei einem RMEalt-20-Blend zu verhindern.

Der Vergleich der Alkohole zu TBC verdeutlicht noch einmal die hohe volumetrische Lösungsvermittlereffizienz dieser Gruppe. Bezogen auf die Zugabe von ungealtertem Rapsölmethylester ergibt sich zwar eine Lösungsvermittlereffizienzsteigerung durch TBC, allerdings wird selbst bei Anteilen von 10 Vol.-% der Bereich der Alkohole nicht erreicht. Im Gegensatz zu den Alkoholen kann die volumetrische Lösungsvermittlereffizienz von TBC daher nur als mittelmäßig bewertet werden. Als Kraftstoffkomponente und Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels kann TBC dennoch die Alkohole gut ergänzen.

Aufgrund des gleichbleibenden Potenzials der eingesetzten 1-Alkohole als Lösungsvermittler sollte für eine Realisierung als Kraftstoffkomponente eine Mischung entsprechend geeigneter Fettalkohole verwendet werden. Neben den aus Gründen einer Flammpunkts- und Dampfdruckproblematik ausgeschlossenen niedrigsiedenden Alkoholen können dafür alle Alkohole verwendet werden, die die Kältestabilität nicht gefährden. Mit der für die Untersuchungen verwendeten B20-Basis liegt der in der Literatur beschriebene Bereich für das Maximum der Präzipitatbildung vor (Fang und McCormick, 2006). Für einen realitätsnahen Ansatz ist sowohl mit einer deutlich geringeren FAME-Beimischung (gemäß DIN EN 590 max. 7 Vol.-%) als auch mit einer wesentlich weniger stark ausgeprägten Alterung zu rechnen. Unter Berücksichtigung der hohen Lösungsvermittlereffizienz der 1-Alkohole sollten Beimischungen zwischen 3 bis 5 Vol.-% in einem Multikomponentenblend vollkommen ausreichend sein. Die untere Grenze markiert dabei den Beginn der Wirksamkeit mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester, wie sie sich in einer parallelen Messreihe ergab. Das bietet sowohl die Möglichkeit, ledig-

lich die Alkohole über Fischer-Tropsch zu synthetisieren, als auch unter Einbeziehung von Alkan-Fraktionen einen bereits gemäß DIN EN 590 geeigneten regenerativen XtL-Kraftstoff vorzulegen. Andererseits kann aber neben der Berücksichtigung weiterer alternativer regenerativer Produktionswege (siehe Kapitel 4.2.6) bei diesem Prozentsatz auch zu akzeptablen Preisen das synthetische Produkt im industriellen Maßstab eingekauft werden.

Es muss deutlich gemacht werden, dass die betrachteten Lösungsvermittler nur in Bezug auf die Lagerung und das Kraftstoffsystem eine gute Lösung für die Alterungsproblematik darstellen. In den Bereichen Motorölverdünnung (Tschöke et al., 2008) und Auswirkung von Alterungsprodukten auf die Ölschlammabbildung (Mäder, 2010) erfolgten innerhalb dieser Arbeit keine gesonderten Messreihen. Es wurden aber bereits diverse Studien zum Thema durchgeführt, die auch die Verhinderung des Ausfalls von Alterungsprodukten bei Einsatz von Alkoholen in Motoröl durch Polaritätssteigerung zeigen (Munack et al., 2012a). Auch das diesbezüglich noch nicht untersuchte Tributylcitrat könnte aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften eine interessante Komponente darstellen. Studien der Hochschule Coburg beschreiben auch einen zweiten möglichen Lösungsweg über das Austragen des Biodiesels mit Schleppern über Azeotropbildung. Bezüglich dieser Thematik ist auch das 1-Octanol eine vielversprechende Komponente (Mäder et al., 2012). In diesem Bereich herrscht jedoch weiterhin ein großer Forschungsbedarf.

Die vorgestellte gravimetrische Methode liefert einen einfachen Ansatz, um sowohl das Präzipitatbildungspotenzial eines Blends als auch die Effizienz eines Lösungsvermittlers quantitativ zu bestimmen. Lediglich die lange Dauer des Verfahrens ist negativ zu bewerten; außerdem können keine Zeitreihen von einer Probe aufgenommen werden. Die Methode weist auch aufgrund der störenden Lösungsmittelreste noch ein gewisses Optimierungspotenzial auf. Für eine schnelle Abschätzung zeigte sich auch der Trübungstest als qualitative bzw. halbquantitative Methode gut geeignet.

### **5.3.1.3 Einfluss der Kraftstoffpolarität auf das Präzipitatbildungsmaximum**

Da die Polarität des Kraftstoffs als wesentliche Einflussgröße auf das Maximum der Bodensatzbildung ausgemacht werden konnte, war es notwendig, auch stark unpolare Kraftstoffe wie HVO hinsichtlich möglicher Veränderungen relativ zum Dieselmotorkraftstoff zu untersuchen. Es wurde daher die Bodensatzbildung mit zunehmendem Anteil an künstlich gealtertem Rapsölmethylester (RMEalt) für beide Basiskraftstoffe mit der gravimetrischen Methode zur Präzipitatbildung bestimmt (Abbildung 5.3-8).

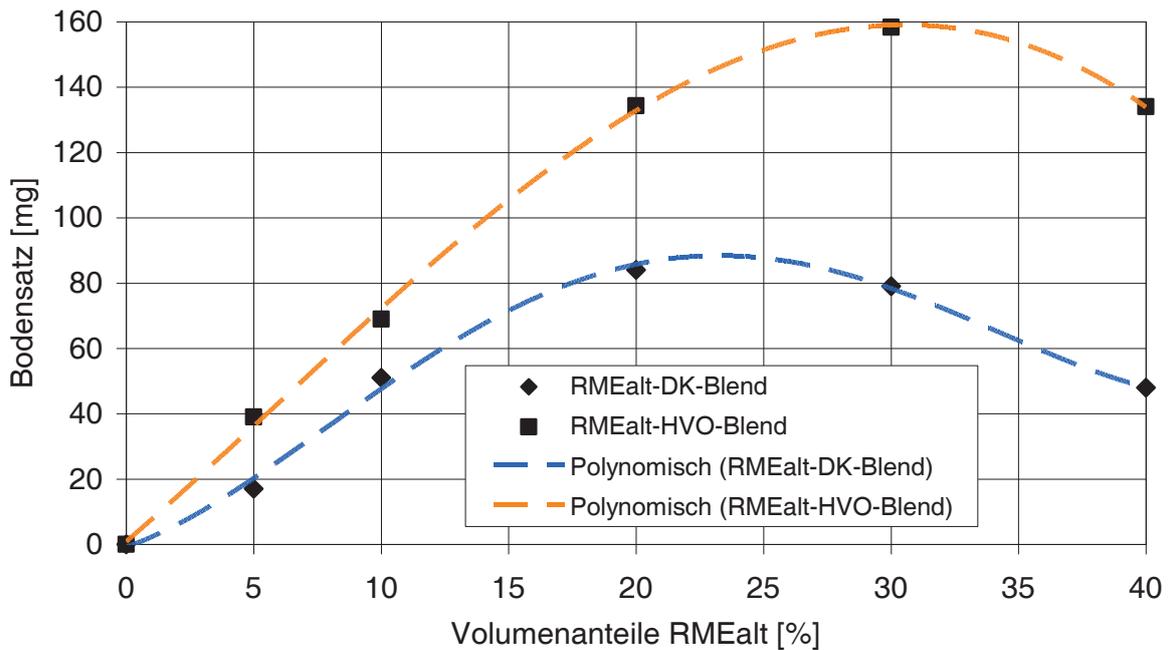


Abbildung 5.3-8: Bodensatzbildung bei zunehmender RMEalt-Konzentration mit DK und HVO

Das nach Fang und McCormick (2006) beschriebene Maximum der Sedimentbildung bei 20 Vol.-% SME-Anteil mit ULSD (engl. ultra-low-sulfur diesel) als Basiskraftstoff wird durch diese Untersuchungen weitestgehend bestätigt. Das Maximum mit ca. 23 Vol.-% ist hier geringfügig zu höheren Beimischungsanteilen verschoben. Mögliche Erklärungen sind veränderte Zusammensetzungen beim Dieselkraftstoff und beim verwendeten Rapsölmethylester, die wiederum Polaritätsunterschiede bedingen können. Dieselkraftstoff hat im Gegensatz zum stark unpolaren HVO aufgrund der Aromaten noch eine leicht erhöhte Basispolarität. Bei HVO resultiert daher eine Verschiebung des Maximums mit einem Wert von ca. 30 Vol.-% zu höheren Anteilen von RMEalt. Bei gleichen Anteilen an RMEalt ergibt sich daher mit HVO in Vergleich zu DK eine geringere Polarität und damit eine geringere Löslichkeit der Alterungsprodukte mit verstärkter Bodensatzbildung. Dieses Ergebnis bestätigt noch einmal deutlich den Polaritätseinfluss für das Lösen von stark polaren Präzipitaten. Die Unterschiede der beiden Basiskraftstoffe bei diesem Verhalten sind jedoch bis zu Anteilen von 10 Vol.-% RMEalt noch relativ gering, dann aber mit höheren Anteilen deutlich ausgeprägt.

Ein RMEalt-20-Blend mit Dieselkraftstoff als Hauptkomponente kann daher vorerst als Worst-Case-Szenario für RME-DK-Blends angenommen werden. Die Tatsache, dass nahezu unabhängig vom Basiskraftstoff bei einem Anteil von 10 Vol.-% RMEalt ungefähr die Hälfte der Bodensatzmasse des Präzipitatbildungsmaximums ausfällt, bestätigt noch einmal den vorgegebenen Konzentrationsbereich des Alkoholanteils für finale Kraftstoffformulierungen von 3 bis 5 Vol.-%. Allerdings ist dies unter Vorbehalt zu betrachten, da eine ausführliche und allumfassende Parametrierung der Alterung noch nicht durchgeführt werden konnte. Je nach Alterungsanfälligkeit des verwendeten Fettsäuremethylesters sollte sich bei einem Wechsel zu stark un-

polaren Basiskraftstoffen die Problematik einer Präzipitatbildung erhöhen. Auch die Notwendigkeit der Ergänzung von Lösungsvermittlern sollte dann noch stärker in den Vordergrund treten.

#### 5.3.1.4 Auswirkung veränderter Alterungsparameter

Um den beschriebenen Worst Case und damit den maximalen Alterungsgrad für den künstlich gealterten Rapsölmethylester abzusichern, wurden entsprechende Untersuchungen mit RMEalt<sub>2</sub> durchgeführt. Hierfür wurde eine zweite Alterungsvariante verwendet, die im Gegensatz zur ersten Variante mit einem deutlich höheren effektiven Luftstrom von 19,23 mL/min unter Rückfluss arbeitet (5,2 Liter Kraftstoff bei einem Fluss von 60 l/h). Der Luftstrom konnte folglich um den Faktor 19 gesteigert werden. Durch das Arbeiten mit Rückfluss werden die leicht flüchtigen Carbonsäuren nicht ausgetrieben. Dadurch können sie zusätzlich in den Bildungsmechanismus der Alterungsprodukte eingreifen, wodurch vollkommen neue physikalisch-chemische Eigenschaften der Oligomere resultieren können. Ob durch ein erhöhtes Angebot an Sauerstoff lediglich die Autoxidation gesteigert wird oder auch andere Spezies auftreten können, ist weitestgehend ungeklärt. Die Temperatur und Alterungsdauer, die weitere wichtige Einflussparameter sind, wurden vorerst nicht variiert. Auch hier liegt aber in der Zukunft Forschungsbedarf, da über die übliche Reaktionsgeschwindigkeitssteigerung hinaus mit der Änderung der Temperatur Reaktionswege wegfallen bzw. erst ermöglicht werden können.

Schon der Vergleich der beiden künstlich gealterten Rapsölmethylester zeigt deutliche Unterschiede in Farbe, Dichte und Viskosität. Dichte und Viskosität sind bei RMEalt<sub>2</sub> deutlich erhöht. Zum Vergleich zu den Messreihen mit RMEalt wurden entsprechende RME-10- und RME-20-Blends mit RMEalt<sub>2</sub> und jeweils 5 Vol.-% der Fettalkohole 1-Hexanol, 1-Octanol, 1-Decanol und Oleylalkohol versetzt. Als Bezugskraftstoffe wurden auch die binären Dieselpkraftstoffblends mit RMEalt<sub>2</sub> und frischem RME in die Messreihe aufgenommen (Abbildung 5.3-9).

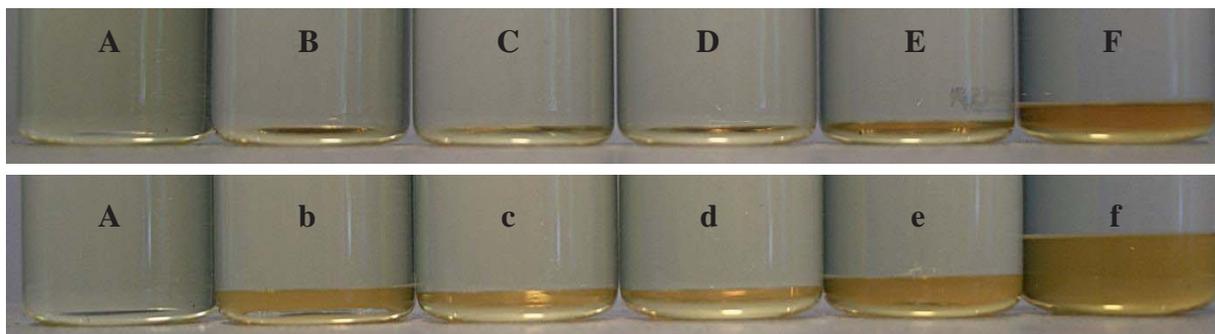


Abbildung 5.3-9: Veränderung der Lösungsvermittlereffizienz bei Verwendung der alternativen künstlichen RME-Alterung mit Rückflusskühlung: A: RME-10, B (b): RMEalt<sub>2</sub>-10-HexOH-5 (20), C (c): RMEalt<sub>2</sub>-10-OctOH-5 (20), D (d): RMEalt<sub>2</sub>-10-DecOH-5 (20), E (e): RMEalt<sub>2</sub>-10-OleylOH-5 (20), F (f): RMEalt<sub>2</sub>-10 (20); die Angabe in Klammern bezieht sich auf die B20-Messreihe (unten)

Zuerst fällt auf, dass im Gegensatz zur ersten Alterungsvariante kein fester Bodensatz, sondern eine zweite flüssige Phase resultiert. Unter Einbeziehung der veränderten Charakteristika der Ausgangssubstanzen kann daher davon ausgegangen werden, dass neben den physikalischen Unterschieden auch chemische vorliegen müssen. Ein deutlicher Einfluss der veränderten Alterungsparameter auf die Alterungsprodukte ist damit bewiesen. Eine quantitative Untersuchung der Lösungsvermittlereffizienz über die gravimetrische Methode ist dadurch jedoch nicht mehr möglich. Ferner zeigt sich auch eine deutliche Abnahme der Lösungsvermittlereffizienz. Während bei der ersten Alterungsvariante 5 Vol.-% der aufgeführten Lösungsvermittler für die Verhinderung einer Bodensatzbildung bei einem gealterten RME-20-Blend noch ausreichend waren, so ist nun schon selbst bei 10 Vol.-% an gealtertem RME noch eine geringfügige Präzipitatbildung zu beobachten. Dabei haben 1-Octanol und 1-Decanol die höchste Lösungsvermittlereffizienz. Während für RME-10 mit 1-Hexanol (B) noch keine wesentlichen Unterschiede resultieren, so sind sie bereits bei der RME-20-Reihe deutlich zu erkennen; für Oleylalkohol sind sie schon bei RME-10 (E) offensichtlich. Ein Ranking der Lösungsvermittler, das vorher aufgrund nicht vorhandener Unterschiede nicht möglich war, wird bei dieser Form der Alterung deutlich. Der Bezug zur Variante ohne Lösungsvermittler (F und f) beweist jedoch nach wie vor die hohe Effizienz der eingesetzten Lösungsvermittler. In weitergehenden Versuchen wurde bewiesen, dass mit der Zugabe von 6 Vol.-% 1-Octanol kein Bodensatz mehr auftritt.

Mit der alternativen Alterung wurde der „Worst Case“ der Präzipitatbildung neu definiert. Durch die Ergebnisse wird deutlich, dass die Parametrierung der Autoxidation für ein besseres Verständnis der Alterung verstärkt im Fokus stehen muss. Die hier gewonnenen Erkenntnisse können genutzt werden, um eine für eine Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen notwendige Standardalterungsapparatur zu entwickeln.

### **5.3.1.5 Charakteristische Zeitabhängigkeit der Präzipitatbildung**

Es wurde gezeigt, dass durch Veränderung wesentlicher Parameter der Autoxidation physikalisch und chemisch unterschiedliche künstlich gealterte Rapsölmethylester entstehen. Entscheidende Einflussgrößen dabei sind die gewählte Temperatur, der effektive Luftstrom und die Alterung unter Rückfluskkühlung. Da Ausfallprodukte des gealterten Rapsölmethylesters RME<sub>alt2</sub> im Gegensatz zu RME<sub>alt</sub> nicht über die beschriebene gravimetrische Methode aufgrund der Ausbildung einer zweiten Phase anstatt eines soliden Bodensatzes untersucht werden konnten, war es notwendig, eine Methode zu erarbeiten, die allgemein geeignet ist.

Als besonders aussagekräftige Methode zeigt sich diesbezüglich die spektroskopische Verfolgung der Entwicklung der Trübung über die zeitliche Auftragung der Extinktion ausgewählter RME-20-Blends. Verwendet wurden für die Untersuchungen die unterschiedlich gealterten Rapsölmethylester RME<sub>alt</sub> und RME<sub>alt2</sub> mit Dieselkraftstoff und HVO als Kraftstoffmatrix (Abbildung 5.3-10).

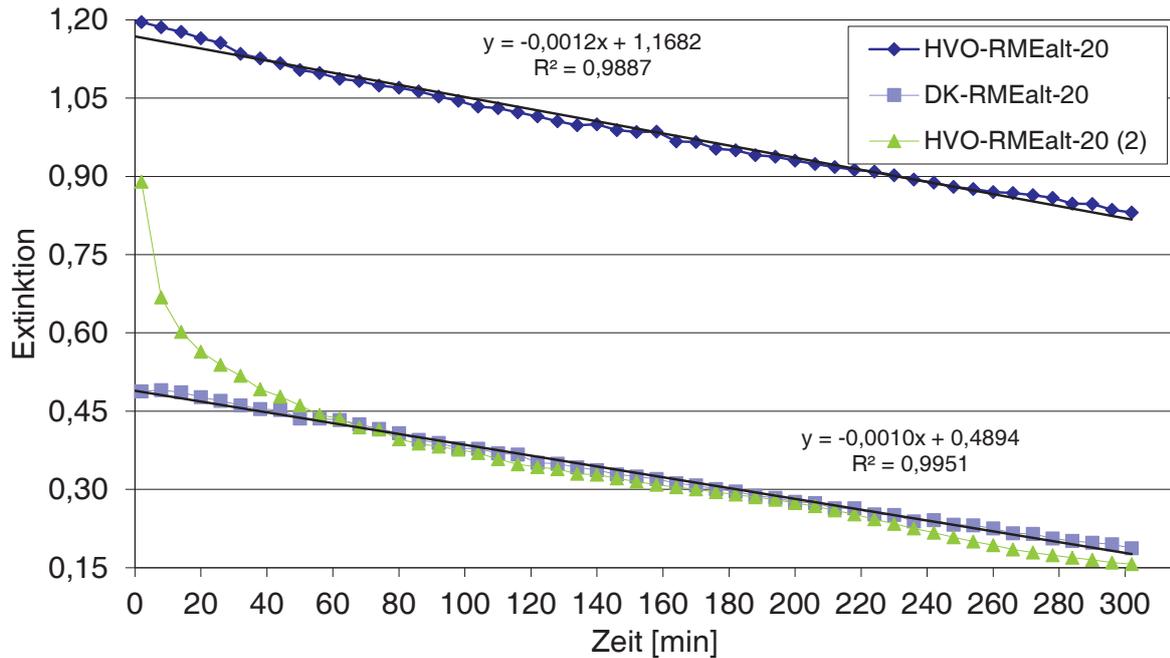


Abbildung 5.3-10: Charakterisierung von unterschiedlich gealtertem RME in binären Blends mit HVO und DK über die zeitliche Abhängigkeit der Extinktion der Präzipitatbildung mit UV-VIS-Spektroskopie bei 850 nm

Aufgrund der vorausgehenden zweiminütigen Durchmischung der Probe ist der Startwert bei  $T_2$ .  $T_0$  ergibt sich durch Angabe der zugehörigen Regressionsgerade. Die Proben HVO-RMEalt-20 und DK-RMEalt-20 unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Kraftstoffmatrix und damit auch in ihrer Basispolarität. Aufgrund des stärker unpolaren Charakters von HVO ist die Präzipitatbildung im Gegensatz zu Dieselmethylester erhöht. Dies zeigt sich auch in einer stark erhöhten Extinktion bzw. intensiveren Trübung bei  $T_0$ . Der Startpunkt für die Extinktionsmessung ist folglich ein gut auswertbares Charakteristikum für den Grad der Trübung bzw. der Bodensatzbildung. Der zeitliche Verlauf ist für beide Proben annähernd linear. Der Vergleich der Steigungen der entsprechenden Regressionsgeraden zeigt nahezu gleiche Werte. Wäre die Steigung gleich Null, so würde eine stabile Emulsion bzw. Suspension vorliegen. Da aus den gravimetrischen Untersuchungen mit RMEalt bekannt ist, dass ein kompakter Bodensatz resultiert, kann vermutet werden, dass ein linearer Verlauf der Abnahme der Extinktion ein Indiz für ein entsprechend vergleichbares Verhalten ist. Eine vergleichbare Steigung spricht dabei für eine gleiche Sinkgeschwindigkeit der Teilchen. Aufgrund unterschiedlicher Werte für Dichte und Viskosität kann aber daraus nicht ohne weiteres auf eine gleiche Partikelbeschaffenheit geschlossen werden.

Bei Betrachtung der Probe HVO-RMEalt (2) zeigt sich der Unterschied der beiden verwendeten gealterten Rapsölmethylester. Erst nach 60 Minuten geht der Verlauf der Extinktion nach einem exponentiellen Abfall in lineares Verhalten über. Die Extinktion für  $T_0$  dürfte unter Berücksichtigung dieses Trends im Bereich des Startwerts für RMEalt liegen. Dieses stark abweichende Verhalten erklärt sich durch ein gänzlich unterschiedliches Lösungsverhalten. Während

RMEalt beim Polaritätswechsel bis auf eine ausfallende Oligomer-Fraktion unter Bildung einer instabilen Suspension in Lösung geht, findet dieser Lösungsvorgang bei RMEalt<sub>2</sub> nicht statt. Der Großteil bildet eine stark instabile Emulsion, so dass der Rapsölmethylester sich bereits nach kurzer Zeit wieder entmischt und als zweite flüssige Phase sich schnell am Boden sammelt (exponentieller Verlauf). Parallel dazu findet aber auch die Bildung einer Suspension statt, die mit dem Vorgang für RMEalt vergleichbar ist (linearer Verlauf). Die intensivere Alterung bei Rückflussskühlung scheint daher den Rapsölmethylester so stark chemisch und physikalisch verändert zu haben, dass aufgrund der Polaritätssteigerung im gesamten System eine Löslichkeit mit entsprechenden unpolaren Kraftstoffen nur noch geringfügig gegeben ist. Dass die Steigung des linearen Bereichs für alle Proben ähnlich ist, ist ein auffälliges Merkmal, dass in weitergehenden Untersuchungen intensiver erforscht werden sollte.

Im Allgemeinen ergibt sich mit dem Verfahren eine Vielzahl von Informationen zum Verhalten von Blends mit gealterten FAME-Kraftstoffen und hinsichtlich der Wirksamkeit von Lösungsvermittlern. Bei weiterer Verfeinerung der Methodik und unter Einbeziehung ergänzender Messreihen sollte das große analytische Potenzial deutlich werden. Dass auch intensiv gealterte Rapsölmethylester sich deutlich physikalisch-chemisch unterscheiden können, wird durch diese Ergebnisse zusätzlich gestützt.

#### **5.3.1.6 Zusammenfassung**

Für die Untersuchung der Präzipitatbildung von Blends mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester und für die Bestimmung der Lösungsvermittlereffizienz von polaren Komponenten für Präzipitate zeigten sich der Trübungstest, die gravimetrische Methode mit Bestimmung des Bodensatzes, aber auch die spektroskopische zeitliche Analyse der Extinktion bei 850 nm als gut geeignet. Des Weiteren erwies sich die Berechnung von COSMO-Oberflächen mit den zugehörigen Sigma-Profilen als ein geeignetes Mittel, um sowohl die Löslichkeit als auch die Lösungsvermittlereffizienz von Kraftstoffkomponenten im Vorfeld abschätzen zu können.

Bei der Untersuchung zur Bodensatzbildung von Dieseldieselkraftstoffblends mit steigenden Anteilen an künstlich gealtertem Rapsölmethylester konnte weitestgehend das Präzipitatbildungsmaximum von 20 Vol.-% bestätigt werden. Allerdings ergab sich auch bei einer vergleichenden Messreihe mit HVO eine deutliche Polaritätsabhängigkeit des Präzipitatbildungsmaximums vom Basiskraftstoff mit einer Verschiebung zu einem Wert von 30 Vol.-% mit einer allgemein stärkeren Bodensatzbildung. Sowohl die Fusel- als auch die Fettalkohole zeigten allgemein eine sehr gute Lösungsvermittlereffizienz bei einem Dieseldieselkraftstoffblend mit 10 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester. Selbst langkettige Fettalkohole mit Doppelbindungsanteil wie Oleylalkohol waren gleichwertig, auch wenn sie, da sie selbst anfällig für die Alterung durch Autoxidation sind, eher als ein FAME-Ersatzkraftstoff und nur bedingt als Lösungsvermittler verwendet werden können. Die Fuselalkohole wurden aus Gründen einer noch zu klä-

renden Dampfdruckproblematik unter Realbedingungen bzw. aufgrund eines nicht normgerechten Flammpunkts nicht weiter berücksichtigt. Tributylcitrat zeigte bezogen auf die volumetrische Zugabe in Vergleich zu den Alkoholen nur mittelmäßige Werte und kann daher lediglich ergänzend zu den Alkoholen als Lösungsvermittler verwendet werden.

Mit einer zweiten Variante der künstlichen Alterung von Rapsölmethylester unter Rückflusskühlung bei einem höheren effektiven Luftstrom konnte jedoch bewiesen werden, dass sich auch intensiv künstlich gealterte Rapsölmethylester stark in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden können. Während die Fettalkohole bei der ersten Variante mit Anteilen von 5 Vol.-% selbst bei Dieselmotorkraftstoffblends mit 20 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester eine maximale Löslichkeit von Präzipitaten zeigten, so wurde nun bereits eine deutliche Abstufung in der Effizienz von 1-Hexanol und Oleylalkohol gegenüber den immer noch sehr guten Ergebnissen von 1-Octanol und 1-Decanol deutlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine absolute Aussage zur Lösungsvermittlereffizienz aktuell nicht möglich ist und dass daher die genaue Erforschung der Parametrierung der Alterung für die Entwicklung einer Standardalterungsapparatur nötig ist. Unter der berechtigten Annahme, dass der FAME-Anteil in Zukunft unter 10 Vol.-% liegen wird, und einer geringeren Alterung unter Realbedingungen wird die Lösungsvermittlereffizienz bei einem Gesamtanteil einer Mischung geeigneter Fettalkohole mit einem Anteil von 3 bis 5 Vol.-% als ausreichend angesehen. Unter Einbeziehung von Tributylcitrat wird eine Zugabe von 2 Vol.-% TBC und 3 Vol.-% an Fettalkoholen für einen zukünftigen Multikomponentenblend vorgeschlagen.

### **5.3.2 Alterung im Einspritzprüfstand**

Die Standardmethoden im Bereich der Alterung, wie der Rancimat-Test und der PetrOxy-Test, sind aufgrund der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Problematiken nur bedingt geeignet, die Oxidationsstabilität von Kraftstoffblends ausreichend zu beschreiben, da die komplexen Alterungsprozesse nur unzureichend berücksichtigt werden. Auch in Hinblick auf eine notwendige Entwicklung einer Standardalterungsapparatur, wurde mit der Alterung am Einspritzprüfstand ein neuartiges Verfahren getestet, bei dem mit der Kombination der Parameter Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität ein höhere Aussagekraft resultieren sollte.

#### **5.3.2.1 Ausgewählte Kraftstoffe mit und ohne Oxidationsstabilisator**

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

Anteil von 7 Vol.-% RME, wurde als Vergleichskraftstoff in die Untersuchungen aufgenommen. Verwendet wurde die Alterungsapparatur in der Variante 1.

Bei Betrachtung der Säurezahl (Abbildung 5.3-11) vor und nach der Alterung zeigt sich lediglich bei den FAME-Kraftstoffen RME-100 und RME-100 (o.O.) ein deutlicher Anstieg des Messwerts nach der Alterung mit bereits erhöhten Startwerten knapp oberhalb des Grenzwertes von 0,5 mg KOH/g gemäß DIN EN 14214. Der Rapsölmethylester ohne Oxidationsstabilisierung ist im Vergleich zu RME-100 erwartungsgemäß besonders anfällig für die Alterung.

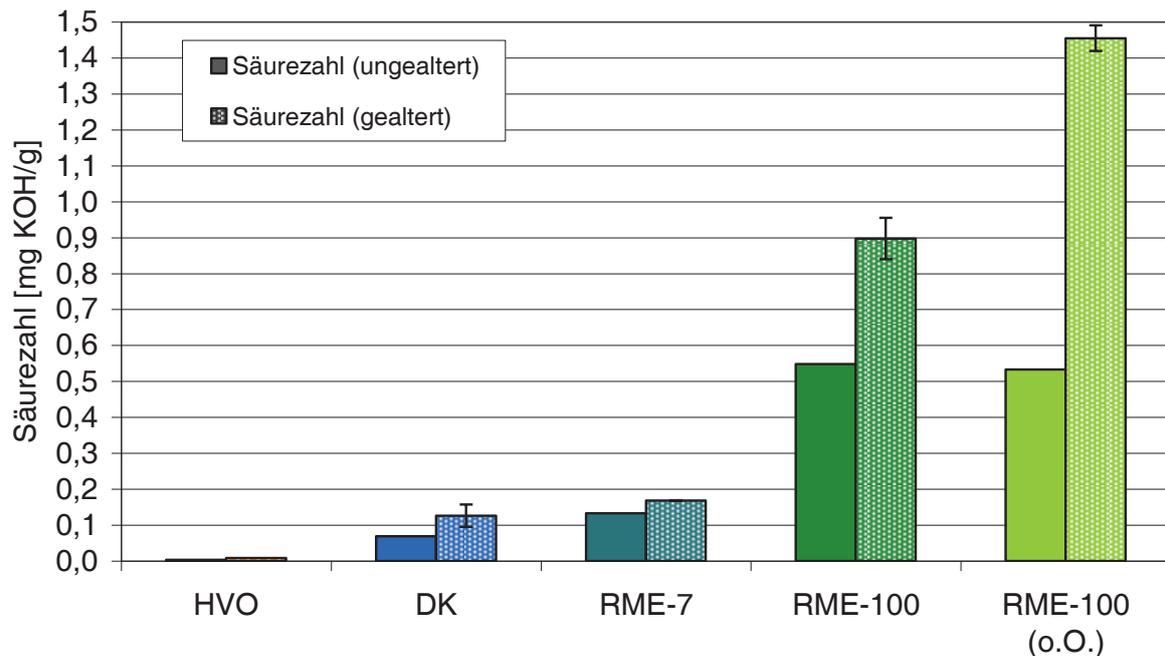


Abbildung 5.3-11: Säurezahl ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 1)

HVO weist die niedrigsten Werte im Bereich der Nachweisbarkeitsgrenze auf. DK liegt mit Werten vor und nach der Alterung mit einer Säurezahl im Bereich von 0,1 mg KOH/g nur geringfügig über dem Niveau von HVO. Dies spricht dafür, dass der Aromatenanteil im Dieselmotor auch geringfügig zugänglich für eine durch Autoxidation bedingte Alterung ist. Mit der Zugabe von RME steigt die Säurezahl vor und nach der Alterung leicht an, wobei eine Zugabe von 7 Vol.-% RME in Vergleich zu DK noch keine wesentlichen Auswirkungen zeigt. Unter Berücksichtigung des niedrigen Werteniveaus und der Standardabweichung kann für die Kraftstoffe HVO, DK und RME-7 kein wesentlicher Einfluss der durchgeführten Alterung auf die Säurezahl beobachtet werden.

Bei Betrachtung der Oxidationsstabilität zeigt sich ein entsprechend umgekehrtes Verhalten (Abbildung 5.3-12).

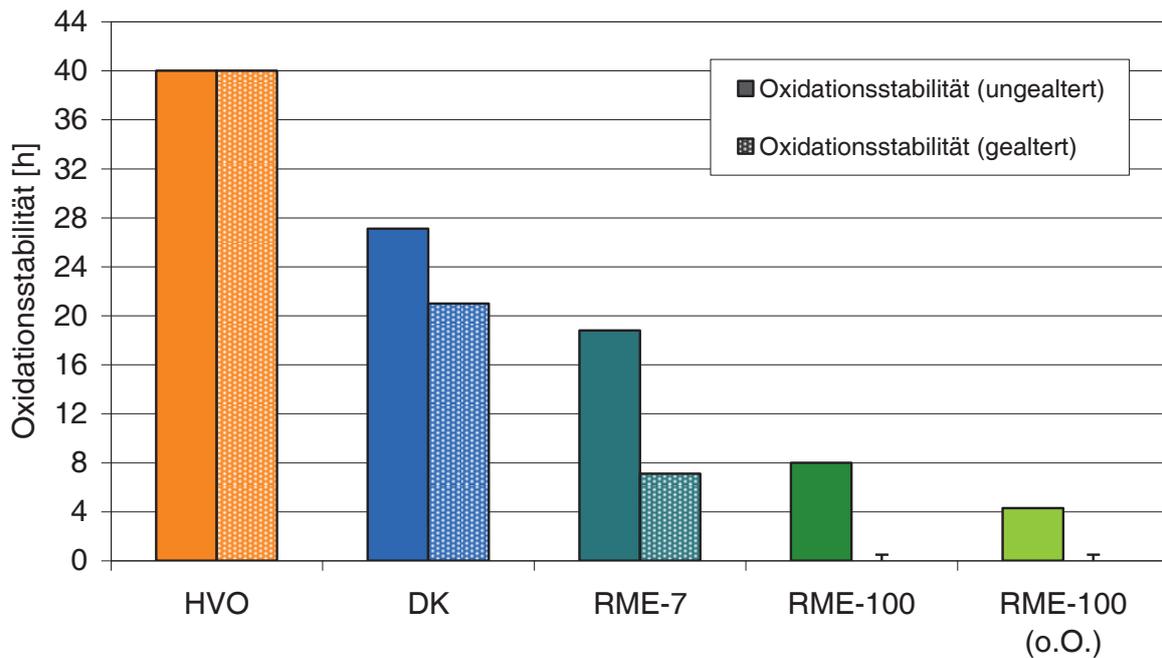


Abbildung 5.3-12: Oxidationsstabilität ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 1)

HVO hat mit Abstand die höchste Oxidationsstabilität mit 40 Stunden und hält diese auch noch konstant nach der Alterung. DK erfüllt mit einer Oxidationszahl von 27 Stunden vor und 21 Stunden nach der Alterung den Grenzwert von 20 Stunden gemäß DIN EN 590, zeigt aber im Gegensatz zu HVO nach der Alterung eine Absenkung des Messwerts. Auch dieses Ergebnis spricht für eine im Vergleich zum HVO erhöhte Reaktivität von DK. Mit dem Einsatz von 7 Vol.-% RME sinkt die Oxidationsstabilität bereits deutlich. Nach der Alterung wird gerade noch der Grenzwert für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 von sechs Stunden eingehalten. Auch hier ist daher festzustellen, dass der Zusatz von 7 Vol.-% RME bezüglich der Alterung noch unproblematisch ist. Der Rapsölmethylester ohne Oxidationsstabilisator hat bereits mit einem Wert von vier Stunden vor der Alterung keinen ausreichenden Wert. Nach der Alterung ist keine Oxidationsstabilität mehr nachweisbar. Selbst mit Einsatz eines Oxidationsstabilisators bei RME-100 kann trotz eines gemäß Norm geeigneten Wertes vor der Alterung eine entsprechende Alterung nicht verhindert werden.

Die kinematische Viskosität der Kraftstoffe HVO, DK und RME-7 liegt vor und nach der Alterung auf einem vergleichbaren Niveau (Abbildung 5.3-13).

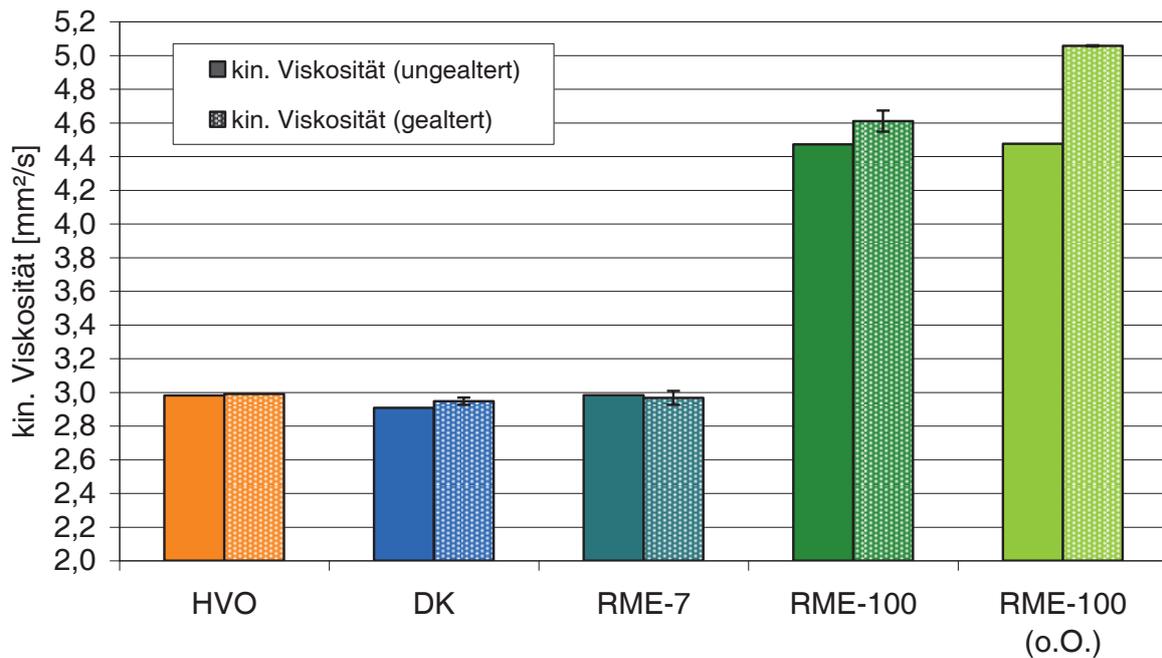


Abbildung 5.3-13: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Reinkraftstoffe und RME-7 vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 1)

Tendenzielle Unterschiede liegen innerhalb der Grenzen des Verfahrens. Erst bei den Varianten mit RME-100 und RME-100 (o.O.) wird ein Anstieg nach der Alterung deutlich. Auch hier zeigt sich der Effekt des Stabilisators, da bei RME-100 nach der Alterung bei Berücksichtigung der Standardabweichung der Wert nur leicht erhöht ist. Ohne den Oxidationsstabilisator wird bereits das Maximum-Limit für die kinematische Viskosität von 5 mm<sup>2</sup>/s für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 überschritten. Auch bezüglich dieses Parameters kann das Verhalten der wenig reaktiven Reinkraftstoffe HVO und DK sowie RME-7 als unkritisch gewertet werden.

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

Einsparen von Zeit und Kosten kann die Bestimmung der Oxidationsstabilität nach der Alterung bereits ausreichend sein. Erst bei einem Wert unter einer Stunde müssten dann die anderen Parameter nach der Alterung bestimmt werden.

### 5.3.2.2 Einfluss der Betriebsmoden bei RME-20 und RME-100

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

Bei Betrachtung der Säurezahlen (Abbildung 5.3-14) wird deutlich, dass allgemein niedrige Standardabweichungen mit der Methode resultieren.

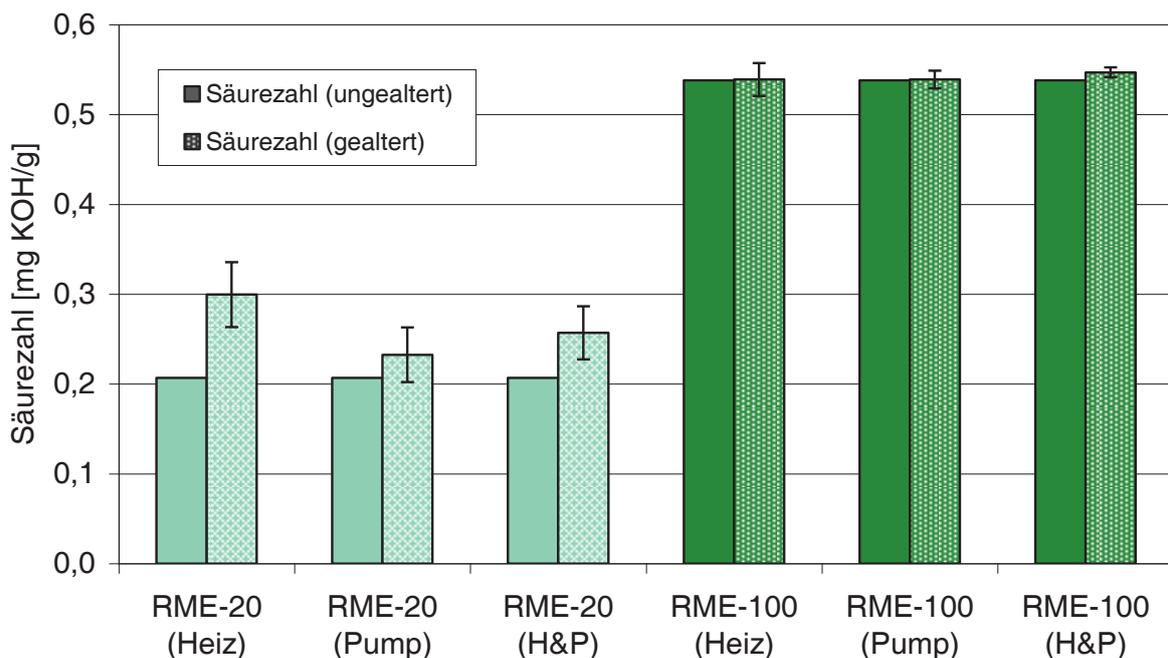


Abbildung 5.3-14: Säurezahl ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 2) - Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

RME-100 zeigt bei allen Modi keine Veränderung der Säurezahl vor und nach der Alterung. Auch bei RME-20 kann bei leicht erhöhten Standardabweichungen kein wesentlicher Effekt nach der Alterung beobachtet werden. Alle Ergebnisse liegen innerhalb der Standardabweichungen. Ein tendenzieller Anstieg bei RME-20 (Heiz) ist aufgrund der Standardabweichung des Absolutwerts und bei Berücksichtigung der Grenzen des Verfahrens zur Säurezahl-Bestimmung nicht auffällig.

Für eine Erklärung dieses Verhaltens muss auch die Oxidationsstabilität betrachtet werden (Abbildung 5.3-15).

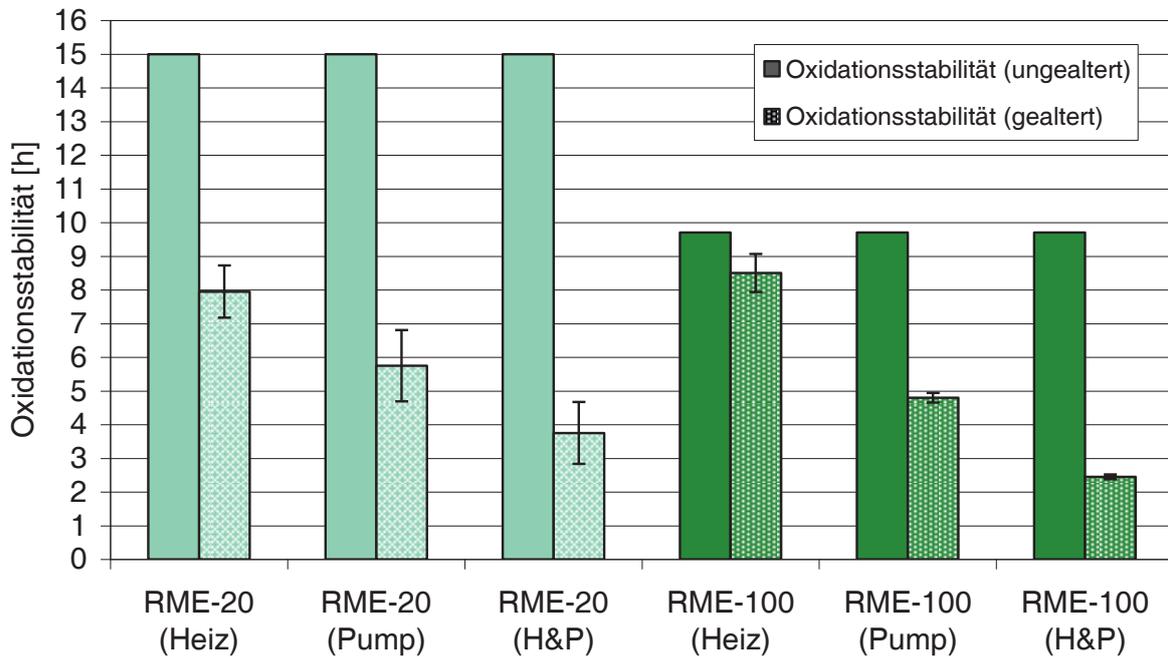


Abbildung 5.3-15: Oxidationsstabilität ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 2) - Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

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

Deutlich zu erkennen, ist die höhere Ausgangsoxidationsstabilität des für die Messreihe eingesetzten Rapsölmethylesters. Für RME-100 liegt die maximale Konzentration des Oxidationsstabilisators vor. Da für RME-20 dieser Kraftstoff als Basis dient, verringert sich auch die Konzentration des Stabilisators. Das würde erklären, warum bei RME-20 und RME-100 vergleichbare Werte nach der Alterung (Heiz) vorliegen. Bei der intensiveren Alterung durch die beiden folgenden Modi ist die Auswirkung bezüglich der Oxidationsstabilität wieder tendenziell im Modus (Pump) und deutlich stärker im Modus (H&P). Die statistische Wahrscheinlichkeit der Autoxidation steigt folglich durch Reduzierung der Konzentration des Oxidationsstabilisators bei zunehmenden Anteilen von reaktiven Kraftstoffkomponenten wie Rapsölmethylester und mit der Erhöhung von Sauerstoffzufuhr und Temperatur. Da für die betrachteten Kraftstoffe

immer noch eine ausreichende Oxidationsstabilität vorhanden ist, ist der Oxidationsstabilisator auch immer noch im Gegensatz zur vorherigen Messreihe wirksam und damit eine Erhöhung der Säurezahl folglich nicht möglich.

Bei Betrachtung der kinematischen Viskosität sollte daher kein wesentlicher Effekt zu beobachten sein. Dies bestätigen auch die Werte in Abbildung 5.3-16.

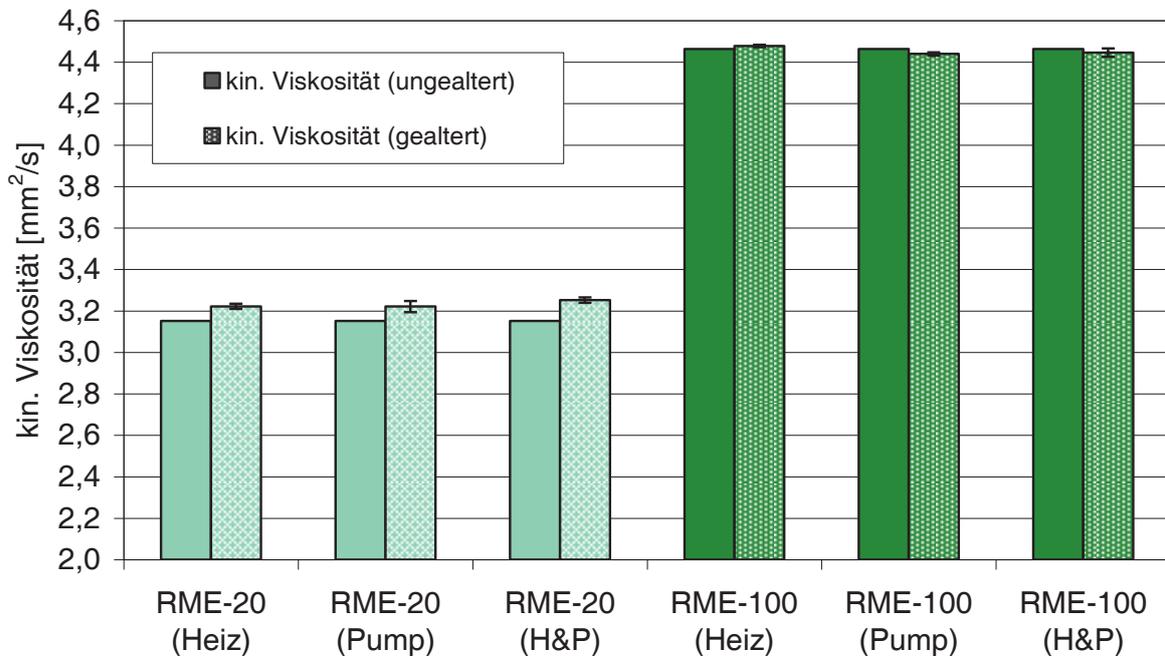


Abbildung 5.3-16: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) ausgewählter Kraftstoffe vor und nach der Alterung durch den Einspritzprüfstand (Variante 2) - Einfluss physikalischer Parameter (Heiz: Nur Temperatureinfluss ohne Pumpkreislauf; Pump: Nur Pumpkreislauf ohne Heizung; H&P: Standard)

Es zeigt sich, dass bei geringen Standardabweichungen keine wesentlichen Änderungen durch die Alterung innerhalb der Grenzen des Verfahrens resultieren. Beobachtete tendenzielle Erhöhungen des jeweiligen Parameters sind insoweit nachvollziehbar, da mit abnehmender Konzentration des Stabilisators auch rein statistisch Konkurrenzreaktionen zur Bildung von Alterungsprodukten wahrscheinlich werden.

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

### 5.3.2.3 Zusammenfassung

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Einsatzfähigkeit des neuentwickelten Verfahrens zur Überprüfung von Alterungseinflüssen auf Kraftstoffe nachgewiesen werden konnte. Mit den drei ausgewählten Parametern Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität wurden aussagekräftige Größen gewählt, die über entscheidende Stadien der Alterung Auskunft geben. Als mögliche Optimierung könnte zusätzlich der filtrierbare Anteil von Komponenten gewogen werden, da bei Unterschreitungen der Oxidationsstabilität neben einem signifikanten Anstieg der kinematischen Viskosität auch Ausfallprodukte auftreten können. Nimmt der Grad der Alterung zu, könnte aufgrund der starken Sedimentbildung die kinematische Viskosität einen konstanten Wert erreichen bzw. sogar sinken. In diesem Stadium wäre dann nur eine Kombination dieser beiden Parameter aussagekräftig. Da dieser Fall innerhalb der Messreihen nicht auftrat, gab es keinen Handlungsbedarf. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch diese Optimierung berücksichtigt werden. Lediglich die hohen Kosten für diese komplexe Analysemethode sprechen trotz eines erhöhten Automatisierungsgrades noch gegen einen Routineeinsatz. Des Weiteren besteht auch nach der Entwicklung der zweiten Variante des Einspritzprüfstands Bedarf zur weiteren Optimierung der Robustheit der Apparatur.

### 5.3.3 Alterung im Batch-Reaktor (UV/Vis-Spektroskopie)

Für die Untersuchung der bei der Autoxidation ablaufenden Prozesse wurden Rapsölmethylester und ausgewählte Kraftstoffblends mit und ohne 1-Decanol mit den in Kapitel 4.3.4 beschriebenen Alterungsapparaturen gealtert. Aufgrund der allgemein sehr guten Lösungsvermittlereffizienz von Fusel- und Fettalkoholen wurde 1-Decanol ausgewählt, da bei den entsprechend hohen Temperaturen ein Austreiben der Komponente vermieden werden sollte. In Voruntersuchungen zeigte sich der Schlangenkühler bezüglich der Rückflusseffizienz als am besten geeignet. Aufgrund der zu geringen Kontaktzeit mit der Kühleroberfläche war der Intensivkühler ungeeignet, was sich im schnellen Austreiben der alkoholischen Komponente, selbst bei Verwendung von 1-Decanol, zeigte.

Im ersten Block wurde der Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit n-Hexadecan als Matrix untersucht. n-Hexadecan wurde als Matrix gewählt, da es unter den Bedingungen der Alterung nicht reagiert und als Lösungsmittel weder unter den gewählten Bedingungen ausgetrieben noch aufgrund fehlender Chromophore im betreffenden Spektralbereich (UV/Vis) der anschließenden Analytik störende Banden aufweist. Dieseldieselkraftstoff ist hingegen aufgrund eines Aromatenanteils von bis zu 25 Vol.-% für eine kinetische Untersuchung mit Fokus auf die Veränderung der Feinstruktur des UV/Vis-Bandenspektrums wenig geeignet.

In einem zweiten Block folgte die Untersuchung von Rapsölmethylester mit und anschließend ohne Stickstoff-Schutzgasatmosphäre, um neben dem allgemeinen Verhalten auch den reinen Temperatureinfluss bei der Alterung zu bestimmen. Zusätzlich wurde auch der Carotinoidabbau

ohne Beteiligung eines Fettsäuremethylesteranteils mit dem Ziel erforscht, inwieweit Fragmente des Abbaus der Carotinoide wirksam sind.

In einem abschließenden Block wurde der Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit Dieselkraftstoff als Matrix untersucht, um auch realitätsnahe Aussagen treffen zu können. Die Alterungsparameter sind im Folgenden beschrieben (Tabelle 5.3-1).

Tabelle 5.3-1: Kraftstoffauswahl für die Alterungsversuche im Batch-Reaktor mit anschließender Kontrolle ausgewählter Proben über UV/Vis-Spektroskopie unter Angabe wesentlicher Kennzahlen der jeweiligen Messreihe; \* Erhöhung der Temperatur nach 60 Stunden

<b>Kraftstoff</b>	<b>Temp. (Heiz.)</b> [°C]	<b>Fluss</b> [L/min]	<b>Fluss<sub>eff</sub> (Start)</b> [mL/min]	<b>Fluss<sub>eff</sub> (Ende)</b> [mL/min]	<b>Temp. (Kühl.)</b> [°C]	<b>Proben</b>	<b>t<sub>heiz</sub></b> [h]	<b>t<sub>ges</sub></b> [Tage]
RME-10-DecOH-6-Hexdec	110	0,45	369	634	18,5	18	48	12
RME-10-Hexdec	95-110*	0,45	369	584	18,5	16	78	24
RME o.A. (N <sub>2</sub> )	95	-	-	-	19,0	9	48	20
RME o.A.	110	0,30	316	441	19,0	10	54	14
Carotinoid-Hexdec	110	0,30	246	265	18,5	4	18	6
RME-10-DK	110	0,30	246	273	18,5	5	24	7
RME-10-DecOH-6-DK	110	0,30	246	273	18,5	5	24	7

Aufgrund des Vorkommens komplexer Bandenspektren bei der Untersuchung mit UV/Vis-Spektroskopie ist eine gezielte Auswertung der Spektren hinsichtlich einer eindeutigen Identifikation von Spezies bzw. chromophorer Gruppen nicht möglich. Für eine Interpretation der Spektren können jedoch gerade in Hinblick auf die Suche nach konjugierten Doppelbindungssystemen, wie sie beim Aufbau von Oligomeren bei der Autoxidation erwartet werden, diverse Inkrementsysteme für die Berechnung zu erwartender Banden herangezogen werden. Im Folgenden sind entsprechende charakteristische Wellenlängen für eine Extinktion für konjugierte olefinische Doppelbindungen mit und ohne zusätzlicher Aldehyd- und Ketogruppe angegeben (Tabelle 5.3-2).

Dabei kann es bedingt durch das Lösungsmittel zu Abweichungen kommen. Auch wenn mit der UV/Vis-Spektroskopie nur schwer Aussagen über die temporäre Zusammensetzung getroffen werden können, so ist die Methode doch ideal geeignet, um den Aufbau bzw. Abbau konjugierter Doppelbindungssysteme nachvollziehen zu können.

Tabelle 5.3-2: Inkrementsystem zur Bestimmung charakteristischer Wellenlängen im UV/Vis-Spektrum für konjugierte Doppelbindungssysteme einschließlich der Carbonylgruppe als Chromophor

DB (konjugiert)	Wellenlänge - Olefin konj. DB-System [nm]	Wellenlänge - Aldehyd konj. DB-System [nm]	Wellenlänge - Keton konj. DB-System [nm]
(1)	(185)	-	(187)
2	227	219	227
3	257	255	263
4	287	285	293
5	317	315	323
6	347	345	353
7	377	375	383
8	407	405	413
9	437	435	443

### 5.3.3.1 Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit n-Hexadecan

Die erste Messreihe zeigt die Veränderungen im UV/Vis-Spektrum, die sich bei einer künstlichen Alterung eines Kraftstoffs mit 10 Vol.-% Rapsölmethylester und 6 Vol.-% 1-Decanol mit n-Hexadecan als Matrix ergeben. Aufgeführt sind die Spektren der Proben, die im Abstand von zwei Stunden bezogen auf die Autoxidation mit aktivem Heizen gewonnen wurden (Abbildung 5.3-17).

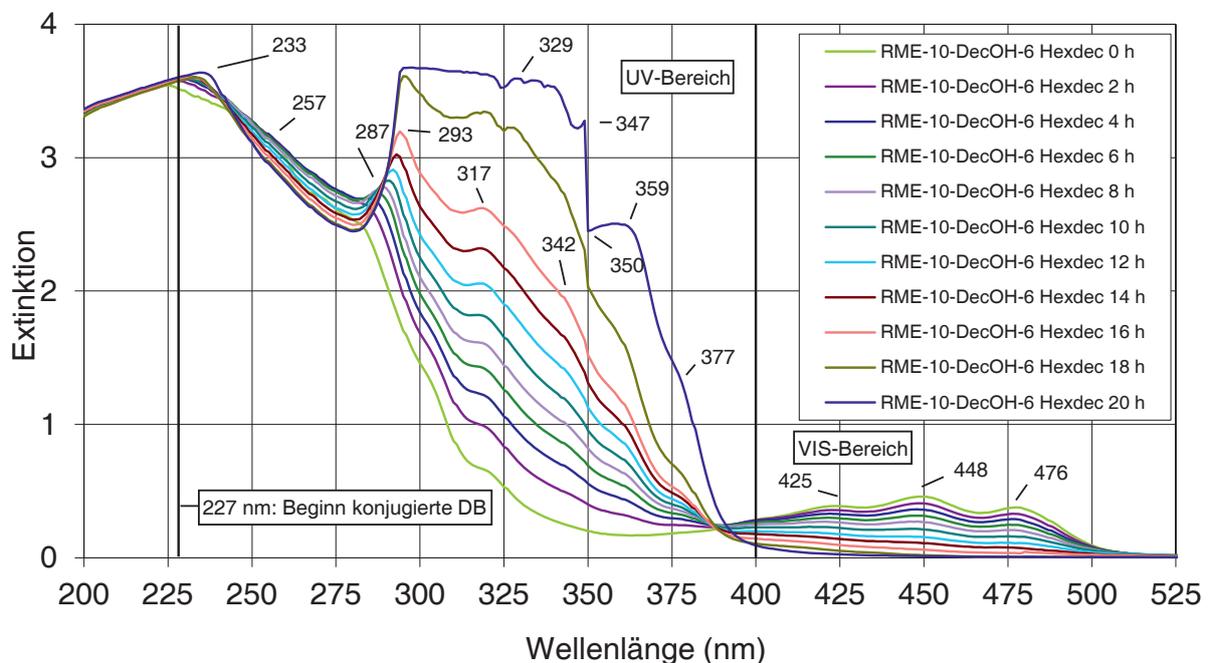


Abbildung 5.3-17: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME-10 mit 6 Vol.-% 1-Decanol in n-Hexadecan mit Spektroskopie (0 h – 20 h)

Die ungealterte Probe (0 h) zeigt klar definierte Banden im Vis-Spektralbereich von 425, 448 und 476 nm. Diese Bereiche sind charakteristisch für die Anwesenheit von Carotinoiden und

verantwortlich für die Farbigkeit von Rapsölmethylester, da lediglich im gelb-orangen Spektralbereich nicht absorbiert wird. Als typischer Bestandteil von Rapsölmethylester agieren sie, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, auch als Antioxidantien und sind daher Indiz, nicht jedoch Garant, für einen ungealterten Kraftstoff mit ausreichender Oxidationsstabilität, da sie auch separat zugegeben werden können und damit das Ergebnis verfälschen würden. Kann dies ausgeschlossen werden, so kann die Bestimmung dieser typischen Banden für einen einfachen Schnell-Test zur Bestimmung der Oxidationsstabilität herangezogen werden. Um tatsächlich eine Alterung des Rapsölmethylesters ausschließen zu können, muss zusätzlich der UV-Spektralbereich untersucht werden. Bei der Probe (0 h) zeigt sich ein Maximum im Spektrum im Bereich von 225 nm mit schnell abnehmender Extinktion zu größeren Wellenlängen, ohne dabei wesentliche weitere relative Maxima aufzuweisen. Lediglich bei einer Wellenlänge von 280 nm und 320 nm deuten sich Schultern im Spektralverlauf an. Dass das Maximum nicht oberhalb von 225 nm liegt, zeigt, dass die isolierten Doppelbindungen, wie sie beim Linolsäuremethylester (18:2) und Linolensäuremethylester (18:3) vorkommen, noch nicht in die konjugierte Stellung überführt wurden.

Bereits nach zwei Stunden unter den Bedingungen der Autoxidation (Probe 2 h) wird der Bereich für die Bildung konjugierter Doppelbindungen überschritten und bei fortgeschrittener Alterung bis Probe 20 h weiter intensiviert. Die Umwandlung von isolierten zu konjugierten Doppelbindungen ist einer der ersten Schritte der Autoxidation und basiert auf dem Vorhandensein von temporären Alkyldradikalen.

Bei Betrachtung der Proben bis zu einer Alterung von 16 Stunden zeigt sich in Hinblick auf ein Intervall von zwei Stunden eine deutliche und stetige Ausbildung diverser charakteristischer Banden bzw. Schulterbanden. Es lässt sich mit Sicherheit sagen, dass die UV-Aktivität durch die Alterung zunimmt. Erklärt werden kann dies nur über die Ausbildung eines konjugierten Doppelbindungssystems. Bezieht man die Daten aus dem Inkrementsystem für eine genauere Interpretation ein, so finden sich im Spektrum Banden, die den kompletten Bereich von zwei bis sieben konjugierten Doppelbindungen abdecken. Dabei kommt es mit fortgeschrittener Alterung nicht nur zu einer Intensitätssteigerung (Hyperchromie), sondern auch zu einer bathochromen Verschiebung der gebildeten Banden. Dies könnte auf die Bildung weiterer chromophorer Gruppen, wie zum Beispiel der Carbonylgruppe, hindeuten. Auch Alkyloxy- oder Hydroxygruppen müssen in die Überlegung einbezogen werden.

Die Carotinoide werden im gleichen Zeitraum verstärkt abgebaut und sind nach 20 Stunden bereits nicht mehr nachzuweisen, was auch in einer Farblosigkeit resultiert. Dies scheint auch der Grund zu sein, weshalb sich der nahezu lineare Anstieg der Extinktion der charakteristischen neu gebildeten Banden ab diesem Zeitpunkt verstärkt. Die Co-Oxidation der Carotinoide hatte die Alterung der Fettsäuremethylester noch gehemmt. Durch Wegfall dieser Substanz resultiert daher ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Nach 20 Stunden (Probe 20 h) ist eine Differenzierung in der Feinstruktur von 295 bis 340 nm nicht mehr möglich, da die Extinktion

den Grenzwert des Gerätes überschreitet. Der auftretende starke Sprung im Spektrum bei 350 nm ist ein Resultat des Umschaltvorgangs auf die Deuteriumlampe. Dennoch zeigt sich weiterhin eine deutliche Verstärkung der Banden bis 377 nm.

Auch wenn innerhalb von 20 Stunden die Carotinoide abgebaut und stark UV-aktive Substanzen, die auf konjugierten Doppelbindungen basieren, aufgebaut wurden, konnten bis zu diesem Zeitpunkt keine Ausfallprodukte beobachtet werden.

Nach 20 Stunden (Probe 20 h) scheint der Ansatz ein Maximum im Bereich der UV/Vis-Aktivität erreicht zu haben. Bis zur Stunde 42 (Probe 42) zeigt das Spektrum wieder einen steten Rückgang der UV/Vis-Aktivität, wobei sich das Spektrum scheinbar entsprechend einer Art Sättigung einem Endwert annähert (Abbildung 5.3-18).

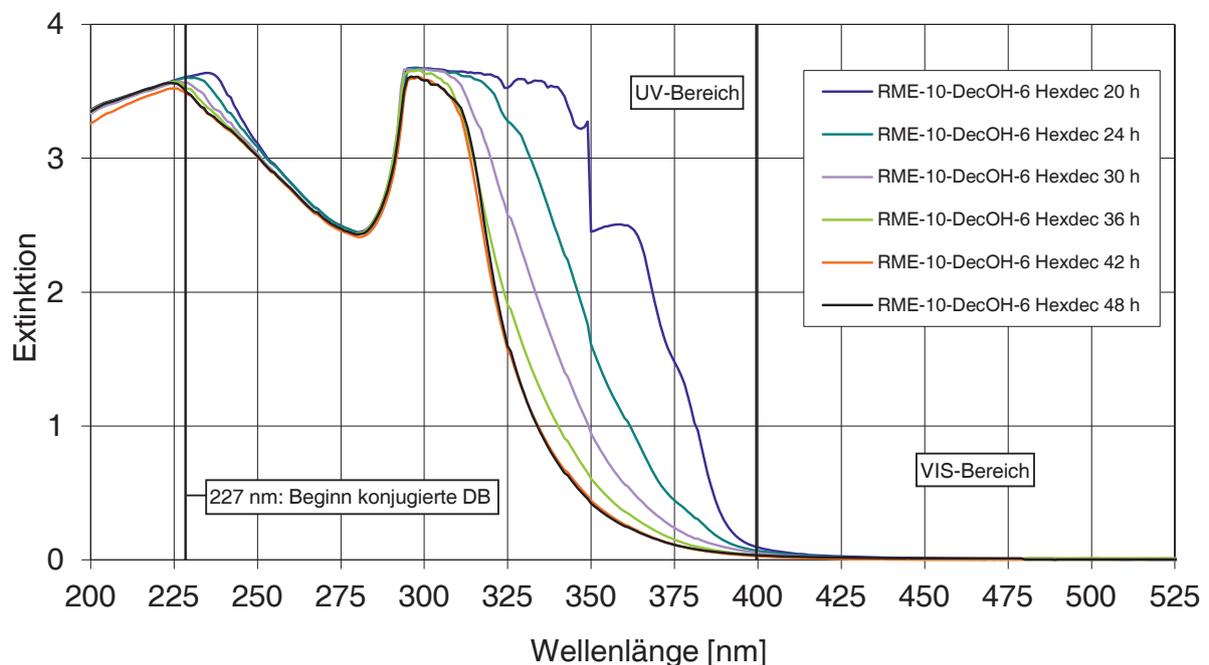


Abbildung 5.3-18: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME-10 mit 6 Vol.-% 1-Decanol in n-Hexadecan mit Spektroskopie (20 h – 48 h)

Weitere sechs Stunden in der Alterung bewirken dann keine wesentlichen Veränderungen mehr. Die Alterung wurde an dem Punkt (Probe 48 h) abgebrochen. Auch wenn ab einer Alterungsdauer von 24 Stunden nach dem Abkühlen eine leichte Trübung beobachtet wurde, so war diese am folgenden Tag nicht mehr nachweisbar. Bis zu dem Zeitpunkt des Abbruchs konnten keine Ausfallprodukte beobachtet werden. Die beobachtete Trübung kann auch auf einen erhöhten Wassergehalt zurückgehen. In dem Fall hätte aber nach einer ausreichenden Ruhephase eine Phasentrennung beobachtet werden müssen. Auch dies bestätigte sich durch die Beobachtungen nicht. Wahrscheinlich sind durch den Temperaturabfall bedingt temporär ausfallende Oligomere entstanden, wobei jedoch die weiterführende Polymerisation nicht begünstigt wurde. Auch durch einen herbeigeführten Polaritätswechsel resultierte abschließend kein Ausfall von Präzipitaten. Zusammen mit dem Rückgang der UV/Vis-Aktivität ergibt sich ein deutlicher

Einfluss der alkoholischen Komponente, der über den bisher bekannten Lösungsvermittlereffekt auf Oligomere hinausgeht.

Dass der Alkohol über eine bevorzugte Co-Oxidation als Antioxidans wirkt, kann auch ausgeschlossen werden, da der Alkohol am Ende der Alterung noch vorlag. Dieses Ergebnis wurde olfaktorisch durch den charakteristischen Geruch des 1-Decanols abgesichert. Als Gegenprobe diente die Alterung ohne Rückflusskühlung, bei der das 1-Decanol schnell ausgetrieben wurde und der Geruch nicht mehr erkennbar war. Zusätzlich wurde der Verbleib der alkoholischen Komponente auch durch GC-MS-Analytik überprüft. Dennoch ist eine Co-Oxidation der alkoholischen Komponente bekannt (Eskiner, 2013). Hierbei wurde allerdings der kurzkettige Fuselalkohol Isoamylalkohol als Reinkomponente gealtert. Dabei resultierten monomere und dimere Oxidationsprodukte von Carbonylen bis zur Carbonsäure in geringer Ausbeute. Auch wenn sich diese Ergebnisse nur schwer auf einen entsprechenden Multikomponentenblend übertragen lassen, so kann zumindest eine direkte Oxidation des Alkohols über den Spurenbereich hinaus als unwahrscheinlich angesehen werden. Auch aufgrund der größeren Kettenlänge des 1-Decanols reduziert sich noch einmal die Anfälligkeit für diesen Reaktionsweg deutlich. Ob bzw. in wie weit die Alkohole in den Radikalkettenmechanismus der Fettsäuremethylester eingreifen, ist weiterhin ungeklärt und Gegenstand der Forschung. Entsprechende Spezies konnten bei der durchgeführten GC-MS-Analytik nicht gefunden werden. Da der Alkohol im Wesentlichen bei der Alterung unverändert bleibt, kann auch dieser Reaktionsweg als unwahrscheinlich angesehen werden.

Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen Lösungsmittlereffekt. Es wird vermutet, dass eine durch den Alkohol veränderte Solvathülle generiert wird, die zuerst die reaktiven Moleküle vor dem Sauerstoff besser abschirmt. Das würde auch erklären, warum auch der Carotinoid-Abbau verlangsamt ist. Im zweiten Schritt könnten aber auch gerade die gebildeten Radikale oder deren Produkte durch eine entsprechende Solvathülle so lange geschützt werden, dass die Polymerbildung kinetisch gehemmt ist und der Abbau dieser Substanzen begünstigt ist. Das würde auch erklären, warum wie im Spektrum beobachtet, zwar im ersten Schritt vermutlich maximal Dimere entstehen, aber dann dieser Prozess nicht weiter begünstigt ist und ein Abbau konjugierter Doppelbindungssysteme im Vordergrund steht.

Eine Besonderheit der bisherigen Alterung war der Austausch der Hauptkomponente Dieselmotorkraftstoff durch reaktionsträges n-Hexadecan. Um den Einfluss des Lösungsvermittlers auszuschließen, wurde auch eine Alterung mit 10 Vol.-% Rapsölmethylester in n-Hexadecan durchgeführt. Im Unterschied zur Alterung mit 1-Decanol wurde bis zur Stunde 60 (Probe 60 h) lediglich bei einer Temperatur von 95 °C gearbeitet (Abbildung 5.3-19).

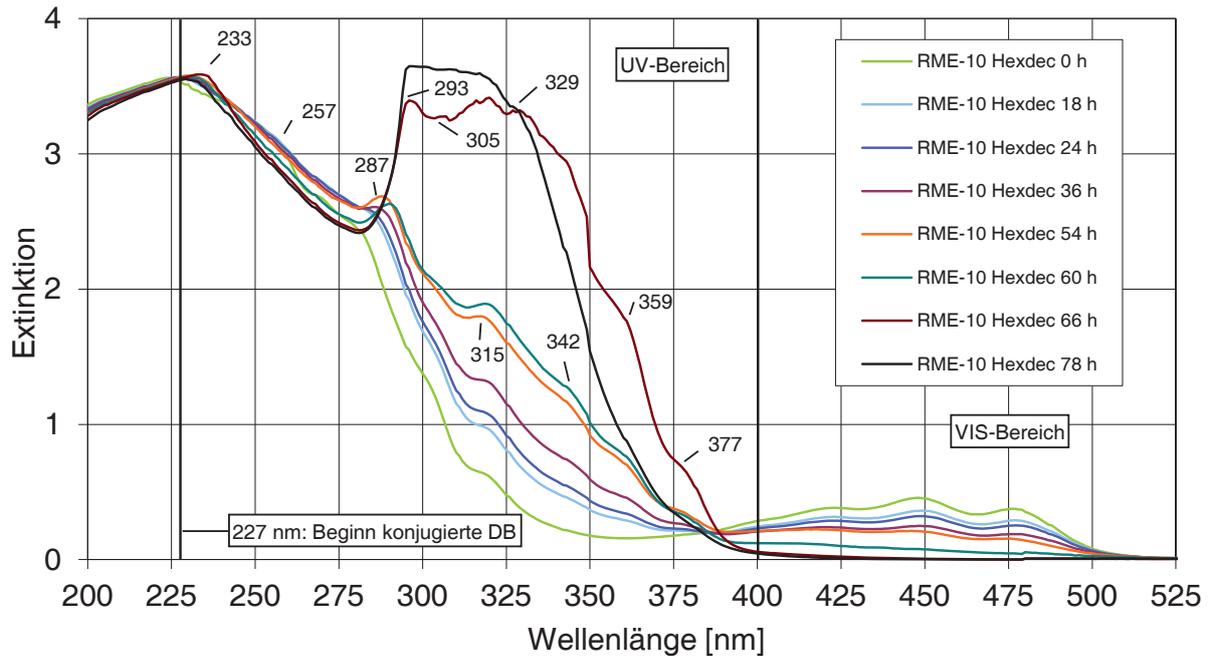


Abbildung 5.3-19: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME-10 in n-Hexadecan mit Spektroskopie (0 h – 78 h)

Innerhalb dieser Zeitspanne ist eine vergleichbare Veränderung mit den entsprechenden charakteristischen Banden zu erkennen, jedoch mit deutlich geringer Ausprägung. Erst mit Erhöhung der Temperatur auf 110 °C lässt sich eine merkliche Zunahme der UV-Aktivität erkennen. Auch bei dieser Alterung wird der Vis-Bereich nicht erreicht und es kommt zu einer leichten Reduzierung der UV-Aktivität ab Stunde 78 (Probe 78 h). Im Gegensatz zur Alterung mit 1-Decanol kann dieser Rückgang allerdings mit dem Ausfallen von gelblichen Präzipitaten in Verbindung gebracht werden. Mit dem Auftreten von Ausfallprodukten wurde die Alterung abgebrochen. Auch hier waren ab Stunde 24 erste Trübungen vorausgegangen, jedoch zeigt die Bildung von Präzipitaten einen deutlichen Unterschied. Selbst wenn durch eine geringere Temperatur für den ersten Bereich die beiden Alterungen auf der Zeitskala nur bedingt zu vergleichen sind, so zeigt das Ausbleiben von Alterungsprodukten mit Alkoholbeteiligung bei gleichzeitigem nachgewiesenen Rückgang der UV-Aktivität die Wirksamkeit dieser Komponente. n-Hexadecan als eine mögliche aktive Komponente in diesem Prozess kann folglich ausgeschlossen werden. Ein Vorteil für Kraftstoffe ohne Aromatenanteil wird daher nicht gesehen.

### 5.3.3.2 RME-100 (Schutzgasatmosphäre) und Carotinoidabbau

Um den thermischen Einfluss unabhängig vom Luftstrom untersuchen zu können, wurde Rapsölmethylester ohne BHT bei 95 °C unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre erhitzt (Abbildung 5.3-20).

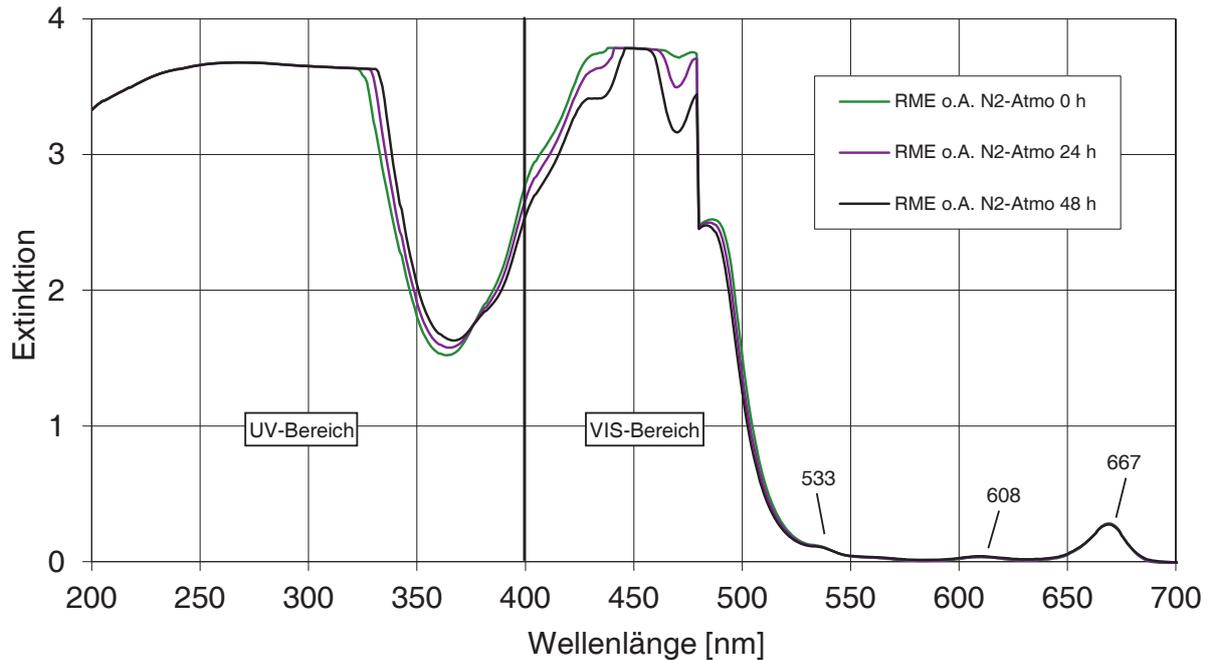


Abbildung 5.3-20: Kinetik der künstlichen Alterung von RME ohne Additive unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) mit Spektroskopie (0 h – 48 h)

Der Ausschluss von BHT war wichtig für die Versuchsdurchführung, da BHT eine mögliche Alterung über die Autoxidation verzögert hätte und der Abbau der Substanz spektroskopisch nicht verfolgt werden kann. Auch nach 48 Stunden zeigt sich kein wesentlicher Abbau der Carotinoide. Lediglich ein leichter Rückgang der charakteristischen Bereiche im Vis-Spektrum kann erkannt werden. Die folgenden Banden bis 700 nm bleiben unverändert. Dies kann einerseits auf einen möglichen Luftkontakt bei der Probenahme zurückgeführt werden. Da aber hierbei permanent mit Stickstoff gespült wurde, ist eine mögliche beginnende thermische Instabilität der Carotinoide bei dem gewählten Temperaturbereich auch wahrscheinlich. Eine Untersuchung unter den realistischen Bedingungen im Kraftstoffsystem, inwieweit die Carotinoide lediglich durch Temperatureinfluss abgebaut werden, dürfte experimentell nur schwer realisierbar sein. Die Untersuchungen zeigen aber eindeutig, dass im Wesentlichen die Prozesse der Autoxidation für die Alterung verantwortlich sind. Da die Carotinoide nicht bzw. lediglich unwesentlich abgebaut wurden, erklärt sich auch ein nahezu unveränderter UV-Bereich des Spektrums. Lediglich eine minimale bathochrome Verschiebung kann im Verlauf der Alterung im Bereich von 325 nm beobachtet werden. Aufgrund der Konzentration bei reinem Rapsölmethylester ist eine Feinstrukturierung wie bei den RME-10-Alterungen nicht zu erkennen, da der maximale Extinktionsbereich bereits erreicht wurde. Da dies auch schon für die ungealterte Probe beobachtet wird, handelt es sich um einen Lösungsmittelleffekt. Eine Verdünnungsreihe wurde aufgrund der eindeutigen Ergebnisse nicht zusätzlich durchgeführt.

Um den Effekt der Autoxidation zu verdeutlichen, wurde die unter Schutzgasatmosphäre vorgealterte aber nachweislich valide Probe im Luftstrom bei 110 °C weiter gealtert (Abbildung 5.3-21).

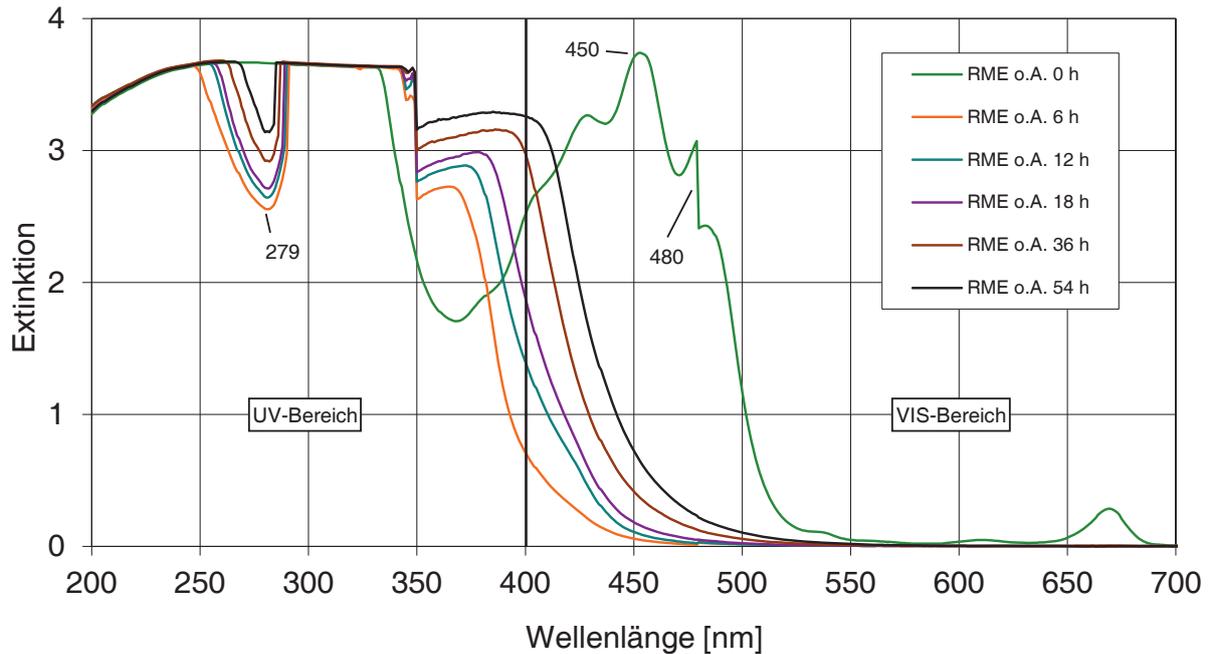


Abbildung 5.3-21: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME ohne Additive mit Spektroskopie (0 h – 54 h)

Während die Probe zu Beginn (Probe 0 h) noch deutlich das Vorhandensein von Carotinoiden durch die charakteristischen Banden im Vis-Bereich des Spektrums zeigt, so sind bereits nach sechs Stunden (Probe 6 h) die Carotinoide vollkommen aufgebraucht. Damit geht auch ein schneller Aufbau von konjugierten Doppelbindungssystemen einher, was der Anstieg der UV-Aktivität im Bereich von 350 nm verdeutlicht. Bis zum Abbruch der Reaktion nach 54 Stunden wird dieser Trend fortgesetzt, so dass selbst der Vis-Bereich einbezogen wird, was sich auch in einer Intensivierung der Farbe und durch eine olfaktorische Veränderung im Gesamteindruck bestätigt. Im Gegensatz zu dem RME-10-Ansatz kommt es aber dennoch nicht zu einer Beobachtung von Ausfallprodukten. Hier kann aber nicht wie beim Alkohol eine positive Wirkung auf die Reaktionsmechanismen erkannt werden. Aufgrund der Polarität des Rapsölmethylesters sind die Oligomere besser löslich. Durch Verdünnung mit einem unpolaren Lösemittel zeigt sich dann aber sehr schnell das Auftreten eines Bodensatzes. Der schnelle Abbau der Carotinoide geht dabei auch auf die hohe Konzentration von Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester zurück. Es liegen deutlich mehr reaktive Stellen für die Autoxidation vor, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit allgemein erhöht ist.

Besonders interessant ist das Verhalten bei 279 nm. Während die ungealterte Probe eine durchgängige Linie im maximalen Messbereich zeigt, so ist bereits nach sechs Stunden ein charakteristisches relatives Minimum entstanden, das abhängig vom Fortschreiten der Alterung wieder reduziert wird. Während das Vorhandensein von typischen Carotinoidbanden hinsichtlich einer gemäß DIN EN 590 ausreichenden Oxidationsstabilität gewertet werden kann, so lässt sich dieser charakteristische Bereich bezüglich einer fortgeschrittenen Alterung quantitativ aus-

werten. Einerseits kann so eine nachträgliche Zugabe von Carotinoid zu einem gealterten Kraftstoff ausgeschlossen werden, andererseits kann aber auch die Alterung nach Abbau der Carotinoide noch ideal erfasst werden. Hierzu kann der Abstand des Bandenminimums zur Grundlinie des ungealterten Rapsölmethylesters ausgewertet werden.

Der Effekt der Alterung im Vergleich zum ungealterten Rapsölmethylester soll auch noch einmal durch eine Verdünnung der Proben bei 5 Vol.-% Probe in Ethanol verdeutlicht werden (Abbildung 5.3-22).

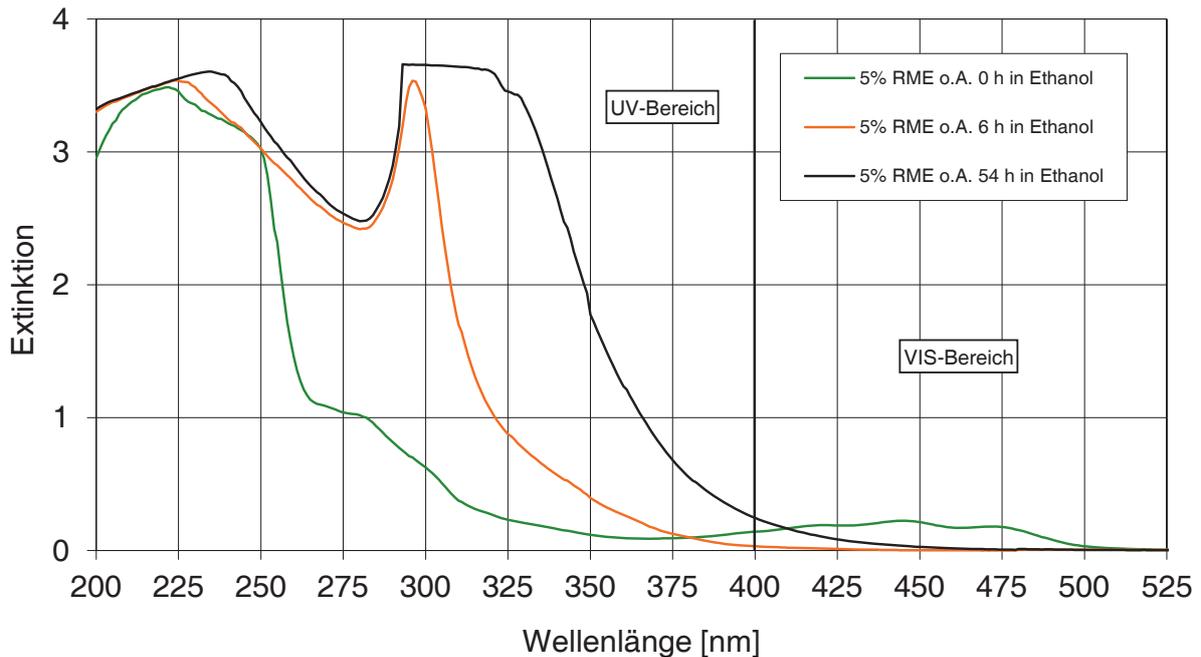


Abbildung 5.3-22: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME ohne Additive verdünnt in Ethanol mit Spektroskopie (0 h – 54 h)

Ethanol wurde verwendet, da es keine störende durch das Lösungsmittel bedingte UV-Aktivität zeigt und aufgrund der Polarität bei der Verdünnung keine Präzipitate auftreten. Der Vergleich verdeutlicht noch einmal die wesentlichen Unterschiede der ungealterten Probe im Vergleich zur gealterten Probe nach sechs Stunden. Die Aktivität im UV-Spektrum ist bei der gealterten Probe mit einem relativen Maximum bei 295 nm deutlich ausgeprägt. Nach 54 Stunden intensiviert sich die bathochrome Verschiebung dieses charakteristischen Bereichs.

Um einen möglichen Einfluss von Abbauprodukten der Carotinoide auf den Aufbau von konjugierten Doppelbindungssystemen zu erforschen bzw. eine eigenständige Störung dieser Spezies auf die UV/Vis-Spektroskopie auszuschließen, wurde eine Lösung von 400 ppm (per volume) in n-Hexadecan hergestellt und unter den Bedingungen der Autoxidation bei 110 °C gealtert (Abbildung 5.3-23).

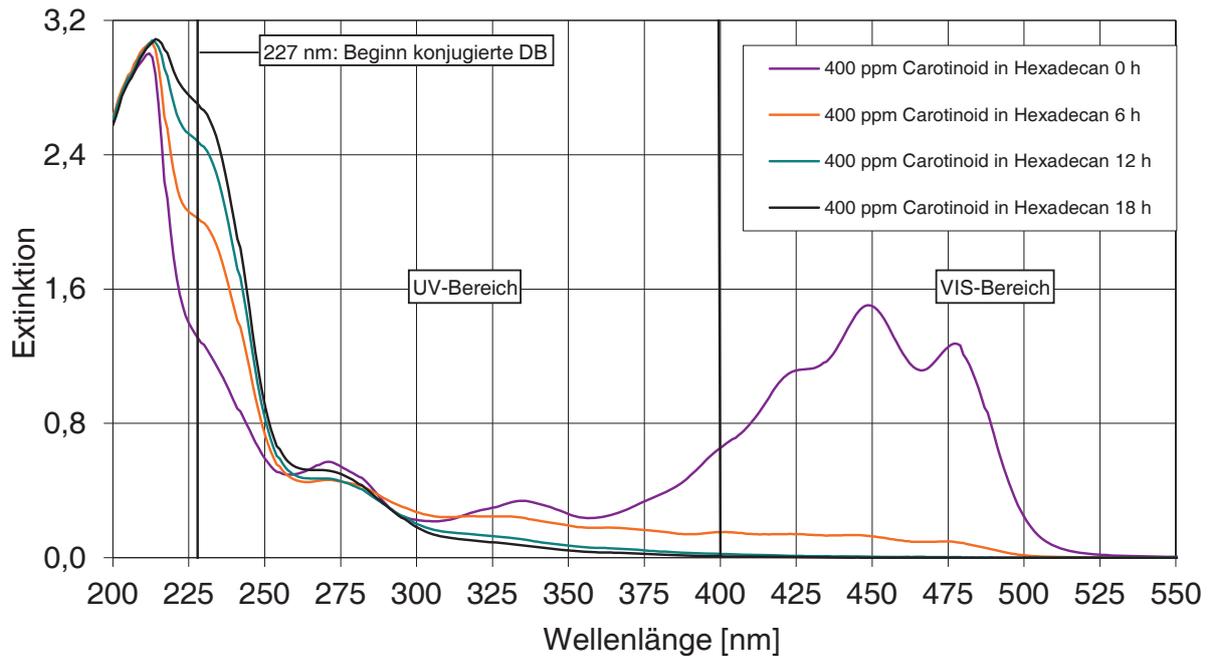


Abbildung 5.3-23: Kinetik des Carotinoidabbaus bei künstlicher Alterung im Luftstrom mit Spektroskopie (0 h – 18 h)

Es zeigt sich, dass bereits nach sechs Stunden charakteristische Banden der Carotinoide nur noch ansatzweise erkannt werden können, was den schnellen Abbau, wie er bei der Alterung von reinem Rapsölmethylester gefunden wird, bestätigt. Interessant ist aber, dass im charakteristischen Bereich für konjugierte Doppelbindungen von 227 nm im Verlauf der Alterung eine Intensitätssteigerung der betreffenden Bande beobachtet werden kann. Es kann also vermutet werden, dass zumindest zum Teil die Abbauprodukte der Carotinoide für den beobachteten Übergang im UV/Vis-Spektrum der RME-10-Alterungen mitverantwortlich gemacht werden können. Dabei können sie auch als Reaktionspartner im Radikalkettenmechanismus der Autoxidation wirken. Unter Berücksichtigung der niedrigen Konzentration der Carotinoide für diese Blends kann dieser Einfluss aber als gering erachtet werden.

### 5.3.3.3 Einfluss von 1-Decanol auf einen RME-10-Blend mit DK

Um realitätsnahe Kraftstoffblends zu untersuchen, wurde in einer abschließenden Messreihe n-Hexadecan durch Dieselkraftstoff ersetzt und ein RME-10-Blend mit und ohne 1-Decanol parallel unter gleichen Bedingungen bei 100 °C gealtert. RME-10 ohne 1-Decanol zeigt ein durch den Dieselkraftstoff stark störendes Lösungsmittelspektrum (DK) (Abbildung 5.3-24).

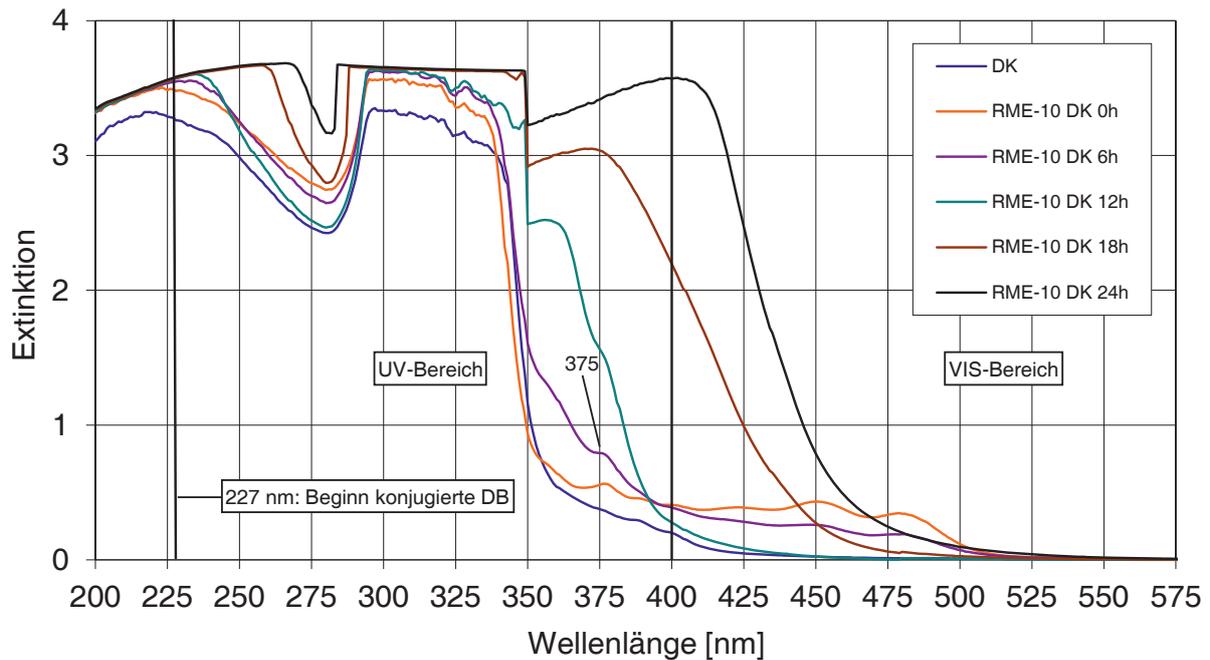


Abbildung 5.3-24: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME-10 in Dieselkraftstoff mit Spektroskopie (0 h – 24 h)

Die Beobachtung einer Feinstruktur im Bandenspektrum kann daher im Gegensatz zu den Messreihen mit n-Hexadecan weitestgehend nicht erkannt werden. Es ergeben sich aber deutliche Parallelen. So kann auch nach sechs Stunden ein Übergang zu konjugierten Doppelbindungen im Spektrum beobachtet werden (Probe 6 h). Nach 12 Stunden mit Verbrauch der Carotinoide nimmt die Intensität im UV-Spektrum im Bereich von 350 nm deutlich zu. Nach 18 Stunden ist bereits eine erhöhte Extinktion im Vis-Bereich zu beobachten, die bis zum Abbruch nach 24 Stunden noch weiter intensiviert wird. Mit dem Übergang in das Vis-Spektrum kommt es auch zum Ausfallen von Präzipitaten. Es kann folglich der Übergang zum Vis-Bereich für diesen Ansatz als Grenzwert für die Bildung von Ausfallprodukten gesehen werden. Lediglich bei 375 nm lässt sich eine charakteristische Bande erkennen. Da diese nach 18 Stunden Alterung nicht mehr unterschieden werden kann, kann auch dies als mögliches Charakteristikum für das Auftreten von Präzipitaten gewertet werden. Auch wenn aufgrund unterschiedlicher Parameter die Alterung mit n-Hexadecan nur bedingt mit diesem Ansatz verglichen werden kann, so wird doch der Intensitätsunterschied im Vis-Spektrum deutlich. Möglicherweise bedingt die höhere Polarität des Dieselkraftstoffs im Gegensatz zu n-Hexadecan ein längeres Wachstum der Oligomere, so dass größere konjugierte Doppelbindungssysteme entstehen, die sich weit in den Vis-Bereich erstrecken. Gemäß dem Inkrementsystem könnten dann Trimere unter Einbeziehung von olefinischen Doppelbindungen oder Dimere unter Einbeziehung von Carbonylgruppen mit sieben konjugierten Doppelbindungen in RME-10-Blends noch gelöst vorliegen. Ein Fortschreiten der Polymerisation würde dann das Ausfallen dieser Spezies zur Folge haben. Eine weitere Erklärung für die verstärkte Extinktion im UV/Vis-Bereich könnte auch in

der Einbeziehung der alkylierten Aromaten des Dieselkraftstoffs in den Radikalkettenmechanismus der Autoxidation liegen. Durch die Einbindung von aromatischen Zentren als zusätzliche Chromophore würde sich eine Erweiterung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems gut erklären lassen; bisher wurden jedoch keine Aromaten bei der Analyse der Alterungsspezies in eigenen Untersuchungen nachgewiesen, so dass dieser Reaktionsweg als wenig einflussreich angesehen wird, aber auch für weitere Untersuchungen nicht außer Acht gelassen werden darf.

Bei der parallelen Alterung mit 6 Vol.-% 1-Decanol ergibt sich ein vollkommen anderes Bild (Abbildung 5.3-25).

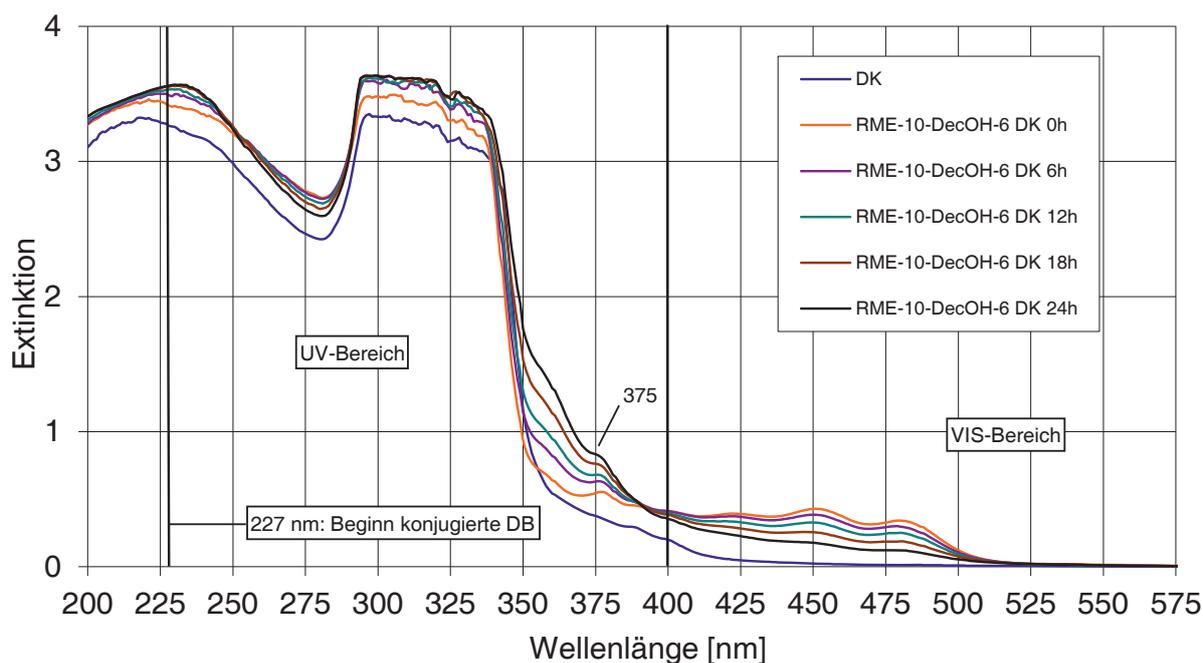


Abbildung 5.3-25: Kinetik der künstlichen Alterung im Luftstrom von RME-10 mit 6 Vol.-% 1-Decanol in Dieselkraftstoff mit Spektroskopie (20 h – 48 h)

Auch wenn es zu einer leichten Erhöhung im charakteristischen UV-Bereich von 295 bis 335 nm im Spektrums kommt und auch die Carotinoide abgebaut, aber nicht verbraucht werden, kann ein deutlicher Anstieg im UV-Bereich ab 350 nm nicht erkannt werden. Eine Ausweitung bis in den Vis-Bereich ist folglich nicht zu beobachten. Die charakteristische Bande bei 375 nm, deren Verstärkung und bathochrome Verschiebung bei der Alterung als Indiz für die Entstehung von Ausfallprodukten gesehen wird, ist auch noch bei geringer Extinktion gut zu erkennen. Auch hier resultierte durch einen abschließenden Polaritätswechsel keine Präzipitatbildung. Da sowohl die entsprechende Bande noch zu unterscheiden ist als auch eine intensive Extinktionssteigerung ab 350 nm ausbleibt, kann eine stark hemmende Wirkung des 1-Decanols auf die Polymerisation erneut erkannt werden. Durch die parallele Alterung der beiden Ansätze mit den gleichen Alterungsparametern können physikalische Einflüsse als Erklärung ausgeschlossen werden.

#### 5.3.3.4 Zusammenfassung

Eine verbesserte Lösungsvermittlereffizienz von Oligomeren mit Zugabe von 1-Alkoholen zu Blends mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester wurde bereits zuvor in Kapitel 5.3.1 bewiesen. Doch während hierbei nach Aufbrauchen der Antioxidantien lediglich der Ausfall von Präzipitaten durch eine Polaritätssteigerung zeitlich verzögert wird, deuten die Ergebnisse der durchgeführten Messreihen daraufhin, dass der positive Einfluss von Alkoholen darüber noch weit hinausgeht. Dabei scheint 1-Decanol bei entsprechender Zugabe, die Mechanismen, die zur Polymerbildung führen, kinetisch zu hemmen. Verantwortlich könnte ein Lösungsmittelfekt sein, durch den eine schützende Solvathülle generiert wird. Alterungen eines RME-10-Blends mit 1-Decanol bei Verwendung von n-Hexadecan und Dieselkraftstoff zeigten eine deutliche Verlangsamung bzw. sogar eine Rückbildung von konjugierten Doppelbindungssystemen, die ab einem kritischen Wert zu Präzipitaten führen würden.

Es liegt in der Beimischung von Alkoholen zum Dieselkraftstoff mit Rapsölmethylester ein großes Potential, sollte sich dieses Verhalten in zukünftigen Studien bestätigen und sich auch die mit dem Alkohol einhergehende Erhöhung des Sauerstoffanteils positiv auf die Emissionen auswirken.

#### 5.3.4 Lagerstabilität (Lichtbox-UV)

Im Gegensatz zu dem radikalischen Reaktionsweg existiert auch insbesondere unter UV-Einfluss eine nicht radikalische Variante im Bereich der autoxidativen Alterung von Kraftstoffen. Ein Großteil der Oxidationsstabilisatoren wäre dann wirkungslos. Es war daher Ziel, den Einfluss photolytischer Reaktionen mit Realitätsbezug auf die Alterung zu untersuchen. Als Methode diente die Bestimmung der Lagerstabilität mit der Lichtbox gemäß DIN 51471. Dieses Verfahren wird eingesetzt bei Heizöl und ist weder Gegenstand der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 noch der FAME-Kraftstoffnorm DIN EN 14214.

##### 5.3.4.1 Ausgewählte FAME-Kraftstoffe und binäre Blends mit DK

Aus den gewonnenen Erkenntnissen der Alterung über die Autoxidation (siehe Kapitel 5.3.1) ergibt sich eine Annäherung an eine Glockenkurve bezüglich der Bildung von Präzipitaten bei ansteigenden Anteilen von gealtertem Rapsölmethylester. Ein deutlicher Anstieg ergibt sich ab 10 Vol.-% aufgrund zunehmender Alterungsbestandteile. Ein Maximum wird für Dieselkraftstoff im Bereich von 20 Vol.-% erreicht, da hier die Kombination aus einer hohen Konzentration von Alterungsbestandteilen und einer immer noch deutlich unpolaren Matrix vorliegt. Mit höheren Anteilen steigt die Polarität und es resultiert ein Absinken der Präzipitatbildung. Reiner gealterter Rapsölmethylester zeigt zum Beispiel keine durch Ausfallprodukte bedingte Trübung. Für einen Vergleich dieses Verlaufs bezüglich des Einflusses von UV-Strahlung wurde eine entsprechende Messreihe mit Dieselkraftstoffblends mit zunehmenden Rapsölmethylesteranteil durchgeführt (Abbildung 5.3-26).

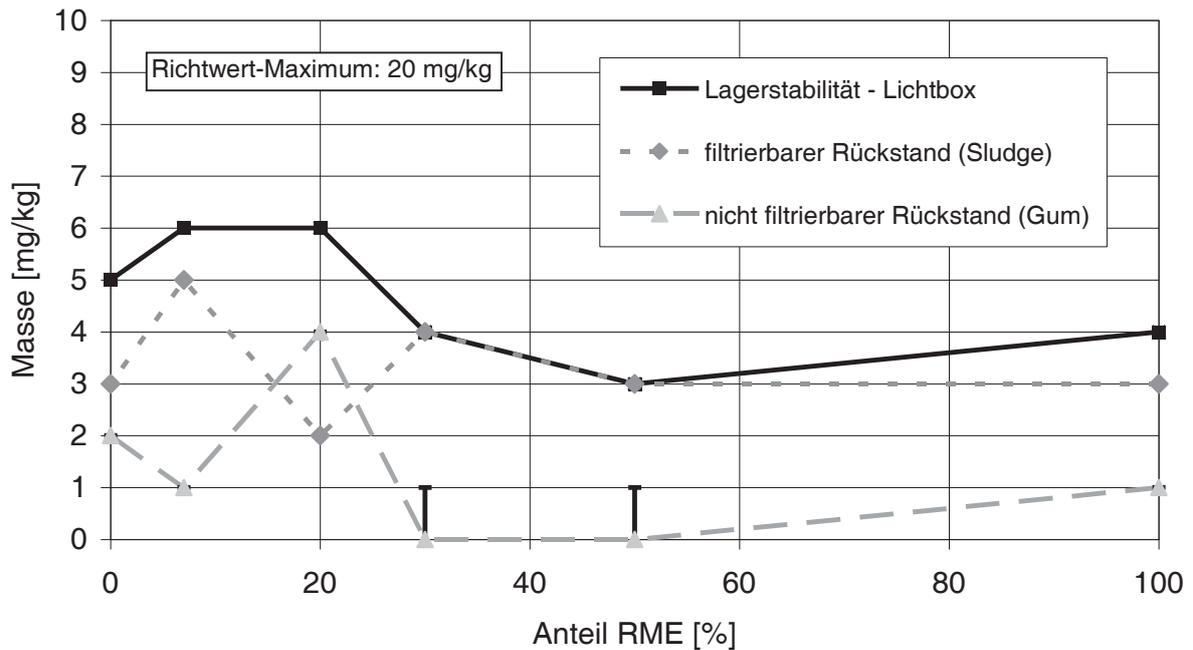


Abbildung 5.3-26: Lagerstabilität-Lichtbox bei binären Gemischen aus DK und RME unter zusätzlicher Angabe des filtrierbaren und nicht filtrierbaren Rückstands (Sludge & Gum)

Es ist zu erkennen, dass alle Werte in einem Bereich unter 6 mg/kg und damit deutlich unterhalb des ersten Richtwertes von 20 mg/kg liegen, der für eine unkritische Präzipitatbildung steht. Sowohl der filtrierbare Rückstand (Sludge) als auch der nicht filtrierbare Rückstand (Gum) liegen jeweils zu großen Teilen im Bereich der Nachweisgrenze des Verfahrens. Eine mögliche tendenzielle Ähnlichkeit zum beschriebenen Verlauf bei der Autoxidation kann aufgrund der niedrigen Werte innerhalb der Grenzen des Verfahrens daher nicht gesehen werden. Da gerade der radikalische Reaktionsweg über die künstliche Alterung unter Heizwirkung und mit aktiver Luftzufuhr diesbezüglich einen starken Einfluss auf die Präzipitatbildung zeigte, kann davon ausgegangen werden, dass ein deutlich geringerer und damit unkritischer Einfluss von UV-Strahlung unter den gewählten Bedingungen auf die Alterung existiert.

Um diese Aussage abzusichern, wurden unterschiedliche FAME-Reinkraftstoffe (KME, RME, SME, LME, RME ohne Oxidationsstabilisator) mit DK als Vergleichskraftstoff untersucht (Abbildung 5.3-27).

Auch hier resultieren allgemein Werte deutlich unterhalb des Richtwertes. Da jedoch gerade bei reinen FAME-Kraftstoffen Alterungsprodukte gelöst sind und nicht sofort ausfallen, wäre dieses Verfahren hinsichtlich eines Nachweises von Alterungseinflüssen auch problematisch für eine große Konzentration an Fettsäuremethylestern im Blend. Daher wurde die Messreihe durch aussagekräftige Beimischungsanteile von 7 Vol.-% und 20 Vol.-% für die anderen FAME-Kraftstoffe erweitert.

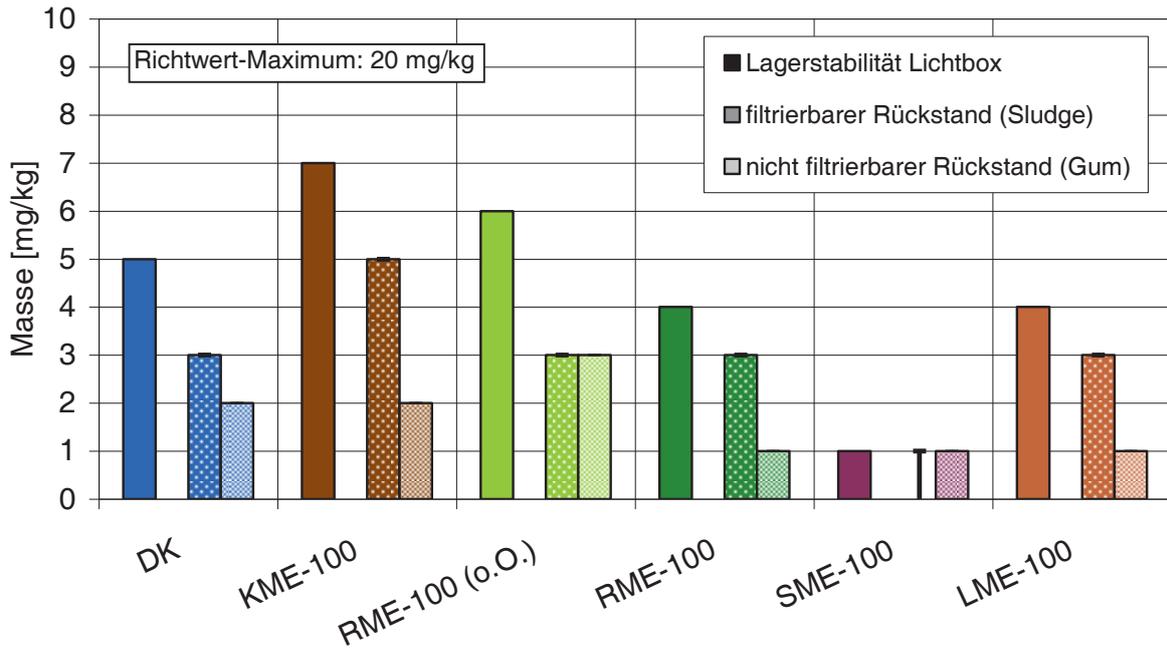


Abbildung 5.3-27: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen im Vergleich zu DK unter zusätzlicher Angabe des filtrierbaren und nicht filtrierbaren Rückstands (Sludge & Gum)

Für den Summenparameter „Lagerstabilität-Lichtbox“ ergeben sich erneut generell Werte unterhalb des Grenzwerts (Abbildung 5.3-28).

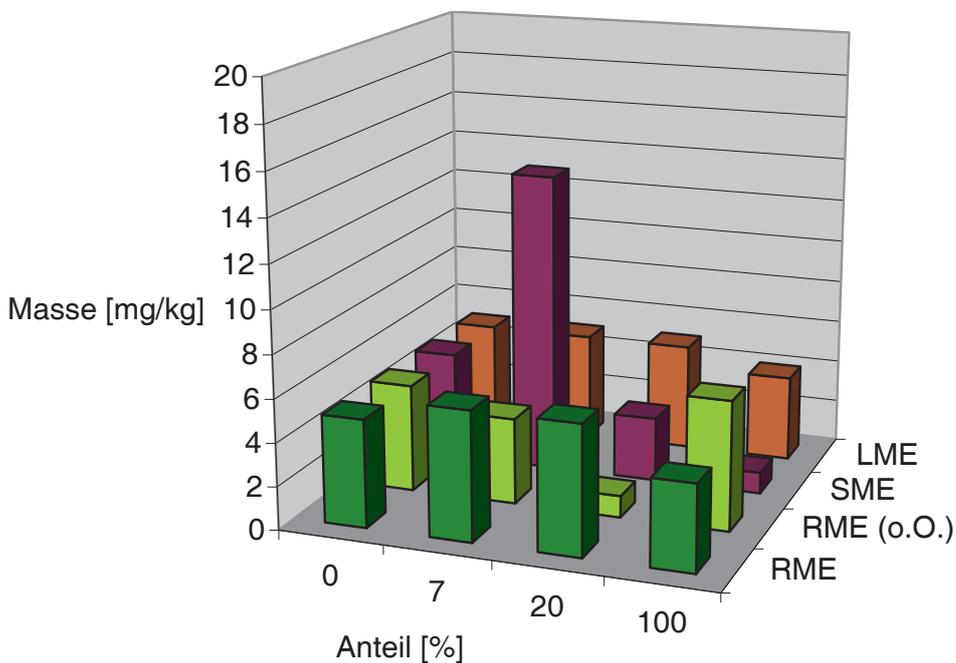


Abbildung 5.3-28: Lagerstabilität-Lichtbox bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

Selbst der eine relativ hohe Wert für SME-7 liegt noch deutlich im Toleranzbereich und ist damit auch nicht auffällig. Dass auch die Messreihe ohne den Oxidationsstabilisator BHT keine negativen Auswirkungen zeigt, verwundert nicht, da bei dem nicht radikalischen Mechanismus

dieser Oxidationsstabilisatorotyp unwirksam ist. Es wird daher deutlich, dass zumindest bei der gewählten Methode ein alternativer photolytisch induzierter Alterungsprozess nicht vorliegt.

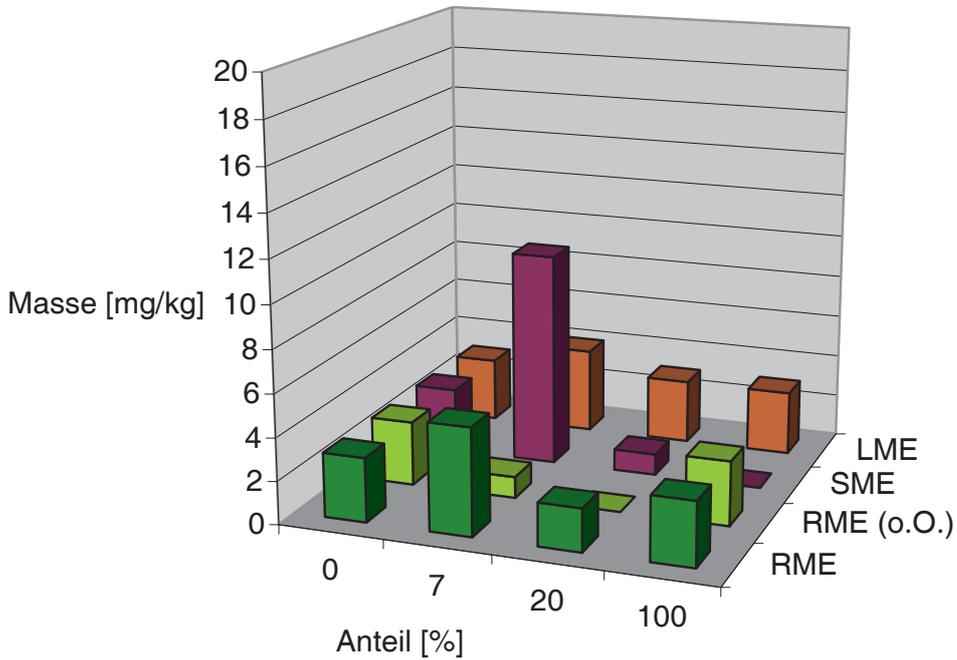


Abbildung 5.3-29: Lagerstabilität-Lichtbox: Filtrierbarer Rückstand (Sludge) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

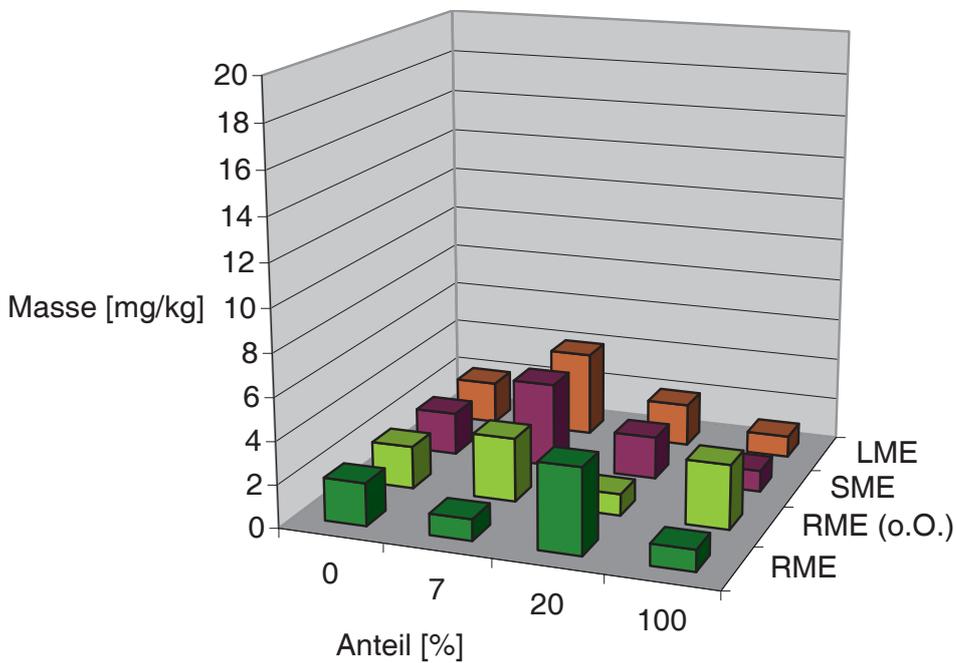


Abbildung 5.3-30: Lagerstabilität-Lichtbox: Nicht filtrierbarer Rückstand (Gum) bei ausgewählten FAME-Kraftstoffen und entsprechenden Blends mit DK

Aus Gründen der Vollständigkeit sind die Ergebnisse für den filtrierbaren Rückstand (Sludge) (Abbildung 5.3-29) und den nicht filtrierbaren Rückstand (Gum) (Abbildung 5.3-30) angegeben. Unterschiede sind trotz des leicht erhöhten Werts für SME-7 (Sludge) innerhalb der Messreihen aber aufgrund der geringen Absolutwerte nicht zu erkennen.

#### **5.3.4.2 Zusammenfassung**

Allgemein wird durch die Messreihen deutlich, dass die betrachteten Reinkraftstoffe und Blends nicht bzw. nicht nachweisbar anfällig für die Einflüsse von UV-Strahlung gemäß DIN 51471 sind. Weil das Verfahren auf der Wägung von Präzipitaten beruht, liegt hier auch eine erhöhte Fehleranfälligkeit, da entsprechende Alterungsprodukte abhängig von der Polarität der Kraftstoffmatrix auch in Lösung vorliegen und das Verbrennungsverhalten negativ beeinflussen können.

Es zeigt sich daher, dass die Lagerstabilität eher über Verfahren definiert werden sollte, die die Alterung durch thermische Autoxidation berücksichtigen. Eine Lagerung der hier betrachteten Substanzen kann folglich bei vergleichbarem Lichteinfluss erfolgen, idealerweise aber unter Schutzgas und bei Temperaturen knapp oberhalb des Gefrierpunkts der Kraftstoffe. Eine allgemeine nicht vorhandene relevante Anfälligkeit von Kraftstoffen gegenüber UV-Strahlung kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Abhängig von der Wellenlänge und der Strahlungsintensität können durchaus Einflüsse beobachtet werden (Munack et al., 2009). Es stellt sich dann jedoch die Frage, ob mit einer derartigen Methode noch ein für das Kraftstoffdesign notwendiger Realitätsbezug gegeben ist. Insbesondere für neuartige Kraftstoffkomponenten, die anfällig für photolytische Reaktionen sind, sollte die Lagerstabilität gegenüber UV-Strahlung immer überprüft werden.

#### **5.3.5 Zusammenfassung**

Für die Untersuchung der Präzipitatbildung von Blends mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester und für die Bestimmung der Lösungsvermittlereffizienz von Präzipitaten durch Beimischung polarer alkoholischer Komponenten zeigten sich der Trübungstest, die gravimetrische Methode mit Bestimmung des Bodensatzes und die spektroskopische zeitliche Analyse der Extinktion bei 850 nm situationsabhängig als gut geeignet. Des Weiteren erwies sich die Berechnung von COSMO-Oberflächen mit den zugehörigen Sigma-Profilen als ein geeignetes Mittel, um sowohl die Löslichkeit als auch die Lösungsvermittlereffizienz von Kraftstoffkomponenten im Vorfeld abschätzen zu können.

Bei der Untersuchung der Bodensatzbildung von Dieselmethylesterblends mit steigenden Anteilen an künstlich gealtertem Rapsölmethylester konnte weitestgehend das Präzipitatbildungsmaximum bei einem Anteil von 20 Vol.-% bestätigt werden. Allerdings ergab sich bei einer vergleichenden Messreihe mit dem stark unpolaren HVO eine deutliche Polaritätsabhängigkeit des

Präzipitatbildungsmaximums vom Basiskraftstoff mit einer Verschiebung zu einem Wert von 30 Vol.-% mit einer allgemein stärkeren Bodensatzbildung.

Die verwendeten Fettalkohole zeigten allgemein eine sehr gute Lösungsvermittlereffizienz bei einem Dieselkraftstoffblend mit 10 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester. Selbst langkettige Fettalkohole mit Doppelbindungsanteil wie Oleylalkohol waren gleichwertig, auch wenn sie, da sie selbst anfällig für die Alterung durch Autoxidation sind, lediglich als ein guter FAME-Ersatzkraftstoff und nur bedingt als Lösungsvermittler verwendet werden können. Die Fuselalkohole wurden aus Gründen einer noch zu klärenden Dampfdruckproblematik unter Realbedingungen bzw. aufgrund eines nicht normgerechten Flammpunkts trotz einer bewiesenen guten Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte nicht weiter berücksichtigt. Tributylcitrat zeigte bezogen auf die volumetrische Zugabe in Vergleich zu den Alkoholen nur mittelmäßige Werte und kann daher lediglich ergänzend zu den Alkoholen als Lösungsvermittler verwendet werden.

Mit einer zweiten Variante der künstlichen Alterung von Rapsölmethylester unter Rückflusskühlung bei einem höheren effektiven Luftstrom konnte jedoch bewiesen werden, dass sich auch intensiv künstlich gealterte Rapsölmethylester stark in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden können. Während die Fettalkohole bei der ersten Variante mit Anteilen von 5 Vol.-% selbst bei Dieselkraftstoffblends mit 20 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester eine vollkommene Löslichkeit von Präzipitaten zeigten, so wurde hier bereits eine deutliche Abstufung in der Effizienz von 1-Hexanol und Oleylalkohol gegenüber den immer noch sehr guten Ergebnissen von 1-Octanol und 1-Decanol deutlich.

Die Ergebnisse zeigten, dass aufgrund der Unterschiedlichkeiten gealterter FAME-Kraftstoffe eine allgemein gültige Aussage zur Lösungsvermittlereffizienz aktuell nur begrenzt möglich ist und dass daher die genaue Erforschung der Parametrierung der Alterung für die Entwicklung einer Standardalterungsapparatur nötig ist. Unter der berechtigten Annahme, dass der FAME-Anteil in Zukunft unter 10 Vol.-% liegen wird und einer geringeren Alterung unter Realbedingungen, wird die Lösungsvermittlereffizienz bei einem Gesamtanteil einer Mischung geeigneter Fettalkohole mit einem Anteil von 3 bis 5 Vol.-% als ausreichend angesehen. Unter Einbeziehung des regenerativen Dichtemodifikators Tributylcitrat wird daher abschließend ein Anteil von 2 Vol.-% TBC und insgesamt 3 Vol.-% der besonders gut geeigneten Fettalkohole, 1-Heptanol bis 1-Decanol, in einem zukünftigen Multikomponentenblend mit Biodieselanteil für eine ausreichende Lösungsvermittlereffizienz von Präzipitaten vorgeschlagen.

Die Einsatzfähigkeit des neuentwickelten Einspritzprüfstands zur Überprüfung von Alterungseinflüssen auf Kraftstoffe konnte abschließend nachgewiesen werden. Mit den drei ausgewählten Parametern Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität wurden aussagekräftige Größen gewählt, die über entscheidende Stadien der Alterung Auskunft geben. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch ergänzend die gravimetrische Bestimmung einer

möglichen Bodensatzbildung berücksichtigt werden. Ferner besteht auch weiterhin Optimierungsbedarf hinsichtlich der Robustheit der Apparatur.

In Vergleich dazu zeigte sich, dass betrachtete FAME-Reinkraftstoffe und entsprechende Dieselkraftstoffblends wenig anfällig für die Alterung in der Lichtbox mit UV-Strahlung gemäß DIN 51471 sind. Eine für Kraftstoffe allgemein gültige Aussage bezüglich des Einflusses von UV-Strahlung kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Abhängig von der Wellenlänge und der Strahlungsintensität sowie von Kraftstoffkomponenten, die empfindlich gegenüber photolytischen Reaktionen sind, kann eine mögliche Problematik dennoch auftreten, so dass entsprechende Untersuchungen dieses Parameters zur Kontrolle in diesem Fall erfolgen sollten.

Während bisherige Untersuchungen lediglich ergaben, dass mit der Zugabe ausgewählter Alkohole nach Aufbrauchen der Antioxidantien der Ausfall von Präzipitaten zeitlich verzögert wird, deuten die Ergebnisse der Alterung im Batch-Reaktor daraufhin, dass der positive Einfluss von Alkoholen darüber noch weit hinausgeht. Dabei zeigten die kinetischen Studien mit UV/Vis-Spektroskopie, dass 1-Decanol die Mechanismen, die zur Polymerbildung führen, kinetisch hemmt. Alterungen eines RME-10-Blends mit 1-Decanol bei Verwendung von n-Hexadecan und Dieselkraftstoff ergaben eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung bzw. sogar eine Rückbildung von konjugierten Doppelbindungssystemen, die ab einem kritischen Wert zu Präzipitaten führen würden. Es wird angenommen, dass eine schützende Solvathülle unter Beteiligung der Alkohole für diesen Effekt verantwortlich ist. Sollte sich dieses Verhalten auch in zukünftigen Studien bestätigen und die mit dem Alkohol einhergehende Erhöhung des Sauerstoffanteils sich positiv auf die Emissionen auswirken, liegt in der Beimischung dieser Alkohole zum Dieselkraftstoff mit Rapsölmethylester ein großes Potenzial.

#### **5.4 Emissionsanalytik am Einzylindermotor (limitierte)**

Ausgehend von Daten aus der Literatur und den gewonnenen Ergebnissen der Bereiche Kraftstoffanalytik (siehe Kapitel 8.3) und Kraftstoffalterung wurde eine physikalisch-chemische Betrachtung von potenziell geeigneten Kraftstoffkomponenten vorgenommen. Daraus ergab sich eine Reihe von Kraftstoffkomponenten, die für die Entwicklung eines Multikomponentenblends mit einem hohen regenerativen Anteil von Interesse ist und bezüglich einer abschließenden Beurteilung für die Untersuchung des Emissionsverhaltens am Einzylindermotorprüfstand (siehe Kapitel 4.4.2) einbezogen wurde.

## **DK**

Für einen Kraftstoff mit hohem Realisierungspotenzial ist vorerst die Berücksichtigung eines fossilen Dieselkraftstoffanteils notwendig. Einerseits wurden bei dieser Überlegung die aktuell begrenzten regenerativen Produktionskapazitäten einbezogen, andererseits ergibt sich aber auch mit einem erhöhten Anteil an Dieselkraftstoff eine bessere Grundlage für die Erfüllung der Kriterien der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590. Es wurde daher ein Referenzdieselmotorkraftstoff gemäß Norm REF-06-03 für die folgenden Untersuchungen am Einzylindermotorprüfstand verwendet.

## **FAME**

FAME-Kraftstoffe werden vorerst in Europa aufgrund der politischen Lage einen Anteil von 7 Vol.-% nicht überschreiten, dennoch stellen sie damit weiterhin eine regenerative Hauptkomponente in Dieselkraftstoff. Aus den für die Untersuchungen zur Verfügung stehenden FAME-Kraftstoffen wurden Kokosnussölmethylester (KME) und Leinölmethylester (LME) als die Kraftstoffe mit dem geringsten und höchsten Wert für die Iodzahl bzw. für den Anteil besonders reaktiver bis-allylischer Wasserstoffatompositionen ausgewählt. Rapsölmethylester (RME) wurde aufgrund des heimischen Rapsanbaus und wegen seiner mittleren Stellung bezüglich der Reaktivität gegenüber der auf Autoxidation basierenden Alterung verwendet. Auf Altspeisefette basierende FAME-Kraftstoffe (UCOME) standen zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht zur Verfügung und wurden daher auch nicht berücksichtigt. Auf zusätzliche Messreihen innerhalb dieses Abschnitts zu FAME-Kraftstoffen und binären Blends aus Dieselkraftstoff und FAME-Kraftstoffen wurde aufgrund einer bereits bestehenden gesicherten Datenlage (Munack et al., 2011a; Schaak, 2012) kein weiterer Schwerpunkt gelegt.

## **HVO**

HVO kann als die neueste Generation im Bereich der Verarbeitung von Pflanzenölen zu Kraftstoffen gesehen werden. Weitere Entwicklungen, die auf Algenöl und Hefe als Ressource basieren (Beer et al., 2009), aber noch nicht für die Untersuchungen zur Verfügung standen, wurden nicht berücksichtigt.

Bei HVO handelt es sich um einen Mix aus gesättigten Alkanen mit Verzeigungsanteil zur Gewährleistung einer ausreichenden Kältestabilität. Da der Kraftstoff frei von Aromaten ist, wird eine allgemein hohe Cetanzahl erreicht mit einem sehr guten Emissionsverhalten als Reinkraftstoff und in Kraftstoffblends (Kuronen et al., 2007). Aufgrund der für die Fragestellung überzeugenden chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde HVO als Kraftstoff für die Untersuchungen ausgewählt.

## **GtL**

Um einen auf dem Fischer-Tropsch-Prozess basierenden und damit einen vom Pflanzenöl unabhängigen XtL-Kraftstoff in die Überlegungen einzubeziehen, wurde stellvertretend für einen regenerativen BtL-Kraftstoff ein GtL-Kraftstoff ausgewählt. HVO und GtL sind sich sowohl in chemischer wie auch in physikalischer Hinsicht ähnlich, was auch bei Betrachtung der Siedelinien deutlich wird (vgl. Kapitel 4.2.5). Der ausgewählte GtL-Kraftstoff ist hydriert, beinhaltet keine Additive, hat wie HVO keinen Aromatenanteil und weist ähnliche Schwerpunkte der einzelnen Komponentengruppen im Bereich der Alkane und entsprechender Verzweigungsprodukte auf. Ein Vergleich des Emissionsverhaltens der beiden Kraftstoffe für eine bevorzugte Auswahl war daher von besonderem Interesse.

## **Alkane**

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

## **1-Alkohole**

Bei spezieller Prozessausrichtung können XtL-Kraftstoffe synthetisiert werden, die bereits einen Anteil an bestimmten 1-Alkoholen im Bereich von 5 Vol.-% beinhalten. Ein auf diese Weise erzeugter BtL-Kraftstoff wäre einerseits eine vielversprechende regenerative Alternative zu HVO und würde andererseits bereits durch die Polaritätserhöhung ein verbessertes Lösungsverhalten für polare Alterungsprodukte aufweisen, was gerade bei dieser stark unpolaren Kraftstoffgruppe von großer Bedeutung ist. Des Weiteren kann durch neue Entwicklungen von alternativen Prozessen in Zukunft ein weiterer regenerativer Produktionsweg möglich werden (Vallon et al., 2013; Julis und Leitner, 2012). Die hochwirksamen Lösungsvermittler mit Potenzial zur Reduzierung bzw. Verhinderung der Oligomerbildung bei Kraftstoffblends mit FAME-Anteil wären folglich potenziell in den notwendigen Mengen für eine ausreichende Lösungsvermittlereffizienz unter Realbedingungen regenerativ herstellbar und können auch alternativ zu akzeptablen Preisen als synthetisches Produkt eingekauft werden.

Exemplarisch für die gesamte Gruppe der geeigneten einwertigen Fettalkohole wurden 1-Octanol, 1-Decanol und Oleylalkohol als Kraftstoffkomponente für die Untersuchungen ausgewählt.

## TBC

Trotz der vielen Argumente, die aus physikalischer Sicht gegen den Einsatz von TBC nach geltender Dieselmotornorm sprechen (vgl. Kapitel 4.2.7), wurde die Substanz für weitere Untersuchungen ausgewählt. Einerseits sollte für das Tributylcitrat mit einer Grundlagenforschung zur Einsatzfähigkeit als Kraftstoff für Dieselmotoren eine Wissensbasis geschaffen werden, andererseits ist TBC bereits bei geringen Anteilen unter 5 Vol.-% eine interessante regenerative Kraftstoffkomponente zur Erhöhung der Dichte, wie sie bei der Verwendung eines stark erhöhten Gehalts von BtL und HVO notwendig wird, wenn deren gemeinsamer Anteil auch mit Berücksichtigung eines FAME-Anteils deutlich über 26 Vol.-% gesteigert werden soll. Die Einbeziehung eines Anteils von 7 Vol.-% RME, wie er gemäß Kraftstoffquote noch vorgeschrieben ist, ermöglicht lediglich einen maximalen HVO-Anteil von ca. 33 Vol.-%. Durch Beimischung von nur 5 Vol.-% TBC kann der HVO-Anteil um 20 Vol.-% absolut gesteigert werden. Des Weiteren besitzt das Tributylcitrat eine wenn auch im Gegensatz zu den entsprechenden 1-Alkoholen verminderte Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte des Biodiesels.

### Zusammenfassung

Für die am Einzylindermotorprüfstand getesteten Kraftstoffformulierungen wurde eine Auswahl von Kraftstoffkomponenten gewählt, die fossile, regenerative und synthetische Produkte berücksichtigt (Tabelle 5.4-1).

Tabelle 5.4-1: Reinkraftstoff- und Komponentenauswahl für Motorläufe am Einzylindermotorprüfstand

<b>Kraftstoff</b>	<b>Mögliche Herstellungsart</b>
DK	Fossil
KME, RME, LME	Pflanzenöl-Umesterung
HVO	Hydrierung / Decarboxylierung
GtL, n-Decan, n-Dodecan, n-Hexadecan	Fischer-Tropsch
Isocetan	synthetisch
1-Octanol <sup>1,2,4</sup> , 1-Decanol <sup>2</sup> , Oleylalkohol <sup>2,3</sup>	Fischer-Tropsch <sup>1</sup> , synthetisch <sup>2</sup> , Pflanzenöl-Umesterung-Hydrierung <sup>3</sup> , Tailor-Made Fuels from Biomass <sup>4</sup>
TBC	Holzverzuckerung / Fermentation / Veresterung

### 5.4.1 Cetanzahl-Betrachtung der Kraftstoffkomponentenauswahl

Als eine wichtige Einflussgröße auf das Verbrennungsverhalten neben der Dichte und dem Sauerstoffanteil wird die Cetanzahl mit den zugehörigen Messreihen erst im emissionsanalytischen Teil thematisiert. Es wurden die Cetanzahlen der auf den emissionsanalytisch untersuchten

Blends basierenden Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten zu Vergleichszwecken untersucht (Abbildung 5.4-1).

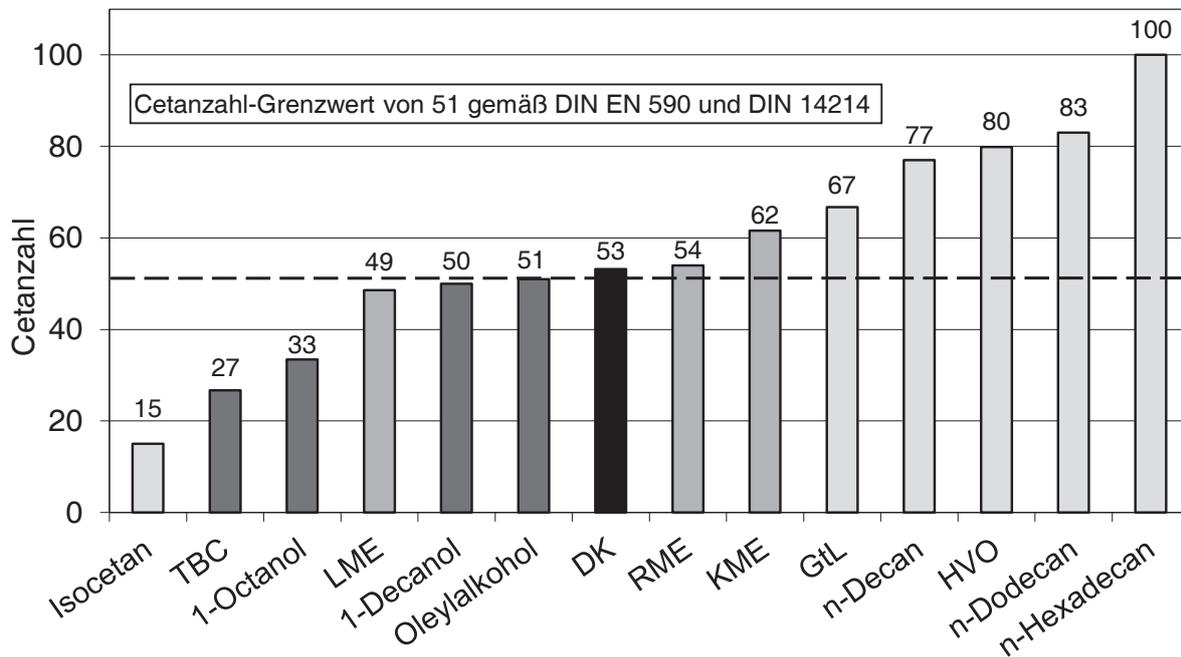


Abbildung 5.4-1: Cetanzahlen ausgewählter Reinkraftstoffe und Kraftstoffkomponenten mit Angabe des Minimum-Limits von 51

Mit dem Tributylcitrat (TBC) liegt eine Kraftstoffkomponente vor, die aufgrund von drei Estergruppen und einer Hydroxygruppe bereits eine stark verminderte Reaktivität für die dieselmotorische Verbrennung aufweist, da sie durch kurze Kohlenwasserstofffragmente nicht für den Radikalmechanismus prädestiniert ist. Es resultiert eine niedrige Cetanzahl von 27, die deutlich unterhalb des Grenzwertes von 51 gemäß DIN EN 590 liegt. Nur mit Isocetan wird aufgrund eines hohen kurzkettigen Verzweigungsanteils mit einer Cetanzahl von 15 ein noch geringerer Wert erreicht, der aber gerade für das Einstellen von Blends mit bestimmten Cetanzahlen entscheidend ist. Mit dem unverzweigten 1-Octanol nimmt im Vergleich zum TBC mit einer Hydroxygruppe und einer höheren Kettenlänge die Cetanzahl mit einem Wert von 33 zwar zu, der Grenzwert wird dennoch deutlich unterschritten. Damit ist die Cetanzahl für diese drei Kraftstoffkomponenten ein limitierender Faktor für den maximalen Anteil in einem gemäß DIN EN 590 geeigneten Dieselmotorkraftstoffblend.

LME verfehlt als einziger aufgeführter FAME-Kraftstoff den Grenzwert aufgrund eines hohen Mehrfachbindungsanteils mit einem Wert von 49 nur knapp. Trotz Estergruppe ist beim RME die Kettenlänge und der Doppelbindungsanteil ausreichend, um mit einer Cetanzahl von 54 sogar geringfügig Komponenten mit einer niedrigeren Cetanzahl in einem Blend zu kompensieren. Beim KME resultiert trotz einer kürzeren Kettenlänge durch quasi nicht vorhandene Doppelbindungen eine bereits hohe Cetanzahl von 62. Zusammen mit der geringen Anfälligkeit gegenüber Alterung durch Autoxidation und einer nachgewiesenen Lösungsvermittlereffizienz

für schwerlösliche Alterungsprodukte mit einer zu DK vergleichbaren Siedelinie, würde dieser FAME-Kraftstoff ein mögliches Ranking dieser Gruppe anführen, wenn nicht die Produktionskapazität und insbesondere die schlechte Kältestabilität dagegen sprechen würden.

Der hocheffiziente Lösungsvermittler 1-Decanol, der zusätzlich in der Lage ist, während der Autoxidation die Polymerisierung zu hemmen, liegt zusammen mit dem ebenfalls als Lösungsvermittler wirksamen Oleylalkohol mit Werten für die Cetanzahl von 50 und 51 direkt beim Grenzwert. Auch unter Berücksichtigung des Sauerstoffanteils können damit beide Alkohole als interessante potenzielle Kraftstoffkomponenten gelten. Oleylalkohol hat dabei aufgrund des geringeren Doppelbindungsanteils eine verminderte Alterungsanfälligkeit in Vergleich zu RME und kann durch eine zusätzliche selektive katalytische Reduktion mit Wasserstoff regenerativ aus FAME-Kraftstoffen bzw. Pflanzenöl gewonnen werden.

Der ausgewählte Referenzdieselmotorkraftstoff (DK) hat eine Cetanzahl von 53. Mit einem Wert nahe am Grenzwert ist die Beimischung von Komponenten mit geringeren Cetanzahlen stark eingeschränkt und kann nur durch weitere Komponenten mit höheren Cetanzahlen kompensiert werden. Ohne Aromatenanteil, der nicht nur produktionsbedingt, sondern auch aus Gründen einer ausreichenden Kältestabilität vorliegt, würden ähnliche Werte resultieren wie bei HVO, dem Reinkraftstoff mit dem höchsten ermittelten Wert für die Cetanzahl von 80. Mögliche Unterschiede von HVO zu dem ausgewählten GtL-Kraftstoff, der mit einem Wert von 67 eine deutlich niedrigere Cetanzahl aufweist, sind in der Zusammensetzung und damit auch in der mittleren Kettenlänge und der Art des Verzweigungsanteils begründet. Bei den n-Alkanen, n-Decan, n-Dodecan und n-Hexadecan steigt bei einem bereits hohen Wert von 77 mit zunehmender Kettenlänge die Cetanzahl bis zum n-Hexadecan bis auf einen Wert von 100. Auf diese Weise können auch gezielt Blends mit hohen Cetanzahlen formuliert werden. Die Cetanzahl kann dann nur noch deutlich unter Einsatz von Ethern gesteigert werden, wobei dann bereits aufgrund einer erhöhten Anfälligkeit für die Peroxidbildung durch Autoxidation die Wahrscheinlichkeit steigt, dass während der Lagerung explosive Gemische gebildet werden.

#### **5.4.2 Kettenlänge und Verzweigung: Alkane in ternären Blends**

Die Cetanzahl nimmt mit der Kettenlänge zu und allgemein mit steigender gemittelter Oxidationszahl der Kohlenstoffatome ab. Zu den Einflussgrößen der Oxidationszahl gehören neben einem Heteroatomanteil auch Mehrfachbindungen und zyklische bzw. aromatische Bereiche im Molekül. Auch Verzweigung bedingt eine Senkung der Cetanzahl, da in den ersten Stufen der Verbrennung die verzweigten Alkane durch Radikalstabilisierung leicht in ihre Teilstrukturen zerfallen, die dann aufgrund der deutlich kleineren Kettenlänge auch eine deutlich verminderte Cetanzahl aufweisen. Für die Verbrennungsprozesse bzw. für die Selbstzündung ist neben einer hohen Cetanzahl aber auch ein Verzweigungsanteil fördernd. Auf diese Weise kann die not-

wendige Radikalbildungsrate deutlich erhöht werden. Der Einfluss von Verzweigung ist folglich komplex. Wie schon in Kapitel 4.1.8 beschrieben, hat eine hohe Cetanzahl allgemein eine Verbesserung der Emissionen zur Folge.

Es wurde daher eine Messreihe durchgeführt, die den Effekt einer ansteigenden Kettenlänge des Alkananteils berücksichtigen soll. Hierfür wurden die n-Alkane n-Decan, n-Dodecan und n-Hexadecan ausgewählt und als ein n-Alkan-20-RME-7-Blend untersucht. Um auch einen möglichen Effekt bedingt durch Verzweigung erforschen zu können, wurde auch Isocetan (2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan) als Bestandteil des Blends Isocetan-10-RME-7 untersucht. Als Vergleichs- bzw. Referenzkraftstoffe wurden RME-7 und DK verwendet. Die emissionsanalytischen Untersuchungen in Beziehung zu den entsprechenden Cetanzahlen sind im Folgenden aufgeführt.

Bei Betrachtung der CO-Werte konnte der bereits beschriebene positive Einfluss der Cetanzahlsteigerung auf die Bildung von Produkten der unvollständigen Verbrennung beobachtet werden (Abbildung 5.4-2).

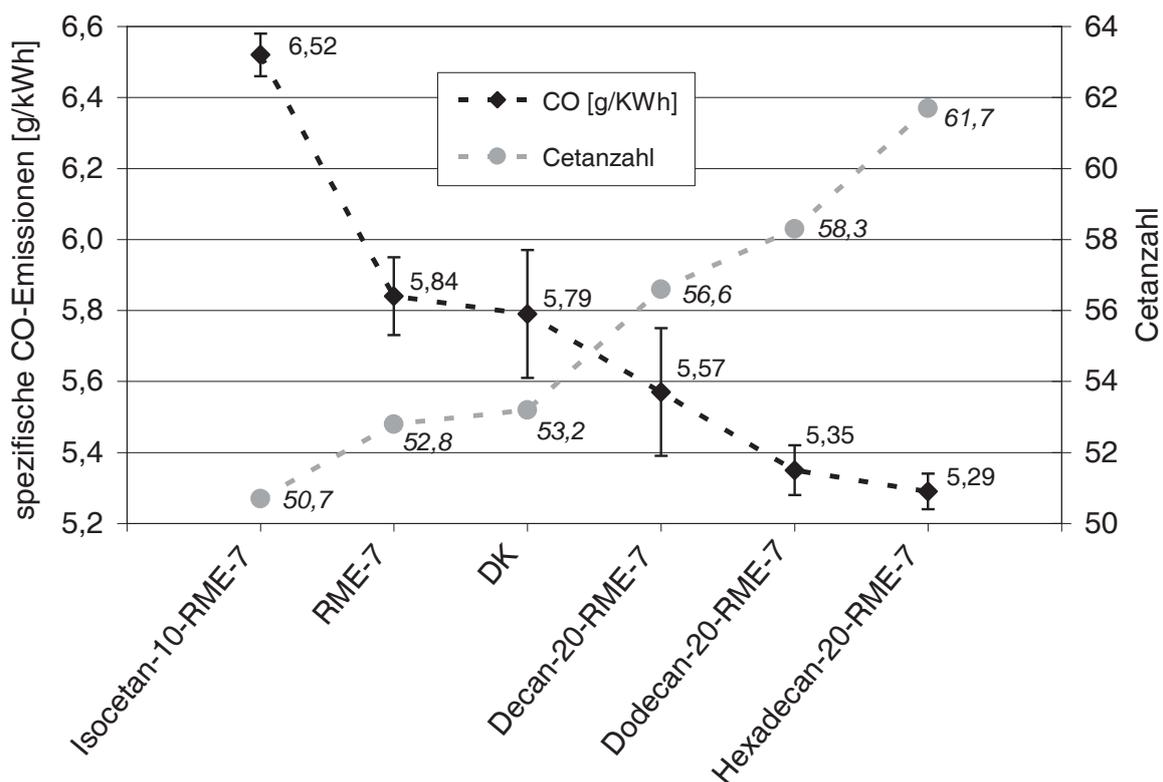


Abbildung 5.4-2: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe in Beziehung zur Cetanzahl; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Mit zunehmender Kettenlänge der Hauptkette resultieren beim Wechsel von Isocetan zu n-Hexadecan abnehmende CO-Emissionen. Hier scheint ein deutlicher Bezug zur Cetanzahl vorzuliegen. Der CO-Messwert sinkt dabei von 6,52 g/kWh (Isocetan-10-RME-7) auf einen Wert von 5,29 g/kWh (Hexadecan-20-RME-7) bei einem Unterschied der beiden zugrundeliegenden Cetanzahlen von 11. Dabei liegen jedoch die CO-Emissionen von RME-7, DK und Decan-20-

RME-7 innerhalb der Standardabweichungen und stellen daher eine vergleichbare Wertebasis im Bereich von 5,7 g/kWh. Tendenziell bestätigt sich aber auch bei dieser Gruppe von Kraftstoffen eine Reduzierung der CO-Emission mit Anstieg der Cetanzahl. Mit dem Kraftstoff Dodecan-20-RME-7 nimmt der CO-Wert dann wieder deutlich ab bis zum Endwert für n-Hexadecan.

Der deutliche Trend, der sich bei den CO-Emissionen gezeigt hat, kann bei den NO<sub>x</sub>-Emissionen nicht beobachtet werden (Abbildung 5.4-3).

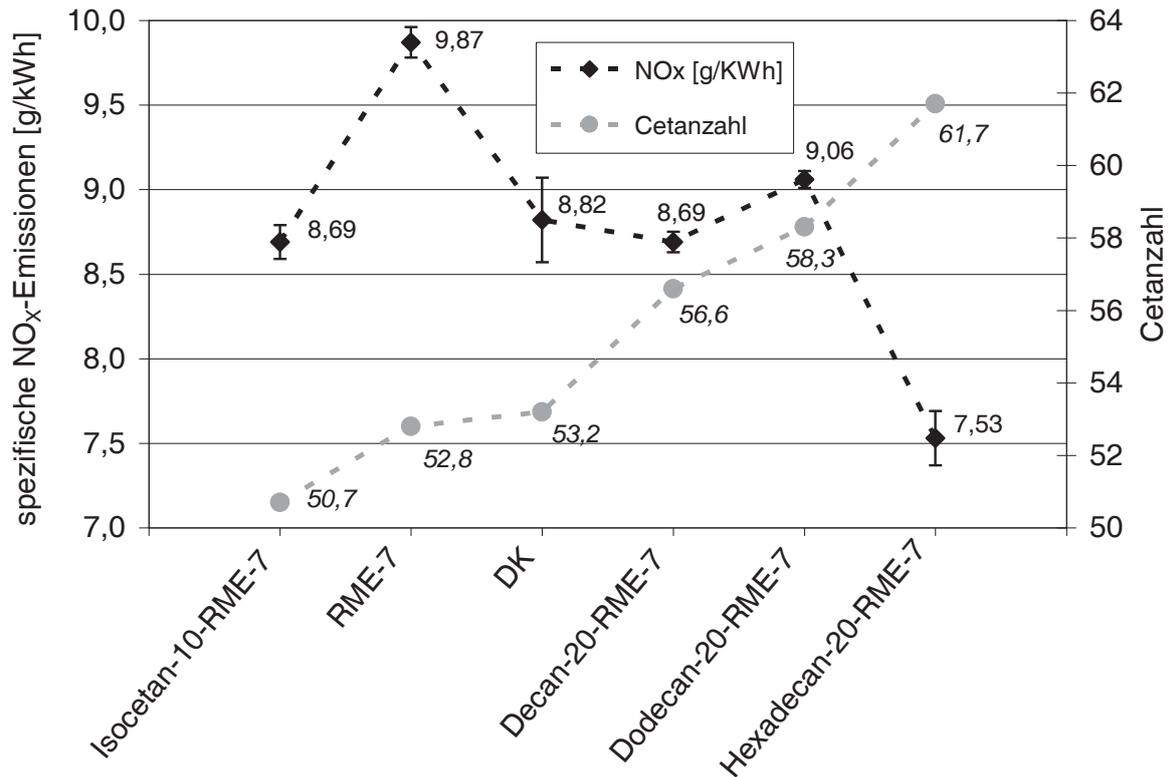


Abbildung 5.4-3: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe in Beziehung zur Cetanzahl; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Auch hier hat der Kraftstoff mit n-Hexadecan (Hexadecan-20-RME-7) den niedrigsten Emissionswert, allerdings zeigen die anderen Kraftstoffe ein zu stark schwankendes Verhalten, um eine ähnliche Aussage treffen zu können. Wie schon zuvor beschrieben, ist der Einfluss der Cetanzahl auf diesen Parameter weniger intensiv ausgeprägt. Gerade die NO<sub>x</sub>-Emissionen können als einziger limitierter Emissionswert, der nicht ein Produkt der unvollständigen Verbrennung beschreibt, von sehr vielen Einflussgrößen abhängen. Ein einfacher Bezug zur Cetanzahl kann daher auch aus Gründen komplexer Einflussfaktoren mit dieser Messreihe nicht erkannt werden. Der Kraftstoff mit der höchsten Cetanzahl weist hier aber dennoch deutlich auch den niedrigsten NO<sub>x</sub>-Wert auf. Aufgrund niedriger Standardabweichungen sind die Werte statistisch ausreichend abgesichert.

Bei Betrachtung der HC-Emissionen werden die bereits bei den CO-Emissionen getroffenen Aussagen bezüglich einer Abhängigkeit der Abnahme von Emissionen der unvollständigen Verbrennung mit zunehmender Cetanzahl bestätigt (Abbildung 5.4-4).

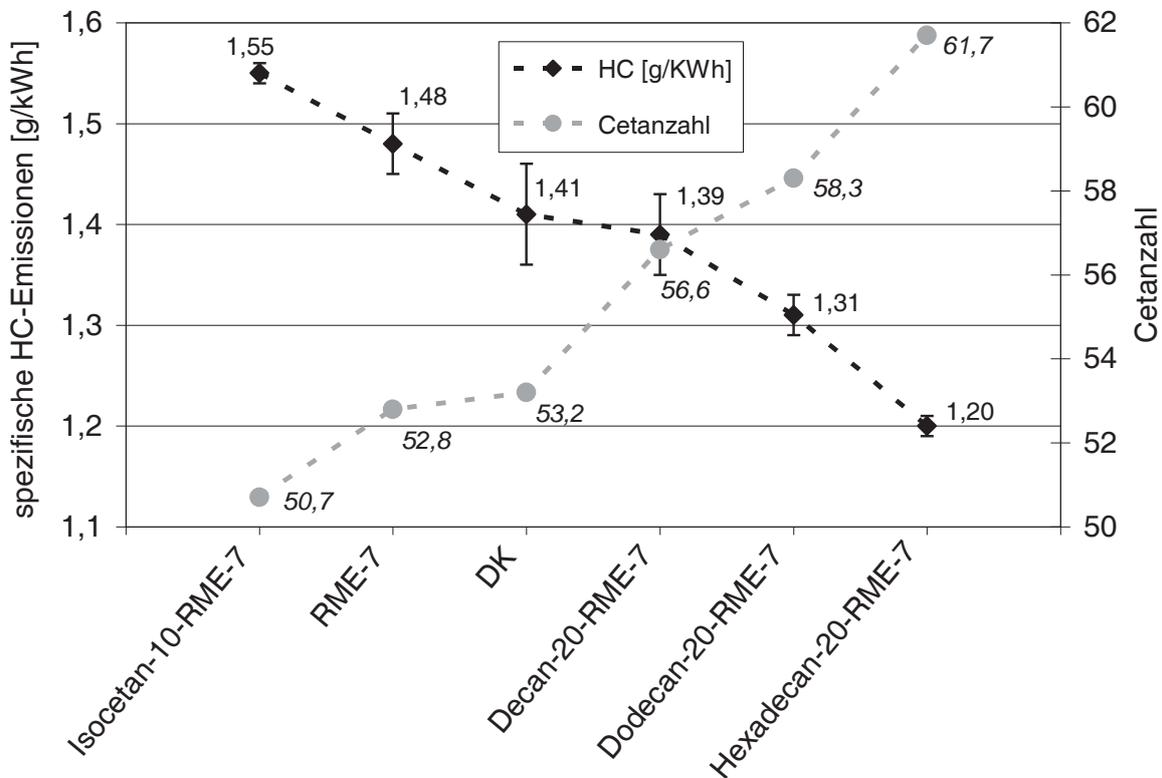


Abbildung 5.4-4: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe in Beziehung zur Cetanzahl; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Die Werte für die HC-Emissionen sinken von 1,55 g/kWh für Isocetan-10-RME-7 nahezu linear bis zu dem niedrigsten Wert von 1,20 g/kWh für Hexadecan-20-RME-7. Lediglich die Werte für DK und Decan-20-RME-7 liegen innerhalb der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau im Bereich von 1,40 g/kWh. Allgemein niedrige Standardabweichungen zeigen erneut eine sehr gute statistische Absicherung der Messwerte.

Abschließend sollte auch noch der Einfluss der Cetanzahl auf die Partikelmasse (hier definiert als Teilchenmasse - TM) (siehe Kapitel 4.5.4) betrachtet werden (Abbildung 5.4-5).

Die Werte für die Teilchenmasse schwanken in einem Bereich von 0,49 bis 0,61 g/kWh im Wesentlichen innerhalb der Standardabweichungen. Eine Aussage zum Einfluss der Cetanzahl bezüglich dieses Parameters ist daher insbesondere aufgrund hoher Standardabweichungen nicht möglich. Der Trend, der sich bei den anderen Produkten der unvollständigen Verbrennung gezeigt hat, kann bei Betrachtung der Teilchenmasse daher nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Stickoxiden ist relativ zum allgemein geringen Wertenniveau die Schwankungsbreite der Kraftstoffe aber deutlich geringer und die Standardabweichung höher, so dass hier zumindest allgemein von keinem wesentlichen Einfluss gesprochen werden kann.

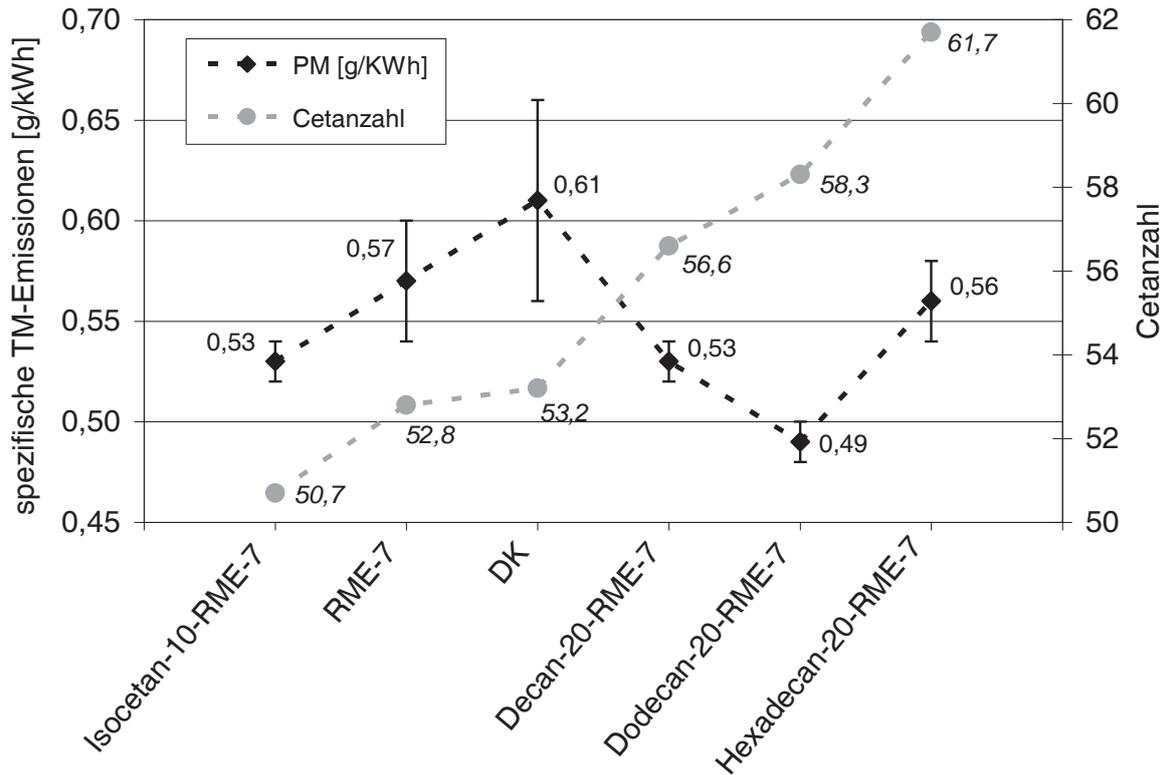


Abbildung 5.4-5: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe in Beziehung zur Cetanzahl; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Es wurde gezeigt, dass die Cetanzahl eine bedeutsame Größe für die Qualität eines Kraftstoffs darstellt. Sie ist dabei abhängig von vielen physikalischen bzw. chemischen Einflussgrößen und weist einen damit verbundenen Bezug zu den Emissionen der Verbrennung auf. Mit eigenen Untersuchungen konnte eine deutliche Abhängigkeit der Emissionen von der Cetanzahl und damit von der Kettenlänge und der Verzweigung lediglich bei den CO- und HC-Emissionen nachgewiesen werden. Bei den NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen kann keine entsprechende Aussage getroffen werden.

### 5.4.3 HVO und GtL in ternären Blends

Für den Weg zu steigenden regenerativen Anteilen im Dieseldieselkraftstoff können auch aufgrund der beschriebenen Alterungsproblematik bei FAME-Kraftstoffen GtL, ein aus physikalisch-chemischer Hinsicht gleichwertiger Ersatz für BtL, und HVO als vielversprechende Alternativen angesehen werden. Da die beiden Kraftstoffe eine ähnliche chemische Zusammensetzung aufweisen und daher auch schon wie im Fall der Siedelinie und der Dichte sich auch physikalisch ähnlich verhalten, wurde mit dem Vergleich dieser beiden Kraftstoffe mit einer hohen Cetanzahl in diesem Stadium der Forschung ein Schwerpunkt gesetzt. Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Motors an unterschiedlichen Messtagen treffen zu können, wurde der Dieseldieselkraftstoff mit den Angaben DK (1) und DK (2) in Wiederholung gemessen.

Für die spezifischen CO-Emissionen (Abbildung 5.4-6) zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei einem Vergleich der Werte von DK (1) und DK (2). Des Weiteren ergeben sich auch in Bezug auf die Einzelmessungen eines Kraftstoffs allgemein niedrige Standardabweichungen. Trotz Einbeziehung der Standardabweichungen lässt sich eine leichte Absenkung des Messwerts für RME-7 in Bezug zu DK beobachten. Mit einem Anteil von 5 Vol.-% HVO zeigt sich für RME-7-HVO-5 keine statistisch abgesicherte Veränderung zu RME-7. Tendenziell kann aber eine weitere minimale Absenkung des spezifischen CO-Wertes erkannt werden.

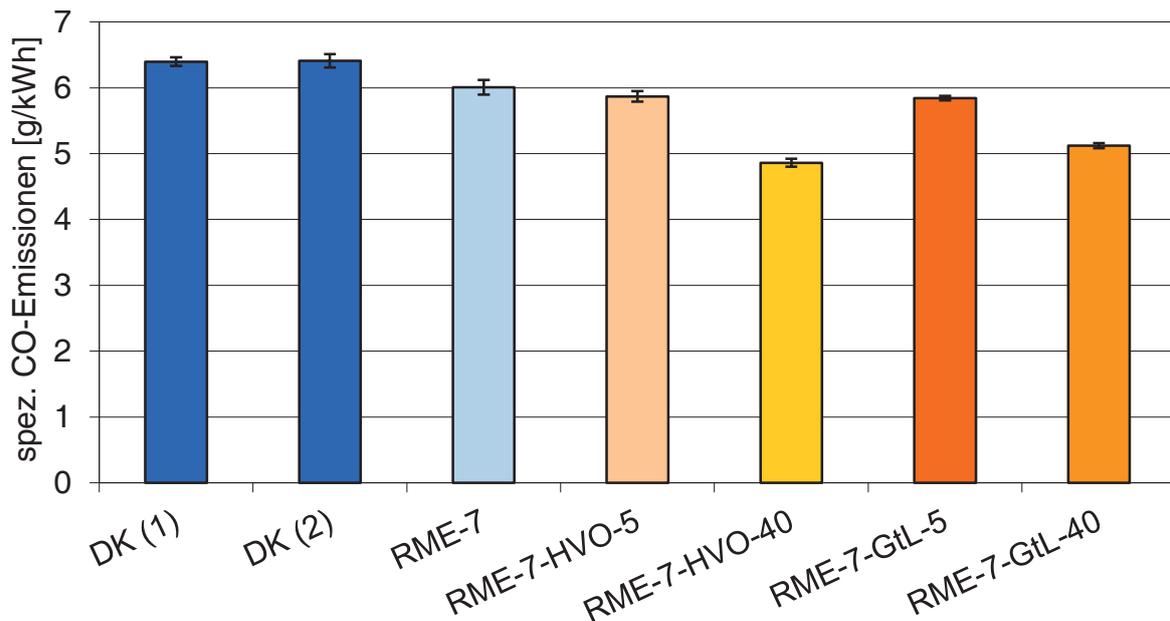


Abbildung 5.4-6: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

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

Bei Betrachtung der spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen (Abbildung 5.4-7) kann der relative Trend, wie er sich bei den CO-Emissionen für die ausgewählten Kraftstoffe gezeigt hat, prinzipiell wiedergefunden werden. Insgesamt sind die Abweichungen untereinander nicht mehr so deutlich ausgeprägt, da sich RME-7 und die Kraftstoffe mit 5 Vol.-% HVO und GtL mit allgemein niedrigeren Werten als mit DK auf einem Wertenniveau befinden. Aber auch hier lässt sich ein leichter Vorteil von HVO gegenüber dem verwendeten GtL-Kraftstoff besonders bei höheren Beimischungsanteilen erkennen. Die Reproduzierbarkeit für DK ist zwar geringfügig reduziert, aber dennoch in Hinblick auf die allgemein niedrigen Standardabweichungen gegeben.

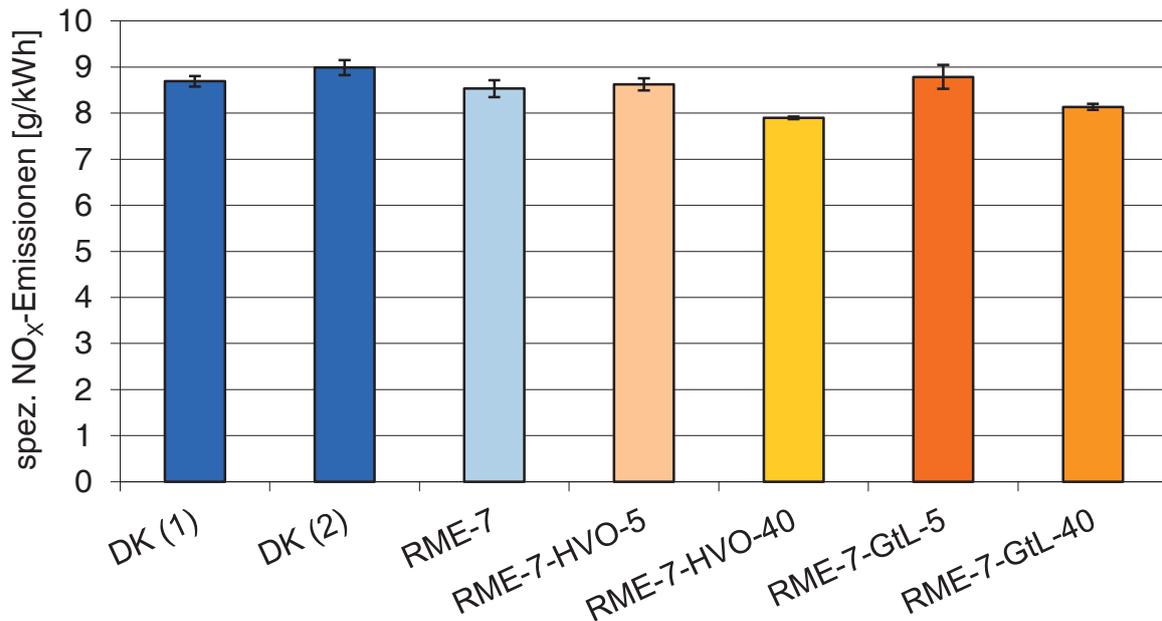


Abbildung 5.4-7: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Bei Betrachtung der spezifischen HC-Emissionen (Abbildung 5.4-8) ergibt sich wieder ein vergleichbarer Trend wie bei den CO-Emissionen. Die stärkere Absenkung der Emissionswerte von HVO im Vergleich zu GtL ist erneut erst bei Anteilen von 40 Vol.-% zu erkennen. Trotz eines relativen Anstiegs der Standardabweichungen bestätigt sich auch für diesen Emissionsparameter eine gute Reproduzierbarkeit durch die Messdaten für DK (1) und DK (2).

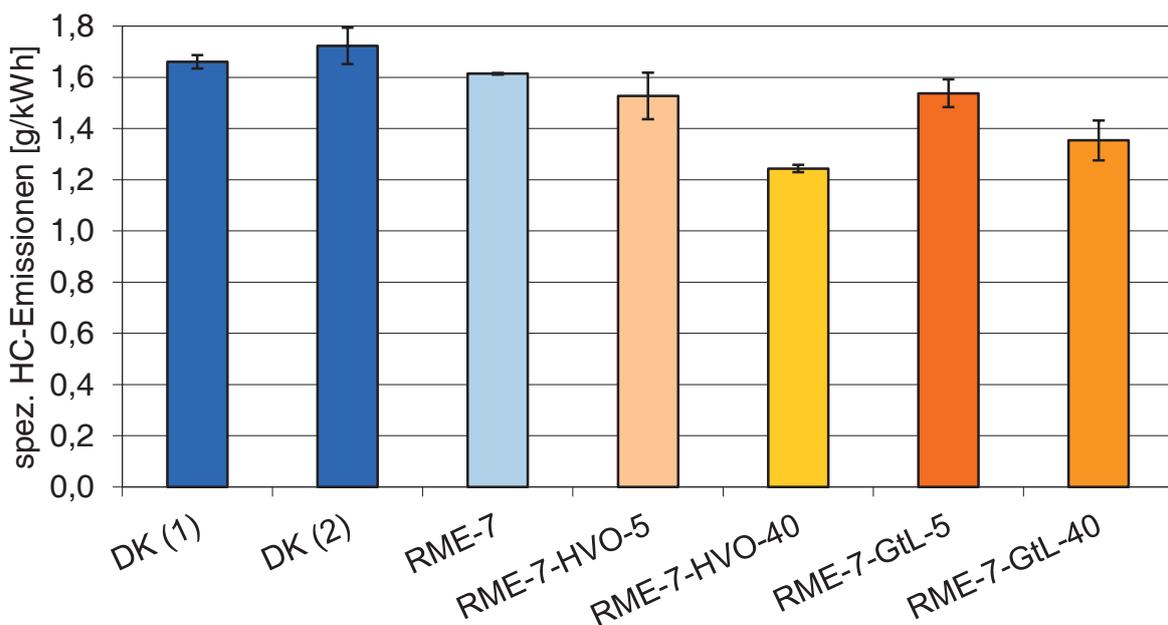


Abbildung 5.4-8: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Auch bei einer abschließenden Betrachtung der spezifischen Teilchenmasse (TM) zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Kraftstoffe zueinander, wie bereits bei den vorigen Emissionsparametern (Abbildung 5.4-9). Auch hier resultiert eine Verbesserung mit steigendem Anteil an HVO und GtL. Ein Vorteil bei einem der beiden Kraftstoffe auch für Beimischungsanteile von 40 Vol.-% lässt sich unter Einbeziehung der Standardabweichungen aber nicht feststellen. Die Reproduzierbarkeit für diese Messgröße ist zwar am schlechtesten, sie ist aber noch gegeben, da sich beide Messwerte für DK innerhalb der Standardabweichungen befinden. Die Standardabweichungen sind allgemein leicht erhöht, allerdings müssen sie in Relation zum niedrigen Wertniveau gesehen werden.

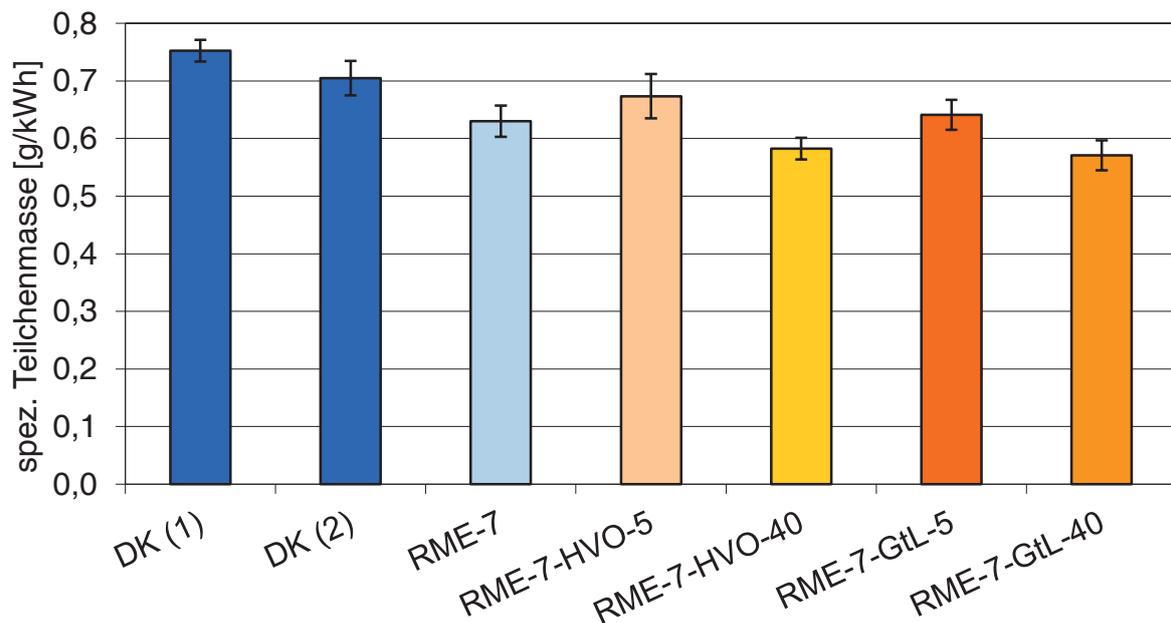


Abbildung 5.4-9: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe im GtL/HVO-Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Sowohl GtL als auch HVO haben schon bei einer geringen Beimischung von 5 Vol.-% das Potenzial, limitierte Emissionen gegenüber DK zu senken bzw. im Vergleich zu RME-7 nicht zusätzlich zu erhöhen. Bei höheren Anteilen von 40 Vol.-% wird der positive Effekt aufgrund des merklichen Anstiegs der Cetanzahl besonders deutlich mit geringen Vorteilen für HVO.

Die bessere Kältestabilität von HVO würde hier den Ausschlag für eine Auswahl geben. Da sich diese Aussage aber nur auf den verwendeten GtL-Kraftstoff bezieht und nicht als allgemeines Kriterium angesehen werden kann, haben beide Kraftstoffe aus kraftstoffanalytischer Sicht ein hohes Potenzial, große Anteile der fossilen Komponente langfristig zu ersetzen. Ohne einen zusätzlichen Dichte-Modifikator wie TBC wäre jedoch nach der geltenden Dieselmethylester der gemeinsame Anteil auf ca. 33 Vol.-% begrenzt.

#### 5.4.4 KME, RME und LME in ternären Blends mit HVO und DK

Diese Messreihe soll einen Vergleich der ausgewählten FAME-Kraftstoffe KME, RME und LME bei Anteilen von 20 Vol.-% in einem ternären Blend mit 40 Vol.-% HVO und DK zeigen. Als Vergleichskraftstoffe wurden der Kraftstoff RME-7-HVO-40 mit den geringsten Emissionen aus der vorangegangenen Messreihe und DK gewählt. Zusätzlich wird die Auswirkung der Erhöhung des Anteils von RME von 7 Vol.-% auf 20 Vol.-% dargestellt.

Die Betrachtung der spezifischen CO-Emissionen (Abbildung 5.4-10) zeigt, dass sich kein wesentlicher Einfluss weder bei der Steigerung des FAME-Anteils auf 20 Vol.-% noch bei Verwendung der ausgewählten unterschiedlichen FAME-Kraftstoffe ergibt. Es kann lediglich eine tendenzielle Verbesserung bei LME beobachtet werden. Die Werte halten folglich das schon stark abgesenkte Niveau des Ausgangskraftstoffs, welches deutlich unter dem von DK liegt.

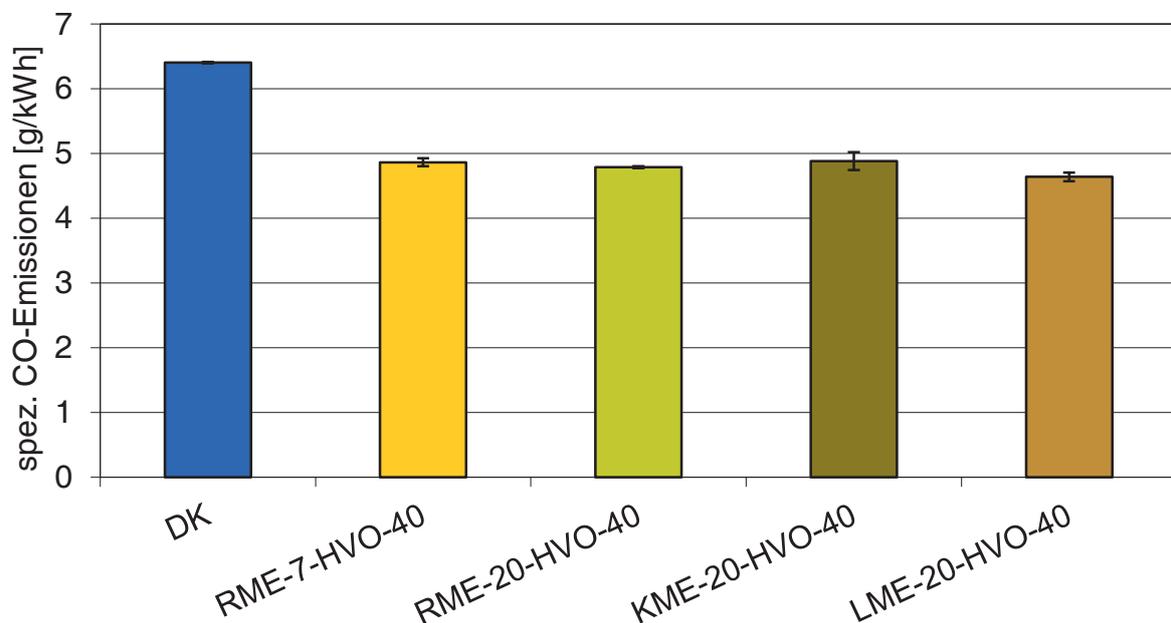


Abbildung 5.4-10: Spezifische CO-Emissionen der ausgewählten FAME-Kraftstoffe, KME, RME und LME; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Im Gegensatz zu den CO-Emissionen sind bei den spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen deutliche Auswirkungen durch die Veränderung der Zusammensetzung des Blends zu erkennen (Abbildung 5.4-11). Mit der Steigerung des RME-Anteils erhöht sich auch der NO<sub>x</sub>-Wert leicht. Die FAME-Kraftstoffe KME und LME zeigen noch einmal eine Erhöhung des Emissionsniveaus. Diese wirkt sich beim KME stärker aus. Unter Einbeziehung der Standardabweichung wird sogar das Niveau des Dieselkraftstoffs erreicht.

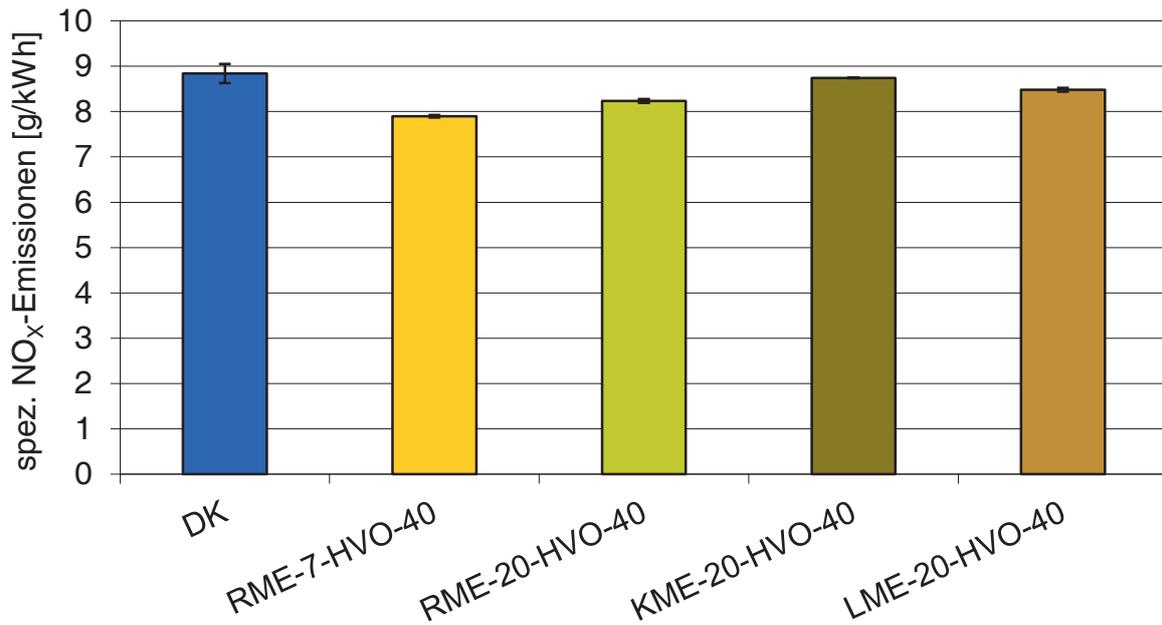


Abbildung 5.4-11: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen der ausgewählten FAME-Kraftstoffe, KME, RME und LME; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Bei Auswertung der spezifischen HC-Emissionen ergeben sich bei den ternären Gemischen innerhalb der Standardabweichungen nur geringe Veränderungen zu RME-7-HVO-40 (Abbildung 5.4-12). Lediglich der Kraftstoff mit einem Anteil von 20 Vol.-% RME zeigt tendenziell einen höheren Wert. Auch hier bleiben die Kraftstoffe deutlich unter dem Niveau von DK.

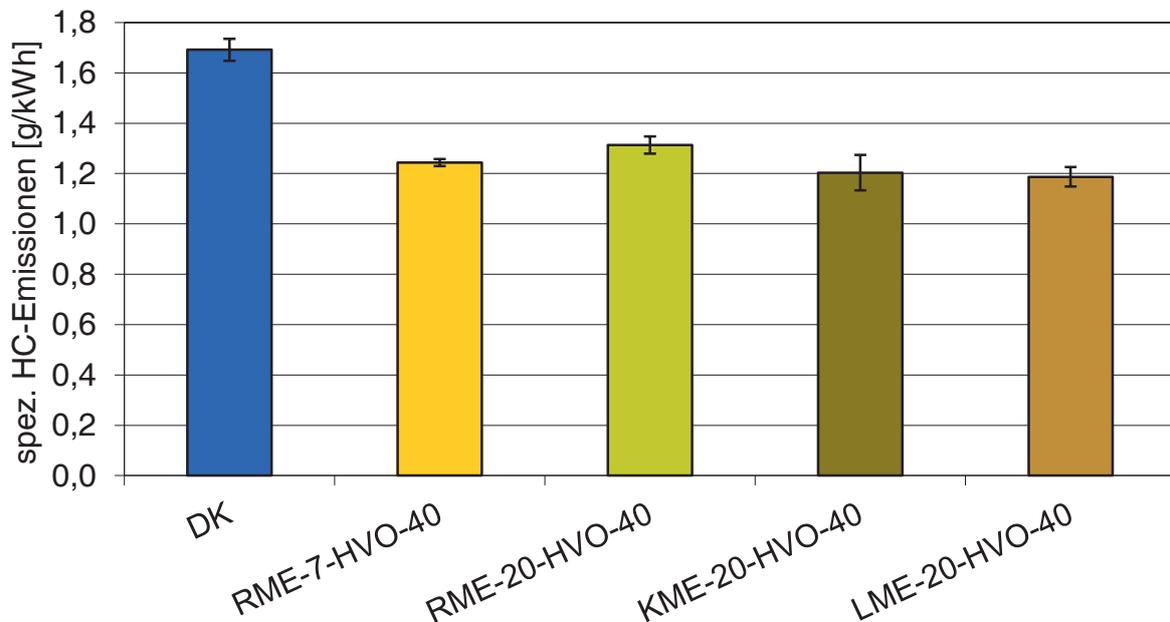


Abbildung 5.4-12: Spezifische HC-Emissionen der ausgewählten FAME-Kraftstoffe, KME, RME und LME; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Bei Betrachtung der spezifischen Teilchenmassen (TM) (Abbildung 5.4-13) zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den NO<sub>x</sub>-Werten. Die Erhöhung des RME-Anteils führt zu tendenziell leicht erhöhten Emissionen. Die Umstellung auf KME und LME führt zu deutlichen Erhöhungen, die bei beiden Kraftstoffen unter Einbeziehung der Standardabweichungen im Bereich des Dieselkraftstoffs liegen. Auch hier zeigt KME in Bezug zu LME tendenziell schlechtere Eigenschaften.

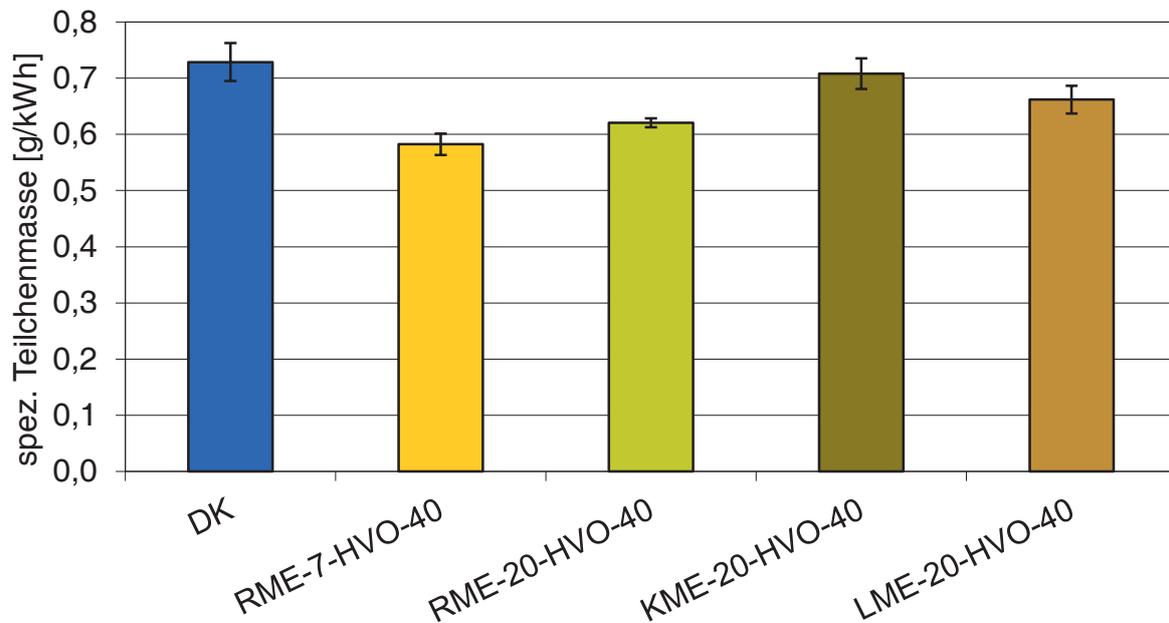


Abbildung 5.4-13: Spezifische TM-Emissionen der ausgewählten FAME-Kraftstoffe, KME, RME und LME; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Sowohl die Erhöhung des RME-Anteils von 7 Vol.-% auf 20 Vol.-% als auch der anschließende Wechsel zu einem anderen FAME-Kraftstoff scheint sich nicht wesentlich auf die spezifischen CO- und HC-Emissionen auszuwirken. Im Bereich der spezifischen NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen resultiert bei Steigerung des RME-Anteils lediglich eine leichte Erhöhung des Messwerts. Es zeigt sich jedoch ein Anstieg der Emissionen bei Wechsel des FAME-Kraftstoffs entsprechend der Reihenfolge RME, LME und KME. Aber auch hier kommt es zu keiner Überschreitung des Werts von DK. Wie bei der Messreihe in Kapitel 5.4.3 können negative Auswirkungen der Beimischungskomponente auf die Emissionen durch erhöhte Anteile von HVO bzw. GtL kompensiert werden.

#### 5.4.5 1-Octanol als Kraftstoffkomponente in binären Blends

1-Octanol wurde aufgrund der Lösungsvermittlereffizienz für schwer lösliche Alterungsprodukte des Biodiesels als Kraftstoffkomponente für gezielte emissionsanalytische Vorversuche ausgewählt. Dazu wurden binäre Blends von RME und 1-Octanol mit Anteilen von 5 Vol.-% und 10 Vol.-% erstellt (RME-95-Octanol-5, RME-90-Octanol-10). Ferner wurde auch Rapsölmethylester (RME-100) und Dieselkraftstoff (DK) als Vergleichskraftstoff verwendet.

Bei den CO-Emissionen zeigt sich bei den binären Gemischen ein vergleichbares Wertenniveau bezogen auf die Vergleichskraftstoffe RME und DK. Die Veränderungen bei den NO<sub>x</sub>-Emissionen liegen innerhalb der Standardabweichungen und sind damit unauffällig (Abbildung 5.4-14). Lediglich DK zeigt einen höheren Wert. Tendenziell ist allerdings mit steigendem 1-Octanol-Anteil ein minimaler Anstieg der NO<sub>x</sub>-Emissionen zu beobachten. Wie schon aus früheren Untersuchungen bekannt (Krahl, 1993; Schröder et al., 1998), führt die Verwendung von RME am Farymann-Motor nicht zu höheren NO<sub>x</sub>-Emissionen als bei DK.

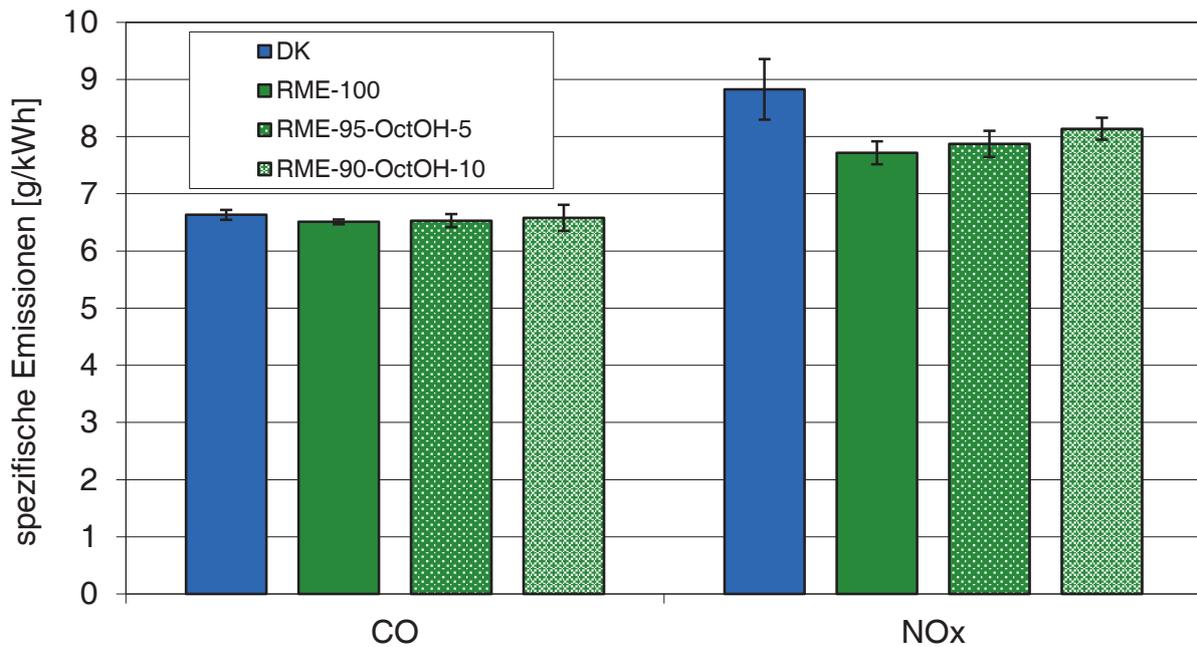


Abbildung 5.4-14: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts in binären Blends mit RME auf die spez. CO- und NO<sub>x</sub>-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

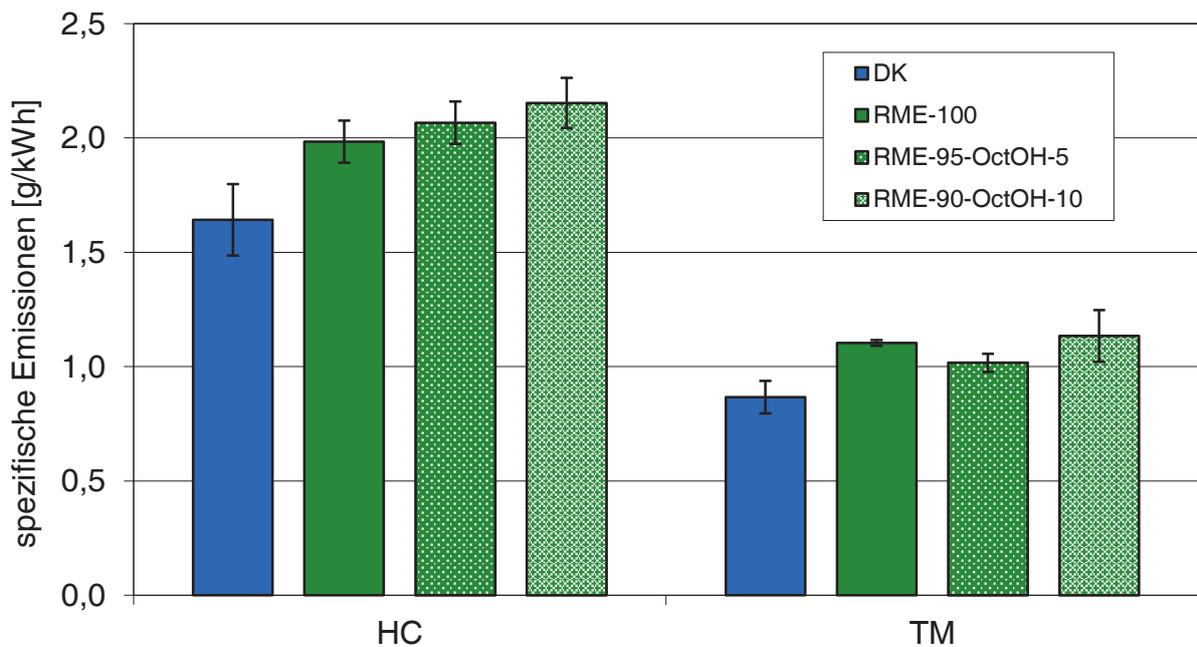


Abbildung 5.4-15: Auswirkung eines steigenden 1-Octanol-Gehalts in binären Blends mit RME auf die spez. HC- und TM-Emissionen mit DK als Referenzkraftstoff; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Die Werte der HC-Emissionen (Abbildung 5.4-15) liegen bei den ternären Gemischen und RME-100 innerhalb der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau. Allerdings ist auch hier der bereits bei den NO<sub>x</sub>-Emissionen beobachtete tendenzielle Trend zu erkennen. Bei Betrachtung der TM-Emissionen kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Der Kraftstoff mit einem 1-Octanol-Anteil von 5 Vol.-% zeigt eine minimale Verbesserung bezogen auf RME-100. Der Kraftstoff mit dem höheren Alkoholanteil liegt wieder innerhalb der Standardabweichungen. Für DK resultiert der niedrigste Wert.

Neben den Fettsäuremethylestern ist das 1-Octanol eine weitere Kraftstoffkomponente mit Sauerstoffanteil. Aufgrund der alkoholischen Komponente kann aber von einer Veränderung des spezifischen Sauerstoffanteils ausgegangen werden, da im Gegensatz zum Rapsölmethylester, der unter Kohlenstoffdioxidbildung in Radikale zerfällt, beim Alkohol Alkoxyradikale im Radikalkettenmechanismus der motorischen Verbrennung wirksam sein sollten.

Bezogen auf das Emissionsverhalten wurden keine statistisch relevanten negativen Effekte eines steigenden 1-Octanol-Anteils in Vergleich zu RME-100 festgestellt. 1-Octanol kann daher mindestens bis zu einem Anteil von 10 Vol.-% in einem Dieselmotorkraftstoffblend eingesetzt werden. Der tendenzielle Trend zu schlechteren Emissionen mit steigendem 1-Octanol-Anteil gegenüber RME-100 wurde lediglich bei den NO<sub>x</sub>- und HC-Emissionen beobachtet. Hierfür könnte neben dem veränderten spezifischen Sauerstoffanteil auch die geringere Cetanzahl verantwortlich sein. 1-Octanol weist mit einem Wert von 33 eine verhältnismäßig niedrige Cetanzahl auf. Bei höheren Anteilen sinkt folglich die Cetanzahl des Blends und damit steigen wiederum entsprechende Emissionen.

Für Kraftstoffkonzepte gemäß DIN EN 590 sollte ohne Berücksichtigung von Kraftstoffkomponenten mit einer hohen Cetanzahl wie HVO und XtL bezogen auf diesen Parameter ein entsprechender Anteil von 10 Vol.-% 1-Octanol auch nicht überschritten werden, da selbst unter Einbeziehung eines Rapsölmethylesteranteils von 7 Vol.-% der Grenzwert von 51 dann gefährdet wäre. Der maximale Beimischungsanteil des Fettalkohols ist daher abhängig von der Cetanzahl und damit wiederum abhängig von der Kettenlänge und vom Verzweigungsgrad.

### 5.4.6 1-Octanol und TBC: Multikomponentenblends mit RME, HVO und DK

Es wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten auf die Notwendigkeit der Beimischung von alkoholischen Lösungsvermittlern hingewiesen. Sind Antioxidantien verbraucht, könnten Lösungsvermittler wie 1-Octanol und TBC die Bildung bzw. das Ausfallen der dann entstehenden Präzipitate verhindern. TBC weist zwar, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, ein im Vergleich zu den Alkoholen geringes Potenzial als Lösungsvermittler auf, aber die Substanz könnte zusätzlich als regenerativer Dichtemodifikator für Kraftstoffblends mit hohem HVO- bzw. XtL-Anteil eingesetzt werden. Schon bei einer Beimischung von 2 Vol.-% wären bei zusätzlicher Verwendung von Rapsölmethylester Anteile von über 40 Vol.-% HVO bzw. GtL möglich. Ausgehend von RME-7-HVO-40 wurden 1-Octanol und TBC als zusätzliche Beimischungskomponenten gewählt. Bei Betrachtung der spezifischen CO-Emissionen (Abbildung 5.4-16) ergeben sich sowohl für zusätzliche Beimischungen von 5 Vol.-% und 10 Vol.-% an TBC als auch für eine Beimischung von 10 Vol.-% an 1-Octanol niedrigere Werte als beim Dieselmotorkraftstoff.

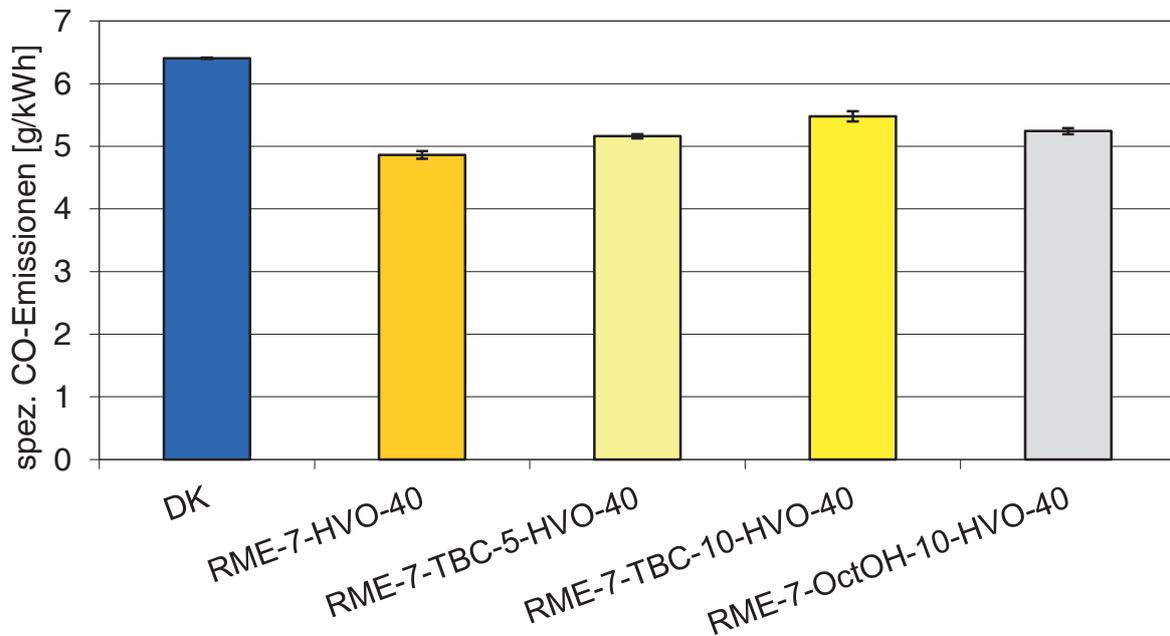


Abbildung 5.4-16: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe - potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Der Vergleichskraftstoff RME-7-HVO-40 zeigt jedoch den besten Wert. Mit steigendem TBC-Anteil erhöht sich das Niveau der CO-Emissionen. Der Kraftstoff mit einem Anteil von 10 Vol.-% 1-Octanol liegt genau zwischen den beiden Kraftstoffen mit TBC-Anteil.

Bei Betrachtung der NO<sub>x</sub>-Emissionen (Abbildung 5.4-17) lässt sich festhalten, dass auch hier allgemein niedrigere Werte als bei DK resultieren. Die Multikomponentenkraftstoffe haben in Bezug zum Vergleichskraftstoff ein innerhalb der Standardabweichungen vergleichbares Wertenniveau. Bei einem Anteil von 10 Vol.-% TBC tritt noch eine tendenzielle Verbesserung auf.

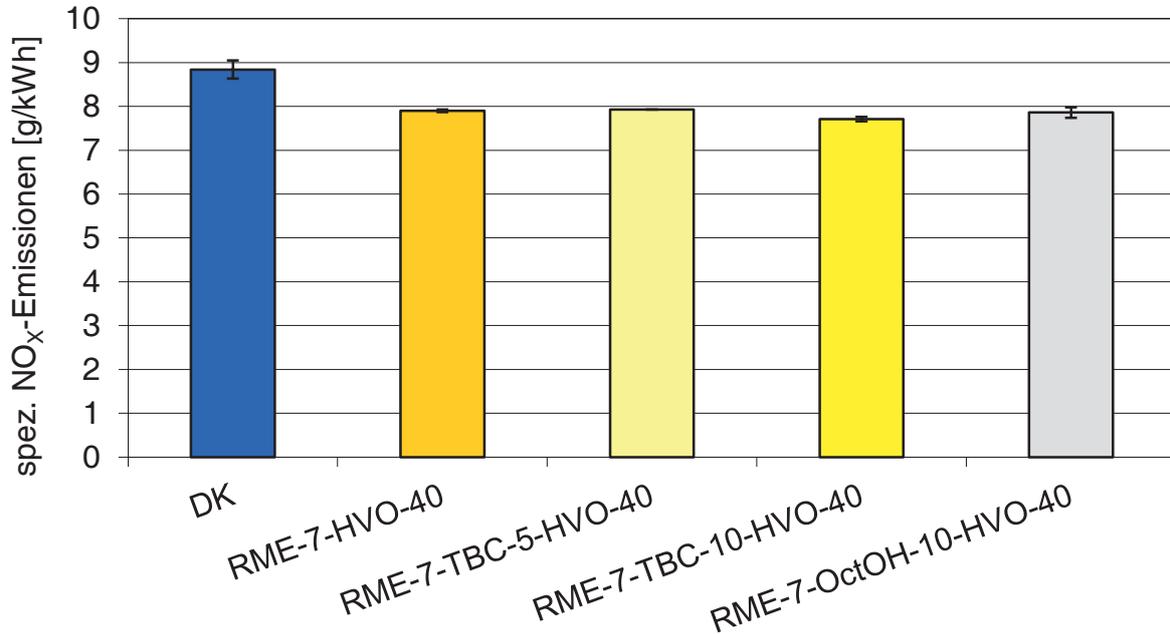


Abbildung 5.4-17: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe - potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Auch bei den spezifischen HC-Emissionen (Abbildung 5.4-18) liegen alle Werte deutlich unterhalb des Werts für DK. Im Gegensatz zu den CO-Emissionen zeigt der Blend mit 1-Octanol im Vergleich zu den Kraftstoffen mit TBC den niedrigsten Wert.

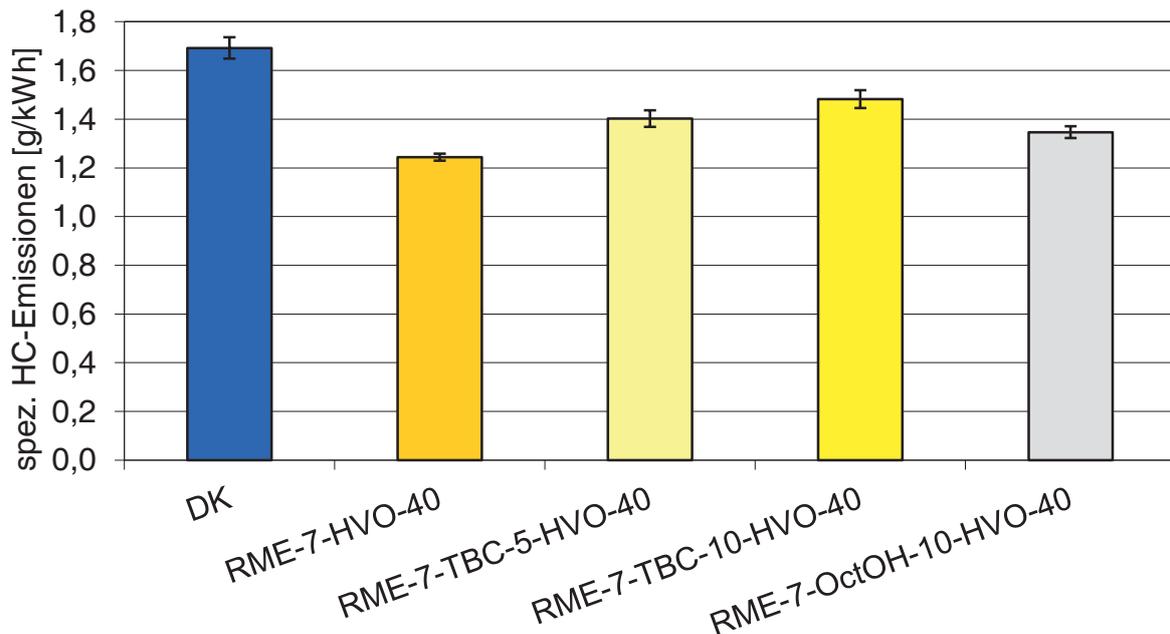


Abbildung 5.4-18: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe - potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Bei Betrachtung der spezifischen Teilchenmassen (TM) (Abbildung 5.4-19) wird erneut ein tendenzieller Emissionsanstieg mit steigendem TBC-Anteil deutlich. Mit Beimischung von 10 Vol.-% 1-Octanol wird erstmals der Bereich des Dieselkraftstoffs erreicht, aber auch nicht überschritten. Tendenziell bleibt auch hier eine Verbesserung erhalten.

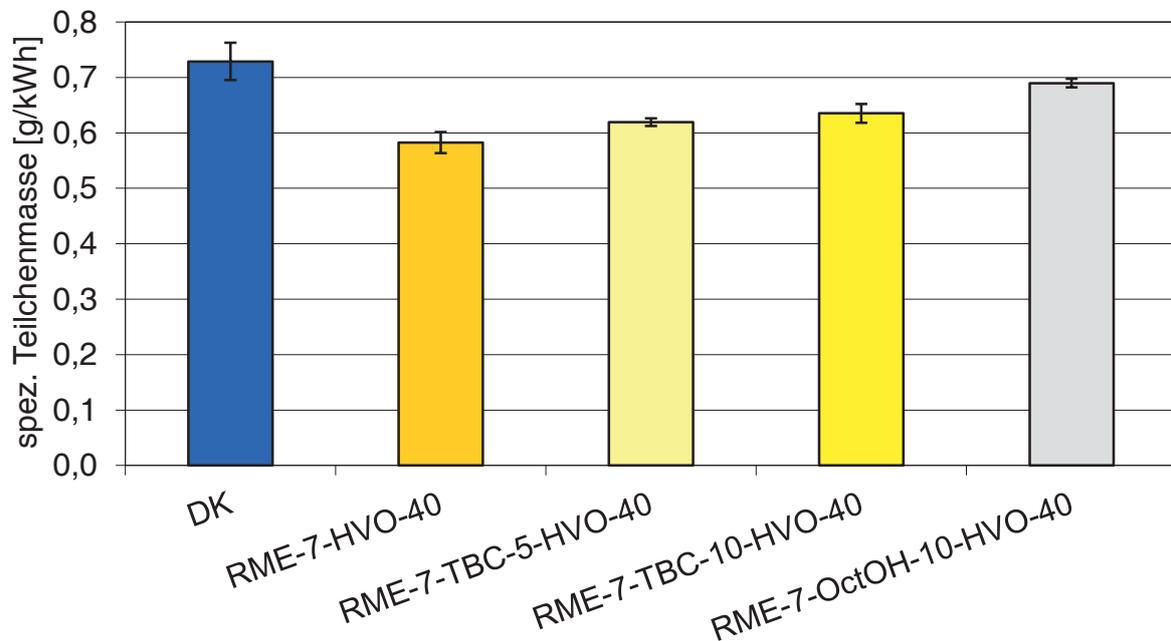


Abbildung 5.4-19: Spezifische TM-Emissionen ausgewählter Kraftstoffe - potenzielle Lösungsvermittler im Vergleich; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Die  $\text{NO}_x$ -Werte ausgenommen, resultieren für entsprechende Beimischungen zu RME-7-HVO-40 von TBC und 1-Octanol höhere Emissionen. Alle Multikomponentenkraftstoffe liegen aber noch deutlich unter dem Wertenniveau des Dieselkraftstoffs. Mit steigendem TBC-Anteil steigen entsprechende Emissionen im betrachteten Bereich nahezu linear an. Für eine Beimischung von 10 Vol.-% 1-Octanol ergeben sich in Bezug zum Vergleichskraftstoff RME-7-HVO-40 generell höhere Emissionen. Es ist daher bei dem verwendeten Motor notwendig erhöhte Anteile von GtL bzw. HVO zu verwenden, wenn parallel bei Verwendung entsprechender Beimischungsanteile von 1-Octanol und TBC eine Verringerung der Emissionen angestrebt werden soll. Es ist jedoch anzumerken, dass hier stark erhöhte Lösungsvermittleranteile verwendet wurden, um Effekte auf die Emissionen deutlich erkennen zu können.

Nach momentanem Kenntnisstand sind Anteile von 3 Vol.-% 1-Octanol und 2 Vol.-% TBC als Beimischung vorgesehen und in Hinblick auf die Lösungsvermittlereffizienz unter Realbedingungen sowie im Bereich der Steigerung der Dichte vollkommen ausreichend. Mögliche negative Auswirkungen auf die Emissionen sollten daher noch einmal deutlich vermindert sein.

#### 5.4.7 1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends

In der letzten Messreihe wurden als Abschluss zu den Untersuchungen mit dem Einzylindermotor auch ausgewählte langkettige Fettalkohole betrachtet. Neben dem Referenzdieselmotorkraftstoff DK wurde auch ein RME-10-Blend bestehend aus DK und 10 Vol.-% RME als Vergleichskraftstoff ausgewählt. Auch wenn eine Einschränkung der Einsatzfähigkeit hinsichtlich der Eigenalterung von Fettalkoholen mit Doppelbindungsanteil berücksichtigt werden muss, wurde zusätzlich zu 1-Decanol (C10:0), mit dem in vorigen Untersuchungen die Ausbildung von schwer löslichen Alterungsprodukten vermieden werden konnte (siehe Kapitel 5.3.3), auch Oleylalkohol (C18:1) mit einer Beimischung von 5 Vol.-% zu RME-10 ausgewählt. Eine Einschränkung für Oleylalkohol ist dabei jedoch aufgrund lediglich einer vorhandenen Doppelbindung im Molekül nicht so gravierend, dass eine allgemeine Realisierung derartiger Kraftstoffe generell gefährdet wäre. Die Wahl des Alkoholanteils ergab sich aus den Untersuchungen zum Lösungsvermittlerverhalten dieser Kraftstoffe. Bei einer letztendlichen Festlegung des Alkoholanteils muss folglich diskutiert werden, inwieweit vom eigentlichen „Worst Case“ der Alterung abgewichen werden soll bzw. kann.

Eine geplante Überprüfung von Cetyl- (C16:0) und Stearylalkohol (C18:0) als Beimischungskomponente in Blends wurde aufgrund der nicht vorhandenen Löslichkeit nicht durchgeführt. Lediglich durch aktives Heizen könnten solche Blends am Motorprüfstand untersucht werden. Da jedoch eine mögliche Realisierung der erarbeiteten Kraftstoffformulierungen im Vordergrund stand, wurden entsprechende Versuche nicht durchgeführt. Auch auf Untersuchungen von Blends mit 1-Dodecanol wurde aufgrund einer deutlichen Einschränkung der Kältefestigkeit vorerst verzichtet. Weil Rapsölmethylester als zusätzlicher Vergleichskraftstoff in der Projektreihe bereits ausreichend untersucht wurde, wurde er für die aktuelle Messreihe als Reinkraftstoff nicht mehr berücksichtigt.

Aufgrund der durchgeführten Optimierungen am Einzylindermotorprüfstand konnten erneut die Standardabweichungen bei dieser Messreihe auf einem allgemein niedrigen Niveau gehalten werden. Unterschiede zum absoluten Emissionsniveau der vorherigen Messreihen ergeben sich durch optimierte Betriebsbedingungen und saisonale Temperaturunterschiede, wie sie bei einem Wechsel von Winter zu Hochsommer mit einem nicht klimatisierten Prüfstand auftreten können. Entscheidend sind daher die Relativbezüge innerhalb einer Messreihe.

Abbildung 5.4-20 zeigt die spezifischen CO-Emissionen der Kraftstoffe RME-10-DecOH-5 und RME-10-OleylOH-5 in Vergleich zu DK und RME-10 am Farymann-Einzylindermotorprüfstand im 5-Punkte-Test.

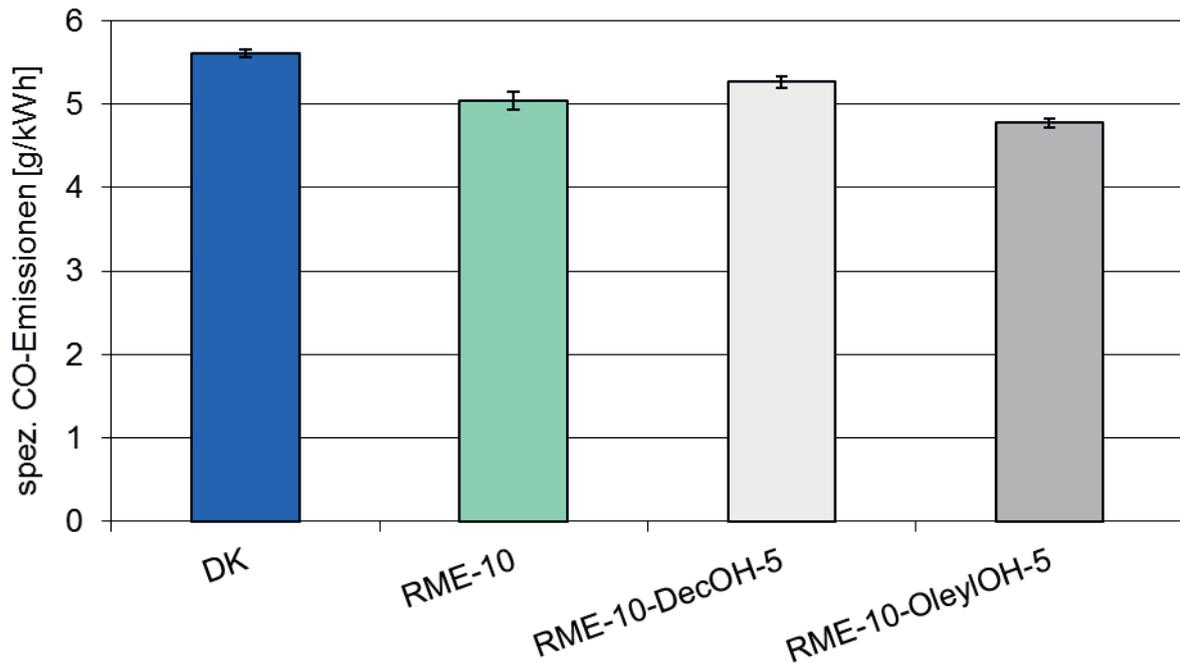


Abbildung 5.4-20: Spezifische CO-Emissionen ternärer Gemische mit 1-Decanol und Oleylalkohol im Vergleich zu DK und RME-10; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Für DK resultiert der höchste Wert der CO-Emissionen. RME-10 zeigt in Vergleich zu DK ein deutlich reduziertes Emissionsniveau. Für den Blend mit 1-Decanol liegt der CO-Wert leicht über, für den Oleylalkohol-Blend leicht unter dem Niveau von RME-10. Damit zeigen die Kraftstoffe mit Alkoholanteil generell niedrigere CO-Emissionen als DK. Da aufgrund vergleichbarer Cetanzahlen von Oleylalkohol (51) und 1-Decanol (50) gegenüber RME (54) auch für die entsprechenden Blends nur geringe Unterschiede existieren, kann aufgrund der vorliegenden Emissionswerte nicht von einem Einfluss des erhöhten Sauerstoffanteils der Blends mit Alkoholanteil auf die CO-Emissionen in Vergleich zu RME-10 ausgegangen werden.

Abbildung 5.4-21 zeigt die spezifischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe. Die spezifischen  $\text{NO}_x$ -Emissionen liegen bei allen Kraftstoffen im Bereich der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau. Lediglich der Blend mit 1-Decanol zeigt einen tendenziell niedrigeren Wert. Dass durch Beimischungen von Fettalkoholen signifikant positive Auswirkungen resultieren, kann daher nicht bestätigt werden. Um einen Einfluss auf die  $\text{NO}_x$ -Werte schlussendlich zu klären, müsste unter Verwendung von unterschiedlichen Motoren in Zukunft hier ein Schwerpunkt gesetzt werden. Eine Unbedenklichkeit der Kraftstoffe bezogen auf diesen Parameter kann jedoch festgestellt werden.

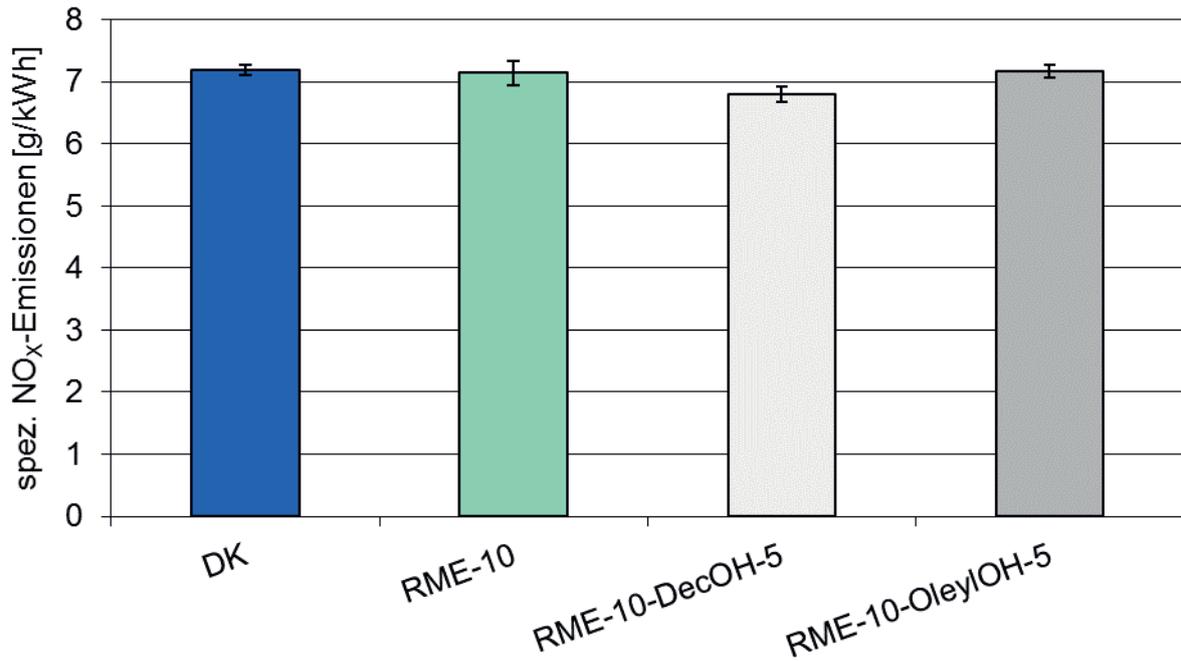


Abbildung 5.4-21: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen ternärer Gemische mit 1-Decanol und Oleylalkohol im Vergleich zu DK und RME-10; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

In Abbildung 5.4-22 sind die spezifischen HC-Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe dargestellt.

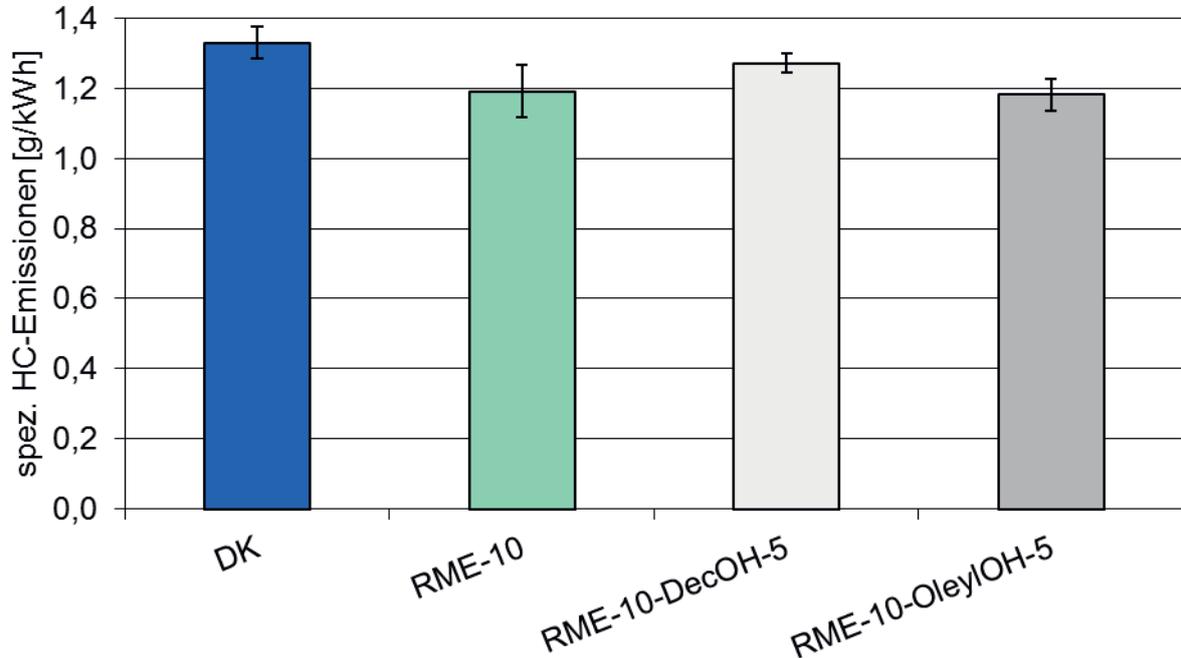


Abbildung 5.4-22: Spezifische HC-Emissionen ternärer Gemische mit 1-Decanol und Oleylalkohol im Vergleich zu DK und RME-10; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

DK weist zwar die höchsten spezifischen HC-Emissionen auf, allerdings liegen die anderen Kraftstoffe besonders unter Einbeziehung der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau. Der 1-Decanol-Blend ist dabei eher mit DK, der Oleylalkohol-Blend mit RME-10 zu

vergleichen. Bei gleichbleibenden bzw. tendenziell niedrigeren Werten in Vergleich zu DK ist auch bezüglich dieses Parameters ein Einsatz der ausgewählten Kraftstoffe unkritisch.

In Abbildung 5.4-23 sind abschließend die spezifischen TM-Emissionen aufgeführt.

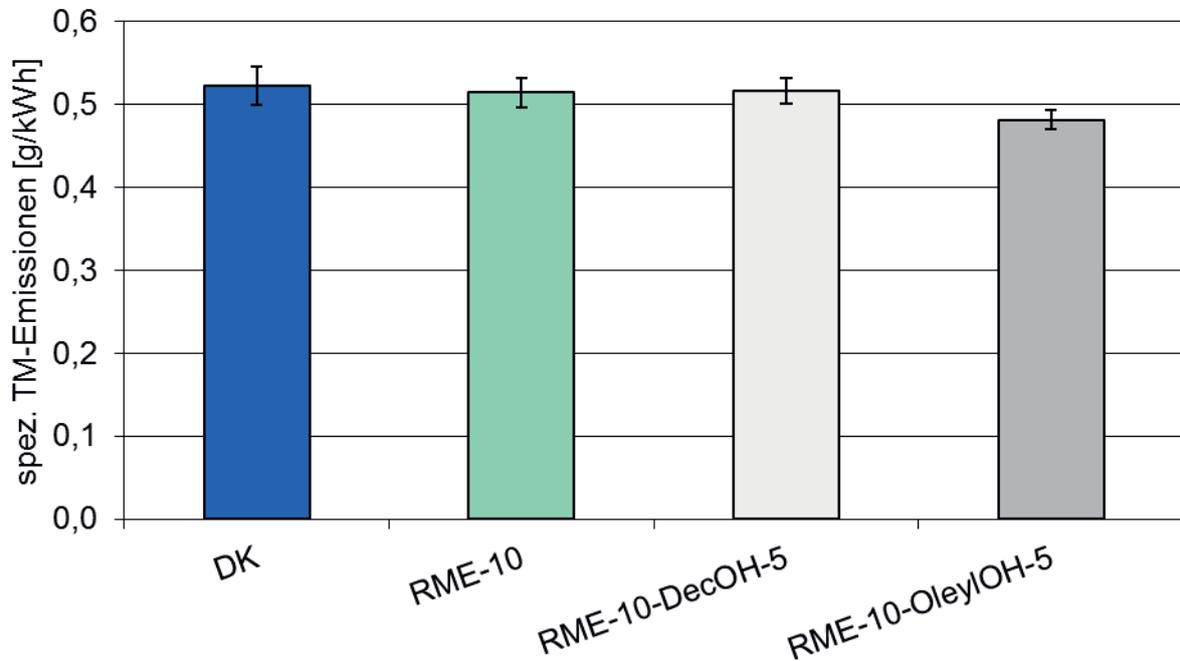


Abbildung 5.4-23: Spezifische TM-Emissionen ternärer Gemische mit 1-Decanol und Oleylalkohol im Vergleich zu DK und RME-10; Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Für DK resultiert zwar tendenziell der höchste Wert für die spezifischen TM-Emissionen, allerdings haben sowohl RME-10 als auch der 1-Decanol-Blend, insbesondere unter Einbeziehung der Standardabweichungen, dasselbe Wertenniveau. Lediglich der Oleylalkohol-Blend liegt tendenziell noch darunter. Bei Berücksichtigung der Standardabweichung kann aber auch hier keine signifikante Abweichung festgestellt werden. Auch in Hinblick auf die spezifischen TM-Emissionen kann daher der Einsatz der ausgewählten Alkohole in entsprechenden Blends als Kraftstoffkomponente als unbedenklich gewertet werden.

Die ausgewählten Kraftstoffe RME-10-DecOH-5 und RME-10-OleylOH-5 haben unter Einbeziehung der Standardabweichungen allgemein Werte auf dem Niveau des Dieselkraftstoffs und des Vergleichskraftstoffs RME-10. Im Betrieb mit dem gewählten Einzylindermotor sind die ausgewählten Blends mit den langkettigen Fettalkoholen 1-Decanol und Oleylalkohol unauffällig. Sie zeigen dabei bezogen auf das Niveau von Dieselkraftstoff tendenziell niedrigere Emissionswerte. Hinsichtlich der gesetzlich reglementierten Emissionsparameter ist der Einsatz dieser ternären Gemische daher unkritisch.

#### 5.4.8 Zusammenfassung

Die sechs Messreihen am Einzylindermotorprüfstand zeigen bei guter Reproduzierbarkeit und geringen Standardabweichungen, dass ein großes Potenzial zur Senkung von Emissionen in erhöhten Beimischungen von HVO und XtL-Kraftstoffen liegt. Zusammengefasst besitzen diese Kraftstoffe ein hohes regeneratives Potenzial, sind im Gegensatz zu FAME-Kraftstoffen nicht alterungsanfällig und wirken sich aufgrund einer hohen Cetanzahl bedingt durch den fehlenden Aromatenanteil positiv auf die gesetzlich limitierten Emissionen aus. Diese Eigenschaften sollten die Bedeutsamkeit dieser Kraftstoffe deutlich machen. Im Detail ergibt sich über die Cetanzahl ein positiver Einfluss mit zunehmender Kettenlänge und abnehmendem Verzweigungsanteil auf die CO- und HC-Emissionen, nicht aber auf die NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen. Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass TBC und die ausgewählten Fettalkohole 1-Octanol, 1-Decanol und Oleylalkohol als Kraftstoffkomponente in Multikomponentenblends für die motorische Verbrennung eingesetzt werden können. Der beobachtete relative leichte Anstieg der Emissionen mit Blends unter Beteiligung dieser Substanzen kann jedoch durch den positiven Einfluss einer Steigerung der Cetanzahl, wie sie z.B. mit erhöhten Anteilen von HVO und XtL möglich ist, kompensiert werden. Trotzdem liegt das Emissionsniveau der Blends, die keinen zusätzlichen erhöhten RME-Anteil aufweisen, dabei generell im Bereich des Dieselmotorkraftstoffs bzw. darunter. Dabei sollte der Einsatz eines maximalen Anteils von 3 Vol.-% an ausgewählten Fettalkoholen und 2 Vol.-% TBC im Blend hinsichtlich der kombinierten Eigenschaften als Dichtemodifikator bzw. als Lösungsvermittler vollkommen ausreichend sein. Insbesondere durch die Verwendung von TBC können die Einsatzmöglichkeiten von XtL-Kraftstoffen und HVO deutlich erweitert werden. Ferner hat sich Rapsölmethylester bezüglich einer Gesamtbeurteilung als der FAME-Kraftstoff mit den geringsten Emissionen herausgestellt, gefolgt von Leinölmethylester und Kokosnussölmethylester. Deutlich negative Auswirkungen bei einem Anstieg des FAME-Anteils von 7 Vol.-% auf 20 Vol.-% konnten bei dem verwendeten Motor nur bei den NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen für KME und LME beobachtet werden.

#### 5.5 Emissionsanalytik am Einzylindermotor (nicht limitierte)

Es gibt viele Parameter, die noch nicht gesetzlich reglementiert bzw. erst Gegenstand späterer Abgasnormen sind. Hierzu gehört neben der Partikelgrößenverteilung und der Mutagenität (Krahl et al., 2003) auch die Bestimmung von Sondergruppen der Kohlenwasserstoffe, wie die Carbonyl- und PAK-Emissionen. Im Bereich der nicht gesetzlich reglementierten Emissionsparameter wurden innerhalb der Testläufe am Einzylindermotorprüfstand aus Kapitel 5.4.7 sowohl Carbonyl- als auch PAK-Untersuchungen zusätzlich durchgeführt. Neben der Partikelgrößenverteilung waren weder direkte (Ames-Test) noch indirekte Messungen (Niro-PAK) zur Mutagenität Gegenstand dieses Blocks.

### 5.5.1 Carbonyle: 1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends

Die Emissionen der Carbonyle Formaldehyd (Form), Acetaldehyd (Acet), Acrolein (Acro), Aceton (Ace), Propionaldehyd (Prop), Crotonaldehyd (Crot), Methacrolein (Meth), 2-Butanon und Butyraldehyd (But/Buty), Benzaldehyd (Benz), Valeraldehyd (Valer) und Hexanal (Hexa) sind in Abbildung 5.5-1 angegeben. Der Wert für Aceton (Ace) konnte zwar angegeben werden, aufgrund der beschriebenen möglichen Störeinflüsse muss er allerdings mit erhöhter Unsicherheit betrachtet werden. Toluolaldehyd (Tolu) war bedingt durch die Methode gestört und wurde daher für die Auswertung nicht einbezogen. Durch Verwendung von zwei Kaliumiodid-Kartuschen konnten bei Einstellung des Flusses auf 0,6 L/min besonders niedrige Standardabweichungen realisiert werden.

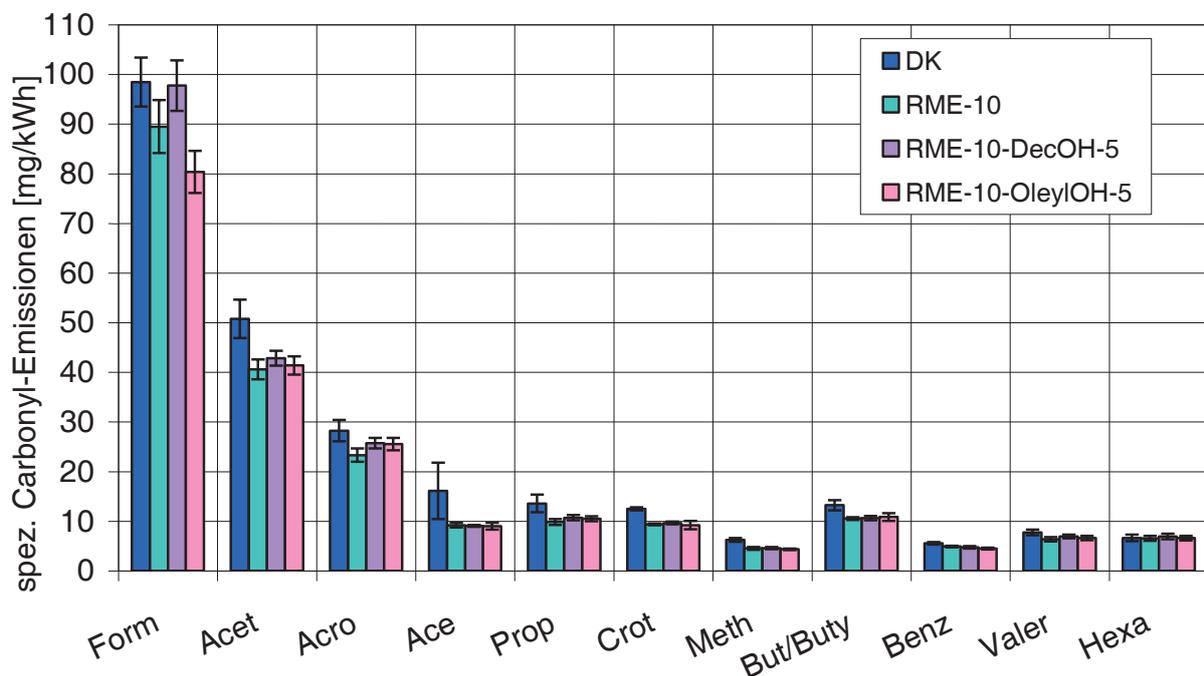


Abbildung 5.5-1: Spezifische Emission der Carbonyle Formaldehyd (Form), Acetaldehyd (Acet), Acrolein (Acro), Aceton (Ace), Propionaldehyd (Prop), Crotonaldehyd (Crot), Methacrolein (Meth), 2-Butanon und Butyraldehyd (But/Buty), Benzaldehyd (Benz), Valeraldehyd (Valer) und Hexanal (Hexa); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Für DK ergeben sich allgemein die höchsten Werte für die betrachteten Carbonyl-Emissionen. Die ternären Blends RME-10-DecOH-5 und RME-10-OleylOH-5 liegen insbesondere bei Berücksichtigung der Standardabweichungen auf dem Niveau von RME-10, das in Vergleich zu DK tendenziell abgesenkt ist. Ein ähnlicher Trend findet sich auch bei den entsprechenden HC-Emissionswerten (vgl. Kapitel 5.4.7). Ein Anteil von 5 Vol.-% 1-Decanol und Oleylalkohol in entsprechenden ternären Blends kann daher bezüglich der Carbonyl-Emissionen als unbedenklich gewertet werden

### 5.5.2 PAK: 1-Decanol und Oleylalkohol in ternären Blends

Es wurden die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Naphthalin (Nap), Acenaphthen (Ace), Fluoren (Flu), Phenanthren (Phe), Anthracen (Ant), Fluoranthen (Fla) und Pyren (Pyr) sowie Benz[a]anthracen (BaA), Chrysen (Chr), Benzo[b]fluoranthen (BbFla), Benzo[k]fluoranthen (BkFla), Benzo[a]pyren (BaPyr), Dibenz[a,h]anthracen (DBAnt), Benzo[ghi]perylen (BPer) und Indeno[1,2,3-cd]pyren (IPyr) am Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test bestimmt. Die PAK mit bis zu drei Ringen zeigen bedingt durch die Methode aufgrund ihrer Flüchtigkeit erhöhte Standardabweichungen. Aufgeführte entsprechende PAK haben daher eine allgemein höhere Ungenauigkeit. Naphthalin und Acenaphthen als kleinste PAK mussten aus diesen Gründen aus der Auswertung genommen werden.

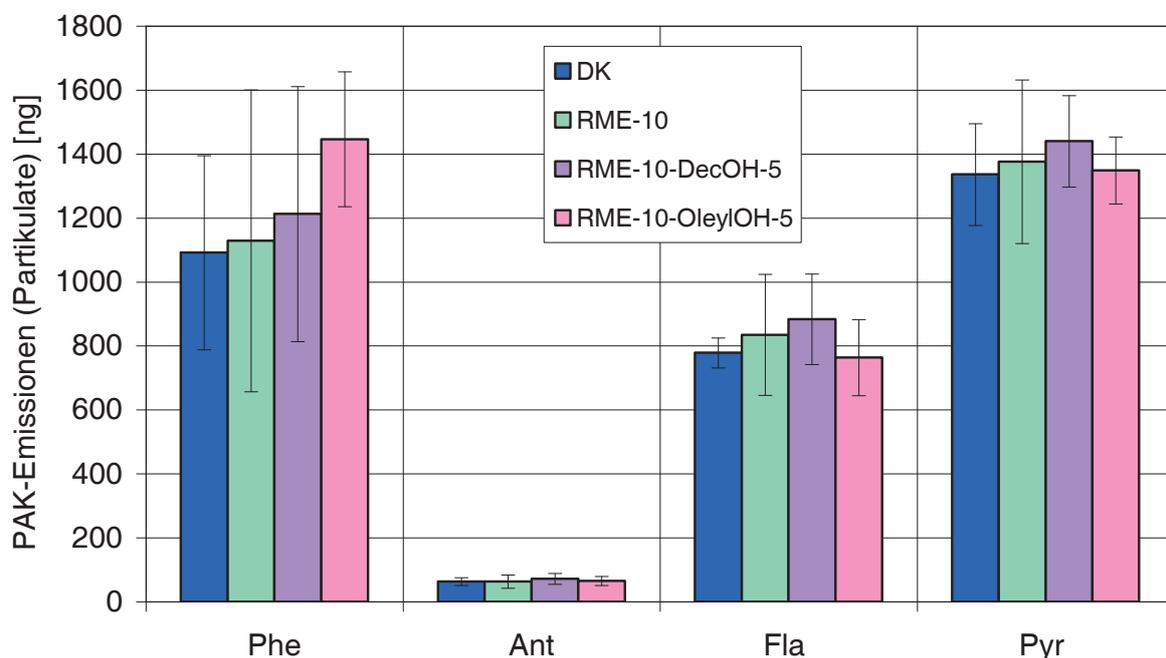


Abbildung 5.5-2: PAK-Emissionen (Partikulate) (Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Bei Betrachtung der partikelgebundenen PAK-Ergebnisse in Abbildung 5.5-2 und Abbildung 5.5-3 zeigt sich bei Einbeziehung der Standardabweichungen kein statistisch abgesicherter Unterschied der untersuchten Kraftstoffe. So ergeben sich auch hinsichtlich der nachgewiesenermaßen karzinogenen Substanz Benzo[a]pyren keine Unterschiede im Vergleich zu DK und RME-10.

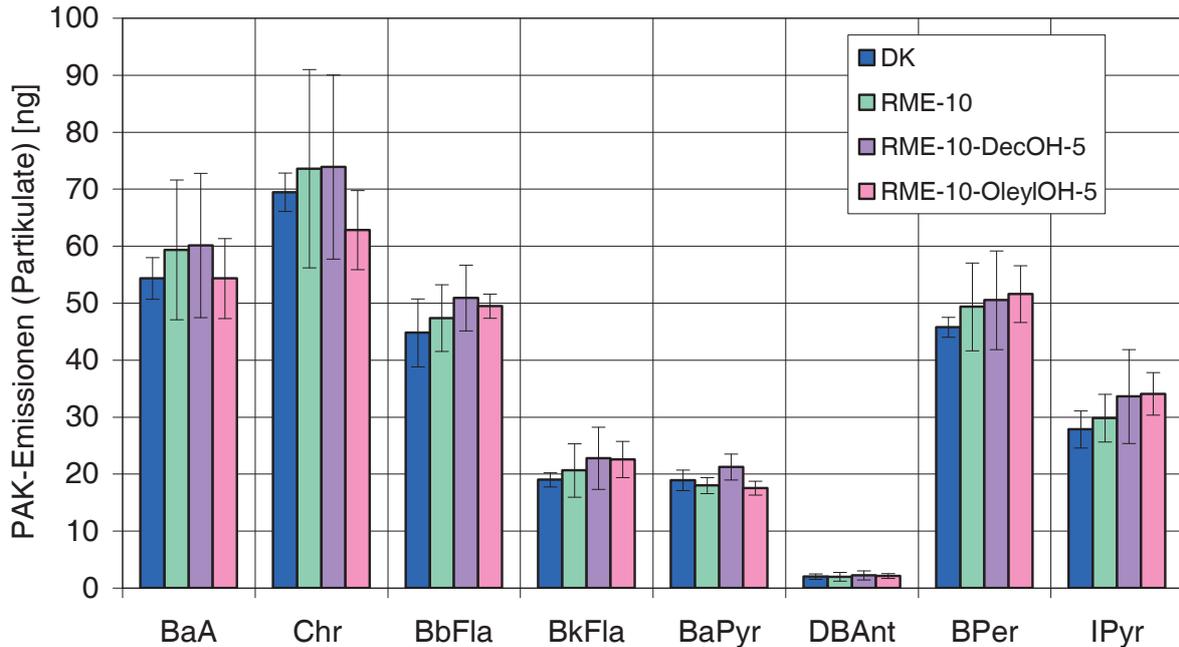


Abbildung 5.5-3: PAK-Emissionen (Partikulate) (Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Di-benz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Die partikelgebundenen PAK-Emissionen weisen bei den ausgewählten Kraftstoffen dasselbe Wertenniveau auf.

Bei Betrachtung der PAK-Ergebnisse der Kondensate in Abbildung 5.5-4 und Abbildung 5.5-5 zeigen sich bei Einbeziehung der Standardabweichungen keine statistisch abgesicherten Unterschiede von RME-10 zu DK; es kann jedoch über die Gesamtheit der PAK von einem tendenziell höheren Wertenniveau für DK ausgegangen werden. Für den 1-Decanol-Blend ergibt sich eine weitere tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus relativ zu den Vergleichskraftstoffen. Diese Aussage ist aber aufgrund der Standardabweichungen statistisch nicht abgesichert. Der Oleylalkohol-Blend zeigt die niedrigsten PAK-Werte. Unter Einbeziehung der Standardabweichungen relativiert sich diese Aussage bezüglich der großen PAK ab Chrysen. Für die kleinen PAK bis einschließlich Benzo[a]pyren ist dieser Trend deutlich und auch statistisch abgesichert. Aufgrund der Einstufung dieser Substanz als krebserregend ist dieses Ergebnis beachtenswert.

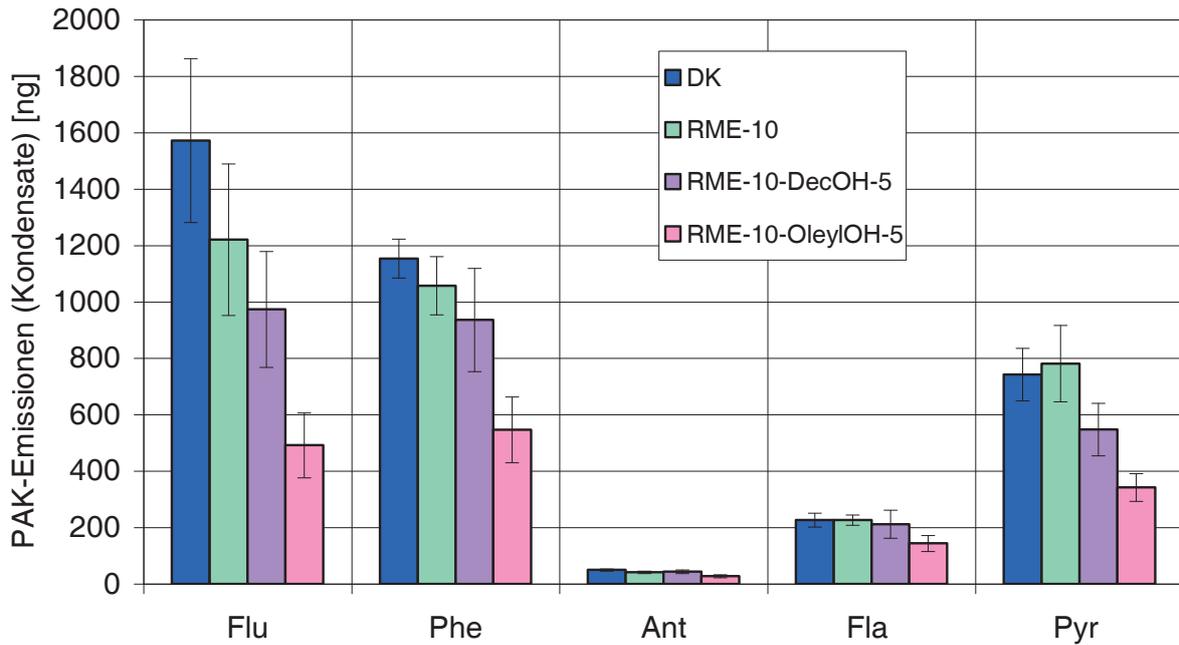


Abbildung 5.5-4: PAK-Emissionen (Kondensate) (Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

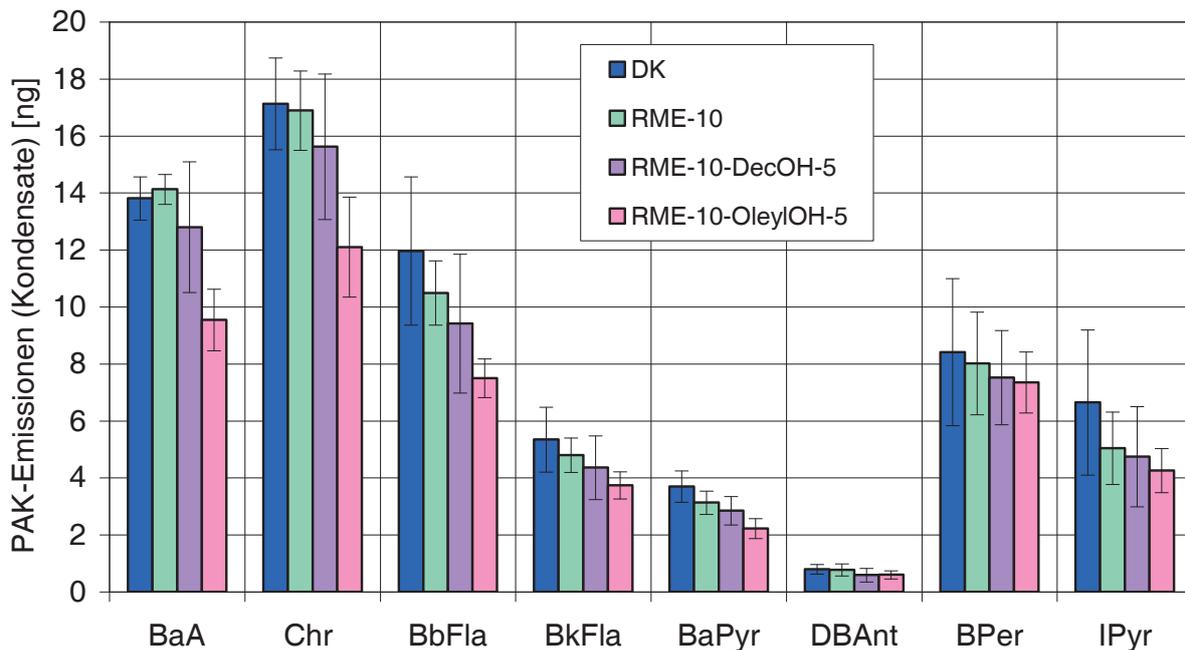


Abbildung 5.5-5: PAK-Emissionen (Kondensate) (Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Di-benz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Es kann festgehalten werden, dass für die Fettalkohol-Blends bei den Kondensaten eine allgemein tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus gegenüber den Vergleichskraftstoffen vorliegt.

Bei Betrachtung der PAK-Ergebnisse als Summenparameter in Abbildung 5.5-6 und Abbildung 5.5-7 zeigt sich bis auf die Fluoren-Emissionen unter Einbeziehung der Standardabweichungen ein vergleichbares Wertenniveau der PAK-Emissionen aller ausgewählten Kraftstoffe.

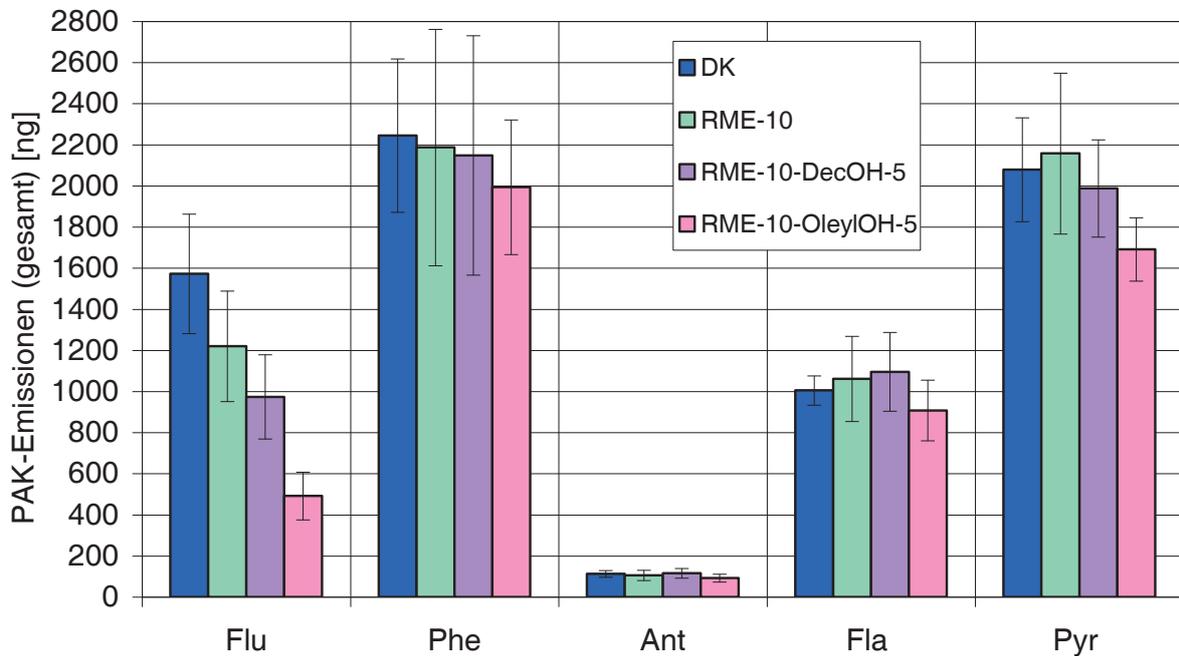


Abbildung 5.5-6: PAK-Emissionen (gesamt) (Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren; Fluoren-Wert nur über Kondensate); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

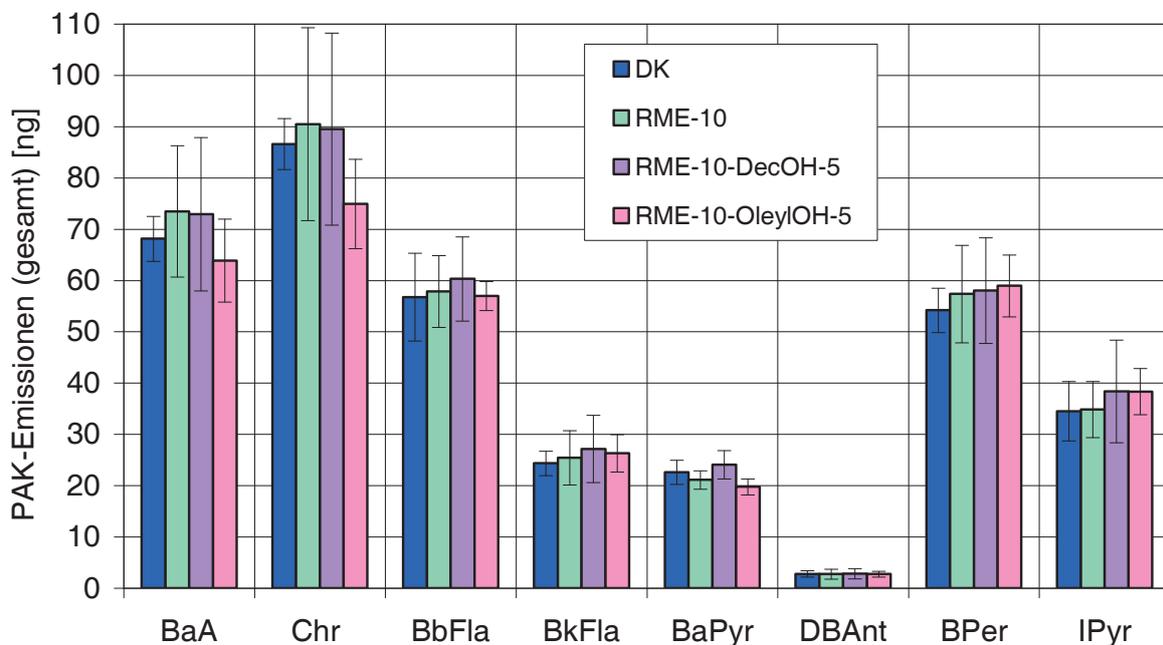


Abbildung 5.5-7: PAK-Emissionen (gesamt) (Benz[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[a]pyren, Di-benz[a,h]anthracen, Benzo[ghi]perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren); Farymann 18 W, 5-Punkte-Test

Da für Fluoren keine partikelgebundenen PAK-Daten vorliegen und die bereits beschriebene methodenbedingte Anfälligkeit für die kleinen PAK einbezogen werden muss, gibt dieser Befund zwar Anlass für eine genauere Untersuchung, er sollte aber bezüglich der allgemeinen Aussage nicht überbewertet werden. Auch die Werte zu der nachgewiesenermaßen karzinogenen Substanz Benzo[a]pyren sind als Summenparameter unauffällig. Die PAK-Ergebnisse als Summenparameter entsprechen im Wesentlichen dem festgestellten Bezug der Kraftstoffe bei den Carbonyl-Untersuchungen. Eine tendenzielle Verbesserung zu DK kann jedoch nicht festgestellt werden. Unter Einbeziehung der Standardabweichungen ergibt sich für die PAK-Emissionen ein unauffälliges Verhalten der ausgewählten Kraftstoffblends mit Alkoholanteil in Bezug zu den Vergleichskraftstoffen.

### **5.5.3 Zusammenfassung**

Im Bereich der nicht gesetzlich reglementierten Emissionsparameter wurden sowohl Carbonyl- als auch PAK-Untersuchungen durchgeführt. Bezogen auf den Vergleichskraftstoff RME-10 haben die ternären Gemische RME-10-DecOH-5 und RME-10-OleylalkOH-5 vergleichbare Carbonyl-Emissionen; bezogen auf DK zeigt sich sogar eine tendenzielle Absenkung des Werteneiveaus. Unter Einbeziehung der Standardabweichungen ergibt sich für die Gesamtbetrachtung der PAK-Emissionen ein unauffälliges Verhalten der ausgewählten Kraftstoffblends in Bezug zu den Vergleichskraftstoffen. Lediglich für die Kondensate kann ein positiver Trend der Kraftstoffe mit Alkoholanteil beobachtet werden. Für die innerhalb dieser Arbeit betrachteten gesetzlich nicht reglementierten Emissionen am Einzylindermotorprüfstand können keine kritischen Werte der ausgewählten ternären Kraftstoffe erkannt werden. Der Einsatz entsprechender langkettiger Fettalkohole kann daher bei einem Anteil von 5 Vol.-% als unbedenklich gewertet werden.

## **5.6 Kraftstoffdesign und -analytik von REG50**

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln wird für die Entwicklung eines Multikomponentenblends mit hohem regenerativen Anteil der Kraftstoff REG50 für die weiteren Untersuchungen favorisiert, bestehend aus 50 Vol.-% Dieselkraftstoff (DK), 38 Vol.-% HVO, 7 Vol.-% RME, 3 Vol.-% 1-Octanol und 2 Vol.-% TBC. Mit dieser Formulierung liegt ein quasi-regenerativer Anteil von bis zu 50 Vol.-% vor. Aus Gründen der Realisierbarkeit sowohl in Bezug zu den aktuell realistischen Produktionsmengen als auch bezüglich der Erfüllung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 wurde auf eine weitere Erhöhung des regenerativen Anteils vorerst verzichtet.

Der regenerative Kraftstoff HVO wurde aus Gründen einer nicht vorhandenen Alterungsanfälligkeit und aufgrund sehr guter emissionsanalytischer Eigenschaften (vgl. Kapitel 5.4.3) ausgewählt. Es wäre aber auch ein entsprechender Mix aus Alkanen mit Verzweigungsanteil denkbar,

wie er über Fischer-Tropsch-Prozessführung im Bereich von XtL-Kraftstoffen regenerativ produziert werden kann sowie eine gezielte Zusammensetzung entsprechender Alkane. Es soll noch einmal deutlich gemacht werden, dass eine Festlegung allein auf HVO nicht zwangsläufig ist, dass dieser Kraftstoff aber durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und seine Realisierbarkeit zurzeit die erste Wahl ist. Des Weiteren erzielte HVO gegenüber einem ausgewählten GtL-Kraftstoff allgemein niedrigere Emissionswerte bei hohen Beimischungsanteilen von 40 Vol.-%. Entwicklungen z.B. im Bereich des auf Algenöl basierenden HVO sichern diesen Kraftstoff gegenüber möglichen strengeren Kriterien für regenerative Kraftstoffe auch in Zukunft ab.

Rapsölmethylester (RME) wurde aufgrund eines aktuell gesetzlich verbindlichen Beimischungsanteils von 7 Vol.-% als heimische Kraftstoffkomponente trotz der Alterungsanfälligkeit und des problematischen Siedeverhaltens mit sonst guten Kraftstoffeigenschaften als FAME-Komponente ausgewählt. Auch hier ist die Kraftstoffformulierung flexibel und kann auf neue Entwicklungen im Bereich der Verwertung pflanzlicher und tierischer Fette (UCOME) oder hinsichtlich alternativer FAME-Kraftstoffe angewendet werden.

Der Begriff eines quasi regenerativen Anteils ergibt sich durch Beimischung von 1-Octanol. Ein vollkommen regenerativer und spezifischer Prozess für die Gewinnung einer Produktionsmenge im industriellen Maßstab wurde noch nicht entwickelt bzw. umgesetzt. 1-Octanol kann bei entsprechender Fischer-Tropsch-Reaktionsführung als Beiprodukt gewonnen werden. In diesem Fall kann der Alkoholanteil auch auf die Gruppe der geeigneten 1-Alkohole verteilt werden, um so eine größere Realisierbarkeit zu ermöglichen. Dabei wirken die Fettalkohole zusammen mit TBC als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte, die Folge der Autoxidation des Biodiesels sind. Den höchsten Wirkungsgrad erzielt hier die 1-Alkohol-Komponente, so dass die interessanten Kraftstoffeigenschaften auch Anreize für die Entwicklung möglicher alternativer Produktionswege darstellen (Julis und Leitner, 2012), wie beispielsweise die mikrobiologische Gewinnung (Vallon et al., 2013). Allerdings ist gerade 1-Octanol auch als großindustrielles synthetisches Produkt zu akzeptablen Preisen am Markt erhältlich. Ausgehend von den Alterungsstudien mit 1-Decanol kann davon ausgegangen werden, dass mit 1-Alkoholen auch die Ausbildung von schwerlöslichen Oligomeren zeitlich verzögert oder sogar gänzlich verhindert wird, so dass zusammen mit einem weiter ansteigendem Sauerstoffanteil ein Fokus der Kraftstoffforschung auf dieser Gruppe in Zukunft liegen sollte. Als 1-Alkohole wären die Fettalkohole von 1-Heptanol bis 1-Decanol auch im Mix gut geeignet, allerdings wurde aus Gründen der Vereinfachung, einer umfangreicheren Datenlage (Krahl et al. 2011) und einer besseren regenerativen Realisierung vorerst das 1-Octanol ausgewählt.

Die Verwendung von TBC als ein über Biomasse zugänglicher regenerativer Kraftstoff mit hoher Oxidationsstabilität ist ein Lösungsweg zu einer erhöhten Beimischung von Kraftstoffen, die auf Alkanen basieren, wie HVO und XtL-Kraftstoffe. Schon mit geringen Anteilen von 2 Vol.-% TBC in REG50 kann eine zu geringe Dichte gemäß DIN EN 590 bedingt durch den

hohen HVO-Anteil von 38 Vol.-% kompensiert werden. Höhere Anteile wurden aus Gründen der Realisierbarkeit, aber auch aufgrund eines dann eventuell in Kombination mit 7 Vol.-% RME kritischen Siedeverlaufs nicht berücksichtigt. Der maximale Anteil von TBC liegt bei Berücksichtigung des 95%-Kriteriums des Siedeverlaufs gemäß DIN EN 590 ohne RME-Anteil bei 5 Vol.-%. Damit würde auch ohne Einbeziehung von regenerativen Fettalkoholen ein regenerativer Gesamtanteil im Blend von 50 Vol.-% resultieren. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass mit den aktuell zur Verfügung stehenden Substanzen gemäß DIN EN 590 diese Grenze auch in Zukunft nur schwer deutlich überschritten werden kann. Die Cetanzahl von REG50 dürfte trotz der alkoholischen Komponenten aufgrund des hohen HVO-Anteils nicht wesentlich reduziert sein. Durch 5 Vol.-% der kombinierten Lösungsvermittler sollte der Kraftstoff unter realistischen Alterungsbedingungen gut gegenüber negativen Alterungseinflüssen geschützt sein. Ferner ergibt sich zusammen mit RME ein Gesamtanteil von sauerstoffhaltigen Kraftstoffen von 12 Vol.-% mit möglichen zusätzlichen positiven Auswirkungen auf das Verbrennungsverhalten. REG50 hat folglich als Kraftstoff gemäß DIN EN 590 ein großes Potenzial und war daher Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

### 5.6.1 Kraftstoffanalytik von REG50 gemäß DIN EN 590

Für die Bestimmung der physikalisch-chemischen Kraftstoffeigenschaften wurde für REG50 eine Vollanalyse gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 durchgeführt. Als Vergleichskraftstoff wurde HVO-26-RME-7 gewählt (Tabelle 5.6-1).

Tabelle 5.6-1: Vollanalyse gemäß DIN EN 590 des ausgewählten Multikomponentenblends REG50 in Vergleich zu HVO-26-RME-7

Eigenschaft	Methode	Einheit	Limit		REG50	HVO-26-RME-7
			Min	Max		
Cetanzahl	ISO 15195	-	51	-	60,5	57,6
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-	63,9	63,1
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	821,4	824,2
Polycyc.Aromat. KW	ISO 12916	Gew. %	-	8	2,3	3,0
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	1,8	2,4
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	89	90
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,3	< 0,1	< 0,1
Oxidasche	ISO 6245	Gew. %	-	0,01	< 0,005	< 0,005
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	<u>218</u>	46
Gesamtverschmutzung	ISO 12662	mg/kg	-	24	1	< 1
Korrosion Cu (3 h – 50 °C)	ISO 2160	Grad	1	1	1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25	4	6
Oxidationsstabilität	15751	h	20	-	53,7	38,6
HFRR (bei 60 °C)	ISO 12156-1	µm	-	460	183	181
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	2,976	2,974
CFPP	116	°C	-	0/-10/-20	-27	-24
Destillationsverlauf						
%(V/V) 250 °C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	20,2	19,3
%(V/V) 350 °C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	(100)	97,6
95% Punkt	ISO 3405	°C	-	360	326,9	336,2
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	<u>2</u>	7

Hierbei handelt es sich nach aktuellem Kenntnisstand um den Dieselmotorkraftstoff gemäß DIN EN 590 mit dem bisher höchsten an der Tankstelle realisierten regenerativen Anteil von 33 Vol.-%. Im Gegensatz zu HVO-26-RME-7 erfüllt REG50 die Kriterien gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 in zwei Punkten nicht. Der Wassergehalt liegt bei leichter Überschreitung des Grenzwerts von 200 mg/kg bei einem Wert von 218 mg/kg. Verantwortlich dafür sind das TBC und das 1-Octanol, die bereits als Reinsubstanzen einen erhöhten Wassergehalt aufgrund ihrer hohen Polarität aufweisen. Diese Komponenten müssten daher zuvor getrocknet werden. Bereits durch eine entsprechende Optimierung des Produktionsprozesses bei einer Ausrichtung auf die Kraftstoffbeimischung sollte die Problematik unter Kontrolle gebracht werden können. Angesichts einer geringen Überschreitung des Kriteriums wird die Einhaltung des Grenzwerts allerdings als unkritisch gesehen.

Mit einem Gesamt-FAME-Gehalt von 9 Vol.-% wird deutlich, dass die Anteile an TBC im Ergebnis enthalten sind. Die Bestimmung des Fettsäuremethylestergehalts ist nicht spezifisch, es werden generell Estergruppen bestimmt. Es sollte daher möglich sein, die Spezifikation des Parameters entsprechend anzugleichen. Da aber auch diese Änderung eine Überarbeitung der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 zur Folge haben dürfte, wäre die einfachste Variante, den FAME-Anteil um 2 Vol.-% zu reduzieren. FAME-Anteile könnten auch darüber hinaus durch weitere TBC-Anteile bis maximal 5 Vol.-% ersetzt werden. Dies wäre gerade bei einer möglichen notwendigen zukünftigen Reduzierung des FAME-Anteils von großem Interesse. Ferner könnte auf diese Weise der HVO-Anteil weiter gesteigert werden. Es ergibt sich also keine unlösbare Problematik bezüglich dieses Parameters. Eine mögliche Begrenzung der Beimischung des TBC hinsichtlich der kinematischen Viskosität stellte sich als unkritisch heraus. Mit einer Dichte von 821,4 kg/m<sup>3</sup> wird der entsprechende Grenzwert durch die Beimischungsanteile von TBC eingehalten.

Die ausgewählten Multikomponentenblends HVO-26-RME-7 und REG50 zeigen beide mit CFPP-Werten von -24 °C und -27 °C ein gemäß Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 ideales Verhalten. Die Kraftstoffformulierung profitiert dabei sowohl von dem niedrigen CFPP-Wert von HVO, der aufgrund eines hohen Verzweigungsanteils bei -26 °C liegt, als auch von der sehr guten Kältefestigkeit bedingt durch den TBC-Anteil. Es ergibt sich auch bezüglich des Flammpunkts mit Werten im Bereich von 90 °C kein kritisches Verhalten. REG50 weist aufgrund des hohen Anteils an gesättigten langkettigen Alkanen bedingt durch den Einsatz von HVO mit einer Cetanzahl von 60 einen hohen Wert auf und erfüllt damit deutlich das Kriterium gemäß DIN EN 590. Ein gemeinsamer Anteil der Kraftstoffkomponenten TBC und 1-Octanol von 5 Vol.-% verursacht keinen wesentlichen negativen Einfluss hinsichtlich des betrachteten Parameters. Es dominiert der Cetanzahl-Anstieg bedingt durch hohe Anteile von HVO. Die Cetanzahl von REG50 liegt dabei sogar noch leicht über der von HVO-26-RME-7 mit einem Wert von 58. Dass REG50 mit einer Oxidationsstabilität von 54 Stunden deutlich über der von HVO-26-RME-7 mit einem Wert von 39 Stunden liegt, deutet darauf hin, dass der Alkoholanteil sich positiv auf die Alterungsanfälligkeit ausgewirkt hat.

Auch unter Berücksichtigung der minimal erhöhten Werte in den Bereichen Wassergehalt und FAME-Gehalt, die leicht unter Kontrolle zu bringen sind, erfüllt REG50 die Kriterien der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 und zeigt dabei teils vergleichbare, teils bessere Werte als der Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7.

### 5.6.2 Siedeverhalten

Es wurden auch die auf Alkanen basierenden Kraftstoffe GtL und HVO sowie die ausgewählten Multikomponentenblends HVO-26-RME-7 und REG50 innerhalb einer abschließenden Messreihe zum atmosphärischen Siedeverhalten untersucht. DK, RME-7 und RME sind als Bezugskraftstoffe zusätzlich aufgeführt (Abbildung 5.6-1).

Es ist zu erkennen, dass HVO einen veränderten Siedeverlauf im Gegensatz zu DK aufweist. Der niedrigsiedende Bereich liegt dabei merklich oberhalb, der hochsiedende Bereich deutlich unterhalb der Siedelinie von DK.

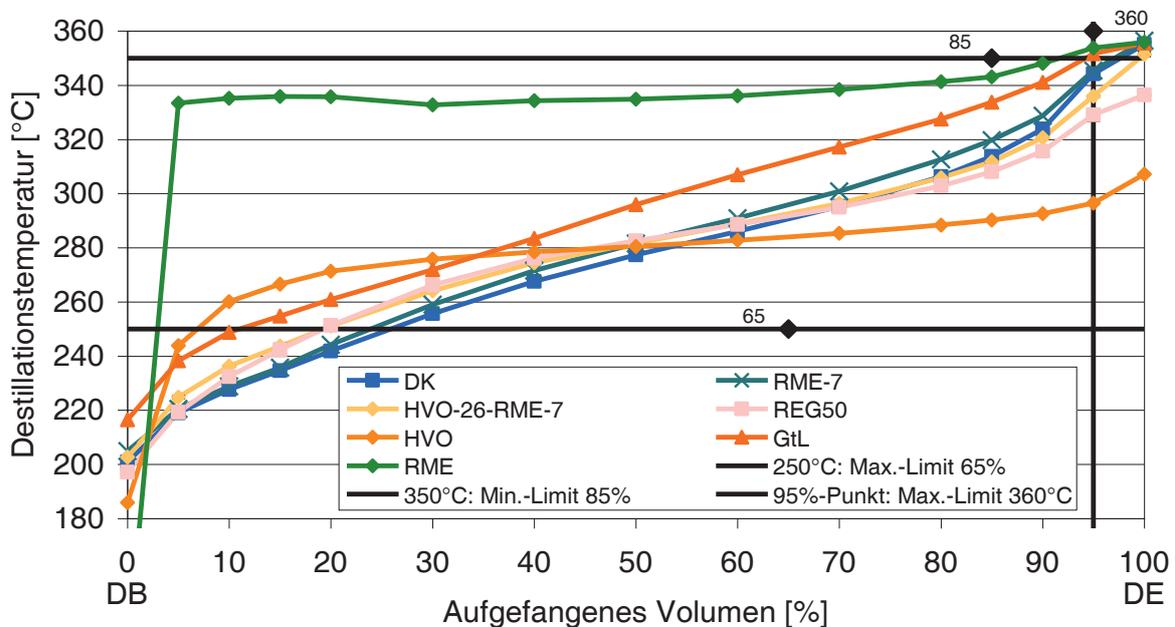


Abbildung 5.6-1: Siedeverläufe gemäß DIN EN 590 von REG50 und HVO-26-RME-7 in Bezug zu ausgewählten Vergleichskraftstoffen

Darin könnte auch das bessere Emissionsverhalten des Kraftstoffs allgemein, aber auch im Vergleich zu GtL (vgl. Kapitel 5.4) zumindest teilweise begründet sein, da durch ein früheres Siedende eine schnellere Verdunstung und damit eine bessere Gemischbildung im Brennraum resultiert. Dass ein einfacher Bezug jedoch nicht möglich ist, zeigen von der Art der betrachteten Emissionen abhängige schwankende Ergebnisse bei Verwendung von RME als Reinkraftstoff in Vergleich zu DK. Es sind folglich auch andere Aspekte zu beachten, um das Brennverhalten zu beschreiben. Zum Beispiel könnte ein möglicher Einfluss zur Steigerung der NO<sub>x</sub>-Emission auch im Sauerstoffanteil des Kraftstoffs begründet sein. Ein signifikanter Einfluss des Sauerstoffanteils auf die NO<sub>x</sub>-Emissionen konnte bisher aufgrund der vorliegenden

Wertegrundlage vom Einzylindermotor-Prüfstand aber nicht erkannt werden. GtL zeigt entscheidende Abweichungen zum Siedeverlauf von HVO und DK. Weitere wichtige Größen der Verbrennung wie die Cetanzahl haben bei der Betrachtung der Emissionen den entscheidenden Einfluss.

Es ist interessant, dass trotz des Anteils von 2 Vol.-% der stark hochsiedenden Komponente TBC ein Siedeverlauf beim 95%-Punkt sogar unterhalb von DK vorliegt. Möglicherweise verursacht der erhöhte polare Anteil bedingt durch das 1-Octanol einen Schleppeffekt, der eine Absenkung des Siedeeendes zur Folge hat. Unter diesen Umständen sollte zukünftig überprüft werden, ob der TBC-Anteil nicht sogar über einen Anteil von 5 Vol.-% gesteigert werden kann. Ein möglicher Einsatz dieser Komponente ist folglich innerhalb des überprüften Beimischungsanteils unkritisch. Für Kraftstoffe wie REG50 und HVO-26-RME-7, deren Siedelinien derjenigen von DK sehr ähnlich sind und die gleichzeitig eine deutlich höhere Cetanzahl aufweisen, müssten ideale Voraussetzungen für eine Verbesserung des Emissionsverhaltens resultieren. Mit REG50 sollten dabei aufgrund der leicht höheren Cetanzahl und durch das frühere Siedeeende im Gegensatz zu HVO-26-RME-7 noch bessere Emissionswerte erzielt werden.

### 5.6.3 Wasseraufnahmeverhalten

Abschließend sollte für REG50 auch aus dem Grund eines nachgewiesenen erhöhten Wassergehalts und für den Bezugskraftstoff HVO-26-RME-7 das Wasseraufnahmeverhalten bestimmt werden. DK und RME werden zu Vergleichszwecken erneut aufgeführt (Abbildung 5.6-2).

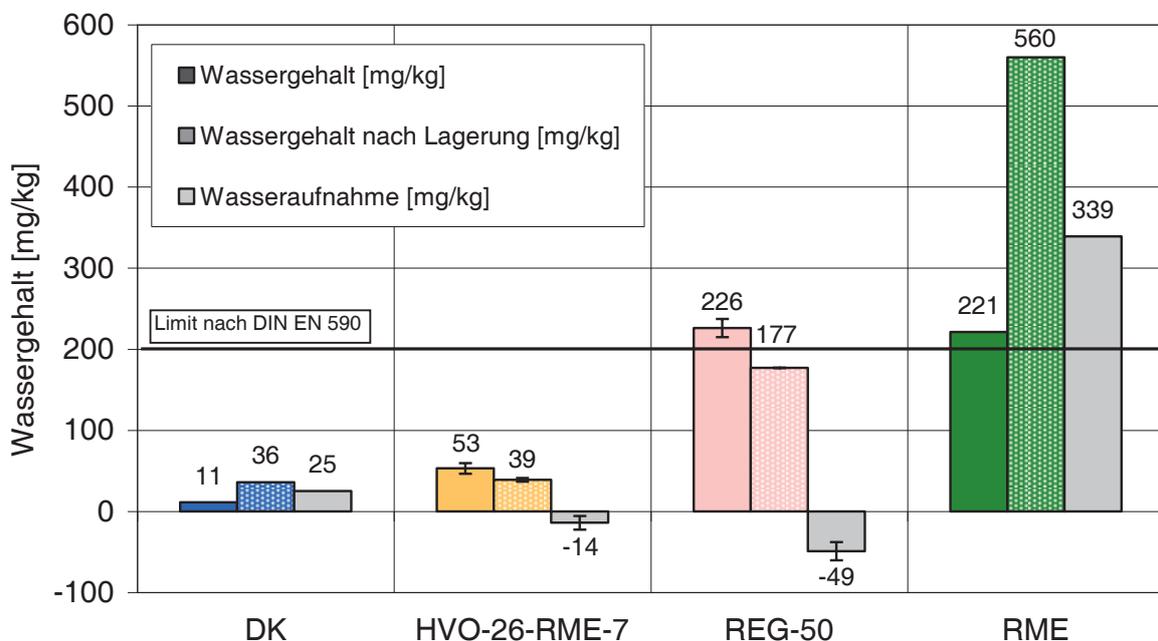


Abbildung 5.6-2: Wasseraufnahmeverhalten - Wassergehalt von REG50 und HVO-26-RME-7 im Vergleich zu RME und DK vor und nach der Behandlung

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

#### **5.6.4 Zündtemperatur**

Es wurde ferner für die ausgewählten Multikomponentenblends REG50 und HVO-26-RME-7 aus Gründen der Vollständigkeit die Zündtemperatur bestimmt. DK, HVO, RME-7 und RME-100 wurden als Bezugskraftstoffe in die Messreihe einbezogen (Abbildung 5.6-3).

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

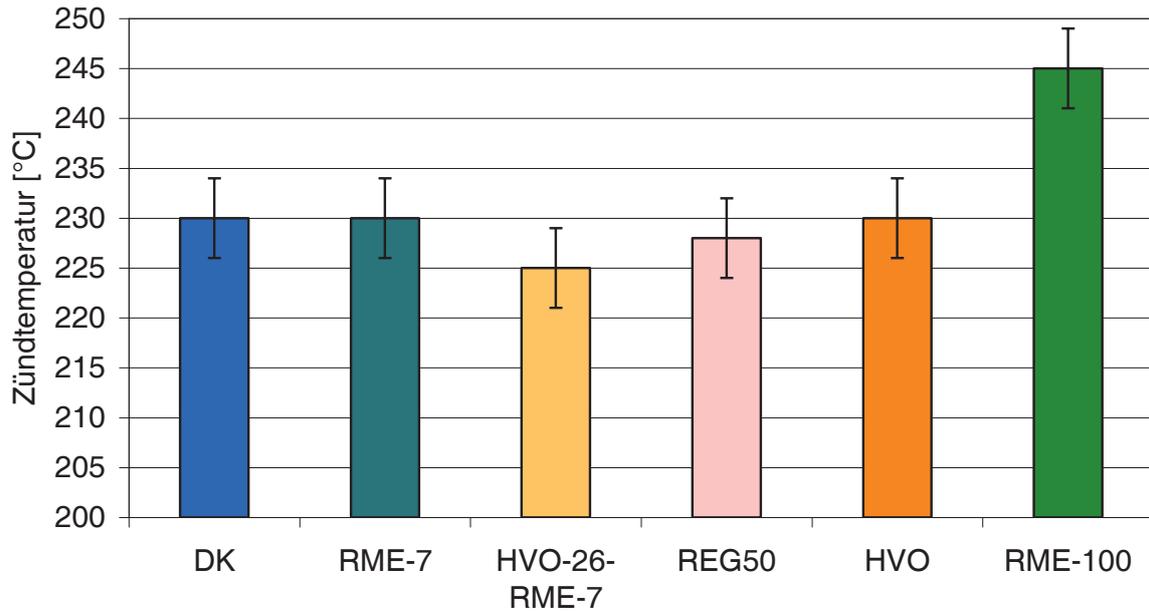


Abbildung 5.6-3: Zündtemperatur von REG50 und HVO-26-RME-7 in Vergleich zu DK, RME-7, RME-100 und HVO

### 5.6.5 Alterung im Einspritzprüfstand und Lagerstabilität (Lichtbox-UV)

Überprüft wurde das Alterungsverhalten im Einspritzprüfstand mit der Variante 2 für den Multikomponentenblend REG50 in Vergleich zu HVO-26-RME-7. Als Vergleichskraftstoffe dienten HVO, DK, RME-20 und RME-100, die hier erneut angegeben sind. Bei Betrachtung der Säurezahlen (Abbildung 5.6-4) ist zu erkennen, dass es bei den Kraftstoffen REG50 und HVO-26-RME-7 bei generell niedrigen Werten im Bereich von unter 0,1 mg KOH/g innerhalb der Standardabweichungen zu keiner signifikanten Erhöhung des Messwerts nach der Alterung kommt.

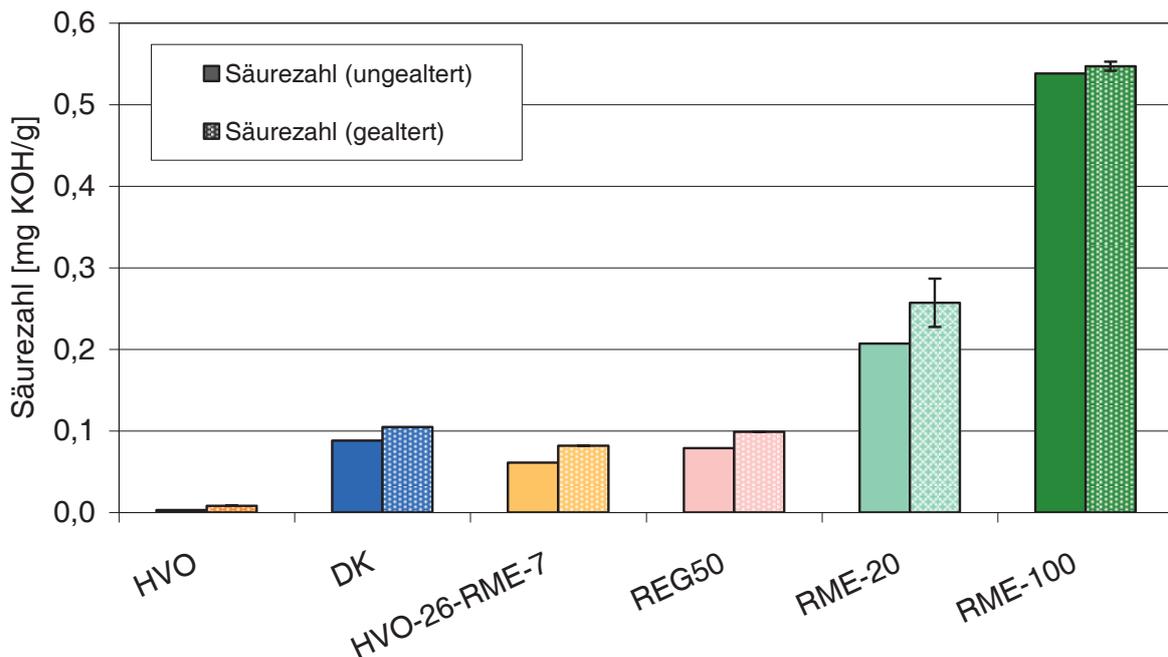


Abbildung 5.6-4: Säurezahl von REG50 und HVO-26-RME-7 in Vergleich zu ausgewählten Bezugskraftstoffen vor und nach der Alterung am Einspritzprüfstand

Die Werte liegen, RME-100 ausgenommen, allgemein auf einem niedrigen Niveau. Eine Aussage zur Wirkung des Alkoholanteils bei REG50 auf die Säurezahl kann nicht getroffen werden, da derartig niedrige Werte zeigen, dass das dafür notwendige Alterungsstadium noch nicht erreicht wurde.

Bei Betrachtung der Oxidationsstabilität (Abbildung 5.6-5) zeigt sich, dass trotz hoher Ausgangswerte für die Oxidationszahl der beiden ausgewählten Multikomponentenblends stark abgesenkte Werte nach der Alterung resultieren.

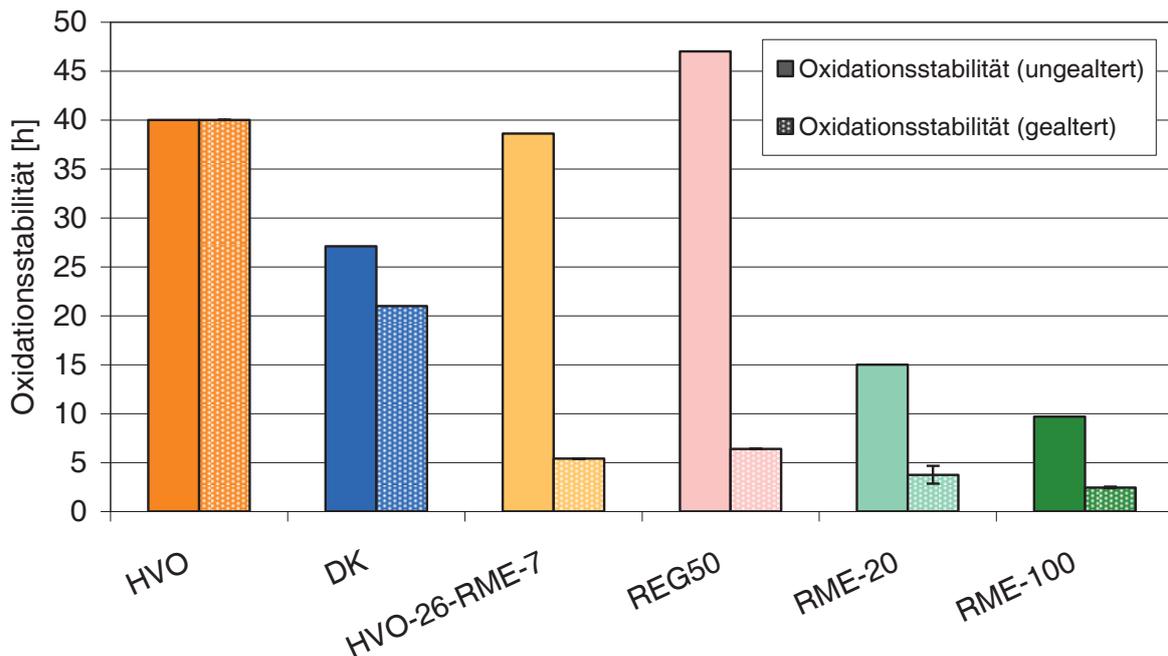


Abbildung 5.6-5: Oxidationsstabilität von REG50 und HVO-26-RME-7 in Vergleich zu ausgewählten Bezugskraftstoffen vor und nach der Alterung am Einspritzprüfstand

Bei REG50 wird jedoch im Gegensatz zu HVO-26-RME-7 sogar der Grenzwert für die Oxidationsstabilität von sechs Stunden für FAME-Kraftstoffe gemäß DIN EN 14214 nicht unterschritten. Allerdings weisen alle Kraftstoffe noch eine Oxidationsstabilität durch Messwerte über dem Grenzwert von 0,5 Stunden nach der Alterung auf. Sie wären daher nach der Alterung noch oxidationsstabil, aber nicht mehr lagerstabil. Bei REG50 liegt ein höherer Ausgangswert vor als bei reinem HVO, welcher eigentlich als Maximalwert definiert werden kann. Selbst bei Berücksichtigung der Standardabweichungen ist diese Erhöhung auffällig. Dennoch wird das Ergebnis durch die Vollanalyse zusätzlich gestützt. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass TBC und besonders 1-Octanol nicht nur durch Polaritätssteigerung den Ausfall von Alterungsprodukten verhindern, sondern auch, wie bereits für 1-Decanol bewiesen, aktiv die Alterungsprozesse positiv beeinflussen können. Dies würde eine generelle Steigerung der Oxidationsstabilität erklären. Dieses Verhalten sollte in Zukunft weiter verstärkt untersucht werden. Bei eindeutiger Bestätigung sollte die Attraktivität entsprechender Beimischungskomponenten noch einmal deutlich steigen.

Bei Werten für die Oxidationsstabilität oberhalb von 0,5 Stunden sind auch keine wesentlichen Auswirkungen auf die kinematische Viskosität zu erwarten, da die Oligomerbildung in diesem Stadium noch nicht eingetreten ist. Mit der Betrachtung der ermittelten Werte (Abbildung 5.6-6) wird diese Einschätzung bestätigt.

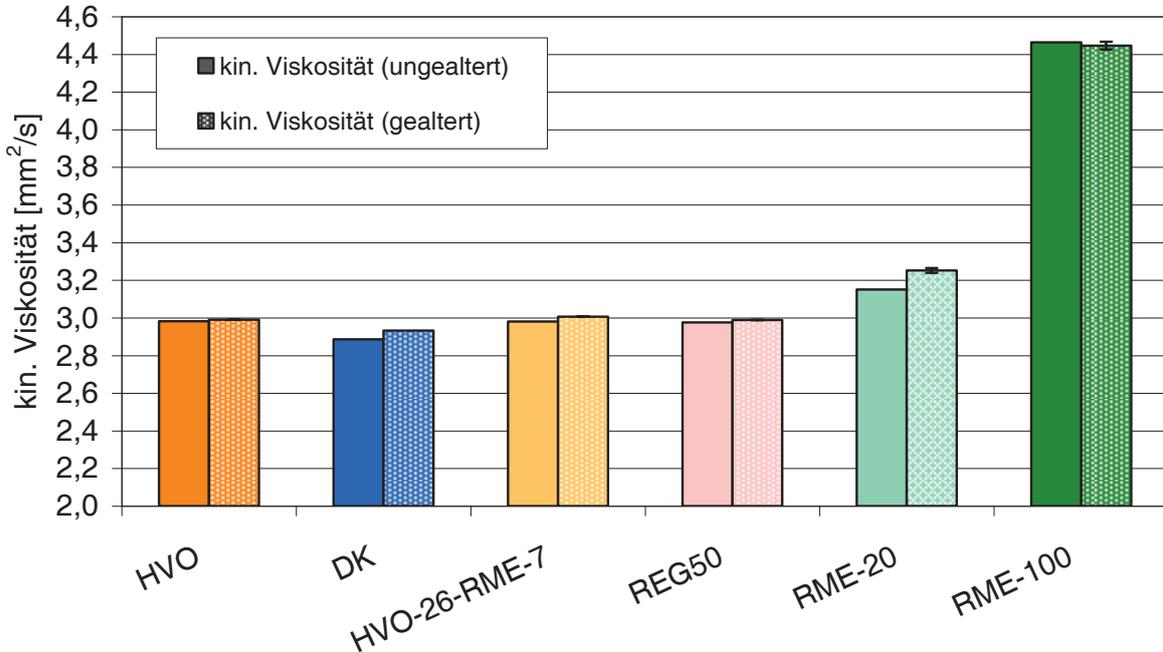


Abbildung 5.6-6: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) von REG50 und HVO-26-RME-7 in Vergleich zu ausgewählten Bezugskraftstoffen vor und nach der Alterung am Einspritzprüfstand

Mögliche tendenzielle Erhöhungen liegen bei den ausgewählten Kraftstoffen innerhalb der Standardabweichung des Verfahrens und sind damit unauffällig.

Zur Kontrolle der Lagerstabilität bei Einfluss von UV-Strahlung wurden die bereits beschriebenen Multikomponentenblends in der Lichtbox getestet. Werte für den Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 waren bereits nicht mehr nachweisbar. Bei REG50 liegt ein ähnlich niedriges Wertenniveau im Bereich der Nachweisgrenze vor. Die ausgewählten Multikomponentenblends waren daher in Bezug auf diesen Parameter unauffällig. Auf diese Weise konnte bewiesen werden, dass auch die Komponenten 1-Octanol und TBC keine Anfälligkeit gegenüber einer UV-Strahlung zeigen, wie sie unter den Bedingungen des Verfahrens definiert ist.

### 5.6.6 Zusammenfassung

Der Multikomponentenblend REG50 erfüllt bei einer Zusammensetzung von 50 Vol.-% Dieselkraftstoff (DK), 38 Vol.-% HVO, 7 Vol.-% RME, 3 Vol.-% 1-Octanol und 2 Vol.-% TBC mit einem quasi-regenerativen Gesamtanteil von bis zu 50 Vol.-% die Kriterien der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 mit Ausnahme des Wassergehalts und des FAME-Gehalts. REG50 zeigt dabei vergleichbare bzw. bessere Werte als der Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7, der mit 33 Vol.-% den aktuell höchsten bisher realisierten regenerativen Anteil bei einem Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 aufweist. Mit einem Wassergehalt von 218 mg/kg verfehlt REG50

dieses Kriterium nur minimal. Weiterführende Untersuchungen zum Wasseraufnahmeverhalten ergaben sogar unter den Bedingungen der Wasseraufnahme eine Reduzierung des Wassergehalts. Zusammen mit einer Trocknung der Alkohole bzw. bei Optimierung des Produktionsprozesses wird eine normgerechte Qualität als unkritisch gesehen. Ein FAME-Gehalt von 9 Vol.-% resultiert lediglich durch die Einbeziehung von TBC aufgrund eines unspezifischen Analyseverfahrens für Ester. Durch eine entsprechende Reduzierung des FAME-Anteils ist auch die Kontrolle dieses Parameters unproblematisch. Die hohe Oxidationsstabilität von 54 Stunden bei REG50, die auch durch Untersuchungen zur Alterung am Einspritzprüfstand abgesichert wurde, verdeutlicht die Reduzierung der Alterungsanfälligkeit von Blends mit alkoholischen Lösungsvermittlern für schwerlösliche Alterungsprodukte des Biodiesels.

Eine UV-Anfälligkeit bei einer Untersuchung in der Lichtbox konnte nicht festgestellt werden. Ein Kraftstoff wie REG50, dessen Siedelinie der von DK stark angenähert ist und dabei sogar ein früheres Siedende aufweist, sollte in Kombination mit einer hohen Cetanzahl von 61 ideale Voraussetzungen für eine Verbesserung des Emissionsverhaltens nicht nur in Bezug zu DK, sondern auch in Vergleich zu HVO-26-RME-7 haben. Die emissionsanalytische Überprüfung am Nutzfahrzeugmotorprüfstand von REG50 in Vergleich zu HVO-26-RME-7 im folgenden Kapitel ermöglicht eine abschließende Aussage für diese Fragestellung und soll zeigen, ob ein positiver Einfluss durch einen erhöhten Sauerstoffanteil mit dem Wechsel des Motors erkannt werden kann.

## **5.7 REG50 am Nutzfahrzeugmotor (limitierte Emissionen)**

Am Nutzfahrzeugmotorprüfstand wurden mit dem Motor OM 904 LA bei Einsatz eines auf Vandiondioxid basierenden SCR-Katalysators Emissionsuntersuchungen gemäß Euro-IV-Norm mit dem ETC-Test durchgeführt. Im Bereich der limitierten Emissionsparameter wurden die Kohlenstoffmonoxid- (CO), Kohlenwasserstoff- (HC), Stickoxid- (NO<sub>x</sub>) und Partikelmasse-Emissionen (PM) gemessen. Zusätzlich zu dem ausgewählten Multikomponentenblend REG50 wurde auch HVO-26-RME-7 als Vergleichskraftstoff für die Tests ausgewählt. Um den Einfluss der neuartigen Kraftstoffkomponenten 1-Octanol und TBC getrennt untersuchen zu können, wurden mit HVO-26-RME-7-Oct-5 und HVO-26-RME-7-TBC-2 weitere Bezugskraftstoffe in die Messreihe aufgenommen. Als Referenzkraftstoff wurde Dieselkraftstoff (DK) gewählt. HVO und Rapsölmethylester (RME) wurden zu Vergleichszwecken ergänzend in die Untersuchungen einbezogen (Tabelle 5.7-1).

Tabelle 5.7-1: Ausgewählte Multikomponentenblends in Vergleich zu DK, HVO und RME für emissionsanalytische Untersuchungen mit dem Motor OM 904 LA

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

Die Betrachtung der mittleren Leistung (Abbildung 5.7-1) macht deutlich, dass die Werte innerhalb der Standardabweichungen auf einem vergleichbaren Niveau liegen.

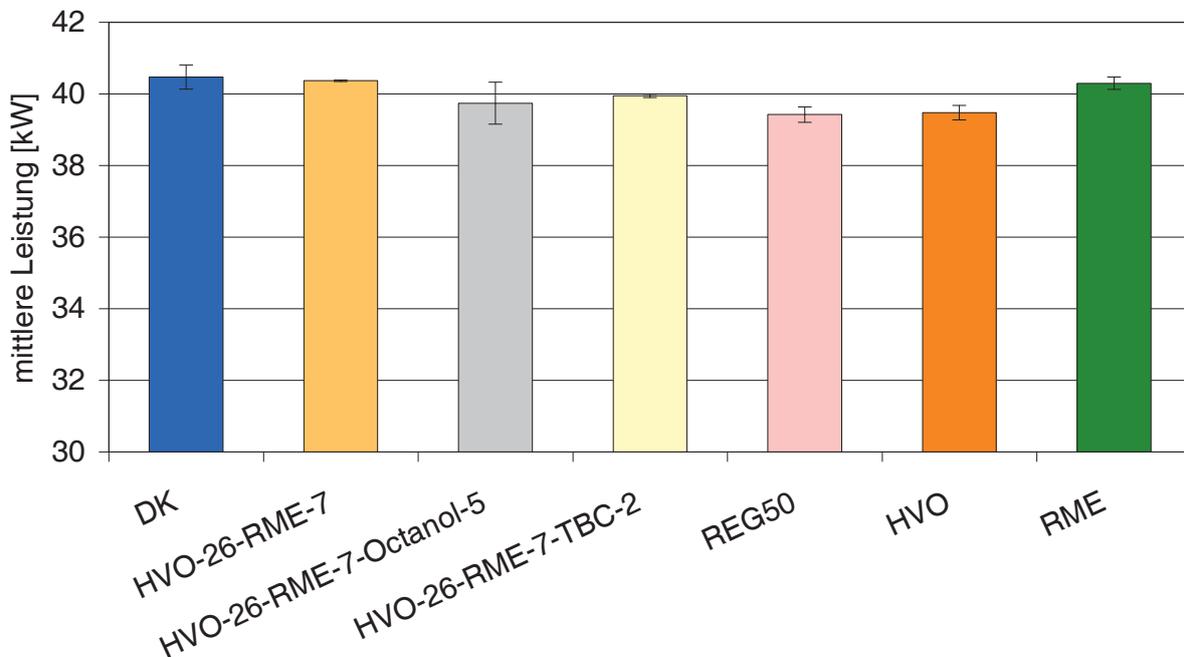


Abbildung 5.7-1: Mittlere Leistung des Motors OM 904 LA im ETC-Test mit ausgewählten Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME

Der spezifische Kraftstoffverbrauch der Multikomponentenkraftstoffe (Abbildung 5.7-2) hält sich auch innerhalb der Standardabweichungen auf dem Niveau von DK. Lediglich RME weist aufgrund des geringeren Energiegehalts eine signifikante Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs auf. HVO zeigt in dieser Messreihe mit dem größten Energiegehalt den geringsten Verbrauch. Einfach abschätzen lässt sich ein Einfluss auf diesen Parameter auch über die Bestimmung der mittleren Oxidationszahl der Kohlenstoffatome im Molekül. Diese steigt bei einem Sauerstoff- und Doppelbindungsanteil, wie er bei RME vorkommt, an, was wiederum ein Absinken des Energiegehalts bedingt.

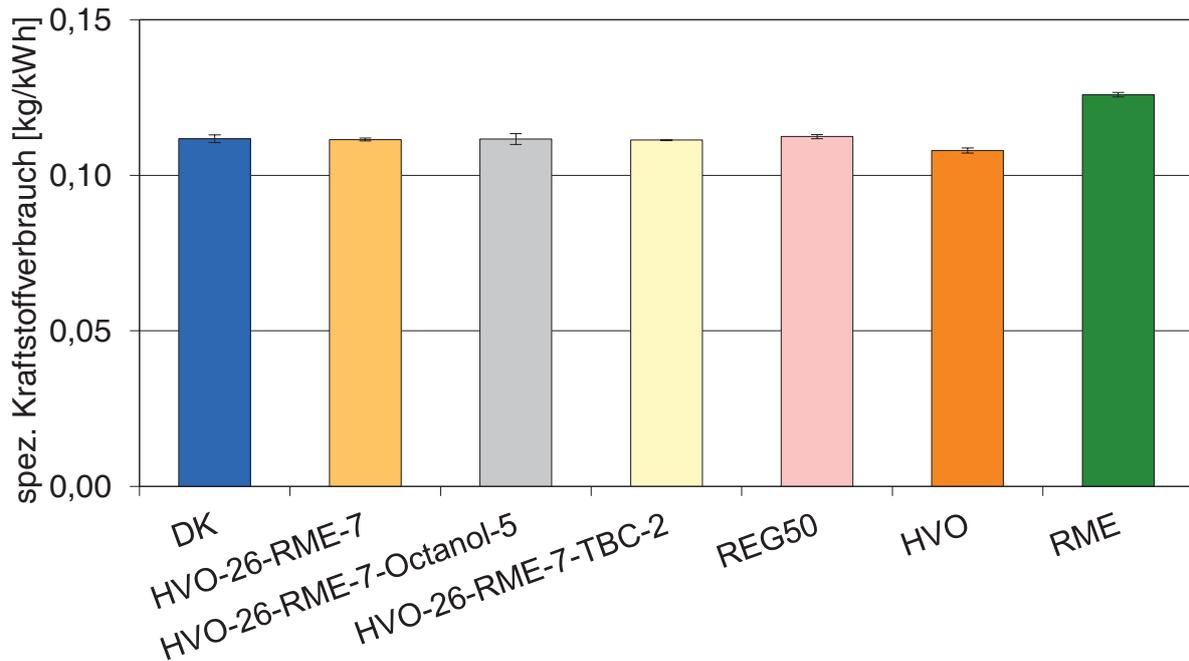


Abbildung 5.7-2: Spezifischer Kraftstoffverbrauch des Motors OM 904 LA im ETC-Test mit ausgewählten Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME

### 5.7.1 Limitierte Emissionen (CO, NO<sub>x</sub>, HC, PM)

Bei Betrachtung der CO-Emissionen wird deutlich, dass alle anderen Kraftstoffe niedrigere Werte als DK aufweisen (Abbildung 5.7-3).

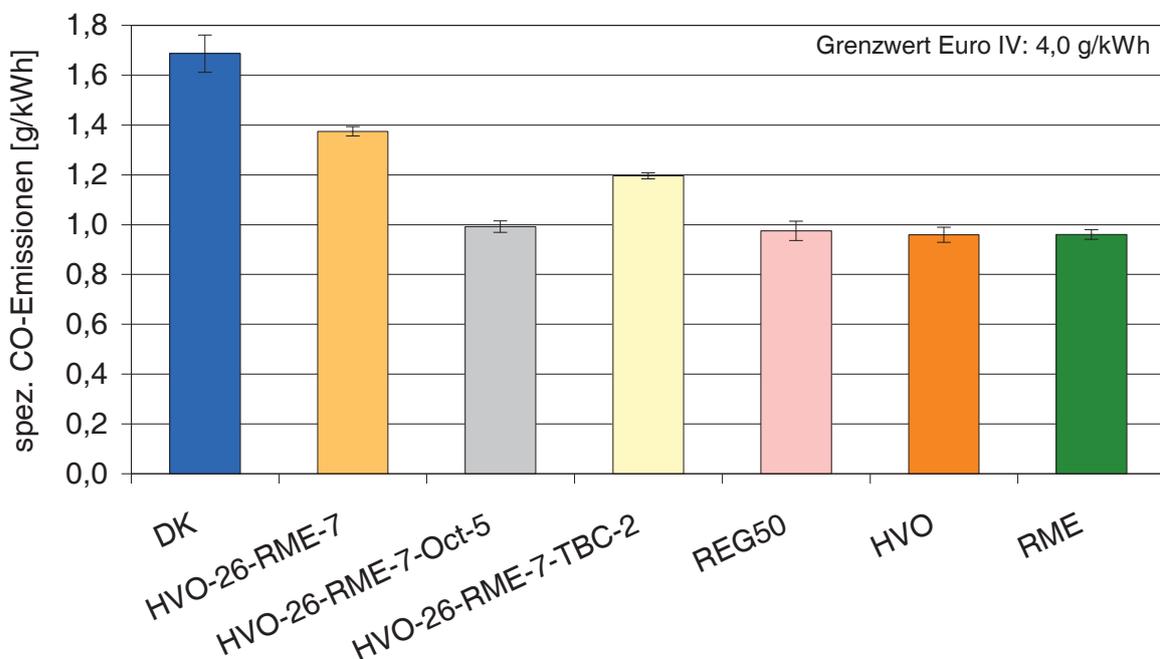


Abbildung 5.7-3: Spezifische CO-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test unter Angabe des Grenzwertes nach Euro-IV-Abgasnorm

HVO zeigt neben RME die niedrigsten CO-Werte. Besonders interessant ist, dass auch der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 und HVO-26-RME-7-Oct-5 auf diesem Niveau liegen. Schon mit dem Kraftstoff HVO-26-RME-7 kommt es zu einer merklichen Absenkung des Messwerts im Vergleich zu DK. Bereits ein Anteil von 26 Vol.-% HVO scheint aufgrund einer damit einhergehenden Cetanzahl-Steigerung eine deutlich positive Auswirkung zu zeigen. Sowohl durch die Beimischung von 5 Vol.-% 1-Octanol als auch mit 2 Vol.-% TBC erfolgt eine weitere Absenkung der CO-Emissionen. Dabei ist der Effekt beim 1-Octanol deutlich höher. Aufgrund der unterschiedlichen Anteile kann aber eine Aussage zur Wirksamkeit der beiden Substanzen nur bedingt erfolgen. Trotz einer Cetanzahl-Absenkung bedingt durch TBC und 1-Octanol sind folglich positive Einflüsse bei den CO-Emissionen möglich. Das wird auch besonders bei RME deutlich, ein Kraftstoff, der bezüglich der Cetanzahl ein vergleichbares Niveau zeigt wie Dieselmotorkraftstoff. Zusammen mit dem Kraftstoff HVO-26-RME-7-TBC-2 ergeben sich für alle Kraftstoffe mit erhöhtem Sauerstoffanteil damit niedrigere CO-Emissionen als für HVO-26-RME-7. Der Sauerstoffanteil scheint daher für die Reduzierung der Emissionen zumindest mitverantwortlich zu sein. REG50 und HVO können trotz einer weiteren Erhöhung der Cetanzahl im Vergleich zum 1-Octanol-Blend nur noch tendenziell eine weitere Absenkung des CO-Werts aufweisen. Alle Werte liegen deutlich unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro-IV-Norm. Abschließend kann festgestellt werden, dass sowohl durch eine Cetanzahl-Steigerung mit HVO als auch mit 1-Octanol und TBC die CO-Emissionen im Vergleich zu DK und HVO-26-RME-7 deutlich gesenkt werden können.

Wie zu erwarten, zeigt sich bei Betrachtung der NO<sub>x</sub>-Emissionen in (Abbildung 5.7-4) eine aus einer Vielzahl von Untersuchungen bekannte deutlich erhöhte Emission beim Motorbetrieb mit RME (Lapuerta et al., 2008).

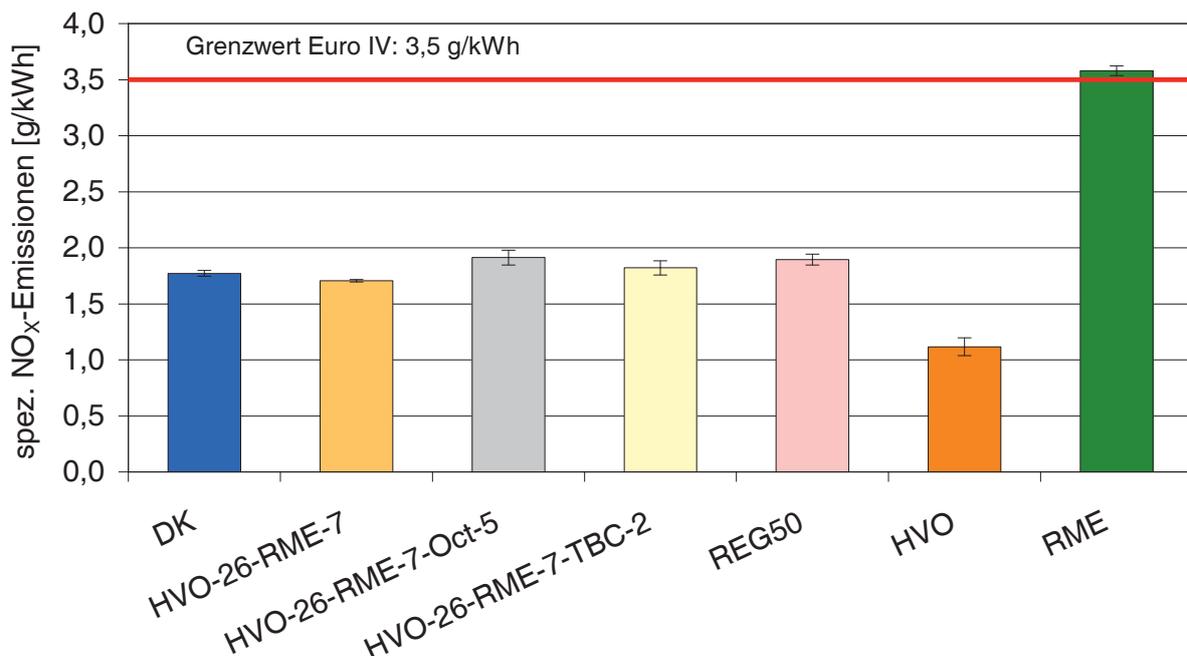


Abbildung 5.7-4: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test unter Angabe des Grenzwertes nach Euro-IV-Abgasnorm

Da mit RME im Verbrennungsprozess unter  $\text{CO}_2$ -Bildung sich eine verstärkte CH-Radikalbildung ereignen sollte, muss diskutiert werden, ob der erhöhte  $\text{NO}_x$ -Wert nicht im Wesentlichen auf Prompt-NO basiert. Insbesondere das hoch reaktive Methylradikal könnte hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Bis auf HVO, das eine signifikante Absenkung des  $\text{NO}_x$ -Wertes aufweist, liegen alle anderen Kraftstoffe bezüglich dieses Parameters im Bereich von DK. Die drei Kraftstoffe mit 1-Octanol und TBC weisen dabei eine leichte Erhöhung gegenüber DK auf. Dies würde dafür sprechen, dass sich ein erhöhter Sauerstoffanteil ungünstig auf die  $\text{NO}_x$ -Bildung auswirken kann. Ein Absinken der Cetanzahl kann für dieses Verhalten nicht verantwortlich gemacht werden, da diese bei REG50 im Vergleich zu HVO-26-RME-7 sogar noch steigt. Es scheint jedoch ein entsprechender Anteil an sauerstoffhaltigen Kraftstoffen noch unproblematisch zu sein. Ausgenommen RME, zeigen alle anderen Kraftstoffe Werte noch deutlich unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro-IV-Norm. REG50 erzielt damit auch im Bereich der  $\text{NO}_x$ -Emissionen noch ein gutes Ergebnis.

Aufgrund der Verwendung eines auf Vanadiumdioxid basierenden SCR-Katalysators liegen die HC-Emissionen auf einem allgemein sehr niedrigen Niveau (Abbildung 5.7-5).

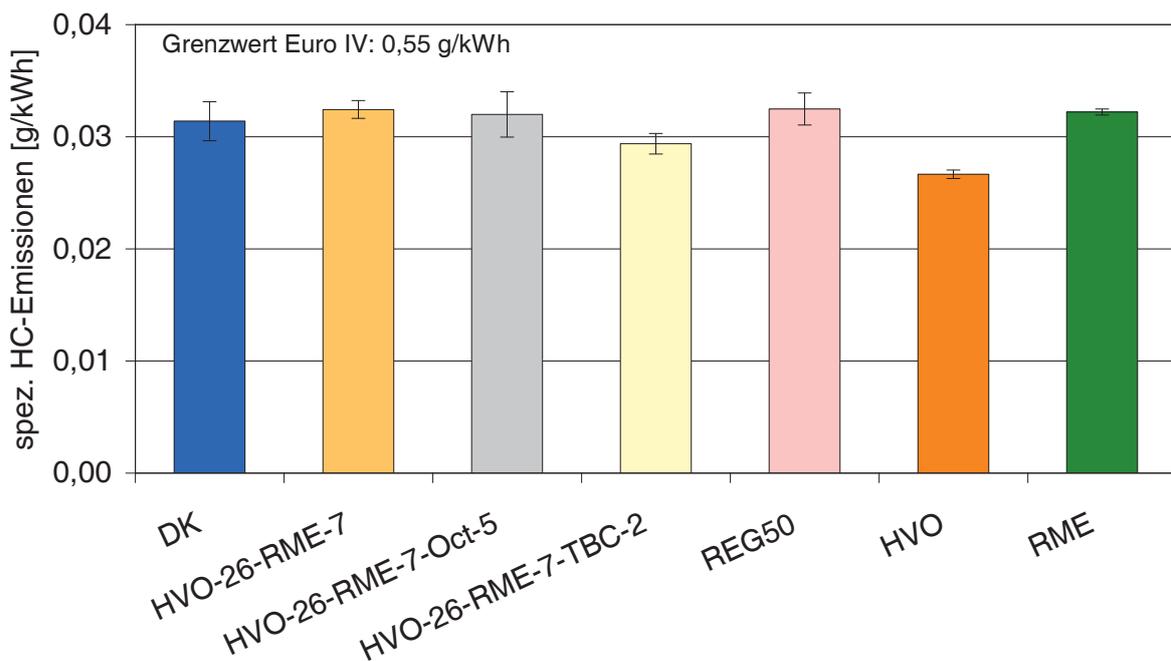


Abbildung 5.7-5: Spezifische HC-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test unter Angabe des Grenzwertes nach Euro-IV-Abgasnorm

Der Grenzwert gemäß Euro-IV-Norm wird deutlich unterschritten. Lediglich HVO weist noch einen niedrigeren Wert auf als die anderen betrachteten Kraftstoffe, die ein vergleichbares Wertenniveau haben. Weitere differenzierte Aussagen sind aufgrund des niedrigen Wertenniveaus nicht möglich.

Bei Betrachtung der PM-Emissionen zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei den CO-Emissionen. Der einzige Unterschied ist eine weitere Absenkung des Messwerts für RME im Vergleich zu HVO (Abbildung 5.7-6).

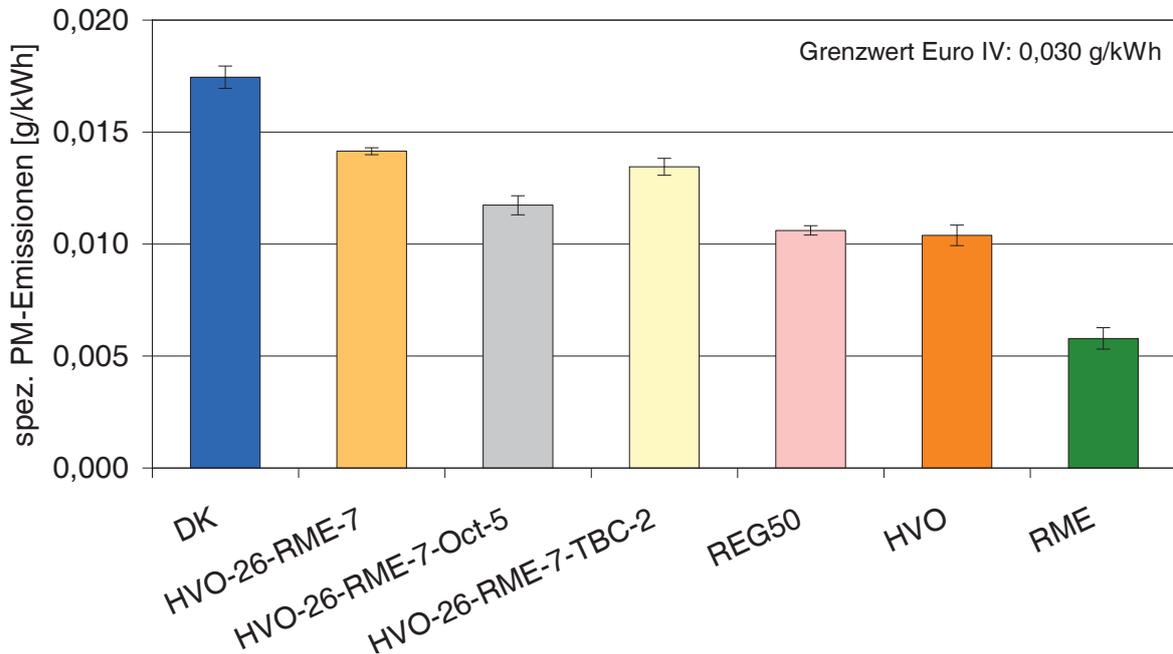


Abbildung 5.7-6: Spezifische PM-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test unter Angabe des Grenzwertes nach Euro-IV-Abgasnorm

Auch hier scheint sich eine Kombination aus ausreichend hohen Cetanzahlen und einem Sauerstoffanteil bei dem verwendeten Motor positiv auszuwirken. Aufgrund des besonders niedrigen Messwerts für RME ist die Annahme gerechtfertigt, dass im Gegensatz zu den CO-Emissionen dabei der Sauerstoffanteil eine höhere Auswirkung hat. Alle Werte liegen auch hier wieder klar unterhalb des Grenzwertes gemäß Euro-IV-Norm. Die ausgewählten Multikomponentenblends zeigen ein deutlich abgesenktes Niveau im Gegensatz zu DK. REG50 erzielt dabei erneut ein Ergebnis auf dem Niveau von HVO.

### 5.7.2 Zusammenfassung

Die Werte der ausgewählten Kraftstoffe liegen bei den betrachteten Parametern bezogen auf den verwendeten Motor OM 904 LA im ETC-Test unterhalb der geltenden Grenzwerte für die Euro-IV-Abgasnorm. Lediglich bei Verwendung von RME wird der Grenzwert für die NO<sub>x</sub>-Emissionen geringfügig überschritten. Eine gemeinsame Betrachtung der Parameter könnte insoweit interpretiert werden, dass bezogen auf eine differenziertere Auswertung allgemein gute Emissionswerte erwartet werden können, wenn eine ideale Kombination aus Kraftstoffen mit einer hohen Cetanzahl und einem entsprechend noch genauer zu definierenden Sauerstoffanteil vorliegt. Im Gegensatz zur Cetanzahl wirkt sich jedoch bei dem verwendeten Motor offenbar ein zu großer Sauerstoffanteil negativ im Bereich der Stickoxid- und positiv im Bereich der Partikelmasse-Emissionen aus. Ein ähnliches Verhalten wie bei den Partikelmasse-Emissionen

kann auch bei den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen beobachtet werden. Durch den auf Vanadiumdioxid basierenden SCR-Katalysator wird bezüglich der HC-Emissionen ein allgemein niedriges Wertenniveau erreicht, mit dem der Grenzwert der Euro-IV-Norm deutlich unterschritten wird. Ein eindeutiger Trend wie bei den anderen Parametern ist daher nicht auszumachen. Eine Cetanzahl-Erhöhung wirkt sich ab einem bestimmten Wert nur noch unwesentlich positiv auf das Emissionsverhalten aus. Das Vermögen zur Emissionssenkung entspricht daher bei der Cetanzahl allgemein dem Verhalten einer Sättigungskurve, die sich asymptotisch einem Endwert annähert. Beim Sauerstoffanteil ist das Verhalten abhängig vom betrachteten Parameter stark differenziert. Ein mit dem Sauerstoffanteil einhergehender abgesenkter Energiegehalt ist auch für einen höheren Kraftstoffverbrauch mitverantwortlich. Für eine abgesicherte Definition des Sauerstoffanteils und für eine genaue Bestimmung der Auswirkung auf das Emissionsverhalten sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

Da mit REG50 und HVO-26-RME-7 Kraftstoffe vorliegen, die bei höheren Cetanzahlen eine ähnliche Siedekurve aufweisen wie DK, kann von einer hohen Aussagekraft des Siedeverhaltens hinsichtlich einer Vorhersage der limitierten Emissionen bei den deutlich unterschiedlichen Messergebnissen insbesondere unter Berücksichtigung von RME nicht ausgegangen werden. Dennoch ist ein möglicher positiver Einfluss des früheren Siedepunktes bei REG50 in Vergleich zu DK und HVO-26-RME-7 aufgrund der erhaltenen Werte nicht auszuschließen. Es muss an dieser Stelle noch einmal besonders darauf hingewiesen werden, dass das Emissionsverhalten auch stark abhängig vom spezifischen Einspritz- und Verbrennungsverhalten des Motors ist. Gerade durch die Unterschiede bei der Verbrennung von RME bei den beiden vorgestellten Motoren wird dies besonders deutlich. Des Weiteren wurden physikalische Einflussgrößen auf das Emissionsverhalten wie die Dichte und die Viskosität weitestgehend unberücksichtigt gelassen, nachdem bei Gegenüberstellung von DK und REG50 trotz vergleichbarer Werte signifikante Unterschiede im Emissionsverhalten deutlich wurden.

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

## **5.8 REG50 am Nutzfahrzeugmotor (nicht limitierte Emissionen)**

Zusätzlich zu den gesetzlich nicht limitierten Emissionsparametern der Einzylindermotortests wurden am Nutzfahrzeugmotorprüfstand weitere Größen einbezogen. Hierzu gehören neben der Bestimmung der Carbonyl- und PAK-Emissionen, auch das Messen der Partikelgrößenverteilung, des Ammoniakschlupfes ( $\text{NH}_3$ ) und der Mutagenität mit dem Ames-Test.

### 5.8.1 Ammoniak-Emissionen

Aufgrund der Verwendung eines SCR-Katalysators wird der Ammoniakenschlupf überprüft, der nach Euro-VI-Abgasnorm reglementiert ist. In Abbildung 5.8-1 sind die Ammoniak-Emissionen bei Einsatz der ausgewählten Kraftstoffe aufgeführt.

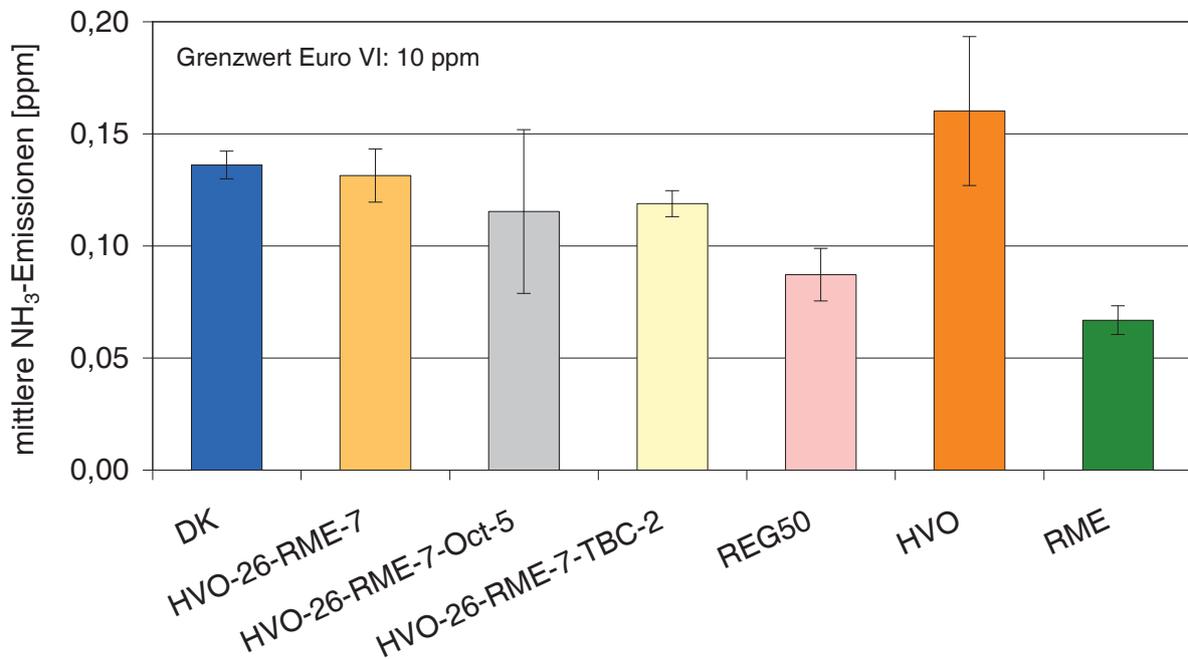


Abbildung 5.8-1: Mittlere Ammoniak-Emissionen ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test unter Angabe des Grenzwertes nach Euro-VI-Abgasnorm

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

### 5.8.2 Partikelgrößenverteilung

Bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung zeigt sich bei geringen Standardabweichungen, dass die Werte auf einem allgemein vergleichbaren Niveau liegen (Abbildung 5.8-2). Bei einer differenzierteren Betrachtung wird jedoch deutlich, dass RME und DK zuerst bei kleineren Partikelgrößen ähnliche Werte aufweisen, während zu höheren Partikelgrößen hin der Wert für RME signifikant abnimmt. Da bei beiden Kraftstoffen ähnliche Cetanzahlen vorliegen, kann neben der deutlich unterschiedlichen kinematischen Viskosität auch ein Einfluss des Sauerstoffanteils vermutet werden. Die anderen Kraftstoffe weisen eine höhere Cetanzahl auf und liegen bei kleinen Partikelgrößen deutlich oberhalb des Wertenniveaus von DK und RME. Auch hier kann ein Absinken der Partikelzahl der Multikomponentenblends mit erhöhtem Sauerstoffanteil gegenüber HVO-26-RME-7 und DK hin zu größeren Partikeln beobachtet werden. Es

kann folglich davon ausgegangen werden, dass ein entsprechend erhöhter Sauerstoffanteil einen positiven Einfluss auf das Emissionsverhalten zeigt. Es spricht für die Theorie, dass der Kraftstoff HVO-26-RME-7 mit einem geringeren Sauerstoffanteil in dieser Entwicklung zurückfällt. Da aber auch HVO, ein Kraftstoff ohne Sauerstoffanteil, einen vergleichbaren Trend aufweist, scheint auch eine hohe Cetanzahl eine entsprechende Auswirkung zu zeigen.

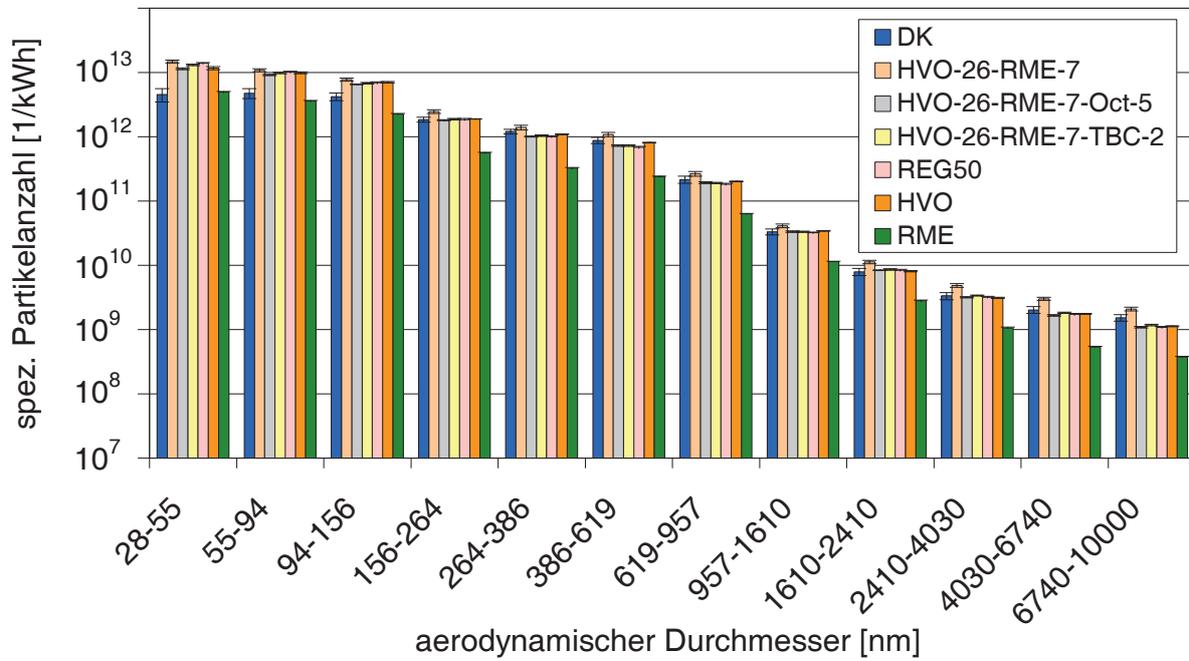


Abbildung 5.8-2: Partikelgrößenverteilung ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test - eingeteilt nach aerodynamischen Durchmesser (28 nm – 10000 nm)

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

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

### 5.8.3 Carbonyl-Emissionen

Aufgrund des Katalysatoreinsatzes sind auch die speziellen Fraktionen der Kohlenwasserstoffe stark reduziert. Bei Betrachtung der Carbonyl-Emissionen (Abbildung 5.8-3) zeigt sich, dass das Hauptprodukt Formaldehyd ist. Acetaldehyd folgt als Nebenprodukt mit einem Wertniveau von 12% bezogen auf die Formaldehyd-Werte. Alle anderen Spezies weisen nur noch ein

Hundertstel der Formaldehyd-Emissionen auf. Eine differenzierte Aussage bezüglich dieser Substanzen ist aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht mehr statistisch abgesichert. Die anderen Carbonyle waren entweder unterhalb der Nachweisgrenze oder im Chromatogramm gestört und mussten daher aus der Auswertung genommen werden. Eine statistisch abgesicherte Aussage ist daher nur bezüglich Formaldehyd und Acetaldehyd möglich.

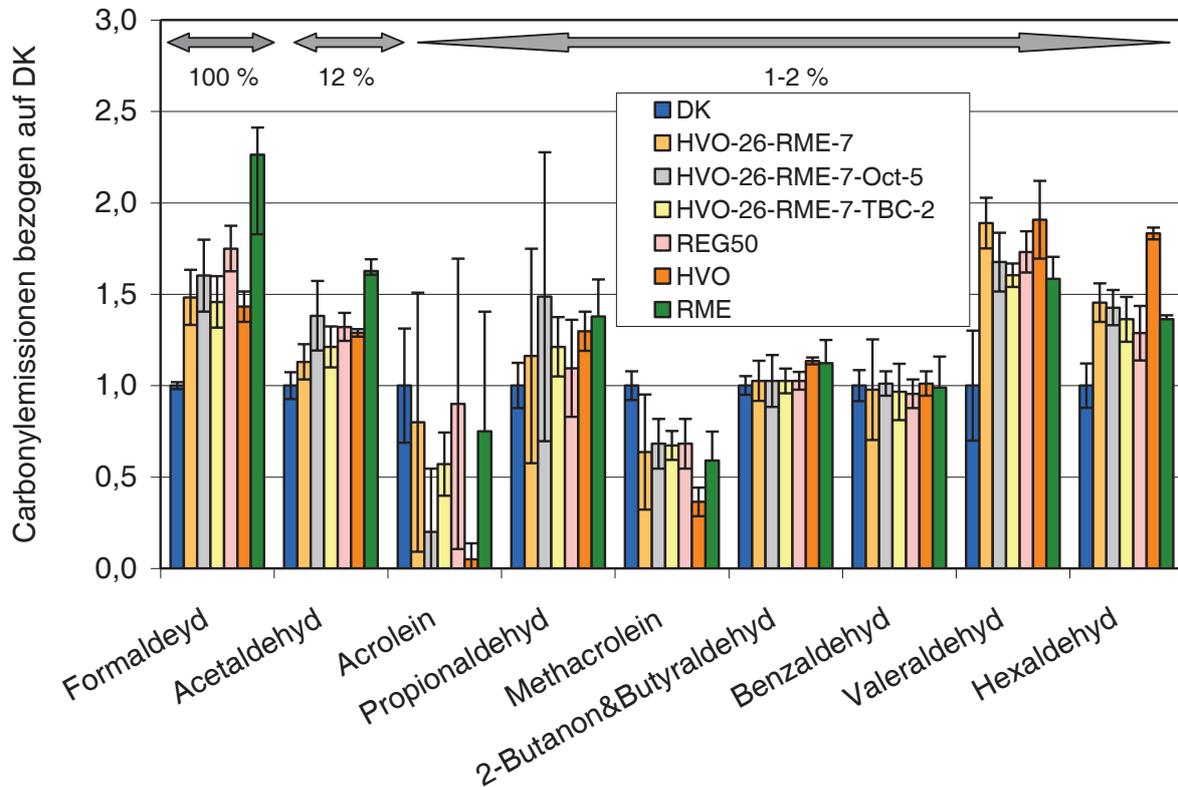


Abbildung 5.8-3: Relative Carbonyl-Emissionen (bezogen auf DK) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test (neun ausgewählte Aldehyde des Carbonylstandards); Bezugswert: Formaldehyd für DK: 5,9 µg/mL

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

### 5.8.4 PAK-Emissionen

Wie schon bei den Carbonyl-Emissionen zeigt sich eine deutliche Verminderung der PAK-Emissionen durch den Einsatz des SCR-Katalysators. Für die am Partikulat gebundenen PAK ergibt sich eine tendenzielle Verminderung des Wertenniveaus der Multikomponentenblends und HVO im Vergleich zu DK (Abbildung 5.8-4). Aufgrund der allgemein erhöhten Standardabweichung ist dieser Trend für die Gesamtheit der PAK statistisch aber nicht ausreichend abgesichert. Für die nachgewiesenermaßen karzinogene Substanz Benzo[a]pyren lässt sich jedoch für einige Multikomponentenblends und RME die auch statistisch abgesicherte Aussage treffen, dass signifikante Absenkungen der Emissionen im Vergleich zu DK beobachtet werden. Durch die Standardabweichung kann eine Unterscheidung der Multikomponentenblends und HVO untereinander nicht vorgenommen werden. Lediglich bei RME zeigt sich für fast alle PAK noch eine weitere Absenkung des Wertenniveaus. Dieses Verhalten von RME ist bekannt und wurde schon in anderen Messreihen beobachtet (Munack et al., 2013). Die PAK mit bis zu drei Ringen zeigen aufgrund ihrer Flüchtigkeit erhöhte Standardabweichungen. Diese Gruppe hat daher eine allgemein höhere Ungenauigkeit. Naphthalin als kleinste PAK-Spezies musste aus diesen Gründen aus der Auswertung genommen werden. Nicht aufgeführte PAK-Spezies waren nicht nachweisbar bzw. durch Systempeaks gestört.

Im Gegensatz zu den PAK-Emissionen im Partikulat ist das allgemeine Wertenniveau für die PAK im Kondensat deutlich abgesenkt (Abbildung 5.8-5). Dies bedingt eine erneute allgemeine Steigerung der Standardabweichungen.

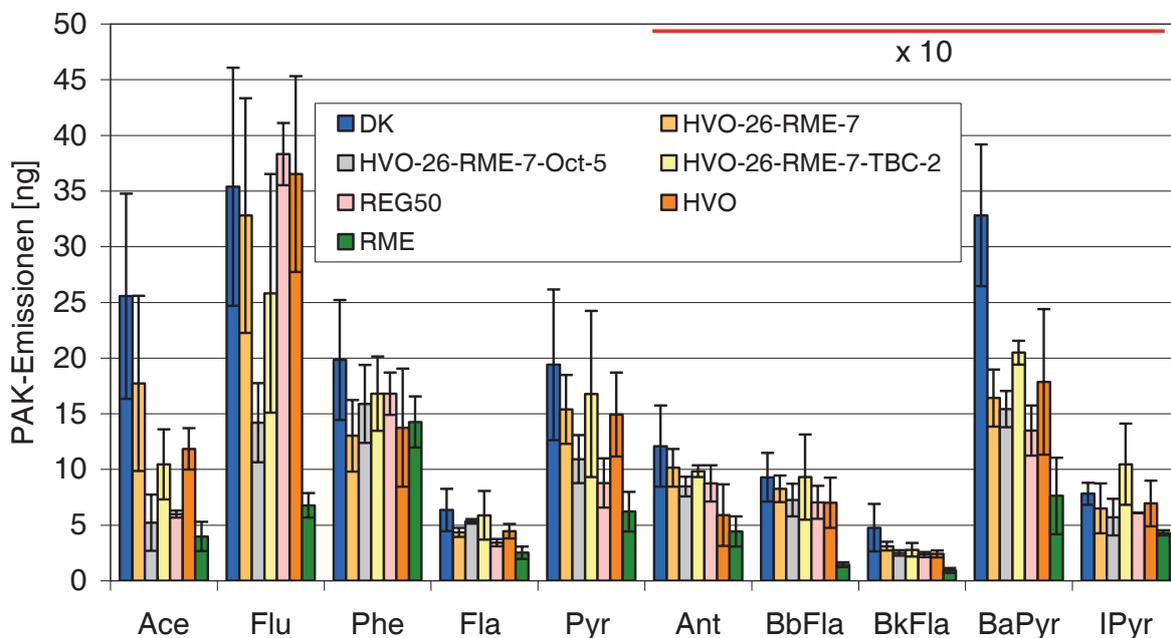


Abbildung 5.8-4: PAK-Emissionen (Partikulat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

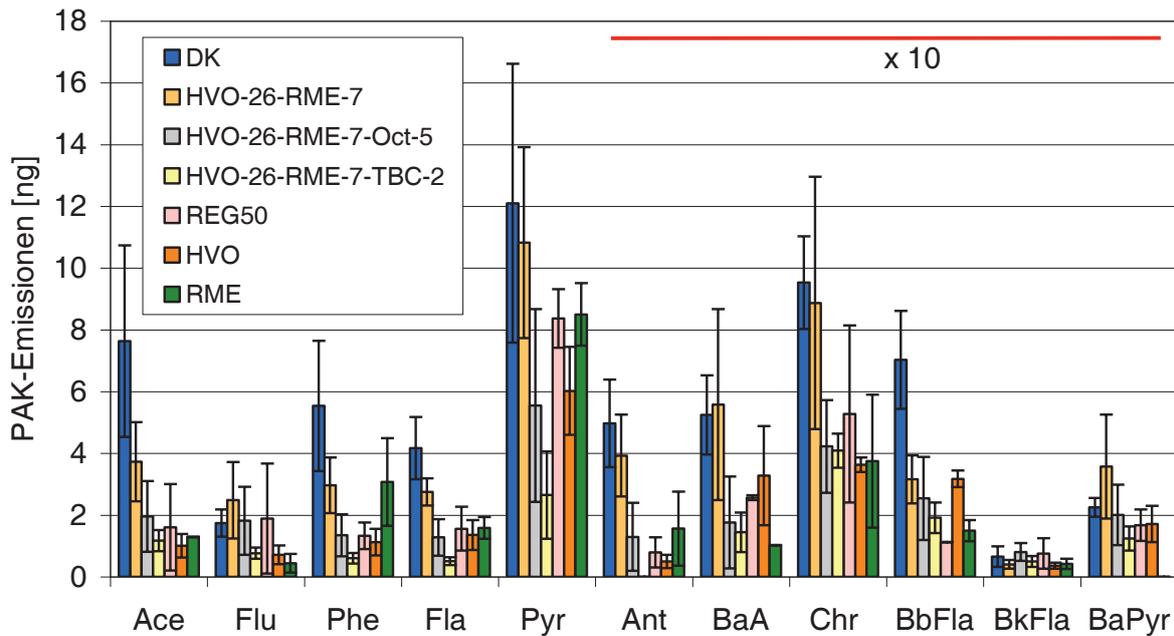


Abbildung 5.8-5: PAK-Emissionen (Kondensat) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

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

Es ergibt sich die Gesamtdarstellung der PAK-Emissionen als Summe der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat (Abbildung 5.8-6). Auch in dieser Gesamtdarstellung kann eine leichte tendenzielle Verbesserung der ausgewählten Multikomponentenblends und HVO zu DK erkannt werden. Diese Aussage ist aber statistisch nicht ausreichend abgesichert. Die Multikomponentenblends und HVO können aufgrund des Niveaus der Standardabweichungen untereinander nicht unterschieden werden. Die weitere Absenkung des Wertenniveaus von RME ist für wenige Spezies statistisch abgesichert. Insgesamt wird dieses Verhalten nur in Bezug auf DK deutlich; gegenüber den anderen Kraftstoffen kann lediglich von einer tendenziellen Absenkung gesprochen werden.

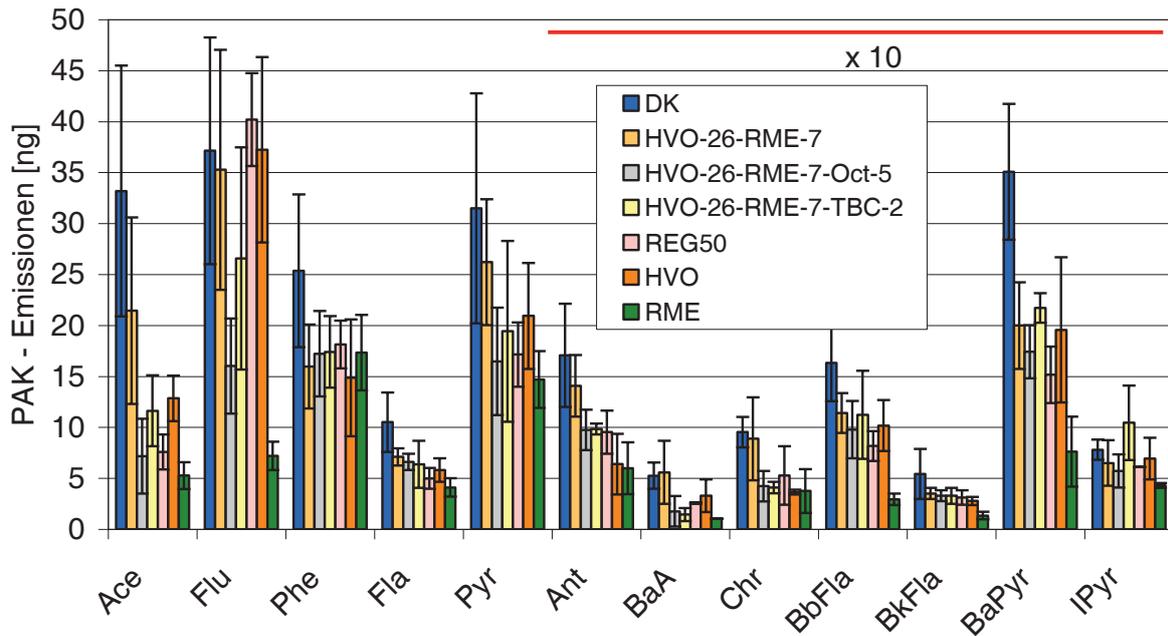


Abbildung 5.8-6: PAK-Emissionen (gesamt) ausgewählter Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO, RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test; Werte ab Anthracen mit dem Faktor 10 versehen

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

### 5.8.5 Mutagenität (Ames-Test)

Die Mutagenität zeigte sich gerade bei Messungen in der Vergangenheit (Munack et al., 2011a) mit früheren Euro-Abgasnormen wie Euro III und mit Kraftstoffen wie z.B. reines Pflanzenöl als ein kritischer und damit zu beachtender Parameter. Daher wurde die Mutagenität der ausgewählten Multikomponentenblends und der verwendeten Reinkraftstoffe, auch um die Auswirkung mit Wechsel zur Euro-IV-Norm bei Verwendung eines auf Vanadiumdioxid basierenden Katalysators nachvollziehen zu können, mit den Ames-Test untersucht (Abbildung 5.8-7).

Bei Betrachtung der Kondensate zeigt sich allgemein ein Wertenniveau im Bereich der Nachweisgrenze. Auch die hohen Standardabweichungen und Werte im negativen Bereich machen deutlich, dass eine von der Leerprobe unterscheidbare Mutagenität statistisch nicht mehr nachweisbar ist. Negative Werte zeigen dabei, dass die Leerprobe sogar eine höhere Mutagenität hatte. Auch die metabolische Aktivierung führte nicht zu einer Verbesserung der Messgrundlage.

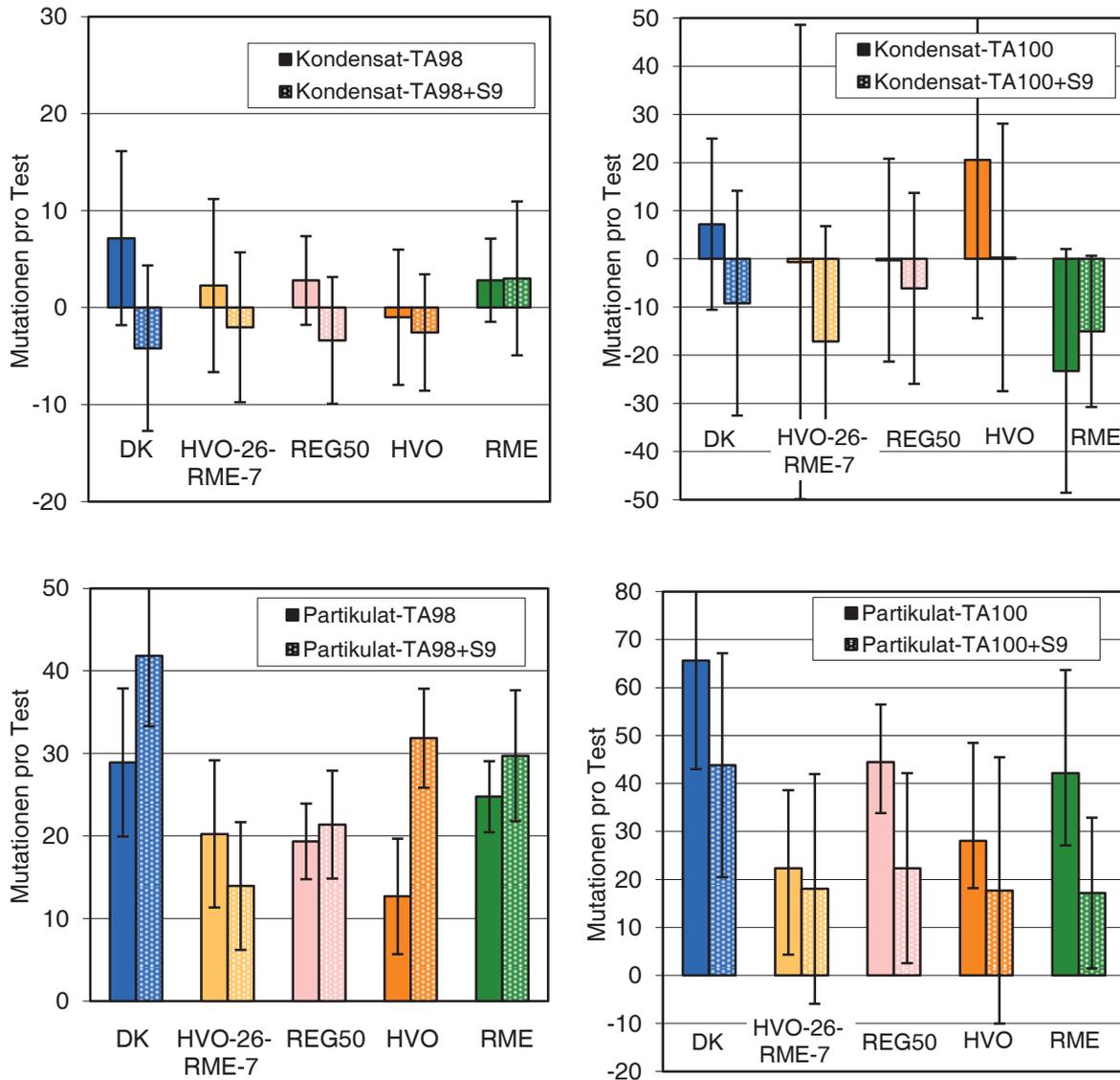


Abbildung 5.8-7: Mutagenität der Kondensate (oben) und Partikulate (unten) in den Stämmen TA98 (links) und TA100 (rechts) mit und ohne metabolische Aktivierung (S9-Fraktion) gemäß Ames-Test für die ausgewählten Multikomponentenblends im Vergleich zu DK, HVO und RME mit dem Motor OM 904 LA im ETC-Test

Bei den Partikulaten ergibt sich jedoch im Gegensatz zu den Kondensaten eine allgemeine statistisch nachweisbare Mutagenität. Aufgrund hoher Standardabweichungen im Stamm TA100, insbesondere für die Messreihe mit metabolischer Aktivierung, lässt sich bei einem allgemein niedrigen Wertenniveau im Bereich von 40 Mutationen pro Test keine statistisch abgesicherte Aussage zur Unterscheidung der Kraftstoffe treffen. Bei Betrachtung der Mutationen im Stamm TA98 wird aber eine Unterscheidung aufgrund verbesserter Standardabweichungen möglich. DK zeigt dabei mit 30 Mutationen pro Test tendenziell den höchsten Wert. Eine Reduzierung der Mutationsrate folgt nach RME mit den Kraftstoffen HVO-26-RME-7 und REG50. HVO zeigt die niedrigste Mutagenität im Bereich von zehn Mutationen pro Test. Unter Einbeziehung der Standardabweichungen muss aber auch hierbei von einem vergleichbaren niedrigen Wertenniveau im Bereich der Nachweisgrenze gesprochen werden.

Bei Berücksichtigung der gesamten Messreihe zeigt sich sowohl die Messung im Stamm TA100 als auch insbesondere die metabolische Aktivierung als wenig geeignet. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Kondensate nicht mutagen sind. Für die Partikulate ergibt sich zwar eine statistisch abgesicherte geringe Mutagenität im Stamm TA98, diese kann aber als wenig kritisch angesehen werden. Wie bei den Fraktionen unvollständig verbrannter Kohlenwasserstoffe zeigt sich auch bei der Mutagenität bei Verwendung eines SCR-Katalysators mit Vanadiumdioxid gemäß Euro-IV-Norm eine starke Reduzierung des Wertenniveaus.

### Bezug der Mutagenität (Ames-Test) zur Cetanzahl (Literaturstudie)

Um den Unterschied im Wertenniveau der Mutagenität zu früheren Euro-Abgasnormen und den Zusammenhang des Parameters zur Cetanzahl zu verdeutlichen, wurden Messwerte, die mit dem Motor OM 906 LA von Mercedes gemäß Euro-III-Norm in der Vergangenheit erzeugt wurden (Munack et al., 2011a), in Relation zur Cetanzahl gesetzt. Im Folgenden wird die Mutagenität ausgewählter Reinkraftstoffe und Kraftstoffblends der Kondensate im Stamm TA98 mit metabolischer Aktivierung zur Verdeutlichung der Abhängigkeit zur Cetanzahl dargestellt (Abbildung 5.8-8).

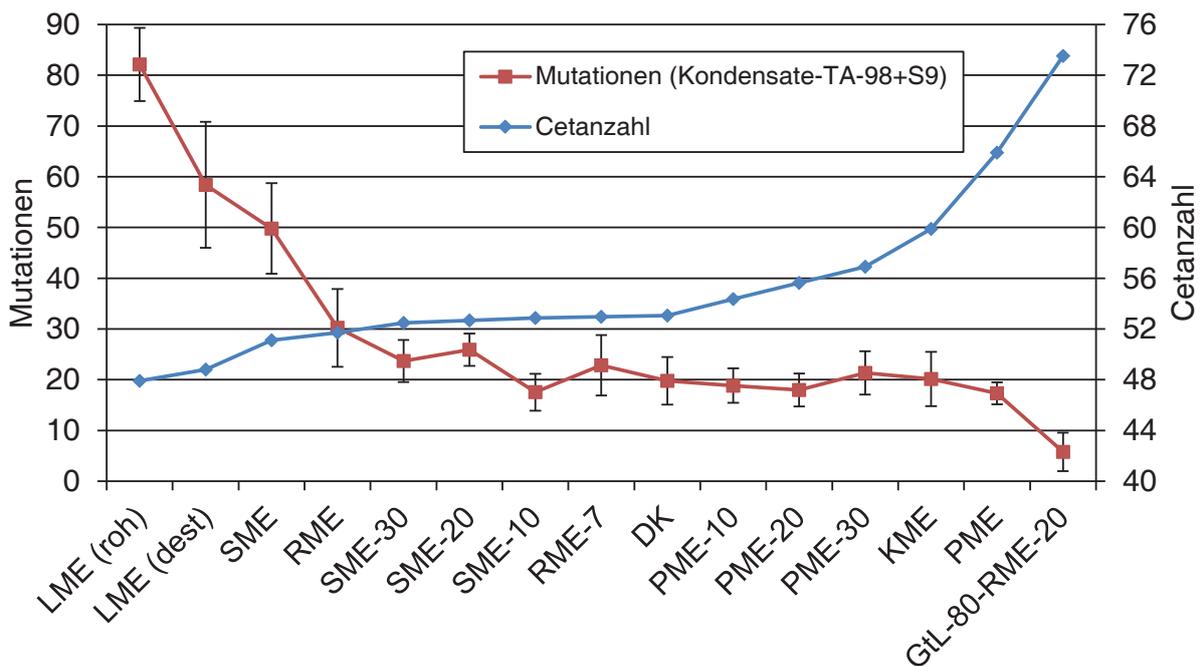


Abbildung 5.8-8: Mutagenität der Kondensate im Stamm TA98 mit metabolischer Aktivierung (S9-Fraktion) gemäß Ames-Test für ausgewählte Reinkraftstoffe und Blends mit ansteigender Cetanzahl

Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Mutagenität zur Cetanzahl, wobei gerade unterhalb eines kritischen Werts für die Cetanzahl von 50 scheinbar deutlich höhere Mutagenitätsraten resultieren. Ein mit der Cetanzahl in Beziehung stehender Parameter könnte allerdings diesen Effekt zusätzlich begünstigen. Denn sowohl Leinölmethylester (LME) als auch Sojaölmethylester (SME) haben eine höhere Iodzahl als Rapsölmethylester (RME). Der dabei auftretende höhere Doppelbindungsanteil kann die Verbrennung zusätzlich negativ beeinflussen, wie auch dann

mögliche verstärkt auftretende Alterungsprodukte der Autoxidation. Im Cetanzahlbereich von 50 bis 60 folgt dann ein relativ gleichbleibendes Niveau der Mutagenität. Erst mit Werten über 70 ereignet sich eine signifikante Absenkung der Mutagenität hin zur Nachweisgrenze.

Im Gegensatz zu den Messungen mit dem auf Vanadiumdioxid basierenden SCR-Katalysator gemäß Euro-IV-Norm zeigt sich bei dieser Messreihe eine statistisch abgesicherte Mutagenität bei geringen Standardabweichungen. Für den Stamm TA100 wurden sogar Mutagenitätsraten im Bereich von 500 Mutationen pro Test nachgewiesen, was noch einmal die Problematik der Mutagenität für Messungen an Motoren gemäß Euro-III-Norm verdeutlichen soll. Es zeigt sich, dass unter den aktuell gewählten Bedingungen der motorischen Verbrennung nach Euro-IV-Norm in Kombination mit der entsprechenden Abgasnachbehandlung eine kostenintensive standardmäßige Untersuchung der Mutagenität nicht mehr notwendig ist und lediglich durch Stichproben ersetzt werden sollte.

### 5.8.6 Zusammenfassung

Die Ammoniak-Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe sind unkritisch, da selbst der Grenzwert der Euro-VI-Abgasnorm deutlich eingehalten wird. Die Multikomponentenblends mit erhöhtem Sauerstoffanteil zeigen bezüglich der Partikelgrößenverteilung untereinander ein vergleichbares Wertenniveau. Für kleine Partikelgrößen liegen sie zusammen mit dem Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 und HVO über dem Niveau von DK, mit zunehmender Partikelgröße unterschreiten sie aber zusammen mit HVO das Niveau von DK und HVO-26-RME-7. Für RME, das für kleine Partikelgrößen ähnliche Werte zeigt wie DK, ist der entsprechende Trend stärker ausgeprägt. Im Bereich der PAK-Analytik ergibt sich bei der Gesamtbetrachtung eine allgemeine tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus für die Multikomponentenblends und HVO gegenüber DK. Dieses Verhalten wurde insbesondere deutlich bei der nachgewiesenermaßen krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren. Lediglich RME zeigt noch eine weitere tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus. Für die Carbonyl-Emissionen ergibt sich gegenüber den PAK-Emissionen eine Umkehrung des Trends. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen und dem allgemeinen niedrigen Wertenniveau können keine drastischen Abweichungen der Multikomponentenblends gegenüber DK festgestellt werden. Auch bei der Mutagenität resultiert bei Verwendung eines SCR-Katalysators mit Vanadiumdioxid gemäß Euro-IV-Norm ein starker Rückgang des Wertenniveaus bis hin zur Nachweisgrenze. Eine Unterscheidung der Multikomponentenblends gegenüber den Vergleichskraftstoffen ist daher nicht möglich. Eine Abhängigkeit der Mutagenität zur Cetanzahl, wie sie noch bei Untersuchungen mit Motoren gemäß Abgasnorm Euro III beobachtet werden kann, ergibt sich aufgrund des geringen Wertenniveaus gemäß Euro-IV-Norm nicht.

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

Emissionsverhalten auswirkt. Sowohl bei den gesetzlich limitierten als auch bei den nicht limitierten untersuchten Emissionen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand konnten Überschreitungen geltender Grenzwerte bzw. ein problematisches Verhalten der ausgewählten Multikomponentenblends REG 50 und HVO-26-RME-7 bezogen auf die Vergleichskraftstoffe bei Berücksichtigung des allgemeinen Wertenniveaus nicht erkannt werden. Als Haupteinflussgrößen auf das Emissionsverhalten können für eine differenzierte Betrachtung die Cetanzahl und der Sauerstoffanteil des Kraftstoffs angegeben werden. Eine qualitative Betrachtung gemäß der vorliegenden Ergebnisse kann über das folgende Kausalschema erfolgen (Tabelle 5.8-1), dem die entsprechenden Beobachtungen zugrunde liegen.

Tabelle 5.8-1: Kausalschema zur Auswirkung der Parameter Cetanzahl und Sauerstoffanteil auf das Verbrennungs- und Emissionsverhalten nach Grundlage der Beobachtungen; +: Je mehr, desto mehr (und Gegenteil); -: Je mehr, desto weniger (und Gegenteil); o: Nicht nachweisbarer Einfluss; in Klammern: Aussage statistisch nicht abgesichert; \* Aussage durch Einzylindermotortests unterstützt

<b>Emissionswert / Motorwert</b>	<b>Cetanzahl</b>	<b>Sauerstoffanteil</b>
<b>CO</b>	-*	-
<b>NO<sub>x</sub></b>	-	+
<b>HC</b>	(-)*	(o)
<b>PM / TM</b>	-	-
<b>Kraftstoffverbrauch</b>	o	+
<b>Ammoniak</b>	(o)	(-)
<b>Partikelgrößenverteilung</b>		
Kleine Partikel	+	o
Große Partikel	-	-
<b>Carbonyle</b>	(+)	(+)
<b>PAK</b>	(-)	(-)
<b>Mutagenität</b>	o	o

Es besteht folglich die Möglichkeit, dass bei dem verwendeten Motor OM 904 LA durch eine ideale Ausrichtung des Kraftstoffs an diese beiden Parameter ein optimales Emissionsverhalten erzielt werden kann. Der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 scheint dabei mit einer hohen Cetanzahl und einem erhöhten Sauerstoffanteil bereits einem solchen angenommenen Idealwert sehr nahe zu kommen, da ein allgemein sehr gutes Emissionsverhalten beobachtet werden kann. Um diese Aussagen absichern zu können, sind aber weitere Untersuchungen an unterschiedlichen Nutzfahrzeugmotoren notwendig. Untersuchungen an einem modernen Nutzfahrzeugmotor nach Euro-VI-Norm konnten innerhalb der Arbeit nicht realisiert werden.

## 6 Zusammenfassung

Die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger und die Klimafolgen der bei ihrer Verbrennung freigesetzten Treibhausgase verlangen nach alternativen, erneuerbaren und CO<sub>2</sub>-neutralen Kraftstoffen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen und keinen erhöhten Verschleiß zeigen. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen, Herstellungsverfahren und natürlichen Schwankungen der Rohstoffe bezüglich des Gehalts an den einzelnen Inhaltsstoffen eine besondere Herausforderung dar. Es ist daher von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung entsprechend geeignete Kraftstoffblends mit einem hohen regenerativen Anteil für Dieselmotoren zu definieren. Um dieses Ziel zu erreichen, liegt der Fokus dieser Arbeit im Wesentlichen auf Untersuchungen zur Einsatzfähigkeit neuartiger Substanzklassen wie den Fusel- und Fettalkoholen unter Einbeziehung der Citratester als Kraftstoffkomponenten in Multikomponentenblends mit hohem regenerativen Anteil.

Die Arbeiten lassen sich dabei in vier wesentliche Bereiche unterteilen. Potenzielle Kraftstoffkomponenten wurden nach einer ausführlichen Literaturstudie im Bereich der Kraftstoffanalytik hinsichtlich ihres physikalischen und chemischen Verhaltens als Reinkraftstoffe und in Blends durch Bestimmung von Standardparametern der Dieselmotornorm DIN EN 590 untersucht. Des Weiteren wurden auch von der Norm unabhängige Parameter berücksichtigt, deren Kontrolle gerade aufgrund eines mit diesen Komponenten einhergehenden Polaritätswechsels notwendig wird. Als ein besonderer analytischer Schwerpunkt kann hierbei die Untersuchung der auf Autoxidation basierenden Alterungsvorgänge bei Anwesenheit von Rapsölmethylester einschließlich der Klärung einer möglichen Wirkung ausgewählter 1-Alkohole als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte gesehen werden. Ausgehend von den Ergebnissen dieser beiden Bereiche ergab sich eine gezielte Kraftstoffentwicklung des Multikomponentenblends REG50 mit maximalem regenerativen Anteil gemäß Dieselmotornorm DIN EN 590. Um auch neben der Verwendbarkeit von REG50 die Auswirkungen von veränderten Zusammensetzungen in einem derartigen Multikomponentenblend auf das Emissionsverhalten zu untersuchen, folgte nach Voruntersuchungen am Einzylindermotorprüfstand mit den Motortests am Nutzfahrzeugmotorprüfstand mit der damit zusammenhängenden gesetzlich limitierten und nicht limitierten Emissionsanalytik der letzte Forschungsschwerpunkt. Auf diese Weise resultierte eine sehr gute Absicherung der erarbeiteten Kraftstoffformulierungen für Multikomponentenblends.

Um die Einsatzfähigkeit von Alkoholen und Citratestern, aber auch von Alkanen in Dieselmotorenblends besser abschätzen zu können, wurde eine Auswahl von kraftstoffanalytischen Messreihen mit Bezug zur Dieselmotornorm DIN EN 590 durchgeführt. Triethylcitrat (TEC) und die langkettigen gesättigten Fettalkohole Cetyl- und Stearylalkohol waren in Dieselmotorenblends nicht mischbar und mussten daher für einen Einsatz als Kraftstoffkomponente ausgeschlossen

werden. Tributylcitrat (TBC) war hingegen über die komplette Konzentrationsreihe selbst mit unpolaren Kraftstoffen wie HVO mischbar und bietet schon bei geringen Anteilen die Möglichkeit, eine z.B. durch HVO bedingte zu niedrige Dichte zu kompensieren und dessen Beimischungsgrenze mit Dieseldieselkraftstoff von ca. 26 Vol.-% deutlich nach oben zu verschieben (ca. 1% TBC / 4% HVO).

Bei einem Anteil der ausgewählten 1-Alkohole von 5 Vol.-% in ternären Blends mit RME-10 als Basis resultierten weder bei kleinen Kettenlängen bis einschließlich Isoamylalkohol positive noch bei größeren Kettenlängen bis zum 1-Decanol statistisch abgesicherte negative Auswirkungen auf die Kältestabilität im Vergleich zu RME-10. Mit 1-Dodecanol war jedoch eine negative Beeinflussung des Parameters bereits signifikant. Die Substanz ist daher als Kraftstoffkomponente in Dieseldieselkraftstoff nur bedingt geeignet. Sind wie beim 2-Hexyl-1-decanol Verzweigungsanteile bzw. ist wie beim Oleylalkohol ein Doppelbindungsanteil vorhanden, können auch Alkohole mit einer größeren Kohlenstoffanzahl als Blendkomponente eine ausreichende Kältestabilität aufweisen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass bei Anteilen von geeigneten Fettalkoholen von maximal 5 Vol.-% in einem RME-10-Blend lediglich die Einhaltung des Winterkriteriums mit einem CFPP-Wert von  $-20\text{ °C}$  gemäß DIN EN 590 gefährdet sein kann. Bei Verwendung von Alkanen als Blendkomponente zeigte lediglich das n-Hexadecan eine Erhöhung des CFPP-Werts. Der Fließverbesserer „CH6830 (Chimec)“ wirkte sich auf die Kältestabilität von FAME-Kraftstoffen nach dem Kältewechseltest negativ bzw. „ESSO KÄLTEFORMEL PLUS (+)“ nicht positiv im Einsatz in Dieseldieselkraftstoffblends mit RME-Anteil aus. Die Wirksamkeit sollte für jeden neuen Fließverbesserer daher eingehend überprüft werden.

Beim Wasseraufnahmeverhalten handelt es sich um einen bisher unberücksichtigten Aspekt der Lagerstabilität, der einen starken Bezug zur Polarität im Kraftstoff hat. Im Gegensatz zu reinen FAME-Kraftstoffen konnte für binäre Blends bis zu einem Anteil von 40 Vol.-% RME der Grenzwert für den Wassergehalt von 200 ppm gemäß DIN EN 590 nach der Lagerung der Probe eingehalten werden. Eine deutliche Steigerung des Messwerts resultierte bei Zugabe von bereits 7 Vol.-% an ausgewählten 1-Alkoholen. In Kombination mit einem steigenden RME-Anteil und einer Zunahme der Polarität der alkoholischen Komponente verstärkte sich der Effekt. Das verwendete Verfahren zur Prüfung des Wasseraufnahmeverhaltens zeigte sich als besonders gut geeignet. Auffällige Kraftstoffe müssten dann im Abfüllbereich bei abgesenkter Luftfeuchtigkeit gelagert und entsprechend kontrolliert werden.

Das Siedeverhalten ist besonders aussagekräftig für eine mögliche Problematik des niedrigsiedenden und hochsiedenden Bereichs von Kraftstoffen. Negative Einflüsse im Bereich des Flammpunkts und des Dampfdruckverhaltens konnten, wie im Fall von 1-Hexanol und den ausgewählten C<sub>5</sub>-Alkoholen, schnell erkannt werden. Auch eine problematische Ölverdünnung, wie sie sich mit RME, SME und LME, aber weniger stark mit KME ergibt, kann dadurch ebenfalls abgeschätzt werden. Binäre Blends mit einem RME-Anteil von bis zu 20 Vol.-% zeigten

sich in Vergleich zu DK unauffällig. Des Weiteren fügt sich TBC mit einer Siedetemperatur von bis zu 390 °C deutlich oberhalb des Siedeverlaufs von RME ein. Bezogen auf das 95%-Kriterium gemäß DIN EN 590 war die maximale Beimischung des TBC damit vorerst auf 5 Vol.-% begrenzt.

Ferner konnte gezeigt werden, dass durch Angleichen des Beimischungsanteils, aber auch insbesondere durch Optimierung der Basispolarität, mit Kraftstoffkomponenten, die einen Flammpunkt unterhalb des Grenzwerts von -55 °C gemäß DIN EN 590 aufweisen, wie Isoamylalkohol und n-Decan, für entsprechende Blends ausreichende Werte resultieren können. Kraftstoffe mit 1-Butanol sind jedoch generell auszuschließen. Für eine statistische Absicherung eines ausreichenden Flammpunkts sollten Alkohole erst von 1-Pentanol aufsteigend verwendet werden, wobei niedrigsiedende Alkohole dann mit Schwerpunkt im Winterdiesel eingesetzt werden sollten. Ferner kann der Flammpunkt auch als Kriterium für eine erweiterte Definition der Lagerstabilität herangezogen werden, da gerade bei Anwesenheit von niedrigsiedenden Komponenten ihr Verlust durch einen ansteigenden Flammpunkt deutlich würde.

Das Dampfdruckverhalten von Rapsölmethylester war in Vergleich zu Dieselkraftstoff und HVO zwar unkritisch, aber erhöht. Während ein ternärer RME-10-Blend mit 10 Vol.-% 1-Octanol sogar bei 120 °C noch einen geringeren Dampfdruck als Rapsölmethylester zeigte und damit als unauffällig gelten kann, resultierte mit Abnahme der Kettenlänge der alkoholischen Komponente ein starker Anstieg des Dampfdrucks mit zunehmender Temperatur. Bis zu einer endgültigen Klärung, ob Blends mit den betroffenen Fuselalkoholen unter Betriebsbedingungen kritische Kavitationseffekte verursachen, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nur von der Verwendung der C<sub>5</sub>-Alkohole abgeraten werden. 1-Hexanol kann hierbei als grenzwertig und damit als bedingt einsatzfähig gewertet werden.

Die Zündtemperatur erwies sich als ein relativ robuster und damit unkritischer Kraftstoffparameter. Nur große Veränderungen bezüglich der Reaktivität ergaben einen messbaren Einfluss. Ein Bezug zur Cetanzahl kann daher nur bei den FAME-Kraftstoffen erkannt werden, da Änderungen der Kettenlänge und des Verzweigungsanteils durch beigemischte Kraftstoffkomponenten keinen wesentlichen Einfluss hatten.

Des Weiteren erwiesen sich ausgewählte ternäre RME-10-Blends mit 1-Octanol, Isoamylalkohol und 2-Hexyl-1-decanol bezüglich der Materialverträglichkeit mit typischen Tankmaterialien (PA und PE) als unbedenklich. Solange nicht eine deutliche Änderung in der Reaktivität oder in der Molekülgeometrie vorliegt, oder andere Kunststoffmaterialien im Fokus stehen, kann die Materialverträglichkeit gegenüber alkoholischen Komponenten als abgesichert gelten.

Für die Untersuchung der Präzipitatbildung von Blends mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester und für die Bestimmung der Lösungsvermittlereffizienz von polaren Komponenten für Präzipitate zeigten sich der Trübungstest, die gravimetrische Methode mit Bestimmung des Bo-

densatzes, aber auch die spektroskopische zeitliche Analyse der Extinktion bei 850 nm situationsabhängig als gut geeignet. Des Weiteren erwies sich die Berechnung von COSMO-Oberflächen mit den zugehörigen Sigma-Profilen als ein geeignetes Mittel, um sowohl die Löslichkeit als auch die Lösungsvermittlereffizienz von Kraftstoffkomponenten im Vorfeld abzuschätzen zu können.

Bei der Untersuchung der Bodensatzbildung von FAME-Dieselmischungen mit steigenden Anteilen an künstlich gealtertem Rapsölmethylester konnte weitestgehend ein Präzipitatbildungsmaximum von 20 Vol.-% bestätigt werden. Allerdings ergab sich auch bei einer vergleichenden Messreihe mit HVO eine deutliche Polaritätsabhängigkeit des Präzipitatbildungsmaximums vom Basiskraftstoff mit einer Verschiebung zu einem Wert von 30 Vol.-% mit einer stärkeren Bodensatzbildung. Die verwendeten Fettalkohole zeigten allgemein eine sehr gute Lösungsvermittlereffizienz bei einem Dieselmischungsblend mit 10 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester. Selbst langkettige Fettalkohole mit Doppelbindungsanteil wie Oleylalkohol waren gleichwertig, auch wenn sie, da sie selbst anfällig für die Alterung durch Autoxidation sind, lediglich als ein FAME-Ersatzkraftstoff, aber nicht als Lösungsvermittler verwendet werden können. Die Fuselalkohole wurden aus Gründen einer noch zu klärenden Dampfdruckproblematik unter Realbedingungen bzw. aufgrund eines nicht normgerechten Flammpunkts trotz einer bewiesenen guten Lösungsvermittlereffizienz für Alterungsprodukte nicht weiter berücksichtigt. Tributylcitrat zeigte in Vergleich zu den Alkoholen nur mittelmäßige Werte und kann daher lediglich ergänzend zu den Alkoholen als Lösungsvermittler verwendet werden.

Mit einer zweiten Variante der künstlichen Alterung von Rapsölmethylester unter Rückflusskühlung bei einem höheren effektiven Luftstrom konnte jedoch bewiesen werden, dass sich auch intensiv künstlich gealterte Rapsölmethylester stark in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden können. Während die Fettalkohole bei der ersten Variante mit Anteilen von 5 Vol.-% selbst bei Dieselmischungsblends mit 20 Vol.-% an künstlich gealtertem Rapsölmethylester eine maximale Löslichkeit von Präzipitaten zeigten, so wurde hier bereits eine deutliche Abstufung in der Effizienz von 1-Hexanol und Oleylalkohol gegenüber den immer noch sehr guten Ergebnissen von 1-Octanol und 1-Decanol deutlich. Die Ergebnisse zeigten, dass eine absolute Aussage zur Lösungsvermittlereffizienz aktuell nicht möglich ist und dass daher die genaue Erforschung der Parametrierung der Alterung für die Entwicklung einer Standardalterungsapparatur notwendig ist. Unter der berechtigten Annahme, dass der FAME-Anteil in Zukunft unter 10 Vol.-% liegen wird und einer geringeren Alterung unter Realbedingungen, wird die Lösungsvermittlereffizienz bei einem Gesamtanteil einer Mischung geeigneter Fettalkohole mit einem Anteil von 3 bis 5 Vol.-% als ausreichend angesehen. Unter Einbeziehung von Tributylcitrat wird eine Zugabe von 2 Vol.-% TBC und 3 Vol.-% an ausgewählten Fettalkoholen für einen zukünftigen Multikomponentenblend vorgeschlagen.

Die Einsatzfähigkeit des neuentwickelten Einspritzprüfstands zur Überprüfung von Alterungseinflüssen auf Kraftstoffe konnte abschließend nachgewiesen werden. Mit den drei ausgewählten Parametern Säurezahl, Oxidationsstabilität und kinematische Viskosität wurden aussagekräftige Größen gewählt, die über entscheidende Stadien der Alterung Auskunft geben. Für zukünftige Untersuchungen sollte jedoch zusätzlich auch die gravimetrische Bestimmung einer möglichen Bodensatzbildung berücksichtigt werden. Ferner besteht auch weiterhin Optimierungsbedarf hinsichtlich der Robustheit der Apparatur.

Des Weiteren zeigte sich, dass betrachtete FAME-Reinkraftstoffe und entsprechende Dieselmischkraftstoffblends wenig anfällig für die Alterung in der Lichtbox mit UV-Strahlung gemäß DIN 51471 sind. Eine für Kraftstoffe allgemein gültige Aussage bezüglich des Einflusses von UV-Strahlung kann daraus jedoch nicht abgeleitet werden. Abhängig von der Wellenlänge und der Strahlungsintensität sowie von Kraftstoffkomponenten, die empfindlich gegenüber photolytischen Reaktionen sind, kann eine mögliche Problematik dennoch auftreten, so dass entsprechende Untersuchungen dieses Parameters zur Kontrolle dann erfolgen sollten.

Während bisherige Untersuchungen lediglich ergaben, dass mit der Zugabe ausgewählter Alkohole nach Aufbrauchen der Antioxidantien der Ausfall von Präzipitaten zeitlich verzögert wird, deuten die Ergebnisse der Alterung im Batch-Reaktor daraufhin, dass der positive Einfluss von Alkoholen darüber noch weit hinausgeht. Dabei zeigten die kinetischen Studien mit UV/Vis-Spektroskopie, dass 1-Decanol die Mechanismen, die zur Polymerbildung führen, kinetisch hemmt. Alterungen eines RME-10-Blends mit 6 Vol.-% 1-Decanol und sowohl n-Hexadecan als auch Dieselmischkraftstoff als Basiskraftstoff ergaben eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung bzw. sogar eine Rückbildung von konjugierten Doppelbindungssystemen, die ab einem kritischen Wert zu Präzipitaten führen würden. Sollte sich dieses Verhalten in zukünftigen Studien bestätigen und sich auch die mit dem Alkohol einhergehende Erhöhung des Sauerstoffanteils generell positiv auf die Emissionen auswirken, liegt in der Beimischung der besonders gut geeigneten 1-Alkohole von 1-Heptanol bis 1-Decanol zum Dieselmischkraftstoff mit Rapsölmethylesteranteil ein großes Potenzial, auch hinsichtlich einer Lösungsstrategie für die Alterungsproblematik, bedingt durch die bei Plug-In Hybrid-Fahrzeugen auftretenden möglichen längeren Verweilzeiten des Kraftstoffs im Tank.

Die Messreihen am Einzylindermotorprüfstand zeigten bei guter Reproduzierbarkeit und geringen Standardabweichungen, dass ein großes Potenzial zur Senkung von Emissionen in erhöhten Beimischungen von HVO und XtL-Kraftstoffen liegt. Zusammengefasst besitzen diese Kraftstoffe ein hohes regeneratives Potenzial, sind im Gegensatz zu FAME-Kraftstoffen nicht alterungsanfällig und wirken sich aufgrund einer höheren Cetanzahl bedingt durch den fehlenden Aromatenanteil positiv auf die limitierten Emissionen aus. Diese Eigenschaften sollten die Bedeutsamkeit dieser Kraftstoffe deutlich machen. Im Detail ergab sich über die Cetanzahl ein deutlicher Einfluss der Kettenlänge bzw. des Verzweigungsanteils auf die CO- und HC-Emissionen, nicht aber auf die NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen. Es konnte des Weiteren gezeigt werden,

dass TBC und die ausgewählten Fettalkohole 1-Octanol, 1-Decanol und Oleylalkohol als Kraftstoffkomponenten in Multikomponentenblends für die motorische Verbrennung eingesetzt werden können. Dabei sollte der Einsatz eines maximalen Anteils von 2 Vol.-% TBC und 3 Vol.-% der ausgewählten Fettalkohole im Blend hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaft als Dichtemodifikator bzw. als Lösungsvermittler vollkommen ausreichend sein. Insbesondere durch die Verwendung von TBC können die Einsatzmöglichkeiten von XtL-Kraftstoffen und HVO deutlich erweitert werden. Ferner hat sich Rapsölmethylester bezüglich einer Gesamtbetrachtung als der FAME-Kraftstoff mit den geringsten Emissionen herausgestellt, gefolgt von Leinölmethylester und Kokosnussölmethylester. Wesentliche Veränderungen bei einem Anstieg des FAME-Anteils von 7 Vol.-% auf 20 Vol.-% konnten bei dem verwendeten Motor nur bei den NO<sub>x</sub>- und TM-Emissionen beobachtet werden.

Im Bereich der nicht gesetzlich reglementierten Emissionsparameter wurden sowohl Carbonyl- als auch PAK-Untersuchungen durchgeführt. Bezogen auf den Vergleichskraftstoff RME-10 hatten die ternären Gemische RME-10-DecOH-5 und RME-10-OleylalkOH-5 vergleichbare Carbonyl-Emissionen; bezogen auf DK zeigte sich sogar eine tendenzielle Absenkung des Werteneiveaus. Unter Einbeziehung der Standardabweichungen ergab sich für die PAK-Emissionen ein unauffälliges Verhalten der ausgewählten Kraftstoffblends in Bezug zu den Vergleichskraftstoffen. Für die innerhalb dieser Arbeit betrachteten gesetzlich nicht reglementierten Emissionen am Einzylindermotorprüfstand konnten keine kritischen Werte der ausgewählten ternären Kraftstoffe mit langkettigen Fettalkoholen erkannt werden.

Der Multikomponentenblend REG50, der durch die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Blöcken formuliert werden konnte, erfüllt bei einer Zusammensetzung von 50 Vol.-% Dieseldieselkraftstoff (DK), 38 Vol.-% HVO, 7 Vol.-% RME, 3 Vol.-% 1-Octanol und 2 Vol.-% TBC mit einem quasi-regenerativen Gesamtanteil von bis zu 50 Vol.-% die Kriterien der Dieseldieselkraftstoffnorm DIN EN 590 mit Ausnahme des Wassergehalts und des FAME-Gehalts und zeigte dabei vergleichbare bzw. bessere Werte als der Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7, der mit 33 Vol.-% den aktuell höchsten bisher gemäß DIN EN 590 realisierten regenerativen Anteil bei einem Dieseldieselkraftstoff aufweist. Mit einem Wassergehalt von 218 mg/kg verfehlte REG50 den Grenzwert von 200 ppm nur minimal. Weiterführende Untersuchungen zum Wasseraufnahmeverhalten ergaben allerdings unter den Bedingungen der Wasseraufnahme eine Reduzierung des Wassergehalts. Zusammen mit einer Trocknung der Alkohole bzw. durch eine optimierte Prozessführung wird eine normgerechte Qualität von REG50 als unkritisch gesehen. Ein FAME-Gehalt von 9 Vol.-% resultierte lediglich durch die Einbeziehung von TBC aufgrund eines unspezifischen Analyseverfahrens für Ester. Durch eine entsprechende Reduzierung des FAME-Anteils ist auch die Kontrolle dieses Parameters unproblematisch. Da bei Überprüfung des Siedeverhaltens ein früheres Siedeende für REG50 in Vergleich zu DK resultierte, kann von einer Schleppwirkung des 1-Octanols ausgegangen werden. Dadurch könnte der TBC-Anteil und damit der HVO-Anteil sogar zukünftig weiter erhöht werden. Die hohe Oxidationsstabilität von

54 Stunden von REG50, die auch durch Untersuchungen zur Alterung am Einspritzprüfstand abgesichert wurde, verdeutlicht die zusätzliche Reduzierung der Alterungsanfälligkeit von Blends mit alkoholischen Lösungsvermittlern für schwerlösliche Alterungsprodukte des Biodiesels. Eine UV-Anfälligkeit bei einer Untersuchung in der Lichtbox konnte nicht festgestellt werden. Für ein Kraftstoff wie REG50, dessen Siedelinie der von DK angenähert ist und zusätzlich bei einem erhöhten Sauerstoffanteil eine hohe Cetanzahl mit einem Wert von 61 aufweist, konnten daher ideale Voraussetzungen für eine Verbesserung des Emissionsverhaltens prognostiziert werden.

Die Emissionswerte der ausgewählten Kraftstoffe lagen bei den betrachteten Parametern bezogen auf den verwendeten Motor OM 904 LA im ETC-Test unterhalb des geltenden Grenzwertes für die Euro-IV-Abgasnorm. Lediglich bei Verwendung von Rapsölmethylester als Reinkraftstoff wurde der Grenzwert für die NO<sub>x</sub>-Emissionen leicht überschritten. Eine gemeinsame Betrachtung der Parameter könnte insoweit interpretiert werden, dass bezogen auf eine differenziertere Auswertung allgemein gute Emissionswerte erwartet werden können, wenn eine ideale Kombination einer ausreichend hohen Cetanzahl und einem entsprechend noch genauer zu definierenden Sauerstoffanteil vorliegt. Im Gegensatz zur Cetanzahl wirkt sich jedoch bei dem verwendeten Motor offenbar ein zu großer Sauerstoffanteil negativ im Bereich der Stickoxid- und positiv im Bereich der Partikelmasse-Emissionen aus. Ein ähnliches Verhalten wie bei den Partikelmasse-Emissionen kann auch bei den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen beobachtet werden. Durch den auf Vanadiumdioxid basierenden SCR-Katalysator wurde bezüglich der HC-Emissionen ein allgemein niedriges Wertenniveau erreicht, mit dem der Grenzwert der Euro-IV-Norm deutlich unterschritten wird. Ein eindeutiger Trend wie bei den anderen Parametern ist daher nicht auszumachen.

Eine Cetanzahl-Erhöhung wirkt sich ab einem bestimmten Wert nur noch unwesentlich positiv auf das Emissionsverhalten aus. Das Vermögen zur Emissionssenkung entspricht daher bei der Cetanzahl allgemein dem Verhalten einer Sättigungskurve, die sich asymptotisch einem Endwert annähert. Beim Sauerstoffanteil ist das Verhalten abhängig vom betrachteten Parameter stark differenziert. Ein mit dem Sauerstoffanteil einhergehender abgesenkter Energiegehalt ist auch für einen höheren Kraftstoffverbrauch mitverantwortlich. Für eine abgesicherte Definition des Sauerstoffanteils und für eine genaue Bestimmung der Auswirkung auf das Emissionsverhalten sind weitere Untersuchungen in Zukunft notwendig. Da mit REG50 und HVO-26-RME-7 Kraftstoffe vorliegen, die bei höheren Cetanzahlen eine ähnliche Siedekurve aufweisen wie DK, kann von einer hohen Aussagekraft des Siedeverhaltens hinsichtlich einer Vorhersage der gesetzlich limitierten Emissionen bei den deutlich unterschiedlichen Messergebnissen nicht ausgegangen werden. Gerade durch die Unterschiede bei der Verbrennung von reinem Rapsölmethylester bei den beiden vorgestellten Motoren wurde dies besonders deutlich. Allerdings ist das Emissionsverhalten auch stark abhängig vom spezifischen Verbrennungsverhalten des Motors. Des Weiteren wurden physikalische Einflussgrößen auf das Emissionsverhalten wie die

Dichte und die Viskosität weitestgehend unberücksichtigt gelassen, nachdem bei Gegenüberstellung von DK und REG50 trotz vergleichbarer Werte signifikante Unterschiede im Emissionsverhalten deutlich wurden.

Die Ammoniak-Emissionen der ausgewählten Kraftstoffe sind unkritisch, da selbst der Grenzwert der Euro-VI-Abgasnorm deutlich eingehalten wurde. Die Multikomponentenblends mit erhöhtem Sauerstoffanteil zeigten bezüglich der Partikelgrößenverteilung untereinander ein vergleichbares Wertenniveau. Für kleine Partikelgrößen lagen sie zusammen mit dem Vergleichskraftstoff HVO-26-RME-7 und HVO über dem Niveau von DK, mit zunehmender Partikelgröße wurde aber zusammen mit HVO das Niveau von DK und HVO-26-RME-7 unterschritten. Für RME, der für kleine Partikelgrößen ähnliche Werte zeigte wie DK, ist der entsprechende Trend stärker ausgeprägt. Im Bereich der PAK-Analytik ergab sich bei der Gesamtbetrachtung eine allgemeine tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus für die Multikomponentenblends und HVO gegenüber DK. Dieses Verhalten wurde insbesondere deutlich bei der nachgewiesenermaßen krebserregenden Substanz Benzo[a]pyren. Lediglich RME zeigte noch eine weitere tendenzielle Absenkung des Wertenniveaus. Für die Carbonyl-Emissionen ergab sich gegenüber den PAK-Emissionen eine Umkehrung des Trends. Unter Berücksichtigung von Standardabweichungen und dem allgemeinen niedrigen Wertenniveau konnten keine drastischen Abweichungen der Multikomponentenblends gegenüber DK festgestellt werden. Auch bei der Mutagenität resultierte durch die Verwendung eines SCR-Katalysators mit Vanadiumdioxid gemäß Euro-IV-Norm ein starker Rückgang des Wertenniveaus bis hin zur Nachweisgrenze. Eine Unterscheidung der Multikomponentenblends gegenüber den Vergleichskraftstoffen war nicht möglich. Eine Abhängigkeit der Mutagenität zur Cetanzahl, wie sie noch bei Untersuchungen mit Motoren gemäß Abgasnorm Euro III beobachtet werden konnte, zeigte sich aufgrund des geringen Wertenniveaus gemäß Euro-IV-Norm nicht. Es scheint sich daher zu bestätigen, dass abgesehen von der Regenerationsphase des Partikelfilters mit höheren Abgasnormen eine Notwendigkeit für eine Spezialanalytik im Bereich der PAK, Carbonyle und Mutagenität nicht mehr gegeben ist.

Sowohl bei den gesetzlich limitierten als auch bei den nicht limitierten untersuchten Emissionen am Nutzfahrzeugmotorprüfstand konnten Überschreitungen geltender Grenzwerte bzw. ein problematisches Verhalten der ausgewählten Multikomponentenblends REG50 und HVO-26-RME-7 bezogen auf die Vergleichskraftstoffe bei Berücksichtigung des allgemeinen Wertenniveaus nicht erkannt werden. Als Haupteinflussgrößen auf das Emissionsverhalten können für eine differenzierte Betrachtung die Cetanzahl und der Sauerstoffanteil des Kraftstoffs angegeben werden. Es besteht folglich die Möglichkeit, dass bei dem verwendeten Motor OM 904 LA durch eine ideale Ausrichtung des Kraftstoffs an diese beiden Parameter ein optimales Emissionsverhalten erzielt werden kann. Der ausgewählte Multikomponentenblend REG50 scheint dabei mit einer hohen Cetanzahl und einem auch durch Alkohole erhöhten Sauerstoffanteil bereits einem solchen angenommenen Idealwert sehr nahe zu kommen, da ein allgemein sehr

gutes Emissionsverhalten beobachtet werden konnte. Um diese Aussagen absichern zu können, sind aber weitere Untersuchungen an unterschiedlichen Nutzfahrzeugmotoren in Zukunft notwendig.

### **Fazit:**

Es wurden mit der Entwicklung zum Multikomponentenblend REG50 Wege aufgezeigt, wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften biodieselhaltiger Blends so modifiziert werden können, dass sie auch mit einem hohen regenerativen Anteil zukünftig in modernen Dieselmotoren gemäß der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 eingesetzt werden können. Dabei führten die Ergebnisse im Bereich der Kraftstoff- und Emissionsanalytik sowohl zu einer erweiterten Definition der Lagerstabilität als auch zu einem besseren Verständnis der komplexen Zusammenhänge der einzelnen physikalisch-chemischen Kraftstoffparameter. Tributylcitrat zeigte sich als regenerativer Dichtemodifikator als besonders gut geeignet, um den Anteil von HVO und XtL deutlich zu erhöhen. Es bestätigte sich durch die Untersuchungen mit 1-Decanol, dass die besonders gut geeigneten Fettalkohole von 1-Heptanol bis 1-Decanol nicht nur hoch-effiziente Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels sind, sondern auch die Bildung von Oligomeren unter den Bedingungen der Autoxidation reduzieren bzw. gänzlich verhindern können, was auch in Bezug auf eine mögliche längere Verweilzeit des Kraftstoffs im Tank bei Plug-In Hybrid-Fahrzeugen eine Lösungsstrategie darstellt. REG50 zeigte als ein gemäß DIN EN 590 realisierbarer Multikomponentenblend mit einem hohen regenerativen Anteil eine hohe Oxidationsstabilität, ein an Dieselkraftstoff angepasstes Siedeverhalten und ein sehr gutes Emissionsverhalten, bedingt durch eine ideale Kombination bestehend aus einer hohen Cetanzahl und einem auch durch Alkohole erhöhten Sauerstoffgehalt. Die Arbeit kann daher als eine sehr erfolgreiche Machbarkeitsstudie gewertet werden.

## 7 Ausblick

Die Forschung an regenerativen Kraftstoffen hat aktuell einen schweren Stand. Berechtigte Hürden aus physikalisch-chemischer Hinsicht und politisch bedingte Regularien sorgen für eine Einschränkung in der Wahl des regenerativen Kraftstoffs und seines Beimischungsanteils. Wenn auch aus Sicht der Motorverträglichkeit berechtigt, sollte dennoch verstärkt diskutiert werden, ob sich nicht für das Erreichen der regenerativen Ziele der Motor in Zukunft auch dem Kraftstoff anpassen kann. Auch die politischen Einschränkungen sind in Hinblick auf einen in der Öffentlichkeit diskutierten Teller/Tank/Trog-Konflikt nachvollziehbar, dennoch sollten die bereits in naher Zukunft mögliche Verknappung fossiler Kraftstoffe und der zunehmende Treibhauseffekt nicht minder schwer wiegen. Ein deutlich zunehmender Treibhauseffekt würde ebenfalls, wenn auch indirekt, den Teller/Tank/Trog-Konflikt verschärfen, da fruchtbare Flächen reduziert würden. Man kann den Eindruck gewinnen, dass sich alles auf die alternativen Motortechnologien konzentriert. Diese können aber kurzfristig und mittelfristig eine sich möglicherweise auftuende Versorgungslücke nicht schließen. In einigen Verkehrsbereichen ist vermutlich ihr Einsatz auch langfristig nicht möglich. Ohne ein deutliches Bekenntnis zu regenerativen Kraftstoffen und dem Willen mit der zugehörigen Bereitstellung von EU- oder Bundesmitteln einen Innovationsschub in diesem Bereich einzuleiten, wird es vermutlich bei interessanten Forschungsergebnissen zum Thema bleiben. Diese Aufgabe lediglich Privatinvestoren zu überlassen, hat in der Vergangenheit wie im Fall von BtL nicht funktioniert und wird auch mit großer Wahrscheinlichkeit in der Zukunft keinen Durchbruch bringen. Eine Fokussierung auf Algenöl basierendes HVO, auf Recyclingprodukte tierischer und pflanzlicher Fette (UCOME) und auch auf eine durch Fischer-Tropsch-Prozessführung basierende Nutzung von Pflanzenabfällen sowie die Umsetzung der CO<sub>2</sub>-Fixierung mit zu 100 % regenerativer Energie wären notwendig, um eine neue Entwicklungsstufe zu erreichen. Gleichzeitig sollten die Institute, die ihren Forschungsschwerpunkt in der Kraftstoffforschung haben, konzentriert neue Kraftstoffkonzepte entwickeln bzw. weiterentwickeln. Nur auf diese Weise wird Europa bzw. ein Land wie Deutschland die Herausforderungen der Zukunft meistern und sich gegen die internationale Konkurrenz behaupten können.

Die vorliegende Arbeit stellt eine sehr gute und erfolgreich abgeschlossene Machbarkeitsstudie innerhalb der regenerativen Kraftstoffforschung dar. Mit Schwerpunkten im Bereich der Kraftstoffforschung, der Kraftstoffalterung und der Emissionsanalytik mussten viele Bereiche einbezogen werden. Um Multikomponentenblends wie REG50 und den generellen Einsatz von Fettalkoholen und Tributylcitrat zur Marktreife zu führen, sind weitere Messreihen notwendig. Einige sich durch die Ergebnisse ergebende Fragestellungen konnten innerhalb der Arbeit nicht mehr geklärt werden.

Es wäre von wissenschaftlichem Interesse, dass untersucht wird, ob Fettalkohole mit einem erhöhten Dampfdruck bei zunehmender Temperatur auch unter Realbedingungen im Kraftstoffsystem kritische Kavitationseffekte zeigen. Aus Sicherheitsgründen wurde daher auf 1-

Pentanol als Kraftstoffkomponente verzichtet. Sollte das Verhalten aber unkritisch sein, könnte die Reihe der geeigneten 1-Alkohole um einen Fuselalkohol ergänzt werden, der regenerativ bei der alkoholischen Gärung anfällt. Des Weiteren konnte insbesondere TBC im Bereich der Motorölschlamm bildung nicht getestet werden. Aufgrund einer hohen Dichte und kinematischen Viskosität sowie einer nicht vorhandenen Alterungsanfälligkeit und einem hohen Flammpunkt könnte die Substanz auch als Motorölkompone nte interessant sein. Auch der Übergang der Fettalkohole und TBC bei Kraftstoffen wie REG50 ins Motoröl sollte mit den damit verbundenen Folgen untersucht werden. Die sehr guten Eigenschaften von REG50 könnten durch speziell angepasste Additivpakete weiter verbessert werden. Additive blieben aber innerhalb der Machbarkeitsstudie weitestgehend unberücksichtigt. Bisher erfolgten alkoholische Beimischungen für eine ausgewählte Komponente nur exemplarisch. Ziel sollte es aber sein, eine ideal angepasste Mischung aller geeigneten Fettalkohole mit und ohne Einbeziehung von TBC zu entwickeln. So könnte ein Maximum der positiven Einflüsse erzielt werden bei gleichzeitiger verbesserter regenerativer Realisierung. Bisher wurde lediglich mit einem Nutzfahrzeugmotor gemäß Euro-IV-Norm der Kraftstoff REG50 untersucht. Für eine umfassende Absicherung sind aber Tests an unterschiedlichen Motoren mit wechselnden Abgasnormen notwendig. Ergeben sich auch hier allgemein sehr gute Emissionswerte, müsste sich ein Flottentest anschließen, der als letzter Schritt für eine Markteinführung gelten kann. Bis dahin muss allerdings auch eine finanzierbare Realisierung ausreichender Mengen an Fettalkoholen und TBC abgesichert sein.

Solange alterungsanfällige Komponenten wie Fettsäuremethylester Bestandteil von Dieselmotorkraftstoffen sind, sind auch Komponenten, die als Lösungsvermittler für Alterungsprodukte des Biodiesels wirken, von großem Interesse. TBC, aber insbesondere die in der Arbeit ermittelte Reihe von Fettalkoholen zeigte sich diesbezüglich als besonders gut geeignet, auch in Bezug auf eine verstärkte Alterungsproblematik bei Plug-In Hybrid-Fahrzeugen aufgrund möglicher längerer Verweilzeiten des Kraftstoffs im Tank. Der zusätzliche Sauerstoffanteil wirkte sich bezüglich des Emissionsverhaltens positiv bzw. nicht negativ aus, was die Bedeutsamkeit einer Beimischung noch steigern sollte. Hiermit wäre auch die Klärung einer Definition eines spezifischen Sauerstoffgehalts verbunden, da Ester und Alkohole, aber auch Ether ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten bedingen sollten. Mit den Untersuchungen zu 1-Decanol wurde aber dazu ergänzend auch noch bewiesen, dass die Oligomerbildung verlangsamt bzw. komplett gehemmt werden kann. Diese drei Bereiche sollten auch einen zukünftigen Forschungsschwerpunkt rechtfertigen.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde zwar mit kinetischen Studien mit UV/Vis-Spektroskopie dieser Prozess gut dokumentiert, allerdings erfolgten weder eine Aufklärung der ablaufenden Prozesse noch eine Bestimmung der auftretenden Spezies. Dieses Vorhaben beinhaltet komplexe analytische Fragestellungen, die ein eigenes in sich abgeschlossenes Forschungsvorhaben bedingen. Es muss dabei unterschieden werden zwischen dem Mechanismus mit 1-De-

canol, bei dem nachweislich keine Oligomere gebildet wurden, und der Alterung ohne Alkoholanteil, bei dem gelöste und auch nicht gelöste Oligomere bzw. Polymere vorliegen. Für den ersten Fall ergibt sich eine deutlich leichtere analytische Fragestellung, da es sich um kleine bis mittelgroße Moleküle handelt, die in Lösung vorliegen. Mit analytischen Methoden wie FTIR (Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie) und den Kopplungsmethoden von HPLC und GC mit Massenspektrometrie (LC-MS, GC-MS) sollte eine Aufklärung der vorliegenden Spezies und damit der chemischen Abläufe möglich sein.

Die Aufklärung der Oligomerbildung gestaltet sich allerdings deutlich schwieriger. Fallen Präzipitate aus einer gealterten Lösung erst einmal aus, sind sie nicht chemisch stabil. Es existiert ein zeitlich abhängiger Reifeprozess, bei dem die Oligomere durch inter- und intramolekulare Reaktionen schnell weiterreagieren. Auch in Lösung finden diese Prozesse statt, wenn auch aufgrund einer schützenden Solvathülle verlangsamt. Es müsste daher die komplette Zeitschiene untersucht werden, um ein vollkommenes Bild der Alterung zu erhalten. Werden dann noch Lösungsmittelleffekte und physikalische Parameter in die Untersuchungen einbezogen, wird die Komplexität des Vorhabens deutlich. Die Probenpräparation gestaltet sich dementsprechend schwer, da keine klar definierten Substanzgruppen resultieren, sondern eine Vielzahl von Spezies mit einem weichen Übergang von Polarität und Molekülgröße. Dazu kommen noch störende Matrixeinflüsse, die bei der Aufarbeitung nicht gänzlich verhindert werden können. Eine Probengewinnung mittels Säulenchromatographie wäre daher sehr komplex und kann, wenn überhaupt, nur in mehrstufiger Ausführung erfolgreich sein. Auch würde vermutlich nur eine Produktfraktion für die folgende Analytik resultieren. Die Oligomere zeigen aber ein interessantes Verhalten, da sie am Silicagel so stark adsorbieren, wenn der Eluentenstrom gestoppt wird, dass sie anschließend selbst mit polaren Lösemitteln nicht mehr eluiert werden können. Diesen Effekt könnte man sich zu Nutze machen, um eine deutlich kleinere Oligomerfraktion zu gewinnen und dabei intensiv zu reinigen. Der entsprechende Kieselgelbereich könnte separiert und für Analysezwecke weiter verarbeitet werden. Die Besonderheit dieser Fraktion wird auch dadurch deutlich, dass sie bei Schwarzlichteinfluss fluoresziert.

Die beschriebenen Analyseverfahren sind für die Oligomer-Forschung weitestgehend ungeeignet. Mit FTIR-Analytik könnten lediglich, wenn sie nicht durch Matrixeinflüsse gestört sind, wenig aussagekräftige funktionale Gruppen erkannt werden. Selbst wenn die Oligomere in Lösung vorliegen, ist die GC-Analytik vollkommen ungeeignet, da die Substanzen unzersetzt in den Gasraum überführt werden müssen. Davon kann nicht ausgegangen werden. Auch auf HPLC-Methodik basierende Verfahren könnten ausscheiden, da bei Polaritätswechsel mit unpolaren Lösungsmitteln die Oligomere in der Säule ausfallen würden und irreversiblen Verstopfungen die Folge wären. Interessant wäre hier ein Polaritätswechsel mit Alkoholen als Eluent. In Kombination mit MS-Kopplung könnte hier ein zielführendes Verfahren liegen. Auch eine entsprechende Kopplung mit GPC (Gel-Permeations-Chromatographie) sollte bei



entsprechend ausgelegter Polarität vergleichbar gute Werte liefern. Zur Vermeidung von Matrixeinflüssen bei der FTIR-Analytik könnte auch eine entsprechend ausgelegte LC-FTIR hilfreich sein. Gerade bei komplexen Stoffgemischen wären auch zweidimensionale (LC-LC) bzw. quasi zweidimensionale LC-Kopplungen ein möglicher Lösungsweg. Hier besteht die Option einer Kombination mit Techniken der Dünnschichtchromatographie bzw. mizellarer Elektrophorese. Das vielleicht größte Potenzial zur Strukturaufklärung könnte das MALDI-TOF-Verfahren [Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) - engl. time of flight (TOF)] bieten. In die Matrix eingebettete Oligomere bzw. Polymere wären nur noch bedingt in der Lage weiter zu reagieren und könnten unzersetzt verdampft werden. Eine komplexe Probenvorbereitung würde auf diese Weise entfallen. Da eine einzige spezielle Oligomerspezies, wenn überhaupt, nur schwer zu isolieren ist, ist auch die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance) nicht möglich bzw. stark durch Matrixeinflüsse gestört. Sollte jedoch eine Separierung erfolgreich sein, dürfte neben  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - auch die  $^{17}\text{O}$ -NMR im Fall von auf Autoxidation basierende Produkte besonders aussagekräftig sein. Im Bereich der Festkörperanalytik dürfte dann die NMR-Variante mit Magic-Angle-Spinning (MAS) eine Optimierung ermöglichen. Eventuell kann auch mit der CIDNP-Spektroskopie, einer weiteren NMR-Variante, der radikalische Ablauf der Autoxidation besser verstanden werden.

Die vorliegende Arbeit bietet daher viele Anschlusspunkte für zukünftige Forschungsvorhaben.



## 8 Anhang

### 8.1 Literaturverzeichnis

- AGQM (2008). Qualitätssicherungsmaßnahmen zur Oxidationsstabilität von Biodiesel (B7). Kraftstoffe der Zukunft 2008. 6. Internationaler Fachkongress für Biokraftstoffe 01./02.11.2008 in Berlin
- aireg (2011). Politikbrief Juli 2011 - Biotreibstoffe: Luftfahrt macht Tempo. Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany e.V.
- aireg (2014). Nachhaltigkeit alternativer Flugkraftstoffe - Fragen und Antworten. Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany e.V.
- Akihama, K., Takatori, Y., Nakakita, K. (2002). Effect of Hydrocarbon Molecular Structure on Diesel Exhaust Emissions. R&D Review of Toyota CRDL 37, 46-52
- alibaba.com (2013). 1-Octanol C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O CAS Number 111-87-5. [http://www.alibaba.com/product-gs/539362348/natural\\_1\\_Octanol\\_111\\_87\\_5.html](http://www.alibaba.com/product-gs/539362348/natural_1_Octanol_111_87_5.html)
- Amann, C.A., Siegl, D.C. (1982). Diesel Particulates - What they are and why. Aerosol Science and Technology. Vol. 1, 73-1001
- Ames, B.N., Lee, F.D., Durston, W.E. (1973). An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. Proc Natl Acad Sci USA 70, 782-786
- Ames, B.N., McCann, J., Yamasaki, E. (1975). Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. Mutat Res 31, 347-363
- Anderson, R. B., Hofer, L.J.E., Storch, H. H. (1958). Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese (Übersetzung). Chemie Ingenieur Technik, 30, 9, 560-566
- Anderson, R.B. (1980). Nitrided Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis in the Eighties. Catalysis Reviews 21, 1, 53-71
- Anton Paar (2013). Präsentation: Messprinzip SVM - Stabinger Viskosimeter SVM 3000. [http://www.anton-paar.com/Kinematische-Viskosit%C3%A4t-SVM-3000-Stabinger-Viskosimeter/Viskosimeter/60\\_Corporate\\_de?product\\_id=33#Downloads](http://www.anton-paar.com/Kinematische-Viskosit%C3%A4t-SVM-3000-Stabinger-Viskosimeter/Viskosimeter/60_Corporate_de?product_id=33#Downloads)
- Anton Paar (2015). PetroOxy - Oxidation Stability Tester. [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)
- Arbeitssicherheit.de (2013). Flammpunkt – Wolters Kluwer Deutschland
- ATC (2013). Fuel Additives: Use and Benefits. ATC Document 113. Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe
- Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany e.V. (2011). Politikbrief Juli 2011 - Biotreibstoffe: Luftfahrt macht Tempo



- Bachler, C., Schober, S., Mittelbach M. (2010). Simulated Distillation for Biofuel Analysis. Institute of Chemistry, University of Graz, Austria, Energy Fuels, 24, 2086-2090
- Backhaus, R. (2012). Entwicklungen bei Tanksystemen. ATZ, 2, 132-135. DOI: 10.1365/s35148-012-0269-3
- Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q. (2004). Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. Environmental Pollution, 129, 89-98
- Barat, P., Cullis, C.F., Pollard, R.T. (1971). Studies of the combustion of branched-chain hydrocarbons. Symposium (International) on Combustion, 13, 179-193
- Bascetta, E. (1978). PhD Thesis, St. Andrews State University
- Beer, L. L., E. S. Boyd, et al. (2009). Engineering algae for biohydrogen and biofuel production. Current Opinion in Biotechnology, 20, 264-271
- Belisario, M.A., Buonocore, V., De Marinis, E., De Lorenzo, F. (1984). Biological availability of mutagenic compounds adsorbed onto diesel exhaust particulate. Mutat. Res., 135, 1-9
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2007). Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer, 6. Auflage. ISBN-10: 3540732012
- Bell, E.R., Raley, J.H., Rust, F.F., Seybold, F.H., Vougham, W.E. (1951). Dis. Faraday Soc., 10, 242
- Bilfinger Industrial Technologies (2014). Power-to-gas - Energiespeicherung nach dem Vorbild der Natur. BIS E.M.S GmbH, sunfire GmbH
- BioKraftQuG (2006). Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz, BT-Drs 16/2709, <http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/16/027/1602709.pdf>, zitiert am 12.01.2011
- Biokraftstoffverband.de (2015). Biokraftstoffindustrie begrüßt Beschluss im Umweltausschuss des EP. <http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/die-folgen-144.html>
- BMAS - Bundesministerium für Arbeit und Soziales (2006). Technische Regeln für Gefahrstoffe - Arbeitsplatzgrenzwerte - TRGS 900.
- Boffa, A.B. (2009). Lubricating oil compositions comprising a biodiesel fuel and a detergent. Europäisches Patent. EP 2 055 761 A2
- Bolland, J. (1949). Quart. Rev. 3
- BP (2014). BP Statistical Review of World Energy June 2014
- BP (2014). BP-Statistical Review of world energy 2014 workbook
- bpb (2010). Jährliche Änderung der Waldbestände. <http://www.bpb.de/nachschlagen/zahlen-und-fakten/globalisierung/52727/waldbestaende>



- Brennen, C.E. (2005). *Fundamentals of Multiphase*. Cambridge University Press, ISBN 0521 848040
- Brewer, M.S. (2011). Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 10, 221-247. doi: 10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x
- Brooks, A.L., Wolff, R.K., Royer, R.E., Clark, C.R., Sanchez, A., McClellan, R.O. (1980). Biological availability of mutagenic chemicals associated with diesel exhaust particles; Health Effects of Diesel Engine Emissions. EPA/600/9-80/57a, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA
- BS ISO 16183:2002, (2002). Heavy-duty engines - Measurement of gaseous emission from raw exhaust gas and of particulate emission using partial flow dilution systems under transient test conditions
- Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2014). *Energiedaten: Gesamtausgabe - Stand: November 2014*, 13
- Bünger J., Müller M.M., Krahl J., Baum K., Weigel A., Hallier E., Schulz T.G. (2000). Mutagenicity of diesel exhaust particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis*, 15, 5, 391-397
- Bünger, J., Krahl, J., Prieger, K., Munack, A., Hallier, E. (1998). Mutagenic and cytotoxic effects of exhaust particulate matter of biodiesel compared to fossil diesel fuel. *Mutat Res* 415, 13-23
- Carl Roth (2013). *Sicherheitsdatenblattsammlung*
- Chan, H.W.S., Prescott, F.A.A., Swoboda, P.A.T. (1976). *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 53, 572
- Choe, E., Min, D.B. (2007). Chemistry of Deep-Fat Frying Oils. *Journal of Food Science*, 0, 0, 1-10. doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00352.x
- Clark, C.R., Vigil, C.L. (1980). Influence of rat lung and liver homogenates on the mutagenicity of diesel exhaust particulate extracts. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 56, 100-115
- Claxton, L.D. (1983). Characterization of automotive emissions by bacterial mutagenesis bioassay: a review. *Environ Mutagen*, 5, 609-631
- Claxton, L.D., Barnes, H.M. (1981). The mutagenicity of diesel-exhaust particle extracts collected under smoke-chamber conditions using the *Salmonella typhimurium* test system. *Mutat. Res.*, 88, 255-272
- Cort, M.W. (1974). *J. Food Technology*, 28, 66
- COSMOlogic GmbH & Co. KG (2012). *The COSMOtherm Program - Theory, Introduction, Practice*
- Dahle, L.K., Hill, E.G., Holman, R.T. (1962). *Arch. Biochem. Biophys.*, 98, 253
- Das Parlament (2010). *Die schleichende Katastrophe*, Ausgabe 32-33

- Der Spiegel (1989). Dankend abgelehnt. <http://www.spiegel.de/spiegel/print/d-13494609.html>
- Der Spiegel (2015). Wasserknappheit in Kalifornien: Gouverneur ruft Dürre-Notstand aus. <http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/kalifornischer-gouverneur-ordnet-wassersparen-an-a-1026778.html>
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (1987). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten: Dieselmotoremissionen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Deutsches Biomasseforschungszentrum - DBFZ - gemeinnützige GmbH (2013). Biodiesel auf der Basis tierischer und pflanzlicher Abfallöle und -fette - Erarbeitung eines Vorschlags zur Überarbeitung des THG-Standardwertes - Endbericht. [www.dbfz.de](http://www.dbfz.de)
- Deutsches Verkehrsforum (2010). Positionspapier - Biokraftstoffe - Potenziale nutzen - Marktfähigkeit ausbauen - Nachhaltigkeit sichern
- Die Welt (2010). Klimawandel lässt auf Grönland Erdbeeren gedeihen. <http://www.welt.de/wissenschaft/umwelt/article9634294/Klimawandel-laesst-auf-Groenland-Erdbeeren-gedeihen.html>
- Die Welt (2013). Deutscher Ölhandel mit Libyen bricht zusammen. <http://www.welt.de/wirtschaft/article122209211/Deutscher-Oelhandel-mit-Libyen-bricht-zusammen.html>
- DIN EN 116:2009 (2009). Dieselkraftstoffe und Haushaltsheizöle - Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit
- DIN EN 14214:2012 (2012). Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren
- DIN EN 590:2010 (2010). Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren
- DIN EN ISO 175:2011 (2011). Prüfverfahren zur Bestimmung des Verhaltens gegen flüssige Chemikalien
- Dr. Lange (1990). Bedienungsanleitung - Spektralphotometer CADAS 100. BDA 189
- EG 595/2009 (2009). Verordnung (EG) Nr. 595/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2009 über die Typgenehmigung von Kraftfahrzeugen und Motoren hinsichtlich der Emissionen von schweren Nutzfahrzeugen (Euro VI) und über den Zugang zu Fahrzeugreparatur- und -wartungsinformationen, zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und der Richtlinie 2007/46/EG sowie zur Aufhebung der Richtlinien 80/1269/EWG, 2005/55/EG und 2005/78/EG
- Endalew, A.K., Kiros, Y. (2014). Catalytic Autoxidation of Fatty Acid Methyl Esters from Jatropha Oil. Hindawi Publishing Corporation. Journal of Fuels, Volume 2014, Article ID 470790, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/470790>
- Eskiner, M. (2013). Untersuchung der Oxidationsstabilität von Heizöl extra leicht mit FAME- und Fettalkoholanteilen - Diplomarbeit. Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)



- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2014). Basisdaten Bioenergie Deutschland 2014 - Festbrennstoffe - Biokraftstoffe - Biogas. Bioenergie.fnr.de
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2014). Biokraftstoffe. 4.Auflage
- Fachinformationszentrum Chemie GmbH. (2011). <http://www.fiz-chemie.de/>
- Falk, O. (2004). Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten - Dissertation. Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
- Fang, H.L., McCormick, R.L. (2006). Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300
- Farfaletti, A., Covadonga, A., Martini G., Manfredi U., Mueller A., Rey, M., De Santi, G., Krasenbrink, A., Larsen, B.R. (2005). Effect of Water/Fuel Emulsions and a Cerium-Based Combustion Improver Additive on HD and LD Diesel Exhaust Emissions. Environ. Sci. Technol., 39, 17, 6792-6799, DOI: 10.1021/es048345v
- Farmer, E.H., Bloomfield, G.F., Bloomfield, Sundralingam, A., Sutton, D.A. (1942). The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. Trans. Faraday Soc., 38, 348-356
- Fernando S., Hall C., Jha S. (2006). NOx reduction from biodiesel fuels. Energy and Fuels, 20, 1, 376-382
- finanzen.net (2015). Ölpreis (WTI) 2014-2015. [www.finanzen.net/rohstoffe/oelpreis/historisch](http://www.finanzen.net/rohstoffe/oelpreis/historisch)
- Focus Money online (2014). Experte sieht schwarz für Elektroautos in Deutschland. [http://www.focus.de/finanzen/news/wirtschaftsticker/unternehmen-experte-sieht-schwarz-fuer-elektroautos-in-deutschland\\_id\\_3699999.html](http://www.focus.de/finanzen/news/wirtschaftsticker/unternehmen-experte-sieht-schwarz-fuer-elektroautos-in-deutschland_id_3699999.html)
- Focus Online (2011). Konflikt zwischen Tank und Teller. [http://www.focus.de/wissen/welt-raum/odenwalds\\_universum/tid-17529/energie-konflikt-zwischen-tank-und-teller\\_aid\\_488812.html](http://www.focus.de/wissen/welt-raum/odenwalds_universum/tid-17529/energie-konflikt-zwischen-tank-und-teller_aid_488812.html)
- Foote, C.S. (1968). Mechanisms of Photosensitized Oxidation. Science, 162, 3857, 963-970
- Forum Ökologisch-Soziale Marktwirtschaft (FÖS) (2010). Staatliche Förderungen der Atomenergie im Zeitraum 1950 -2010. Berlin, 2. Auflage
- Frankel, E., Neff, W.E., Weissleder, D. (1981). Lipids, 16, 439
- Frankel, E.N., Neff, W.E., Selke, E. (1983). Lipids, 18, 253
- Fröhlich, A., 2005: Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel, Quelle: <http://www.teagasc.ie/research/reports/crops/4993/eopr4993.pdf>, zitiert am: 12.01.2011
- Gairing, M., Schäfer, A., Naber, D., Lange, W.W., Graupner, O., Stradling, R. (1997). Einfluß von Polyaromaten, Schwefelgehalt und Viskosität auf die Abgasemissionen moderner Mercedes-Benz-Dieselmotoren. Motortechnische Zeitschrift (MTZ), 58, 528-536



- Garbe, T. (2001). Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Universität Hannover
- Gekas, I., Gabrielsson, P., Johansen, K., Nyengaard, L., Lund, T. (2002). Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. SAE Technical Paper Series 2002-01-0289
- GESTIS-Stoffdatenbank (2011). Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. <http://www.hvbg.de> (zitiert am 12.04.2011)
- GESTIS-Stoffdatenbank des IFA (2008). Eintrag zu CAS-Nr. 77-93-0 – Triethylcitrat
- Götz, K., Zickmann, S., Fey, B., Bünger, J., Stapf, W., Fan, Z., Garbe, T., Munack, A., Krahl, J. (2015) Diesel R33. Fuels Joint Research Group, Band 15 (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 191 S.
- Grabner Instruments Messtechnik GmbH (2015). MINIVAP VPXpert - Expert Vapor Pressure Testing
- Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M. (2003). The effect of biodiesel composition on engine emissions from a DDC series 60 diesel engine. National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31461
- Gregor, J. H., Fischer-Tropsch Products As Liquid Fuels Or Chemicals – An Economic Evaluation (1990). Catalysis Letters, 7, 317-332
- Grosch, W. (1984). Neuere Vorstellungen über die Lipidoxidation. Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie, 38, 81
- Grosch, W.Z. (1975). Ablauf und Analytik des oxydativen Fettverderbs. Lebensmittel- Untersuchung und -Forschung, 157, 70
- Gunstone, F.D. (1984). J. Amer. Oil Chemists' Soc., 61, 529
- Hackbarth, E.-M., Merhof, W. (1998). Verbrennungsmotoren - Prozesse, Betriebsverhalten, Abgas. Braunschweig, Wiesbaden, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, ISBN 3-528-07431-0
- Hards, V. (2005). Volcanic Contributions to the Global Carbon Cycle. British Geological Survey - Natural Environment Research Council. Sustainable and Renewable Energy. Occasional Publikation, 10
- Heinemann, J. (1993). Geschlossene Tankentlüftungssysteme. ATZ, 95, 1, 34-41
- heise online (2012). Der Sprit ist aus. <http://www.heise.de/tr/artikel/Der-Sprit-ist-aus-1726672.html>
- heise online (2014). Das Brennstoffzellenauto kommt: Toyota plant Marktstart 2015. <http://www.heise.de/newsticker/meldung/Das-Brennstoffzellenauto-kommt-Toyota-plant-Marktstart-2015-2240259.html>



- Helm, V., Humbert, A., Miller, H. (2014). Elevation and elevation change of Greenland and Antarctica derived from CryoSat-2. Glaciology Section, Alfred Wegener Institute, Helmholtz Centre for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany. *The Cryosphere*, 8, 1–21. doi:10.5194/tc-8-1-2014
- Herbnet, O., Pitz, W.J., Westbrook, C.K. (2010). Detailed chemical kinetic mechanism for the oxidation of biodiesel fuels blend surrogate. *Combustion and Flame*, 157, 893-908
- Herder-Lexikon der Biologie (2003). Holzverzuckerung. Spektrum, Heidelberg
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., Bienz, S., Bigler, L., Fox, T. (2011). *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. überarb. Auflage. Thieme Verlag
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2005). *Handbuch Altlasten - Auswertung von Mineralöl-Gaschromatogrammen*. ISBN 3-89026-808-0
- Hire, J., Krejcar, E., Mleriva, J. (1967). Cis-trans-Isomerisierung ungesättigter Fettsäuren im Laufe der Alkydharz-Herstellung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 69, 4, 241-245
- Hires, J., Krejcar, E., Mleziva, J. (1967). Cis-trans-Isomerisierung ungesättigter Fettsäuren im Laufe der Alkydharz-Herstellung. *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 69, 4, 241-245
- Hopf, H., Berger, H., Zimmermann, G., Nüchter, U., Jones, P.G., Dix, I. (1997). Bildung von Isobenzolen durch thermische Isomerisierung von 1,3-Hexadien-5-in-Derivaten. *Angew. Chem.*, 109, 11, 1236-1238
- Hopf, H., Musso, H. (1969). Benzol durch Pyrolyse von cis- und trans-1,3-Hexadien-5-in. *Angew. Chem.*, Nr. 17/18, 704
- Huisingh, J., Bradow, R., Jungers, R., Claxton, L., Zweidinger, R., Tejada, S., Bumgarner, J., Duffield, F., Waters, M. (1978). Application of bioassay to the characterization of diesel particle emissions; in: *Application of short-term bioassay in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures*; Hrsg. v. Waters M.D., Nesnow S., Huisingh J.L., Sandhu S.S., Claxton, L.D.; Plenum Press, New York, 382-418
- Huysen, E.S. (1970). *Free-Radical Chain Reactions*, 211. Wiley-Interscience - John Wiley and Sons, New York 1970; zit. nach Frankel, E.N. (1983). *Progress Lip. Res.*, 22, 1
- IPCC (2007a). Fourth Assessment Report – Working Group I, Chapter 4: Observations: Changes in Snow, Ice and Frozen Ground. Intergovernmental Panel on Climate Change. 356-360
- IPCC (2007b). Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- IPCC (2013a). Fünfter Sachstandsbericht des IPCC - Teilbericht 1 (Wissenschaftliche Grundlagen). Intergovernmental Panel on Climate Change
- IPCC (2013b). Summary for policymakers. In: *IPCC Fifth Assessment Report (AR5)*. Intergovernmental Panel on Climate Change



- Jelden, H., Philipp, K., Weiss, N., Kessler, A. (2014). Der Plug-In Hybrid des Modularen Querbaukastens von Volkswagen. MTZ - Motortechnische Zeitschrift, 4, 2014
- Jenkins, R. W., Munro, M., Nash, S., Chuck, C. J. (2013). Potential renewable oxygenated bio-fuels for the aviation and road transport sectors. Fuel, 103, 593-599. ISSN 0016-2361
- Julis, J., Leitner, W. (2012). Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals. Angewandte Chemie, 124, 34, 8743-8747 . DOI: 10.1002/ange.201203669
- Kalk, C. (2001). Darstellung und Untersuchung von Antioxidationsmitteln und  $\beta$ -Lactamen auf der Basis ungesättigter Fettsäuren - Dissertation. Münster 2001, 85-86
- Karg, K. (2006). Analyse biologisch aktiver, oxidiertes Lipide in Pflanzen und Menschen. Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- Kasche, V., Lindqvist, L. (1964). Reactions between the Triplet State of Fluorescein and Oxygen. J. Phys. Chem., 68, 4, 817-823
- Kaufmann, H.P. (1961). Pro- und Antioxydantien auf dem Fettgebiet I. Problemstellungen. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 63, 331-334
- Kaufmann, H.P., Garloff, H., Yekundi, K.G. (1962). Pro- und Antioxydantien auf dem Fettgebiet V: Über natürlich vorkommende Antioxydantien, 4. Mitteilung. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 64, 309-312
- Kern, W., Willersinn, M. (1955). Makromolekulare Chemie, 15, 1
- Khan, N. A. (1959). J. Ind. Chem. Soc., 36, 529
- Khan, N.A. (1973). Perennial Electron Mobility for Molecular Ideal Antioxygenesis and Synergism in Quantum Globular Atmosphere Complexes Under Controlled Conditions. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 75, 8, 487-495
- Kiokias, S., Oreopoulou, V. (2006). Antioxidant properties of natural carotenoid extracts against the AAPH-initiated oxidation of food emulsions. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 7, 132-139
- klimafakten.de (2014). Fakt ist: Die vulkanischen CO<sub>2</sub>-Emissionen betragen nur etwa ein Hundertstel der menschengemachten, zum Klimawandel tragen sie nicht bei. <http://www.klimafakten.de/behauptungen/behauptung-vulkane-emittieren-mehr-kohlendioxid-als-die-menschen>
- klimafakten.de (2014). Fakt ist: Ja, die Sonne ist ein Klimafaktor. Aber ihr Einfluss auf das Klima ist seit Jahrzehnten kleiner als der des Menschen. <https://www.klimafakten.de/behauptungen/behauptung-die-sonne-verursacht-den-klimawandel>
- Klimczak, M., Kern, P., Heinzelmann, T., Lucas, M., Claus, P. (2010). High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH<sub>3</sub>-SCR catalysts - Part I: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 95, 39-47



- Knothe, G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88, 669–677
- Knuth, H.-W., Stein, H., Wilharm, T., Winkler, M. (2012). Elementbelastungen von Abgasnachbehandlungssystemen durch Biodiesel. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 6, 470-475
- Kochi, J.K. (1973). *Free Radicals*, John Wiley and Sons, New York, 11, 665
- Krahl, J. (1993). Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Dissertation. VDI-Fortschrittberichte, Reihe 15, Nr. 110
- Krahl, J., Baum, K., Hackbarth, U., Jeberien, H.-E., Munack, A., Schütt, C., Schröder, O., Walter, N., Bünger, J., Müller, M.M., Weigel, A. (2001). Gaseous compounds, ozone precursors, particle number and particle size distributions, and mutagenic effects due to biodiesel. *Transactions of the ASAE*, 44, 2,179-191
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger, J. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. SAE Paper 2008-01-2508
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Bünger, J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE Technical Paper Series 2003-01-3199
- Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Munack, A., Bünger, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 7-TA-VDB, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schmidt, L., Munack, A. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2009\_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Krahl, J., Schröder, O., Munack, A., Hopf, H. (1996). On-line measurement of ammonia and greenhouse gases from livestock by FTIR spectroscopy. *Proceedings AgEng '96, International Conference on Agricultural Engineering, Madrid*, 421-422
- Krahl, J., Zimon, A., Schröder, O., Fey, B., Bockey, D. (2012). Diesel regenerativ. *Fuels Joint Research Group, Band 2*, Cuvillier-Verlag, Göttingen (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)
- Kraus, K., Niklas, G., Tappe, M. (1999). Aktuelle Bewertung des Einsatzes von Rapsöl/RME im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Umweltbundesamt (Hrsg.)
- Krewski, D., Leroux, B.G., Creason, J., Claxton, L. (1992). Sources of variation in the mutagenic potency of complex chemical mixtures based on the Salmonella/microsome assay. *Mutat. Res.*, 276, 33-59



- Krüger, A. (2000). Synthese und Eigenschaften cyclischer 1,3-Dien-5-ine. Dissertation TU Braunschweig, Institut für Organische Chemie
- Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P., Murtonen, T. (2007). Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines. SAE Technical Paper Series 2007-01-4031
- Lamperter, T. (2010). Microalgen-Photosynthese für Biomasse Produktion. KIT - Karlsruhe Institute of Technogie
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodriguez-Fernandez, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Progress in Energy and Combustion Science, 34, 198-223
- Lewtas, J. (1983). Evaluation of the mutagenicity and carcinogenicity of motor vehicle emissions in short-term bioassays. Environ. Health Perspect, 47, 141-152
- Lippelt, J. (2010). Abholzung und Klima. Berlin-Institut für Bevölkerung und Entwicklung. Demografische Analysen - Konzepte -Strategien- <http://www.berlin-institut.org/online-handbuchdemografie/umwelt/abholzung-und-klima.html>
- Mäder, A. (2010). Untersuchung der Wechselwirkung von Motoröl mit neuen Kraftstoffen sowie Entwurf von Maßnahmen zur Verlängerung des Ölwechselintervalls. Innovative Automobiltechnik II, Expert Verlag, Magdeburg, 16-21
- Mäder, A., Fleischmann, A., Fang, Y., Ruck, W., Krahl, J. (2012). Influences of the chemical structure of entrainers on the activity coefficients in presence of bio-diesel. Journal of Physics: Conf. Ser. 364 012018, doi:10.1088/1742-6596/364/1/012010
- Maron, D.M., Ames, B.N. (1983). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. Mutation Research, 113, 173-215
- Matsushita, H., Goto, S., Endo, O., Lee, J., Kawai, A. (1986). Mutagenicity of diesel exhaust and related chemicals, in: Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust. Elsevier Science Publishing, New York, 103-118
- Merker, G.P., Schwarz, C. (2009). Grundlagen Verbrennungsmotoren. Vieweg&Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- McEnally, C.S., Pfefferle, L.D., Atakan, B., Kohse-Höinghaus, K. (2006). Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap. Progress in Energy and Combustion Science, 32, 247-294
- Merck (2013). Sicherheitsdatenblattsammlung - Merck Chemicals Germany
- Metrohm (2009). 873 Biodiesel Rancimat - Handbuch. 8.873.8003DE
- Metrohm (2013). Applikationen für Stabilitätsmessgeräte. Information, 1, 34
- Miao, X., Malacea, R., Fischmeister, C., Bruneau, C., Dixneuf, P.H. (2011). Ruthenium-alkylidene catalysed cross-metathesis of fatty acid derivatives with acrylo-nitrile and methyl acrylate: a key step toward long-chain bifunctional and ami-no acid compounds, Green Chem., 13, 2911-2919
- Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004). Biodiesel - The Comprehensive Handbook



- Miyashita, K., Hara, N., Fujimoto, K., Kaneda, T. (1985). Dimers formed in oxygenated methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids* 20, 9, 576-587
- Mollenhauer, K. (2002). *Handbuch Dieselmotoren*. Berlin, Springer-Verlag, 2. korrigierte und neu bearbeitete Auflage, ISBN 3-540-41239-5
- Montoya, N.R., Cordoba, F.P., Trujillo, C.A., Gil, I.D., and Rodriguez, G. (2011). Fusel Oil Separation Process. 2011 AIChE Annual Meeting: Minneapolis, The American Institute of Chemical Engineers
- Morita, M., Tanaka, M., Takayama, Y., Yamamoto, Y. (1976). Metal-requiring and non-metal - requiring catalysts in the autoxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 53, 7, 487-488
- Mörner, N.-A., Etiope, G. (2002). Carbon degassing from the lithosphere. *Global and Planetary Change*, 33, 1-2, 185-203
- Mörsel, J.Th. (1990). Fortschrittsbericht - Lipidperoxidation - 1. Mitteilung - Primäroxidation. Wissenschaftsbereich Lebensmittelchemie der Humboldt-Universität zu Berlin. *Die Nahrung*, 34, 1, 3-12
- Mörsel, J.Th. (1990). Fortschrittsbericht - Lipidperoxidation - 2. Mitteilung - Sekundäre Reaktionen. Wissenschaftsbereich Lebensmittelchemie der Humboldt-Universität zu Berlin. *Die Nahrung*, 34, 1, 12-27
- Mortelmans, K., Zeiger, E. (2000). The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay. *Mutat. Res.*, 455, 29 - 60
- Motorlexikon.de. (2011). Cetanzahl - Abgasemissionsmessungen im 6 Zyl. 2,4 l Wirbelkammer-Motor; US-FTP 75 Test
- Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J. (2013). Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese. *Fuels Joint Research Group, Band 3*, Cuvillier-Verlag, Göttingen (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)
- Munack, A., Petchatnikov, M., Schmidt L., Krahl J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotoren bei Blends. Abschlussbericht, Braunschweig
- Munack, A., Schaak, J., Pabst, C., Schmidt, L., Ruschel, Y., Schröder, O., Bünger J., Krahl, J. (2011). Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Abschlussbericht, Braunschweig
- Munack, A., Schmidt, L. Schaper, K., Schröder, O., Fey, B., Mäder, A., Krahl, J. (2012). Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2010\_2, Institut für Biosystemtechnik und Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Bundesforschungsinstitut für den Ländlichen Raum, Wald und Fischerei (Hrsg.)



- Munack, A., Schmidt, L., Krahl, J. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodiesel-beimischungen. Abschlussbericht, Braunschweig
- Murphy, J.M., Taylor, J.D., McCormick, R.L. (2004). Compendium of Experimental Cetane Number Data; NREL/SR-540-36805. National Renewable Energy Laboratory, Colorado
- Murrenhoff, H., Zhang, X., Göhler, C. (2004). Ein Antioxidantien-System für Esteröle. O+P, 11-12
- Müther, M. (2010). Auf dem Weg zum rußfreien Dieselmotor: Wie maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse entstehen. 14. Fachkongress Zukunftsenergien. TMFB - Tailor-Made Fuels from Biomass
- Nakakita, K., Akihama, K., Weissman, W., Farrell, J. (2005). Effect of the hydrocarbon molecular structure in diesel fuel on the in-cylinder soot formation and exhaust emissions. International Journal of Engine Research, 6, 187-205
- Nationale Plattform Elektromobilität (NPE) (2012). Fortschrittsbericht der Nationalen Plattform Elektromobilität (Dritter Bericht). Gemeinsame Geschäftsstelle Elektromobilität der Bundesregierung (GGEMO) (Hrsg.)
- Nisbet, I., LaGoy, P. (1992). Toxic Equivalency Factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300
- Nold, A., Bochmann, F. (1999). Epidemiologische Ergebnisse zu Dieselmotoremissionen und Lungenkrebs: Eine Synopse. Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 59, 289-298
- O'Connor, D.E., Mihelich, E.D., Coleman, M.C. (1983). J. Amer. Chem. Soc., 103, 233
- Obeko (2015). Prinzip des Sol-Gel-Verfahrens. Metallveredelung und Beschichtungen. <https://de.wikipedia.org/wiki/Sol-Gel-Prozess>
- Oja, S. (2008). NExBTL – Next Generation Renewable Diesel. Symposium, Berlin
- Ooi, N., Chopra, I., Eady, A., Cove, J., Bojar, R., O'Neill, A.J. (2012). Antibacterial activity and mode of action of tert-butylhydroquinone (TBHQ) and its oxidation product, tert-butylbenzoquinone (TBBQ). J Antimicrob Chemother, 1-8. doi:10.1093/jac/dkt030
- Osmont, A., Catoire, L., Gökalp, I., Swihart, M.T. (2007). Thermochemistry of C-C and C-H Bond Breaking in Fatty Acid Methyl Esters. Energy & Fuels, 21, 2027-2032
- Osso, R. (2009). Qualität und Lagerstabilität von Nüssen. Dissertation - Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie
- Pabst, C. (2014). Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung. Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften



- Pederson, T.C., Siak, J.S. (1981). The role of nitroaromatic compounds in the direct-acting mutagenicity of diesel particle extracts. *J Appl Toxicol*, 1, 54-60
- Peers, K.E., Coxon, D.T., Chan, H.W.S. (1984). *Lipids*, 19, 307
- Peyton, K., McGinnis, T., Bureman, P. (2008). Preventing Sediment Formation In Stored Biodiesel Fuel Blends. *Biodieselmagazine* December 2008
- Porter, N.A., Weber, B.A., Weenen, H., Khan, J.A. (1980). *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 5597
- Pretterebner, J. (2011). Kraftstoffe für Nutzfahrzeuge. Euroforum, 23. März 2011, München
- Privett, O.S., Blank, M., Amer, J. (1962). The initial stages of autoxidation. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 39, 11, 465-469
- Pryor, W. A., Stanley, J.P., Blair, E. (1976). *Lipids*, 11, 370
- Raley, J.H., RUST, F.F., Vougham, W.E. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1336
- Rannug, U., Sundvall, A., Westerholm, R., Alsberg, T., Stenberg, U. (1983). Some aspects of mutagenicity testing of the particulate phase and the gas phase of diluted and undiluted automobile exhaust. *Environ. Sci. Res.*, 27, 3-16
- Rawls, H.R., van Santen, P.J. (1970). Singlet oxygen: A possible source of the original hydroperoxides in fatty acids. *Annals of the New York Academy of Sciences* 171. International Conference on Singlet Molecular Oxygen and its Role in Environmental Sciences, 135-137
- Reading, K., Roberts, D., Evans, T. (1991). The Effects of Fuel Detergents on Nozzle Fouling and Emissions in IDI Diesel Engines. SAE Technical Paper 912328, doi:10.4271/912328
- Reid, J. and Barker, J. (2013). Understanding Polyisobutylene Succinimides (PIBSI) and Internal Diesel Injector Deposits. SAE Technical Paper 2013-01-2682, doi:10.4271/2013-01-2682
- Reif, K. (2012). *Dieselmotor-Management – Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*. Vieweg und Teubner Verlag, Springer Fachmedien, Wiesbaden
- Richter, R. (2008). Rapsölkraftstoff und Biodiesel auf dem Prüfstand. Bericht aus der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft
- Savela, K., Pohjola, S., Lappi, M., Rantanen, L. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons derived from vehicle air pollutants in work environment and exposure to bronchus epithelial cell line (BEAS-2B). In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles vom 18. bis 20. August 2003 in Zürich, Tagungsband, CD-ROM
- Schaak, J. (2012). Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. *Fuels Joint Research Group*, Band 1, Cuvillier-Verlag, Göttingen (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.)



- Scheepers, P.T.J., Bos, R.P. (1992). Combustion of diesel fuel from a toxicological perspective, II. Toxicity. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 163-177
- Schieberle, P., Grosch, W. (1985). *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 87, 76
- Schmidt, L. (2014). Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern. Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig, Fakultät für Lebenswissenschaften
- Schönborn, A., Ladommatos, N., Williams, J., Allan, R., Rogerson, J. (2009). The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. *Combustion and Flame*, 156, 1396-1412
- Schröder, O., Baum, K., Hackbarth, U., Krahl, J., Prieger, K., Schütt, C. (1998). Einfluss von Gemischen von Dieselkraftstoff und Biodiesel auf das Abgasverhalten. Fachtagung Biodiesel - Optimierungspotentiale und Umwelteffekte. Braunschweig, 147-154
- Schubinger, R.A. (1971). Untersuchungen zur Russbildung und -oxidation in der dieselmotorischen Verbrennung: Thermodynamische Kenngrößen, Verbrennungsanalyse und Mehrfarbenendoskopie. Dissertation
- Schumacher, S. (2010). Einfluss von Diesel-Modellkomponenten auf die Alterung von Diesel/Biodiesel/Grundöl-Mischungen und die Bildung von Ölschlamm. Vortrag WISAU 2010, Coburg
- Schwab, A.W., Nielsen, H.C., Brooks, D.D., Pryde, E.H. (1983). Triglyceride/Aqueous ethanol/1-butanol microemulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 4, 1-17
- Sell, S. (2009). Quantifizierung der antioxidativen Eigenschaften verschiedener Carotinoide in unterschiedlichen Antioxidans-Assays-Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf
- SetaAnalytics (2015). AFIDA - Advanced Fuel Ignition Delay Analyser - ASG (Analytik-Service Gesellschaft)
- Shah, A. N., Ge, Y.-S., Jiang, L., Liu, Z.-H. (2009). Performance evaluation of a urea-water selective catalytic reduction (SCR) for controlling the exhaust emissions from a diesel engine. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 33, 259-271
- Shahidi, F., Zhong, Y. (2005). Antioxidants: Regulatory Status. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Six Volume Set*. 491-512
- Shalaby, E.A., Shanab, S.M.M. (2013). Antioxidant compounds, assays of determination and mode of action. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 7, 528-539. DOI 10.5897/AJPP2013. 3474
- Shirnamé-Moré, L. (1995). Genotoxicity of diesel emissions; Part I: Mutagenicity and other genetic effects; in: Diesel exhaust: A critical analysis of emissions, exposure, and health effects; hrsg. v. Health Effects Institute, Cambridge, USA, 223-242
- Siak, J.S., Chan, J.L., Lee, P.S. (1981). Diesel particulate extracts in bacterial test systems. *Environ. Int.*, 5, 243-248



- Simon, C., Dörksen, H., Dornbusch, H. (2013). Schadstoffreduzierung durch Diesel-Wasser-Emulsion. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift*, 1
- Sorate, K.A., Bhale, P.V. (2015). Biodiesel properties and automotive system compatibility issues. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 777-798
- Spikes, J.D., Straight, R. (1967). Sensitized photochemical processes in biological systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, 18, 409-436
- Stein, H. (2008). Dieselmotoremissionen aus der Verbrennung von Biodiesel und verschiedenen fossilen Dieselkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Partikelemissionen. Dissertation - Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
- Stoyke, M. (1983). Dissertation, Humboldt-Universität, Sektion Chemie, Berlin
- Stump, F., Bradow, R., Ray, W., Dropkin, D., Zwedinger, R., Sigsby, J., Snow, R. (1982). Trapping gaseous hydrocarbons for mutagenic testing. Paper No. 820776; Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA
- Süddeutsche Zeitung (2010). Streit um den Pflanzensprit. <http://www.sueddeutsche.de/wissen/kraftstoffe-streit-um-den-pflanzensprit-1.911116>
- Tallman, K.A., Roschek, Jr., B., Porter, N.A. (2004). Factors Influencing the Autoxidation of Fatty Acids: Effect of Olefin Geometry of the Nonconjugated Diene. *Transactions of the Faraday Society*, 38, 348-356
- Technische Daten Farymann (2008). Datenblatt Farymann Diesel 15 W / 18 W. Greaves Farymann Diesel GmbH, Lampertheim, [www.farymann.de](http://www.farymann.de)
- Terao, J., Inoue, T., Yamagata, S., Murakami, H., Matushita, S. (1984). *Agric. Biol. Chem.*, 48, 1735
- Thrän, D. (2015). Was ist die Teller-Tank Debatte?. Department "Bioenergie" am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ). <http://www.ideen2020.de/de/361/>
- Tschöke, H. (Hrsg.) (2015). 9. Tagung Diesel- und Benzindirekteinspritzung 2014. Additive: Polyisobutylensuccinimid (PIBSI) als Detergens und Dispersant, 213
- Tschöke, H., Braungarten, G., Heinze, H.-E., Munack, A., Grope, N., Winter, T., Ruschel, Y., Schröder, O., Krahl, J. (2006). Prüfstandsuntersuchungen zu Kraftstoffmischungen aus Diesel und Bioethanol (DBE). Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Institut für Mobile Systeme (Hrsg.)
- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2008). Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Abschlussbericht, Förderkennzeichen: 22010007 (07NR100)
- Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2010). Optimierung der motorinternen späten Nachspritzung im Regenerationsmodus eines Pkw-Dieselmotors zur Verringerung der Ölverdünnung bei Betrieb mit den Mischkraftstoffen B7, B10 und B30. UFOP-Nr. 540/093



- Umwelt Bundesamt (2012). Daten zum Verkehr
- Umweltbundesamt (2015). Trend der Luftschadstoffemissionen seit 1990. <http://www.umweltbundesamt.de/>
- Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (2013). Biodiesel 2012/2013 - Sachstandsbericht und Perspektive - Auszug aus dem UFOP-Jahresbericht. [www.ufop.de](http://www.ufop.de)
- Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (2015). Fortschrittliche Biokraftstoffe lassen auf sich warten. UFOP e.V. (Hrsg.)
- United States Environmental Protection Agency (2003). The Effect of Cetane Number Increase Due to Additives on NOx Emissions from Heavy-Duty Highway Engines. EPA420-R-03-002
- Urano, S., Yamano, S., Hattori, T.T., Matsuo, M. (1977). *Lipids*, 12, 105
- Usoskin, L.G., Schüssler, M., Solanki, S.K., Mursula, K. (2005). Solar Activity Over The Last 1150 Years: Does It Correlate With Climate?. Proc. 13th Coll Stars Workshop, Hamburg, 5-9 July 2004. European Space Agency - Provided by the NASA Astrophysics Sata System
- Vallon, T., Glemser, M., Honda Malca, S., Scheps, D., Schmid, J., Siemann-Herzberg, M., Hauer, B., Takors, R. (2013). Production of 1-Octanol from n-Octane by *Pseudomonas putida* KT2440. *Chemie Ingenieur Technik*, 85, 6, 841-848
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2002). *Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. Braunschweig/Wiesbaden, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2. verbesserte Auflage, 888 Seiten, ISBN 3-528-13933-1
- van Basshuysen, R., Schäfer, F. (2010). *Handbuch Verbrennungsmotor - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 5. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Vieweg & Teubner - GWH Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- VDA Verband der Automobilindustrie e.V. (2010). Jahresbericht. [www.vda.de](http://www.vda.de) (zitiert am 10.04.2011)
- VDI (Verein Deutscher Ingenieure, 1989). Messen von Emissionen/Messen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH)/Messen von PAH in Abgasen von PKW-Otto- und -Dieselmotoren/Gaschromatographische Bestimmung. VDI 3872, Blatt 1. Beuth-Verlag, Berlin
- Wallace, T.J., Skomorski, R.M. (1970). *Chem. and Ind. (London)*, 729
- Wang, Y.Y., Rappaport, S.M., Sawyer, R.F., Talcott, R.E., Wei, E.T. (1978). Direct-acting mutagens in automobile exhaust. *Cancer Lett.*, 5, 39-47
- Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R.W. (2001). *Verbrennung - physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*. Berlin, Springer-Verlag, 3. aktualisierte und erweiterte Auflage, ISBN 3-540-42128-9
- Welschhof, G. (1981). Der Ackerschlepper - Mittelpunkt der Landtechnik. VDI-Berichte, 407, 11-17



- Williams, A., Pedersen, D., Ireland, J., McCormick, R.L. (2008). Effect of Biodiesel Blends on Urea Selective Catalytic Reduction Catalyst Performance with a Medium-Duty Engine. SAE Technical Paper Series 2008-01-2484
- www.aral.de (2010). Dieselkraftstoff - Anforderungen, Qualität, Perspektiven. 4. aktualisierte. Auflage
- www.ecobasis-ag.ch (2012). Verdol - Change the Game
- Yaakob, Z., Narayanan, B.N., Padikkaparambil, S., Unni, S., Akbar, M. (2014). A review on the oxidation stability of biodiesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 35, 136-153
- Zeit Online (2011). Abholzung und Vertreibung sind ein lohnendes Geschäft. <http://www.zeit.de/wirtschaft/2011-02/palmoel-studie>
- Zeit Online (2013). Der Soja-Skandal. <http://www.zeit.de/2013/11/Soja-Regenwald-Rodung>
- ZAMG (2012). Jährliche Änderung der Waldbestände. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik. <https://www.zamg.ac.at/cms/de/umwelt/krisenfallvorsorge/waldbraende-1>
- Zollinger, H., Iqbal, A. (2003). Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments. 3. Auflage. Helvetica Chimica Acta, ISBN 3906390233, 19



## 8.2 Abkürzungsverzeichnis

2-AF	2-Aminofluoren
3-NBA	3-Nitrobenzanthron
AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
AGR	Abgasrückführung
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
ASG	Analytik-Service-Gesellschaft
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BHT	Butylhydroxytoluol
BMAS	Bundesministerium für Arbeit und Soziales
BtL	Biomass to Liquid
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Filtrierbarkeitsgrenze)
CI-MS	Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation
CLD	Chemilumineszenzdetektor
CMR	Cancerogen, mutagen, reproduktionstoxisch
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
COSMO	Conductor-like screening model
DAD	Dioden Array Detektor
DB	Doppelbindung
DK	Dieselmotoren
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure (engl. deoxyribonucleic acid)
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
EG	Europäische Gemeinschaft
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
EPA	United States Environmental Protection Agency
ETC	European Transient Cycle
EVA	Ethylvinylacetat
FAME	Fettsäuremethylester (engl. fatty acid methyl ester)
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GtL	Gas to Liquid



IFN/ICFN	Genormte Leistungsangaben für die Hubkolben-Verbrennungsmotoren einer Serienfertigung
IPA	Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung der Ruhr-Universität Bochum
HC	Summenwert für Kohlenwasserstoff
HDPE	engl. high density -PE
HDS	Hydrodesulfurierung
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography)
HVO	Hydrierte Pflanzenöle (engl. hydrotreated vegetable oil)
JME	Jatrophaölmethylester
KME	Kokosnussölmethylester
KW	Kohlenwasserstoffe
LME	Leinölmethylester
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte (engl. assisted) Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) - engl. time of flight (TOF)
MAS	engl. Magic-Angle-Spinning
MMS	Methylmalonsäure
MS	Massenspektrometrie
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
NMR	engl. nuclear magnetic resonance (Kernresonanzspektroskopie)
NM VOC	engl. Non-methane volatile organic compound (Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan)
NO <sub>x</sub>	Summenwert für Stickstoffdioxid und Stickstoffmonoxid
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
OEM	engl. original equipment manufacturer (Erstausstatter)
OSI	Ölstabilitätsindex
PA	Polyamid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	Persistent, bioakkumulierend, toxisch
PE	Polyethylen
PIBSI	Polyisobutylen succinimid
PME	Palmölmethylester
PTFE	Polytetrafluorethylen
RME	Rapsölmethylester

RMEalt	künstlich gealterter Rapsölmethylester ohne Rückfluss (40 Stunden, 110 °C, 1 mL/min Luftstrom auf 100 mL)
RMEalt <sub>2</sub>	künstlich gealterter RME mit Rückfluss (40 Stunden, 110 °C, 19 mL/min Luftstrom auf 100 mL)
RSSOT	engl. Rapid Small Scale Oxidation Test
RST	Referenzstrahlengang
S9-Fraktion	Rattenlebermikrosomen
SCR	Selektive katalytische Reaktion
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SimDist	Simulierte Destillation mit GC-MS-Kopplung (engl. simulated distillation)
SME	Sojaölmethylester
TA 98 / 100	Salmonella typhimurium Teststämme
TAC	Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg
TBC	Tributylcitrat
TBHQ	tert-Butylhydrochinon
TEC	Triethylcitrat
TIER	Reihe von Abgasemissionsnormen (USA)
TM / PM	Teilchenmasse / Partikelmasse
UBA	Umweltbundesamt
UCOME	engl. used cooking oil methyl ester
UFOP	Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.
ULSD	engl. ultra-low-sulfur diesel (schwefelarmer Diesel)
UV/VIS	ultraviolettes (UV) und sichtbares (VIS) (engl. visible) Licht
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vTI / TI	Johann Heinrich von Thünen-Institut; Kurzbezeichnung: Thünen-Institut
XtL	X steht für Kohlenstoff-Energieträger - to Liquid



### 8.3 Kraftstoffanalysen

Tabelle 8.3-1: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 1)

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

Tabelle 8.3-2: Kraftstoffdaten gemäß RF-06-03 der verwendeten Kraftstoffe DK9, DK12, DK13 und DK-ASG (Teil 2)

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



Tabelle 8.3-3: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 590 der verwendeten Kraftstoffe GtL, HVO2 und HVO3

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



Tabelle 8.3-4: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME, RME7, RME8 und LME; die Oxidationsstabilität wurde fortlaufend kontrolliert

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



Tabelle 8.3-5: Kraftstoffdaten gemäß DIN EN 14214 der verwendeten Kraftstoffe KME-ASG, RME-ASG, SME-ASG und LME-ASG; die Oxidationsstabilität wurde fortlaufend kontrolliert

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

## 8.4 Kraftstoffanalytik (technische Details)

### SimDist (Siedeverläufe)

Tabelle 8.4-1: Betriebsdaten und technische Daten der GC-FID-Säule

Hersteller	Agilent
Stationäre Phase	Crossbond 100% Dimethyl-polysiloxan
Polarität	Stark unpolar
Säulenlänge	5 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	0,15 µm
Temperaturbereich	-60 – 400 °C
Temperaturgradient	40 – 350 °C (20 °C/min)
Splitverhältnis	10:1
Trärgasfluss	14 mL/min
Injektortemperatur	350 °C
Detektortemperatur	350 °C
Injektionsvolumen	0,5 µL

### HPLC (Carbonyl-Analytik)

Tabelle 8.4-2: Betriebsdaten und technische Daten der HPLC-Säule LiChrospher® 100 RP-18

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 µL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradientenprogramm - Angabe in Vol.-%)
	Minute 0-2: 34 % H <sub>2</sub> O / 66 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
	Minute 2-11: Lineare Steigerung C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N auf 100%
	Minute 11-14: 100 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
	Minute 14-15: Lineare Reduzierung C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N auf 66 %
	Minute 15-24: 34 % H <sub>2</sub> O / 66 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
Fluss	0,5 mL/min

## HPLC (PAK-Analytik)

Tabelle 8.4-3: Betriebsdaten und technische Daten der HPLC-Säule Supelcosil LC-PAH

Hersteller	Merck
Säulenlänge	250 mm
Innendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	0,1 mL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril (Gradientenprogramm - Angabe in Vol.-%)
	Minute 0-7: 45 % H <sub>2</sub> O / 55 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
	Minute 7-19,5: Lineare Steigerung C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N auf 70,5 %
	Minute 7-22,5: Lineare Steigerung C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N auf 100 %
	Minute 22-45: 100 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
	Minute 45-46: Lineare Reduzierung C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N auf 55 %
	Minute 46-51: 45 % H <sub>2</sub> O / 55 % C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N
Fluss	1,5 mL/min

## 8.5 Motorbetriebsdaten (technische Details und Prüfzyklen)

### Farymann 18 W

Die Leistungskurven nach IFN und ICFN (Normbezugsbedingungen und Verfahren zur Angabe von Leistung, Kraftstoff- und Schmierölverbrauch für die Hubkolben-Verbrennungsmotoren einer Serienfertigung, die mit flüssigem oder gasförmigen Kraftstoff betrieben werden (I = Leistung nach ISO 3046, C = Leistung ist Dauerleistung, F = Blockierte Leistung, N = Leistung verfügbar als Nutzleistung unter Verwendung des betriebsnotwendigen Zubehörs) sind in Abbildung 8.5-1 gezeigt. Die Drehmomentkurve ist in Abbildung 8.5-2 und die Verbrauchskurve in Abbildung 8.5-3 zu sehen.

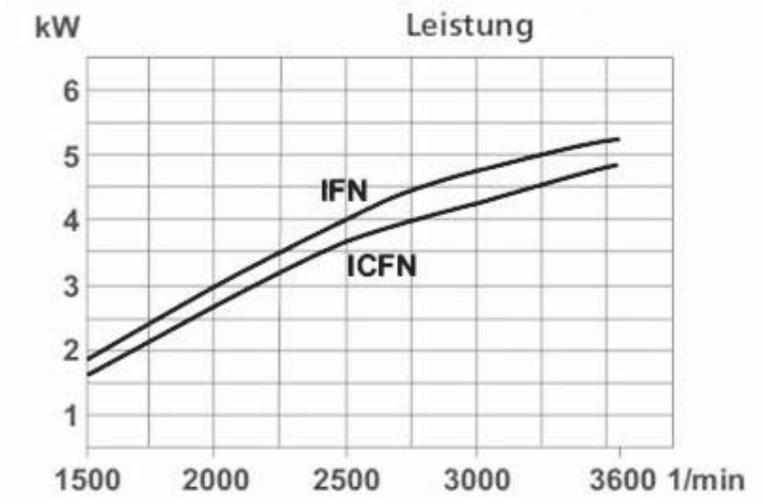


Abbildung 8.5-1: Leistungskurven nach IFN und ICFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

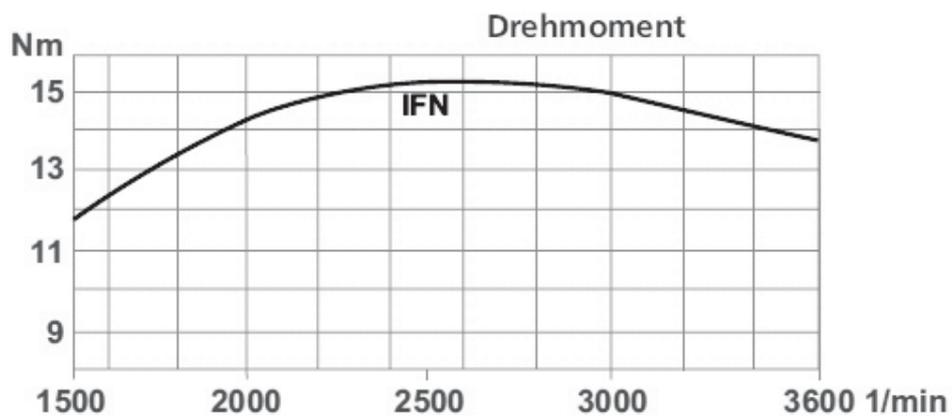


Abbildung 8.5-2: Drehmomente IFN des Farymann Diesel-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

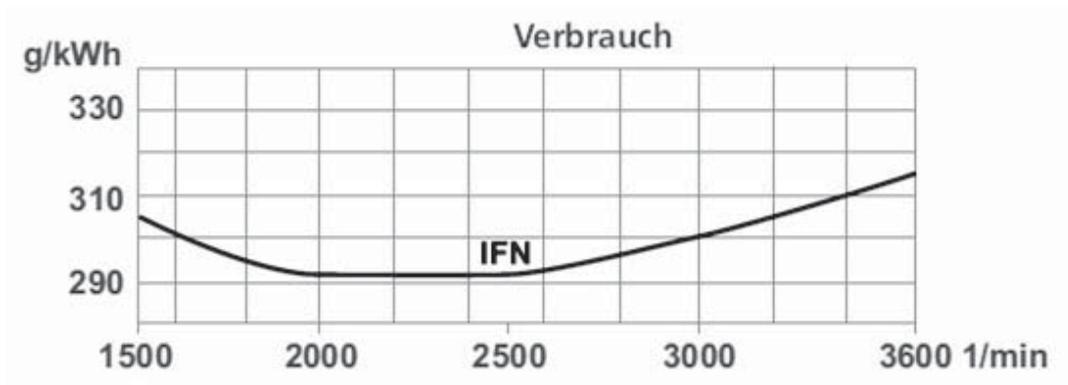


Abbildung 8.5-3: Verbrauchskurve IFN des Farymann Diesel Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

### Daimler OM 904 LA (Euro IV)

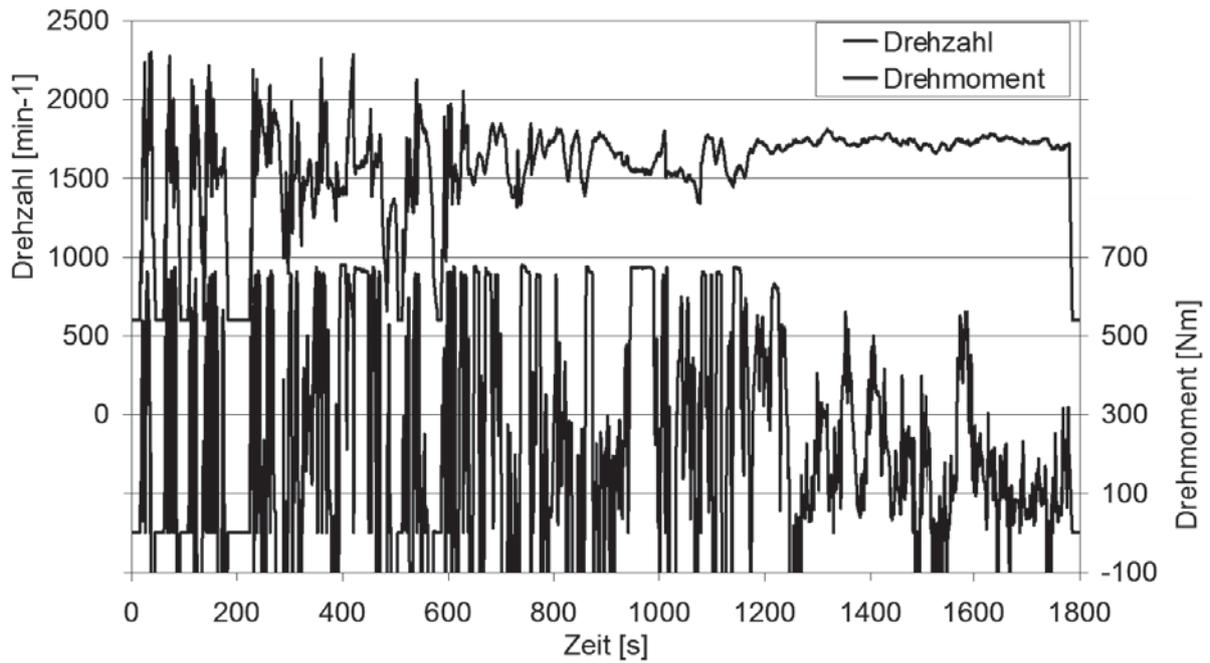


Abbildung 8.5-4: Drehzahl- und Drehmomentverlauf im ETC-Test

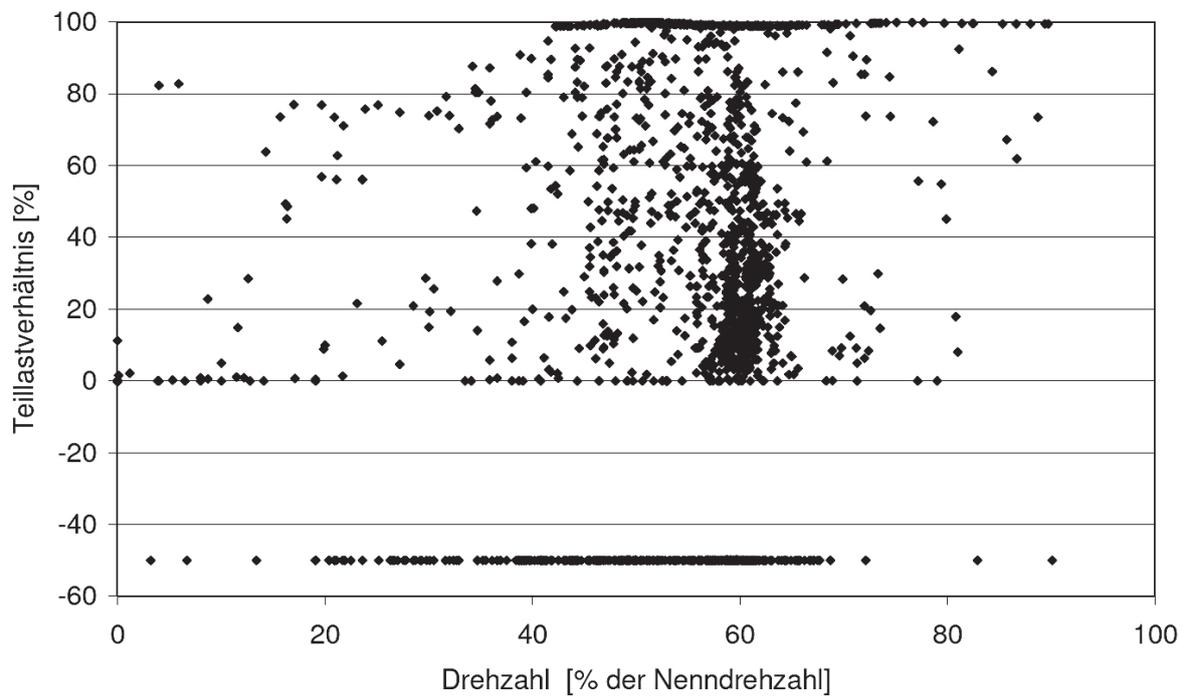


Abbildung 8.5-5: Lastpunkte im ETC-Test (EG 1999/99, 1999)



