

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 6

Lasse Schmidt

Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern

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



Cuvillier Verlag Göttingen



Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in
biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer
Berücksichtigung der Alterungsprodukte von
Fettsäuremethylestern





**Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in
biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer
Berücksichtigung der Alterungsprodukte von
Fettsäuremethylestern**

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 Lasse Schmidt

aus Braunschweig



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2012

1. Referentin oder Referent:	Professor Dr. Jürgen Krahl
2. Referentin oder Referent:	Professor Dr.-Ing. Peter Eilts
3. Referentin oder Referent:	Professor Dr. Uwe Schröder
eingereicht am:	14.10.2013
mündliche Prüfung (Disputation) am:	07.03.2014

Druckjahr 2014

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-667-6

eISBN 978-3-7369-4667-5



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:

- Munack, K., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Krahl, J. (2009) Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (Hrsg.), 56 S.
- Krahl, J., Munack, A., Schmidt, L. (2010) Degradation of biodiesel blends. In: Proceedings of the 101st American Oil Chemists' Society Annual Meeting, Phoenix, U.S.A., S. 74
- Munack, A., Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Meier, M. (2010) Verfahren zur Modifikation von Fettsäuremethylestern – Überblick über neuere Entwicklungen. Landbauforschung – vTI Agricultural and Forestry Research (60) 4, S. 221-226
- Munack, A., Pabst, C., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Bünger, J., Krahl, J. (2011) Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (Hrsg.), 114 S.
- Munack, A., Schmidt, L., Krahl, J. (2011a) Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht; Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (Hrsg.), 73 S.
- Schmidt, L. (2012) Untersuchungen der Wechselwirkungen verschiedener Komponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungserscheinungen von Biodiesel. Tagungsbeitrag; WISAU 2012, Tagungsband Expert Verlag, Braunschweig.



Danksagung

In einem Artikel der ZEIT¹ wurde einmal von einer zunehmend inflationären Ausbreitung der Dankeskultur in wissenschaftlichen Werken berichtet. Trotzdem habe ich das ehrliche Bedürfnis mich bei allen Personen zu bedanken, die am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren.

Ich danke Professor Krahl für die Bereitstellung des Themas dieser Arbeit, für die wegweisenden und hilfreichen Gespräche sowie die gute Unterstützung. Professor Munack danke ich für die vielen Korrekturen und den netten Umgang. Professor Hopf danke ich für die guten Vorlesungen und den inspirierenden Umgang mit der Chemie. Mein Dank gilt auch Professor Eilts und Professor Schröder für die Übernahme der Referenten. Besonders danken möchte ich Tina für ihre offenen Ohren, ihre Hilfsbereitschaft und ihre lockere Art.

Ich danke unserer Arbeitsgruppe Biokraftstoffe (Barbara F., Barbara U., Christoph, Jens, Kevin, Olaf, Regine, Yvonne) für die schöne Zeit, die vielen netten Gespräche und die Gesellschaft in der Kantine. Unserer „Zweigstelle“ in Coburg (Alex, Ferdinand, Anja) danke ich für die hervorragende Unterstützung und die nette Zusammenarbeit. Dank gilt auch Stefan unserem VW-Abgesandten für die schönen „Ausflüge“ und die gute Unterstützung.

Ich danke dem Werkstattteam der Biosystemtechnik für die tolle und freundschaftliche Unterstützung, Marco und Peer für die Fußballfachgespräche, Hans für die Technikfachgespräche („Da habe ich keine Ahnung von“) sowie Micha und Harti für die fachmännische Arbeit. Außerdem danke ich Mehmet aus der Arbeitsgruppe Agrartechnologie für die außerordentliche Hilfsbereitschaft und die leckeren Muffins.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, die immer hinter mir stand und mich stets unterstützt hat. Ein besonderer Dank gilt dabei meiner Frau Olga, die mir immer wieder die Abende und Wochenenden zum Schreiben freigehalten hat.

Danke!

¹ DIE ZEIT, 24.07.2008 Nr. 31, Jan Plamper



Anmerkung für die Institutsbezeichnung

In den Jahren 2007-2013 wurde zweimal die Bezeichnung des Instituts gewechselt an dem die vorliegende Arbeit entstand. Zur Abkürzung und Vereinfachung wird im Folgenden stets vom „Thünen-Institut für Agrartechnologie“ gesprochen. Dies ist die jetzige Bezeichnung des Instituts, die seit 1.1.2013 gültig ist. In den Jahren 2008-2012 lautete die Institutsbezeichnung „Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts“. Vor dem 1.1.2008 war es das „Institut für Technologie und Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)“.





Inhaltsverzeichnis

0	KURZFASSUNG.....	13
1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	17
1.1	Einleitung	17
1.2	Hintergrund und Motivation.....	20
2	STAND DES WISSENS.....	25
2.1	Kraftstoffe.....	25
2.1.1	Dieselmotoren.....	25
2.1.2	Biodiesel.....	25
2.1.3	GtL-Kraftstoff.....	29
2.1.4	Alkohol in Kraftstoffen.....	30
2.1.4.1	Eingeschränkte Mischbarkeit mit Dieselmotoren.....	30
2.1.4.2	Verdampfung von leichtflüchtigen Komponenten.....	32
2.1.4.3	Kavitationseffekte im motorischen Einsatz.....	32
2.1.4.4	Sicherheitstechnische Auswirkungen.....	33
2.2	Emissionen.....	33
2.2.1	Emissionsmessungen.....	33
2.2.2	Kraftstoffeinfluss.....	35
2.3	Autoxidation von Lipiden.....	37
2.4	Natürliche Antioxidantien.....	39
3	MATERIAL UND METHODEN.....	43
3.1	Methoden.....	43



3.2	Analysen	49
3.2.1	Abgasanalyse	49
3.2.1.1	Limitierte Abgaskomponenten	50
3.2.1.2	Nichtlimitierte Abgaskomponenten.....	52
3.2.2	Physikalisch-chemische Analysen	60
3.2.2.1	Elementaranalyse.....	60
3.2.2.2	Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS)	61
3.2.2.3	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR).....	62
3.2.2.4	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)	63
3.2.2.5	Gaschromatographie mit Massenspektrometriedetektor (GC-MS)	63
3.2.2.6	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	66
3.2.2.7	Kernspinresonanzspektroskopie	68
3.2.2.8	Permittivitätsmessung.....	68
3.2.2.9	Simulierte Destillation.....	69
3.2.2.10	UV-Vis-Spektroskopie	69
3.2.2.11	Viskositätsbestimmung.....	71
3.3	Motoren	72
3.3.1	Farymann 18W	72
3.3.2	Mercedes Benz OM906 LA	73
4	PRAKTISCHER TEIL	75
4.1	Vorgehensweise.....	75
4.2	Untersuchung der Trübungsursache	76
4.2.1	Untersuchungen der Alterung von RME	77
4.2.1.1	Untersuchungen mittels UV-Vis-Spektroskopie	77
4.2.1.2	Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie	86
4.2.1.3	Zusammenfassung Untersuchung der Alterung.....	91
4.2.2	Analyse gealterten Rapsölmethylesters	92
4.2.2.1	Untersuchung von gealtertem RME anhand von Fettsäurespektren	92
4.2.2.2	Untersuchung von gealtertem RME mittels Massenspektrometrie.....	95
4.2.2.3	Untersuchung von gealtertem RME mittels GC-MS	99
4.2.2.4	Zusammenfassung Analyse gealterten Rapsölmethylesters	103
4.2.3	Analyse isolierter Alterungsprodukte	103
4.2.3.1	Isolierung trübungsbildender Substanzen.....	103
4.2.3.2	Analysen der trübungsbildenden Substanz	104
4.2.3.3	Strukturaufklärung von Biodieseloligomeren.....	112
4.2.3.4	Zusammenfassung Analyse isolierter Alterungsprodukte	118
4.2.3.5	Literaturabgleich und Bildungsmechanismen	119
4.2.4	Alterung von Dieseldieselkraftstoff	123



4.3	Untersuchung des nichtlinearen Auftretens der Trübungen	125
4.4	Temperatur- und Matrixauswirkungen auf Trübungen.....	131
4.4.1	Temperatureinfluss	131
4.4.2	Matrixeinfluss	132
4.4.3	Temperatur- und Matrixeinfluss	133
4.4.4	Langzeitalterung	137
4.4.5	Zusammenfassung	140
4.5	Abhilfemaßnahmen gegen Trübungen	141
4.5.1	Oligomerlösungsmittel	142
4.5.2	Alterung mit Alkoholen	145
4.5.3	Einfluss der Dieselmotorkomponente in Blends	146
4.5.4	Zusammenfassung	149
4.6	Untersuchung der Emissionsauswirkung	149
4.6.1	Kraftstoffanalyse von RME und gealtertem RME	149
4.6.2	Nutzfahrzeugmotor: B20, B20alt, RMEalt	154
4.6.3	Nutzfahrzeugmotor: B15alt	159
4.6.4	Nutzfahrzeugmotor: GtL, GtL B15alt, GtL B15	168
4.6.5	Zusammenfassung Nutzfahrzeugmotor	174
4.6.6	Einzylindermotor: B10, B10alt, RMEalt	175
4.6.7	Einzylindermotor: Kraftstofffilter, B10, B10alt	181
4.6.8	Zusammenfassung Einzylindermotor	186
4.6.9	Direkte Mutagenität der Kraftstoffe	186
4.6.10	Zusammenfassung Zusammenhang zwischen Mutagenität und gealtertem RME	188
4.6.11	Einzylindermotor: Alkoholische Mischkraftstoffe	189
4.6.11.1	Emissionsauswirkungen einer Oligomerlösung durch Alkohole	189
4.6.11.2	Auswirkungen ausgewählter Alkohole auf die Emissionen	195
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	209
6	GLOSSAR.....	2
6.1	Abkürzungen.....	213



7	LITERATUR	217
8	ANHANG	237
8.1	Kraftstoffanalysen	237
8.2	Versuche	242
8.3	Massenspektren	243
8.4	FTIR-Spektren	244
8.5	¹H-NMR-Spektren	245
8.6	Sonstiger Anhang	245



0 Kurzfassung

Zur Erfüllung der Quote biogener Komponenten im Kraftstoffmarkt (BioKraftQuG) (Deutscher Bundestag, 2006) wird fossiler Dieselkraftstoff mit Biodiesel versetzt. Mehrere Untersuchungen stellten jedoch unvorhergesehene Präzipitatbildungen dieser Blends fest (Fang und McCormick, 2006; Terry et al., 2006; Krahl et al., 2008; Peyton et al., 2008). Krahl et al. (2008) konnten oxidative Abbauprodukte des Biodiesels als Verursacher finden. Sie treten verstärkt bei Blends mit unter 50 % (V/V) Biodiesel auf und sedimentieren dort als eine hochviskose Masse am Gefäßboden aus. Es handelt sich dabei um Oligomere des Biodiesels, die als Produkte des oxidativen Abbaus entstehen. Sie zeichnen sich durch eine relativ hohe Polarität aus und fallen deshalb in bestimmten Blends mit unpolarem Dieselkraftstoff aus. Diese Oligomere lassen sich chromatographisch aus gealtertem Biodiesel (hier RME) isolieren. Gängige Analysemethoden sind jedoch für diese hochmolekularen Substanzen nicht geeignet. Allerdings lässt die Gesamtheit der vorgenommenen Analysen und Untersuchungen dennoch Aussagen über die Mechanismen der Bildung der Oligomere und anderer oxidativer Abbauprodukte im Biodiesel zu. Es handelt sich demnach um einen Radikalmechanismus, der besonders durch die ungesättigten Fettsäuremethylester begünstigt wird. In der Folge dieser Reaktion entsteht eine Reihe von Abbauprodukten, die sich grob in folgende Gruppen einteilen lassen:

- unter Fragmentierung der Fettsäuremethylester entstandene Produkte (kurzkettige Methylester, Alkohole, Ketone, Aldehyde uvm.)
- Sauerstoffadditionsprodukte (Epoxyde, Hydroperoxide, Peroxide uvm.)
- Produkte aus dem Zusammenschluss von Stoffen (unter anderem Oligomere und Polymere)
- Produkte aus Kombinationen der vorherigen Gruppen

Aufgrund der Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten und der großen Anzahl unterschiedlicher Reaktionspartner bestehen Biodieseloligomere aus verschiedenen miteinander verknüpften unterschiedlichen Monomeren. Dabei ist auch ein Einfluss von Matrixmolekülen aus Dieselkraftstoff oder Motoröl möglich, durch den der molekulare Aufbau der Oligomere an Komplexität gewinnt und die physikalischen Eigenschaften verändert werden können. Es zeigte sich, dass die in einer unpolaren Matrix ausfallenden Oligomere bei Temperaturen von 250 °C Feststoffe bilden. Bei diesen Feststoffen könnte es sich um Vorläufersubstanzen handeln, die letztendlich zu Ölschlamm Bildung durch Biodiesel im Motoröl führen.

Es wurden Emissionsuntersuchungen von Blends mit thermisch künstlich gealtertem RME in einem Einzylinder-Dieselmotor und einem Sechszylinder-Dieselmotor vorgenommen. Im motorischen Einsatz fielen Ausfallerscheinungen von einem Kraftstofffilter und einer Kraftstoffpumpe auf. Am Grund der Kraftstoffbehälter, in dem sich ein Blend aus Dieseldieselkraftstoff und thermisch künstlich gealtertem RME befand, sammelte sich die oben genannte hochviskose Masse der Oligomere. Diese Masse wurde ebenfalls in der Kraftstoffpumpe gefunden, die den Kraftstoff aus diesem Behälter zum Motor befördert. Auch im Kraftstofffilter wurde diese Oligomermasse gefunden. Ein längerfristiger Einsatz solcher Blends würde höchstwahrscheinlich zu Defekten in der Motorperipherie (Kraftstoffpumpe, Kraftstofffilter etc.) führen.

Die Emissionsuntersuchungen zeigten teilweise einen deutlichen Einfluss von gealtertem RME in Blends. Dabei wurden tendenziell höhere Werte für die CO-, HC-, und Partikelemissionen beobachtet, aber kaum veränderte Werte der NO_x- und N-PAK-Emissionen sowie der Mutagenität der partikelgebundenen Emissionen.

Zur Beseitigung der oligomerhaltigen Präzipitate in Blends hat sich die Zugabe von Alkoholen als hilfreich erwiesen. Der Einsatz von niedrigsiedenden Alkoholen im Dieselmotor ist allerdings mit einigen Problemen behaftet. Zum einen sind besonders die kurzkettigen Alkohole nicht in allen Temperatur- und Druckbereichen mit Dieseldieselkraftstoffen mischbar (Chandra und Kumar, 2007). Zum anderen kann die Veränderung der Siedelinie durch einen niedrigsiedenden Alkohol im motorischen Einsatz zur unerwünschten Verdampfung und im Kraftstoffsystem zu Kavitationseffekten führen (Tschöke et al., 2006). Des Weiteren ist besonders auf den Flammpunkt solcher Mischungen zu achten, da Kraftstoffe außerhalb der Dieseldieselkraftstoffnorm in eine höhere Gefahrstoffklasse eingestuft werden müssen. Aus ökologischen Gründen gelten Alkohole als interessante Zumischkomponenten, da sie teilweise biogen hergestellt werden können. Sie würden dadurch zur Erfüllung der Biokraftstoffquote beitragen.

In dieser Arbeit wurden Alkoholbeimischungen zu B10-Blends von jeweils 6 % (V/V_A)² 1-Oktanol sowie je 8 % (V/V_A) 3-Methyl-1-butanol und 2-Hexyl-1-decanol genauer untersucht. Die Zusammensetzungen der Mischungen in % (V/V) sind in Tabelle 32 zu sehen. Die Alkoholbeimischung wurde in dieser Arbeit erfolgreich zur Beseitigung bzw. der Verhinderung von Präzipitatbildung oxidativer Abbauprodukte des Biodiesels in Blends eingesetzt. Die tendenziell negativen Auswirkungen von thermisch künstlich gealterten Kraftstoffen auf die Emissionen konnten durch diese Beimischungen jedoch nicht beseitigt

² % (V/V_A) ist eine prozentuale Volumenangabe bezogen auf ein Anfangsvolumen



werden. Die Untersuchung des Einflusses der alkoholischen Komponenten auf die Emissionen zeigte dabei nur vereinzelt Emissionen, die über den Referenzen Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester lagen. Größtenteils führten sie zu einer Verringerung der Emissionen gegenüber den Mischungen ohne alkoholische Komponenten.

Durch die Beimischung von 2-Hexyl-1-decanol konnte die oben genannte Bildung von Feststoffen bei hohen Temperaturen in oligomergetrübten Blends verhindert werden. Möglicherweise kann durch diese Beseitigung der Vorläufersubstanzen frühzeitig die Bildung von Motorölschlamm bei Einsatz von Biodiesel verhindert werden.





1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Das Streben nach Flexibilität und Mobilität in modernen Gesellschaften führt auch in Zukunft vermutlich zu wachsendem Personen- und Güterverkehr in Deutschland. Bei gesicherter Güterversorgung und Mobilität gilt es im Sinne einer nachhaltigen Mobilität, eine übermäßige, langfristige Belastung von Mensch und Umwelt zu verhindern. Im Klimaschutzprogramm und in der Nachhaltigkeitsstrategie der Bundesregierung, sowie in den von zahlreichen Städten und Gemeinden aufgestellten kommunalen Agenden 21 finden sich hierzu erste Ziele und Schritte (Umweltbundesamt, 2013). Auch das Umweltbundesamt räumt einer nachhaltigen Mobilität hohe Bedeutung ein und entwickelt dazu Ziele, Strategien, Maßnahmen und Instrumente. Im Ergebnis führt eine nachhaltige Mobilität nicht nur zu geringeren Umweltbelastungen und höherer Lebensqualität, sondern darüber hinaus auch zu langfristigen Vorteilen für Wirtschaft und Beschäftigung (Umweltbundesamt, 2013).

Konventionelle Verbrennungsmotorantriebstechniken wie Otto- und Dieselmotoren sind im Verkehrsbereich bislang vorherrschend. Die Realisierung einer nachhaltigeren Mobilität muss demnach bei diesen Techniken ansetzen, um relativ kurzfristig Ergebnisse erzielen zu können. Zahlreiche alternative Antriebskonzepte befinden sich zwar bereits in unterschiedlichen Entwicklungsstadien und erlangen zunehmend an Bedeutung, allerdings sind die meisten davon eher langfristig orientiert.

Konventionelle Kraftstoffe sind im Verkehrsbereich nach wie vor die bedeutendsten Energieträger. Hierbei handelt es sich um Mineralölprodukte, denen verschiedene Additive, wie Reinigungsadditive, Korrosionsinhibitoren oder Alterungsstabilisatoren zugesetzt werden. Neben der Weiterentwicklung und der Qualitätssicherung konventioneller Kraftstoffe treten jedoch immer stärker auch andere Kraftstoffe in den Blickpunkt der Öffentlichkeit. Gründe für die Suche nach Alternativen sind vor allem die begrenzten Rohölvorkommen, aber auch die Umweltbelastungen und Klimabeeinträchtigungen, die bei der Verbrennung von Mineralölprodukten und ihren Zusätzen auftreten. Häufig diskutiert werden in diesem Zusammenhang Erdgas, Biodiesel, Ethanol und Wasserstoff (Umweltbundesamt, 2013). Insbesondere Biodiesel stellt eine einfache und marktfähige Alternative zu konventionellem Dieselmotorkraftstoff dar, sofern die Kompatibilität mit der Abgasnachbehandlung gewährleistet ist. Die gesetzlich limitierten Emissionen beim motorischen Betrieb mit Biodiesel weisen einige Unterschiede zu herkömmlichen Kraftstoffen auf. Im Vergleich mit Dieselmotorkraftstoff sind tendenziell geringere Kohlenwasserstoffemissionen (HC) und Partikelmassen (PM) sowie erhöhte Kohlenmonoxid- (CO) und Stickoxidemissionen (NO_x) beim

Betrieb mit Biodiesel zu erwarten (Abbildung 1). Das ergab eine von der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Instituts für Agrartechnologie vorgenommene vergleichende Literaturstudie von 22 Veröffentlichungen, in denen die Emissionen von Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel in anerkannten Motortestzyklen gemessen wurden (Emissionsdatenbank, 2011). Den Untersuchungen in den Veröffentlichungen lagen stets andere Testbedingungen zugrunde. So kamen neben verschiedenen Testzyklen auch verschiedene Motoren und Kraftstoffqualitäten zum Einsatz. Die einzelnen Testbedingungen sind bei der jeweiligen Literatur im Literaturverzeichnis angegeben. Die Kriterien, nach denen die Veröffentlichung für die Literaturstudie ausgewählt wurde, waren folgende:

- Emissionsanalyse von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxiden (NO_x) und Partikelmasse (PM)
- Anerkannter bzw. definierter Emissionstestzyklus
- Betrieb sowohl mit konventionellem Dieseldieselkraftstoff als auch mit Biodiesel
- Veröffentlichung nicht früher als 2005

Trotz mäßiger Vergleichbarkeit der Untersuchungen untereinander lässt sich aus der Gesamtheit der Ergebnisse jedoch ein abschätzendes Bild der Emissionsunterschiede erkennen.

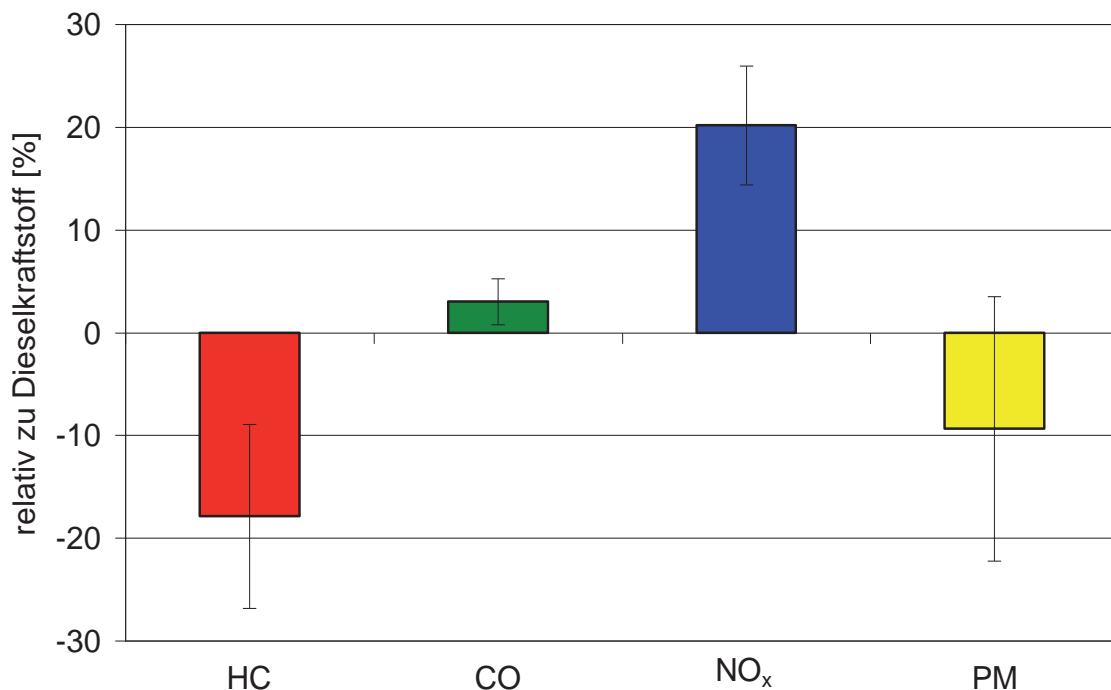


Abbildung 1: Emissionstrend von Biodiesel im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff aus Literaturstudie (Emissionsdatenbank, 2011)

Es fällt auf, dass die HC- und die PM-Emissionen tendenziell geringere Werte beim Betrieb mit Biodiesel zeigen. Die NO_x und CO-Emissionen nehmen tendenziell zu, wobei NO_x eine deutliche und CO eine minimale Zunahme zeigt. Zwar stellen ausgerechnet die Stickoxide eine besonders hohe Anforderung an die Abgasnachbehandlung, um die aktuellsten gesetzlichen Vorgaben

einzuhalten, doch gerade in Bezug auf den Einsatz von Biodiesel stellt auch die Abgasnachbehandlung um den Dieselpartikelfilter ein großes Problem dar. Zur Regeneration und zum Abbrennen des belegten Filters werden hohe Temperaturen benötigt, die durch eine zusätzliche Einspritzung von Kraftstoff erzielt werden können. Auf diese Weise gelangt vermehrt Kraftstoff über die Kolbenwände in das Motoröl. Im Gegensatz zum Dieselmotor hat Biodiesel einen relativ niedrigen Dampfdruck, so dass sich selbst bei den hohen Temperaturen von bis zu 150 °C im Motor (vgl. Abbildung 7) Biodiesel im Motoröl anreichern kann. Dies führt zunächst zu einer Ölverdünnung und zum teilweisen Verlust der gewünschten Schmiereigenschaften (Andreae et al., 2007; Tschöke et al., 2008). Bei längerem Betrieb mit auf diese Art verdünntem Motoröl bildet sich Ölschlamm aus, der aufgrund seiner harzigen Konsistenz das Motorölsystem ernsthaft beschädigen kann. Boffa (2009) und Schumacher (2013) berichten dabei von verklebten Ölfiltren und Metallflächen im Motor. In diesem Fall ist ein vorzeitiger Ölwechsel nötig, sodass es insgesamt zu verkürzten Ölwechselintervallen kommt (National Biodiesel Board, 2007).

Das Europäische Parlament und der Europäische Rat verfassten zwischen 2003 und 2009 mehrere Richtlinien, die zusammen die Verwendung von Biokraftstoffen im Verkehrssektor vorschreiben (Europäisches Parlament, 2009). Unter anderem wurde festgelegt, dass 10 % des Kraftstoffverbrauchs im Jahr 2020 aus alternativen Energieträgern stammen soll (Richtlinie 2009/28/EG). Eine Möglichkeit, dieser Richtlinie nachzukommen, besteht unter anderem im Mischen von Dieselmotor mit Biodiesel. Die Bundesrepublik Deutschland setzte diese Richtlinien im Biokraftstoffquotengesetz aus dem Jahre 2006 um. Darin wird die Beimischung von Biokraftstoffen in Kraftstoffen vorgeschrieben und reguliert (Deutscher Bundestag, 2006). Es wurde zunächst ein Gesamtquotenanteil von Biokraftstoffen im Kraftstoffmarkt von 5,25 % für das Jahr 2009 und 6,25 % für die Jahre 2010 bis 2014 beschlossen (Deutscher Bundestag, 2009).

Als Beimischkomponente für Dieselmotoren stellt Biodiesel die wichtigste Biokraftstoffkomponente dar. Zur Erreichung der gesetzlichen Zielvorgaben wird Biodiesel sowohl in Deutschland als auch innerhalb und außerhalb der EU als Beimischkomponente zu konventionellem Dieselmotor eingesetzt (AGQM, 2010). Die Emissionen sogenannter Blends aus Dieselmotor und Biodiesel weisen tendenziell ein ähnliches Verhalten auf wie reiner Biodiesel (Abbildung 2). Das ergab eine vergleichende Literaturstudie von 20 Veröffentlichungen, in denen die Emissionen von Dieselmotor und verschiedenen Biodieselblends in anerkannten Motortestzyklen gemessen wurden (Emissionsdatenbank, 2011). Dabei kamen Blends mit 2 bis 80 % Biodieselanteil zu Einsatz. Im Mittel ergibt sich dabei über sämtliche Veröffentlichungen ein Blend von 21,79 % Biodieselanteil in Dieselmotor. Die einzelnen Testbedingungen sind bei der jeweiligen Literatur im Literaturverzeichnis angegeben.

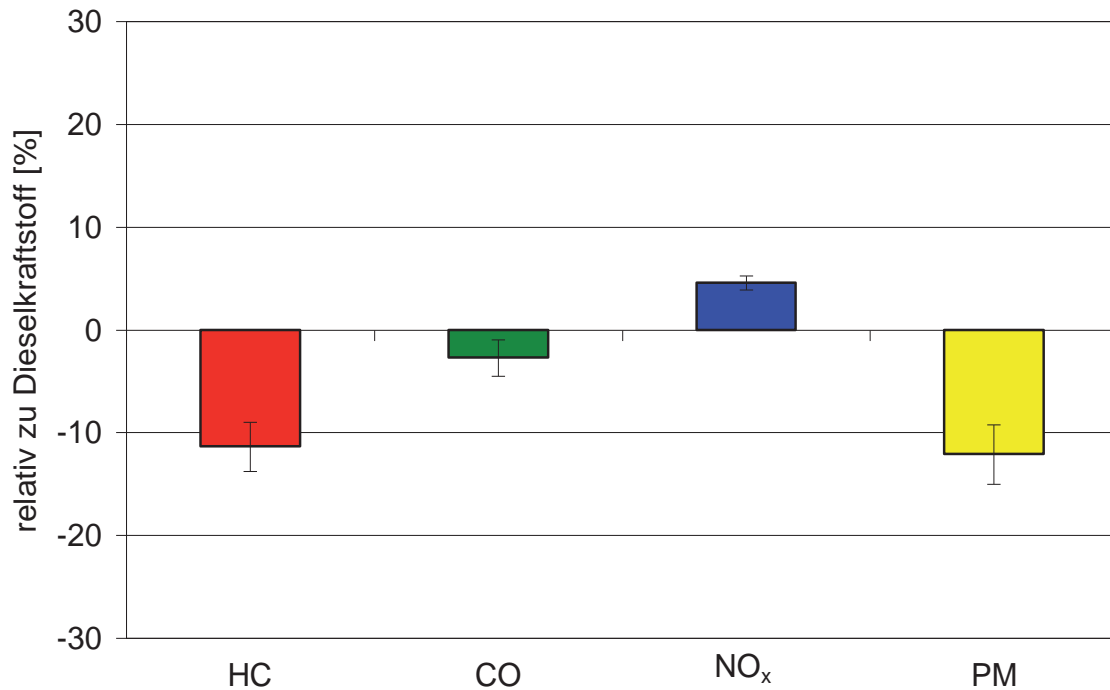


Abbildung 2: Emissionstrend von verschiedenen Biodieselblends im Vergleich mit Dieseldieselkraftstoff aus Literaturstudie (Emissionsdatenbank, 2011)

Es wird deutlich, dass die NO_x-Emissionen durch die Dieseldieselkraftstoffbeimischung deutlich reduziert werden können und auch die CO-Emissionen tendenziell leicht verbessert werden.

Solche Blends sind allerdings, ebenso wie reiner Biodiesel, nicht bedingungslos unproblematisch. Einige Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkungen zwischen Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel bei Blends ergaben im motorischen Betrieb neben Kraftstofffilterverstopfungen und Auswirkungen auf Elastomerdichtungen (Terry et al., 2006) auch auffällige Emissionswerte (Krahl et al., 2008). Insbesondere die Präzipitat- bzw. Sedimentbildung bei Blends dieser Art (Dunn, 2002; Waynick, 2005; Fang und McCormick, 2006) sowie Rückstandsbildung in Kraftstofftanks (Peyton et al., 2008) erregen die Aufmerksamkeit. Die Bildung von Präzipitaten und Sedimenten im Kraftstoff kann unter anderem zu verstopften Motorleitungen und Filtern führen (Dunn, 2002; Osawa et al., 2009). Ebenso ist eine veränderte Verbrennung mit einhergehender Emissionsänderung denkbar.

1.2 Hintergrund und Motivation

Grägg (1994), Kado et al. (1996) und Krahl et al. (2008) berichteten von einem signifikanten Anstieg der Mutagenität der Emissionen bei Dieseldieselkraftstoff-Biodieselblends. Krahl et al. (2008) stellten dabei ein Maximum bei einer 20 %igen Biodieselmischung (B20) fest (Abbildung 3).

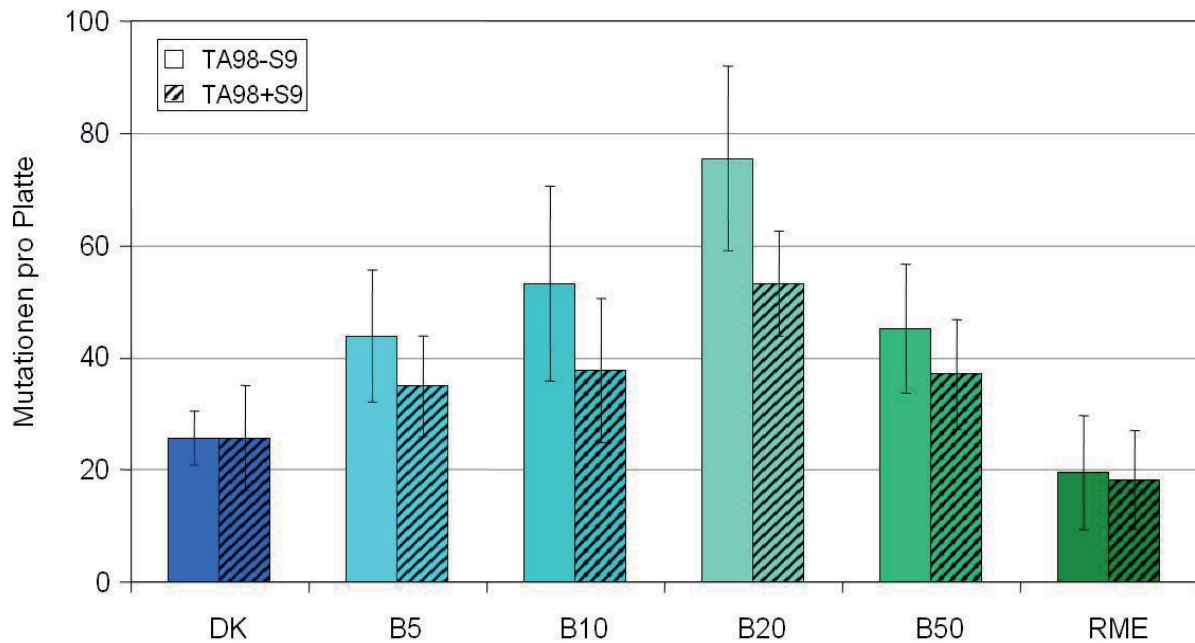


Abbildung 3: Anzahl der Mutationen aus dem Partikulat beim Einsatz von DK, RME und deren Blends (Krahl et al., 2008)

Auch in späteren Untersuchungen von Munack et al. (2011) und Schaak (2012) konnte bei Blends mit Biodieseln wie Rapsölmethylester (RME), Palmölmethylester (PME) und Sojaölmethylester (SME) ein ähnlicher nichtlinearer Verlauf erkannt werden.

Eine vollständige Erklärung für das Auftreten dieses Phänomens konnte bislang nicht gegeben werden. Allerdings sind in mehreren Untersuchungen zu der Sedimentbildung von Dieselkraftstoff-Biodieselblends auffällige Ähnlichkeiten gefunden worden, die möglicherweise zur Aufklärung beitragen könnten. Fang und McCormick (2006) berichteten von einem antagonistischen (nichtlinearen, gegenläufigen) Verlauf von Ablagerungen mit einem Maximum bei B20 in Mischungen aus Sojaölmethylester und schwefelarmem Dieselkraftstoff (ULSD) (Abbildung 4).

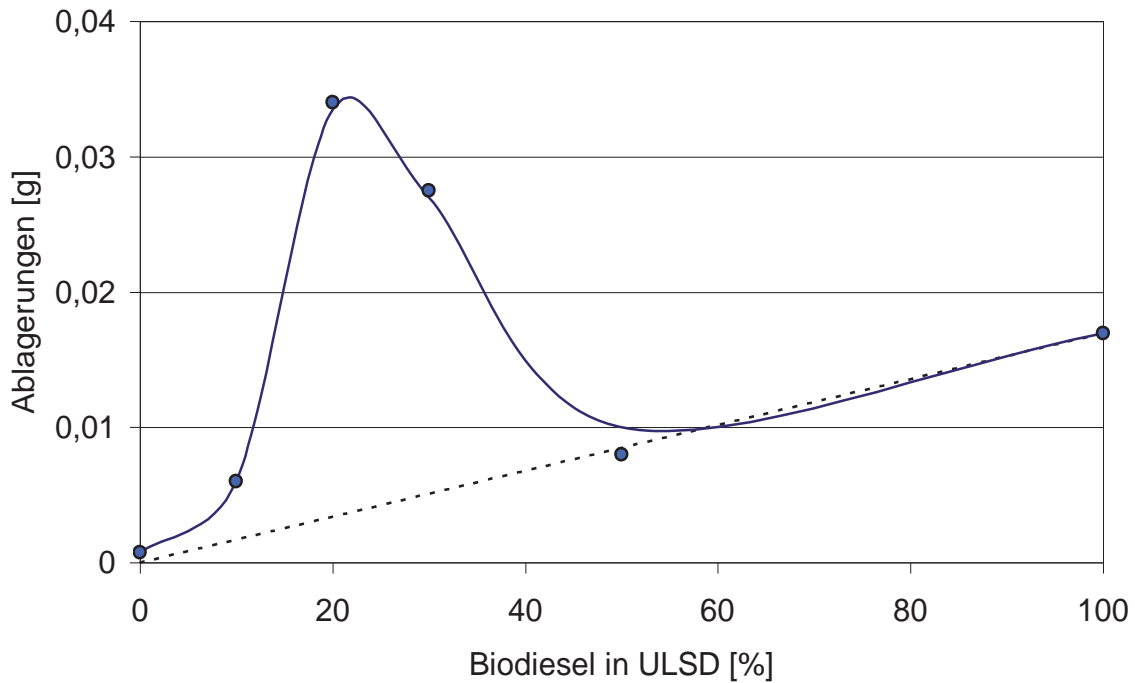


Abbildung 4: Sedimentbildung nach Fang und McCormick (2006)

Anfang 2007 wurden in der damaligen Arbeitsgruppe Biokraftstoffe der Abteilung Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts (heute Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Instituts für Agrartechnologie) in Blends aus Dieselkraftstoff und Biodiesel nach einiger Zeit Trübungen und Sedimente beobachtet. Die Proben wurden über einen Zeitraum von neun Wochen natürlich wechselnden Lichtverhältnissen ausgesetzt. Bei dem Probengefäß handelte es sich um ein Klarglasgefäß mit geschlossenem Deckel, in dem die Proben mit einem Luftüberstand gelagert wurden. Zur regelmäßigen Probenahme wurden die Gefäße geöffnet und die Proben damit der Umgebungsluft ausgeliefert.

Nach vier Wochen wurden erste Trübungen beobachtet, die sich bis zum Ende der Untersuchungen verstärkten (Abbildung 5). Die Trübungen traten ausschließlich bei Blends mit einem Biodieselanteil < 40 % (< B40) auf und waren augenscheinlich bei 10 % am stärksten.



Abbildung 5: Sonnenlichtversuch; Blends mit Dieselkraftstoff und verschiedenen Anteilen von Biodiesel

Offensichtlich handelt es sich bei den Trübungen um Alterungsprodukte, die sich bei den verschiedenen Mischungen in unterschiedlicher Ausprägung zeigen.



Insgesamt ließen die Ähnlichkeiten der Ergebnisse der Untersuchungen die Vermutung aufkommen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Mutagenität der Emissionen sowie den Ablagerung und Trübungen in Blends geben könnte. Präliminare Untersuchungen zu dieser Thematik (Munack et al., 2011; Schaak, 2012) konnten zwar keine weitere Aufklärung bringen, in einigen Versuchen deutete sich jedoch ein Einfluss von Alterungseffekten auf die Mutagenität der Emissionen an.

In dieser vorliegenden Arbeit geht es darum, die Ursachen für die bei der Alterung von Biodieselblends auftretenden Phänomene zu untersuchen und durch geeignete Maßnahmen Abhilfe zu schaffen. Im konkreten Fall der alterungsbedingten Sedimentbildung in Biodieselblends gilt es, die Gründe, Abläufe, Mechanismen und Charakteristika der Alterung zu erkennen, um daran mögliche Ansätze zur Verhinderung der Sedimentation von Alterungsprodukten abzuleiten. Zudem soll ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Alterungsprodukte sowie die Auswirkung von Abhilfemaßnahmen auf die Emissionen einer motorischen Verbrennung gelegt werden.



2 Stand des Wissens

2.1 Kraftstoffe

2.1.1 Dieselkraftstoff

Dieselmotorkraftstoffe sind Stoffgemische aus mehreren hundert verschiedenen Kohlenwasserstoffkomponenten mit jeweils unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (Merker et al., 2004). Sie werden in Raffinerien durch stufenweise Destillation aus Rohöl sowie aus Konversionsprodukten des Schweröls gewonnen (Bauer et al., 2002). Hauptsächlich bestehen Dieselmotorkraftstoffe aus Alkanen, Aromaten und Cycloalkanen (Mollenhauer et al., 2007), deren Siedebereich zwischen 160 °C und 360 °C liegt. Dem Dieselmotorkraftstoff werden Additive beigemischt, um den hohen Ansprüchen eines Kraftstoffs zu genügen. Unter anderem dienen sie dem Korrosionsschutz, der Lösung von Ablagerungen (Detergent-Additive) und der Erhöhung der Oxidationsstabilität (Bauer et al., 2002). Die Qualitätsanforderungen an Dieselmotorkraftstoff sind in der DIN EN 590 festgelegt, in der neben motorisch wichtigen Eigenschaften (z.B. Cetanzahl, Destillationsverlauf, Viskosität) auch sicherheitstechnische (Flammpunkt) und lagerungstechnische Grenzwerte (Korrosionswirkung, Oxidationsstabilität) angegeben sind.

2.1.2 Biodiesel

Als Biodiesel werden die aus Ölen und Fetten hergestellten Fettsäuremethylester bezeichnet, die zum Zweck des Einsatzes als Kraftstoff hergestellt wurden. In Deutschland darf dieser Begriff nur für Kraftstoffe verwendet werden, die der Biodieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 14214 entsprechen (AGQM, 2011). Als Rohstoff können neben Pflanzenölen auch Altspisefette und tierische Fette³ dienen. In Deutschland handelt es sich bei handelsüblichem Biodiesel meist um eine Mischung aus Rapsöl- (RME), Sojaöl- (SME) und Palmölmethylester (PME). Durch eine katalytische Umesterung entstehen aus den Triglyzeriden der Öle und Fette die verschiedenen Methylester und Glycerin (Abbildung 6).

³ Biodiesel aus pflanzlichem oder tierischem Abfallöl mit Ausnahme von tierischen Ölen aus tierischen Nebenprodukten, die in der Verordnung (EG) Nr. 1774/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte (ABl. L 273 vom 10.10.2002, S. 1) als Material der Kategorie 3 eingestuft werden.

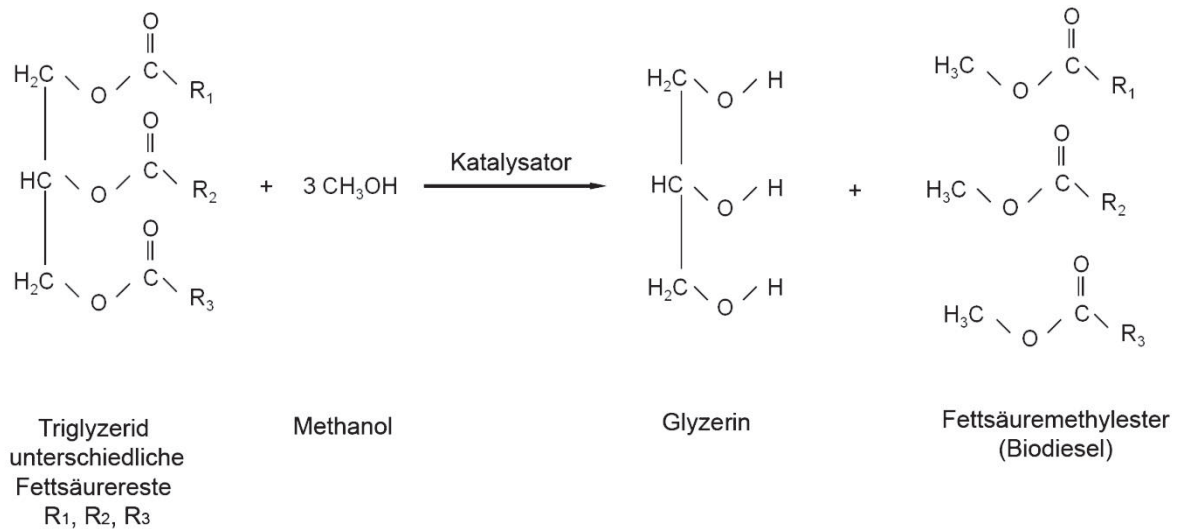


Abbildung 6: Reaktionsschema zur Herstellung von Biodiesel

Tabelle 1: Fettsäurespektrum verschiedener Pflanzenöle (kaltgepresst) gemessen von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH

Fettsäuren	Rapsöl	Leinöl	Palmöl	Kokosöl	Sojaöl
12:0 Laurin-	<0,1	<0,1	0,3	47,6	<0,1
14:0 Myristin-	<0,1	0,1	1	17,5	<0,1
16:0 Palmitin-	4,6	5,3	42	8,8	10,5
16:1 Palmitolein-	0,3	0,2	0,2	<0,1	0,1
18:0 Stearin-	1,6	3,6	4,5	2,9	2,9
18:1 Öl-	59,5	19,8	40,9	6,4	24,7
18:2 Linol-	19,6	16,1	10,1	1,5	53,9
18:3 Linolen-	11,1	54	0,3	<0,1	6,6
20:0 Arachin-	0,6	0,2	0,4	<0,1	0,3
20:1 Eicosen-	1,5	0,2	0,1	<0,1	0,3
22:0 Behen-	0,4	0,1	<0,1	<0,1	0,4
22:1 Eruca-	0,5	<0,1	<0,1	0,2	<0,1
24:0 Lignocerin-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
24:1 Nervon-	0,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1
Summe	99,9	99,8	99,8	84,9	99,8

Die für die Biodieselherstellung eingesetzten Rohstoffe haben jeweils charakteristische molekulare Zusammensetzungen, die sich in der unterschiedlichen Länge des Fettsäurerests sowie in Anzahl und Art der Folge der Doppelbindungen in einer Kette ausdrücken. Dies ist

eine Folge der Sortenvielfalt sowie der verschiedenen Anbauorte und klimatischen Bedingungen (Fjällström et al., 2002). Eine Übersicht der Zusammensetzung verschiedener Pflanzenöle ist in Tabelle 1 zu sehen.

Die Verteilung der verschiedenen Fettsäuremethylester entspricht nach der Umesterung größtenteils denen des Produktöls, so dass sich ein ähnliches Fettsäurederivatmuster ergibt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenölmethylester

Fettsäuremethylester	RME*	LME*	PME***	KME**	SME****
12:0 Laurin-	<0,1	<0,1	0,4	35,3	
14:0 Myristin-	<0,1	<0,1	1	16,7	
16:0 Palmitin-	4,7	5,1	43,8	10,9	11,6
16:1 Palmitolein-	0,3	0,1	0,2		
18:0 Stearin-	1,4	3,4	4,4	3,3	3,4
18:1 Öl-	60,8	26,4	39,9	11,7	23,7
18:2 Linol-	20	16,9	9,6	0,3	54,4
18:3 Linolen-	9,7	47,3	0,2		6,1
20:0 Arachin-	0,5	0,2	0,4		0,6
20:1 Eicosen-	1,4	0,3			
22:0 Behen-	0,3	0,1			0,2
22:1 Eruca-	0,4	<0,1			
24:0 Lignocerin-	0,2	0,1			
24:1 Nervon-	0,2	<0,1			
Summe	99,9	99,9	99,9	78,2	100

* ermittelt von der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
 ** ermittelt im Rahmen einer Dissertation an der Hochschule Coburg und der Technischen Universität Braunschweig per GC-MS (Bär, 2013)
 *** nach Darnoko und Cheryan (2000)
 **** nach Ferrari et al. (2005)

In dieser Arbeit wird ausschließlich Biodiesel aus Rapsöl, also Rapsölmethylester (RME) verwendet.

Ölschlammproblematik

In Bezug auf den Einsatz von Biodiesel als Kraftstoff stellt die Abgasnachbehandlung um den Dieselpartikelfilter ein Problem dar. Zur Regeneration und zum Abbrennen des belegten Filters werden hohe Temperaturen benötigt, die durch eine zusätzliche Einspritzung von

Kraftstoff erzielt werden kann. Auf diese Weise gelangt vermehrt Kraftstoff über die Kolbenwände in das Motoröl. Im Gegensatz zum Dieselmotor (Dampfdruck 53,3 Pa bei 20 °C (Petrocard, 2011)) hat Biodiesel (Dampfdruck von Methylstearat C18:0 ca. 0,016 Pa bei 50 °C (Widgren und Bruno, 2011); Dampfdruck ca. 1000 Pa bei 200 °C (Yuan, 2005)) einen relativ niedrigen Dampfdruck, so dass selbst bei den hohen Temperaturen von bis zu 150 °C im Motor (vgl. Abbildung 7) Biodiesel nicht vollständig verdampft.

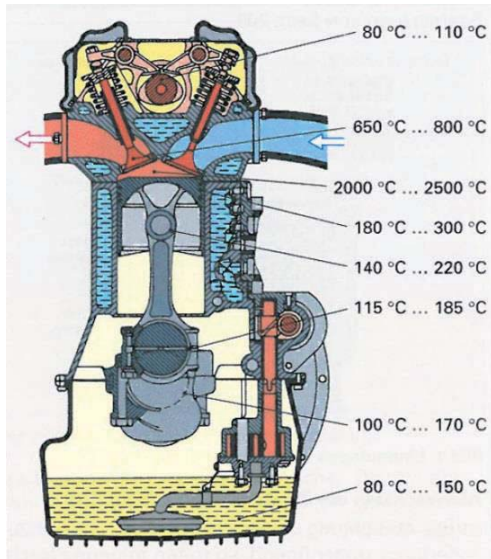


Abbildung 7: Bauteiltemperaturen bei $T_{\text{Kühlwasser}} = 90 \text{ °C}$ nach Fischer et al. (2009)

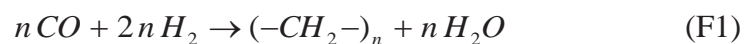
Dieselmotor hingegen verdampft größtenteils bei den vorherrschenden Bedingungen und reichert sich daher nicht so stark im Motoröl an wie Biodiesel. Der Biodieselanteil nimmt mit steigender Betriebsdauer zu. Dies führt zunächst zu einer Ölverdünnung und zum teilweisen Verlust der gewünschten Schmiereigenschaften (Andreae et al., 2007; Richter, 2008; Tschöke et al., 2008; Tschöke et al., 2010). Richter (2008), Tschöke et al. (2008), Yükses et al. (2009) und Richter et al. (2012) berichten von 0,4-10 % Biodiesel die durch den normalen Motorbetrieb und durch Regenerationszyklen des Dieselpartikelfilters im Motoröl angereichert wurden. Bei längerem Betrieb mit auf diese Art verdünntem Motoröl bildet sich Ölschlamm aus, der aufgrund seiner harzigen Konsistenz das Motorölsystem ernsthaft beschädigen kann.

Die Polymerisation des Motoröls ist ein allgemein bekanntes Problem und wird weitestgehend durch Oxidationsstabilisatoren im Motoröl gehemmt (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Der dauerhafte Betrieb von Pflanzenöl im Dieselmotor brachte dieses Problem jedoch wieder hervor und es kam in der Folge zu Betriebsstörungen und Motorschäden durch Ölschlammabildung (Batel und Vellguth, 1985; ASG, 2006; Krahl, 2011). Auch der Einsatz von Biodiesel wird mit einer Ölschlammabildung in Verbindung gebracht. Boffa (2009) und Schumacher (2013) berichten von verklebten Ölfiltern und Metallflächen im Motor bei

längerem Betrieb mit Biodiesel. In diesem Fall ist ein vorzeitiger Ölwechsel nötig, sodass es insgesamt zu verkürzten Ölwechselintervallen kommt (National Biodiesel Board, 2007). Nach bisherigen Erkenntnissen werden insbesondere Alterungsprodukte von Biodiesel mit der Schlamm- und Polymerbildung im Motoröl in Zusammenhang gebracht (Andreae et al., 2007; Boffa, 2009; Mäder, 2010; Schumacher, 2013). Eine eindeutige mechanistische Erklärung konnte bisher nicht gefunden werden, es ist jedoch denkbar, dass die Bildung von hochviskosem Ölschlamm im Zusammenspiel mit motorölspezifischen Komponenten zustande kommt. Diese könnten in den Reaktionsverlauf der Biodieseloxidation einbezogen werden und sich dadurch auf die Produkte auswirken. Wie Frankel et al. (1960) und Miyashita et al. (1985) berichten, laufen intermolekulare Verknüpfungen (cross-links) bei der Oxidierung von Linolsäuremethylester ab. Die Bildung der resultierenden Produkte wird einem Radikalmechanismus zugrunde gelegt, der theoretisch auch Moleküle aus der Matrix mit einbeziehen kann (Lazzari und Chiantore, 1999; Samuelsson und Johansson, 2001). Auf diese Weise könnten das Motoröl und der Biodiesel an der Oligomer- und Polymerbildung beteiligt sein und deren physikalische Eigenschaften beeinflussen.

2.1.3 GtL-Kraftstoff

Ein Gas-to-Liquid-Kraftstoff (GtL) ist ein aus Erdgas hergestellter Kraftstoff. Der Schlüsselprozess des GtL-Verfahrens ist die Fischer-Tropsch-Synthese. Durch sie wird das aus Erdgas, Sauerstoff und Wasserdampf erzeugte Synthesegas (Mischung aus CO und H₂) nach



katalytisch zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt.

Bei einer Fischer-Tropsch-Synthese entsteht eine Vielzahl von Einzelprodukten, die in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und des eingesetzten Katalysators eine Verteilung aufweisen. Die Reaktion kann hauptsächlich durch die Reaktionstemperatur und die Katalysatorwahl gesteuert werden. Zur Herstellung von Dieselmotorkraftstoff wird das sogenannte Tieftemperaturverfahren angewandt, bei dem bei ca. 210-250 °C das Synthesegas unter Druck unter anderem zu Mitteldestillat (C₁₀-C₂₀ -Kohlenwasserstoffe) sowie Schweröl und Wachse (C₂₀-C₃₅₊) reagiert. Im Hochtemperaturverfahren (320-350 °C) werden hauptsächlich kurzkettige (C₅-C₁₂ -Kohlenwasserstoffe) Produkte hergestellt. Zur Erhöhung einer Einzelproduktausbeute kann eine weitere katalytische Reaktion nachgelagert werden. Beispielsweise kann durch Hydrocracking des im Tieftemperaturverfahren entstehenden Schweröls und Wachses die Dieselfraktion (C₁₃-C₁₇) erhöht werden und in einem folgenden

Fraktionierungsschritt isoliert werden. Die letztendlich als Dieselkraftstoff verwendbare Fraktion ist dann eine nahezu schwefel- und aromatenfreie Mischung aus Kohlenwasserstoffen, die, gemessen an der Cetanzahl (Cetanzahl ca. 70), eine relativ hohe Dieselkraftstoffqualität aufweisen. Die hohe Cetanzahl ergibt sich daraus, dass die hauptsächlichen Bestandteile von GtL unverzweigte Alkane sind. Sogenannte n-Alkane zeichnen sich im Vergleich zu den verzweigten iso-Alkanen durch eine relativ schlechte Zündwilligkeit aus. Sind die Bedingungen für eine Zündung allerdings gegeben, findet nach einem kurzen Zündverzug eine schnelle und gleichmäßige Verbrennung statt. Dieses Verhalten ist bei Dieselkraftstoffen erwünscht und drückt sich in einer hohen Cetanzahl aus. (Laan, 1999; Merker et al., 2004; Hall, 2005; Sasol, 2011)

2.1.4 Alkohol in Kraftstoffen

Alkohol als Kraftstoff wird schon länger diskutiert und teilweise auch eingesetzt (Ajav et al., 1999; Suppes, 2000; Nylund et al., 2005; Rakopoulos et al., 2008, 2010a und 2010b; Randazzo et al., 2011). Insbesondere Ethanol bietet sich durch seine leichte und dazu noch biogene Herstellbarkeit aus der Vergärung von Biomasse als Kraftstoff an. Aufgrund der großen benötigten Mengen an Kraftstoff ist heutzutage lediglich die Beimischung von Alkoholen zu konventionellen Kraftstoffen realistisch. Die Einführung von Ethanol in Ottokraftstoffe bereitet dabei technisch weniger Probleme als der Einsatz im Dieselkraftstoff (Suppes, 2000; Hansen et al., 2005; Nylund et al., 2005; Tschöke et al., 2006; Chotwichien et al., 2009; Kaack et al., 2009).

Zu den hauptsächlichen Problemen der Ethanolbeimischung zum Dieselkraftstoff zählen:

- eingeschränkte Mischbarkeit mit Dieselkraftstoff
- Verdunstung von leichtflüchtigen alkoholischen Komponenten
- Kavitationseffekte im motorischen Einsatz
- sicherheitstechnische Auswirkungen durch Absenkung des Flammpunktes

Im Folgenden werden die oben genannten Probleme stellvertretend für einwertige Alkohole anhand von Ethanol diskutiert.

2.1.4.1 Eingeschränkte Mischbarkeit mit Dieselkraftstoff

Die Mischbarkeit von Ethanol mit Dieselkraftstoff ist von Suppes (2000) sowie Gerdes und Suppes (2001) gut untersucht worden. Ethanol bringt hauptsächlich aufgrund seiner relativ hohen Polarität im Vergleich zu unpolaren Dieselkraftstoffen Probleme der Mischbarkeit mit sich. Mit steigender Kettenlänge werden Alkohole zunehmend unpolarer und besser in Dieselkraftstoffen löslich. Ethanol kann somit als Schlüsselsubstanz in der allgemeinen

Mischbarkeit von Alkoholen mit Dieselkraftstoffen betrachtet werden, da hier die größten Probleme zu erwarten sind.

Aus Abbildung 8 ist ersichtlich, wie sich Ethanol bezüglich der Mischbarkeit in Dieselkraftstoff verhält.

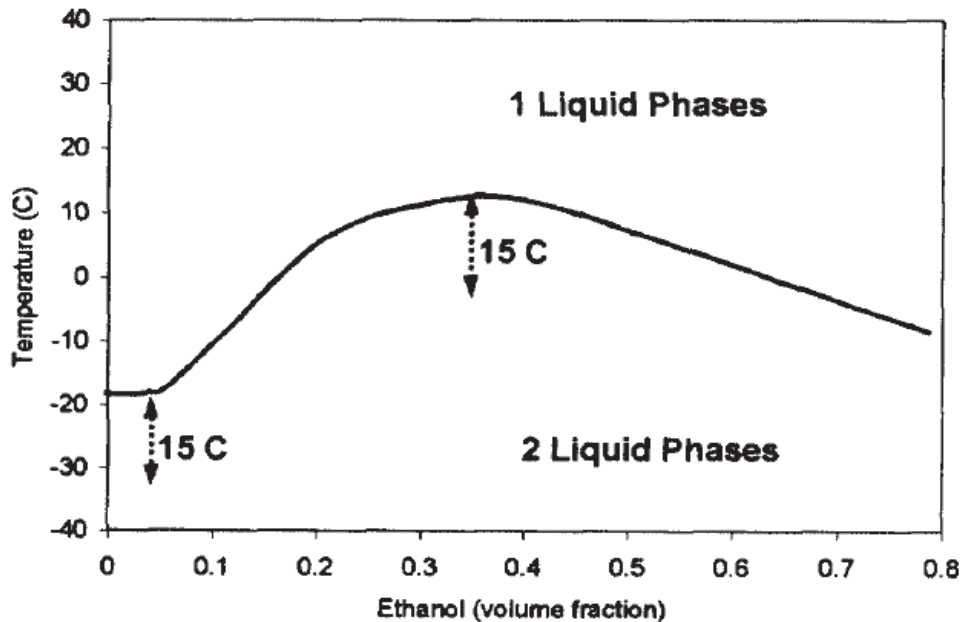


Abbildung 8: Typisches Dieselkraftstoff/Ethanol-Phasenverhalten (nach Suppes, 2000)

Über einen weiten Temperaturbereich liegt eine Dieselkraftstoff-Ethanolmischung in zwei Phasen vor. Nach Suppes (2000) ermöglicht eine Erhöhung der Flüchtigkeit und des Aromatengehalts des Dieselkraftstoffs eine Verringerung des Zweiphasengebiets um 15 °C (Abbildung 8; 15C). Es fällt auf, dass mit einem Ethanolanteil von bis zu ca. 5 % die Mischbarkeit bis ca. -18 °C bzw. unter -30 °C gegeben ist. Niedrigere Temperaturen brauchen in diesem Zusammenhang nicht berücksichtigt werden, da die Grenzwerte der Filtrierbarkeit (CFPP) nach DIN EN 590 für reine Dieselkraftstoffe die limitierenden Temperaturen vorgeben. Die Dieselkraftstoffnorm schreibt CFPP von 0 °C im Sommer, -10 °C im Frühjahr und Herbst sowie -20 °C im Winter vor (vgl. Tabelle 35 im Anhang). Für Mischungen mit einem Ethanolanteil von bis zu 5 % sind demnach andere Faktoren als die Mischbarkeit für den Einsatz als Kraftstoff limitierend.

Suppes (2000) setzte für seine Untersuchungen No. 2D, ein nach der American Society for Testing and Materials (ASTM) klassifizierten Dieselkraftstoff mit nicht angegebenem Aromatengehalt, ein. Bei Untersuchungen mit Dieselkraftstoffen mit anderen Aromatengehalten sind abweichende Ergebnisse mit ggf. schlechterer Mischbarkeit zu erwarten. Für die vorliegende Arbeit sind neben Ethanol jedoch weitere Komponenten wie homologe Alkohole und RME für Mischungen mit Dieselkraftstoff geplant, die einen Einfluss

auf die Mischbarkeit nehmen. Butanol ist nach Rakopoulos et al. (2010a) mit bis zu 40 % (V/V) mit Dieselkraftstoff mischbar. RME gilt zusätzlich als sogenannter Lösungsvermittler, der zu einer Lösung von Ethanol im Dieselkraftstoff bis zu 10 % (V/V) beiträgt (McCormick und Parish, 2001; Nylund et al., 2005, Eilts 2009). Gewisse Lösungsvermittlereigenschaften dürften auch dem Butanol zugesprochen werden. Schwab et al. (1983) berichteten von 1-Butanol als nichtionisches Tensid für wässriges Ethanol in Hexadecan. Dunn und Bagby (2000) setzten 9-Oktadecen-1-ol und 1-Butanol als Lösungsvermittler von bis zu 24 % (V/V) Methanol in Sojaöl ein.

Eine eingeschränkte Mischbarkeit bei einer maximalen Beimischung von 5 % (V/V) Ethanol bzw. einwertigen Alkoholen zu Dieselkraftstoffen im Beisein von RME ist demnach nicht zu erwarten.

2.1.4.2 Verdampfung von leichtflüchtigen Komponenten

Ethanol hat einen Siedepunkt von 78 °C mit einem Dampfdruck von 59 hPa bei 20 °C (Sigma-Aldrich, 2013). Wasser hat im Vergleich einen Siedepunkt von 100 °C mit einem Dampfdruck von 23 hPa bei 20 °C (Nist Chemistry Webbook, 2013) und Dieselkraftstoff einen Siedebereich von 170-380 °C mit einem Dampfdruck von unter 1 hPa bei 20 °C (Mollenhauer et al., 2007; Total, 2011). Der Dampfdruck ist stoff- und temperaturabhängig und ist die Bezeichnung für den Druck, den Dampf in einem abgeschlossenen System im thermodynamischen Gleichgewicht mit der kondensierten Phase auf die umschließenden Wände ausübt. Liegt der Druck über einer Flüssigkeit unterhalb ihres Dampfdrucks, geht diese in den gasförmigen Zustand über. Erreicht der Dampfdruck beispielsweise durch Temperaturerhöhung den Atmosphärendruck, beginnt eine Flüssigkeit zu sieden.

Durch den relativ hohen Dampfdruck von Ethanol besteht die Gefahr, dass große Teile dieser Komponente vorzeitig verdampfen und somit nicht mehr zur Verfügung stehen. Generell gilt dies für alle Alkohole mit hohem Dampfdruck.

2.1.4.3 Kavitationseffekte im motorischen Einsatz

Der hohe Dampfdruck von Ethanol kann im motorischen Einsatz für eine verstärkte Dampfbildung im Kraftstoffsystem sorgen. Größere Dampfblasen und schwankender Druck in den Leitungen können zu Kavitationen und deren negativen Effekten auf den motorischen Betrieb führen. Steigt der Druck innerhalb des Systems, so reduziert sich der Verdampfungsvorgang. Das in einer Dampfblase entstandene Gas kondensiert und sie fällt in sich zusammen. Der vorher benötigte Raum wird schlagartig kleiner, die Flüssigkeit muss diesen Raum wieder ausfüllen und strömt implosionsartig zurück. Dadurch entstehen stärkste,

kurzzeitige Druckstöße, die Größenordnungen von mehreren 100 MPa annehmen können (Brennen, 2005). Bei diesem Vorgang entstehen Druckwellen mit hohen Druckspitzen, die die Materialien im Kraftstoffsystem hoch beanspruchen können und den Betrieb stören können. Kavitationen mit anschließenden Leistungsproblemen im Betrieb mit Ethanol-Dieselmischungen wurden von Suppes (2000) und Tschöke et al. (2006) beschrieben. Kavitationseffekte können bei allen Alkoholen mit hohem Dampfdruck auftreten.

2.1.4.4 Sicherheitstechnische Auswirkungen

Ethanol besitzt, wie einige andere Alkohole auch, einen Flammpunkt, der deutlich unterhalb des unteren Grenzwerts von 55 °C der Dieselmischnorm (DIN EN 590) liegt. Der Flammpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der sich über einem Stoff ein zündfähiges Dampf-Luftgemisch bilden kann. In Gemischen wird der Flammpunkt von dem Dampfdruck der am niedrigsten siedenden Substanz des Gemischs bestimmt (Nürnberg und Surmann, 1991). Der Flammpunkt ist unter anderem ausschlaggebend bei der Einstufung und Klassifizierung als Gefahrstoff in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV). Beispielsweise würde ein Alkohol-Dieselmischblend mit einem Flammpunkt von unter 21 °C die zusätzliche Gefahrenstoffkennzeichnung „leichtentzündlich“ bekommen. Dieser Kraftstoff müsste damit, wie etwa Benzin, mit erhöhten Sicherheitsauflagen zu behandeln sein, woraus höhere Kosten resultieren würden (Tschöke et al., 2006). Ethanolanteile von 10-20 % (V/V) in Dieselmischungen zeigen nach Suppes (2000) und Hansen et al. (2005) mit 12-20 °C einen Flammpunkt der nahe an dem des reinen Ethanols (13-16 °C) liegt.

Der geringe Flammpunkt von Ethanol ist somit ein Ausschlusskriterium für dessen kommerziellen Einsatz als Dieselmischstoff. Dies gilt ebenso für andere Alkohole mit geringem Flammpunkt.

Grundsätzlich eignen sich aber auch länger-kettige Alkohole als Kraftstoffkomponente und werden immer wieder diskutiert und untersucht (Nylund et al., 2005; Weiskirch et al., 2008; Rakopoulos et al., 2010a und 2010b; Altun et al., 2011). Teilweise konnten dabei Emissionsverbesserungen gegenüber reinem Dieselmischstoff erreicht werden.

2.2 Emissionen

2.2.1 Emissionsmessungen

Durch stetig steigendes Verkehrsaufkommen und den damit verbundenen erhöhten Umweltbelastungen sind gesetzlich festgelegte Grenzwerte für Kraftfahrzeugemissionen

nötig. In vom Gesetzgeber vorgegebenen Prüfverfahren werden Kraftfahrzeuge und Motoren nach deren Schadstoffausstoß an Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO), Stickoxiden (NO_x) und Partikelmasse (PM) zertifiziert. Typ- und länderspezifisch werden dabei Testzyklen unter definierten Randbedingungen gefahren, bei denen bestimmte Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen. Die Testzyklen lassen sich in stationär und dynamisch betriebene Typen einteilen, bei denen jeweils konstante Beschleunigungen und Geschwindigkeiten eingestellt werden oder tatsächliche Straßenfahrten simuliert werden.

In dieser Arbeit werden ein Nutzfahrzeugmotor und ein Einzylindermotor betrieben. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Methoden und Vorgehensweisen am Beispiel dieser Motortypen aufgezeigt.

In Europa werden Nutzkraftfahrzeugmotoren ab der Emissionsklasse EURO III auf dem Motorprüfstand im stationären ESC-Test (European Stationary Cycle), dem 13-Stufen-Test und im dynamischen ETC-Test (European Transient Cycle) sowie ab EURO VI im WHSC (World Harmonized Stationary Cycle) und WHTC (World Harmonized Transient Cycle) gefahren (Bauer et al., 2002; Umweltbundesamt, 2013). Die dabei einzuhaltenden Abgasgrenzwerte für LKW und Busse nach der Richtlinie 91/542/EWG (EURO I bis EURO V) sowie EG 582/2011 (EURO VI) zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Auszug aus den Abgasgrenzwerten EURO I bis EURO VI für LKW und Busse in Europa (Umweltbundesamt, 2013)

	EURO I	EURO II	EURO III	EURO IV	EURO V	EURO VI
	Grenzwerte 13-Stufen-Test in g/kWh		Grenzwerte ESC-Test in g/kWh			Grenzwerte WHSC in g/kWh
CO	4,9	4	2,1	1,5	1,5	1,5
HC	1,23	1,1	0,66	0,46	0,46	0,13 (THC)
NO _x	9	7	5	3,5	2	0,4
PM	0,4	0,15	0,1	0,02	0,02	0,01
Partikelanzahl	-	-	-	-	-	8,0 x 10 ¹¹
NH ₃	-	-	-	-	-	10 (in ppm)

Bei Einschränkungen und Abweichungen in den Richtlinien sind die Werte und Angaben gezeigt, die für die in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen und Motoren gelten würden.

Die Emissionen während eines Testzyklusses werden mit geeigneten Abgasmessgeräten und -messmethoden ermittelt (vgl. 3.2.1 Abgasanalyse).

Der in dieser Arbeit verwendete Einzylindermotor mit einer Leistung von unter 8 kW gehört zu den sogenannten Off-Highway- oder Nonroad-Motoren. Für diesen gelten in Europa keine

Abgasnormen, weshalb auch keine vorgegebenen Testzyklen existieren (Umweltbundesamt, 2013). In den USA legt die Umweltbehörde EPA für sogenannte Nonroad Diesel Engines mit einer Leistung von unter 8 kW Abgasgrenzwerte fest (Tabelle 4).

Nonroad Diesel Engine-Emissionen werden bei einem stationären 8-mode Steady-State Test Cycle nach ISO 8178 gemessen und werden wie die Nutzkraftfahrzeugmotoren auf einem Motorprüfstand zertifiziert.

Tabelle 4: US Abgasgrenzwerte für Nonroad Diesel Engines mit einer Leistung von unter 8 kW (Dieselnet, 2013)

	Tier 1	Tier 2	Tier 3	Tier 4
CO	8	8	n.f.	8
HC+NO _x	10,5	7,5	n.f.	7,5
PM	1	0,8	n.f.	0,4
n.f. = nicht festgelegt alle Angaben in g/kWh				

Der Schadstoffausstoß von Motoren beschränkt sich nicht nur auf die gesetzlich limitierten Emissionen von HC, CO, NO_x und PM. In geringeren Mengen wird eine Vielzahl weiterer Schadstoffe emittiert. Zu ihnen gehören unter anderem Carbonyle, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und die nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (N-PAK). Aber auch die Partikelgrößenverteilung (gesetzlich limitiert ab EURO IV) und die Mutagenität der Emissionen gehören zu den Messgrößen, die außerhalb der gesetzlich limitierten Emissionen gemessen werden können. Im Folgenden werden diese genannten Emissionen den sogenannten nichtlimitierten Emissionen zugeordnet.

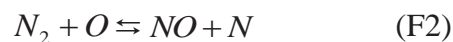
2.2.2 Kraftstoffeinfluss

Eine vollständige chemische Umsetzung eines Dieselmotorkraftstoffes bestehend aus Kohlenwasserstoffen bei optimalen Bedingungen würde theoretisch ausschließlich zu CO₂- und H₂O-Emissionen führen. Die realistischen Bedingungen im Motorbrennraum sind jedoch weder optimal, noch zeigt sich eine vollständige Verbrennung. Zudem besteht Dieselmotorkraftstoff nicht ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen. Die Abgasemissionen eines Dieselmotors setzen sich daher aus den Produkten einer unvollständigen Verbrennung und diverser Nebenreaktionen zusammen. Als wichtigste Abgaskomponenten werden dabei Kohlenwasserstoffe (HC), Kohlenmonoxid (CO), Partikelmasse (PM) und Stickoxide (NO_x) angesehen. Die Entstehung der erstgenannten (HC, CO, PM) ist auf eine unvollständige Verbrennung des Kraftstoffes zurückzuführen. Aufgrund der dynamischen Änderungen von Temperatur und Druck im Brennraum des Motors wird die Oxidation des Kraftstoffes zu CO₂

vorzeitig gestoppt oder läuft auf einem anderen Reaktionspfad ab. Auf diese Weise entstehen Produkte einer unvollständigen Verbrennung. Allerdings hat auch der Kraftstoff einen Einfluss auf diese Vorgänge. Optimalerweise soll der Kraftstoff im Brennraum vollständig verdampfen und sich homogen mit Luft vermischen. Es liegt daher nahe, dass ein hoher Siedebeginn oder eine hohe Viskosität des Kraftstoffs diesem Optimum entgegenwirken. Es kommt im Motorbrennraum zu einer schlechteren Zerstäubung des Kraftstoffs, einer inhomogeneren Verteilung und damit zumindest zonenweise zu einem fetteren Gemisch mit Luft- bzw. Sauerstoffmangel. Gerade bei den hochpräzisen Einspritzsystemen in modernen Dieselmotoren nimmt eine Viskositätsänderung großen Einfluss auf das Einspritzverhalten in den Brennraum. Eine erhöhte Viskosität verhindert die Zerstäubung des Kraftstoffs und führt zu einem größeren Sauterdurchmesser. Damit verschlechtert sich die Kraftstoffverdampfung, welche eine unvollständige Verbrennung mit erhöhten HC-, CO- und PM-Emissionen zur Folge hat. Die gleiche Auswirkung ist von der Dichte eines Kraftstoffes bekannt.

Eine höhere Cetanzahl des Kraftstoffs verringert die Verbrennungsverzögerung und den Zündverzug. Dem Kraftstoff wird dadurch weniger Zeit gegeben, ein homogenes Kraftstoff-Luftgemisch zu bilden, wodurch eine unvollständige Verbrennung unterstützt wird. Damit einhergehend sind steigende Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Partikelemissionen zu erwarten. Ein steigender Sauerstoffanteil im Kraftstoff führt hingegen zu einer Verringerung der genannten Abgaskomponenten. Weiter ist bekannt, dass ein erhöhter Aromatengehalt im Kraftstoff zu erhöhter Partikelemission führt, da Aromaten als Vorläufersubstanzen für die Rußbildung gelten.

Die Bildung von sogenannten NO_x Stickstoffoxiden unterscheidet sich von den zuvor genannten Abgaskomponenten. NO_x sind die zusammengefassten Abgaskomponenten NO und NO_2 . Der Bildungsweg von NO in Dieselabgasen wird dabei über den Zeldovich-Mechanismus beschrieben.



Diese Reaktion ist erst bei hohen Temperaturen ab ca. 1000 °C, wie sie im Brennraum eines Dieselmotors vorkommen, relevant (vgl. Abbildung 7). Mit Sauerstoff kann das gebildete NO dann reversibel abhängig von der Temperatur zu NO_2 weiterreagieren.

Insgesamt ist die Bildung von NO_x teilweise gegenläufig zu den weiteren gesetzlich limitierten Abgaskomponenten HC, CO und PM. Besonders markant ist dabei der Zusammenhang zu PM im sogenannten NO_x -Partikel-Trade off. Als NO_x -Partikel-Trade off wird der feste Zusammenhang zwischen Partikel und NO_x bei Dieselmotoremissionen



bezeichnet. Eine Verringerung der einen Abgaskomponente durch veränderte Brennbedingungen geht unmittelbar mit der Erhöhung der anderen Komponente einher. Physikalisch ist dieser Zusammenhang durch die gegenläufige Temperatúrauswirkung auf die Bildung von Emissionen zu erklären. Beispielsweise kann die Emission von Partikeln durch hohe Temperaturen im Brennraum gesenkt werden. Hohe Temperaturen bewirken jedoch die Bildung von NO und NO₂. So gilt für die oben genannten Eigenschaften eines Kraftstoffs wie Viskosität, Dichte, Siedebeginn und Cetanzahl ein umgekehrter Zusammenhang im Hinblick auf die NO_x-Bildung. Eine hohe Viskosität und Dichte sowie ein hoher Siedebeginn führen zu geringeren NO_x-Emissionen, da eine inhomogenere Gemischbildung mit geringeren Temperaturen entsteht. Eine hohe Cetanzahl verkürzt den Zündverzug wodurch weniger Zeit für eine homogene Gemischbildung vorhanden ist, welche geringere Temperaturen und geringere NO_x-Emissionen bedingt (Pischinger, 1995; Garbe, 2001; Cardone et al. 2002; Seang-wock et al., 2002; Bannikov et al., 2003; Morita und Sugiyama, 2003; Merker et al., 2004; van Basshuysen und Schäfer, 2004; Geringer, 2008; Lapuerta et al., 2008; Peng et al. 2008; Eilts, 2009).

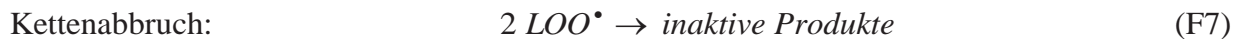
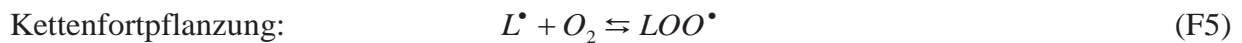
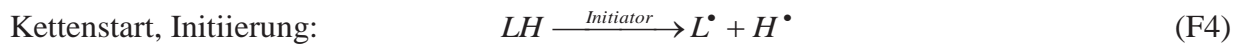
2.3 Autoxidation von Lipiden

Lipid ist eine Sammelbezeichnung für ganz oder zumindest größtenteils wasserunlösliche (hydrophobe) Naturstoffe. Eine genaue allgemein anerkannte Definition ist selbst in der Fachliteratur nicht zu finden. Aufgrund der geringen Polarität der meisten Lipide lösen sie sich sehr gut in hydrophoben (oder lipophilen) Lösungsmitteln wie beispielsweise Hexan. Ihre Wasserunlöslichkeit rührt vor allem von den langen Kohlenwasserstoffresten her, welche die allermeisten Lipide besitzen. Zu den Lipiden werden hauptsächlich Fettsäuren, Triacylglyceride (Fette und fette Öle), Wachse, Phospholipide, Sphingolipide, Lipopolysaccharide und Isoprenoide (Steroide, Carotinoide etc.) gezählt (Vollhardt und Schore, 2000; Christie, 2011).

Lipide unterliegen im Kontakt mit Sauerstoff oxidativen Abbaureaktionen, der sogenannten Autoxidation. Die Anfälligkeit für solche Reaktionen liegt in deren molekularem Aufbau begründet. Den Lipiden ist gemein, dass sie aus relativ langen, teilweise mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffketten bestehen. Die meisten Lipide besitzen zusätzlich noch eine polare sauerstoffhaltige Kopfgruppe, die für eine Amphiphilie (sowohl lipophil als auch hydrophil) sorgt. Bei der Autoxidation spielt die polare Kopfgruppe jedoch eine untergeordnete Rolle.



Autoxidationsreaktionen mit Lipiden finden als Radikalkettenreaktion mit den typischen drei Phasen Kettenstart, Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch statt (Frankel, 1980; Kamal-Eldin und Pokorný, 2005).



(nach Frankel, 1980 und Kamal-Eldin et al., 2003)

Der Kettenstart beginnt mechanistisch mit der homolytischen Abspaltung eines Wasserstoffatoms von der Kohlenwasserstoffkette (F4). Es entstehen die initiierenden Radikale des Lipids und des Wasserstoffs.

Mit Sauerstoff kann das Lipidradikal dann in der Kettenfortpflanzungsphase (F5 und F6) in einer reversiblen Reaktion zu einem Peroxiradikal (primäres Oxidationsprodukt) reagieren (Frankel, 1980; Kamal-Eldin und Pokorný, 2005; Jain und Sharma, 2010). Die Peroxiradikale können dann mit einem Lipid zu Lipidhydroperoxid und einem Lipidradikal reagieren (Kamal-Eldin et al., 2003; Waynick, 2005; Pajunen und Kamal-Eldin, 2008). Der Kettenfortpflanzungskreis ist somit geschlossen und kann nur durch Kettenabbruchreaktionen durchbrochen werden. Zu einem Kettenabbruch (F7 bis F9) kann es kommen, wenn zwei Radikale miteinander zu inaktiven Produkten reagieren.

Die Initiierung der Radikalkettenreaktion durch eine Wasserstoffabspaltung eines Lipids kann durch verschiedene Einflüsse hervorgerufen werden. Initiatoren wie Sauerstoff, Wärme, UV-Strahlung oder Radioaktivität können durch Abspaltung von leicht abstrahierbaren Atomen in den Lipidmolekülen für die Bildung von freien Radikalen sorgen (Kamal-Eldin und Pokorný, 2005). Es wird angenommen, dass Spuren von Metallionen, Übergangsmetalle oder auch Glas diesen Vorgang auslösen (Kamal-Eldin et al., 2003).

Kettenfortpflanzungsreaktionen entstehen, wenn sowohl vor wie auch nach der Reaktion ein Radikal vorhanden ist. Bei der Autoxidation geschieht dies durch die Bildung von Peroxiradikalen aus Lipidradikalen mit Sauerstoff (F5). Diese Radikale können ein H-Atom aus einem Lipidmolekül abstrahieren und erzeugen so Hydroperoxide und wieder

Lipidradikale (F6). Dieser Schritt ist allerdings der langsamste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der gesamten Reaktion (Kamal-Eldin et al., 2003; Belitz et al., 2004), sodass es auch zu zahlreichen Nebenreaktionen mit Peroxiradikalen kommen kann.

Zu einer Kettenabbruchreaktion kommt es, wenn aus einer Reaktion keine Radikale oder reaktive Substanzen mehr hervorgehen (F7 bis F9).

Insgesamt sind in der Autoxidation eine Vielzahl von Reaktionen möglich, die zu den unterschiedlichsten Produkten führen (van den Berg et al., 2002). Chang und Kummerow (1953), Schieberle et al. (1979) und Waynick (2005) berichten auch von Oligomer- und Polymerreaktionen.

Die oben genannten Mechanismen der Autoxidation von Lipiden können mit einigen Einschränkungen und Anpassungen auch für die Oxidation von anderen langkettigen Kohlenwasserstoffen wie den Fettsäuremethylestern gelten (Mayo, 1968; Labuza, 1971; Mayo und Lan, 1987; Denisov und Khudyakov, 1987; Waynick, 2005; Venkataraman und Eser, 2008; Hakka et al., 2009). Die Einschränkungen beziehen sich dann nur auf die Reaktionen, die aufgrund der Methylestergruppe anders ablaufen oder nicht möglich sind.

2.4 Natürliche Antioxidantien

Pflanzenöle können viele verschiedene natürliche Antioxidantien wie beispielsweise Vitamin E und Carotinoide enthalten. Vitamin E ist dabei der Oberbegriff für eine bestimmte Gruppe von in Pflanzen gebildeter fettlöslicher Substanzen. Als Tocopherole werden vier bestimmte Formen des Vitamin E bezeichnet, die wie die Carotinoide eine antioxidative Wirkung haben. Kaltgepresstes unraffiniertes Rapsöl enthält als Antioxidantien hauptsächlich die Tocopherole α - und γ -Tocopherol und die Carotinoide Zeaxanthin und Lutein (Gordon, 1990; Kaltschmitt und Hartmann, 2001; Kerschbaum und Schweiger, 2001; Franke et al., 2011). In Biodieselqualitäten wie beispielsweise Rapsölmethylester sind diese antioxidativen Stoffgruppen ebenfalls enthalten. Allerdings hängen die Konzentrationen dieser natürlichen Antioxidantien stark von der Herstellungsmethode und dem Ursprung des jeweiligen Biodiesels ab (Fröhlich, 1999; Schober, 2002; Fröhlich, 2005; Tang et al., 2008).

Typisch für Carotinoide sind UV-Vis-Spektren mit einem Hauptmaximum bei 430 bis 480 nm, flankiert von einem kleineren Maximum bei höherer Wellenlänge und einer Schulter bei tieferer Wellenlänge (Belitz et al., 2004) (vgl. Abbildung 9).

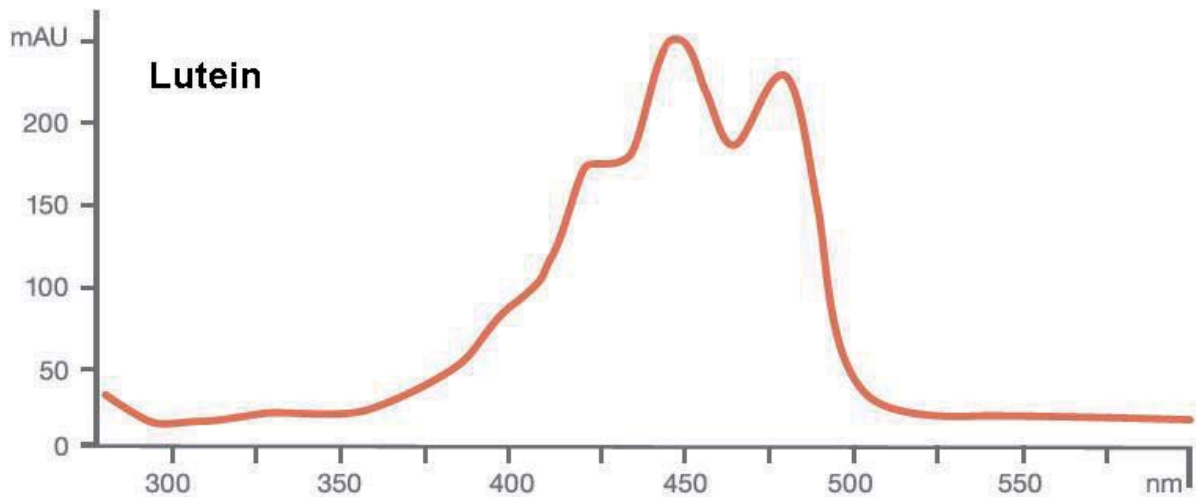


Abbildung 9: UV-Vis-Spektrum eines Carotinoids (Lutein) (aus Belitz et al., 2004)

Fröhlich (1999 und 2005) untersuchte die Auswirkungen der Zugabe der natürlichen Antioxidanten α - , γ - und δ -Tocopherole und der Carotinoide β -Carotin und Astaxantin auf die oxidative Stabilität von Methylestern in Biodieselqualität. Als Kriterium der Alterung wurde die Erhöhung der Viskosität bei Lagerung der Probe an Luft bei 65 °C herangezogen. Alle drei Tocopherole stabilisieren den Biodiesel in der Reihenfolge $\gamma \gg \delta > \alpha$. Die Zugabe von β -Carotin und Astaxantin hatte keinen Effekt auf die Stabilität. Ein ähnliches Ergebnis erzielten auch Henry et al. (1998) bei der Untersuchung von Pflanzenölen.

Fröhlich (2005) fand in seinen Untersuchungen eine gute Übereinstimmung der Deaktivierungszeit der Carotinoide mit der Deaktivierungszeit von γ -Tocopherol, dem stärksten antioxidativ wirkenden Tocopherol im RME. Dies bedeutet, dass die über UV-Vis-Spektroskopie leicht messbare Deaktivierung der Carotinoide für die Deaktivierung der gesamten natürlichen Antioxidantien herangezogen werden kann. Auf diese Weise ist es einfach möglich, den Alterungszustand einer carotinoidhaltigen Biodieselprobe zu verfolgen. Insgesamt ist das Zusammenspiel der natürlichen Antioxidantien sehr komplex. So wurde von Fröhlich (1999) berichtet, dass bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen von Carotinoiden und Tocopherolen Oxidationen gehemmt werden. Bei anderen Verhältnissen wurden jedoch eine Verringerung der antioxidativen Wirkung bzw. kein Effekt beobachtet (Stöckmann und Holthausen, 2005; Tang et al., 2008). Die verschiedenen natürlichen Antioxidantien sind auf bestimmte Abfangreaktionen spezialisiert, sodass sie zusammen auch synergistische Effekte zeigen können (Kamal-Eldin, 2008).

Einige Untersuchungen fanden eine erhöhte Stabilitätswirkung beim Einsatz künstlicher Antioxidationsmittel in Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern (FAME). Beispielsweise



konnten Sarin et al. (2010) durch die Verwendung von Butylhydroxytoluol (BHT) oder tertiär-Butylhydrochinon (TBHQ) die Oxidationsstabilität von FAME deutlich verbessern.

Allen Antioxidantien ist gemein, dass sie durch Oxidation abgebaut werden und ihre Wirkung verlieren. Da Oxidationen praktisch nicht vollständig vermieden werden können, bedeutet das, dass die Wirkung der Antioxidantien zeitlich begrenzt ist (Baltes, 2007). Sind diese verbraucht, beginnt der oxidative Abbau des zu schützenden Produkts. Beim Einsatz von künstlichen Antioxidantien muss also die Lebensdauer des Produkts abgeschätzt werden, um ein Minimum an kostenintensiven Antioxidantien einsetzen zu können.

Die meisten künstlichen Antioxidantien (Butylhydroxyanisol (BHA), BHT, TBHQ, Propylgallat) sowie auch die natürlichen Antioxidantien verlieren bei erhöhten Temperaturen ihre Wirkungseffizienz (Frankel, 1980). Beispielsweise wird α -Tocopherol mit steigenden Temperaturen instabil und ist deshalb als Antioxidans für hohe Temperaturen nicht geeignet (Verleyen et al., 2003). Gerade bei technischen Einsätzen wie in Kraftstoffen ist jedoch immer auch mit Temperaturen von bis zu 130 °C beispielsweise durch Kraftstoffrücklauf vom Einspritzsystem zu rechnen (Koch und Zahariev, 2007).



3 Material und Methoden

3.1 Methoden

Die hier aufgezeigten Methoden wurden abgeleitet aus Literaturangaben. In Anlehnung an bestehende Methoden wurden diese für die jeweilige Anwendung selbst entwickelt und angepasst.

3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen

Für die vorliegende Arbeit wurden Kraftstoffe künstlich gealtert, indem 20 L für 40 Stunden auf 110 °C erhitzt und dabei 200 mL/min Raumluft eingeleitet wurden (wenn nicht anders angegeben). Diese Methode ist an die Rancimatmethode angelehnt, die nach DIN EN 15751 zur Ermittlung der Oxidationsstabilität von Fetten, Ölen und Biodiesel herangezogen wird. Bei der Rancimatmethode wird eine Probe bei Temperaturen zwischen 50 und 220 °C mit Luft oxidiert. Dabei wird ein Luftstrom von 20 L/h in 3 g Probe geleitet. Flüchtige Oxidationsprodukte der Probe werden über einen Schlauch in eine Messzelle mit entionisiertem Wasser geleitet und dort absorbiert. Die Leitfähigkeit des Wassers wird über die Dauer der Oxidation konduktometrisch verfolgt. Eine stark zunehmende Leitfähigkeit signalisiert das Ende der Induktionszeit und wird als Maß für die Oxidationsstabilität der Probe herangezogen (Läubli et al., 1988).

Mit der eingangs genannten Methode wurde ähnlich wie in der Rancimatmethode durch temperaturbedingt beschleunigte Oxidation eine beschleunigte Alterung erreicht. Eine Alterung, wie sie beispielsweise bei der Lagerung von RME unter hoher Temperatur, UV-Einstrahlung oder Metalleinfluss auftreten kann, ist im Wesentlichen eine Oxidation mit Luftsauerstoff (Kamal-Eldin und Pokorný, 2005). Durch Temperaturerhöhung wird diese Reaktion beschleunigt (Farhoosh et al., 2008). Auf diese Weise ist es möglich, eine natürliche Alterung in kurzer Zeit künstlich zu erreichen.

In dieser Arbeit wurden teilweise Temperaturen von 140 °C zur Alterung eingestellt. Zur phänomenologischen Untersuchung ist auch diese Alterungstemperatur legitim. Bei vergleichenden Untersuchungen wurde jedoch stets auf eine gleiche Alterungstemperatur geachtet.

3.1.2 Methode zur Destillation und Temperierung von Proben

Destillationen und Temperierungen von Proben wurden in dieser Arbeit mit einem Aufbau durchgeführt wie er in Abbildung 12 zu sehen ist. Es wurden ein Magnetrührer und ein

elektrischer Heizmantel verwendet, um die Probe in dem Rundkolben unter Rühren zu erhitzen. Über eine wassergekühlte Destillationsstrecke wurde das Kondensat aufgefangen. Es wurden sowohl die Sumpftemperatur (T1) und die Gastemperatur (T2) mit einem Thermometer gemessen.

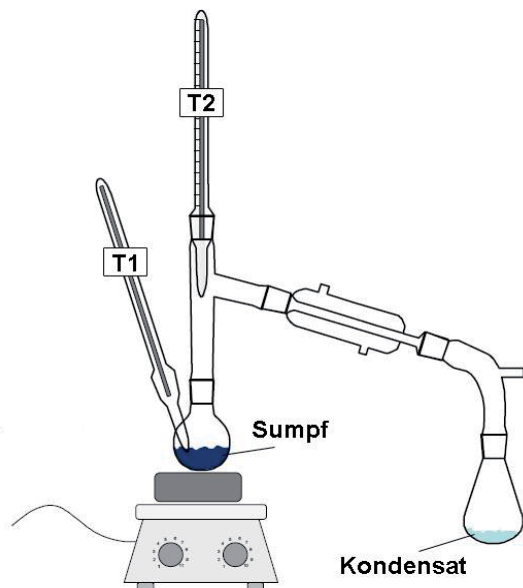


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Destillation und zur Temperierung von Proben

3.1.3 Methode zur gravimetrischen Ermittlung von Rückständen

Es wurden gravimetrische Analysen von Rückständen in Kraftstoffen in Anlehnung an die Norm EN 12662 zur Bestimmung der Gesamtverschmutzung in Mitteldestillaten gemacht. Diese Methode wurde zur Filtration von Trübungen und ausfallenden Alterungsprodukten aus Blends angewendet. Die Filtration wurde bei 20 °C per Vakuum-Filtration durchgeführt. Die Filter bestanden aus regenerierter Cellulose (RC) und hatten Porengrößen von 0,45 µm. Nach der Filtration wurde der Filter kurz und vorsichtig mit 2 bis 3 mL n-Hexan gespült und 24 Stunden bei 22 ±3 °C und 45 ±8 % Luftfeuchtigkeit konditioniert. Anschließend wurde dieser mit einer Mikrogrammwaage M5P der Firma Sartorius gewogen.

3.1.4 Messmethode zur Trübungslösung

Es wurden Lösungsmittel verschiedener Substanzklassen eingesetzt, um trübende Präzipitate in Blends mit gealtertem RME zu lösen.

Die Präzipitatlösefähigkeit eines Lösungsmittels wurde mit einer speziellen Methode untersucht. Es wurde die Lichtdurchlässigkeit in Form der Extinktion durch eine präzipitatgetrübte Probe mit einem UV-Vis-Spektrometer gemessen (Durchlichtmessung). Nach der schrittweisen Zugabe des Lösungsmittels wurde jeweils die Extinktion bei einer

Wellenlänge von 850 nm (naher Infrarotbereich) gemessen und mit Ergebnissen anderer Lösungsmittel verglichen. Die Wellenlänge von 850 nm wurde ausgewählt, da in diesem Bereich weder RME noch Dieseldieselkraftstoff absorbiert und dortige Extinktionen ausschließlich von einer auftretenden Trübung herrühren.

Es wurden stets B10-Blends aus Dieseldieselkraftstoff und gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) als Grundprobe angesetzt. Direkt nach dem Vermischen der Komponenten wurde die Zeit gestoppt und eine Messung jeweils nach 15 Sekunden vorgenommen. Die Extinktion der Probe bei 0 Sekunden wurde dann aus einer Extrapolation von Messungen zu verschiedenen Zeiten ermittelt. Durch die Extrapolation dieses Verlaufs ist es möglich, ein Absinken und Ausfallen der Präzipitate zu berücksichtigen. Vorversuche zeigten, dass auftretende Präzipitate trotz des Einsatzes eines Magnetrührers im Rundkolben sedimentieren. Ausfallende Produkte sorgen jedoch dafür, dass die Trübungsstärke und die Extinktion zeitabhängig abnehmen. Aus diesem Grund ist es nötig, für die Trübungsmessung eine Messmethode anzuwenden, bei der die Zeit berücksichtigt wird.

Die Trübung ist zusätzlich stark von der Vermischung der Komponenten der Grundprobe abhängig. Es ist erforderlich, stets die gleiche Technik zum Vermischen anzuwenden, um eine vergleichbare Trübung der Grundprobe herzustellen. 2700 μL Dieseldieselkraftstoff wurde in der Küvette für die Extinktionsmessung mittels einer Eppendorf-Pipette mit 300 μL gealtertem RME vermischt. Die Durchmischung mit dem Ziel der Homogenisierung erfolgte durch viermaliges Aufnehmen und Ablassen der Mischung mit der Eppendorf-Pipette.

Für jedes zu untersuchende Lösungsmittel wurde die oben genannte Prozedur für die Grundprobe vorgenommen. Anschließend wurde das Lösungsmittel in dem gewünschten Anteil zugesetzt und ebenso vermischt. Eine Aussage über die Lösekraft wurde über die lineare Extrapolation der Trübungsaufklärung mit der Zeit gewonnen. Eine Trübungsaufklärung drückt sich in einem Absinken der Extinktion bei 850 nm aus. Dabei müssen zwei Eigenschaften einer trüben Probe berücksichtigt werden. Zum einen sorgen Lösungsmittel für ein Aufklaren der Trübung und damit einem Absinken der Extinktion (Lösen). Zum anderen sinkt die Extinktion auch bei einem Sedimentieren der trübungsverursachenden Substanzen (Sedimentieren). Ein weiterer zu beachtender Punkt ist die nicht vollständige Homogenisierung zu Beginn der Messungen. Sie führt im vorderen, frühen Bereich der Extinktionsmessung zu einer Abweichung des linearen Verlaufs und tritt besonders bei Mischungen mit stärkerer Trübung und höheren Extinktionen auf. Abbildung 11 zeigt beispielhaft die Extinktionsmessungen von B10- und B10-Ethanol-Mischungen mit

dem UV-Vis-Spektrometer bei 850 nm und die zeitlichen Verläufe sowie die dazugehörigen Geradengleichungen der Fittings.

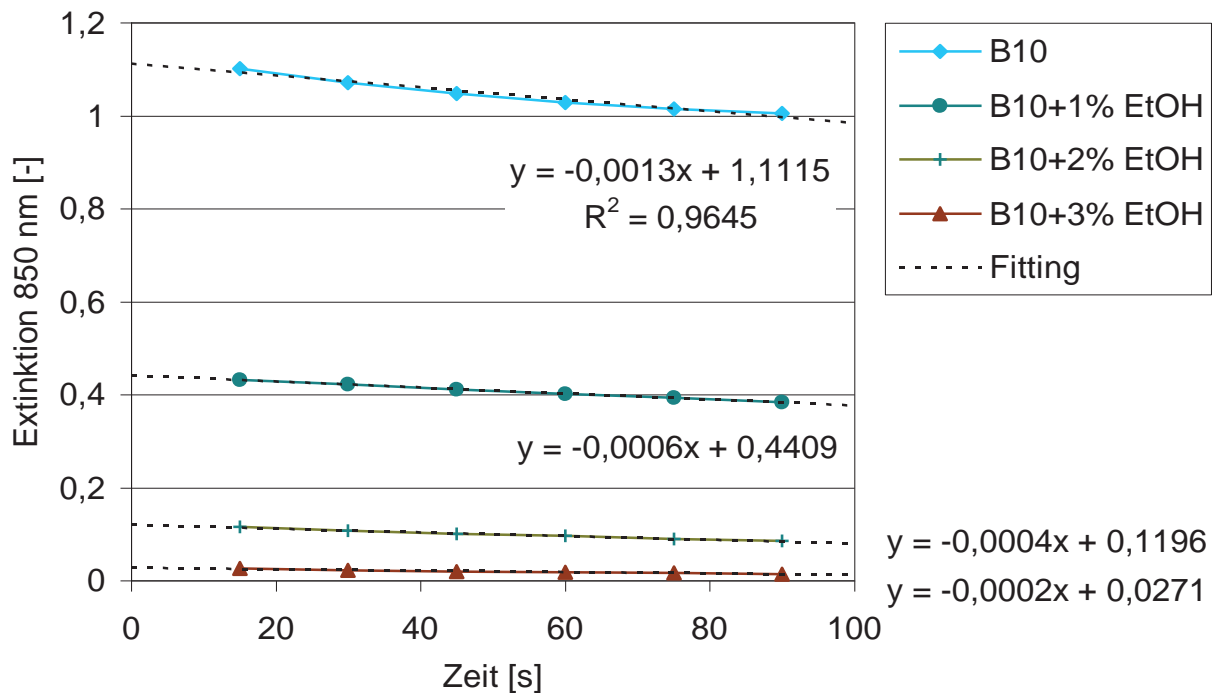


Abbildung 11: Extinktionsmessungen bei 850 nm zur Untersuchung der Aufklärung der Trübung von B10 durch Lösen oder Sedimentation

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Zugabe von Ethanol (EtOH) zu B10 ein Absenken der Extinktion hervorruft (Vergleich der Graphen untereinander). Weiter ist zu erkennen, dass auch eine zeitabhängige Extinktionsverringerung vorliegt, die auf das Sedimentieren der Trübung zurückzuführen ist (Verlauf eines Graphen). Aus den Geradengleichungen der Fittings (Format $y = mx + b$) des gemessenen Verlaufs lassen sich die Extinktionen zum Zeitpunkt des Vermischens ermitteln. Dazu wird der y-Achsenabschnitt (b) bei 0 s aus der Geradengleichung abgelesen.

Diese Methode der Extinktionsermittlung hat mehrere Vorteile gegenüber einer einmaligen Extinktionsmessung zur Trübungsermittlung. Zum einen wird der Probe genug Zeit gegeben, um sich optimal zu vermischen. Dadurch wird eine Verfälschung des Ergebnisses durch zu frühes Messen bei nicht optimaler Durchmischung ausgeschlossen. Zum anderen wird so der Einfluss der Zeit bei der Messung ausgeschlossen, da nicht nur zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessen wird, sondern ein Zeitbereich, der einfacher zu reproduzieren ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich durch den Graphenverlauf Abweichungen und Ausreißer bei den Messungen leicht erkennen lassen.

Bei dieser Methode entstehen jedoch auch Fehler, da der Verlauf der Graphen besonders bei starken Trübungen und hohen Extinktionen keinem linearen Verhalten entspricht (vgl. B10 in

Abbildung 11). Dadurch entstehen Fehler bei den Fittings und der dazugehörigen Geradengleichung durch die Abweichung des Verlaufs von der Geradenform. Diese Abweichung ist der momentanen Inhomogenität der Mischung geschuldet, die im vorderen Bereich bis ca. 20 Sekunden nach Messbeginn durch den Mischvorgang auftritt. Anschließend stellt sich Homogenität ein und es ist ein lineares Verhalten zu beobachten. Zur korrekten Ermittlung der Trübungsstärke soll nur der lineare Bereich berücksichtigt werden, um eine Extrapolation auf den Zeitpunkt des Vermischens vorzunehmen. Dadurch wird im vorderen Bereich bis $t = 0$ s Linearität angenommen. Diese Annahme ist legitim, da die Nichtlinearität ausschließlich durch den Mischvorgang des Messenden verursacht wird und keine Eigenschaft des Systems darstellt. Ein Fehler dieser Messmethode ergibt sich somit aus dem Bestimmtheitsmaß der Geradengleichung und der Messgenauigkeit des Messgerätes. Bei den Messungen in dieser Arbeit lag der maximale beobachtete Fehler bei ca. 6 %. Bei vergleichenden Messungen kommen noch weitere Einflussfaktoren wie Temperaturunterschiede, Druckunterschiede, Unterschiede in der Behandlung der Proben sowie unbekannte Einflüsse als Fehlerquellen hinzu. Aus diesem Grund wurde darauf geachtet, dass eine Messreihe stets an einem Tag durchgemessen wurde, da Abweichungen der Messergebnisse von bis zu 15 % durch veränderte Bedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittelcharge etc.) beobachtet werden konnten.

Die Untersuchung des Einflusses der unpolaren Komponente auf die Präzipitat- bzw. Trübungsbildung wurde ebenfalls mit der oben genannten Methode untersucht. Da es sich bei dieser Methode um eine Untersuchungsmethode zur Trübungsstärke handelt, lässt diese sich ebenfalls auf die Untersuchung des Einflusses von unpolaren Komponenten auf die Trübungsstärke anwenden. In diesem Fall werden die mit jeweils einer anderen unpolaren Komponente hergestellten Mischungen hinsichtlich ihrer Trübung verglichen.

Kommerzielle Trübungsanalysen werden hauptsächlich mit Infrarot (wie auch in dieser Arbeit) oder polychromatischem Licht vorgenommen. Abhängig von der zu erwartenden Trübungsstärke gibt es dabei verschiedene Vorgehensweisen. Bei geringen Trübungen liefert eine Streulichtmessung genauere Ergebnisse, bei stärkerer Trübung ist die Durchlichtmessung genauer (WTW, 2012). Eine alternative Methode zur Ermittlung der Wirksamkeit eines Lösungsmittels zur Trübungslösung ist die gravimetrische Analyse einer Filtration ähnlich der oben erläuterten Methode zur gravimetrischen Ermittlung von Rückständen. Allerdings ist diese deutlich zeitaufwändiger, da mehrere Arbeitsschritte für die Filtration und die Wägung nötig sind.

3.1.5 Methode zur Isolierung von Alterungsprodukten

Es wurde eine chromatographische Säule aufgebaut, um die polaren Komponenten des gealterten RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) abzutrennen. Dazu wurden zunächst 200 mL (~115 g) getrocknetes Silicagel 60 (24 Stunden bei 120 °C) mit n-Hexan aufgeschwemmt und in eine Glas-Chromatographie-Säule mit Fritte gegeben. Daraufhin wurden 100 g gealterter RME auf die Säule gegeben und in das Kieselgelbett einlaufen lassen. Anschließend wurden insgesamt 200 mL n-Hexan als unpolares Laufmittel aufgegeben und jeweils ca. 50 mL Fraktion aufgefangen. In der Säule war durch eine intensive Gelbfärbung die polare Fraktion deutlich zu erkennen. Nachdem das n-Hexan durchgelaufen war, wurde mit insgesamt 300 mL Ethanol als polares Laufmittel die polare Fraktion von der Säule gespült. Sämtliche aufgefangenen Fraktionen wurden mit einem Vakuum-Rotationsverdampfer bei 60 °C und 150 mbar vom Laufmittel befreit (Abrotieren). In Abbildung 12 ist schematisch der Ablauf der chromatographischen Trennung von gealtertem RME dargestellt.

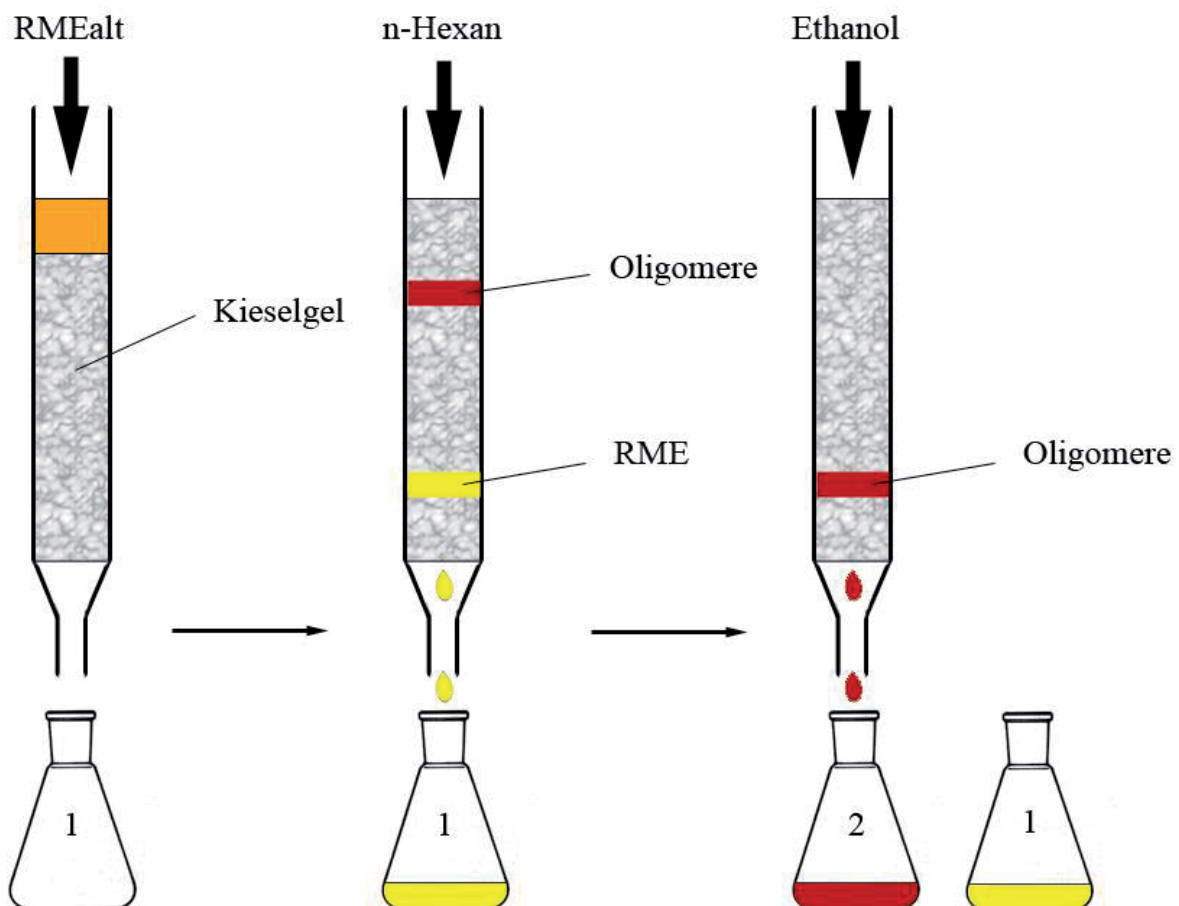


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer chromatographischen Trennung von gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) in unpolare Fraktion (1) und polare Fraktion (2)

Aus der beschriebenen chromatographischen Trennung resultierten insgesamt neun Fraktionen, von denen die Erste aufgrund eines sehr geringen Volumens ($< 1 \mu\text{L}$) nach dem Abrotieren nicht berücksichtigt wurde. Die Fraktionen zwei bis sechs waren farblos und wurden zur unpolaren Fraktion gezählt. Die Fraktionen sieben bis neun zeigten eine gelbe bis bräunliche Farbe und wurden zur polaren Fraktion gezählt.

Alle Fraktionen wurden in einem 1:10 Verhältnis mit n-Hexan vermischt und im Gegenlicht hinsichtlich einer auftretenden Trübung untersucht.

3.2 Analysen

In dieser Arbeit wurden zahlreiche unterschiedliche Analysen durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Analysegeräte und -methoden zur Anwendung. Zur besseren Übersicht sind die Analysen in die Unterkapitel Abgasanalysen und physikalisch-chemische Analysen unterteilt. Zu den Abgasanalysen zählen sämtliche Analysen, die im Zuge von Emissionsuntersuchungen zum Einsatz kommen. Als physikalisch-chemische Analysen wurden Analysen bezeichnet, die der Strukturaufklärung, der qualitativen und quantitativen Untersuchung sowie Analysen außerhalb der Emissionsuntersuchung dienen. Innerhalb der jeweiligen Unterkapitel wurde von einer thematischen Gliederung abgesehen, da aufgrund der Unterschiede der Analysen keine sinnvolle Anordnung gefunden werden konnte. Die Analysen sind stattdessen in alphabetischer Reihenfolge gelistet und beschrieben.

3.2.1 Abgasanalyse

Die Abgasanalysen zur Emissionsuntersuchung wurden bis auf die Mutagenitätsuntersuchungen im Thünen-Institut für Agrartechnologie vorgenommen. Sie gehören damit zum Kenntnisstand des Arbeitskreises. Die Beschreibungen zu den jeweiligen Analysen wurden aus Veröffentlichungen des Arbeitskreises (Krahl, 2002; Krahl et al., 2005; Ruschel et al., 2005; Krahl et al., 2007; Munack et al., 2007; Ruschel, 2010; Krahl, 2011) sowie den Gerätebeschreibungen der jeweiligen Gerätehersteller zusammengetragen und gegebenenfalls dem aktuellen Stand angepasst.

Die gesetzlich limitierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Gesamtkohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO_x) wurden durch herkömmliche Gasanalysatoren bestimmt und ihre Werte mit einer Frequenz von 5 Hz aufgezeichnet. Eine Auswertung erfolgte aus den Mittelwerten der in den einzelnen Betriebspunkten aufgezeichneten Analysedaten. Die Partikelemissionen wurden je nach eingesetztem Motor und Probenahme in Partikelmasse (PM) und Teilchenmasse (TM) eingeteilt. Die Partikelmasse (PM) ist Teil der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten und wurde nach den

dafür vorgesehenen Standards ermittelt (siehe Kapitel 3.2.1.1.4 Partikelmasse (PM)). Die Teilchenmasse (TM) wurde ermittelt durch eine vereinfachte Probenahmemethode, die es ermöglichte, auch an Motoren ohne PM-Probenahme eine Aussage über die Partikelemission zu gewinnen. Eine genaue Beschreibung zur Partikelemissionsmessung ist in den dazugehörigen Unterkapiteln (PM und TM) gegeben.

Als sogenannte nichtlimitierte Emissionen wurden im Folgenden die Emissionen der Carbonyle, der Mutagenität, der N-PAK, der PAK und der TM bezeichnet. Die folgenden Erläuterungen der Abgaskomponenten sind jeweils alphabetisch gelistet.

3.2.1.1 Limitierte Abgaskomponenten

3.2.1.1.1 Kohlenmonoxid (CO)

Bei dem Messgerät für CO handelt es sich um einen Gasanalysator BA-5000 der Firma Bühler-Technologies. Dem Gerät liegt als Messprinzip die Absorption von nicht-disperssem Infrarotlicht zu Grunde (NDIR-Verfahren). Für jedes Gas tritt bei bestimmten Wellenlängenbereichen eine Strahlungsabsorption auf, die ein Maß für die jeweilige Stoffkonzentration ist. In dem Messgerät befinden sich neben der Messküvette und dem Infrarotstrahler mehrere gasgefüllte Detektorschichten, die über einen Verbindungskanal mit Mikroströmungsfühler miteinander verbunden sind. Die Anordnung ist dabei so gewählt, dass die Strahlung vom Strahler zunächst durch die Messküvette und anschließend durch die Detektorschichten geht. Für CO-Messungen wird der gefilterte und unter seine Taupunkttemperatur abgekühlte Probegasstrom durch die Messküvette geleitet. Diese wird mit infrarotem Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge auf charakteristische Absorptionen des Kohlenmonoxids abgestimmt ist. Die Schwächung der Strahlung führt in den nachfolgenden Detektorschichten zu einer definierten Strahlungsabsorption. Dadurch erwärmen sich die Detektorschichten unterschiedlich stark und es kommt in dem Verbindungskanal der Schichten zu einer Ausgleichsströmung. Diese wird durch den Mikroströmungsfühler gemessen und stellt ein kalibrierfähiges Maß für den Gehalt der Messkomponente CO dar. Kalibriert wird der Analysator mittels Prüfgas mit 0,198 % CO in Stickstoff.

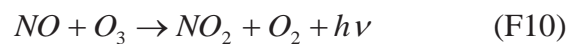
3.2.1.1.2 Kohlenwasserstoffe (HC)

Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wurde als Messgerät der Gasanalysator RS 55-T der Firma Ratfisch eingesetzt. Das Messprinzip basiert auf einem Flammenionisations-Detektor (FID). Das Probegas wird in einer Helium-Wasserstoff-Flamme ionisiert, die in einem elektrischen Feld brennt. Durch Messung der Feldänderung wird der Kohlenwasserstoffgehalt

des Probegases ermittelt. Eine mittels eines Thermostaten konstant auf 190 °C beheizte Leitung führt das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu. Mit der Beheizung des Gasweges soll eine vorzeitige Kondensation höhersiedender Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Die Kalibrierung erfolgte mit Propan (C₃H₈, 91,5 ppm) als Einpunktkalibrierung.

3.2.1.1.3 *Stickoxide (NO_x)*

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



Diese werden bestimmt und sind ein Maß für den NO-Gehalt einer Probe. Der CLD erzeugt mittels eines im Gerät enthaltenen Ozongenerators Ozon (O₃) für die Oxidation von NO zu NO₂.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an NO_x (NO + NO₂ = NO_x) wird das heiße und gefilterte Abgas vorab durch einen Konverter geleitet, in dem NO₂ zu NO reduziert wird. Erst dann wird es mit Ozon oxidiert und ebenfalls der NO-Gehalt nach dem oben genannten Verfahren ermittelt. NO₂ wird daraufhin als Differenz aus der Messung von NO_x und NO errechnet. Die Kalibrierung erfolgt mit Prüfgas von 1070 mg/m³ (858 ppm) NO in Stickstoff.

3.2.1.1.4 *Partikelmasse (PM)*

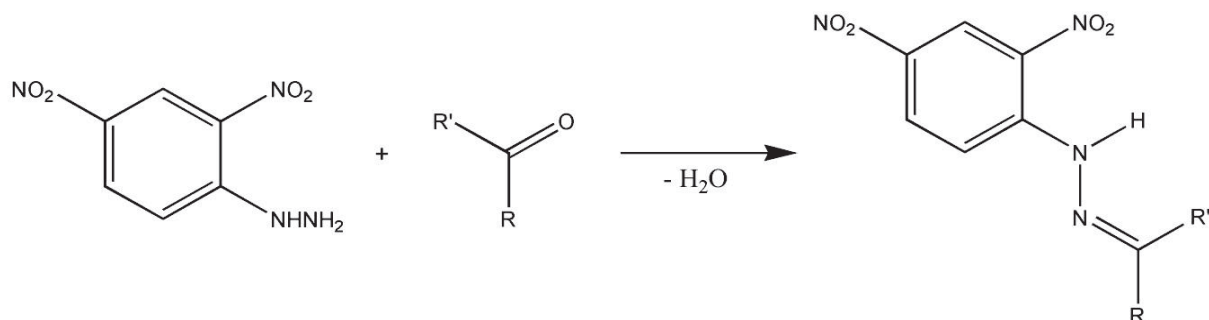
Zur Ermittlung der Partikelmasse (PM) wurden die Partikel aus dem Abgas auf zwei hintereinandergeschalteten PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) gesammelt. Die Probenahme erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der das Abgas verdünnt und auf unter 52 °C abkühlt (nach 88/77 EWG aus dem Jahr 1987).

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

3.2.1.2 Nichtlimitierte Abgaskomponenten

3.2.1.2.1 Carbonyle

Die Emissionen von Aldehyden und Ketonen wurden mit Hilfe von DNPH-Kartuschen der Firma Waters (Sep-Pak DNPH-Silica Plus Short Cartridge, 350 mg Sorptionsmittel pro Kartusche, 55-105 μm Partikelgröße) bestimmt. Sie enthalten Silikagel, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) beschichtet ist. Werden Aldehyde oder Ketone über das DNPH geleitet, entstehen die analogen Hydrazone nach folgender Reaktion:



R, R' = H, C_nH_m

2,4-Dinitrophenylhydrazin

Carbonyl

Carbonyl-2,4-Dinitrophenylhydrazon

Abbildung 13: Beispielhafte Derivatisierung eines Carbonyls zum Hydrazone durch DNPH

Die Probenahme erfolgte aus dem Rohabgas. Das Abgas wurde bis zur Kartusche beheizt, damit keine Kondensation auftrat. Die Flussgeschwindigkeit durch die Kartuschen betrug unabhängig vom Abgasvolumenstrom konstant 0,5 L/min. Da DNPH mit Stickstoffdioxid (NO₂) aus dem Abgas reagiert, wurde vor die DNPH-Kartuschen noch eine Kartusche mit Kaliumiodid (Firma Waters, Sep-Pak Ozone Scrubber Potassium Iodide, Plus Short Cartridge, 1,4 g, 55-105 μm Partikelgröße) geschaltet. In dieser reagiert das NO₂ in einer Redoxreaktion zu Stickstoff und Wasser ab, sodass es nicht mit DNPH reagieren kann. Die Aldehyd- und Ketonprobenahme wird auf diese Weise nicht durch NO₂ verfälscht. Die durch Aldehyde und Ketone in der DNPH-Kartusche gebildeten Hydrazone wurden mit Acetonitril aus den Kartuschen in einen 2 mL-Maßkolben ausgewaschen. Diese Lösung wurde mittels HPLC von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Institut für Agrartechnologie analysiert. Als HPLC-System wurde eine Hitachi Elite LaChrom-Anlage der Firma VWR verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Diodenarraydetektor der Firma VWR. Die Auswertung des Chromatogramms erfolgte bei einer Wellenlänge von 370 nm. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Carbonylstandard mit 13 Einzelsubstanzen der Firma Cerilliant, die in Tabelle 5 angegeben sind. Aceton wurde wegen Störungen durch die

Verwendung als Lösemittel im Labor nicht untersucht. Die technischen Daten für die verwendete Säule sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 5: Einzelsubstanzen des Carbonylstandards für die in dieser Arbeit gemessenen Carbonyle

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 (überlagerte Peaks)	2-Butanon-DNPH und n-Butyraldehyd-DNPH
10	Benzaldehyd-DNPH
11	Valeraldehyd-DNPH
12	m-Tolualdehyd-DNPH
13	Hexaldehyd-DNPH

Tabelle 6: Systemdaten der HPLC-Analytik zur Analyse der Carbonyle in dieser Arbeit

Säulenhersteller	Merck
Säulenbezeichnung	LiChrospher® 100 RP-18
Säulenlänge	250 mm
Säuleninnendurchmesser	4,6 mm
Korngröße	5 µm
Säulentemperatur	36 °C
Injektionsvolumen	10 µL
Mobile Phase	Wasser/Acetonitril
Fluss	0,5 mL/min

3.2.1.2.2 Mutagenität

Die Untersuchungen zur Mutagenität der Emissionen wurden am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger) im sogenannten Ames-Test vorgenommen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Partikulat von Dieselmotoremissionen hinsichtlich dessen

Mutagenität untersucht. Die Mutagenität von Dieselrußpartikeln wird hauptsächlich den auf ihnen angelagerten Substanzen wie beispielsweise den nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (N-PAK) zugeschrieben. Aus diesem Grund wird im Ames-Test der Extrakt dieses Partikulats untersucht.

Die Probennahme erfolgte analog der Probenahme der Teilchenmasse (TM) und der PAK- sowie N-PAK-Probennahme und ist in Kapitel 3.2.1.2.7 Teilchenmasse näher erläutert. Die auf Filtern abgeschiedenen Partikel wurden mit 150 mL Dichlormethan für zwölf Stunden einer Soxhlet-Extraktion unterzogen. Die gewonnenen Extrakte wurden im Rotationsverdampfer reduziert und unter einem Stickstoffstrom weiter eingengt. Für den Ames-Test wurde der so entstandene Extrakt in DMSO gelöst und mit den Teststämmen TA 98 und TA 100 versetzt. Die Tests wurden mit und ohne metabolische Aktivierung durch mikrosomale Monooxygenasen (S9-Fraktion) auf Agarplatten durchgeführt. Nach 48 Stunden Inkubation bei 37 °C wurde die durch Mutationen entstandenen Kolonien gezählt. Das Hintergrundwachstum der Bakterien wurde regelmäßig überprüft, da hohe Konzentrationen der Extrakte toxisch auf die Teststämme wirkten und zu einer Ausdünnung des Hintergrundes sowie zu einem Rückgang der Mutationen führten. Die Auszählung der Platten wurde mit Hilfe eines elektronischen Kolonienzählgerätes (Cardinal, Perceptive Instruments, Haverhill, Großbritannien) durchgeführt. Routinemäßig wurden zur Kontrolle 10 % der Platten manuell gezählt.

3.2.1.2.3 Nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (N-PAK)

Als Nitro-PAK (N-PAK) werden nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die einen oder mehrere Nitro-Substituenten am polyzyklischen aromatischen System tragen. In dieser Arbeit wurden die N-PAK aus Tabelle 7 von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Institut für Agrartechnologie aus dem Abgas bestimmt. Es handelt sich dabei um nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Analyse hinsichtlich Dieselmotoremissionen in Literaturrecherchen und Vorversuchen ausgewählt wurde (Schaak, 2012).



Tabelle 7: Nitrierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die in dieser Arbeit bestimmt wurden

Name	Anzahl der Ringe	Verwendete Abkürzung
1-Nitronaphthalin	2	1-Nnap
2-Nitronaphthalin	2	2-Nnap
9-Nitroanthracen	3	9-Nant
3-Nitrophenanthren	3	3-Nphe
1-Nitropyren	4	1-Npyr
3-Nitrofluoranthren	4	3-Nfla
7-Nitrobenz[a]anthracen	4	7-NbaA
6-Nitrobenzo[a]pyren	5	6-NbaPyr

Einige Untersuchungen fanden einen Zusammenhang zwischen den Emissionen der N-PAK und der Mutagenität der Emissionen (Schaak, 2012; Atkinson und Arey, 1994). Es kann somit anhand der N-PAK eine Abschätzung über die Mutagenität der Partikel gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die N-PAK-Emissionen kostengünstiger und schneller ermittelt werden als die Mutagenität, da diese Untersuchungen hausintern vorgenommen wurden.

Bis auf die Probenahme und die gravimetrische Analyse wurde die Bestimmung der partikelgebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) durch spezialisierte Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe in dem Thünen-Institut für Agrartechnologie vorgenommen. Sie erfolgte zunächst durch eine Extraktion der belegten Glasfaserfilter aus den Probenahmen aus dem Abgas. Die Probenahme wurde wie bei der Mutagenität und der Teilchenmasse (TM) aufgebaut und betrieben und ist in Kapitel 3.2.1.2.7 Teilchenmasse näher erläutert.

Die Bestimmung der partikelgebundenen nitrierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte unter ständigem Lichtausschluss durch eine Extraktion der belegten Glasfaserfilter aus den Probenahmen für die Teilchenmasse. Die Extraktion erfolgte mit einer 1:1:1-Mischung aus Toluol/Dichlormethan/Methanol für 30 Minuten im Ultraschallbad. Anschließend wurde der Extrakt am Rotationsverdampfer bis auf 2 mL eingengt und dann im Stickstoffstrom vollständig vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurden 1 mL n-Pentan zugegeben und die Probe mittels Festphasenextraktion über einer Cyano-Kartusche (CUCNP1M6, 1000 mg/6 mL; Firma UCT) aufgereinigt. Dazu wurde die Probe auf die Kartusche gegeben, mit 16 mL n-Pentan sowie 2 mL n-Pentan/Dichlormethan (Volumenverhältnis 5:1) gewaschen und mit 8 mL n-Pentan/Dichlormethan (Volumenverhältnis 5:1) eluiert. Der so aufgereinigte Extrakt wurde im Stickstoffstrom

abgeblasen und 200 µL Methanol wurden dazugegeben. Nach diesen Extraktions- und Aufarbeitungsstufen wurden die N-PAK mittels eines HPLC-Systems der Firma VWR (Hitachi Elite LaChrom) mit Fluoreszenzdetektor (Hitachi L-2480) bestimmt. Eine genaue Auflistung des Systems ist in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 8: Daten des HPLC-Systems zur Analyse von N-PAK

Vorsäule	LiChroCART 4-4 (Fa. Merck Millipore)
Analytische Säule	YMC-PAH, 150 mm x 4 mm (Fa. YMC)
Reduziersäule	Platinum alumina, 50 mm x 3 mm (Fa. Dr. Maisch)
Säulenofen	Hitachi L-2350, 42 °C Shimadzu CTO-6A, 90 °C
Analytische Pumpe	Hitachi L-2310, Flussrate: 1 mL/min
Eluenten	Methanol (Fa. Carl Roth, HPLC Ultra Gradient Grade) Wasser (Fa. Carl Roth, HPLC Gradient Grade)

Das Verfahren ist detailliert bei Schaak (2012) beschrieben.

3.2.1.2.4 Organisch lösliche Masse der Partikel (SOF)

Die organisch lösliche Masse der Partikel ist die Masse der Fraktion organischer löslicher Substanzen, die sich auf den Partikeln der motorischen Emission anlagert. Partikel aus der dieselmotorischen Verbrennung bestehen zu ca. 92 % aus Ruß (elementarer Kohlenstoff) und organischen Verbindungen. Die restlichen ca. 8 % setzen sich zum Großteil aus Metallverbindungen und Aschen sowie Sulfaten und Nitraten zusammen. Die Zusammensetzung hängt jedoch von dem Motor und den Motorbedingungen ab, sodass hier keine genauen Angaben gemacht werden können. Die auf den Partikeln befindlichen organischen Verbindungen sind auf unverbrannten oder unvollständig verbrannten Kraftstoff sowie auf Motoröl zurückzuführen.

Zur Bestimmung der organisch löslichen Masse der Partikel wurden aus der TM-Probennahme gewonnene Partikelfilter (Kapitel 3.2.1.2.7) herangezogen. Am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger) wurden sie gewogen und anschließend mit Dichlormethan bei 65 °C für zwölf Stunden einer Soxhlet-Extraktion unterzogen. Aus der Differenz der Masse der extrahierten und der anfangs gewogenen Filter wurde die organisch lösliche Masse der Partikel bestimmt. Die Filtermasse nach der Extraktion wurde als unlösliche Partikelmasse (UP) deklariert.



3.2.1.2.5 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Von vielen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen geht ein genotoxisches und karzinogenes Gefahrenpotenzial aus. Eine Emissionsanalyse hinsichtlich dieser Kohlenwasserstoffe ist somit ein wichtiges Instrument zur allgemeinen Abschätzung der gesundheitsschädigenden Wirkung von Dieselmotoremissionen (Munack et al., 2011; Schaak, 2012).

Bis auf die Probenahme und die gravimetrische Analyse wurde die Bestimmung der partikelgebundenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) durch spezialisierte Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe in dem Thünen-Institut für Agrartechnologie vorgenommen. Die Probenahme wurde in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut und betrieben. In dieser Richtlinie wird die Bestimmungsmethode zur Ermittlung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe beschrieben und ist im Kapitel 3.2.1.2.7 Teilchenmasse näher erläutert. Zunächst wurde eine Extraktion der belegten Glasfaserfilter aus insgesamt drei Probenahmen bei drei Motorläufen durchgeführt. Die Extraktion erfolgte vier Stunden mit Toluol in einem Serienextraktor fexIKA 50 (Fa. IKA). Der Empfindlichkeit der PAK gegenüber UV-Licht wurde durch Lagerung der Proben in Aluminiumfolie sowie durch Extraktion und Aufarbeitung in einem abgedunkelten Labor mit fensterseitiger UV-Schutzfolie Rechnung getragen.

Nach Abschluss der Extraktion wurde mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck auf ca. 0,5 mL eingeeengt, in einen 10-mL-Kolben umgefüllt und unter gelindem Stickstoffstrom in Acetonitril umgelöst. Der eingeeengte Extrakt wurde mit einer Spritze aufgenommen, durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser 0,2 µm) in einen 2-mL-Kolben gegeben und mit Acetonitril aufgefüllt. Ein Aliquot dieser Lösung wurde in eine silanisierte Kurzgewindeflasche überführt, mit einem UltraClean®-Septum verschlossen und mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektor untersucht.

Als HPLC-System wurde eine Anlage der Firma VWR/Hitachi verwendet. Die entsprechenden Geräteparameter sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Systemparameter zur Bestimmung der PAK

System	VWR Hitachi Elite LaChrom
Autosampler	Hitachi L-2200, Spritzenvolumen: 0,1 mL
Pumpe	Hitachi L-2130, Fließgeschwindigkeit: 1,5 mL/min
Ofen	Hitachi L-2350, Temperatur: 24 °C
FL-Detektor	Hitachi L-2480, Volumen der Flusszelle: 12 µL
DACC	ChromSpher Pi, 20,0 mm x 3,0 mm, Fa. Varian
Säule	Supelcosil LC-PAH, 250 mm x 4,6 mm, Porendurchmesser 5 µm, Fa. Supelco
Verwendete Lösemittel	Acetonitril und Wasser (jeweils HPLC-Qualität); Mischung aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 1:3 zur Anreicherung der DACC

Nach der Anreicherung der PAK auf einer Vorsäule (ChromSpher Pi, Fa. Varian) durch Donor-Akzeptor-Komplex-Chromatographie (DACC) erfolgte die Ablösung der Substanzen mittels Gradientenelution durch ein Acetonitril/Wasser-Gemisch (Verhältnis 1:3). Zur Auftrennung der Analyten diente eine Chromatographiesäule der Firma Supelco. Der Nachweis erfolgte mit einem Fluoreszenzdetektor. Als Referenz wurde ein EPA-16-PAK-Standard der Firma LGC Promochem verwendet sowie Anthanthren (Institut für PAH-Forschung, Greifenberg) beziehungsweise para-Quaterphenyl (Firma Fluka) jeweils in Toluol angesetzt. Aus der Referenz wurden Kalibrierstandards zur Bestimmung der Probenmassen erstellt.

Die Bestimmung der PAK beschränkte sich in dieser Arbeit auf 14 der insgesamt 16 von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA festgelegten Stoffe. Acenaphtylen wurde wegen fehlender Fluoreszenzfähigkeit von der Analyse ausgeschlossen. Benzo[ghi]perylen zeigte in Vorversuchen eine ungenügende Detektierbarkeit und wurde daraufhin nicht weiter analysiert. Die verbleibenden 14 PAK, die in dieser Arbeit bestimmt wurden, sind in Tabelle 10 aufgeführt (Schaak, 2012; Krahl, 2011).

Alle hier genannten Verfahren sind detailliert bei Schaak (2012) beschrieben.

Tabelle 10: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die in dieser Arbeit bestimmt wurden

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

3.2.1.2.6 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) der Firma TSI ermittelt. Dabei wurde der elektrische Mobilitätsdurchmesser der Partikel von 10-300 nm im Abgas bestimmt. Partikel, die größer als 410 nm sind, werden in einem Vorimpaktor abgeschieden. Das Messprinzip beruht auf einem Klassierer, welcher die Partikel abhängig von deren elektrischer Mobilität aufteilt. Dazu wird der Probenstrom zunächst in einen mit radioaktivem Krypton 85 bestückten Neutralisator geleitet, in dem die Partikel elektrisch aufgeladen werden. In dem sich anschließenden System aus mit Luft umströmten Elektroden werden die geladenen Partikel in einem elektrischen Feld beschleunigt. Abhängig von deren elektrischer Mobilität erreichen die Partikel einen zum Partikelzähler führenden Spalt. Durch automatische Variation des elektrischen Feldes können so verschiedene Größenklassen klassiert werden. Die auf diese Weise klassierten Partikel werden mit Hilfe eines Kondensationspartikelzählers (CPC) gezählt. Dazu wird zunächst in einer Kondensatoreinheit n-Butanol an die Partikel kondensiert, sodass sich optisch detektierbare Tröpfchen bilden. Diese Tröpfchen werden dann mit einer Laserdiode und einem Fotodetektor gezählt.

Die Messungen mit dem SMPS wurden mit einer sogenannten beheizten Verdünnung vorgenommen, um Kondensationen von unverbranntem Kraftstoff zu verhindern. Dazu wurde das Abgas bis zum SMPS mit Druckluft verdünnt und mit einer Heizmanschette auf 200 °C erhitzt.

Die hier dargestellten Verfahren sind detailliert bei Ruschel (2010) beschrieben.

3.2.1.2.7 Teilchenmasse (TM)

Die Teilchenmasse bezeichnet in dieser Arbeit die Masse der Partikel, die über einen speziellen Aufbau zur Probenahme ermittelt werden. Der Aufbau zur Probenahme der Teilchenmasse erfolgte in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1, in der die Bestimmungsmethode zur Ermittlung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe beschrieben wird. Zusätzlich ermöglicht es diese Probenahme, an dem in dieser Arbeit eingesetzten Einzylindermotor die Masse an emittierten Partikeln aus dem Abgas zu quantifizieren. Aufgrund der fehlenden Abgasverdünnung ist die Ermittlung der Partikelmasse (PM) an diesem Motor nicht möglich. Zudem konnte keine spezifische Teilchenmasse ermittelt werden, da die Abgasmenge des Motors nicht gemessen werden konnte. Der Farymann Einzylindermotor erzeugt im Abgasrohr Druckschwingungen, die eine Messung mit einem gängigen Luftmassenmesser vereiteln.

Zur Ermittlung der Teilchenmasse (TM) wurden die Abgaspartikel auf zwei PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (Pallflex Fiberfilm, T60A20, 70 mm, Fa. Pall) abgeschieden. Das Rohabgas wurde dazu über ein zweistufiges System von Dimroth- und Intensivkühlern sowie oben genannten Filtern geleitet. Die Kühler wurden durch Kryostate auf eine Temperatur von -18 °C gebracht. Pro Testlauf wurden zwei Probenahmeaufbauten (Probenahme A und B) eingesetzt. Die gravimetrische Analyse der Filter erfolgte nach 24-stündiger Konditionierung bei 22 ± 3 °C und 45 ± 8 % Luftfeuchtigkeit per Mikrogrammwaage M5P der Firma Sartorius.

3.2.2 Physikalisch-chemische Analysen

3.2.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde von der Firma Intertek Group plc. durchgeführt. Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte erfolgte an einem Thermoflash 2000 Organic Elemental Analyser nach der Standard Methode ASTM D5291 „Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants“. Dabei wurden die Kohlenstoffe, Wasserstoffe und Stickstoffe der

Probe in reinem Sauerstoff bei 900-1000 °C zu oxidierten Gasen verbrannt. Diese Gase wurden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert, woraus auf die Elementarzusammensetzung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der Probe geschlossen werden kann.

Der Sauerstoffgehalt wurde mit einem Thermoflash EA1112 nach der Standard Methode ASTM D5622 „Standard Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis“ bestimmt. Dabei wurde die Probe bei 1800 °C pyrolysiert und entstehender Sauerstoff über Aktivkohle zu CO reduziert. Dieses wurde quantitativ über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt und daraus auf den Sauerstoffanteil der Probe geschlossen.

Aus der Elementaranalyse lässt sich ermitteln, in welchem molekularen Verhältnis die Elemente zu der Basis Kohlenstoff stehen, indem folgende Formeln (F11 und F12) angewendet werden:

$$H_{M/C} = \frac{H_{\%(m/m)} \cdot M_C}{C_{\%(m/m)} \cdot M_H} \quad (\text{F11})$$

$$O_{M/C} = \frac{O_{\%(m/m)} \cdot M_C}{C_{\%(m/m)} \cdot M_O} \quad (\text{F12})$$

$C_{\%(m/m)}$ = Massenanteil Kohlenstoff

$H_{\%(m/m)}$ = Massenanteil Wasserstoff

$O_{\%(m/m)}$ = Massenanteil Sauerstoff

M_C = Molmasse Kohlenstoff = 12,01 g/mol

M_H = Molmasse Wasserstoff = 1,00 g/mol

M_O = Molmasse Sauerstoff = 15,99 g/mol

$H_{M/C}$ = Molekularer Anteil Wasserstoff

$O_{M/C}$ = Molekularer Anteil Sauerstoff

3.2.2.2 Elektrosprayionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS)

In einem Massenspektrometer (MS) wird eine Probe ionisiert und abhängig von deren Masse-Ladungsverhältnis über einen Ionenvervielfacher detektiert. Dadurch ist sowohl eine quantitative als auch eine qualitative Analyse einer Probe möglich. Die Elektrosprayionisation (ESI) ist eine besonders schonende Methode der Ionisation der Probe, bei der es zu besonders wenigen Fragmentierungen kommt. Technisch wird eine Elektrosprayionisation über die Erzeugung eines Sprays von kleinen Probentröpfchen durch Anlegen eines elektrischen Feldes erreicht. Aufgrund dieser speziellen Ionisierung der Methode entstehen im ESI-MS

sogenannte Addukt-Ionen, die als Quasi-Moleküle Na^+ -Ionen aus der Probenmatrix an die Moleküle anlagern. Üblicherweise ist ein ESI-MS das Detektorsystem eines vorgelagerten Chromatographiesystems. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit einem Massenspektrometer AB Sciex 3200 QTRAP® LC/MS/MS Systems am Thünen-Institut für Agrartechnologie durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein Elektrosprayionisations-Massenspektrometer, welches für die Untersuchungen in dieser Arbeit von dem restlichen LC/MS-System entkoppelt wurde. 5,5 μL der Probe wurden in 10 mL Ethanol gelöst und manuell in das ESI-MS eingespritzt.

3.2.2.3 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) basiert auf der Absorption von Lichtenergie einer Probe. Durch den speziellen Aufbau eines FTIR mit einem Interferometer wird das gesamte Wellenlängenspektrum (abhängig vom Spektrometertyp) über ein Interferogramm abgebildet. Ein Interferogramm entsteht durch die Überlagerung mehrerer interferierender Lichtwellen. Dies wird durch eine bestimmte Strahlteileranordnung und durch eine Spiegelbewegung in dem Interferometer erreicht. Die nach dem Durchgang durch die Probe detektierten Signale des Interferogramms werden über eine Fourier-Transformationsrechnung in ein IR-Spektrum überführt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden teilweise parallel am Thünen-Institut für Agrartechnologie und an der Hochschule Coburg durchgeführt. Abhängig vom jeweiligen Standort der Untersuchung wurde ein anderes FTIR-Gerät für Messungen eingesetzt. Die Messergebnisse wurden stets als gleichwertig betrachtet und es wurde keine Auswirkung auf die Qualität der Messungen beobachtet.

FTIR-1

Fourier-Transformations-Infrarot-Spektren wurden in dieser Arbeit teilweise mit einem Transmissions-FTIR-Spektrometer der Firma Nicolet, Typ Magna IR 550 mit DTGS-Detektor am Thünen-Institut für Agrartechnologie durchgeführt. Die Messungen fanden in einer Durchfluss-Küvette mit KBr-Fenster mit einer Schichtdicke von 1 mm statt und werden im Folgenden mit FTIR-1 bezeichnet.

FTIR-2

Teilweise wurden auch Messungen an der Hochschule Coburg an einem FTIR-Spektrometer FTIR-8300 der Firma Shimadzu auf gepressten KBr-Tabletten vorgenommen (Bär, 2013). Sie werden im Folgenden mit FTIR-2 bezeichnet.

3.2.2.4 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ist eine Methode zur Auftrennung und Detektion von Substanzgemischen in der Gasphase. Die Trennung geschieht dabei in einer sogenannten chromatographischen Säule (hier Kapillarsäule) als stationäre Phase, über die die Probe mittels eines Trägergases geleitet wird. Abhängig von Siedeverhalten und Polarität ergeben sich in der Säule unterschiedliche Retentionszeiten der Probenbestandteile. Diese Substanzen werden nach dieser Trennung am Ende der Säule mit einem Flammenionisationsdetektor detektiert. Der FID registriert den Stromfluss in einer Knallgasflamme wenn eine zu analysierende Substanz in diese Flamme geleitet wird. Daraus lässt sich auf die Quantität dieser Substanz in der Probe schließen.

Die GC-FID-Proben wurden in einem Verhältnis 1:2000 (Probe zu Lösungsmittel) mit Cyclohexan verdünnt und 1,5 mL davon in ein Vial gegeben. Die Messungen wurden am Thünen-Institut für Agrartechnologie mit einem Star 3600 Cx Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor der Firma Varian durchgeführt. Die genauen Messdaten der GC-FID sind in Tabelle 11 zu sehen.

Tabelle 11: GC-FID Daten

Hersteller	Restek
Stationäre Phase	Crossbond 100% Dimethyl-polysiloxan
Polarität	stark unpolar
Säulenlänge	10 m
Innendurchmesser	0,53 mm
Filmdicke	2,65 µm
Temperaturbereich	-60 – 400 °C
Temperaturgradient	50 °C (3 min) – 15 °C/min – 300 °C (5 min)
Splitverhältnis	splitless-Modus
Trägergasfluss (bei 50 °C)	12,8 mL/min
Injektortemperatur	300 °C isotherm
Detektortemperatur	300 °C isotherm
Injektionsvolumen	1 µL

3.2.2.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometriedetektor (GC-MS)

Gaschromatographie (GC) gekoppelt mit einem Massenspektrometer (MS) ist eine Methode zur Auftrennung und Detektion von Substanzgemischen in der Gasphase. Die Trennung

geschieht dabei in einer sogenannten chromatographischen Säule (hier Kapillarsäule) als stationäre Phase, über die die Probe mittels eines Trägergases geleitet wird. Abhängig von Siedeverhalten und Polarität ergeben sich in der Säule unterschiedliche Retentionszeiten der Probenbestandteile. Nach der Säulentrennung werden die Substanzen in das Massenspektrometer geleitet. Dort werden diese ionisiert und abhängig von deren Masse-Ladungsverhältnis über einen Ionenvervielfacher detektiert. Dadurch ist sowohl eine quantitative als auch eine qualitative Analyse einer Probe möglich.

GC-MS-1

Die Proben wurden an einem GC-MS-System im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig gemessen. Dabei kamen ein Gaschromatograph 6890 der Firma Agilent und ein Massenspektrometer JMS-T100GC (GC AccuTOF) der Firma JOEL, Japan zum Einsatz. Dieser Time-of-Flight-Massenspektrometer (TOF-MS) zeichnet sich durch eine simultane Detektion großer Massenbereiche bei insgesamt hoher Massenaufklärung aus.

Tabelle 12: GC-MS-Daten der Technischen Universität Braunschweig

Hersteller	J&W HP-5
Säulenlänge	30 m
Innendurchmesser	320 μm
Filmdicke	0,25 μm
Temperaturgradient	60 °C (2 min) – 10 °C/min – 300 °C (30 min)
Splitverhältnis	10:1
Trägergasfluss	1 mL/min (H_2)
Injektionstemperatur	250 °C
Detektorspannung	2 kV
Injektionsvolumen	1 μL
Aquisition Range	41-700 m/z
Ionisationsspannung	70 eV

Das System wurde mit PFK (Perfluorkerosin) eingestellt, um eine Auflösung von 5000 (FWHM, Full width at half maximum) bei 292,9824 m/z zu erreichen. Die Ionisation der Probe wurde mit der Elektronenstoßionisation erreicht. Die Daten wurden mit einer JOEL MassCenter.M Workstation Software ausgewertet. Im Folgenden werden diese Messungen mit GC-MS-1 bezeichnet.

Einige Proben wurden mit einem GC-MS-System 7890 GC von der Firma Agilent an der Hochschule Coburg untersucht. Tabelle 13 zeigt die Daten dieses Systems. Die Ionisation der Probe wurde auch in diesem System mit der Elektronenstoßionisation erreicht. Es wurde nach zwei Methoden gemessen, die jeweils mit GC-MS-HC-1 und GC-MS-HC-2 bezeichnet wurden.

Tabelle 13: GC-MS-Daten der Hochschule Coburg

Hersteller	Zebron Zb Wax Plus
Stationäre Phase	Polyethylenglykol
Säulenlänge	59 m
Innendurchmesser	250 µm
Filmdicke	0,25 µm
Maximale Temperatur	220 °C
Ionisationsspannung	70 eV

Tabelle 14: GC-MS-Methode GC-MS-HC-1

Temperaturgradient	70 °C (0 min) – 10 °C/min – 300 °C (7 min)
Splitverhältnis	Splitless
Trägergasfluss	0,6 µL/min
Injektortemperatur	280 °C
Detektortemperatur	230 °C
Injektionsvolumen	0,1 µL
Aquisition Range	50-550 m/z
Solvent Delay	5 min
Total Run Time	30 min

Tabelle 15: GC-MS-Methode GC-MS-HC-2

Temperaturgradient	80 °C (0 min) – 5 °C/min – 220 °C (15 min)
Splitverhältnis	2:1
Trägergasfluss	1 mL/min
Injektortemperatur	280 °C
Detektortemperatur	230 °C
Injektionsvolumen	0,1 µL
Aquisition Range	50-550 m/z
Solvent Delay	6 min
Total Run Time	43 min

3.2.2.6 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie ist eine chromatographische Methode, bei der ein Substanzgemisch nach dem Größenausschlussprinzip aufgetrennt wird. Als stationäre Phase dient hier ein poröses Polymer, in dem in der mobilen Phase gelöste Substanzen abhängig von deren Größe unterschiedliche Retentionszeiten zeigen. Durch eine Kalibration mit Substanzen von definierter Molmasse kann auf die Molmasse der einzelnen zu analysierenden Probenbestandteile geschlossen werden.

Das Zahlenmittel oder die zahlenmittlere Molmasse sagt aus, welche Molmasse ein zufälliges aus der Probe entnommenes Molekül im Durchschnitt hat und wird nach F13 berechnet.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (\text{F13})$$

\overline{M}_n = Zahlenmittel, zahlenmittlere Molmasse

M_i = Molmasse des Polymers bestehend aus i Monomeren

n_i = Zahl der Moleküle mit i kleinster sich wiederholender Einheit im Polymer

Das Massenmittel oder die gewichtsmittlere Molmasse beschreibt die durchschnittliche Molmasse eines Polymers, welches aus einer der Probe entnommenen zufälligen Monomereinheit gebildet werden würde. Das Massenmittel kann nach F14 berechnet werden.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (\text{F14})$$

\overline{M}_w = Massenmittel, gewichtsmittlere Molmasse

M_i = Molmasse des Polymers bestehend aus i Monomeren

n_i = Zahl der Moleküle mit i kleinster sich wiederholender Einheit im Polymer



Das Verhältnis von Massenmittel und Zahlenmittel wird Polydispersität genannt und kann nach F15 berechnet werden.

$$P_n = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{F15})$$

P_n = Polydispersität, Polymerisationsgrad

Die Gelpermeationsanalysen wurden wenn nicht anders angegeben bei der Firma Intertek Group plc. mit einem Gerät der Firma Agilent der Serie 1100 vorgenommen. Die Trennung erfolgte über zwei in Reihe geschaltete Plgel Mixed-C (Tabelle 17) und Plgel Mixed-E Säulen (Tabelle 18). Die Gerätedaten sind in zu Tabelle 16 sehen.

Tabelle 16: Gerätedaten des Gelpermeationschromatographen

Injektionsvolumen	100 µL
Flussrate	1 mL/min
Säulentemperatur	35 °C
Lösungsmittel	THF (99,9 % Reinheit, AppliChem)
Detektion	Brechungsindex
Detektor	Shodex RI-201 H

Tabelle 17: Daten der Plgel Mixed-C-Säule

Hersteller	Polymerlabs
Stationäre Phase	Polystyren/Divinylbenzol
Größentrennbereich	200-2000000 MW
Säulenlänge	300 mm
Säulendurchmesser	7,5 mm
Filmdicke	5 µm

Tabelle 18: Daten der Plgel Mixed-E-Säule

Hersteller	Polymerlabs
Stationäre Phase	Polystyren/Divinylbenzol
Größentrennbereich	bis 30000 MW
Säulenlänge	300 mm
Säulendurchmesser	7,5 mm
Filmdicke	3 µm

3.2.2.7 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) ist ein analytisches Verfahren, bei dem die Resonanz der Atomkerne einer Probe in einem magnetischen Wechselfeld zur Strukturaufklärung von Substanzen dient. Die Nachweisempfindlichkeit in der Kernspinresonanzspektroskopie ist nicht für alle Atome und Isotope gleich. Zur Analyse von organischen Substanzen haben sich jedoch die Isotope ^1H und ^{13}C als ausreichend empfindlich für die NMR-Spektroskopie erwiesen.

^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren wurden jeweils mit einem DPX400 (Methode NMR-1) oder einem DPX200 (Methode NMR-2) NMR Spektrometer der Firma Bruker bei 400,13 bzw. 200,13 MHz von der Firma Intertek Group plc. aufgenommen. Die Proben wurden in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) gelöst und bei Raumtemperatur gemessen.

3.2.2.8 Permittivitätsmessung

In dieser Arbeit wurde die Permittivität von verschiedenen Stoffen gemessen. Die Permittivität ε stellt die Durchlässigkeit eines Stoffes für elektrische Felder dar und ergibt sich aus der relativen Permittivität ε_r und der Permittivität des Vakuums ε_0 wie folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \quad (\text{F16})$$

Der zu untersuchende Stoff wirkt sich zwischen den Platten eines Kondensators über die Permittivität zusammen mit der elektrischen Flussdichte \vec{D} auf das elektrische Feld \vec{E} aus. Das elektrische Feld ergibt sich aus:

$$\vec{E} = \frac{\vec{D}}{\varepsilon} = \frac{\vec{D}}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0} \quad (\text{F17})$$

Die relative Permittivitätszahl ist komplexwertig und ergibt sich aus

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r'' \quad (\text{F18})$$

mit einem Realteil ε_r' und einem Imaginärteil ε_r'' der relativen Permittivität. Der Realteil beschreibt molekular die Polarisierbarkeit eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz des elektrischen Feldes. Dadurch lassen sich abschätzende Aussagen über die Polarität eines Stoffes gewinnen. Der Imaginärteil beschreibt die Energieverluste, die durch Umpolarisation der Moleküle oder des Molekülverbunds bei wechselnder Feldrichtung entstehen.

Der reale Teil der relativen Permittivitätszahl (ε_r') und der imaginäre Teil (ε_r'') wurde mit einem Transmission/Reflection Analyzer 8753ET der Firma Agilent am Thünen-Institut für Agrartechnologie gemessen. Dazu wurden Messungen von ca. 200 mL auf 20 °C temperierten

Proben bei 2-3 GHz durchgeführt. Die Temperierung der Probe erfolgte eine Stunde in einem Thermostat F25 der Firma Julabo.

3.2.2.9 Simulierte Destillation

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Proben an der Hochschule Coburg einer simulierten Destillation nach ASTM D2887 (Siedebereich von 55.5°C bis 538°C) mit einem Gaschromatograph mit Flamenionisationsdetektor 7890A der Firma Agilent unterzogen. Die Kalibrierung des Systems wurde mit Hilfe eines Siedestandard (Polywax 1000) durchgeführt.

Tabelle 19: Gerätedaten für die Simulierte Destillation

Säule	Agilent J&W DB* HT SimDis
Länge	5 m
Polarität	unpolar
Trägergasfluss	14 mL/min
Temperaturgradient	40 °C – 20 °C/min – 350°C
Injektortemperatur	350 °C
Split	10:1
Gesamtlaufzeit	19,5 min
Injektionsvolumen	0,5 µL
Detektortemperatur	350 °C
Brenngasfluss	40 mL/min (H ₂) 450 mL/min (Luft)
Spülgasfluss	40 mL/min (He)

3.2.2.10 UV-Vis-Spektroskopie

Die Ultraviolett-Visible-Spektroskopie (UV-Vis) basiert auf der charakteristischen Absorption von Lichtenergie bei der Durchstrahlung einer Probe. Dabei werden Valenzelektronen der Moleküle abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge in ein höheres Energieniveau angehoben. Hinter der Probe kann so ein substanzspezifisches Spektrum detektiert werden.

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Abschwächung der Intensität einer Strahlung bei dem Durchgang durch eine Probe. Abhängig von der Konzentration einer absorbierenden Substanz in der Probe und deren Schichtdicke kann so die Extinktion bei einer Wellenlänge bestimmt werden.

$$E_{\lambda} = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (\text{F19})$$

E_{λ} = Extinktion bei der Wellenlänge λ [-]

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichtes $\left[\frac{W}{m^2}\right]$

I = Intensität des Lichtes nach Durchgang durch die Probe $\left[\frac{W}{m^2}\right]$

ε_{λ} = Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ $\left[\frac{m^2}{mol}\right]$

c = Stoffmengenkonzentration der absorbierenden Substanz in der Probe $\left[\frac{mol}{l}\right]$

d = Schichtdicke der durchstrahlten Probe [m]

In dieser Arbeit wurde ein Ultraviolett-Visible-Spektrometer CADAS 100 der Firma Dr. Lange eingesetzt. Das Gerät ist ein Einstrahl-Photometer mit Referenzstrahlengang mit einem Plangitter (1200 Striche/mm) als Monochromator. Der Wellenlängenbereich liegt zwischen 200-900 nm und wird im UV-Bereich über eine Deuteriumlampe und im sichtbaren Bereich über eine Halogenlampe erzielt. Die Proben wurden in einer mit Ethanol gespülten und getrockneten, 1 cm langen Küvette aus Quarzglas (QS 1.000) gemessen. Die Extinktionen wurden in 5 oder 2 nm-Schritten von 200-900 nm Wellenlänge aufgenommen. Die maximale Extinktion liegt bei diesem Gerät bei ca. 3,7 und entspricht nach (F19) einer Intensität nach Durchgang durch die Probe von ca. 0,02 %.

In der vorliegenden Arbeit wurden neben dem gesamten UV-Vis-Spektrum von 200-900 nm hauptsächlich die Extinktionen bei den Wellenlängen 455, 480, 500 und 850 nm gemessen. Die Wellenlängen von 455, 480 und 500 nm wurden zur Ermittlung von Carotinoiden herangezogen, die bei diesen Wellenlängen charakteristische Banden zeigen (vgl. Kapitel 2.4). Die Entscheidung für eine der drei Wellenlängen wurde abhängig von der Probe und den Messbedingungen getroffen. Beispielsweise kann es sinnvoll sein, sich für eine Wellenlänge zu entscheiden, wenn bei den anderen Wellenlängen eine störende Absorption von Begleitsubstanzen zu erkennen ist. In einem solchen Fall wurde die Wellenlänge mit der über die gesamte Messreihe aussagekräftigsten Bande ausgewählt.

Die Extinktion bei der Wellenlänge 850 nm (nahes Infrarot) wurde in dieser Arbeit gemessen, um die Trübung einer Probe zu messen. Hierbei ging es nicht um eine spezifische Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge, sondern um die durch Trübung über das gesamte Spektrum erhöhte Extinktion. Bei der Wellenlänge von 850 nm wurde bei keiner der in dieser



Arbeit gemessenen Probe eine störende Extinktion durch absorbierende Substanzen beobachtet. Dadurch ist es möglich, allein die Extinktion der Trübung einer Probe zu messen.

3.2.2.11 Viskositätsbestimmung

Die Viskositäten wurden mit einem Stabinger Viskosimeter SVM 3000 der Firma Anton Paar an der Hochschule Coburg gemessen. Das Messprinzip beruht auf der Messung des viskositätsabhängigen Drehmoments eines sich in der Probe drehenden Zylinders. Dieser Zylinder schwimmt durch Fliehkräfte zentriert frei in der Probe. Die Drehmoment- und Drehzahlmessung erfolgt berührungslos über ein rotierendes Magnetfeld und eine Wirbelstrombremse. Eine eingebaute Dichtemessung ermöglicht die Berechnung der kinematischen Viskosität aus der gemessenen dynamischen Viskosität nach dem Zusammenhang:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{F20})$$

$$\nu = \text{kinematische Viskosität} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$\eta = \text{dynamische Viskosität} \left[\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2} \right]$$

$$\rho = \text{Dichte} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

3.3 Motoren

Die Emissionsuntersuchungen an zwei verschiedenen Motoren wurden im Thünen-Institut für Agrartechnologie vorgenommen. Die Funktionsweisen und technischen Daten gehören zum Kenntnisstand des Arbeitskreises. Die Beschreibungen zu den jeweiligen Motoren und Testzyklen wurden aus Veröffentlichungen des Arbeitskreises (Krahl, 2011; Krahl et al., 2007; Krahl et al., 2005; Krahl, 2002; Munack et al., 2007; Ruschel et al., 2005) sowie den Gerätebeschreibungen der jeweiligen Motorhersteller zusammengetragen und gegebenenfalls dem aktuellen Stand angepasst.

3.3.1 Farymann 18W

Es wurden Motorversuche ausgewählter Misch- und Reinkraftstoffe in einem wassergekühlten Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W vorgenommen (Tabelle 20).

Tabelle 20: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

Hersteller	Farymann Diesel	
Modell	18 W	
Bauweise	Stehend	
Zylinder	1	
Max. Leistung bei 3600 min ⁻¹		
IFN nach DIN ISO 3046/1	5,2	[kW]
ICFN nach DIN ISO 3046	4,7	[kW]
Max. Drehzahl	3600	[min ⁻¹]
Max. Drehmoment (Drehzahl)	15,3 (2500)	[Nm] (min ⁻¹)
Bohrung	82	[mm]
Hub	55	[mm]
Hubraum	290	[cm ³]

Der Motor erfüllt die Abgasnorm TIER 4 der Bundesbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit EPA (Environmental Protection Agency).

Für die Abgasemissionsanalyse im Thünen-Institut für Agrartechnologie 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 aus den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts angelehnt, und

hat sich für den Farymann Einzylinder-Dieselmotor schon in früheren Arbeiten bewährt (Vellguth, 1987; Krahl, 1993). Abbildung 14 zeigt die Betriebspunkte sowie Bezeichnung und Angabe ihrer Zeitanteile im 5-Punkte-Test.

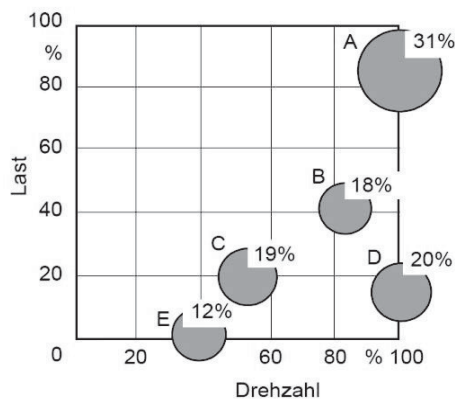


Abbildung 14: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests am Farymann Einzylinder-Dieselmotor

Die Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors unter den Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test sind in Tabelle 21 zu sehen.

Tabelle 21: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test

Betriebspunkte	A	B	C	D	E
Drehzahl [min^{-1}]	2840	2650	1840	3000	1060
Drehmoment [Nm]	10,1	5,5	4,1	1,7	0
eff. Leistung [W]	3005	1525	790	535	0

3.3.2 Mercedes Benz OM906 LA

Es wurden Motoremissionsuntersuchungen an einem Mercedes-Benz Motor OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung durchgeführt. Der Sechszylinder-Reihenmotor arbeitet mit einem Pumpe-Leitung-Düse-Einspritzsystem. Tabelle 22 zeigt die technischen Daten des Motors.

Sämtliche Motorläufe wurden gemäß der Richtlinie 2005/55/EG der Europäischen Union im europäischen stationären Zyklus (European Stationary Cycle, ESC) gefahren. Die Motorlasten wurden mit Hilfe einer regelbaren Wirbelstrombremse automatisch angefahren. In Abbildung 15 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.

Tabelle 22: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm ³
Nenndrehzahl	2300 min ⁻¹
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min ⁻¹
Abgasnorm	Euro III

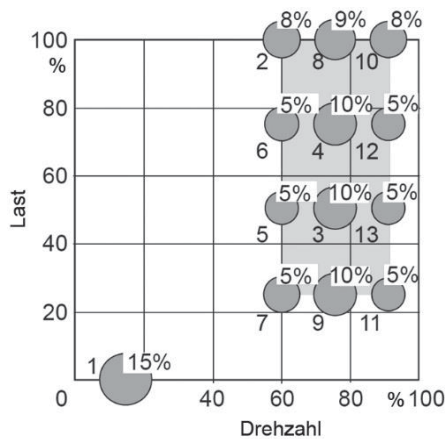


Abbildung 15: ESC-Testzyklus

Der zeitliche Verlauf ist durch die Nummerierung der einzelnen Punkte angegeben. Die Wichtung ist jeweils oberhalb der jeweiligen Betriebspunkte aufgeführt. Die Betriebsdaten des Mercedes-Benz OM 906 LA unter den Versuchsbedingungen im ESC-Test sind in Tabelle 23 zu sehen.

Tabelle 23: Betriebsdaten des Mercedes-Benz Motor OM 906 LA im ESC-Test

Betriebspunkte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Drehzahl [min ⁻¹]	583	1388	1788	1786	1385	1386	1388	1785	1787	2181	2185	2178	2182
Drehmoment [Nm]	1	1078	528	785	554	824	276	1028	266	863	227	667	447
eff. Leistung [kW]	0,1	156,7	98,9	146,8	80,3	119,5	40,2	192,2	49,8	197,2	51,9	152,1	102,2

4 Praktischer Teil

4.1 Vorgehensweise

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Ursachen für die bei der Alterung von Biodieselblends auftretenden Phänomene und deren Auswirkungen zu untersuchen. Dazu gehört es Gründe, Abläufe, Mechanismen und Charakteristika der Alterung zu erkennen und die alterungsbedingte Trübungsbildung in Biodieselblends zu verstehen. Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen ist der in Kapitel 1.2 (Hintergrund und Motivation) beschriebene Sonnenlichtversuch (Abbildung 5) aus dem Jahr 2007 der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Institut für Agrartechnologie. Die Leitfrage ist dabei zunächst ganz allgemein, worum es sich bei der auftretenden Trübung handelt. Des Weiteren soll geklärt werden, warum die Trübungen in verschiedenen Mischungen in unterschiedlicher Ausprägung auftreten und welche Auswirkungen im Motorbetrieb zu erwarten sind. In folgenden Schritten sollen aus den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen durch geeignete Maßnahmen Abhilfen geschaffen werden und der Einfluss der Trübungen sowie die Auswirkung von Abhilfemaßnahmen auf die Emissionen einer motorischen Verbrennung untersucht werden.

Durch diese Fragestellungen ergibt sich insgesamt ein fünfstufiges Vorgehen für diese Arbeit, wie es in Abbildung 16 schematisch dargestellt ist.

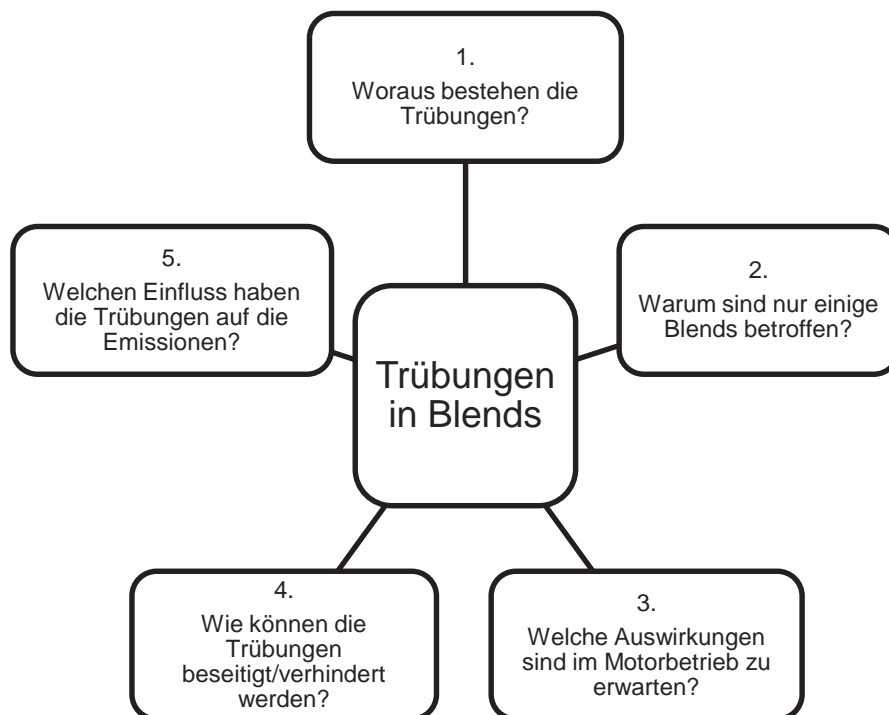


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Fragestellungen in dieser Arbeit

Aus den einzelnen Fragen in Abbildung 16 ergeben sich Untersuchungsziele, denen es in dieser Arbeit nachzugehen gilt.

1. Woraus bestehen die Trübungen?
⇒ Untersuchung der Trübungsursache
2. Warum sind nur einige Blends betroffen?
⇒ Untersuchung des nichtlinearen Auftretens von Trübungen
3. Welche Auswirkungen sind im Motorbetrieb zu erwarten?
⇒ Temperatur- und Matrixauswirkungen auf Trübungen
4. Wie können die Trübungen beseitigt/verhindert werden?
⇒ Abhilfemaßnahmen gegen Trübungen
5. Welchen Einfluss haben die Trübungen auf die Emissionen?
⇒ Untersuchung der Emissionsauswirkung

4.2 Untersuchung der Trübungsursache

Zu Beginn dieser Arbeit waren keine chemischen Kenntnisse über die Trübung in biodieselbasierenden Mischungen mit Dieselkraftstoff vorhanden. Eine genaue Analyse von unbekanntem Substanzen setzt allerdings Vorkenntnisse voraus, um eine geeignete Analysetechnik zur Identifikation anzuwenden. Die Identifizierung der Trübungsursache erfolgte daher zunächst zum Großteil parallel mit verschiedenen Techniken und Analysemethoden. Das Ziel war es, das bis dahin wenig bekannte Gebiet der Trübungen in Biodieselblends analytisch von mehreren Seiten zu untersuchen und dadurch einzugrenzen. Auf diese Weise sollte eine Analyseverfahren gefunden werden, die letztendlich eine Strukturaufklärung der Trübungen ermöglicht. Bei dieser Vorgehensweise stellten sich einige Analysemethoden im Nachhinein als unbrauchbar für eine genaue Strukturaufklärung heraus. Dennoch sollen in dieser Arbeit alle Analysen gezeigt und interpretiert werden, da aus der Gesamtheit aller vorgenommenen Untersuchungen ebenfalls Informationen zu Struktur oder Entstehungsmechanismus der Trübungen gewonnen werden können. Gleiches gilt für die Untersuchungen der Alterung von Rapsölmethylester, die zunächst den tatsächlichen Zusammenhang von Alterung des Biodieselanteils und auftretender Trübung in Mischungen aufzeigen, aber gleichzeitig Erkenntnisse über Entstehungsmechanismen bringen sollten.

Die folgenden Untersuchungen lassen sich einteilen in:

1. Untersuchungen der Alterung von Rapsölmethylester
2. Analyse gealterten Rapsölmethylesters
3. Analyse isolierter Alterungsprodukte
4. Alterung von Dieselkraftstoff

4.2.1 Untersuchungen der Alterung von RME

4.2.1.1 Untersuchungen mittels UV-Vis-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Alterung wurden zunächst die im Jahr 2007 von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Institut für Agrartechnologie vorgenommenen UV-Vis-Messungen des Sonnenlichtversuchs (Kapitel 1.2 Hintergrund und Motivation; Versuch I; Abbildung 5) ausgewertet und interpretiert. Dieser Versuch zeigte Trübungen in Blends mit Dieselmotortreibstoff und RME nach einer natürlichen Alterung. Die Trübung war offensichtlich die Folge von auftretenden Alterungsprodukten, die sich in Mischungsverhältnissen unter 40 % (V/V) Biodiesel zeigten. Diese Trübung ist ein deutliches Zeichen einer Alterung und kann folglich als Nachweis für Alterungsprodukte herangezogen werden. Abbildung 5 im Kapitel 1.2 (Hintergrund und Motivation) zeigt die neun Wochen gealterten Blends aus Dieselmotortreibstoff und RME einer Versuchsreihe, in deren Verlauf wöchentlich UV-Vis-Spektren (200-900 nm Wellenlänge) dieser Blends aufgenommen wurden. Es ist bekannt, dass Biodiesel im Allgemeinen und RME im Speziellen verschiedene antioxidativ wirkende Carotinoide enthält, die charakteristische Absorptionen im sichtbaren Lichtspektrum zeigen (vgl. Kapitel 2.4 Natürliche Antioxidantien). Anhand der UV-Vis-Daten ist es möglich, den Verlauf des Carotinoidabbaus (Banden zwischen 420 und 500 nm) und auftretende Alterungsprodukte in Form von Trübungen einer natürlichen Alterung zu analysieren. Im UV-Vis-Spektrum wird eine Trübung durch einen gleichzeitigen Anstieg der Extinktion aller Wellenlängen erkannt. Abbildung 17 zeigt die Extinktion der Biodieselblends sowie Biodiesel und Dieselmotortreibstoff von B0 bis B80 bei 500 nm im Verlauf der neun Wochen des eingangs erwähnten Sonnenlichtversuchs. Die Extinktion bei 500 nm stellt speziell in diesem Versuch die aussagekräftigste Bande der Carotinoide dar, da die üblicherweise herangezogene Bande bei 480 nm aufgrund der Erreichung der Detektorgrenze nicht aussagekräftig war.

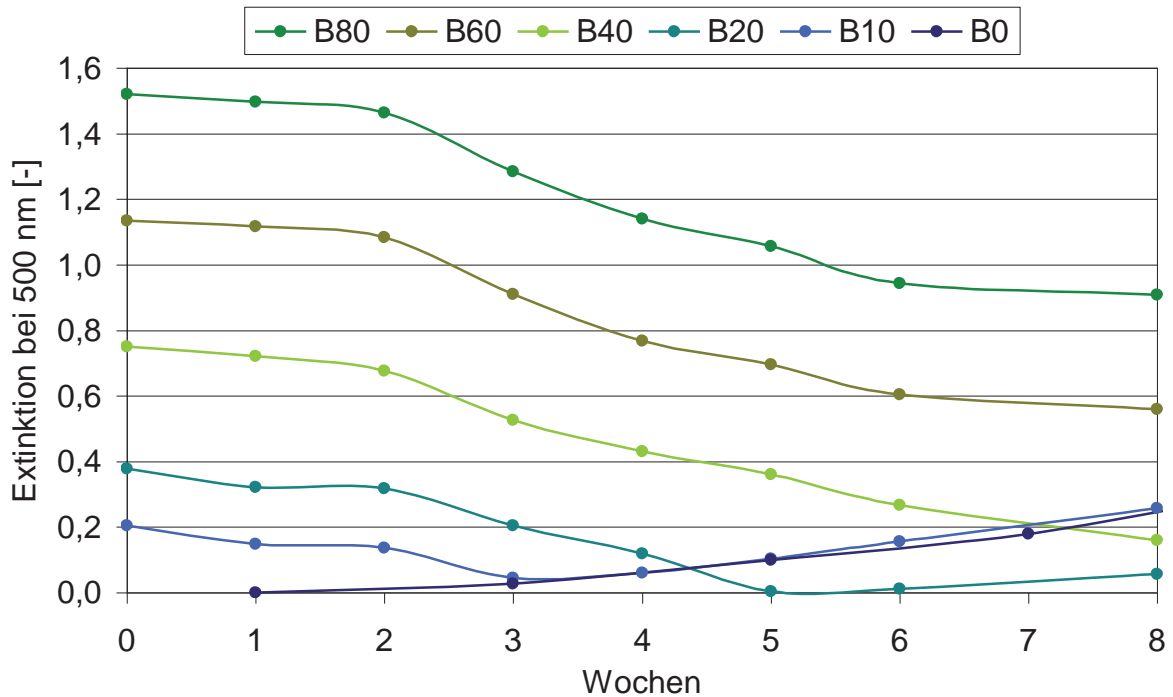


Abbildung 17: Extinktion bei 500 nm verschiedener Blends während der natürlichen Alterung im Sonnenlichtversuch (vgl. 1.2 Hintergrund und Motivation)

Es ist zu erkennen, dass die carotinoidhaltigen Blends (B10 bis B80) im Laufe der Wochen eine sinkende Extinktion bei 500 nm zeigen. Die Carotinoide werden demnach mit der Zeit abgebaut. Es ist dabei ein nahezu paralleler Verlauf zu erkennen, der zeigt, dass alle Proben den gleichen Abbaumechanismen unterlegen sind. Die B10- und B20-Proben in Abbildung 17 durchlaufen nach vier bzw. sechs Wochen ein Minimum und steigen anschließend aufgrund von Trübungen stetig an.

Auffällig ist der Verlauf des reinen Dieselkraftstoff B0, der nach ca. zwei Wochen einen Anstieg der Extinktionen aufgrund von entstehenden Trübungen zeigt. Offensichtlich entstehen neben Biodieselblends auch im Dieselkraftstoff bei der Alterung Substanzen, die Trübungen verursachen. Auch andere Arbeitsgruppen konnten dies feststellen (Bhan et al., 1987; Grishina et al., 2007).

Anhand der Ergebnisse aus Versuch I kann keine eindeutige Aussage über die trübungsverursachende Substanz gemacht werden. Als Trübungsverursacher kommen daher bis hierher sowohl der Dieselkraftstoff als auch der Biodiesel in Betracht. Für Biodiesel als Verursacher spricht theoretisch dessen ungesättigte Struktur, die für die Anfälligkeit oxidativer Reaktionen bekannt ist (vgl. Kapitel 2.3 Autoxidation von Lipiden). Fang und McCormick (2006) vermuteten Oligomere des Biodiesels als Ursache für deren beobachtete Sedimentbildung in Blends. Es wurden zunächst Untersuchungen zur Alterung von Biodiesel durchgeführt, um dieser Vermutung nachzugehen. Die Alterung von Dieselkraftstoff soll im Anschluss (Kapitel



4.2.4 Alterung von Dieselkraftstoff) untersucht werden und wird hier zunächst nicht weiter behandelt.

Versuch I lieferte keine Ergebnisse über die Ursachen einer Alterung. Der Versuchsaufbau lässt zwar vermuten, dass hier hauptsächlich die Lichteinwirkung für eine Alterung sorgt. Bei der Lagerung von Kraftstoffen sind jedoch auch Lufteinflüsse oder Metalleinflüsse auf die Kraftstoffe denkbar. Metall und Licht gelten wie auch der Luftsauerstoff als Initiatoren für Radikalreaktionen und beschleunigen bzw. starten eine Autoxidation (vgl. Kapitel 2.3 Autoxidation von Lipiden).

In einem weiteren Versuch (Versuch II) wurde Biodiesel unter dem Einfluss unterschiedlicher äußerer Bedingungen natürlich gealtert. Im Unterschied zu Versuch I wurde der Biodiesel zuerst gealtert und anschließend auf eine Trübungsbildung in Blends untersucht. Der Einfluss eines mitgealterten Dieselkraftstoffs kann somit verhindert werden und die möglichen in Blends auftretenden Trübungen können dem gealterten Biodiesel zugeschrieben werden. Die Einstellung unterschiedlicher äußerer Bedingungen bei diesem Versuch sollte Erkenntnisse über den Mechanismus der Alterung bringen. Dabei sollte der Einfluss von Metall, Licht und Luft auf den Abbau der natürlichen Antioxidantien bei natürlicher Alterung untersucht werden.

Es wurden je acht Proben angesetzt, in denen jeweils die verschiedenen kombinierten Bedingungen von Metallkontakt, Lichteinfluss und Lufteinwirkung realisiert wurden. Tabelle 24 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Bedingungen. Die Bezeichnung der Proben setzt sich jeweils aus den ersten beiden Anfangsbuchstaben der auf die Probe einwirkenden Bedingungen zusammen (z.B. LiLuMe = Licht, Luft, Metall). Die Bezeichnung O der Probe 7-RME steht für: Keine Einwirkung von Licht, Luft oder Metall.

Tabelle 24: Bedingungen der Proben zur natürlichen Alterung von RME (Versuch II)

Probennummer	1-RME	2-RME	3-RME	4-RME	5-RME	6-RME	7-RME	8-RME
Bezeichnung	LiLuMe	LiLu	Li	LuMe	Me	Lu	O	LiMe
Licht	x	x	x	-	-	-	-	x
Luft	x	x	-	x	-	x	-	-
Metall	x	-	-	x	x	-	-	x
x = Einwirkung - = Ausschluss								

Der Lichteinfluss wurde in einem lichtdurchlässigen Gefäß untersucht, die Lufteinwirkung durch ein offenes Gefäß gewährleistet und der Metalleinfluss durch eine nicht näher definierte metallische Schraube in der Probe simuliert. Die Proben wurden für 152 Tage (Februar bis Juli) auf einer westlich ausgerichteten Fensterbank in einer Werkstatthalle bei 15 bis 25 °C gelagert.

Die Proben wurden dabei nicht künstlich von Luft angeströmt und das Fenster war stets geschlossen. Nach jeweils 14, 28 und 47 Tagen wurden UV-Vis-Spektren (200-900 nm Wellenlänge) aufgenommen. Bei den Messungen zeigten sich die typischen Banden der Carotinoide zwischen 400 und 500 nm von denen die Extinktion bei 455 nm die stärkste und aussagekräftigste für diesen Versuch war.

Abbildung 18 zeigt stellvertretend für die Carotinoide die Extinktion bei 455 nm der verschiedenen Proben.

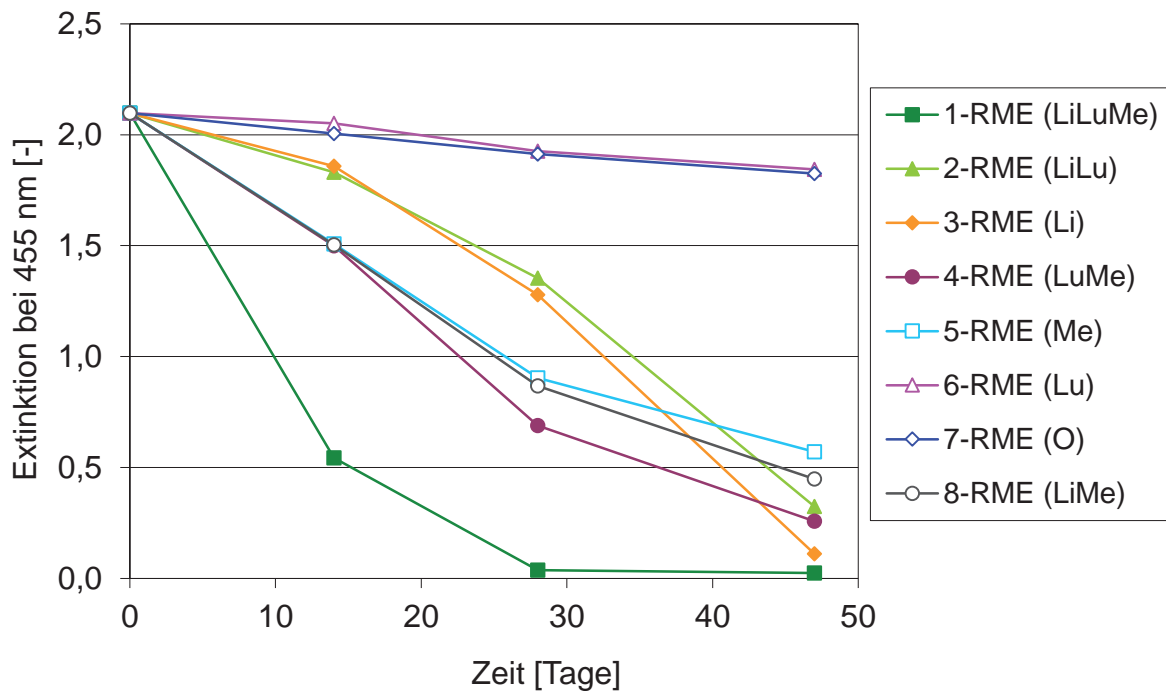


Abbildung 18: Extinktion bei 455 nm von RME bei verschiedenen Bedingungen während der natürlichen Alterung bei 15 bis 25 °C (Versuch II)

Es ist zu erkennen, dass Probe 1-RME (LiLuMe) unter dem Einfluss von Licht, Luft und Metall am schnellsten Carotinoide abbaut. Eine zweite Gruppe von Proben (4-RME (LuMe), 5-RME (Me), 8-RME (LiMe)) zeigt einen etwas langsameren Abbau. Probe 2-RME (LiLu) und 3-RME (Li) zeigt als dritte Gruppe zu Beginn einen noch etwas langsameren Abbau, während Probe 6-RME (Lu) und 7-RME (O) den langsamsten Abbau zeigen. Der Vergleich von Probe 6-RME (Lu) und 7-RME (O) sowie Probe 2-RME (LiLu) und 3-RME (Li) (jeweils mit und ohne Lufteinwirkung) zeigt anhand des ähnlichen Extinktionsverlaufs, dass die Lufteinwirkung in diesem Versuch offensichtlich keinen relevanten Einfluss hat. Möglicherweise sorgt die im Probengefäß vorhandene Luft für eine ausreichende Sauerstoffversorgung, um eine Alterung ablaufen zu lassen. Hinzu kommt, dass für die UV-Vis-Messungen das Probenglas geöffnet wurde und somit Luft in das Gefäß gelangen konnte. Relevant wird eine ausreichende Lufteinwirkung jedoch bei dem schnelleren Carotinoidabbau von Probe 1-RME (LiLuMe) und 8-RME (LiMe). Probe 1-RME (LiLuMe) mit Lufteinwirkung zeigt einen deutlich schnelleren

Abbau als Probe 8-RME (LiMe) ohne Lufteinwirkung. Offensichtlich ist Luft eine nachrangige Bedingung für einen schnelleren Carotinoidabbau. Die Luftversorgung wird erst zum limitierenden Faktor, wenn Metall und Licht vorhanden sind. Insgesamt lässt sich ein deutlich beschleunigender Effekt der Metalleinwirkung auf den Carotinoidabbau feststellen (vgl. 1-RME (LiLuMe)/2-RME (LiLu); 3-RME (Li)/8-RME (LiMe); 4-RME (LuMe)/6-RME (Lu); 5-RME (Me)/7-RME (O)). Ist jedoch kein Metall vorhanden, ist Lichteinwirkung für den größten Abbau verantwortlich (vgl. 2-RME (LiLu)/6-RME (Lu); 3-RME (Li)/7-RME (O)). Auffällig ist auch der unterschiedliche Verlauf des Carotinoidabbaus unter Licht- bzw. Metalleinfluss. Der Abbau verläuft bei den Proben mit Metall annähernd exponentiell gegen null, während die nur unter Lichteinwirkung gealterten Proben anfangs langsam, später jedoch sogar schneller als die „Metallproben“ gegen null streben. Soweit die wenigen Messungen eine Aussage zulassen, verläuft der Abbau der Carotinoide offensichtlich abhängig von den Umgebungsbedingungen mit einer anderen Reaktionskinetik. Nach Kamal-Eldin (2008) sowie auch Sell (2009) existiert eine Vielzahl von komplexen und sich überlagernden Abbaumechanismen für Carotinoide, so dass auch eine unterschiedliche Kinetik denkbar ist (Frixel, 2002).

Der Einfluss von Licht, Luft und Metall auf den Carotinoidabbau im RME in diesen Versuchen konnte in folgende Reihe mit sinkender Abbaugeschwindigkeit eingeordnet werden: Licht+Luft+Metall >> Licht > Licht+Luft > Luft+Metall > Licht+Metall >> Metall, Luft.

Dieses Ergebnis lässt rückblickend den Schluss zu, dass in Versuch II die Alterung hauptsächlich durch den Lichteinfluss hervorgerufen wurde. Ein Metalleinfluss konnte ausgeschlossen werden, da die Blends in Glasgefäßen gelagert wurden. Ein alleiniger Lufteinfluss hätte in den acht Wochen Versuchszeit einen geringeren Carotinoidabbau gezeigt.

Die Proben aus Versuch II wurden nach der Alterung hinsichtlich Trübungsbildung in Blends untersucht. Aus diesem Grund wurden Mischungen mit den Proben aus Tabelle 24 vorgenommen. Nach 54 Tagen natürlicher Alterung wurde eine erste Sichtprüfung eines B10-Blends des jeweiligen RME mit Dieselkraftstoff im Gegenlicht vorgenommen. Eine quantitative Bestimmung der Trübungen wurde nicht vorgenommen, da es zunächst um rein phänomenologische Untersuchungen ging. Während die Proben zu Beginn der Untersuchungen keine Trübungen im B10-Blend aufwiesen, wurde nach 54 Tagen bei Probe 1-RME (LiLuMe) eine deutliche und bei Probe 3-RME (Li) eine minimale Trübung beobachtet. Dies entspricht den Erwartungen, wonach zunächst die Carotinoide abgebaut werden (vgl. 1-RME (LiLuMe) und 3-RME (Li) in Abbildung 15) und anschließend die Trübungsbildung durch oxidative Abbauprodukte beginnt. Weitere Trübungsuntersuchungen nach 152 Tagen zeigten bis auf 5-RME (Me), 6-RME (Lu) und 7-RME (O) bei allen Proben deutliche Trübungen, die bei 8-RME (LiMe) nur minimal auftrat. Offensichtlich sind nach 152 Tagen die Carotinoide und damit die

natürlichen Antioxidantien der meisten Proben vollständig abgebaut und die Bildung von trübungsverursachenden Alterungsprodukten hat begonnen. Dieser Ablauf ist literaturbekannt und ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Dort ist die Kinetik verschiedener Komponenten bei der Oxidation von Lipiden mit der Zeit gezeigt. In den Verläufen lassen sich die drei Phasen der Radikalkettenreaktionen, Kettenstart (1), Kettenfortpflanzung (2) und Kettenabbruch (3) erkennen.

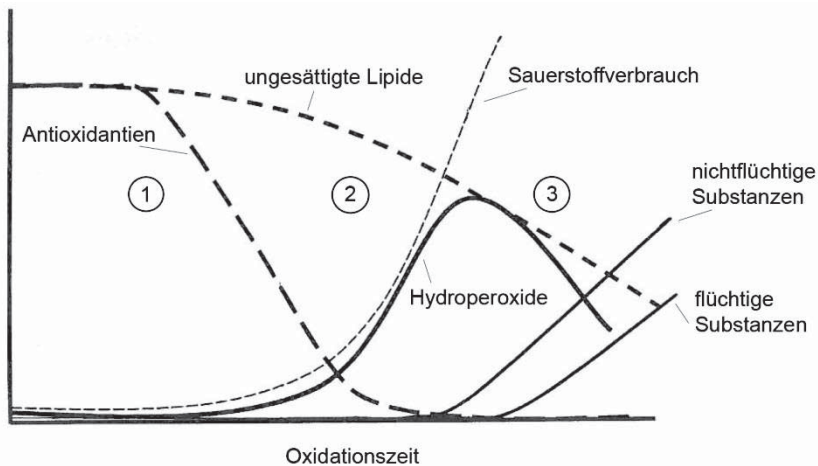


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Kinetik verschiedener Komponenten bei der Oxidation von Lipiden (nach Kamal-Eldin et al., 2003)

Versuch II konnte zeigen, dass die alleinige Alterung von RME Trübungen in B10-Blends verursacht. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Trübungsverursacher in gealtertem RME zu finden sind. Im Folgenden soll daher gealterter RME hinsichtlich trübungsverursachender Substanzen untersucht werden. Nach Abbildung 19 sind diese bei den Hydroperoxiden oder den nichtflüchtigen Substanzen zu finden. Eine Flüchtigkeit konnte bei den Trübungen in Blends nicht beobachtet werden, sodass flüchtige Substanzen als Verursacher ausfallen.

Für weitere Untersuchungen von gealtertem RME galt es, eine schnelle und reproduzierbare Alterungsmethode anzuwenden. Eine natürliche Alterung durch Sonnenlicht ist durch die natürlich wechselnden Lichtverhältnisse nicht reproduzierbar. Zudem wäre selbst unter zusätzlichem Einfluss von Metall und Luft (vgl. Versuch II) eine Alterung zu zeitaufwändig. Die Rancimatmethode ist in der Lipidforschung ein bewährtes Verfahren zur Ermittlung der Oxidationsstabilität von Lipiden. Hierbei wird eine Probe unter definierten Bedingungen reproduzierbar thermisch oxidiert, also gealtert. In den folgenden Versuchen sollte eine künstliche Alterung von RME in Anlehnung an die Rancimatmethode vorgenommen werden (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, 140 °C, 200 mL/min Lufteinleitung). Dabei sollte zunächst mit Versuch III ein Vergleich zwischen der natürlichen (Versuch I und II) und der künstlichen Alterung von Rapsölmethylester vorgenommen werden. Dazu wurde wie auch schon zuvor bei der natürlichen Alterung der Carotinoidabbau mittels Lichtabsorptionsspektrum

verfolgt. Abbildung 20 zeigt die Extinktionen von 200-900 nm Wellenlänge von RME (Analyse siehe Tabelle 29) zu verschiedenen Zeiten der Alterung.

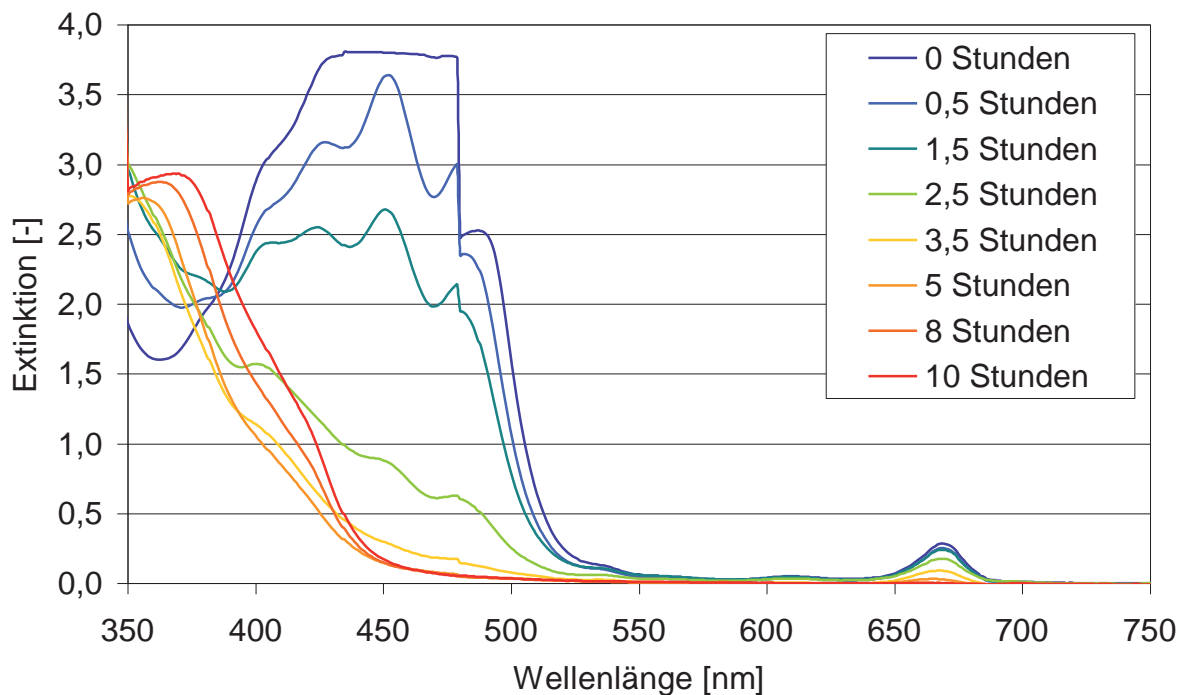


Abbildung 20: UV-Vis-Spektren des Alterungsverlaufs der künstlichen Alterung von RME

Es sind bis 1,5 Stunden deutlich die typisch verlaufenden Carotinoidbanden zwischen 400 und 500 nm Wellenlänge zu erkennen. Bei der ungealterten Probe (0 Stunden) kommt es bei einer Extinktion von ca. 3,7 zu einem Plateau zwischen 430 und 480 nm, da hier die Detektorgrenze erreicht ist (vgl. Kapitel 3.2.2.10). Im Laufe der Alterung ist ein deutlicher Verbrauch der Carotinoide (Maxima bei ca. 425, 450 und 476 nm) zu erkennen. Bei 140 °C wurde die anfängliche Konzentration von Carotinoiden innerhalb von ca. vier bis fünf Stunden verbraucht. Im Vergleich zu den natürlichen Alterungen aus Versuch I und II konnte ein deutlich schnellerer Abbau der Carotinoide beobachtet werden. Nach fünf Stunden künstlicher Alterung sinken die Carotinoidbanden (auch 455 nm im Vergleich mit Versuch II) unter eine Extinktion von 0,25 und zeigen keinen typischen Bandenverlauf mehr. Einen vergleichbaren Abbau konnte in Versuch II erst nach 28 Tagen natürlicher Alterung unter Licht-, Luft- und Metalleinwirkung beobachtet werden. Ein Vergleich mit den Extinktionen aus Versuch I ist nicht möglich, da durch die Mischung mit Dieselmotortreibstoff in den Blends eine Verdünnung des Biodiesels erfolgt. Die Extinktion ist dadurch geringer als in reinem RME. Es lässt sich jedoch auch in diesem Versuch I im Vergleich zu Versuch III erkennen, dass die Carotinoide des Biodiesels erst nach mehreren Wochen abgebaut sind.

In Mischungen mit Dieselmotortreibstoff wurde der künstlich gealterte RME hinsichtlich Trübungsbildung untersucht. Eine Sichtprüfung eines B10-Blends im Gegenlicht ergab, dass

nach acht Stunden künstlicher Alterung augenscheinlich erste Trübungen zu erkennen waren. Auf eine quantitative Bestimmung der Trübungen wurde hier ebenfalls verzichtet, da es um rein phänomenologische Untersuchungen ging. Wie auch bei der natürlichen Alterung entstehen trübungsbildende Abbauprodukte erst nach dem Abbau der natürlichen Antioxidantien. Es liegt nahe, dass es sich bei den Trübungen mit natürlich gealtertem RME um die gleichen Abbauprodukte handelt wie bei dem künstlich gealterten RME. Mangels genauerer Analysen kann das zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht bestätigt werden. Die folgenden Untersuchungen setzen diesen Zusammenhang zunächst einmal voraus. Diese Voraussetzung ist legitim, da zumindest die gleiche trübungsbildende Auswirkung auf Blends zu beobachten ist, die es bekanntlich zu untersuchen gilt.

Ein Vergleich des Alterungszustands von natürlicher und künstlicher Alterung wurde bereits über das Auftreten von Trübungen vorgenommen. Demnach ist eine achtstündige künstliche Alterung (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) mit einer 54-tägigen natürlichen Alterung (nach Versuch II) unter Metall-, Licht- und Lufteinfluss zu vergleichen. Thompson et al. (1998) untersuchte die Änderungen der Eigenschaften bei der Lagerung von RME unter üblichen Lagerbedingungen (Stahltank, Lufteinwirkung, natürliche Temperaturschwankungen zwischen -23 °C und 37,8 °C). Ein Vergleich der Ergebnisse mit dem in dieser vorliegenden Arbeit künstlich gealterten RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen; Kraftstoffanalyse siehe Tabelle 29; RME_{alt}) kann anhand eines Dichte- und Säurezahlvergleichs vorgenommen werden. Thompson et al. (1998) geben Regressionsmodelle für die Dichte- und Säurezahländerung bei der Lagerung von RME an. Nach Formel 21 und 22 kann jeweils die Dichte und die Säurezahl in Abhängigkeit der Lagerzeit von RME bei natürlich schwankenden Temperaturbedingungen in einem Stahltank berechnet werden (Formeln nach Thompson et al., 1998; angepasst an die genannten Bedingungen).

$$Dichte_{RME-Lagerung} = 0,114 \cdot t^2 + 879,707 \quad (F21)$$

$$Säurezahl_{RME-Lagerung} = 0,0209 \cdot t^2 - 0,1014 \cdot t + 0,301 \quad (F22)$$

$$t = \text{Zeit} \left[\frac{\text{Monate}}{3} \right]$$

Es zeigt sich, dass eine künstliche Alterung (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) einer natürlichen Alterung nach Thompson et al. (1998) von ungefähr 40 Monaten entspricht. Ein direkter Vergleich mit der natürlichen Alterung in Versuch II kann nicht vorgenommen werden, da durch die unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Probenvolumen: 8 L bei Thompson et al. (1998), 5 mL in Versuch II; Temperaturbedingungen: ΔT 60,8 °C bei Thompson et al. (1998), ΔT 10 °C in Versuch II) keine Vergleichbarkeit gegeben ist.

Die künstliche Alterung von RME wird in den folgenden Versuchen analytisch hinsichtlich trübungsbildender Substanzen untersucht. Es gilt dabei Auffälligkeiten in den Ergebnissen zu analysieren, die erst mit fortschreitender Alterung und nach dem Abbau der Carotinoide auftreten, da erst dann Trübungen beobachtet wurden.

Die UV-Vis-Spektren der Versuche II (Abbildung 21, Beispielhaft gezeigt 1-RME (LiLuMe)) und III (Abbildung 20) zeigten nach dem Carotinoidabbau einen mäßig starken Anstieg der Extinktion bei 350 bis 400 nm.

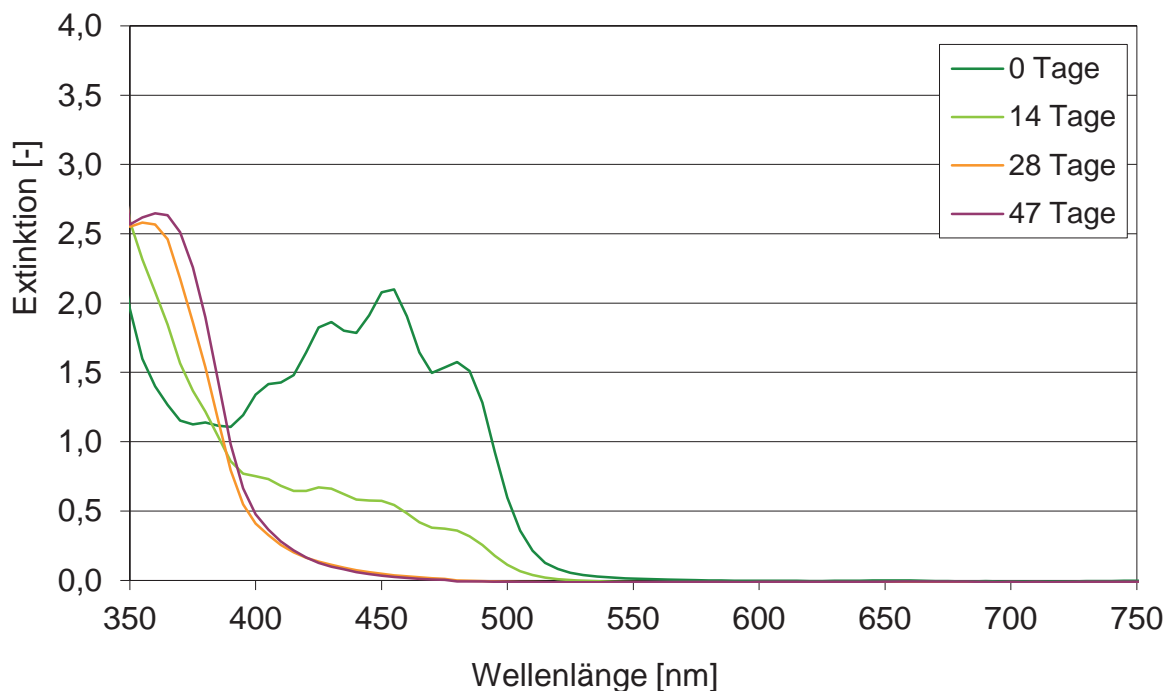


Abbildung 21: UV-Vis-Spektren des Alterungsverlaufs von 1-RME (LiLuMe) aus Versuch II

Es wurde vermutet, dass die Ursache für diesen Anstieg in der Bildung von Alterungsprodukten begründet liegt. Dies sollte in einer weiteren Alterung (110 °C, 200 mL/min) mit anschließender UV-Vis-Untersuchung genauer untersucht werden (Versuch IV). Die Proben der verschiedenen Alterungsstadien des RME wurden mit n-Hexan als Lösungsmittel im Verhältnis 1:3333 verdünnt, um die Extinktion in Bereiche zwischen 0 und 2,5 zu bringen und eine Überschreitung der Detektorgrenzen zu vermeiden.

Abbildung 22 zeigt UV-Spektren von RME in verschiedenen Alterungsstadien bei Wellenlängen zwischen 200 und 350 nm.

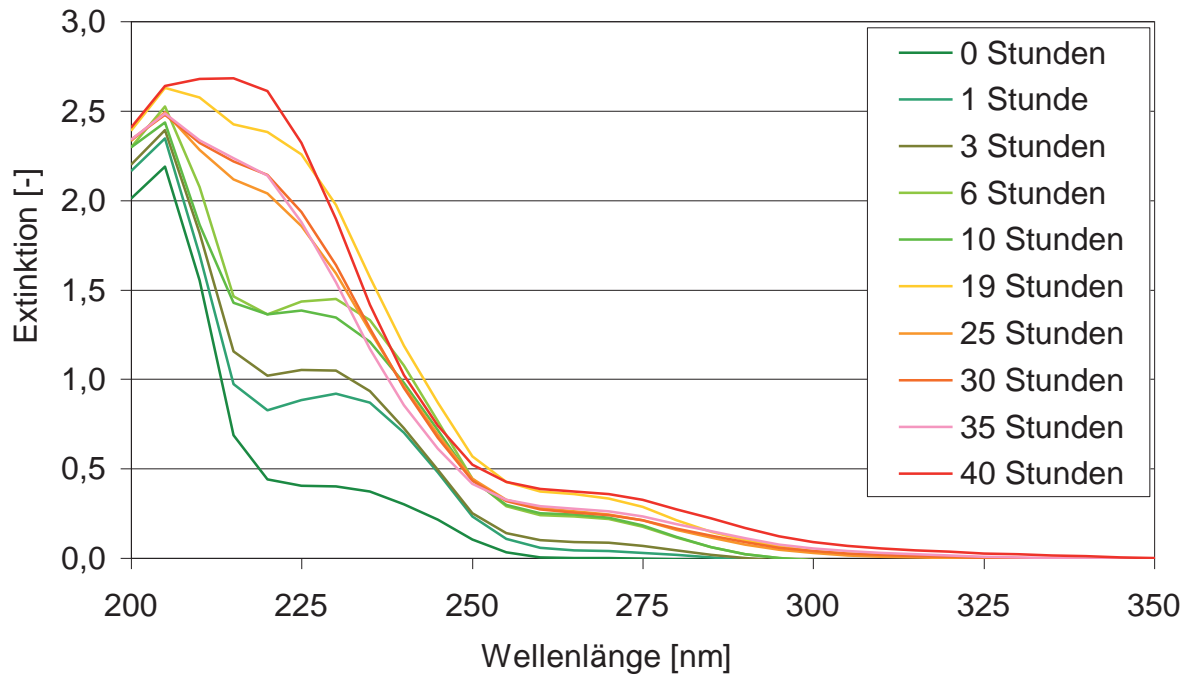


Abbildung 22: UV-Spektren von RME in verschiedenen Alterungsstadien (Versuch IV)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Extinktion bei einer Wellenlänge von ca. 230 nm im Laufe der Alterung steigt. Ab einer Alterungsdauer von sechs Stunden ist kein weiterer Anstieg zu erkennen. Stattdessen ist ab 19 Stunden eine ausgeprägte Bande bei ca. 225 nm zu erkennen.

Eine Extinktion bei 230-235 nm ist typisch für ein konjugiertes Doppelbindungssystem aus zwei Doppelbindungen (Garssen et al., 1972; Byrdwell und Neff, 1999; Pokorný et al., 2005; Jain und Sharma, 2010). Die Ergebnisse legen also nahe, dass im Laufe der Alterung zuvor unkonjugierte Doppelbindungssysteme im RME in konjugierte Systeme umgewandelt werden. Mechanistisch kann dies durch Isomerisierung geschehen oder aber durch die in Abbildung 30 (Kapitel 2.3 Autoxidation von Lipiden) dargestellte Reaktion mit Sauerstoff. Nach Chan et al. (1982) haben allerdings auch Diperoxide bei 234 nm ein Absorptionsmaximum. Allein anhand eines UV-Spektrums kann die Ursache für die Banden, genau wie das Auftreten der Bande bei ca. 225 nm, nicht erklärt werden.

4.2.1.2 Untersuchungen mittels FTIR-Spektroskopie

In weiteren Untersuchungen wurden FTIR-Spektren während der Alterung (140 °C, 200 mL/min Lufteinleitung) von RME aus Versuch III aufgenommen (nach Methode FTIR-1). Zur genaueren Untersuchung einiger Auffälligkeiten im FTIR-Spektrum wurde an der Hochschule Coburg eine weitere Alterung von RME (140 °C, 200 mL/min Lufteinleitung) per FTIR-Spektroskopie analysiert (Versuch V; nach Methode FTIR-2; nach Bär, 2013). Die Alterung wurde nach der gleichen Methode durchgeführt (3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen). Sie wurde

jedoch über einen Zeitraum von 60 Stunden betrieben, um einen stärkeren Anstieg der Banden im Alterungsverlauf zu provozieren.

Abbildung 23 zeigt die FTIR-Spektren der Alterung von RME aus Versuch III nach der Methode FTIR-1. Da die unvergrößerten Spektren wenig aussagekräftig sind, wird hier nur Abbildung 23 exemplarisch gezeigt. Die FTIR-Spektren aus Versuch V befinden sich im Anhang (Abbildung 105).

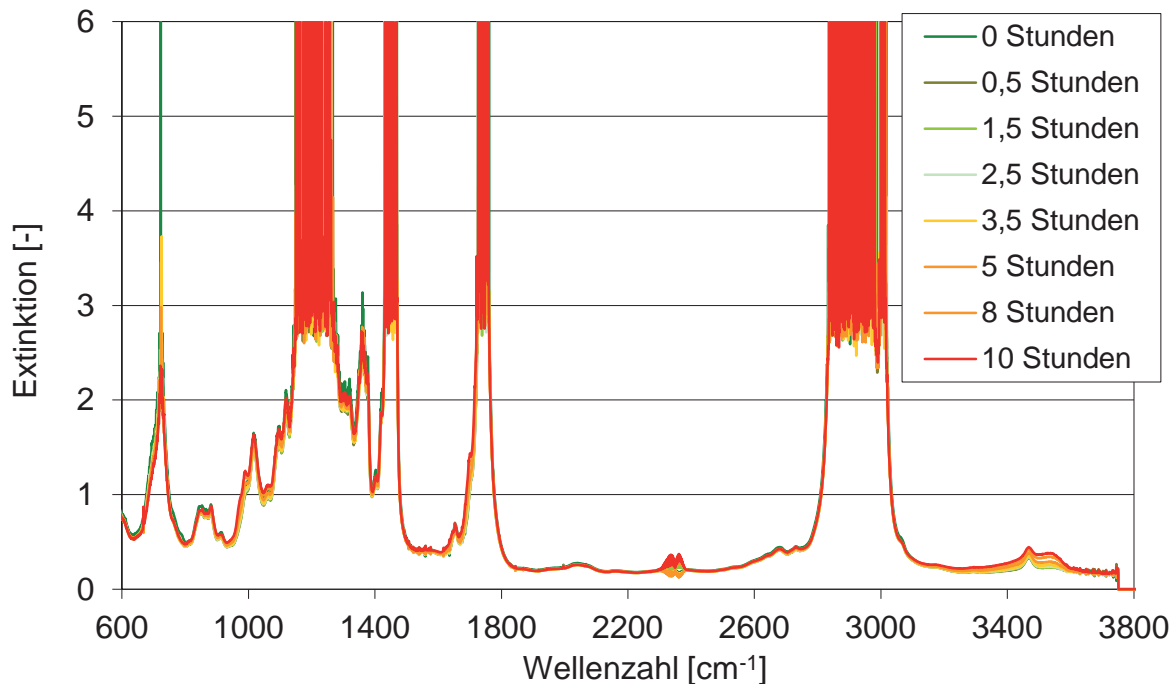


Abbildung 23: FTIR-Spektren (600-3800 cm⁻¹; nach Methode FTIR-1) von RME nach verschiedenen Zeiten der Alterung (Versuch III; Alterung nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Im Bereich von Wellenzahlen 1600-1800 cm⁻¹ sowie von 3200-3700 cm⁻¹ wurden alterungsabhängige Auffälligkeiten beobachtet, die im Folgenden genauer betrachtet werden. Dazu wurden die genannten Bereiche vergrößert und einzeln erläutert und diskutiert. Abbildung 24 zeigt die Vergrößerung des FTIR-Spektrums (nach Methode FTIR-1) von RME zu verschiedenen Zeiten der Alterung bei Wellenzahlen von 1600-1800 cm⁻¹.

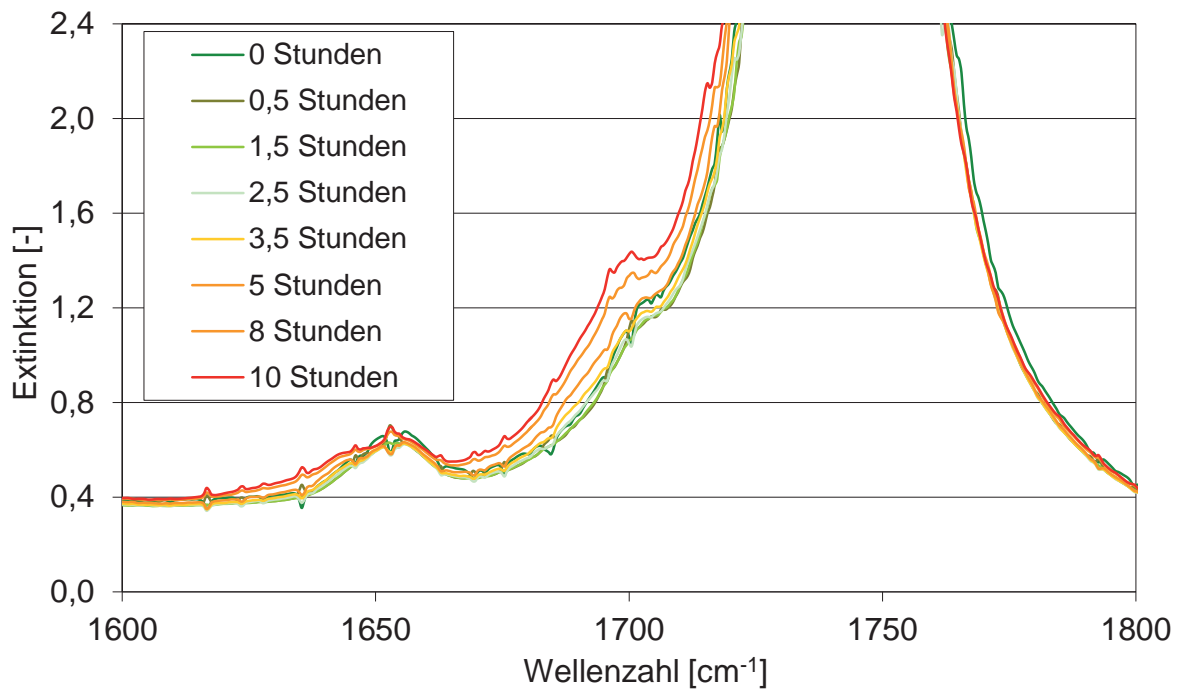


Abbildung 24: FTIR-Spektren (1600-1800 cm^{-1} ; nach Methode FTIR-1) von RME nach verschiedenen Zeiten der Alterung (Versuch III; Alterung nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist eine deutliche Erhöhung der Schulter einer Bande bei ca. 1700 cm^{-1} ab 8 Stunden zu erkennen. Diese Bande ist typisch für Carbonyle (Carbonsäuren, Aldehyde, Ketone oder Ester) (Cammann, 2001), kann anhand dieses Wellenzahlbereichs jedoch hier nicht eindeutig identifiziert werden. Andere Stoffgruppen können anhand des typischen Absorptionsbereichs allerdings ausgeschlossen werden. Fang und McCormick (2006) sowie Ogawa et al. (2008) beobachteten einen ähnlichen Verlauf von FTIR-Spektren und schrieben dies der Entstehung nicht näher definierter Carbonyle zu.

B10-Blends mit dem acht Stunden gealterten RME aus Versuch III zeigten erste Trübungen in einer Sichtprüfung. Es lässt sich demnach vermuten, dass es sich bei der Erhöhung der Schulter im FTIR-Spektrum um trübungsbildende Abbauprodukte handelt. Aus diesem Grund wurde anhand der FTIR-Spektren von Versuch V eine Vergrößerung des Bereichs von Wellenzahlen $1500\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$ vorgenommen (Abbildung 25) und interpretiert.

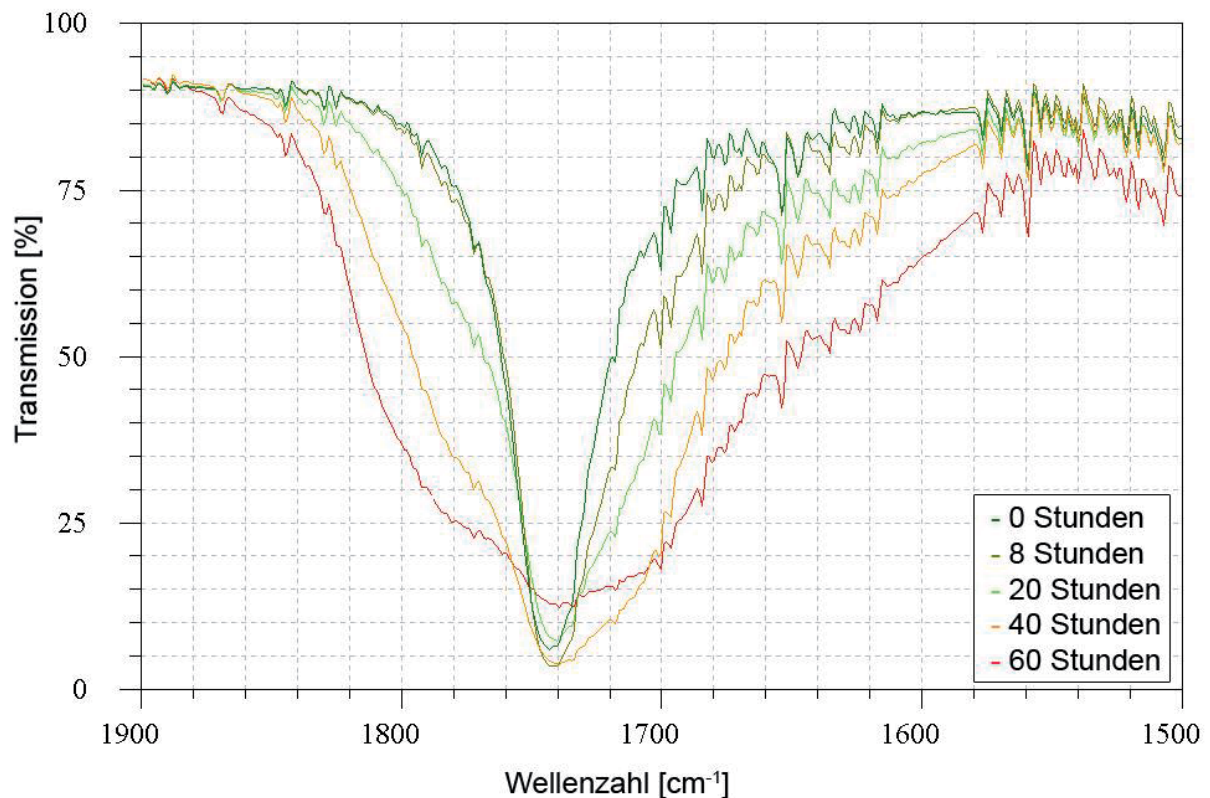


Abbildung 25: FTIR-Spektren (1500-1900 cm⁻¹; nach Methode FTIR-2) von RME nach verschiedenen Zeiten der Alterung (Versuch V; Alterung nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es lässt sich erkennen, dass bei einer längeren Alterung von RME über zehn Stunden eine weitere Erhöhung der Carbonyl-Bande aus Abbildung 24 auftritt. Allerdings wird bei längerer Alterung (> 20 Stunden) auch deutlich, dass es sich eigentlich um eine Verbreiterung der Bande bei ca. 1740 cm⁻¹ handelt. Bencze (1975) erklärte eine solche Verbreiterung mit der Tendenz einer steigenden Anzahl weiterer Carbonylverbindungen während der Autoxidation. Eine spektrale Auftrennung der Banden war Bencze (1975) jedoch nicht möglich und genaue Strukturen wurden nicht genannt.

Denkbar ist also eine Bandenverbreiterung durch eine Veränderung von Molekülen während der Alterung, in denen verschiedene Schwingungszustände der Carbonylbande vorkommen können. Diese Verbreiterung könnte allerdings auch durch veränderte zwischenmolekulare Wechselwirkungen zustande kommen, wie sie beispielsweise bei einer Viskositäts- oder Polaritätsänderung auftreten (Nürnberg und Surmann, 1991). Am wahrscheinlichsten ist der erste Ansatz: Die über die radikalische Autoxidation verlaufende Alterung erzeugt über mehrere radikalische Reaktionswege verschiedene Carbonylverbindungen mit entsprechend unterschiedlichen Schwingungszuständen. Eine Bestätigung dieser Vermutung und eine weitere Eingrenzung der Produkte können nicht allein mit FTIR-Spektroskopie erfolgen und müssen daher anhand weiterer Analysen stattfinden.

Die FTIR-Spektren der Alterung von RME zeigen weitere auffällige Banden im Bereich von Wellenzahlen 3200-3600 cm^{-1} .

Abbildung 26 zeigt das FTIR-Spektrum (nach Methode FTIR-1) von RME zu verschiedenen Zeiten der Alterung bei Wellenzahlen von 3200-3700 cm^{-1} .

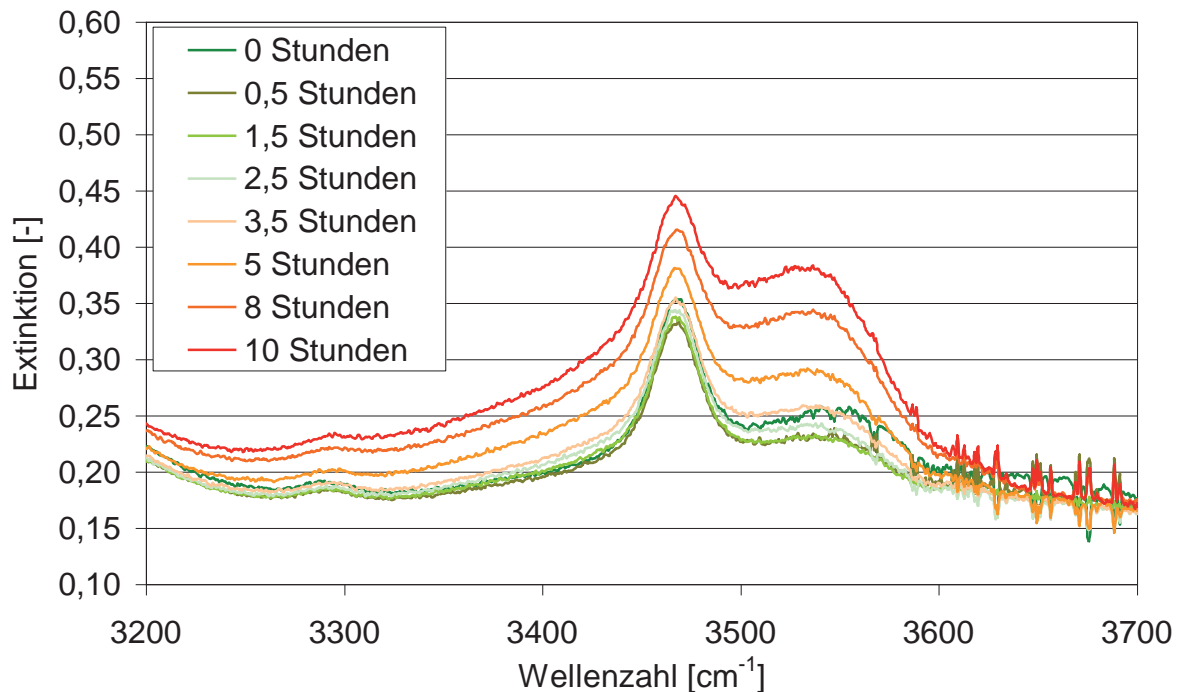


Abbildung 26: FTIR-Spektrum (3200-3700 cm^{-1} ; nach Methode FTIR-1) von RME nach verschiedenen Zeiten der Alterung (Versuch III; Alterung nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es sind zwei Maxima bei 3531 cm^{-1} und 3462 cm^{-1} erkennen, die im Laufe der Alterung ansteigen. Als Verursacher dieser Banden kommen nach Literaturangaben (Cammann, 2001; Vollhardt, 2000) Carbonsäuren, Wasser oder Alkohole in Frage. Für Carbonsäuren spricht die schon in Abbildung 24 und Abbildung 25 beobachtete Bandenverbreiterung bei ca. 1740 cm^{-1} , die vermutlich auf Carbonylverbindungen zurückzuführen ist. Auch in der Literatur wird von der Bildung von Säuren bei der Autoxidation von Lipiden berichtet (DeMan et al., 1987; Loury, 1972; Belitz et al., 2004; McCormick et al., 2007; Choe, 2008). Frankel (1984) berichtet allerdings auch von Kondensationen von Lipidperoxiden zu Dimeren und Polymeren bei der Autoxidation von Lipiden, sodass durchaus auch Wasser bei der Alterung im FTIR-Spektrum zu detektieren wäre. Eine eindeutige Identifikation der Substanzen allein anhand der FTIR-Spektroskopie kann nicht vorgenommen werden und bedarf weiterer Analysemethoden.

Eine auffällige Änderung des FTIR-Spektrums nach Methode FTIR-2 während der Alterung ist im Bereich der C-H-Schwingungen um 2800-3100 cm^{-1} festzustellen, wie Abbildung 27 zeigt. Das FTIR-Spektrum nach Methode FTIR-1 lieferte aufgrund von Detektorüberladung in diesem Bereich keine aussagekräftigen Daten und wird hier nicht gezeigt.

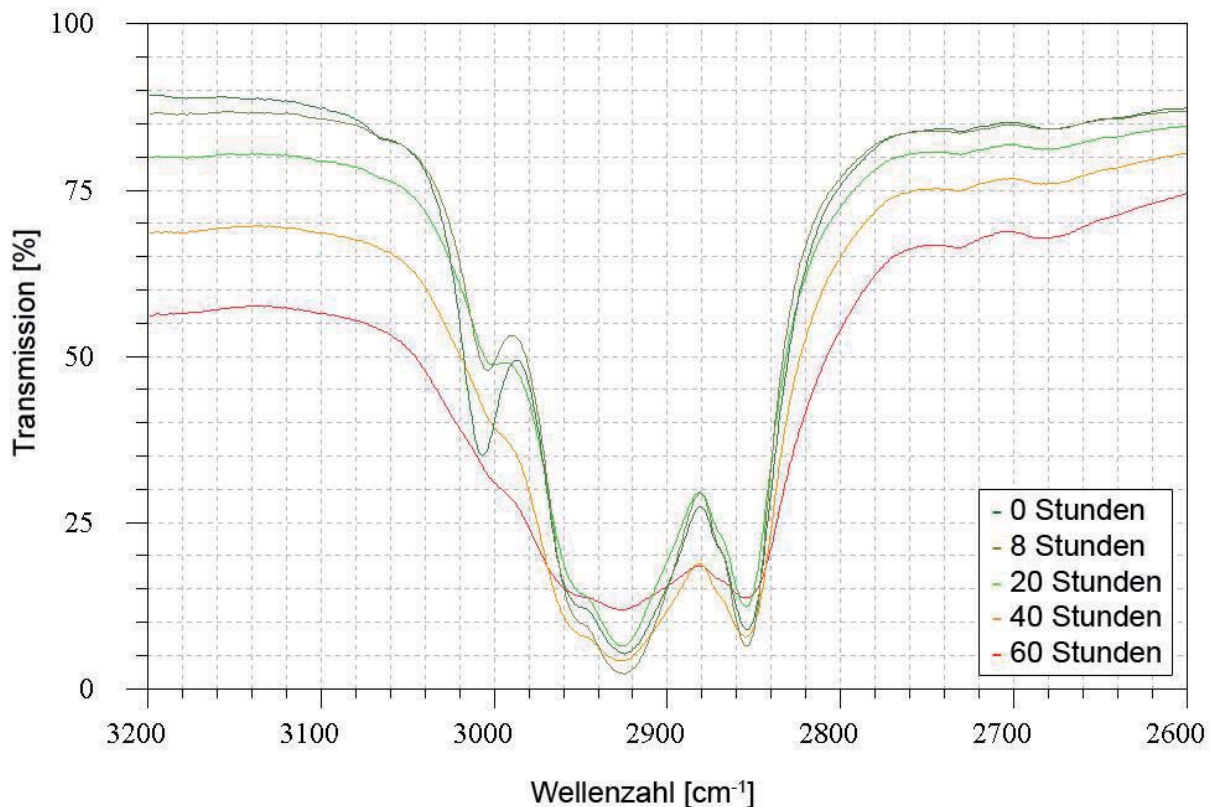


Abbildung 27: FTIR-Spektrum (2600-3200 cm^{-1} ; nach Methode FTIR-2) von RME nach verschiedenen Zeiten der Alterung (Versuch V; Alterung nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es fällt auf, dass im Laufe der Alterung ebenfalls eine erhöhte Transmission des gesamten Bereichs vorliegt. Es ist jedoch deutlich eine relative Verringerung der Bande knapp über 3000 cm^{-1} zu erkennen, die charakteristisch für Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffen ist. Im Laufe der Alterung von RME werden demnach die vorhandenen Doppelbindungen abgebaut. Der im theoretischen Teil dargestellte Mechanismus der Autoxidation, der eine bevorzugte Oxidation unter Verbrauch von Doppelbindungen vorsieht, kann hiermit bestätigt werden.

4.2.1.3 Zusammenfassung Untersuchung der Alterung

Durch die Alterung von Biodiesel wurden Substanzen erzeugt, die in Mischungen mit Dieselmotorkraftstoff bis B40 Trübungen ausbilden. Diese trübungsbildenden Substanzen zeigen sich im Verlauf einer Alterung erst nach dem Abbau der Antioxidantien. Eine künstliche, thermoxidative Alterung zeigte einen schnelleren Antioxidantienabbau als die natürliche Alterung, bei ansonsten gleichem Verhalten hinsichtlich Trübungsbildung. Diese künstliche Alterung wurde fortan für weitere Untersuchungen herangezogen. Spektroskopisch zeigten sich einige Auffälligkeiten während der Alterung von RME. So wurden in UV-Vis-Spektren Hinweise auf die Bildung von konjugierten Doppelbindungen beobachtet. FTIR-Spektren zeigten insgesamt einen Abbau von Doppelbindungen. Diese Diskrepanz ist wie folgt zu erklären: Im Laufe des Abbaus von Doppelbindungen werden zwischenzeitlich konjugierte



Doppelbindungen gebildet. Diese sind erst dann im UV-Vis-Spektrum zu erkennen. Mit fortschreitendem Abbau kommt es so zu einem Anstieg der Banden für konjugierte Doppelbindungen aber auch zu einer Verringerung der Bande für die gesamten Doppelbindungen.

Die FTIR-Spektren zeigen Hinweise auf die Bildung von nicht näher definierbaren Carbonylen.

4.2.2 Analyse gealterten Rapsölmethylesters

Der künstlich gealterte RME aus Versuch III sollte in weiteren Analysen hinsichtlich trübungsbildender Substanzen untersucht werden. Dabei ist es sinnvoll, ungealterten RME mit gealterten RME zu vergleichen und die Unterschiede zu analysieren.

4.2.2.1 Untersuchung von gealtertem RME anhand von Fettsäurespektren

Der in dieser Arbeit verwendete RME besteht zu 98 % (m/m) aus Fettsäuremethylestern (vgl. Anhang Tabelle 34 RME Analyse). Eine chemische Veränderung durch eine Alterung ist demnach in erster Linie bei den Fettsäuremethylestern zu suchen. Ein Fettsäuremustervergleich von RME vor und nach der Alterung sollte die eventuell bevorzugten Abbauedukte zeigen können, um daraus Hinweise auf Mechanismen und Alterungsabläufe zu erkennen. Die jeweiligen Fettsäuremuster wurden von der Firma ASG-Analytik-Service Gesellschaft mbH vorgenommen und sind in Tabelle 25 zu sehen. Da diese Fettsäureanalyse für die Kraftstoffanalyse von Biodiesel ausgelegt ist und mit entsprechender Toleranz behaftet ist, wurden hier keine chemisch-analytischen Ergebnisse erwartet. Beispielsweise werden bei dieser Analyse Substanzen außerhalb der angegebenen Fettsäuremethylester nicht berücksichtigt, sodass keine absoluten Aussagen bezüglich einzelner Anteile getroffen werden können. Für einen abschätzenden Überblick kann sie allerdings herangezogen werden.

Tabelle 25: Fettsäuremuster vor (RME) und nach (RMEalt) der Alterung von RME (Angaben in % (m/m); Alterung nach Kapitel 3.1.1)

Fettsäuremethylester	RME	RMEalt	Differenz RMEalt-RME
12:0 Laurin-	<0,1	<0,1	
14:0 Myristin-	<0,1	<0,1	
16:0 Palmitin-	4,7	5,6	0,9
16:1 Palmitolein-	0,3	0,3	0
18:0 Stearin-	1,4	1,9	0,5
18:1 Öl-	60,8	67,2	6,4
18:2 Linol-	20	15,2	-4,8
18:3 Linolen-	9,7	5	-4,7
20:0 Arachin-	0,5	0,7	0,2
20:1 Eicosen-	1,4	1,5	0,1
22:0 Behen-	0,3	1	0,7
22:1 Eruca-	0,4	0,5	0,1
24:0 Lignocerin-	0,2	0,5	0,3
24:1 Nervon-	0,2	0,2	0
Summe	99,9	99,6	

Das Fettsäuremuster von RME zeigt typischerweise einige Fettsäuremethylester mit Doppelbindungen (vgl. Tabelle 2 Kapitel 2.1.2 Biodiesel). Es fällt auf, dass der Anteil des Linolsäuremethylesters und des Linolensäuremethylesters jeweils um 4,8 bzw. 4,7 % (Summe 9,5 %) nach der Alterung abnimmt. Die weiteren Fettsäuremethylester nehmen insgesamt im gleichen Maße zu (Summe 9,2 %). Der Ölsäuremethylesteranteil nimmt dabei mit 6,4 % am meisten zu und der Rest verteilt sich auf die übrigen Fettsäuremethylester.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die mehrfach ungesättigten C18 Fettsäuremethylester Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester bei der Alterung abgebaut werden. Ein vergleichbares Ergebnis beobachteten auch Kerschbaum und Schweiger (2001) bei der Lagerung unter Lichteinwirkung einiger Pflanzenöle. Es wird deutlich, dass die Oxidation der Alterung hauptsächlich über die ungesättigten Fettsäuremethylester mit bisallylischen Wasserstoffatomen abläuft. Diese sind bekanntlich besonders anfällig für Autoxidationsreaktionen, da die Abstraktion der bisallylischen Wasserstoffatome relativ einfach gelingt. Die Abstraktionsfähigkeit eines Wasserstoffatoms von einem Lipidmolekül (respektive Biodieselmolekül) hängt von der Stärke der H-Bindung ab. In einer Kohlenwasserstoffkette wird

diese Bindungsstärke durch Doppelbindungen im Molekül beeinflusst. Abbildung 28 zeigt die Dissoziationsenergien von Wasserstoffbindungen in einem Kohlenwasserstoff.

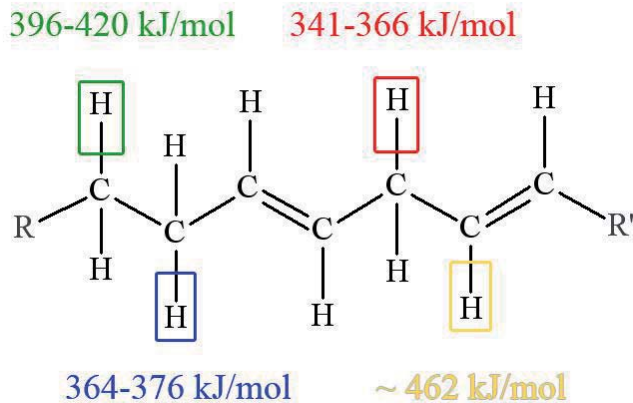


Abbildung 28: Dissoziationsenergien von Wasserstoffbindungen in einem Kohlenwasserstoff mit Doppelbindungen (nach Wagner et al., 1994; Schore, 2000; Vollhardt, 2000; Kamal-Eldin et al., 2003; Brückner, 2004)

Allylständige Wasserstoffatome weisen deutlich geringere Dissoziationsenergien auf als H-Atome in einer gesättigten Kette. Die geringsten Bindungsstärken in den Kohlenwasserstoffketten typischer Lipide zeigen bisallylische C-H-Bindungen (Cosgrove et al., 1987). Eine Erklärung dafür ist, dass sich die entstehenden allylischen und bis-allylischen Radikale der Abstraktionsreaktion gut durch eine Resonanzstruktur mit Elektronendelokalisierung über das konjugierte System stabilisieren lassen (Vollhardt, 2000; Waynick, 2005). Der wahrscheinlichste und häufigste Reaktionsweg ist also der über die Abstraktion eines bisallylischen Wasserstoffatoms, unter Ausbildung der entsprechenden Resonanzstruktur (vgl. Abbildung 29).

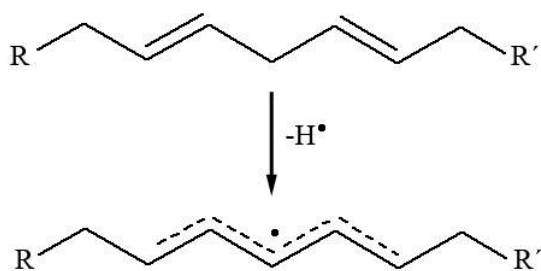


Abbildung 29: Abstraktion eines bisallylischen H-Atoms (nach dos Santos et al., 2011; Fang und McCormick, 2006)

Im nächsten Schritt können sich an den Enden der radikalen Resonanzstruktur Moleküle anlagern. Bei der Autoxidation ist dies bevorzugt Sauerstoff, so dass sich zwei Peroxiradikalisomere bilden können (vgl. Abbildung 30).

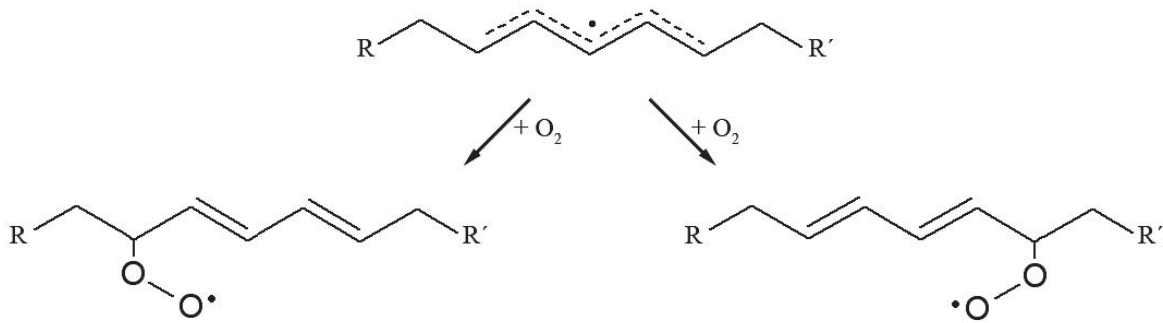


Abbildung 30: Bildung von Peroxiradikalisomeren (nach Fang und McCormick, 2006; dos Santos et al., 2011)

Auf diese Weise entstehen aus einer Isolenstruktur (isoliertes Doppelbindungssystem) verschiedene Konjuenstrukturen (konjugierte Doppelbindungen). Die Reaktion mit allylischen Wasserstoffatomen läuft nach dem gleichen Mechanismus ab. Die Resonanzstruktur nach der Abstrahierung des Wasserstoffatoms erstreckt sich dann nur über drei Kohlenstoffatome und ergibt entsprechend andere Isomere.

Mit den in der Literatur dargestellten Mechanismen können die beobachteten Ergebnisse der bisherigen Versuche gut erklärt werden. Mit der Alterung von RME wurde eine Autoxidation in Gang gesetzt, die bevorzugt mit Linol- und Linolensäuremethylester abläuft und in dessen Verlauf unkonjugierte, bisallylische Systeme zu konjugierten Systemen reagieren. Es konnte allerdings nicht festgestellt werden, zu welchen Produkten die Linol- und Linolensäuremethylester reagieren.

4.2.2.2 Untersuchung von gealtertem RME mittels Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Massenspektrometrie sollten die Alterungsprodukte im gealterten RME identifiziert werden. Dazu wurde ein Massenspektrum mit einem Elektronenspray-Massenspektrometer (ESI-MS) von gealtertem (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und ungealtertem RME vorgenommen. Die beiden Spektren wurden miteinander verglichen, um Informationen über die im gealterten RME enthaltenen Alterungsprodukte zu erlangen. Abbildung 12 zeigt die Massenspektren von RME und gealtertem RME (RMEalt). Die Massen im Spektrum setzen sich durch Anlagerung von Lösungsmittel- oder Puffermolekülen zu sogenannte Addukt-Ionen aus den Massen der Substanzen und Na^+ -Ionen zusammen. Zur besseren Orientierung sind die Addukt-Ionenmolmassen $[\text{M}+\text{Na}]^+$ der typischen Methylester von RME (Palmitinsäuremethylester, Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester) in das Spektrum integriert.

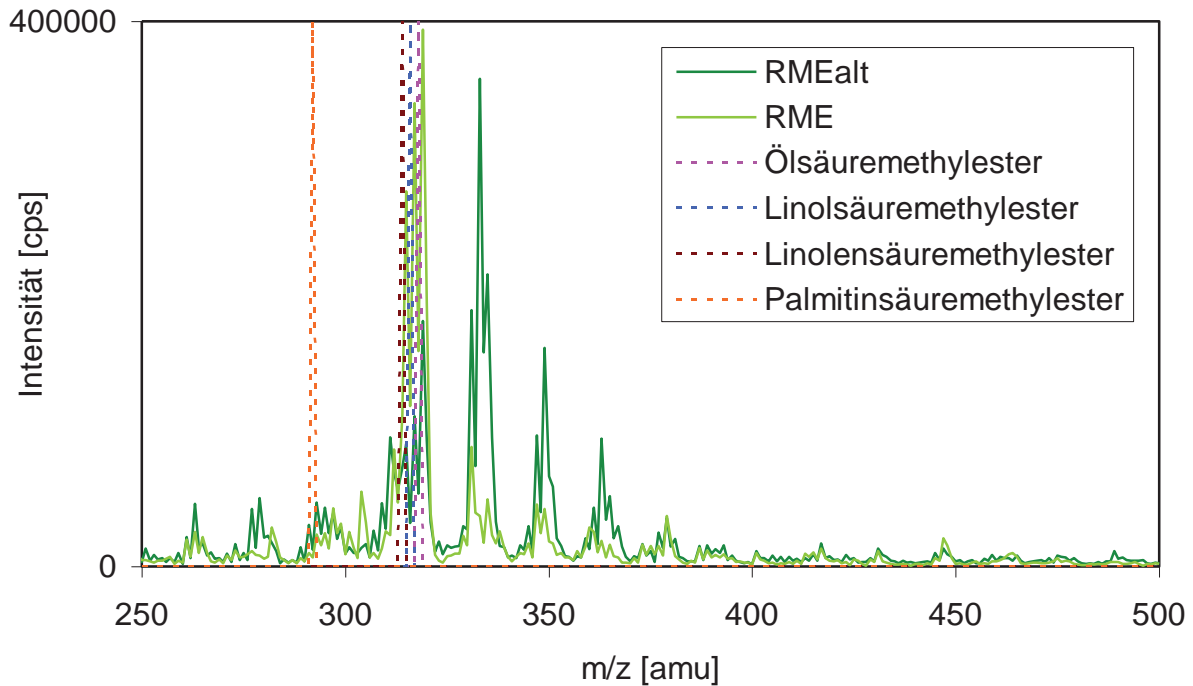


Abbildung 31: MS-Spektrum von RME und gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen); Molmassen von Öl-, Linol-, Linolen- und Palmitinsäuremethylester zur Orientierung

Es fällt auf, dass der gealterte RME (dunkelgrün, Abbildung 31) in den Bereichen von 275-285 m/z, 288-300 m/z sowie im Bereich zwischen 300-375 m/z teilweise deutlich höhere Peaks zeigt als der ungealterte RME (hellgrün, Abbildung 31). Im Bereich der C18 Methylester (315-319 m/z) sind jedoch geringere m/z zu erkennen. Das bedeutet zunächst einmal, dass es zumindest Reaktionen bei der Alterung gegeben haben muss, die die übliche Fettsäuremethylesterverteilung von RME verändert. Dabei sind zum Großteil Produkte mit höheren Massen als Palmitin-, Öl-, Linol- und Linolensäuremethylester zu beobachten. Ein Differenzspektrum von RME und gealtertem RME im Bereich von 300 bis 375 m/z stellt diese Beobachtungen anschaulicher dar (Abbildung 32). Hierzu wurden die Intensitäten des Massenspektrums von RMEalt von denen des RME abgezogen und grafisch dargestellt.

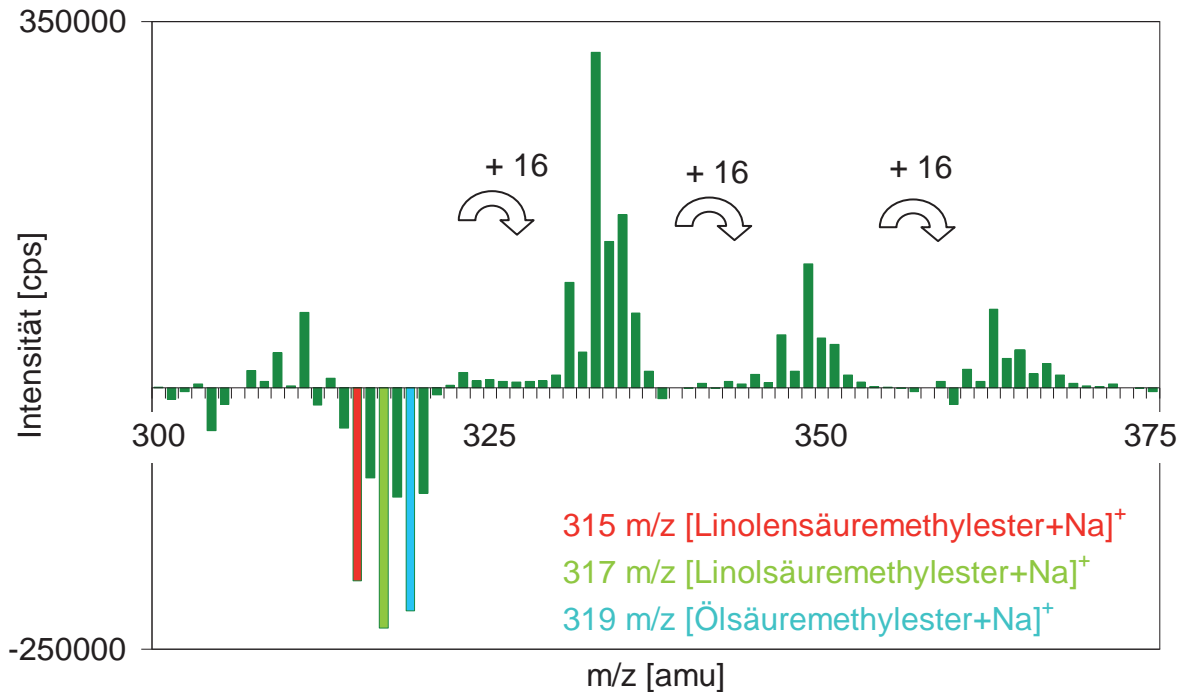


Abbildung 32: Differenzspektrum von RME und gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die typischen Methylester des RME im Vergleich zum gealterten RME abnehmen (farbig markierte Säulen). Weiter fällt auf, dass eine deutliche Zunahme bei den um 16, 32 und 48 m/z erhöhten Addukt-Ionen der Methylester erfolgt, welche auf Alterungsprodukte mit Sauerstoffanlagerung ($M_{\text{Sauerstoff}} = 15,99 \text{ g/mol}$) schließen lässt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Sauerstoffangriffe offensichtlich verstärkt an Linolsäuremethylester erfolgen, da deren Intensitäten bei der Sauerstoffanlagerung jeweils (+ 16 m/z, + 32 m/z, + 48 m/z) am stärksten sind und auch die Abnahme des Ausgangsmoleküls maximal ist. Ölsäuremethylester zeigt die zweitstärkste Abnahme vor Linolensäuremethylester, allerdings lässt sich keine eindeutige Reihenfolge der Sauerstoffanlagerung erkennen. Insgesamt ist die Aufstellung einer Reaktionsrangfolge aus dieser Messung kritisch zu bewerten, da die unterschiedlichen Häufigkeiten der Ausgangsmoleküle im RME bei der Abreaktion durch Autoxidation auch eine Rolle spielen könnten. Linolsäuremethylester ist im RME jedoch nicht am stärksten vertreten und es kann zumindest festgestellt werden, dass die Alterungsreaktion und die Sauerstoffanlagerung an diesem Molekül am häufigsten abläuft. Diese Beobachtung geht konform mit dem Mechanismus der Autoxidation, wonach bisallylische Systeme wie in Linol- und Linolensäuremethylester am einfachsten mit Sauerstoff reagieren (vgl. Abbildung 28).

Eine weitere Auffälligkeit der Massenspektren ist, dass bei der Alterung von RME die ungesättigten Methylester maximal mit bis zu drei atomaren Sauerstoffen reagieren. Die Anlagerung eines vierten Sauerstoffatoms ist nicht mehr zu erkennen (vgl. Abbildung 31). Die Oxidation fand offensichtlich bei dem untersuchten gealterten RME nur bis zu einem

bestimmten Grad statt. Es sind viele Erklärungen für diese Phänomene denkbar. Zunächst einmal ist es wahrscheinlich, dass die Anlagerungen von formal zwei Sauerstoffatomen unter Beibehaltung der Doppelbindungsanzahl über die in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellten Mechanismen ablaufen. In der Literatur wird davon ausgehend unter anderem von Additionsreaktionen der Peroxiradikale an Doppelbindungen (Dittmann, 1968; Mayo, 1968; Walther und Spitteller, 1993) und an konjugierte Systeme, aber auch von zyklischen Peroxiden und Diperoxiden (Chan et al., 1979) berichtet. Untersuchungen von Chan et al. (1979) zeigten, dass es bei Peroxiradikalen zu Austauschreaktionen mit atmosphärischem Sauerstoff kommt in dessen Verlauf ein Pentadienylradikal entsteht. Aus den daraus resultierenden Reaktionen ist die Entstehung einer Vielzahl von Produkten denkbar.

In diesem Zusammenhang wird in der Literatur oft auch von einem direkten Angriff ungesättigter Lipide durch Singulett-Sauerstoff berichtet. Sauerstoffmoleküle, die mit Lipiden reagieren, weisen zwei unterschiedliche Zustände und Elektronenstrukturen auf. Zum einen den energetischen Grundzustand ($^3\text{O}_2$, Triplett Zustand) und zum anderen den energetisch angeregten Singulett-Zustand ($^1\text{O}_2$). Triplett-Sauerstoff besitzt eine diradikalische Elektronenstruktur und kann demzufolge nur mit weiteren Radikalen reagieren. Der Singulett-Sauerstoff hingegen weist gepaarte Elektronen in seiner Elektronenstruktur auf und keine Radikale. Er kann somit auch mit nichtradikalischen, elektronenreichen Molekülen reagieren wie beispielsweise einem Doppelbindungssystem. Aus einer solchen Reaktion resultieren dann freie Radikale, so dass eine Radikalkettenreaktion initiiert wird (Kim und Min, 2008; dos Santos et al., 2011). Die wahrscheinlichsten Entstehungswege von Singulett-Sauerstoff im Rahmen der Autoxidation sind der Zerfall von Peroxiden und die Photosensibilisation. Die Photosensibilisation ist eine Reaktion bei der Energie in Form von Licht durch photosensitive Substanzen absorbiert wird und an Triplett-Sauerstoff unter Bildung von Singulett-Sauerstoff abgegeben wird (Kim und Min, 2008).

Insgesamt ist demnach eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten denkbar, die in diesem Fall zu Produkten wie Alkoholen, Epoxiden, Hydroperoxiden, Carbonylen und zyklischen Peroxiden führen können. Möglich sind auch Kombinationen aus diesen Stoffklassen. Auf diese Weise sind Sauerstoffanlagerungen von drei Atomen möglich, bei der ausgehend von der Ausgangssubstanz formal nur der Sauerstoff dazu kommt. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Doppelbindungen des Linolensäuremethylesters und der maximalen Anlagerung von Sauerstoff. In diesem Fall ist die Entstehung von Epoxiden an jeder Doppelbindung im Molekül am wahrscheinlichsten. Eine in der Literatur bestens untersuchte Reaktion zur Epoxidbildung ist die Prileshajev-Reaktion. Sie wird industriell für die Herstellung von Epoxiden aus Pflanzenölen angewendet, um PVC-Stabilisatoren, Weichmacher, Cross-linker in

Pulverbeschichtungen sowie in Epoxidharzen herzustellen. Dabei wird eine ungesättigte Fettsäure mit einem Peroxid in saurer Umgebung zu Epoxiden umgesetzt (Rüsch gen. Klaas und Warwel, 1999). Diese Bedingungen sind durchaus auch bei der Autoxidation von Biodiesel denkbar. Somit ist die Bildung von Epoxiden realistisch.

Dimere oder höhere Oligomere konnten in diesem Massenspektrum nicht detektiert werden, da die maximale m/z mit 500 amu unter denen der Dimere der Fettsäuremethylestern des RME (ab ca. $[580+Na]^+$ amu) liegt.

Weber und Erling (2008) setzten ebenfalls ein ESI-MS zur Untersuchung von Alterungsprodukten ein. Sie konnten nach dreitägiger Alterung unter Sonnenlicht bei Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester eine Vielzahl von oxidierten Produkten identifizieren. Auch die wiederkehrende Massendifferenz von 16 wurde beobachtet. Den in Abbildung 32 am stärksten vertretenen Massen 333, 349 und 363 werden bei Weber und Erling (Weber und Erling, 2008) hauptsächlich die oxidierten Methylester des Linolsäuremethylesters zugeordnet ($m/z = 333 - [LinolME+O+Na]^+$, $m/z = 349 - [LinolME+O_2+Na]^+$, $m/z = 363 - [LinolME+O_4+Na]^+-H_2O$) ohne auf die genaue Struktur einzugehen.

Zusammenfassend ist bei der dreifachen Sauerstoffanlagerung an Biodiesel von einer Kombination mehrerer Produkte auszugehen, die nur mit Hilfe anderer Analysemethoden getrennt und analysiert werden können.

4.2.2.3 Untersuchung von gealtertem RME mittels GC-MS

Die direkte Anwendung eines Massenspektrometers hat den Nachteil, ein Stoffgemisch nicht vor der Detektion trennen zu können. Eine der renommiertesten Methoden für solche Probleme sind GC-MS-Analysen. Durch den vorgeschalteten Gaschromatographen werden Stoffgemische aufgetrennt und können einzeln im Massenspektrometer detektiert werden. Aus diesem Grund wurden GC-MS-Chromatogramme von jeweils RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) aufgenommen und miteinander verglichen (Abbildung 33).

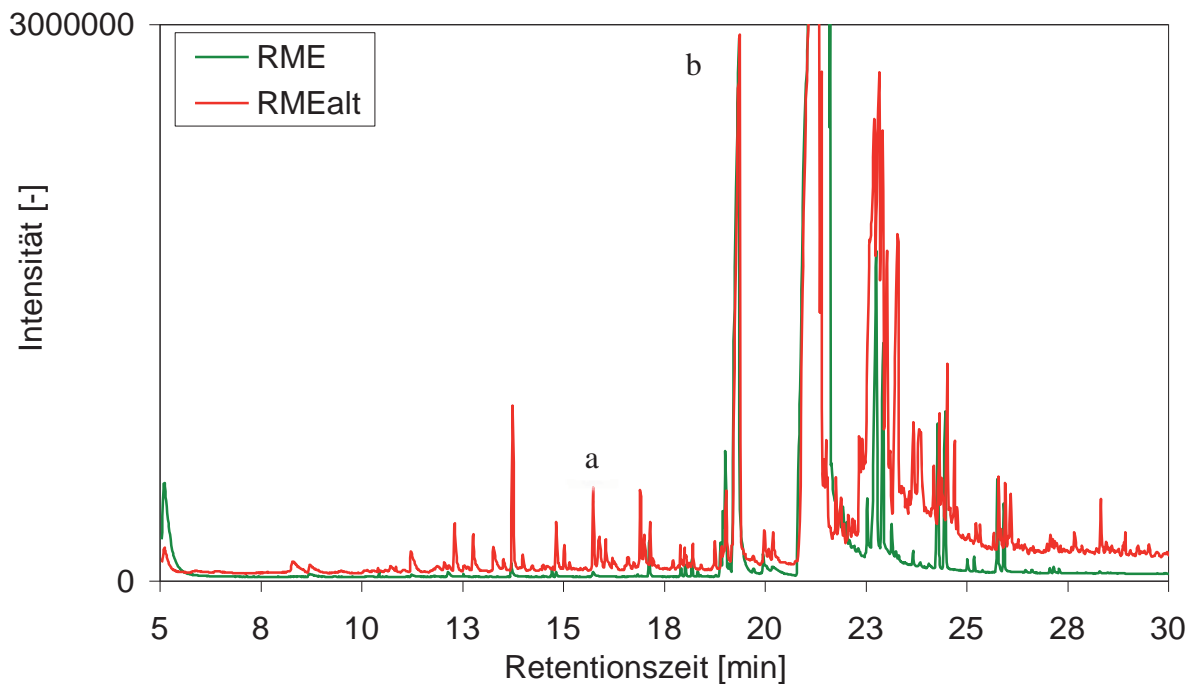


Abbildung 33: GC-MS-Chromatogramm von RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) nach Methode GC-MS-HS-1

Es ist deutlich zu erkennen, dass der gealterte RME nahezu über das gesamte Chromatogramm Peaks und eine erhöhte Intensität zeigt. Eine genaue Identifikation der Peaks ist damit sehr schwierig und in manchen Bereichen spekulativ.

Bei dem Peak bei 19,36 s (b) handelt es sich nach der Auswertung der Massenspektren um Palmitinsäuremethylester. Der Peak bei 15,74 s (a) deutet auf einen kurzen (unter C12:1) monounsättigten Methylester hin. Die weiteren Peaks konnten nicht identifiziert werden. Trotz dessen, dass keine Substanzen identifiziert werden konnten, kann aus dem Chromatogramm erkannt werden, dass sich bei der Alterung eine Vielzahl von Produkten bildet. Im Folgenden sollte versucht werden, eine bessere Trennung des Stoffgemisches zu erlangen. Eine weitere GC-MS-Analyse wurde durchgeführt, in der im Vergleich zu der vorherigen Analyse eine verbesserte Methode (Kapitel 3.2.2.5 GC-MS-HC-2) angewandt wurde, die zumindest eine bessere Trennung der typischen Methylester von RME versprach. Abbildung 34 zeigt die Chromatogramme von RME und RMEalt (gealterter RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) im Vergleich.

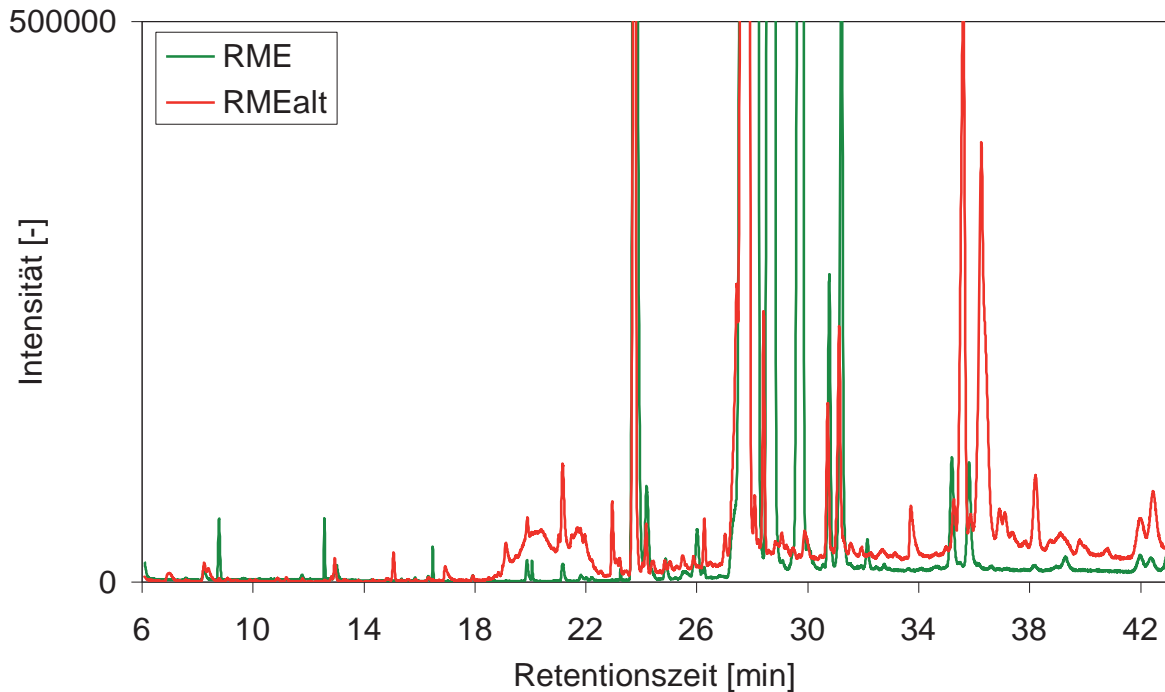


Abbildung 34: GC-MS-Chromatogramm von RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) nach Methode GC-MS-HC-2

Die typischen und am meisten im RME vertretenen Fettsäuremethylester konnten in beiden Massenspektren zu den Chromatogrammen identifiziert werden. Palmitinsäuremethylester wurde bei 23,7 min erkannt, Ölsäuremethylester bei 27,59 min, Linolsäuremethylester bei 28,39 min und Linolensäuremethylester bei 29,43 min. Bei 30,8 min wurde der Arachinsäuremethylester und bei 31,25 min der Eicosensäuremethylester erkannt. Der Peak bei 35,22 min konnte als Behensäuremethylester identifiziert werden und Erucasäuremethylester bei 35,85 min.

Wie auch schon in Abbildung 33 ist auch in Abbildung 34 deutlich zu erkennen, dass ein großer Teil des Chromatogramms von RMEalt mit überlagerten Peaks übersät ist. Es kann wie bei den anderen Chromatogrammen auch davon ausgegangen werden, dass es sich bei gealtertem RME um ein sehr breites Gemisch verschiedener Substanzen handelt. Auffällig ist zunächst besonders der Bereich zwischen der Retentionszeit von 18 und 23 Minuten von RMEalt. Es ist eine breite Bande über den gesamten Bereich zu erkennen, die bei RME nicht auftritt. Das dazugehörige Massenspektrum kann nicht eindeutig ausgewertet werden. Es sind jedoch typische Fragmente von gesättigten Methylestern bis C8 (Kohlenstoffkettenlänge des Fettsäurerests) zu erkennen. Im Chromatogramm fällt weiter auf, dass Linolsäuremethylester (28,39 min) stark und Linolensäuremethylester (29,43 min) nahezu komplett abgebaut wird. Arachinsäuremethylester (30,8 min) und Eicosensäuremethylester (31,25 min) werden leicht abgebaut. Bei 33,74 Minuten ist bei RMEalt ein Peak zu erkennen, der im RME noch nicht auftrat. Das Massenspektrum liefert keine eindeutigen Ergebnisse, es deutet allerdings stark auf einen gesättigten C8 Methylester mit einer Cyclopentylgruppe hin. Behensäuremethylester (35,22 min) und

Erucasäuremethylester (35,85 min) nehmen im RMEalt leicht ab. Bei 35,63 und 36,28 Minuten treten jedoch zwei hohe Peaks auf, die im RME nicht vorhanden sind. Es handelt sich laut Massenspektrum-Datenbank jeweils um Methyl-9,10-epoxy-octadecanoate (vgl. Abbildung 103 und Abbildung 104), wobei der Unterschied zwischen beiden Peaks nicht herauszufinden ist. Vermutlich handelt es sich um Isomere des Methyl-9,10-epoxy-octadecanoate. Epoxide wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen bei der Untersuchung der Autoxidation von Lipiden gefunden (Dittmann, 1968; Schieberle et al., 1979; Walther und Spiteller, 1993; Byrdwell und Neff, 1999; Schumacher, 2013). Bei 38,25 Minuten ist ebenso ein relativ hoher Peak zu erkennen, der im RME nicht so stark vertreten ist. Dieser Peak konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. In der Literatur werden Untersuchungen der Autoxidation von einer unüberschaubaren Produktvielfalt begleitet. In vielen Arbeiten wurde von Aldehyden (Choe, 2008) Ketonen (Schieberle et al., 1979; Kim und Min, 2008; dos Santos et al., 2011), Carbonsäuren (hauptsächlich Ameisensäure) (DeMan et al., 1987; McCormick et al., 2007; Choe, 2008), Peroxide (Dittmann, 1968), Epoxiden (Dittmann, 1968; Schieberle et al., 1979; Walther und Spiteller, 1993; Byrdwell und Neff, 1999; Schumacher, 2013), Diketonen (Hess und O'Hare, 1950), Epoxyhydroperoxide (Kamal-Eldin et al., 2003) Bishydroperoxide und Bisepoxide (Byrdwell und Neff, 1999) berichtet. Denkbar sind aber auch weitere Produkte, wie beispielsweise zyklische endo-Peroxide die aus einer formalen Diels-Alder-Addition mit Sauerstoff und konjugierten Dienen entstehen könnten (Fang und McCormick, 2006; Pajunen und Kamal-Eldin, 2008; Hopf, 2011). Die meisten Reaktionen basieren auf der Reaktivität von Doppelbindungssystemen in Lipiden. Im Laufe der Autoxidation werden diese Doppelbindungen auf verschiedenste Arten abgebaut und reagieren zu unreaktiven Produkten. Die Mechanismen zur Bildung dieser Substanzen sind äußerst vielfältig und teilweise sehr komplex. Die Oxidation von Lipiden ist zudem noch immer nicht vollständig verstanden (Kamal-Eldin und Pokorný, 2005; Waynick, 2005). Zum einen liegt das an den begrenzten analytischen Methoden (Byrdwell und Neff, 1999). Zum anderen sind die vielen teilweise parallel ablaufenden Radikalreaktionen sehr komplex und viele der Produkte sehr instabil (Kamal-Eldin und Pokorný, 2005). In den bisherigen Untersuchungen dieser vorliegenden Arbeit konnten die meisten der entstehenden Substanzen bei einer Autoxidation von RME nicht identifiziert werden. Es wurde jedoch klar, dass es sich, wie in der Literatur berichtet, um ein komplexes Substanzgemisch handeln muss. Eine Eingrenzung auf ausschließlich für die Trübungsbildung verantwortlichen Substanzen konnte nicht vorgenommen werden. Für weitere Analysen ist es nötig, die trübungsbildenden Substanzen zu isolieren.



4.2.2.4 Zusammenfassung Analyse gealterten Rapsölmethylesters

Trotz zahlreicher Analysen konnten kaum eindeutigen Aussagen über die Produkte bei der Alterung von RME gemacht werden. Es wurden zwar ein bevorzugter Verbrauch von Linol- und Linolensäuremethylester sowie ein Abbau der Doppelbindungen während der Alterung festgestellt. Allerdings zeigen die meisten Analysen nur diffuse Hinweise auf Produkte wie Carbonyle, Carbonsäuren, Wasser, Alkohole, gesättigte C5-Ringe, konjugierte Doppelbindungen oder Diperoxide.

Ferner wurde festgestellt, dass die Alterung eine Anlagerung von bis zu drei Sauerstoffmolekülen an RME bewirkt. Passend dazu konnten mindestens zwei verschiedene Epoxide eindeutig identifiziert werden, die als Produkte in Frage kommen würden.

Es konnte nicht festgestellt werden, welche Produkte bei der Alterung von RME zu Trübungen in Blends mit Dieseldieselkraftstoff führen. Es deutete sich lediglich ein autokatalytischer Mechanismus bei deren Entstehung an, der höchstwahrscheinlich über die Bildung von Hydroperoxiden läuft.

4.2.3 Analyse isolierter Alterungsprodukte

4.2.3.1 Isolierung trübungsbildender Substanzen

Die Analyse gealterten RMEs war nicht zielführend bei der Identifikation der trübungsbildenden Substanzen. Aus diesem Grund sollten trübe Blends gefiltert werden, um die trübungsverursachenden Substanzen zu isolieren. Dabei stellte sich heraus, dass mit dem passenden Filter (regenerierte Cellulose, Porengröße 0,45 µm; vgl. Kapitel 3.1.3) die Trübung aus der Probe gefiltert werden konnte. So konnten erstmals kleine Mengen des Trübungsprodukts für erste Voruntersuchungen isoliert werden. Es handelt sich dabei um eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit, die gut in Ethanol, aber schlecht in n-Hexan löslich ist. Es fiel besonders auf, dass bei dem Lösungsversuch das gefilterte Produkt Trübungen in n-Hexan verursachte. Mischungen mit n-Hexan und gealtertem RME zeigten ebenfalls eine Trübung, sodass statt Dieseldieselkraftstoff auch n-Hexan für Trübungsuntersuchungen in Mischungen eingesetzt werden konnte. Da bei Mischungen mit Dieseldieselkraftstoff stets die Gefahr besteht, dass der aus vielen Komponenten bestehende Dieseldieselkraftstoff eventuell folgende Analysen erschwert (Banden- bzw. Peaküberlagerung etc.), wurden die weiteren Mischversuche mit n-Hexan unternommen. N-Hexan ist wie die meisten Dieseldieselkraftstoffkomponenten ein Alkan und damit relativ reaktionsträge. Es hat zudem den Vorteil eines niedrigen Siedepunkts von 69 °C, was das destillative Entfernen aus einer Probe erleichtert.

Es wurde vermutet, dass es sich bei der gefilterten Trübung um eine relativ polare Substanz handeln muss. Da ungealterter RME in n-Hexan löslich ist, herrscht hier offensichtlich ein Polaritätsunterschied. Dieser sollte es nach dem chromatographischen Prinzip ermöglichen, RME und die polare, trübungsbildende Substanz zu trennen. Es wurde daher eine chromatographische Säule aufgebaut, um die polaren Komponenten des gealterten RMEs (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) abzutrennen. Dazu wurden 100 g gealterter RME (nach Methode 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) chromatographisch in neun Fraktionen getrennt und hinsichtlich Trübungsbildung in 1:10 Mischungen mit n-Hexan untersucht (Versuch VI). Die Fraktionen 1 bis 6 zeigten keinerlei Auffälligkeiten, während die Fraktionen 7 bis 9 eine deutliche Trübung aufwiesen. Die für die Trübung in Blends verantwortlichen Stoffe sind demnach in der polaren Fraktion eines gealterten RMEs zu finden. Zur genauen Ermittlung des Anteils der polaren Fraktion am eingesetzten gealterten RME wurde die Fraktion 7 als Übergangsfraktion zwischen unpolarer Fraktion und polarer Fraktion einer weiteren chromatographischen Trennung unterworfen. Dadurch wurden die unpolaren Reste von dieser Fraktion entfernt. Sämtliche polaren Fraktionen wurden gewogen und der Anteil der polaren Fraktion an der Einwaage des gealterten RMEs wurde ermittelt. Es ergaben sich ca. 17 % (m/m) polare Fraktion im gealterten RME. Diese Angabe ist jedoch spezifisch auf den eingesetzten gealterten RME bezogen, da die Alterungsdauer einen Einfluss auf die Bildung von Sedimenten hat, wie eine weitere Untersuchung (Versuch VII) zeigte:

Die unpolaren Fraktionen aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME wurden einer weiteren Alterung unterzogen. Dazu wurden den vereinten Fraktionen für fünf Stunden bei 110 °C Luft eingeleitet. Anschließend wurde wieder eine 1:10 Mischung mit n-Hexan hergestellt und eine auftretende Trübung im Gegenlicht beobachtet. Da vor der Alterung keine Trübung mit den unpolaren Fraktionen auftrat, lässt sich daraus schließen, dass der gealterte RME noch nicht vollständig „durchgealtert“ ist und eine weitere Alterung noch mehr polare Anteile im RME erzeugt.

Die chromatographische Trennung von gealtertem RME wurde in ähnlicher Weise auch von Márquez-Ruiz und Dobarganes (2005) und Fuchs et al. (2011) bei der Analyse von Oxidationsprodukten von Lipiden beschrieben.

4.2.3.2 Analysen der trübungsbildenden Substanz

Von den Fraktionen 2 und 9 aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME wurden GC-FID-Chromatogramme aufgenommen, um aufgrund der Unterschiede im Chromatogramm eventuelle Aussagen über die polare, trübungsbildende Fraktion 9 machen zu

können. Zusätzlich wurden RME und gealterter RME analysiert, um die Fraktionen im Gesamtkontext zu sehen (Abbildung 35).

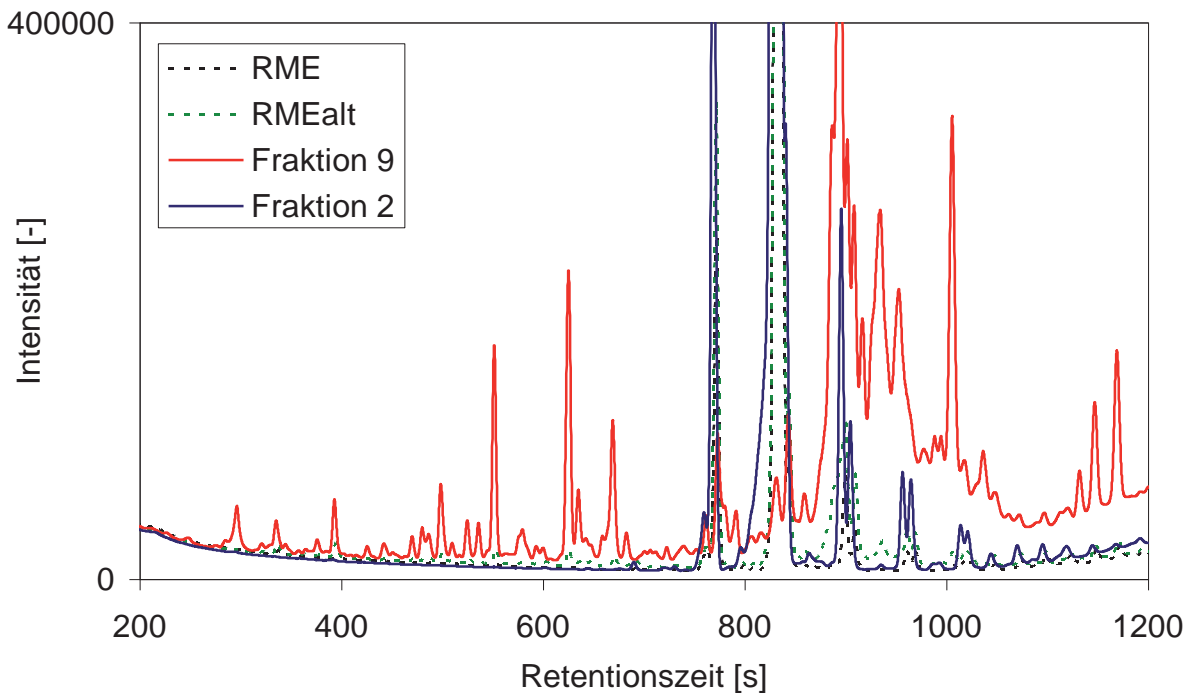


Abbildung 35: GC-FID Chromatogramme von RME, gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und der Fraktionen 2 und 9 aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME

Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen der polaren (Fraktion 9) und der unpolaren (Fraktion 2) Fraktion zu erkennen. Während die unpolare Fraktion 2 weitestgehend die gleichen Peaks aufweist wie RME, zeigt die Fraktion 9 andere und auch deutlich mehr Peaks. Einige Peaks von Fraktion 9 sind mit geringerer Intensität auch bei RMEalt zu sehen. Technisch bedingt ist eine Identifikation aller Peaks mit einem GC-FID nicht möglich, da es sich bei einem Flammenionisationsdetektor (FID) nicht um einen qualitativen, strukturaufklärenden Detektor handelt. Üblicherweise werden Substanzen über Vergleichsmessungen mit bekannten Substanzen anhand der Retentionszeiten identifiziert. Bei unbekanntem Stoffen können lediglich abschätzende Aussagen über die Siedeeigenschaften (abhängig von der eingesetzten Säule auch andere Eigenschaften) einer Substanz getroffen werden. Bei Fraktion 9 ist ein Peaksschwerpunkt im hinteren Bereich des Chromatogramms zu erkennen, welcher auf höhersiedende Komponenten als im RME hinweist.

Die mit gealtertem RME vorgenommene chromatographische Trennung wurde mit ungealtertem RME wiederholt (Versuch VIII). Es sollte damit festgestellt werden, ob es sich bei den Substanzen aus der polaren Fraktion des gealterten RMEs tatsächlich um oxidative Abbauprodukte handelt oder ob diese auch in ungealtertem RME auftreten. Insgesamt wurden sechs Fraktionen aufgefangen, von denen die erste aufgrund von zu geringem Volumen nach

dem Abrotieren verworfen wurde. Die Fraktionen 2 bis 4 wurden als unpolare Fraktionen deklariert, da sie hauptsächlich durch n-Hexan von der Säule gespült wurden. Fraktion 5 und 6 stellten die polaren Fraktionen dar, die durch Ethanol eluiert wurden. Mischungen mit n-Hexan im Verhältnis 1:10 zeigten bei keiner Fraktion eine Trübung. Es konnte somit festgestellt werden, dass keine trübungsbildenden oxidativen Abbauprodukte im ungealterten RME enthalten sind.

Anhand vergleichender GC-FID-Analysen der polaren Fraktionen von RME und gealtertem RME sollten Aussagen über die trübungsbildenden, polaren Substanzen in gealtertem RME getroffen werden. Zeigen sich Peaks in beiden Chromatogrammen, kann zumindest schon ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um eine trübungsbildende Substanz handelt. Einen deutlichen Hinweis auf eine trübungsbildende Substanz würde ein Peak geben, der ausschließlich in gealtertem RME auftritt.

Abbildung 36 zeigt den Vergleich der polaren Fraktionen von gealtertem (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und ungealtertem RME im GC-FID-Chromatogramm.

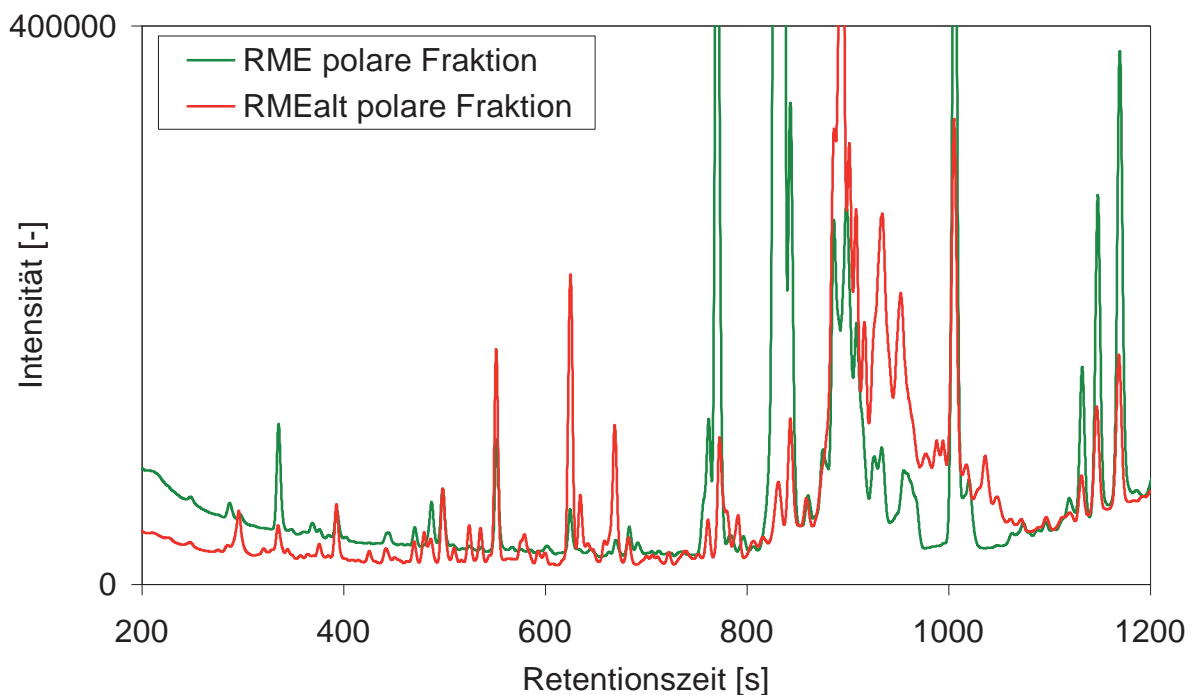


Abbildung 36: GC-FID-Chromatogramm von den polaren Fraktionen von RME und RMEalt (gealterter RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Die Peakmuster der polaren Fraktionen von ungealtertem RME ähneln dem der polaren Fraktion von gealtertem RME in vielen Bereichen. Peaks, die sowohl in „RME polare Fraktion“ als auch in „RMEalt polare Fraktion“ zu finden sind, können somit als Trübungsbildner in Blends mit gealtertem RME ausgeschlossen werden. Die übrigen alterungsbedingten Peaks sind im gesamten Chromatogramm verteilt und konnten weder identifiziert werden, noch kann eine allgemeine Aussage über sie getroffen werden. Zudem sind diese Peaks von relativ geringer

Intensität, so dass diese nur einen geringen Anteil an der Probenmenge haben dürften. Ein eindeutig der Trübungsbildung zuzuordnender Peak konnte nicht gefunden werden.

Eine GC-FID-Analyse erwies sich aufgrund der großen Anzahl an unbekanntem Substanzen als unpassend für eine Stoffidentifikation. Aus diesem Grund wurde eine Analyse von einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) in einer GC-MS (Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung) vorgenommen. Abbildung 37 zeigt das Chromatogramm dieser Analyse nach der Methode GC-MS-1 (Kapitel 3.2.2.5).

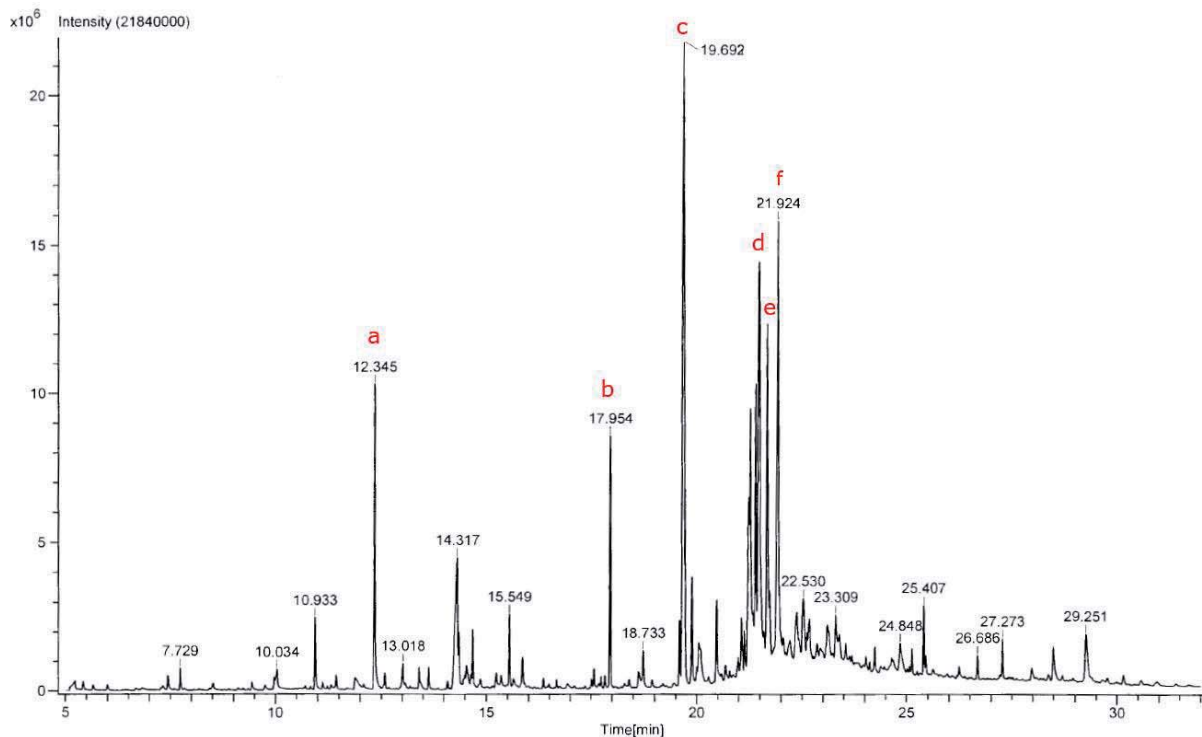


Abbildung 37: GC-MS-Chromatogramm (nach Methode GC-MS-1) von einer Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist wie auch bei der GC-FID-Analyse eine große Anzahl von Peaks zu erkennen. Das Chromatogramm zeigt auch, dass nicht alle Substanzen der Probe gut voneinander getrennt werden konnten. Durch die Überlagerung von Substanzen in einem Peak ist die Identifikation anhand des hinterlegten Massenspektrums schwierig bis unmöglich. Bis auf fünf der sechs höchsten Peaks (**a** bis **e** in Abbildung 37) konnten keine Substanzen im Chromatogramm ausreichend identifiziert werden. Der zweithöchste Peak (**f**) bei 21,92 Minuten konnte nicht identifiziert werden. Peak **e** bei 21,66 Minuten weist auf einen C18 Alkohol hin, allerdings sind auch typische Fragmente eines Ethers sowie eines C20 Esters im Massenspektrum zu erkennen. Peak **d** bei 21,47 Minuten zeigt Fragmente von verschiedenen C18 Epoxiden. Bei Peak **c** (19,69 min) handelt es sich eindeutig um Ölsäuremethylester. Peak **b** bei 17,95 Minuten lässt sich

Palmitinsäuremethylester zuordnen. Das Massenspektrum von Peak **a** bei 12,35 Minuten zeigt deutliche Merkmale von Octansäuremethylester.

Insgesamt fällt auf, dass die Chromatogramme und Massenspektren auf eine große Anzahl von verschiedensten Substanzen der polaren Fraktion hinweisen. Es zeigte sich, dass auch diese GC-MS-Analyse keine eindeutige Aussage über die trübungsbildenden Substanzen zulässt.

Aus den GC-FID-Untersuchungen in Abbildung 36 kann geschlossen werden, dass es sich bei der trübungsbildenden Substanz um einen Stoff handelt, der nicht mit der hier eingesetzten GC-FID-Methode detektierbar ist. Das könnten Substanzen sein, die sich im GC-System zersetzen, gar nicht erst aufgenommen oder aber nicht von dem FID detektiert werden können. Letzteres würde für anorganische Substanzen sprechen. Allerdings würde dieses einen anorganischen Stoffeintrag während der Alterung bedeuten, der ausgeschlossen werden kann. Es bleibt also zu untersuchen, ob eine Zersetzung der Moleküle stattfindet oder diese aufgrund bisher undefinierter Gründe von dem GC-System nicht aufgenommen werden können. Ein Grund könnte sein, dass die Moleküle trotz der hohen Injektortemperaturen von 300 °C (vgl. Tabelle 11: GC-FID Daten) keinen ausreichend hohen Dampfdruck haben, um in die Säule zu gelangen. Für eine Zersetzung spricht jedoch, dass in den GC-FID- und GC-MS-Untersuchungen stets eine Vielzahl von unterschiedlichen Substanzen detektiert wurde.

Zur Ergründung dieses Phänomens wurde eine polare Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) in einem Destillationsaufbau auf 330 °C erhitzt (nach 3.1.2 Methode zur Destillation und Temperierung von Proben; Versuch IX).

Eine Zersetzung würde sich bei der Destillation in einer Kondensatbildung äußern, die im GC-FID ein ähnliches Chromatogramm zeigen würden wie RME_{alt} in Abbildung 36. Bei einem für die GC-Methoden zu niedrigem Dampfdruck würde sich kein Kondensat bis 300 °C bilden. Es zeigte sich, dass bei ca. 254 °C Sumpftemperatur ein geringes Volumen (ca. 5 µL) Kondensat aufgefangen werden konnte. Die GC-FID-Analyse zeigte jedoch nur sehr geringe Peaks bei kürzeren Retentionszeiten und keine Ähnlichkeit mit der GC-FID-Analyse der polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME in Abbildung 36. Es konnte somit größtenteils ausgeschlossen werden, dass die Peaks in GC-basierenden Analysemethoden von Zersetzungsprodukten der polaren Fraktion von gealtertem RME herrühren. Bei den trübungsbildenden Anteilen von gealtertem RME handelt es sich demnach hauptsächlich um eine Substanz oder ein Substanzgemisch mit einem hohen Siedepunkt oder hohem Siedebereich. Eine simulierte Destillation (Simdis), vorgenommen von der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft, sollte dieses Ergebnis zum Teil bestätigen. Abbildung 38 zeigt die Siedeverläufe

von RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) bei einer Simdis nach dem ASTM D7169 Standard (geeignet für Siedebereiche bis 720 °C).

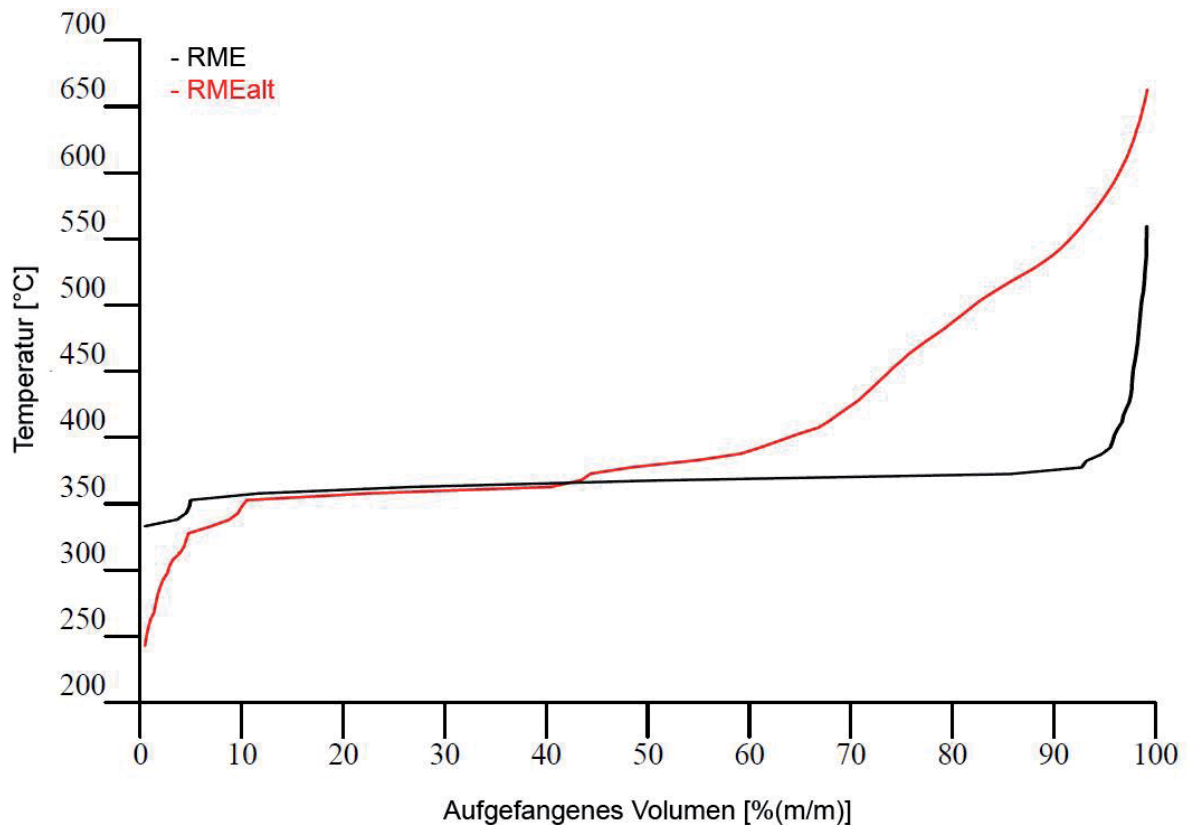


Abbildung 38: Simulierte Destillation von RME (schwarz) und gealtertem RME (RMEalt, rot; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist deutlich zu erkennen, dass der gealterte RME einen vom RME abweichenden Siedeverlauf zeigt. Während RME einen IBP (Initial Boiling Point; Siedeanfang) von 331 °C aufweist, ist der von RMEalt mit 243 °C deutlich niedriger. Der FBP (Final Boiling Point; Siedeendpunkt) ist bei dieser Analyse bei RMEalt hingegen mit 672 °C höher als der von RME mit 569,5 °C.

Der Siedeverlauf des RMEalt lässt erkennen, dass während des Alterungsprozesses von RME Stoffe mit niedrigeren Siedepunkten und Stoffe mit höheren Siedepunkten entstanden sind. Niedrigere Siedepunkte sprechen für Spaltprodukte des RME mit kürzerer Kettenlänge. Hohe Siedepunkte können aus Kettenverlängerungen resultieren. Allerdings ist auch die Bildung von Stoffen mit Wasserstoffbrückenbindungen oder stärkeren Wechselwirkungen untereinander denkbar. Ebenso würden auch Oligomere oder Polymere höhere Siedepunkte zeigen. Insgesamt ist anhand des Siedeverlaufs auszuschließen, dass es sich bei den Alterungsprodukten von RME um eine einzelne Substanz handelt. Vielmehr entsteht eine Vielzahl von unterschiedlichsten Produkten, was durch die meisten der bisherigen Untersuchungen bestätigt werden kann.

Es wurden Gelpermeationschromatographie-Untersuchungen (GPC) von der Firma ASG-Analytik-Service Gesellschaft mbH vorgenommen, um den Anteil und die Verteilung der höhermolekularen Substanzen in gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von

Kraftstoffen) zu ermitteln. Die Analysen wurden zum Vergleich mit ungealtertem RME und mit einer definierten Standard-Mischung (Testmix) aus Fettsäurederivaten der Firma ASG-Analytik-Service Gesellschaft mbH gemessen. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus sogenanntem Triglyceridpolymer (18,1 min; im Wesentlichen ein Dimer aus der Pflanzenölalterung; Molmasse 1750 g/mol), Tri-, Di-, und Monoglycerid (19,6 min, Molmasse 900 g/mol; 20,5 min; 21,9 min, Molmasse 350 g/mol) sowie Fettsäuremethylester (22,2 min, Molmasse 300 g/mol). Abbildung 39 zeigt das GPC-Chromatogramm von ungealtertem und gealtertem RME, sowie dem Testmix aus verschiedenen Fettsäurederivaten. Da die Methode nicht spezifisch auf Fettsäuremethylesterpolymere oder -oligomere ausgerichtet ist, lassen sich die Molmassen des RME anhand des Testmix nur abschätzen.

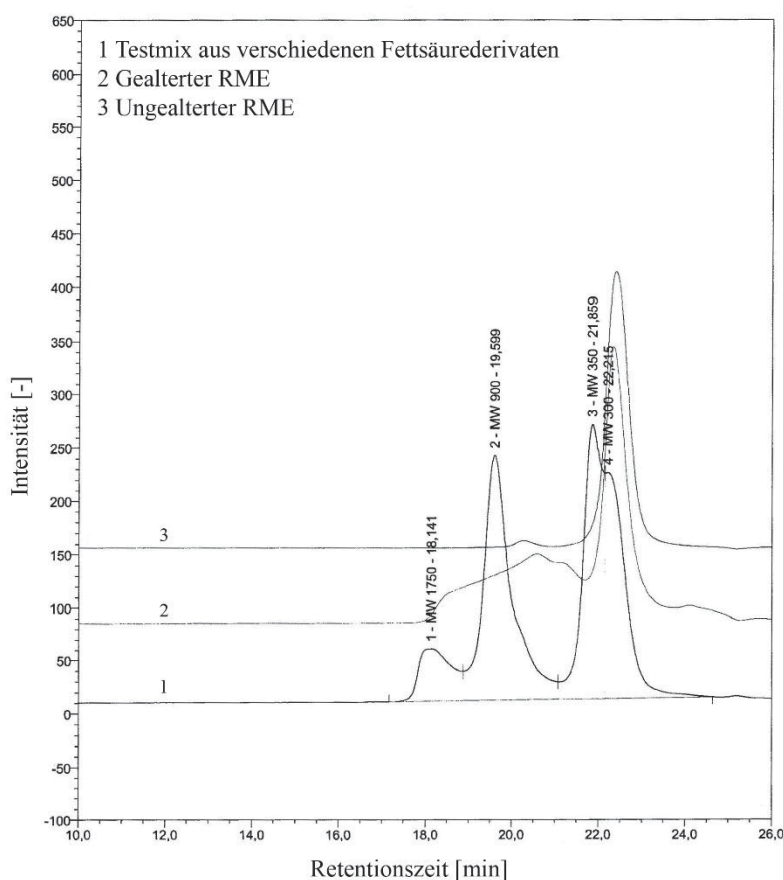


Abbildung 39: GPC-Chromatogramm von ungealtertem (3) und gealtertem (2) RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) sowie einem Testmix aus verschiedenen Fettsäurederivaten (gemessen von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH)

Es ist deutlich zu erkennen, dass der gealterte RME im Vergleich zum ungealterten RME viele höhermolekulare Substanzen zwischen 1750 und 350 g/mol beinhaltet. Das Chromatogramm zeigt, dass es sich dabei um eine breite Molmassenverteilung handelt, die ein Maximum bei ca. 20,6 Minuten aufweist. Bei 22,2 Minuten sind die Fettsäuremethylester des RME zu erkennen. Nach einem Fitting der Molmassen aus dem Testmix liegt dieses Maximum bei einer Molmasse von ca. 790 g/mol. Es wird deutlich, dass es sich bei den höhermolekularen Substanzen im

gealterten RME um eine breite Mischung an Stoffen handelt. Eine weitere GPC-Analyse wurde durchgeführt (nach Methode 3.2.2.6 Gelpermeationschromatographie der Firma Intertek Group plc.), um die trübungsbildende, polare Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME zu untersuchen. Es wurde erwartet, dass dadurch die Vielzahl der Substanzen aus der GPC-Analyse des gealterten RME eingeschränkt werden kann. Abbildung 40 zeigt das GPC-Chromatogramm der untersuchten Fraktion und eine Kalibrierkurve für den Bereich zwischen ca. 1.300.000 g/mol und ca. 170 g/mol.

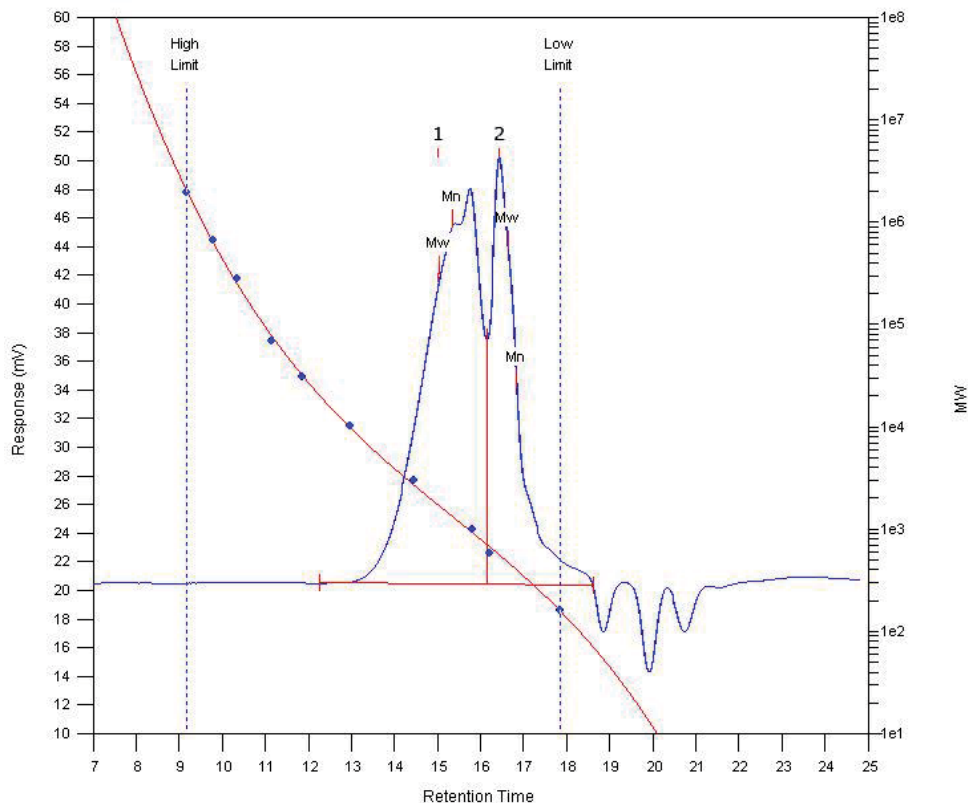


Abbildung 40: GPC-Chromatogramm mit Kalibrierkurve einer polaren Fraktion aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Das Chromatogramm zeigt insgesamt keine gut getrennten Peaks, so dass hauptsächlich abschätzende Aussagen über die Molmassen der Probe getroffen werden können.

Es sind zwei deutlich voneinander getrennte Banden (Bereich 1 und Bereich 2) im Chromatogramm zu erkennen, wobei Bereich 1 offensichtlich aus zwei überlagerten Banden besteht. Bereich 2 stellt mit Molmassen von ca. 170 bis ca. 700 g/mol (von Low Limit bis zur roten Trennlinie) den Mono- und Dimerbereich dar. Das Massenmittel (M_w) liegt bei 472 g/mol und das Zahlenmittel (M_n) bei 400 g/mol. Das Maximum von Bereich 2 liegt bei ca. 580 g/mol, was den ungefähren Molmassen von Dimeren der typischen Fettsäuremethylester des RME wie Ölsäuremethylester ($M = 296$ g/mol), Linolsäuremethylester ($M = 294$ g/mol) und Linolensäuremethylester ($M = 292$ g/mol) entspricht. Ab 700 g/mol beginnt per Definition der Oligomerbereich mit Bereich 1. Die überlagerten Banden zeigen Maxima bei ca. 960 g/mol und

ca. 1300 g/mol, was ungefähr den Trimeren und Tetrameren der typischen Fettsäuremethylester des RME entspricht. Das Massenmittel (M_w) des gesamten Oligomerbereichs liegt bei ca. 1700 g/mol und das Zahlenmittel (M_n) bei 1300 g/mol.

Der Oligomerbereich macht ca. 66 % (m/m) und der Mono- und Dimerbereich ca. 34 % (m/m) der Probe aus (von der Firma Intertek Group plc. ermittelte Werte). Die Polydispersität liegt dabei jeweils bei 1,3 bzw. 1,2 und zeigt, dass es sich um eine relativ breite Verteilung der Molmassen handelt. Im Gegensatz zu synthetischen Polymeren, bei denen eine Polydispersität bis 1,1 als enge Verteilung gilt, sind die Ergebnisse für die Ermittlung der genauen Zusammensetzung der Oligomere jedoch zu breit (Skoog und Leary, 1996).

Insgesamt lässt sich erkennen, dass nur wenige bis keine höheren Oligomere als Hexamere von Biodieselmonomeren ($M = \text{ca. } 1700 \text{ g/mol}$) in der Probe vorhanden sind. Diese Beobachtung geht mit denen von Chang und Kummerow (1953), Wexler (1964), Korus und Moussetis (1984), Waynick (2005) und Weber und Erling (2008) konform. Cowan (1957) erklärt dies mit der Neigung von unkonjugierten Fettsäuremethylestern zu Kettenabbruchreaktionen und dem Abfangen von freien Radikalen, sodass Polymerisationsreaktionen stark gehindert werden. Pajunen und Kamal-Eldin (2008) berichten von kinetischer Bevorzugung beim Zusammenschluss von drei Monomeren.

Die Oligomere scheinen zum Teil aus fragmentierten Fettsäuremethylestern zu bestehen, da die Molmassen keine ganzzahligen Vielfachen der typischen Fettsäuremethylester des RME sind und eine gewisse Verteilung aufweisen. Die Ergebnisse deuten insgesamt auf einen radikalischen Mechanismus bei der Bildung der Oligomere hin, bei dem auch Bruchstücke von Fettsäuremethylestern und Verunreinigungen reagieren.

Es lässt sich also sagen, dass die polare, trübungsbildende Fraktion der chromatographischen Trennung von gealtertem RME zum großen Teil aus Biodieseloligomeren besteht. Es liegt demnach nahe, dass die Trübung in Blends mit Dieselkraftstoff (oder auch n-Hexan) und gealtertem RME von Biodieseloligomeren herrührt. Im Folgenden sollen sich weitere Untersuchungen auf die Analyse dieser Oligomere konzentrieren.

4.2.3.3 Strukturaufklärung von Biodieseloligomeren

Zur Strukturaufklärung der Biodieseloligomere wurde zunächst eine Elementaranalyse von einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen; pFRMEalt in Tabelle 26) vorgenommen. Ein Vergleich der Elementanteile gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der trübungsbildenden Alterungsprodukte in gealtertem RME.

In Tabelle 26 fällt auf, dass der Sauerstoffanteil im Vergleich zum ungealterten Biodiesel um 14 % (m/m) zugenommen hat. Ein ähnliches Ergebnis erhielten auch Chang und Kummerow (1953) bei der Oxidation von Linolensäureethylester.

Tabelle 26: Elementaranalyse von Biodiesel und einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Element	pFRMEalt	Biodiesel*	Einheit
Kohlenstoff	65,6	77,0	% (m/m)
Wasserstoff	9,6	12,3	% (m/m)
Stickstoff	0,1	0	% (m/m)
Sauerstoff	24,8	10,6	% (m/m)
Schwefel	0	0	% (m/m)

* nach Matthias et al., 2008

Aus der Elementaranalyse wird nach Kapitel 3.2.2.1 ein molekulares C/H/O-Verhältnis von 1/1,91/0,10 für Biodiesel und 1/1,75/0,28 für die polare Fraktion von gealtertem RME erhalten.

Unter Vernachlässigung aller Verunreinigungen besteht RME (und mit geringen Abweichungen auch Biodiesel) zu rund 90 % aus C18-Methylestern, deren Grundgerüst aus 19 Kohlenstoffen besteht (vgl. Fettsäurespektrum von RME in Tabelle 2). Wird das molekulare C/H/O-Verhältnis nun mit 19 multipliziert, kann daraus eine abschätzende Summenformel des Biodiesels aus der Elementaranalyse ermittelt werden. Der Biodiesel besteht demnach durchschnittlich aus Molekülen der Summenformel $C_{19}H_{36,33}O_{1,96}$. Angewendet auf die polare Fraktion von gealtertem RME erhält man eine Summenformel von $C_{19}H_{33,36}O_{5,38}$.

Es wird deutlich, dass offensichtlich im Mittel jedes Biodieselmolekül mit durchschnittlich drei Sauerstoffatomen zu den Oligomeren des gealterten RME reagiert und dabei drei Wasserstoffatome abgibt. Die Ergebnisse korrelieren gut mit den in Kapitel 4.2.2.2 vorgenommenen ESI-MS-Analysen, bei denen ebenfalls eine Sauerstoffanlagerung von drei Atomen zu erkennen war.

Ein FTIR-Spektrum der Oligomere sollte weitere Erkenntnisse über deren Struktur liefern. Das Spektrum wurde von der polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) aufgenommen (polare Fraktion, nach Kapitel 3.1.5). Diese wurden verglichen mit denen von ungealtertem RME. Abbildung 41 zeigt diesen Vergleich.

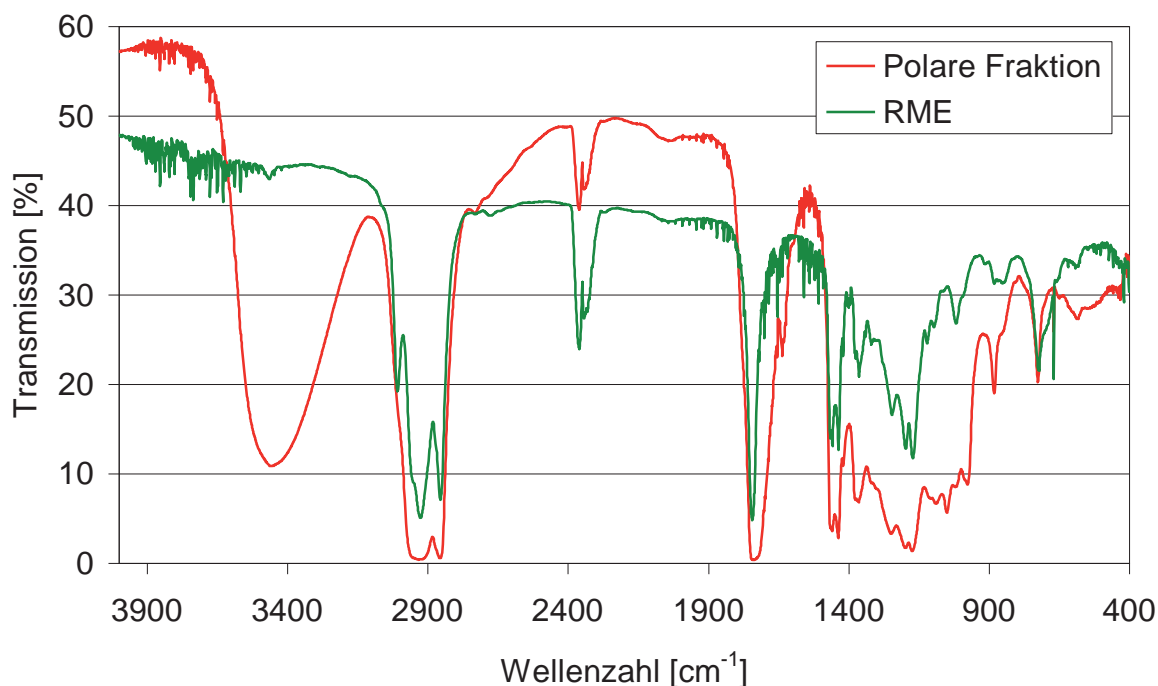


Abbildung 41: FTIR-Spektrum (400-4000 cm^{-1} ; nach Methode FTIR-2) von RME und einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist eine deutliche Bande zwischen 3200 und 3600 cm^{-1} zu erkennen. Eine solche Bande tritt bei Carbonsäuren, Alkoholen und Wasser auf und entsteht aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen. Weiter ist zu erkennen, dass eine erhöhte Absorption im Bereich von 400 bis 1500 cm^{-1} auftritt, aus der jedoch keine Strukturkenntnis gewonnen werden kann. Die polare Fraktion zeigt im Vergleich zum RME ein verändertes Absorptionsbild zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} . Von den drei Banden für die Valenzschwingungen von $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ und Alkenen sind in der polaren Fraktion nur noch die Banden für $-\text{CH}_2$ und $-\text{CH}_3$ zu erkennen. Dies wurde auch schon bei den FTIR-Spektren von gealtertem RME (Abbildung 27) beobachtet und deutet auf den Abbau der Doppelbindungen während der Alterung hin. Die typische Bande für Ester bei 1745 cm^{-1} ist bei beiden Proben zu erkennen. Die auffällige Bande bei ca. 2300 cm^{-1} in beiden Spektren sind antisymmetrische Streckschwingungen von CO_2 .

Weitere aufgenommene FTIR-Spektren von der polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME zeigten ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 106 im Anhang).

Insgesamt können aus den FTIR-Spektren im Vergleich zu denen von gealtertem RME (Abbildung 23) keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden.

Aus $^1\text{H-NMR}$ Analysen von RME und einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME sollten nähere Informationen über den molekularen Aufbau der Oligomere erlangt werden. Abbildung 42 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (nach Methode NMR-2)

von RME (schwarz) und einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (rot).

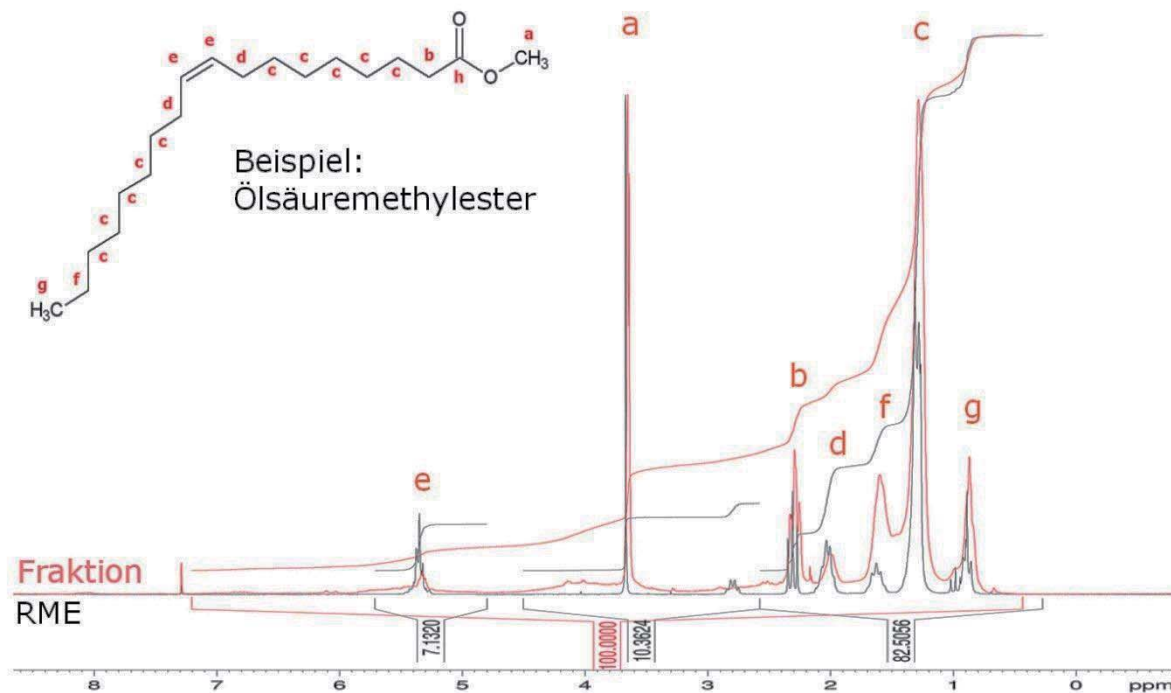


Abbildung 42: ^1H -NMR Spektrum (nach Methode NMR-2) von RME (schwarz) und einer Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (rot; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Die schwarzen Linien zeigen das typische Spektrum von Fettsäuremethylestern. Die Signale wurden am Beispiel der Protonen des Ölsäuremethylesters zugewiesen.

Das Spektrum der Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME ist in rot dargestellt. Die typischen Signale für Fettsäuremethylester sind hier ebenfalls zu erkennen. Die Peaks bei 0,8 ppm (**g**), 1,2 ppm (**c**) und 1,5 ppm (**f**) sind jeweils auf Methyl- (**g**) und Methylengruppen (**c**, **f**) in Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen. Die Signale bei 2 ppm (**d**) und 5,3 ppm (**e**) deuten auf Methylen- und Methingruppen hin und die Signale bei 2,3 ppm (**b**) und 3,6 ppm (**a**) stehen zusammen für Methyl- und Methylengruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Estergruppe (Samuelsson und Johansson, 2001; Hämäläinen und Kamal-Eldin, 2005; Knothe, 2006).

Es fällt auf, dass die Signale nicht mehr basislinien-getrennt sind und sich Ausschläge nahezu über den gesamten Verschiebungsbereich ergeben. Weiter fällt auf, dass die Integrale der Signale mit Doppelbindungseinfluss (**e** und **d** in Abbildung 42) im gleichen Maße abnehmen. Es ist also von einer Abnahme von Doppelbindungen in der Fraktion im Vergleich zum RME auszugehen. Bei einer Verschiebung von ca. 4,15 ppm ist ein sehr schwaches Signal bei der Fraktion zu erkennen, was nach Hämäläinen und Kamal-Eldin (2005) für ein Allylisches C-H-Signal steht und auf eine Anlagerung in Allylstellung hinweist. Möglich sind hier

Sauerstoffanlagerungen wie Hydroperoxide genauso wie C-C, C-O-O-C oder C-O-C Monomerverbrückungen. Nach Garssen et al. (1972) zeigen die Protonen an einer C-C Verbrückung von Fettsäuremethylestern eine Verschiebung von 3,2 ppm. Diese konnte in den ^1H -NMR-Spektren der Fraktion jedoch nicht gefunden werden.

Auch weitere ^1H -NMR-Spektren (nach Methode NMR-1) zeigten ähnliche Ergebnisse (Abbildung 43).

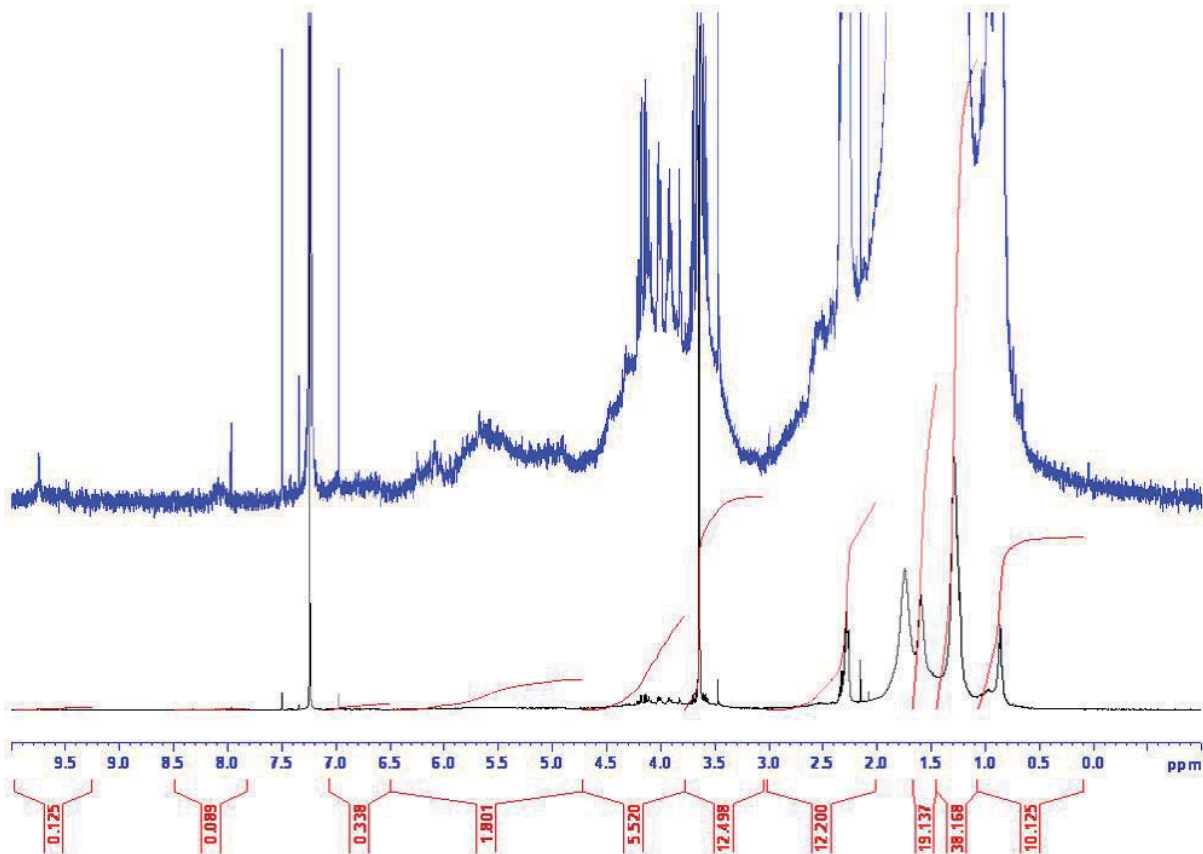


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum (nach Methode NMR-1) einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (schwarz; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) mit Zoom (blau)

Es ist stets ein Signalgemisch ohne eindeutige Aussagekraft zu sehen. Neff et al. (1988) wiesen Signalen bei 4,14 ppm und 4,32 ppm Peroximethingruppen zu, die bei Peroxiverbrückungen zu sehen sind. Bei 4,48 ppm sollen Verschiebungen aufgrund von intramolekularen Hydroperoxyepidioxiden erscheinen. Etherverbrückungen wurden bei 3,61 ppm und 3,71 ppm gesehen. Die blaue Vergrößerung des Spektrums (Zoom) in Abbildung 43 lässt Signale bei diesen Verschiebungen erkennen. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung aufgrund von Überlagerungen nicht möglich.

Insgesamt lassen die ^1H -NMR Spektren vermuten, dass es sich bei der polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME um ein Gemisch vieler Komponenten handelt. Eine Identifizierung war jedoch nicht möglich.

Zusätzlich zu den ^1H -NMR-Spektren wurden ein ^{13}C -NMR sowie DEPT-Messungen (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) von RME und einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) vorgenommen (nach Methode NMR-2).

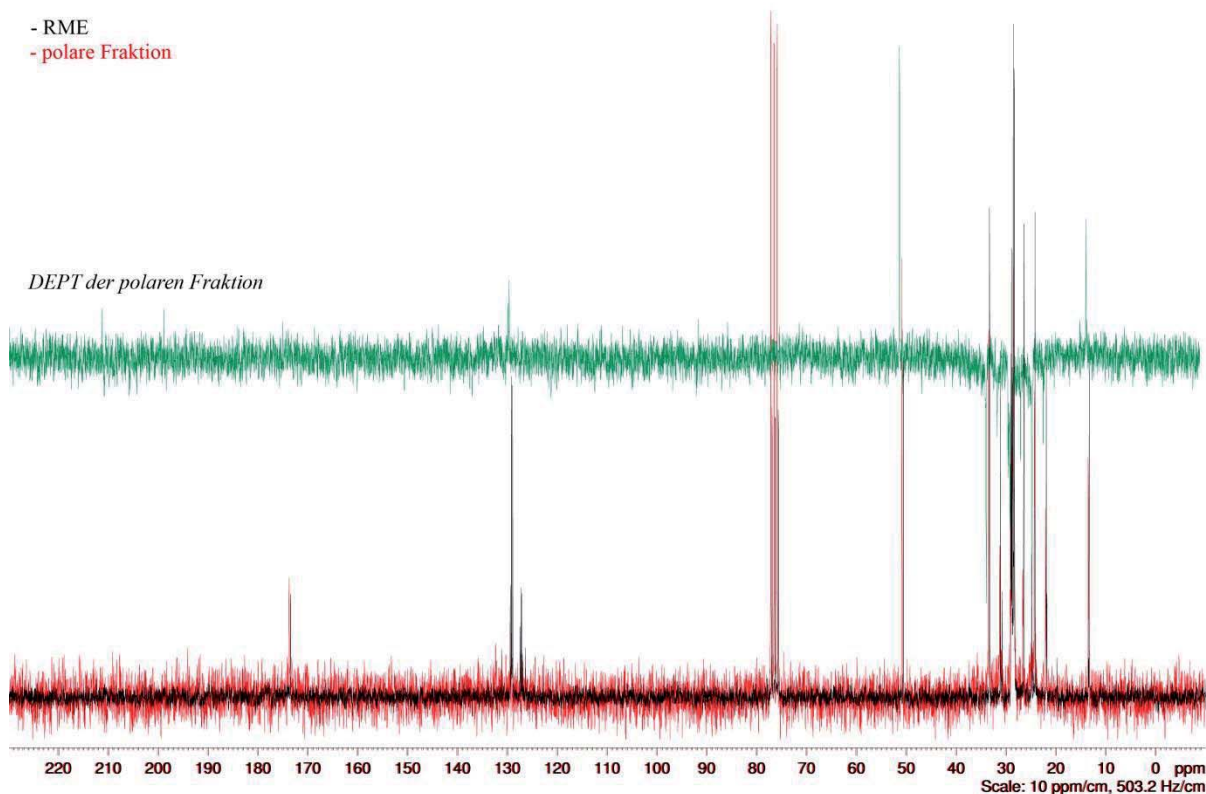


Abbildung 44: ^{13}C -NMR Spektrum (nach Methode NMR-2) von RME (schwarz) und einer polaren Fraktion der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (rot; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) sowie entsprechende DEPT-Messungen (grün)

Es sind die typischen Signale der Fettsäuremethylester sowohl bei dem RME als auch bei der Fraktion zu erkennen (Carbonylkohlenstoff bei ca. 170 ppm; C=C bei ca. 130 ppm; Methylgruppe des Esters bei ca. 50 ppm). Weiter fällt auf, dass auch hier wie bei dem ^1H -NMR die Signale mit Doppelbindungseinfluss bei der Fraktion nahezu verschwinden. Hämäläinen und Kamal-Eldin (2005) berichten von allylischen C-H-Signalen in Methylolinoleathydroperoxiden bei ca. 76 ppm. Ein solches Signal ist in Abbildung 44 nicht zu sehen. Offensichtlich sind die Oligomere über den Reaktionsschritt der Hydroperoxidbildung (siehe Kapitel 2.3 Autoxidation von Lipiden) hinausreagiert (Knothe, 2006).

Insgesamt konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kaum Aussagen über die Struktur der Oligomere getroffen werden. Zum einen sind die NMR-Signale bei Makromolekülen generell sehr breit und lassen kaum genaue Aussagen zu (Friebolin, 1999). Zum anderen handelt es sich bei den Biodieseloligomeren wahrscheinlich um verschiedenartig verbrückte langkettige Fettsäuremethylester, deren Signalauswertung aus folgendem Grund schwierig ist: Die

Signalintensität der gesuchten Verbrückung ist gegenüber der Intensität der zahlenmäßig überlegenen sonstigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in dem Oligomer sehr gering. Handelt es sich bei den Oligomeren um einen Zusammenschluss von mehreren unterschiedlichen Monomeren (Copolymere), kommt es zusätzlich noch zur Überlagerung mehrerer Signale (Friebolin, 1999).

4.2.3.4 Zusammenfassung Analyse isolierter Alterungsprodukte

Es wurde zunächst festgestellt, dass die trübungsbildenden Substanzen in der polaren Fraktion einer chromatographischen Trennung von gealtertem RME zu finden sind. Diese polare Fraktion lässt sich bis 330 °C nicht destillieren und weist im Siedeverlauf von gealtertem RME einen breiten Siedebereich bei höheren Temperaturen auf. Dementsprechend handelt es sich bei den trübungsbildenden Substanzen um ein hochsiedendes Substanzgemisch. Gelpermeationsanalysen zeigten, dass dieses Substanzgemisch aus höhermolekularen Oligomeren besteht, die aus Fragmenten der Fettsäuremethylester entstanden sein müssen. Die genauere Analyse dieser Oligomere brachte trotz vieler eingesetzter Analysetechniken nur wenig Aufschluss über deren genaue Struktur. Insbesondere die Analysen auf Basis der Gaschromatographie brachten wenig Erkenntnisse, da die hochsiedenden Moleküle in gängigen GC-Methoden nicht detektiert werden können. Stattdessen wurden diverse Abbauprodukte und Derivate des RME (Octansäuremethylester, Alkohole, Ether, Epoxide) gefunden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die trübungsbildenden Oligomere eine Sauerstoffzunahme von ca. 14 % (m/m) gegenüber Biodiesel aufweisen, welche formal der Anlagerung von drei atomaren Sauerstoffen entspricht. Dieses Ergebnis wurde in einer anderen Untersuchung auch schon in gealtertem RME festgestellt. Neben einer Verringerung der Doppelbindungen in den Oligomeren wurden Hinweise auf C-O-C und C-O-O-C Verbrückungen im ¹H-NMR gefunden. Bei den Oligomeren handelt es sich um Moleküle in der Größenordnung von 350 bis 1750 g/mol, welche maximal einem Hexamer des RME entspricht.

Es ist anzunehmen, dass sich in den Radikalkettenabbruchreaktionen der Oxidation von RME verschiedenste Moleküle miteinander verbinden. Auf diese Weise entstehen unterschiedlichste Oligomere und Polymere, die sowohl Ether- als auch Peroxiverknüpfungen aufweisen können. Selbst C-C-Verknüpfungen sind realistisch, die jedoch ohne gezielte Aufarbeitung des Analyten nicht detektierbar sind. Eine Auflistung der wahrscheinlichsten und damit häufigsten Bildungsmechanismen von Biodieseloligomeren wird im nächsten Kapitel erfolgen.



4.2.3.5 Literaturabgleich und Bildungsmechanismen

In der Literatur wird ebenfalls über die Bildung höhermolekularer Substanzen bei der Autoxidation berichtet. Die Vernetzung der Moleküle von Leinöl wird zum Beispiel für die Herstellung von Beschichtungen, Fußböden etc. schon lange genutzt. Die sauerstoffgetriebene Trocknung von Leinöl (Linoleum) und Leinölfirnis (Holzbeschichtungen) ist schon seit langem bekannt, und recht gut untersucht (Evans et al., 1927). Trotzdem sind der komplexe Mechanismus sowie die genaue Struktur des getrockneten Produkts bis heute nicht bekannt (Fjällström et al., 2002; Hilfrich, 2004). Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich im Falle von Leinöl um komplexe intra- und intermolekulare Quervernetzungen der Triglyzeride handelt (Lazzari und Chiantore, 1999; Samuelsson und Johansson, 2001; van den Berg et al., 2002).

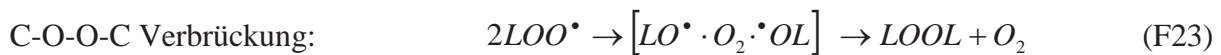
Einige Untersuchungen zeigten, dass freie Fettsäuren ohne die Triglyzeridverbrückung eines Leinöls bei der Oxidation keine festen Produkte ergeben, sondern hochviskose, honigartige Flüssigkeiten (Hilfrich, 2004). Del Rio und Philp (1992) berichten dabei von Dimerisierungen der Fettsäuren. Vermutlich handelt es sich dabei um intermolekular vernetzte Fettsäuren. Es kann also angenommen werden, dass die in Ölen und Fetten sowie in Fettsäuren beobachteten Vernetzungen und Verbrückungen auch in ähnlichen Stoffen mit langen Kohlenstoffketten auftreten. Tatsächlich wurde auch in Dieselmotoren und n-Alkanen (Venkataraman und Eser, 2008) sowie in Fettsäuremethylestern (Cowan, 1954; Fang und McCormick, 2006; Ogawa et al., 2008) die Entstehung von hochmolekularen Substanzen beobachtet. Aus den zahlreichen Untersuchungen zur Oligomer- und Polymerbildung von Lipiden und langkettigen Kohlenwasserstoffen lässt sich somit auch eine ungefähre Aussage über die Oligomerbildung in Biodiesel treffen.

Sämtliche Analysen dieser Arbeit weisen auf eine breite Produktverteilung der trübungsverursachenden Substanzen hin. Es bleibt folglich nur der Schluss, dass es sich bei diesen Substanzen nicht um einen einzelnen isolierbaren Stoff handelt. Vielmehr werden die Trübungen von verschiedenen aufgebauten Oligomeren gebildet, die sich sowohl in ihrer chemischen Struktur als auch in ihrem Bildungsmechanismus unterscheiden. Zwar ist ihnen gemein, dass sie aus allylischen Fettsäuremethylestern durch eine Oxidation mit Sauerstoff entstehen (vgl. Kapitel 4.2.2.1), der weitere Reaktionsverlauf ist jedoch durch relativ unspezifische Radikalreaktionen verschieden. Einige Produkte und Bildungsmechanismen sind in der Literatur genannt und teilweise auch gut untersucht. Eine vollständige Liste aller Mechanismen und Produkte kann jedoch aufgrund der Vielfalt und Komplexität der Reaktionen in dieser Arbeit nicht aufgestellt werden. Im Folgenden werden die plausibelsten und wahrscheinlich häufigsten Reaktionen und Produkte die in der Literatur genannt werden aufgezeigt. Es ist davon auszugehen, dass alle dieser Reaktionen an der Oligomerbildung in

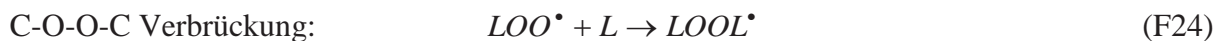
Biodiesel beteiligt sind und auf diese Weise die in dieser Arbeit beobachtete breite Produktverteilung entsteht.

Die wahrscheinlichsten und häufigsten hochmolekularen Produkte bei einer Autoxidation sind die, die zusätzlichen Sauerstoff enthalten. Die Produktvielfalt ist dabei relativ groß. Weber und Erling (2008) fanden bei dreitägiger Alterung von Öl-, Linol- und Linolensäuremethylester bei Raumtemperatur und unter Tageslicht sauerstoffhaltige Dimere und Trimere. Dazu wurden plausible Strukturvorschläge mit Ether- (C-O-C) und Peroxiverbrückungen (C-O-O-C) gegeben, die teilweise auch Neff et al. (1988) und Ogawa et al. (2008) fanden. Die Entstehung von Oligomeren mit Peroxiverbrückungen sind nach den in Kapitel 2.3 (Autoxidation von Lipiden) genannten Radikalmechanismen (F4 bis F9) und insbesondere Gleichung F8 sofort nachzuvollziehen.

Schieberle et al. (1979), schlägt dazu einen Mechanismus über Peroxiradikale vor.



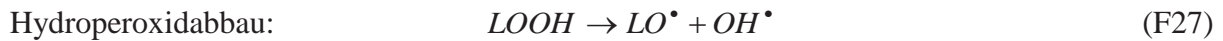
Nach Muizebelt et al. (2000) entstehen sie aus einer Additionsreaktion von Peroxiradikalen und Lipiden unter Bildung von Dimerradikalen. In Anschlussreaktionen mit Sauerstoff entstehen Dimerperoxiradikale, die wiederum in einer Kettenreaktion weiterreagieren.



Gardner (1989) geht allerdings von einem Mechanismus über Lipidradikale bzw. deren Pentadienylradikalen und Peroxiradikalen zur Bildung von Dimeren aus.

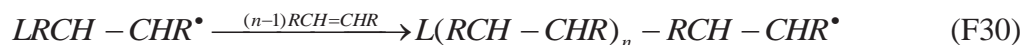
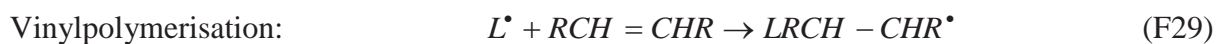
Diese Peroxidmoleküle sind äußerst labil und entstehen nur unter milden Bedingungen (Miyashita et al., 1985). Nach Verleyen et al. (2003) liegt das an der veränderten Reaktionskinetik bei höheren Temperaturen. Die primär entstehenden Hydroperoxide werden schneller abgebaut und der Sauerstoff löst sich schlechter in den Lipiden. Die Folge ist, dass Alkyl- und Alkoxiradikale die Reaktionen dominieren und hauptsächlich C-C und C-O-C Oligomere sowie Epoxide entstehen.

Die meisten Abbauprodukte der Autoxidation entstehen nach Kamal-Eldin et al. (2003) über Alkoxiradikale. Diese entstehen wiederum durch den uni- und bimolekularen Abbau der Hydroperoxide (F27 und F28).



Aus Alkoxiradikalen entstehen relativ schnell Epoxiallylradikale, die mit Sauerstoff zu Epoxiperoxiradikalen reagieren und in die Radikalkettenfortpflanzung eingegliedert werden (Gardner, 1989). Es wird angenommen, dass Etherverbrückungen in Oligomeren dann als Additionsprodukte aus solchen und ähnlichen Epoxiden hervorgehen (Byrdwell und Neff, 1999). Plausibel ist aber auch die Reaktion von Hydroperoxiden mit Alkoxiradikalen (Gardner, 1989). Neben den sauerstoffhaltigen Oligomeren mit C-O-C und C-O-O-C Brücken wurden in vielen Arbeiten auch C-C verbrückte Moleküle gefunden. Die Entstehungsmechanismen sind dabei ebenfalls vielfältig, allerdings werden in den meisten Arbeiten Vinylpolymerisationen und Diels-Alder-Reaktionen ([2+4]-Cycloaddition) postuliert.

Die Vinylpolymerisation läuft schematisch über die Reaktion eines Alkylradikals mit einem Doppelbindungssystem ab (F29 und F30).



Waynick (2005) geht davon aus, dass die Vinylpolymerisation keinen großen Einfluss auf die Oligomer- und Polymerbildung haben kann, da Reaktionen mit Sauerstoff in zu starker Konkurrenz dazu stehen. Perkins und Kummerow (1959), Wheeler und White (1967), Chang et al. (1978) und Christopoulo und Perkins (1989) allerdings finden Dimere, die höchstwahrscheinlich durch Vinylpolymerisation entstanden sind.

Eine weitere Möglichkeit der C-C-Verknüpfung ist die Diels-Alder-Reaktion. Diese ringbildende Reaktion zwischen Dienen und Dienophilen ist auch bei Lipiden möglich.

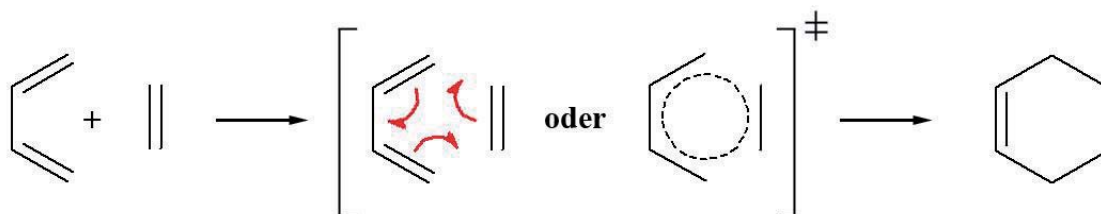


Abbildung 45: Schema einer Diels-Alder-Reaktion (Vollhardt und Schore, 2000)

Dienophile in Form von Doppelbindungen sind in ungesättigten Molekülen bereits vorhanden. Durch Sauerstoffanlagerung (elektronenziehender Substituent) werden diese jedoch für die Diels-Alder-Reaktion reaktiver (Vollhardt und Schore, 2000). Diene entstehen im Laufe der

Oxidation von mehrfach ungesättigten Lipiden unter Bildung von konjugierten Doppelbindungssystemen (Cowan, 1954) (vgl. Abbildung 30). Bei erhöhten Temperaturen ist auch eine Umlagerung von Isolen- zu Konjuelipiden möglich (Belitz et al., 2004) (vgl. Abbildung 46).

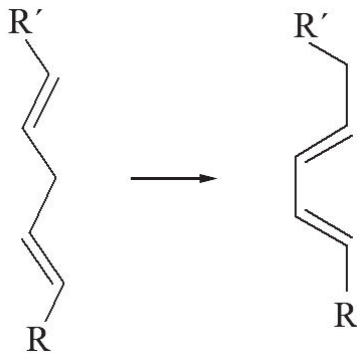


Abbildung 46: Schematische Isomerisierung von einer Isolenstruktur zu einer Konjuelipidstruktur

Normalerweise spielen Diels-Alder-Reaktionen erst ab Temperaturen über 200 °C eine Rolle (Johnson und Kummerow, 1957; Firestone et al., 1961; Waynick, 2005). Mit geeigneten Dienen und Dienophilen (elektronenziehende Substituenten am Dienophil) läuft die Reaktion aber auch bei milderen Bedingungen ab (Vollhardt und Schore, 2000).

Es bilden sich typische zyklische Strukturen, die auf eine Diels-Alder-Reaktion hinweisen (Firestone et al., 1961; Christopoulo und Perkins, 1989; Belitz et al., 2004).

Diels-Alder-Produkte in Lipiden wurden sowohl unter Sauerstoffeinfluss (Michael et al., 1966; Osawa et al., 2009) als auch unter Sauerstoffausschluss (Mehta und Sharma, 1956; Wheeler und White, 1967) gefunden.

Michael et al. (1966) fanden ausschließlich unpolare Diels-Alder-Produkte während Frankel et al. (1960) keine Diels-Alder-Produkte bei der Autoxidation fanden.

Insgesamt ist die Oligomer- und Polymerbildung in Lipiden sehr komplex und führt aufgrund verschiedener Reaktionsmechanismen zu einer Vielzahl von Produkten. Hinzu kommt die Entstehung von Isomeren und den daraus folgenden Produkten sowie der Einfluss der Doppelbindungssysteme auf die Reaktion. Die Reaktionsbedingungen wie Sauerstoff-, Metall-Matrix- und Lichteinfluss sowie Temperatur spielen bei der jeweiligen Produktentstehung ebenfalls eine entscheidende Rolle (Pajunen und Kamal-Eldin, 2008).

Die Gründe für fehlende eindeutige Aussagen der Analysen zum Strukturaufbau der Oligomere wurden im Zusammenhang mit den NMR-Analysen schon genannt. Zum einen sind die Analysesignale bei Makromolekülen generell sehr breit und lassen kaum detaillierte Aussagen zu. Zum anderen handelt es sich bei den Biodieseloligomeren um verschiedenartig verbrückte, langkettige Fettsäuremethylester. Deren Analyseauswertung ist schwierig, da die Signalintensität der gesuchten Verbrückung gegenüber der Intensität der zahlenmäßig überlegenen sonstigen

Verbindungen in dem Oligomer sehr gering ist. Handelt es sich bei den Oligomeren um einen Zusammenschluss von mehreren unterschiedlichen Monomeren (Copolymere), kommt es zusätzlich noch zur Überlagerung mehrerer Signale (Friebolin, 1999).

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die trübungsbildenden Biodieseloligomere keinen einheitlichen, strukturierten oder wiederkehrenden molekularen Aufbau aufweisen, sondern vermutlich eine komplexe und vernetzte Struktur von verschiedensten unterschiedlich verknüpften Monomeren.

4.2.4 Alterung von Dieselkraftstoff

Der eingangs erwähnte Sonnenlichtversuch (Kapitel 1.2 Hintergrund und Motivation; Versuch I; Abbildung 5) zeigte auch bei reinem Dieselkraftstoff deutliche Trübungen nach neun Wochen. Es ist demnach denkbar, dass auch Alterungsprodukte des Dieselkraftstoffs für die Trübungen in Blends mit Biodiesel verantwortlich sind. Aus diesem Grund wurde ein Alterungsversuch (Versuch X) mit Dieselkraftstoff nach der in dieser Arbeit üblichen Methode künstlich gealtert (vgl. Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, Probenvolumen 500 mL). Abbildung 47 zeigt die Proben nach jeweils 2, 5, 8 16 und 45 Stunden Alterung. Auf der Rückseite der Gefäße wurde zur besseren Visualisierung von Trübungen eine Markierungslinie angebracht.

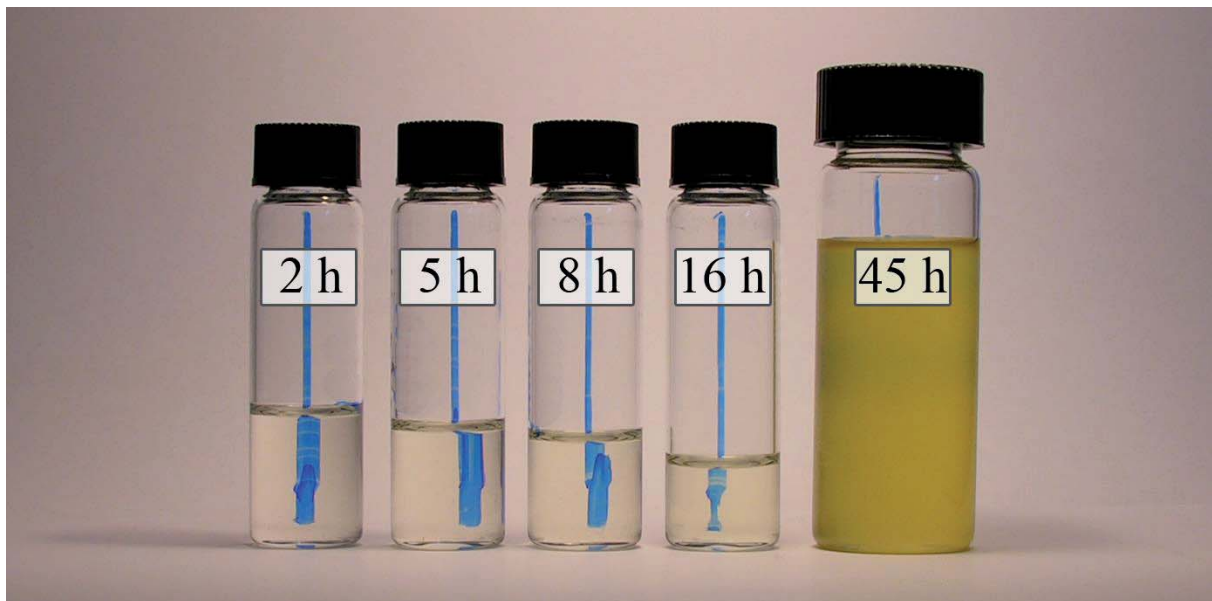


Abbildung 47: Verlauf der Alterung von Dieselkraftstoff (Versuch X)

Es ist zu erkennen, dass nach 16 Stunden keine Ausfällerscheinungen und Trübungen auftreten, während nach 45 Stunden eine deutliche Trübung und eine leichte Gelbfärbung festgestellt wurde. Die Trübung setzte sich nach fünf Tagen und es bildete sich ein brauner hochviskoser Bodensatz. Dieser Bodensatz konnte mit Ethanol aber nicht mit n-Hexan gelöst werden und ist demnach polarer Natur. Zur genaueren Analyse dieses Bodensatzes wurde er zunächst mit n-Hexan gespült, um ihn von Kraftstoffresten zu befreien. Anschließend wurde eine Spatelspitze

davon in einem undefinierten Volumen Ethanol gelöst und per GC-FID analysiert. Die Analyse wurde zunächst qualitativ durchgeführt. Abbildung 48 zeigt die GC-FID-Chromatogramme von ungealtertem Dieselkraftstoff (DK) und dem gespülten und gelösten Bodensatz des 45 Stunden gealterten Dieselkraftstoffs (DK 45h).

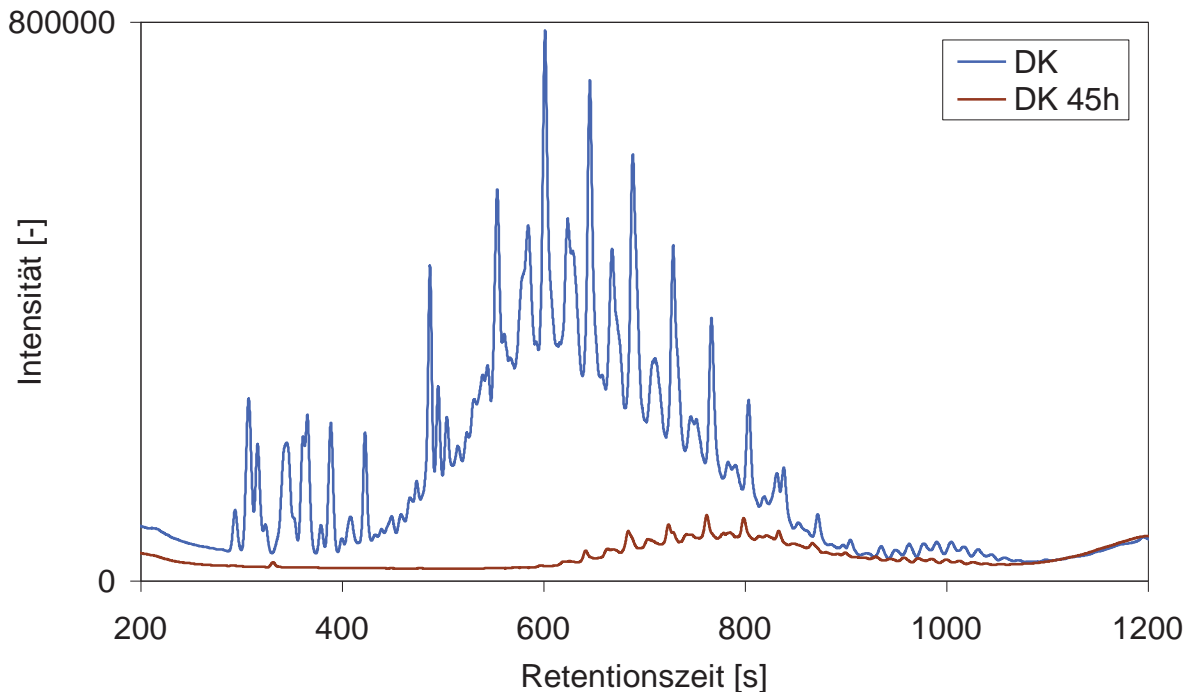


Abbildung 48: GC-FID-Chromatogramme von Dieselkraftstoff (DK, blau) und dem gespülten und gelösten Bodensatz von gealtertem Dieselkraftstoff (DK 45h, braun; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Aufgrund des unbekanntem Anteils an Bodensatz in der gemessenen Probe können keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Qualitativ ist jedoch zu erkennen, dass hauptsächlich höhersiedende Komponenten mit längerer Retentionszeit im Bodensatz zu finden sind. Das Peakmuster und die Retentionszeiten gleichen den Substanzen, die auch im ungealterten Dieselkraftstoff zu erkennen sind. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den Peaks um Produktreste des Dieselkraftstoffs handelt. Die vermutlich hochmolekularen Stoffe des Bodensatzes können höchstwahrscheinlich nicht per GC-FID detektiert werden, wie auch schon bei den Oligomeren des RME festgestellt wurde.

Die bisherigen Untersuchungen gingen von Trübungen durch Biodieseloligomere aus, welche auch bestätigt werden konnte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Dieselkraftstoff ebenfalls Alterungsprodukte bildet, die für Trübungen sorgen können. Es ist somit wahrscheinlich, dass die in gealterten Blends beobachteten Trübungen zum Teil auch vom Dieselkraftstoff herrühren. Im Vergleich zur künstlichen Alterung von RME (erste Trübung nach 8 Stunden im B10-Blend mit Dieselkraftstoff; vgl. Kapitel 4.2.1) zeigt sich jedoch deutlich später (nach 45 h) eine Trübung im Dieselkraftstoff. Die Gründe dafür dürften die im Dieselkraftstoff enthaltenen

Additive sein, die sowohl als Oxidationsstabilisatoren eine Alterung verzögern als auch als Detergentien für eine Lösung von Verunreinigungen wie Alterungsprodukten sorgen. In Kapitel 4.4.3 wird der Einfluss von Dieselkraftstoff auf die Alterung und die Bildung von ausfallenden Alterungsprodukten eingehender untersucht.

Nach Bhan et al. (1987) findet bei der Alterung von Dieselkraftstoff eine Oxidation von unpolaren zu polaren Verbindungen statt, die dann zu Ablagerungen führen. Den Aromaten wird dabei mit zunehmender Anzahl der Ringe eine größere Anfälligkeit für Oxidationsreaktionen zugesprochen. Aber auch andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Dieselkraftstoff sind für Polymerisationsreaktionen bekannt, die dann zu hochviskosen Sedimenten führen (Grishina et al., 2007).

4.3 Untersuchung des nichtlinearen Auftretens der Trübungen

In Blendreihen mit steigendem Biodieselanteil zeigt sich ein typischer Verlauf der Stärke der Trübungen bei gealterten Komponenten (vgl. Kapitel 1.2 Hintergrund und Motivation). Es ist dabei zunächst ein Anstieg der Trübungsstärke mit steigendem Biodieselanteil zu sehen, welche nach einem Maximum stark abnimmt und bei höheren Biodieselanteilen nicht mehr auftritt (nichtlinearer Effekt). Eingangs wurde ein Zusammenhang zwischen diesem Effekt und dem ähnlichen Verlauf der Mutagenität der Emissionen bei Emissionsuntersuchungen von Biodieselblendreihen vermutet. Es ist denkbar, dass die Trübungen oder damit einhergehende Effekte für eine veränderte Verbrennung im Motor sorgen. In Untersuchungen mit RME konnte bisher festgestellt werden, dass Oligomere von gealtertem RME Trübungen in Blends hervorrufen. Inwieweit diese für den ungewöhnlichen Verlauf der Trübungsstärke verantwortlich sind, soll im Folgenden untersucht werden.

Zunächst wurden die Proben des in Kapitel 1.2 (Hintergrund und Motivation) gezeigten Sonnenlichtversuchs (Versuch I; Abbildung 5) für weitere Untersuchungen herangezogen. Es wurde beobachtet, dass die während des Versuchs aufgetretenen Trübungen in Blends mit Dieselkraftstoff und RME nach der natürlichen Alterung nach einer Standzeit von ungefähr einem Jahr sedimentierten (die genaue Standzeit wurde nicht ermittelt). Am Gefäßboden sammelte sich eine braune, viskose, flüssige Phase. Der Überstand über dieser Phase war gelblich klar und wies keine Trübungen auf. Die sedimentierte Phase wies augenscheinlich bei B10 das größte Volumen auf. Nach Schütteln des Gefäßes wurde die Mischung jeweils wieder trüb. Diese zunächst qualitativen Beobachtungen sollten im Folgenden quantitativ bestätigt werden.

Die geschüttelten Proben aus Versuch I wurden nach Kapitel 3.1.3 (Methode zur gravimetrischen Ermittlung von Rückständen) gefiltert und die Filtrückstände gewogen

(Versuch XI). Abbildung 49 zeigt die Masse der Sedimente in Abhängigkeit des RME-Anteils im Blend bezogen auf 100 g eingesetzte Probe.

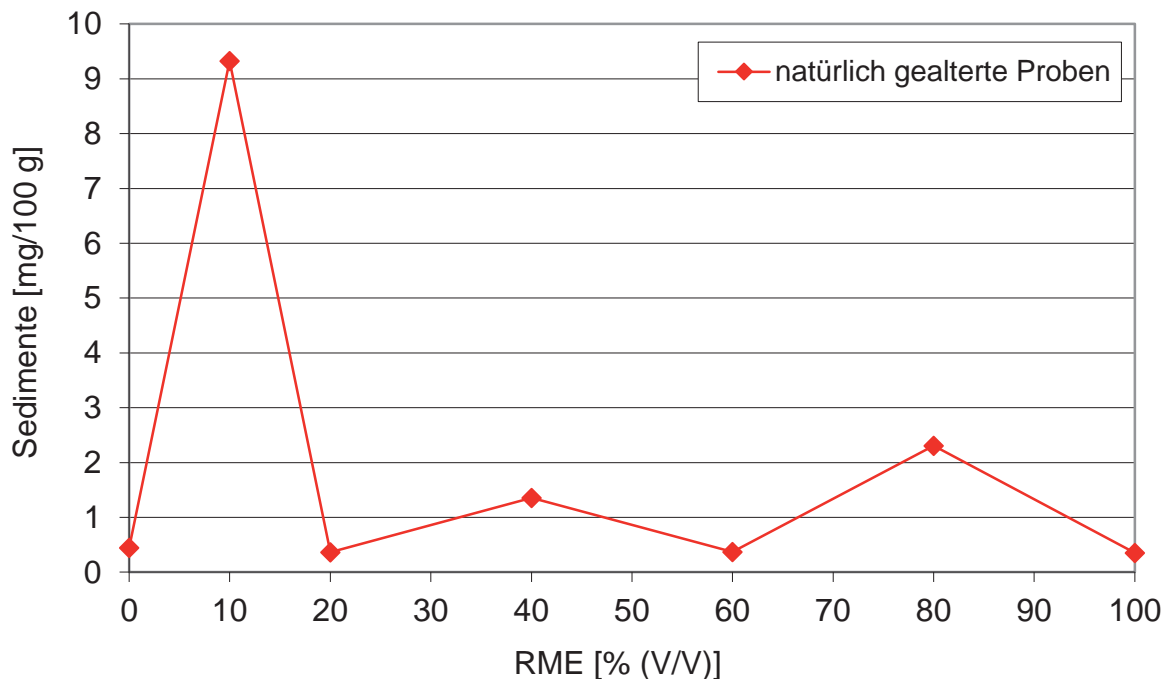


Abbildung 49: Sedimente der natürlichen Alterung (Versuch I) von Blends aus RME und DK

Es ist zu erkennen, dass der B10-Blend mit 9,3 mg/100 g die höchste Sedimentmasse aufweist. Die anderen Blends und auch B0 zeigten Sedimentmassen von unter 2,5 mg/100 g. Ein nichtlinearer Verlauf über mehrere Blendstufen, wie er von Fang und McCormick (2006) beobachtet wurde, lässt sich in Abbildung 49 in dem Bereich zwischen B10 und B50 nicht erkennen. Allerdings fällt B10 in der Reihe der Blends mit deutlich größeren Sedimentmassen auf. Es ist möglich, dass eine Nichtlinearität sich in diesem Fall zwischen B0 und B20 abspielt, die aufgrund der geringen Abstufung der Blends nicht vollständig zu erkennen ist. Das optische Auftreten der Trübung bei B0, B10 und B20 des Sonnenlichtversuchs (Versuch I; Abbildung 5) lässt sich in Abbildung 49 nicht wiederfinden. Die hier angewendete Methode (Kapitel 3.1.3 Methode zur gravimetrischen Ermittlung von Rückständen) zur Ermittlung der Sedimentmassen kann demnach nicht das optische Trübungsbild abbilden. Es wurde vermutet, dass die Proben aus Versuch I nicht für quantitative Untersuchungen der Trübungen geeignet sind. Es zeigte sich, dass ein Teil der Trübungen der Proben aus Versuch I irreversibel am Gefäßboden klebte. Es wurde daher von einem Verlust der Trübungsstärke durch Sedimente ausgegangen, die das Ergebnis verfälschen könnten. Weitere Analysen wurden aus diesem Grund nicht mit den Proben aus Versuch I vorgenommen. Die folgenden Untersuchungen wurden mit neu angesetzten Proben von Mischungen aus Dieselkraftstoff und künstlich gealtertem RME durchgeführt (Versuch XII).

Mit Mischungen von 5, 10, 20 und 30 % (V/V) (B5, B10, B20 und B30) gealtertem RME in Dieselkraftstoff sollte gerade der Bereich unter einem RME-Anteil von 40 % (V/V) genauer untersucht werden, von denen in Versuch I keine Proben angesetzt wurden. Mischungen mit 50 und 100 % (V/V) (B50 und B100) RME in Dieselkraftstoff wurden außerdem untersucht. Es wurden jeweils 100 g der Proben aus Versuch XII nach der Methode im Kapitel 3.1.3 (Methode zur gravimetrischen Ermittlung von Rückständen) gefiltert und der Filtrerrückstand gewogen. Bei der Erstellung der Proben waren im Gegenlicht augenscheinlich deutliche Trübungen bei B5, B10, B20 und B30 zu erkennen. B50 und B100 blieben klar. Abbildung 50 zeigt die Sedimente der Blends aus Versuch XII.

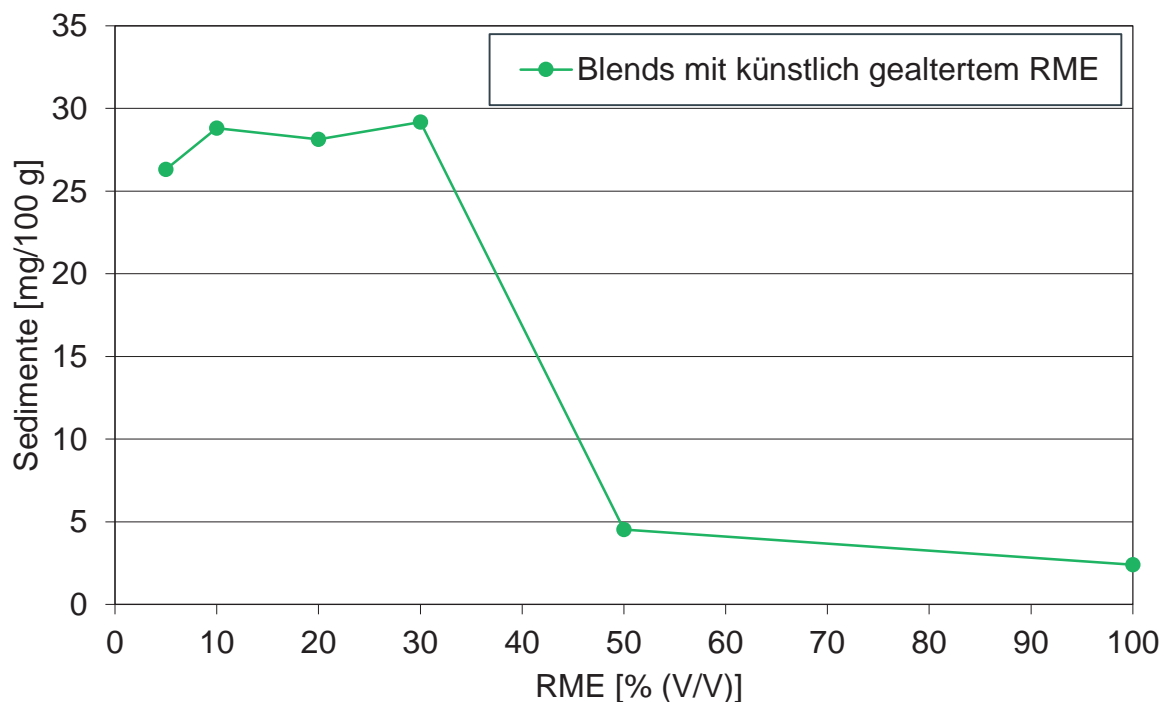


Abbildung 50: Sedimente von Blends mit Dieselkraftstoff und künstlich gealtertem RME (nach Methode 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist zu erkennen, dass B5, B10, B20 und B30 deutlich mehr Sedimente aufweisen als B50 und B100. Dabei liegen B5, B10, B20 und B30 auf gleichem Niveau zwischen 26 und 29 mg/100 g im Vergleich zu B50 und B100 (je 4,5 und 2,5 mg/100 g). Der Verlauf der Sedimente in den Blends aus Abbildung 50 bildet die qualitativ beobachtete Trübung quantitativ gut ab. In einer weiteren Untersuchung der Trübung der Blends aus Versuch XII wurde zusätzlich ein optisches Verfahren angewandt, um den Zusammenhang zwischen Sedimentbildung und Trübungsbildung zu bestätigen. In einem Lichtabsorptionsspektrometer wurden die Extinktionen der Proben bei einer Wellenlänge von 850 nm gemessen (nach Kapitel 3.2.2.10 UV-Vis) und die Trübungsstärke konnte quantifiziert werden. Versuch XII bestand ursprünglich aus Mischungen von 1, 5, 10, 20, 30, 50 % (V/V)(B1, B5, B10, B20, B30, B50) künstlich gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) mit Dieselkraftstoff und unvermischem

künstlich gealtertem RME (100 % (V/V); B100). Die Untersuchung im Lichtabsorptionsspektrometer fand zeitlich vor der Filtration der Sedimente statt, bei der die Probe B1 durch versehentliches Verunreinigen unbrauchbar wurde und verworfen werden musste. Bei der Erstellung der Probe B1 war im Gegenlicht augenscheinlich keine Trübung zu erkennen. Abbildung 51 zeigt die Extinktionen bei 850 nm der Proben B1, B5, B10, B20, B30, B50 und B100.

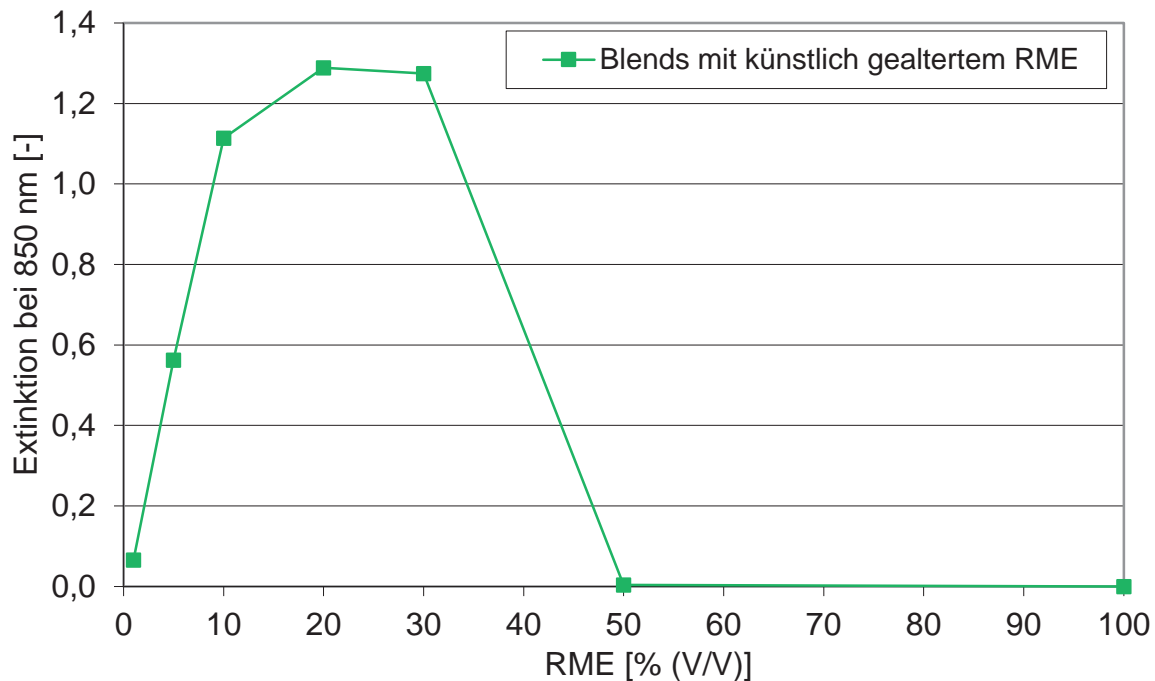


Abbildung 51: Extinktionen bei 850 nm von Blends mit Dieselkraftstoff und künstlich gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Es ist ein nichtlinearer Verlauf der Extinktionen zu erkennen, der deutliche Trübungen bei B5, B10, B20 und B30 mit einem Maximum bei B20 anzeigt. Diese Messungen bestätigen qualitativ die augenscheinlichen Beobachtungen der Blends im Gegenlicht und zeigen auch mit dem Verlauf der Sedimentbildung (Abbildung 50) Ähnlichkeiten auf. Bei B1, B50 und B100 zeigten sich optisch wie auch spektroskopisch keine Trübungen oder Extinktionen. Der Verlauf der Extinktion in Abbildung 51 zeigt ein ähnliches Verhalten wie der von Fang und McCormick (2006) beobachtete nichtlineare Effekt der Ablagerungen (vgl. Abbildung 4).

Anhand der Extinktionen von Blends bei 850 nm können offensichtlich Rückschlüsse auf die Sedimentbildung dieser Blends gezogen werden. Auf Basis dieser Beobachtung sollen im Folgenden Untersuchungen durchgeführt werden, die den nichtlinearen Verlauf der Trübungs- und Sedimentbildung zu erklären versuchen.

Eine bisher unkommentierte Beobachtung der Versuche I, II, III, IV und V ist, dass reiner Biodiesel nach der Alterung keinerlei Trübungen aufwies. Nach dem Mischen mit Dieselkraftstoff oder n-Hexan wurden jedoch in B10-Blends stets Trübungen beobachtet. Daraus

lässt sich schließen, dass die trübungsverursachenden Oligomere in RME löslich sind, was durch einen Lösungsversuch von gefilterten Sedimenten in RME bestätigt werden konnte. Bereits in Kapitel 3.1.5 wurde festgestellt, dass sich Biodieseloligomere gut in Ethanol und schlecht in n-Hexan lösen. Es lässt sich demnach vermuten, dass Polaritätseffekte für das Auftreten der Trübungen und Sedimente in Blends verantwortlich sind.

Zur Untersuchung des Polaritätseinflusses auf die Trübungs- und Sedimentbildung in Blends sollte das komplexe System eines Mischkraftstoffes (Mischung aus den Mehrkomponentengemischen Dieselkraftstoff und RME) zunächst auf wesentliche Substanzen reduziert werden, um unerwünschte Wechselwirkungen auf das Lösungsverhalten zu minimieren. Bereits in Kapitel 4.2.3 wurde n-Hexan als Ersatz für Dieselkraftstoff eingesetzt, da es wie die meisten Dieselkraftstoffkomponenten ein Alkan und damit relativ reaktionsträge ist. Anstatt des Mehrkomponentengemischs Dieselkraftstoff wird so ein einzelner Stoff für den Versuch eingesetzt. Zudem hat dies den Vorteil eines niedrigen Siedepunkts von 69 °C. Es ist daher destillativ leicht aus einer Probe zu entfernen. Anstatt gealterten RMEs sollten die trübungsverursachenden Oligomere eingesetzt werden, um auch hier eine mögliche Beeinflussung von Komponenten des RMEs zu minimieren.

In einem Versuch XIII mit n-Hexan und den aus einer chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) gewonnenen Oligomeren wurden Mischungen mit Oligomeranteilen von 5, 10, 20 und 50 % (V/V) hergestellt. Abbildung 52 zeigt die jeweiligen Blends der Oligomere in n-Hexan (O5, O10, O20 und O50). Zu sehen sind vier Vials, in denen die Mischungen angesetzt wurden.

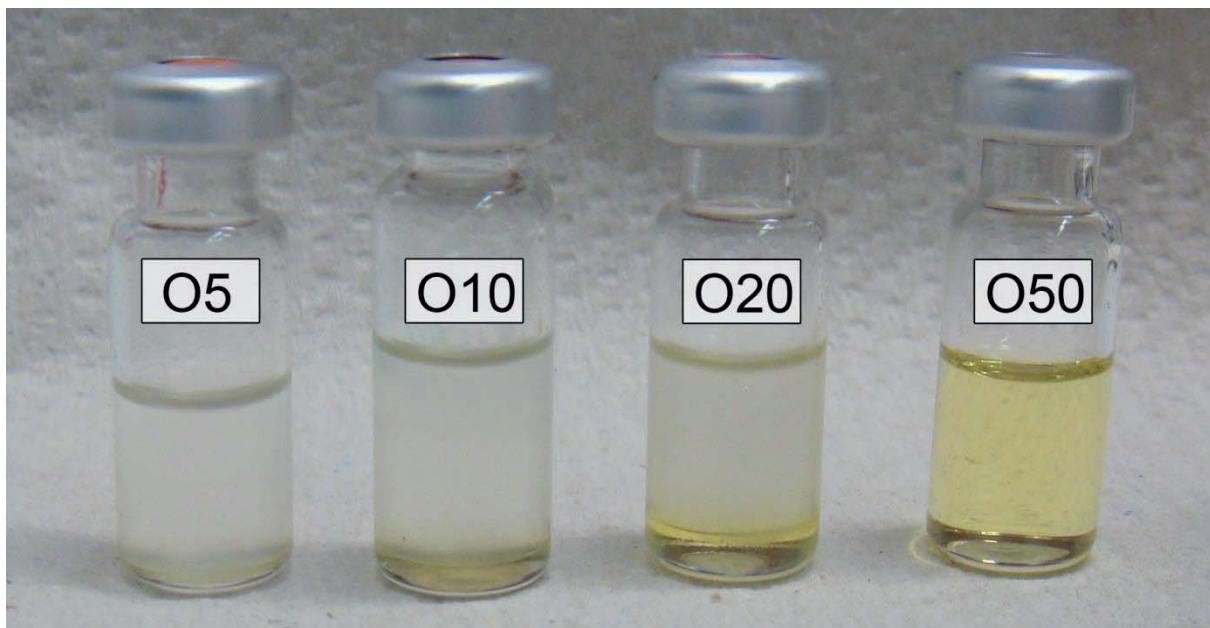


Abbildung 52: Blends mit Oligomeren aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und n-Hexan (Versuch XIII; O5, O10, O20, O50 entspricht 5, 10, 20 und 50 % (V/V) an Oligomeren)

Am Gefäßboden setzen sich bei den Blends O5, O10 und O20 sofort nach dem Mischen gelbliche Sedimente als untere Phase ab, die von einer typischen Trübung der oberen Phase begleitet werden. Die untere Phase ist von O5 über O10 bis O20 stärker ausgeprägt. Bei O50 ist eine klare, gelbliche Flüssigkeit ohne Sedimente zu erkennen. Nach ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur bilden sich die Phasengrenzen bei O5, O10 und O20 noch deutlicher aus. Die untere Phase ist eine klare gelbliche Flüssigkeit (gleiches Aussehen wie die eingesetzten Oligomere) und die obere Phase entwickelte sich zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Die Trübung ist demnach eine vorübergehende Emulsion der unteren Oligomerphase in n-Hexan, da es sich um zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten handelt.

Ein nichtlinearer Effekt konnte auch hier beobachtet werden. Allerdings äußert sich dieser optisch als Ausprägung der sedimentierten Phase, die bei O5 gering und über O10 bis O20 stärker wurde, um bei O50 zu verschwinden. Unter leicht erhöhten Temperaturen (ca. 40 °C) konnte eine vollständige Lösung auch bei O10 und O20 festgestellt werden; nicht aber bei O5.

Die Beobachtungen des Versuchs XIII lassen sich nach bisherigen Erkenntnissen wie folgt deuten:

Die Oligomere aus dem gealterten RME lösen sich nicht in unpolaren Flüssigkeiten wie n-Hexan oder Dieselkraftstoff. In polaren Flüssigkeiten wie Ethanol und RME ist jedoch eine gute Löslichkeit gegeben. Daher ist zu vermuten, dass es sich bei den Oligomeren um polare Substanzen handelt. Diese Deutung deckt sich mit dem Ergebnis der Elementaranalyse aus Kapitel 4.2.3.3 (vgl. Tabelle 26). Für die polare Fraktion von gealtertem RME wurde dabei ein erhöhter Sauerstoffanteil ermittelt, woraus sich eine erhöhte Polarität der Probe folgern lässt.

Eine interessante Beobachtung ist, dass ab einem Mischungsverhältnis von 50 % (V/V) Oligomere in n-Hexan die Oligomere in Lösung gehen und nicht mehr ausfallen bzw. eine zweite Phase bilden. Diese und alle bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, dass es sich bei dem Auftreten von Trübungen, dem Ausfallen der Sedimente und der damit zusammenhängenden Phasenbildung in Blends um eine Mischungslücke in einem Zwei- oder Mehrstoffgemisch handelt. Die Oligomere des gealterten RME sind in den üblichen Blendkomponenten wie Dieselkraftstoff (hier auch n-Hexan) bis zu einer gewissen Konzentration nicht löslich und bilden eine instabile, sedimentierende Emulsion aufgrund der Mischungslücke aus. Bei Konzentrations- oder Temperaturerhöhung wird diese Mischungslücke verlassen und es liegt eine homogene Mischphase vor. Der beobachtete nichtlineare Effekt kommt demnach aufgrund des Übergangs von einer Mischungslücke zu vollständiger Mischbarkeit der Oligomere in Blends zustande. Zu einer ähnlichen Vermutung kommen auch Osawa et al. (2009). In ihrer Arbeit wurden Untersuchungen zum Einfluss von verzweigten Kohlenwasserstoffen,

Kraftstoffadditiven sowie Wasser auf die Sedimentbildung vorgenommen, ohne jedoch quantitative Ergebnisse erhalten zu können.

4.4 Temperatur- und Matrixauswirkungen auf Trübungen

Bei den bisherigen Untersuchungen wurden motorische Bedingungen zunächst nicht berücksichtigt. Es ist jedoch bekannt, dass Kraftstoff über die in Kapitel 2.1.2 (*Ölschlammproblematik*) genannten Wege in das Motoröl gelangt und dort wechselnden thermischen und chemischen Einflüssen unterlegen ist. An Kolbenboden und Kolbenwand können Temperaturen von bis zu 300 °C herrschen und im Motoröl können neben dem Motoröleinfluss auch die Motoröladditive mit dem Kraftstoff wechselwirken.

Nach bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur werden die Alterungsprodukte von Biodiesel mit der Schlamm Bildung im Motoröl in Zusammenhang gebracht (Andreae et al., 2007; Boffa, 2009; Mäder, 2010; Schumacher, 2013).

Grundlage für die folgenden systematischen Untersuchungen ist die Annahme, dass für eine Ölschlamm Bildung neben den motorölspezifischen Einflüssen auch die thermischen Bedingungen im Motor verantwortlich sein könnten. Dabei soll zunächst die Temperatur- und die Matrixauswirkung auf Biodieseloligomere untersucht werden. Des Weiteren sollte die Langzeitauswirkung von erhöhter Temperatur auf RME untersucht werden. Es wurden nahezu zeitgleich vier Versuche unternommen, um jeweils den Temperatureinfluss, den Matrixeinfluss und die Kombination von beiden zu untersuchen. Der vierte Versuch war eine Langzeitalterung von RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, Probenvolumen 500 mL) für 410 Stunden.

4.4.1 Temperatureinfluss

In Versuch XIV wurden die durch eine chromatographischen Trennung isolierten Oligomere aus gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) für zehn Minuten in einem Rundkolben mit Rührkern und Magnetprüher durch eine elektrische Heizmanschette einer Temperatur von 250 °C ausgesetzt (nach Kapitel 3.1.2 Methode zur Destillation und Temperierung von Proben). Dabei bildete sich eine schwarze Flüssigkeit, die augenscheinlich eine niedrigere Viskosität als vorher aufwies. Es konnten keine Anzeichen von einer Schlamm Bildung oder ähnlichem beobachtet werden. Offensichtlich ist ein alleiniger Temperatureinfluss auf Biodieseloligomere nicht für die Ölschlamm Bildung im Motoröl verantwortlich.

4.4.2 Matrixeinfluss

Erste Versuche zur Alterung (110 °C, Lufteinleitung) von 10 % (V/V) RME in Motoröl zeigten keine Auffälligkeiten nach 60 Stunden (Versuch XV). Es wurden weder Trübungen noch Feststoffe oder andere Ausfallerscheinungen beobachtet. Da es sich bei dem Motoröl um ein handelsübliches Motoröl (Superleichtlauföl DIMO Premium SAE 10W-40) handelte, ist davon auszugehen, dass die darin enthaltenen Additive eine Alterung bzw. die Ausfallerscheinungen der Alterung verhinderten. Es ist bekannt, dass Oxidationstabilisatoren eine oxidative Alterung im Motoröl weitestgehend verhindern (van Basshuysen und Schäfer, 2004). Ebenso ist bekannt, dass Dispergiermittel Partikel jeglicher Art im Motoröl in Suspension halten oder sogar lösen können (Mollenhauer et al., 2007; Esangbedo et al., 2011).

Daraufhin wurde die Überlegung angestellt, dass sich der eingangs erwähnte Ölschlamm zumindest zum Teil aus ebenfalls im Motoröl enthaltenem Dieselkraftstoff bildet. In einem Alterungsversuch (Versuch XVI) wurde zunächst ein Blend aus Dieselkraftstoff (90 % (V/V)) und RME (10 % (V/V))(B10) künstlich gealtert (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, Probenvolumen 500 mL). Es sollte dabei untersucht werden, welche Auswirkung die Alterung des RME in einer Dieselkraftstoffmatrix auf die Oligomerbildung hat. Dazu wurden Proben zu unterschiedlichen Zeiten während der Alterung entnommen und bis zur weiteren Verwendung verschlossen unter Lichtausschluss gelagert. Abbildung 53 zeigt die zu verschiedenen Zeiten (in Stunden, h) entnommenen Proben der Alterung von B10.

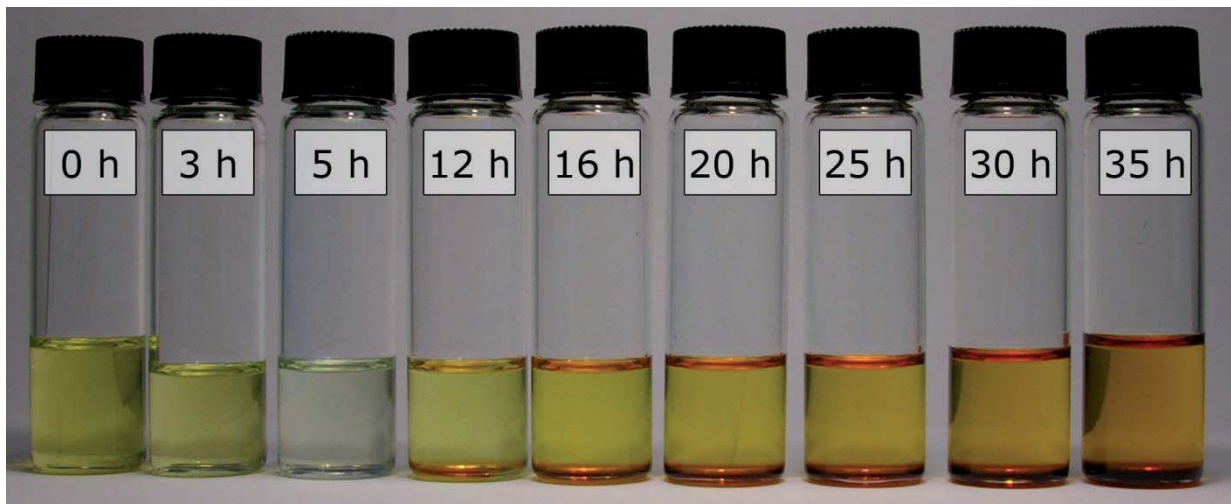


Abbildung 53: Verlauf der Alterung eines B10-Blends (Versuch XVI)

Es ist deutlich zu erkennen, dass bis 5 Stunden eine Entfärbung der Probe stattfindet und daraufhin bis 35 Stunden eine intensiver werdende Braunfärbung auftritt. Ab 12 Stunden lassen sich am Gefäßboden braune Sedimente erkennen, deren Volumen bis 35 Stunden zunimmt. Im Vergleich zu den durch die chromatographische Trennung gewonnenen Oligomeren aus gealtertem RME (Kapitel 3.1.5 Methode zur Isolierung von Alterungsprodukten) ist bei den hier

entstandenen Oligomeren eine deutlich dunklere Färbung zu erkennen. Eine ähnlich dunkle Färbung ist auch bei der Alterung von Dieselkraftstoff in Kapitel 4.2.4 beobachtet worden. Es lässt sich vermuten, dass Substanzen des Dieselkraftstoffs in Blends bei der Braunfärbung von gealterten Blends eine Rolle spielen. Hidalgo und Zamora (2000) legten die hohe Komplexität beim sogenannten „browning“ von Lipiden dar. Ein Großteil dieser Färbung wurde dabei verschiedenen stickstoffhaltigen Pigmenten zugeschrieben, die im Laufe einer Autoxidation entstehen können. Amine (RNH_2 ; R = undefinierter Rest) die bei der Autoxidation zugegen sind, werden nach Hidalgo und Zamora (2000) über verschiedene Wege (Kondensation mit Carbonylen, Reaktion mit ungesättigten Epoxyfettsäuren) in die Reaktion eingebunden. Am Ende einer mehrstufigen Reaktion können als Produkte braune stickstoffhaltige Pigmente entstehen. Im Dieselkraftstoff befinden sich im Unterschied zu Biodiesel (vgl. Tabelle 26) stickstoffhaltige Additiv-Komponenten (Bauer et al., 2002), die wahrscheinlich zur Pigmentbildung bei der Autoxidation beitragen und so für die beobachtete Braunfärbung sorgen. Auf die Viskosität hat die in Versuch XVI vorgenommene Alterung in einer Dieselkraftstoffmatrix keinen beobachtbaren Einfluss, sodass nicht von einer Bildung von niedrigviskosem oder festem Schlamm bei diesen Bedingungen ausgegangen werden kann.

4.4.3 Temperatur- und Matrixeinfluss

Temperaturversuche, bei denen Motoröl mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen; 10 und 75 % (V/V)) für zehn Minuten auf 250 °C (Versuch XVII) erhitzt wurde, zeigten keine Auffälligkeiten. Die in Blends mit Dieselkraftstoffen auftretende Trübung wurde in Motorölblends nicht beobachtet. Diese Wirkung kann den im Motoröl enthaltenen Additiven zugeschrieben werden. Eine Ölschlammbildung mit additiviertem Motoröl ist bei den hier eingestellten Bedingungen demnach unwahrscheinlich.

Wie auch schon bei der Matrixeinflussuntersuchung ist es jedoch auch hier denkbar, dass sich Ölschlamm zumindest zum Teil aus ebenfalls im Motoröl enthaltenem Dieselkraftstoff bildet. Deshalb wurde zunächst ein B15-Blend mit gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und Dieselkraftstoff in einer offenen Apparatur unter Rühren für zehn Minuten bei 250 °C gehalten (Versuch XVIII). Die Mischung zeigte nach dem Ansetzen sofort die übliche Trübung. Nach dem Versuch konnten feste Rückstände am Kolbenboden erkannt werden. Abbildung 54 zeigt die Rückstände der Mischung nach dem Versuch in einem Rundkolben.



Abbildung 54: Rückstände eines B15-Blends mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) nach 250 °C (Versuch XVIII)

Es sind deutlich die festen Rückstände am Kolbenboden zu erkennen. Sie ließen sich weder durch Ethanol noch durch RME wieder vollständig lösen. Es ist vorstellbar, dass es sich bei diesen Rückständen um Vorläufersubstanzen für Ölschlamm handeln könnte.

Ein entsprechender Versuch mit ungealtertem RME (Versuch XIX) zeigte keine Trübungen beim Ansetzen und keinerlei Rückstände am Kolbenboden nach dem Versuch. Da die Mischung vor dem Versuch XVIII eine deutliche Trübung nach der Zugabe von dem gealterten RME zeigte, wurde ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Trübung und den festen Sedimenten nach diesem Versuch vermutet. Da in Versuch XIV mit trübungsbildenden chromatographisch isolierten Oligomeren aus RME keine Feststoffe festgestellt werden konnten, wurde von einer Wechselwirkung mit der Matrix ausgegangen.

In einem weiteren Versuch wurden die ausfallenden Sedimente aus einem B15-Blend mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und Dieselkraftstoff durch Dekantieren separiert. So konnte ein Matrixeinfluss durch Dieselkraftstoff untersucht werden. Die viskose, ölähnliche Substanz wurde unter Rühren in einer offenen Apparatur für zehn Minuten auf 250 °C erhitzt (Versuch XX). Am Kolbenboden zeigte sich eine deutliche Klumpenbildung, wie in Abbildung 55 zu sehen ist.



Abbildung 55: Kolbenrückstand nach Erhitzen der Sedimente eines B15-Blends mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) auf 250 °C (Versuch XX)

Es handelt sich um eine schwarze, feste, harzige Masse, die sich weder durch Ethanol noch durch RME lösen ließ. Es wurde eine GPC-Analyse des Kolbenrückstands aus Versuch XX (B15alt Sedi 250) sowie von dem in diesem Versuch verwendeten B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) von der Currenta GmbH und Co. OHG vorgenommen. Abbildung 56 zeigt die Molmassenverteilung (Molecular Mass Distribution, MMD) von B15alt und B15alt Sedi 250. Auf der y-Achse ist der Massenanteil in einem Molmassenintervall $W(\log M)$ aufgetragen, wobei W die Massenfraktion und $(\log M)$ ein konstantes Molmasseninkrement ist. Insgesamt ergibt sich so eine dimensionslose Molmassenverteilung.

Als Eluent wurde Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt, dessen Peroxide bei 117 D einen Peak zeigen, der für die weitere Auswertung keinen Relevanz hat.

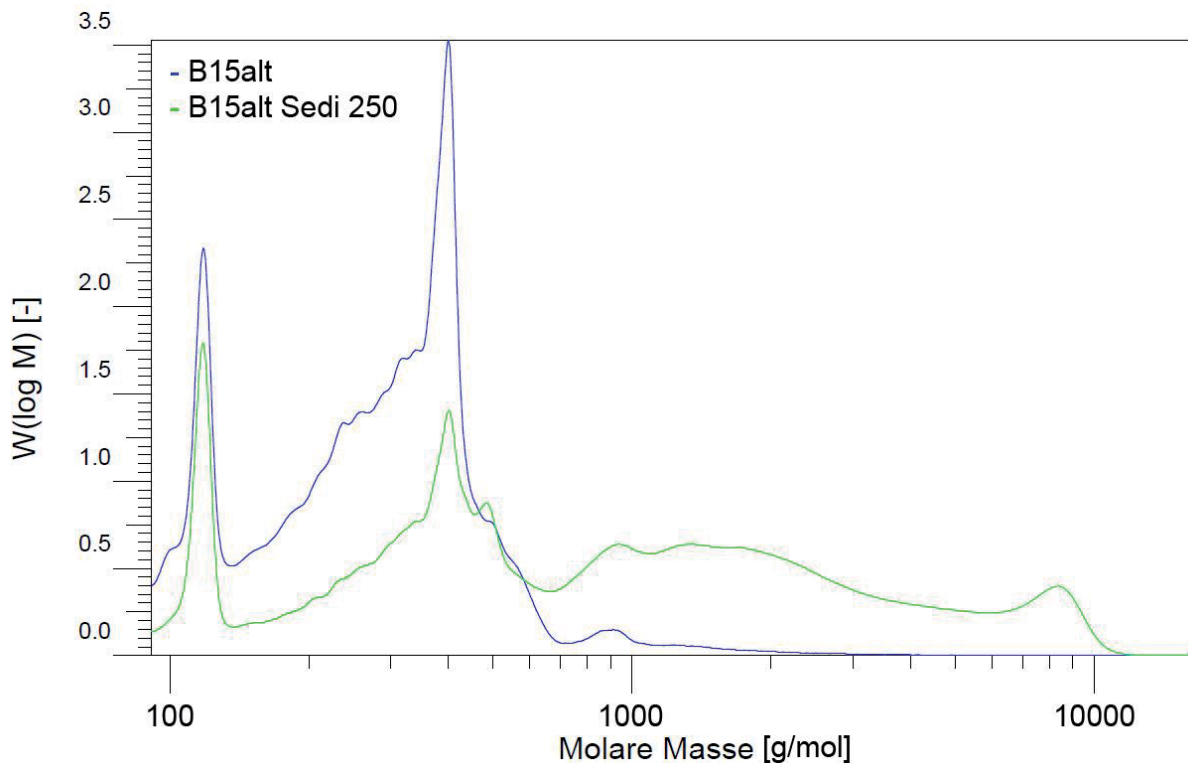


Abbildung 56: GPC-Analyse von B15alt (blau) und B15alt Sedi 250 (grün; Versuch XX)

Es ist zu erkennen, dass B15alt Sedi 250 eine deutlich größere Massenverteilung zeigt als B15alt. Bis zu einer molaren Masse von ca. 700 g/mol entspricht die Massenverteilung größtenteils der von B15alt, jedoch auf einem niedrigeren Niveau. Ab molaren Massen höher als 700 g/mol ist eine deutliche Abweichung des Verlaufs von B15alt Sedi 250 zu erkennen. Diese höheren molaren Massen zwischen ca. 700 bis ca. 10000 g/mol sind mit einem Anteil von 52 % (V/V) in der Probe enthalten. Dieser Wert wurde von Currenta GmbH und Co. OHG ermittelt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese relativ hohen molaren Massen für die feste, schwarze, harzige Substanz aus Versuch XX verantwortlich sind.

Es ist anzunehmen, dass eine solche hochmolekulare Substanz unter ungünstigen Bedingungen (Biodiesel und Dieselkraftstoff im Motoröl, hohe Temperatur, geringer Antioxidantienfluss) ebenfalls im Motoröl entstehen kann und zur Ölschlammbildung führt.

Aufgrund dieser bisherigen Ergebnisse wurde der oben vermutete Einfluss der Matrix auf die Ölschlammbildung aufrechterhalten, da der Kontakt mit Dieselkraftstoff (als Matrix) der hauptsächliche Unterschied zwischen den Ausgangssubstanzen in Versuch XIV und XX ist. Eine genauere Aufschlüsselung der Matrix Dieselkraftstoff in einzelne Bestandteile wurde in nachfolgenden Versuchen vorgenommen.

Zur Ergründung einer eventuellen Leitsubstanz bei der Bildung fester Rückstände wurde ein weiterer Temperaturversuch durchgeführt. Dabei wurde ein B15-Blend aus n-Hexadecan mit gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) herangezogen

(Versuch XXI). N-Hexadecan wurde als Dieselkraftstoffersatz für diesen Versuch eingesetzt. Es ist wie die meisten Stoffe im Dieselkraftstoff (ca. 70-80 % (m/m); vgl. Tabelle 35) ein Alkan und besitzt einen relativ hohen Siedepunkt von 287 °C. Anhand dieses Versuches sollte die bisher allgemeine Matrix „Dieselkraftstoff“ auf „Alkane“ detailliert werden.

Auch hier zeigten sich nach zehn Minuten bei 250 °C feste Rückstände am Kolbenboden (siehe Abbildung 108 im Anhang). Es konnte so gezeigt werden, dass die Matrix nicht aus einem komplexen Gemisch verschiedener Substanzen bestehen muss.

Durch Berichte von Bhan et al. (1987), wonach bei der Alterung von Dieselkraftstoff die Oxidation von Aromaten zu Ablagerungen führen kann, wurde zunächst auch hier ein Einfluss von Aromaten vermutet. Zudem stellt die Klasse der Aromaten mit ca. 20 % (m/m) (vgl. Tabelle 35) einen großen Bestandteil im Dieselkraftstoff dar, sodass deren Berücksichtigung im Rahmen dieser Untersuchung konsequent ist. Dieser Einfluss von Aromaten auf die Bildung fester Rückstände konnte jedoch ausgeschlossen werden, da keinerlei Aromaten in dem Blend mit n-Hexadecan vorlagen.

4.4.4 Langzeitalterung

Es wurde untersucht, ob die Bildung von Feststoffen auch ohne eine weitere Matrixeinwirkung bei einer Langzeitalterung von RME stattfindet. Dazu wurde in einem Versuch XXII RME für 410 Stunden einer Alterung (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, Probenvolumen 500 mL) ausgesetzt. Abbildung 57 zeigt die Auswirkungen auf die Viskosität von RME nach 410 Stunden Alterung. Zu sehen ist jeweils dieselbe Probe (RME410h), die zur Veranschaulichung auf der rechten Seite der Abbildung auf den Kopf gestellt wurde.

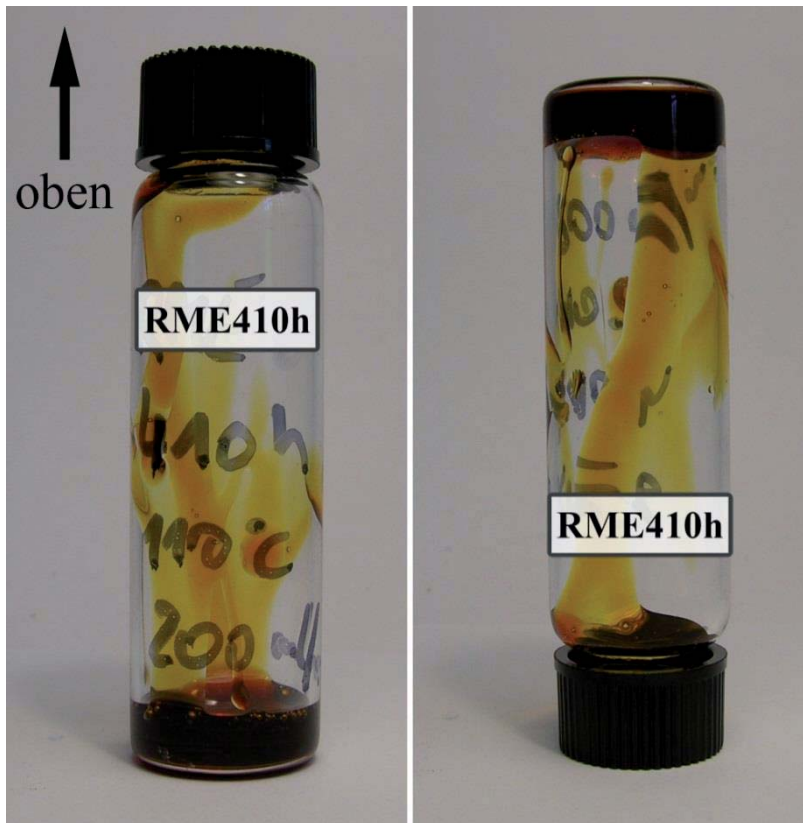


Abbildung 57: Viskositätserhöhung bei der Alterung (110 °C, 200 mL/min Lufteinleitung) von RME über 410 Stunden (Versuch XXII)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die lange Alterung einen großen Effekt auf die Viskosität des RME hat. RME410h ließ sich vollständig in Ethanol lösen. Zwar handelt es sich bei dem Produkt nicht um einen Feststoff wie in den Versuchen zuvor, allerdings ist zu vermuten, dass dessen Bildung im Motoröl erhebliche motorische Probleme mit sich bringen dürfte.

Es wurde eine GPC-Analyse des RME410h aus Versuch XXII von der Currenta GmbH und Co. OHG vorgenommen. Die eingestellten Analysebedingungen wurden von der Currenta GmbH und Co. OHG spezifisch für das vorliegende analytische Problem gewählt und angewendet.

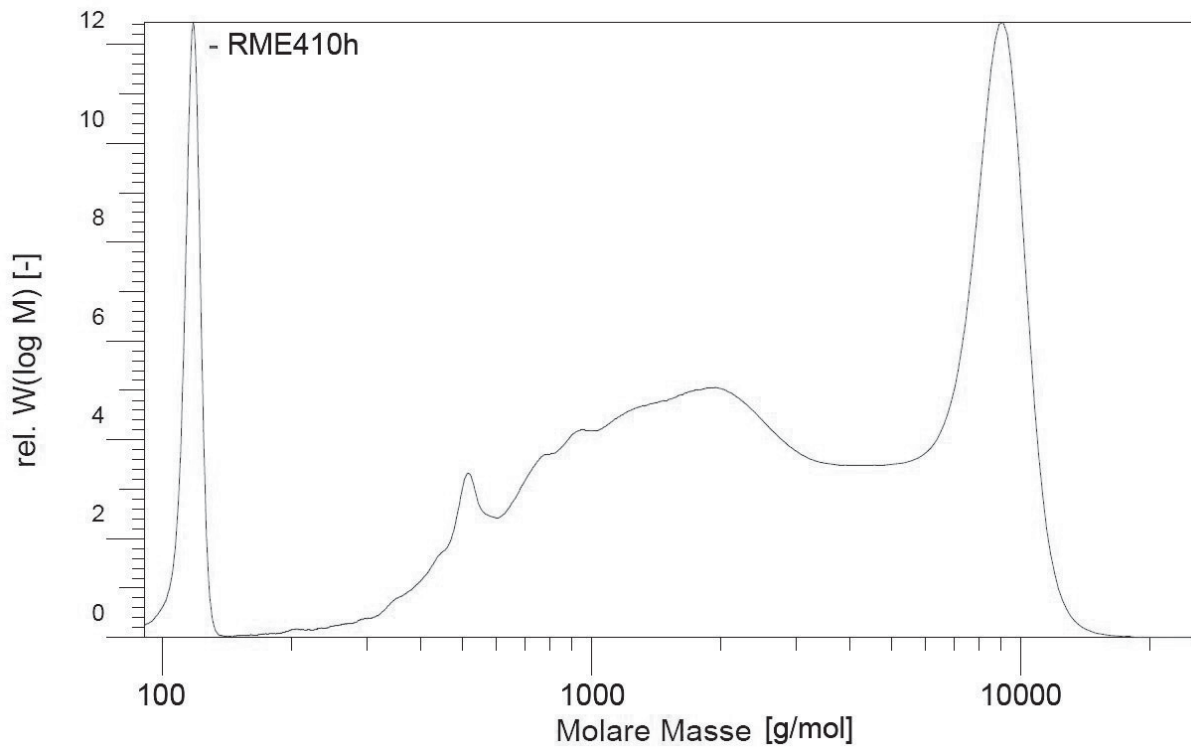


Abbildung 58: GPC-Analyse von RME410h (Versuch XXII)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probe einen großen Molmassenbereich von 300 bis 10000 g/mol enthält. Auffällig ist der hohe Peak bei der molaren Masse von ca. 9000 g/mol, der die Probe mit einem Anteil von 45 % (V/V) dominiert. Aus diesem Chromatogramm ließ sich in der Probe auch ein 40-prozentiger Volumenanteil der Molmassen zwischen 600 und 6000 g/mol ermitteln. Der hochmolekulare Bereich ab ca. 600 g/mol macht demnach insgesamt bis zu 85 % (V/V) der Probe aus und ist höchstwahrscheinlich für die hohe Viskosität verantwortlich.

Ein Vergleich der Gelpermeationschromatogramme (ebenfalls vorgenommen von der Currenta GmbH und Co. OHG) der Proben aus Versuch XX (B15alt Sedi 250) und Versuch XXII (RME410h) zeigt einige Unterschiede in der Molmassenverteilung (Abbildung 59).

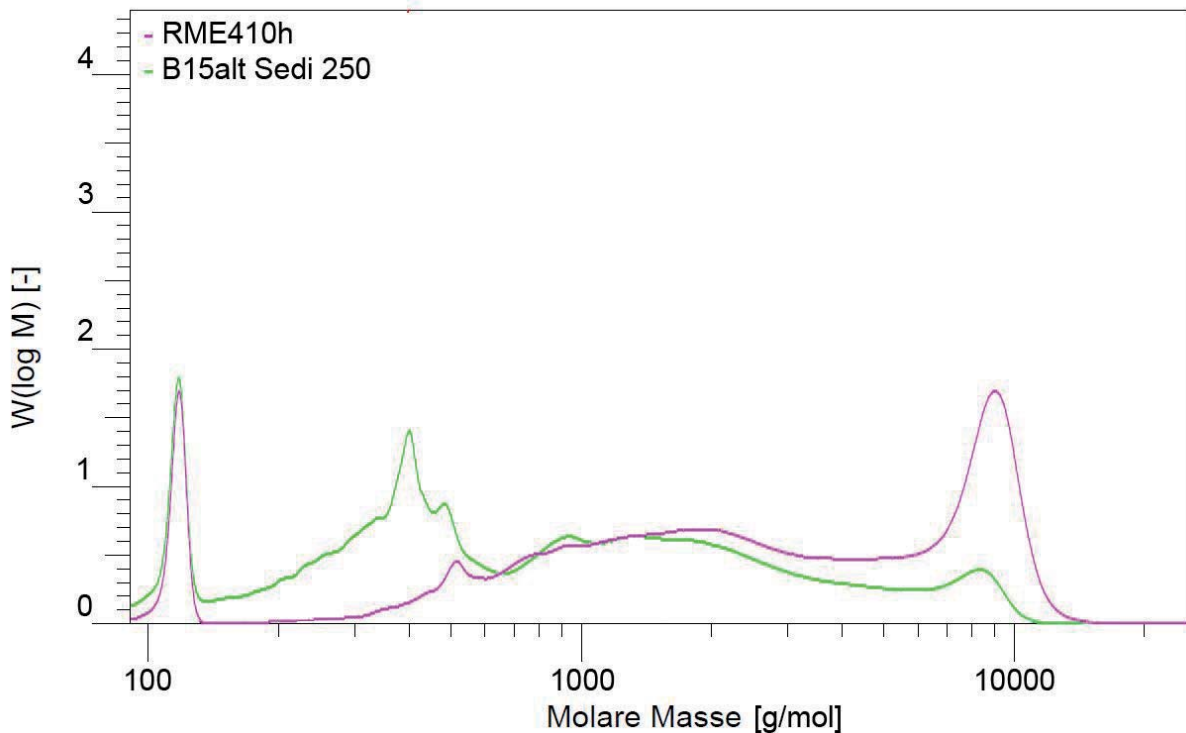


Abbildung 59: GPC-Vergleich von B15alt Sedi 250 (Versuch XX) und RME410h (Versuch XXII)

Es ist deutlich zu erkennen, dass besonders im vorderen Molmassenbereich zwischen ca. 130 und 500 g/mol deutliche Unterschiede zwischen dem Feststoff aus Versuch XX und der hochviskosen Masse aus Versuch XXII bestehen. Weiter ist zu sehen, dass RME410h bei ca. 9000 g/mol einen deutlich höheren Peak zeigt als B15alt Sedi 250. Eine höhere molare Masse geht zwar meistens einher mit einer erhöhten Viskosität, allerdings steht dies hier den makroskopischen Beobachtungen entgegen, die für B15alt Sedi 250 eine höhere Viskosität zeigten. Offensichtlich liegt der Grund dafür in der insgesamt etwas breiteren Verteilung der molaren Massen, die wahrscheinlich von dem relativ kurzkettingen Dieselkraftstoff herrühren.

4.4.5 Zusammenfassung

Es bleibt festzustellen, dass Wechselwirkungen von ausfallenden Biodieseloligomeren mit einer Dieselkraftstoffmatrix bei hohen Temperaturen zu Feststoffen führen. Es ist wahrscheinlich, dass diese Wechselwirkungen bei der Ölschlamm Bildung im Motoröl eine Rolle spielen. Möglich sind darüber hinaus auch ähnliche Wechselwirkungen mit dem Motoröl, die in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet werden konnten.

Es wurde vermutet, dass es sich bei den Feststoffen um ähnliche Substanzen handelt, wie sie bei der sogenannten Motorölpolymerisation auftreten. Die systematischen Versuche zur Ergründung der Entstehung dieser Feststoffe ergaben ein relativ klares Bild: Für deren Bildung sind hohe Temperaturen (mindestens 110-250 °C) und aus einer unpolaren Matrix ausfallende oxidative Abbauprodukte (Oligomere) nötig. Molekular ist die Bildung von festen Rückständen in Blends

allerdings nicht eindeutig geklärt. Es lässt sich jedoch vermuten, dass die Kombination aus Dieselkraftstoff und Biodieseloligomeren dafür verantwortlich ist. Die im Vergleich mit Biodieselmolekülen relativ kurzen und teilweise verzweigten Kohlenwasserstoffketten des Dieselkraftstoffs werden möglicherweise in das Netzwerk der Biodieseloligomere eingebaut. Es entstehen dadurch Polymere unterschiedlichster Größe, woraus sich eine breite Molmassenverteilung ergibt (zwischen 100 und 10000 g/mol). Womöglich kann sich dann durch das Füllen von Freiräumen im Polymernetzwerk mit kleineren Molekülen eine dichtere und festere Packung bilden, als dies mit einer schmalen Molmassenverteilung möglich wäre. Dies wiederum resultiert schließlich in einer höheren Viskosität durch verbesserte Wechselwirkungsmöglichkeiten dieser Moleküle im Netzwerk.

Bezogen auf die Ölschlamm-Bildung im Motoröl ist demnach folgendes Szenario denkbar:

Ein Kraftstoffblend mit Biodieselanteil unterliegt im motorischen Betrieb thermischen Alterungen unter Bildung von Oligomeren. Alterungen des Kraftstoffs sind bei unsachgemäßer Lagerung, aber auch durch thermische Belastungen im Fahrzeug denkbar. Hinzu kommt, dass im Regenerationszyklus des Dieselpartikelfilters Kraftstoff aber auch Oligomere über die Kolbenwände in das Motoröl gelangen können. Der Biodiesel reichert sich an und unterliegt ebenfalls einer Alterung durch die dort herrschenden thermischen Bedingungen.

Im Motoröl können die Oligomere dann bei hohen Temperaturen mit Substanzen aus dem Motoröl und dem Dieselkraftstoff zu Polymeren reagieren. Diese Polymere sind derart vernetzt, dass Moleküle verschiedener Größen zu einer dichten Packung agglomerieren, sodass sich in der Gesamtheit hochviskose und feste Stoffe im Motoröl bilden.

4.5 Abhilfemaßnahmen gegen Trübungen

In der Literatur wird vielfach von Problemen aufgrund von Ablagerungen und Filterverstopfungen beim Betrieb von Motoren mit Biodieselblends berichtet (Dunn, 2002; Peyton et al. 2008; Osawa et al. 2009). Es liegt nahe, dass diese Probleme hauptsächlich von Alterungsprodukten des Biodiesels herrühren. Speziell die in dieser Arbeit beobachteten Oligomere des Biodiesels stehen im Verdacht, solche Probleme hervorzurufen. Zudem konnte im Kapitel 4.4.3 ein Zusammenhang zwischen ausfallenden Oligomeren und entstehenden Feststoffen bei 250 °C in Blends festgestellt werden. Es besteht somit ein begründeter Verdacht, dass die Oligomere auch für die in der Literatur (Andreae et al., 2007; Boffa, 2009; Mäder, 2010; Schumacher, 2013) berichtete Motorölschlamm-Bildung verantwortlich ist.

Es gilt also, die negativen Auswirkungen der Oligomere durch geeignete Abhilfemaßnahmen zu verhindern. Dabei sollen keine Maßnahmen untersucht werden, die im Sinne von Antioxidantien die Bildung von Oligomeren verhindern, vielmehr soll eine Abhilfemaßnahme entwickelt und

untersucht werden, die bereits vorhandene Alterungserscheinungen wie Trübungen und Ablagerungen beseitigt. Konkret geht es darum, ausfallende Oligomere in Blends mit gealtertem Biodiesel zu lösen, um zu untersuchen, ob die negativen Auswirkungen dadurch zu verhindern sind.

4.5.1 Oligomerlöschungsmittel

Es wurde schon in Kapitel 4.2.3 erwähnt, dass Biodieseloligomere gut in Biodiesel und auch in Ethanol löslich sind, woraus bisher auf eine allgemein gute Löslichkeit von Biodieseloligomeren in polaren Lösungsmitteln geschlossen wurde. Als Abhilfemaßnahme gegen unerwünschtes Ausfallen dieser Oligomere in Blends soll die Lösekraft verschiedener Lösungsmittel untersucht werden.

Oligomere weisen höchstwahrscheinlich aufgrund des Sauerstoffanteils eine erhöhte Polarität auf und lassen sich in polaren Stoffen wie Ethanol lösen. Eine Abhilfemaßnahme gegen das Ausfallen der Oligomere als Sedimente in Blends kann also eine Beimischung von polaren Stoffen sein, die diese Sedimente lösen. Zunächst musste dazu ermittelt werden, welche polaren Stoffe sich besonders gut für die Lösung von Oligomeren eignen und ob sich eventuell auch nichtpolare Stoffe eignen. Dazu wurden verschiedene Lösungsmittel hinsichtlich deren Oligomerlösekraft untersucht, um daraus eine Reihe zu entwickeln, die die Lösungskraft der Lösungsmittel ordnet.

Die Lösekraft wurde anhand der Extinktion eines B10-Blends bei 850 nm nach der Zugabe des Stoffes bewertet. Die verwendete Methode ist im Methodenteil (3.1.4 Messmethode zur Trübungslösung) erläutert. Der Blend wurde aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und Dieselkraftstoff hergestellt. Tabelle 27 zeigt eine Liste einiger Lösungsmittel, die zur Trübungslösung (gleichgesetzt mit Oligomerlösung) eingesetzt wurden. Die Liste wurde nach aufsteigendem Realteil der relativen Permittivitäten ϵ_r' der Lösungsmittel sortiert. Die Permittivität lässt abschätzende Aussagen über die Polarität eines Stoffes zu. Für 2-Hexyl-1-decanol und Rizinusölmethylester konnte kein ϵ_r' ermittelt werden. Sie wurden homolog in die Liste eingeordnet. Die Liste zeigt zusätzlich das Volumen des Lösungsmittels in Prozent, welches zur Auflösung der Trübung benötigt wurde. Einige Werte wurden nicht nach der oben genannten Methode ermittelt, sondern anhand einer Sichtprüfung im Gegenlicht abgeschätzt. Die Liste hat daher eher einen wegweisenden und abschätzenden Charakter und erlaubt nur eine erste grobe Einteilung der Lösekraft.

Tabelle 27: Realteil der relativen Permittivität ϵ_r' (Permittivitäten, 2013) und % (V/V_A) bis zur Auflösung der Trübung verschiedener Lösungsmittel

Lösungsmittel	Realteil der relativen Permittivität ϵ_r'	Mindest % (V/V _A) bis zur Auflösung der Trübung im B10 Anfangsblend
n-Hexan	1,9	-
Xylol	2,3	Keine Auflösung unter 5*, #
Toluol	2,4	8
Biodiesel (RME)	3,4	~ 40*
Ethylacetat	6	7
Ethanolamin	6,9	Keine Auflösung unter 5*, #
Tetrahydrofuran	7,6	Keine Auflösung unter 5*, #
2-Hexyl-1-decanol		7
1-Oktanol	10	5
1-Hexanol	13,3	6
Cyclohexanol	15	7
3-Methyl-1-butanol	15,6	7
1-Butanol	17,8	~ 5*
Ethanol	24,3	4
1,2-Propandiol	32	Keine Auflösung unter 5*, #
Ethan-1,2-diol	37	Keine Auflösung unter 5*, #
Rizinusölmethylester		11
Acetonitril	37,5	Phasentrennung
2-Aminoethanol	38,1	Phasentrennung
Wasser	80	Phasentrennung

* Werte wurden aus einer Sichtprüfung im Gegenlicht ermittelt
 # Bis zum angegebenen Wert konnte keine vollständige Auflösung beobachtet werden, Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen

Aus Tabelle 27 wird ersichtlich, dass Ethanol zu den besten Lösungsmitteln für Oligomere gehört. Es ist auch zu erkennen, dass eine höhere relative Permittivität (stellvertretend für die Polarität) nicht zwangsläufig eine bessere Auflösung der Präzipitate bedeutet. Einwertige Alkohole zeigen offensichtlich die besten Werte bei der Präzipitatlösung. Eine Einteilung der einwertigen Alkohole beispielsweise nach Kettenlänge, Verzweigung oder Ringgröße etc. kann nicht erkannt werden. Ebenso wenig ist es möglich, weitere Substanzklassen als besonders geeignete Lösungsmittel auszumachen.

Interessant ist das Ergebnis von ca. 40 % (V/V) für Biodiesel als Lösungsmittel. Unter Einsatz von Biodiesel kann eine Trübung in Blends beseitigt werden. Allerdings erhält man dadurch

ungefähr einen B50-Blend, der dann offensichtlich eine ausreichende Polarität besitzt, um oxidative Alterungsprodukte zu lösen. Diese Beobachtung bestätigt den zuvor bereits beschriebenen Effekt (vgl. Versuch I sowie Kapitel 4.1) sowie Ergebnisse von Munack et al. (2009), wonach ein B50-Blend keine Trübung mehr aufweist.

Die genauen Lösungsvorgänge, -mechanismen und -abläufe werden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Es kann nur vermutet werden, dass die Lösung der Oligomere mit einwertigen Alkoholen aufgrund deren polarer OH-Gruppe stattfindet. Diese bewirkt ein Lösen der durch den Sauerstoffanteil ebenfalls polaren Oligomere. Dadurch werden keine chemischen Verbindungen in den Oligomeren gelöst, sondern diese lediglich in Lösung gebracht.

Nach den in Kapitel 2.1.4 (Alkohol in Kraftstoffen) genannten Vorkriterien und den relativ guten Lösungseigenschaften von einwertigen Alkoholen werden im Folgenden ausschließlich Stoffe aus dieser Stoffgruppe als Kraftstoffbeimischkomponente untersucht. Aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der relativ einfachen Herstellung bzw. Synthese der einwertigen Alkohole erwiesen sie sich grundsätzlich als geeignete Kraftstoffbeimischkomponente. Zudem sind von Alkoholen im motorischen Betrieb schon einige Studien bekannt (Hansen et al., 2005; Tschöke et al., 2006; Chotwichien et al., 2009; Kaack et al., 2009), so dass ein realistischer Einsatz angenommen werden konnte.

In dieser Arbeit wurden drei Lösungsmittel ausgewählt, die am vielversprechendsten für den Einsatz als Beimischkomponente erschienen, wie im Folgenden erläutert wird.

Das Lösungsmittel 2-Hexyl-1-decanol kann mit seinem Siedepunkt von ca. 270 °C (193-197 °C bei 44 hPa (Sigma-Aldrich, 2013); ermittelt aus Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck aus Becker et al., 2001) dafür sorgen, dass es zusammen mit dem Biodiesel (Siedepunkt 314 °C) im Motoröl angereichert wird und auch dort für Trübungslösung sorgt. Biodieselanteile im Motoröl sorgen potenziell für die bekannten Phänomene der Ölschlammbildung und den damit zusammenhängenden Problemen (vgl. Kapitel 4.2; Mäder, 2010). Durch ein polares Lösungsmittel wie 2-Hexyl-1-decanol im Motoröl kann zumindest ein Ausfallen dieser Alterungsprodukte verhindert werden. Der Dampfdruck von 0,01 Pa⁴ (Guidechem, 2011) verhindert ähnlich wie beim Biodiesel ein Verdampfen aus dem Motoröl (vgl. Kapitel 2.1.2 Biodiesel, *Ölschlammproblematik*).

1-Oktanol zeigte in den getesteten anfänglichen B10-Mischungen (Tabelle 27) bereits bei einer Beimischung von 5 % (V/V_A) eine ausreichende Trübungslösung und qualifiziert sich deshalb als aussichtsreiche Beimischkomponente.

Als dritte Komponente wurde Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol), der nach Kana et al. (1988), Munack (2010) und Montoya et al. (2011) nachhaltig hergestellt werden kann, ausgewählt. Er

⁴ Bei 20 °C

gilt damit als biogene Komponente und stellt deswegen eine interessante Beimischkomponente dar. Zwar weist Isoamylalkohol einen Flammpunkt von 42 °C (Carl Roth GmbH + Co. KG, 2011) auf, welcher einem Einsatz als Dieselmotorkraftstoff aus sicherheitstechnischen Gründen widersprechen würde, da sich der Flammpunktwert allerdings relativ nah an den in der DIN EN 590 geforderten >55 °C befindet, sollte zumindest eine Kraftstoffanalyse vorgenommen werden, um eine Tauglichkeit zu prüfen.

4.5.2 Alterung mit Alkoholen

Mit dem Einsatz von 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol in einem B10-Blend bei einer thermischen Alterung (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen, Probenvolumen 500 mL) sollte untersucht werden, ob die Bildung von sedimentierenden Oligomeren schon während der Alterung verhindert werden kann (Versuch XXIII). Es sollte somit untersucht werden, ob die Beimischkomponente auch nach dem Einfluss von hohen Temperaturen (hier 110 °C) für eine Oligomerlösung sorgt. Abbildung 60 zeigt die zu verschiedenen Zeiten (h) entnommenen Proben der Alterung von B10 + 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol.

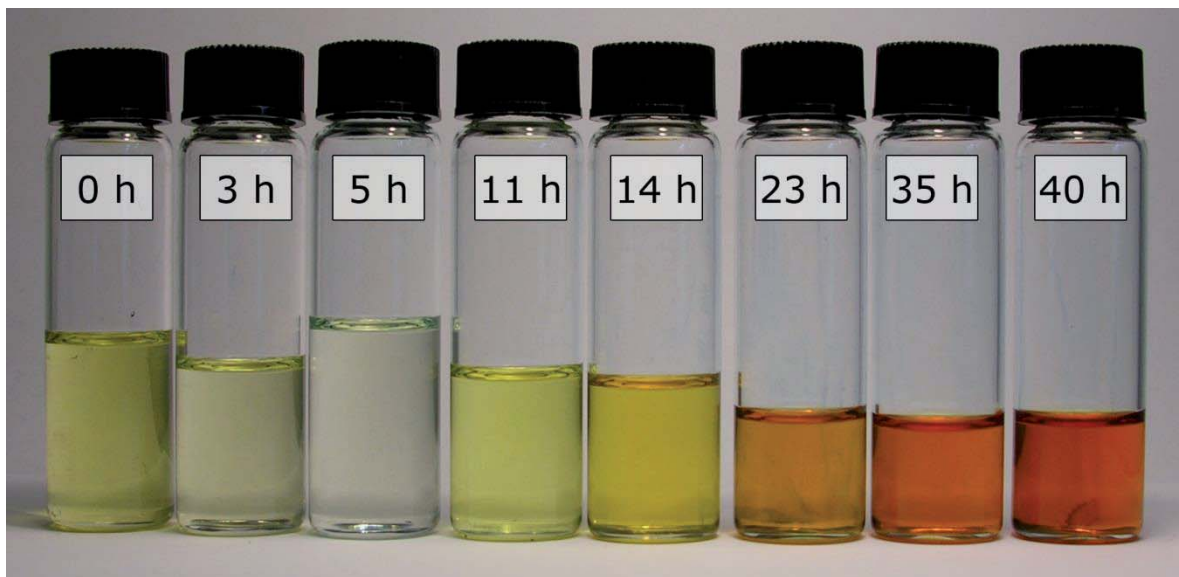


Abbildung 60: Verlauf der Alterung eines B10-Blends mit 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol (Versuch XXIII)

Es zeigt sich, dass im Gegensatz zur Alterung von B10 ohne 2-Hexyl-1-decanol (Versuch XVI) keine Sedimente ausfallen. 2-Hexyl-1-decanol blieb während des gesamten Alterungsprozesses in der Mischung und sorgte für die Lösung der oxidativen Abbauprodukte. Die typische Entfärbung bis fünf Stunden (5 h) ist auch hier wiederzuerkennen. Ebenso ist eine deutliche und zunehmende Braunfärbung bis 40 Stunden (40 h) zu erkennen, die auch schon im Versuch X (Kapitel 4.2.4) auffiel. Sie kann hier als Indiz für die Bildung von Alterungsprodukten gesehen werden.

Mit einer Beimischung von 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol ist es demnach möglich, die oxidativen Abbauprodukte während der hier vorgenommenen Alterung über mindestens 40 Stunden (bis einschließlich 40 h in Abbildung 60) in Lösung zu halten.

In Kapitel 4.3 wurden ausfallende Biodieseloligomere als mögliche Vorläufersubstanzen für Motorölschlammabbildung bei 250 °C gefunden. In einem weiteren Versuch sollte untersucht werden, ob der Einsatz von 2-Hexyl-1-decanol durch Lösen der Oligomere in Blends die Ölschlammabbildung bei hohen Temperaturen verhindern kann. Ein B15-Blend aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und Dieselmotorkraftstoff wurde mit 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol (Versuch XXIV) versetzt, um die auftretende Trübung zu lösen. Mit diesem Versuch sollte die Theorie erhärtet werden, dass 2-Hexyl-1-decanol selbst nach hohen Temperaturen (hier 250 °C) für eine Oligomerlösung sorgt. Nach Erhitzen auf 250 °C unter den gleichen Bedingungen wie Versuch XVIII in Kapitel 4.4.3 konnten keine festen Rückstände am Kolbenboden erkannt werden (Abbildung 61).

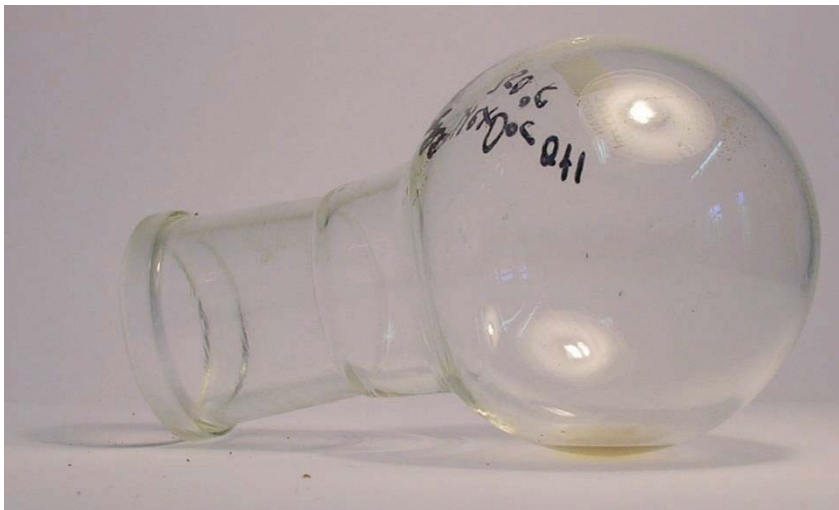


Abbildung 61: Kolben eines B15-Blends aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) mit 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol nach 250 °C (Versuch XXIV)

Es konnte zunächst festgestellt werden, dass 2-Hexyl-1-decanol selbst bei Temperaturen von 250 °C für die Lösung von Oligomeren sorgt. Weiter ist zu erkennen, dass keine festen Rückstände bei diesem Versuch entstehen. Somit kann die in Kapitel 4.3 festgestellte Beobachtung, dass nur bei ausfallenden Oligomeren des Biodiesels Feststoffe bei diesen Bedingungen auftreten, bestätigt werden.

4.5.3 Einfluss der Dieselmotorkraftstoffkomponente in Blends

Neben der Zugabe von polaren Substanzen als Abhilfemaßnahme zur Oligomerlösung ist auch mit einem Einfluss der Dieselmotorkraftstoffkomponente auf die Lösung der Oligomere in Blends zu rechnen. Es ist auch bei dieser Überlegung davon auszugehen, dass die Polarität der Komponente einen entscheidenden Einfluss auf das Lösungsverhalten hat. Zur Abschätzung der

Polarität verschiedener Stoffe wurde daher der Realteil der relativen Permittivitätszahl ϵ_r' ermittelt. Gemessen wurden neben dem in dieser Arbeit stets eingesetzten Dieselkraftstoff (DK) und einem alternativen GtL-Kraftstoff (GtL) auch die Alkane n-Hexan, n-Hexadecan und n-Decan. Ebenso wurde der Realteil der relativen Permittivitätszahl von frischem RME (RME) und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) bestimmt. Tabelle 28 zeigt den Realteil der relativen Permittivitätszahl dieser Stoffe mit von oben nach unten steigendem Wert.

Tabelle 28: Realteil der relativen Permittivitätszahl von verschiedenen Stoffen bei 20 °C

Kraftstoff	Realteil der relativen Permittivitätszahl ϵ_r'
n-Hexan	1,86 [#]
n-Decan	1,96 [#]
n-Hexadecan	2,03 [#]
GtL	2,44*
DK	2,59*
RME	3,75*
RMEalt	3,88*
* gemessene Werte nach Kapitel 3.2.2.8 Permittivität	
[#] Literaturwert (Permittivitäten, 2013)	

Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl RME als auch RMEalt einen deutlich höheren Realteil der relativen Permittivitätszahl zeigen als die anderen untersuchten Stoffe. RMEalt liegt dabei noch um 0,13 Einheiten über RME, was mit der Anwesenheit von Oligomeren zu erklären ist, die durch den erhöhten Sauerstoffanteil eine höhere Polarität bewirken. Die Alkane n-Hexan, n-Decan und n-Hexadecan weisen die geringsten Werte auf und liegen mit einem Unterschied von ca. 0,5 Einheiten deutlich unter dem Diesel- und GtL-Kraftstoff.

Inwieweit die Dieselkraftstoffkomponente in Blends einen Einfluss auf die Trübung und damit auf das Ausfallen von Oligomeren hat, soll in den folgenden Messungen ermittelt werden.

Es wurde die Trübung von B10-Blends mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und jeweils Dieselkraftstoff (DK), GtL-Kraftstoff (GtL) sowie den Alkanen n-Hexadecan, n-Decan und n-Hexan gemessen. Dazu wurden Extinktionen der Proben nach der im Kapitel 3.1.4 (Messmethode zur Trübungslösung) dargestellten Methode im UV-Vis-Spektrometer bei 850 nm gemessen. Die Extinktion bei 850 nm gibt dabei Aufschluss über die Stärke der Trübung in der Probe. Abbildung 62 zeigt den Vergleich von B10-Blends mit jeweils DK, GtL, n-Hexadecan, n-Decan und n-Hexan mit gealtertem RME. Es wurden jeweils mindestens drei Messungen vorgenommen, aus denen Mittelwert und Standardabweichung

ermittelt wurden. Der Fehlerbalken bei GtL ist aufgrund des geringen Wertes (0,002) nicht zu erkennen.

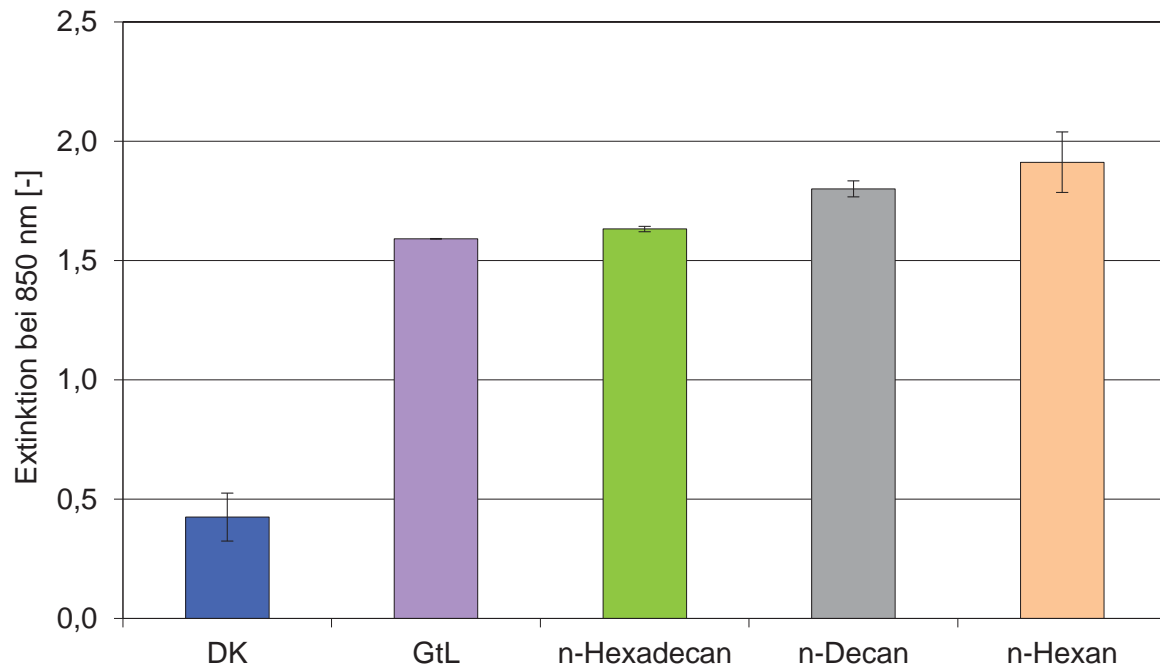


Abbildung 62: Extinktion bei 850 nm von B10-Blends mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) mit verschiedenen Stoffen (DK, GtL, n-Hexadecan, n-Decan, n-Hexan)

Es ist deutlich zu erkennen, dass DK die geringste Trübung aller gemessenen Proben aufweist. N-Decan sowie n-Hexan zeigen die höchsten Extinktionen bei 850 nm, wohingegen n-Hexadecan und GtL etwas geringere Extinktionen zeigten. Die Reihe der Trübungsstärke stimmt mit der Reihe des Realteils der relativen Permittivitätszahlen überein (vgl. Tabelle 28). Allein der überproportionale Anstieg der Extinktion von GtL im Gegensatz zu DK ist mit der Polarität respektive dem Realteil der relativen Permittivitätszahl nicht zu erklären. Es ist wahrscheinlich, dass Additive oder Aromatenverbindungen für diesen Unterschied verantwortlich sind. Ein Einfluss von Schwefelverbindungen kann ausgeschlossen werden, da beide Kraftstoffe Schwefelgehalte von unter 5 ppm aufweisen. Die Analysen von DK und GtL weisen für DK zumindest einen deutlich höheren Gesamtaromatengehalt auf als für GtL. Osawa et al. (2009) konnten eine sinkende Tendenz zur Sedimentbildung bei erhöhtem Aromatengehalt beobachten. Dies wurde auf die erhöhte Polarität von Aromaten und der somit höheren Löslichkeit der polaren Sedimente zurückgeführt. Der Realteil der Permittivitätszahl für die Aromaten Xylol und Toluol liegt mit 2,3 und 2,4 (vgl. Tabelle 27) jedoch jeweils im Bereich von GtL (2,44, vgl. Tabelle 28). Sie weisen damit eine geringere oder ähnliche Polarität wie GtL auf und sollten demnach polare Sedimente schlechter lösen. Eine allgemeine Aussage über den alleinigen Einfluss von Aromaten auf die Löslichkeit von polaren Sedimenten im DK kann somit nicht getroffen werden. Es ist wahrscheinlich, dass Additive einen großen Einfluss haben. Über

Additive und Schwefelgehalt von DK und GtL kann allerdings anhand der relativ ungenauen Kraftstoffanalysen (Tabelle 35 und Tabelle 36) keine Aussagen gemacht werden. Es bleibt demnach ungeklärt, welche Additive den beobachteten Effekt verantworten.

4.5.4 Zusammenfassung

Es konnte kein linearer Zusammenhang zwischen dem Realteil der relativen Permittivitätszahl eines Stoffes und dem Lösen der Trübungen in Blends beobachtet werden. Die Untersuchung des Einflusses der Dieseldieselkraftstoffkomponente in Blends auf die Oligomerlösung ergab, dass nicht ausschließlich die Polarität respektive der Realteil der relativen Permittivitätszahl für die Trübungsstärke verantwortlich sind.

Als Abhilfemaßnahme gegen ausfallende Oligomere in Blends haben sich einwertige Alkohole als sinnvoll herausgestellt. 2-Hexyl-1-decanol, 1-Oktanol und 3-Methyl-1-butanol wurden für weitere Untersuchungen als Beimischkomponente begründet ausgewählt. Es konnte gezeigt werden, dass 2-Hexyl-1-decanol selbst bei Temperaturen von 250 °C Oligomerlösungseigenschaften zeigt und so die Bildung von Feststoffen verhindern konnte, die ohne den Einsatz des Alkohols zu beobachten war.

4.6 Untersuchung der Emissionsauswirkung

4.6.1 Kraftstoffanalyse von RME und gealtertem RME

In Kapitel 1.2 (Hintergrund und Motivation) wurde ein möglicher Zusammenhang zwischen den Trübungen in gealterten Blends mit Biodiesel und der Mutagenität der Emissionen von RME-Blends vermutet. Eine vergleichende Kraftstoffanalyse von RME und gealtertem RME soll dabei zunächst zeigen, welche Kraftstoffeigenschaften sich bei der Alterung von RME ändern und ob eine Emissionsbeeinflussung denkbar ist.

Auf eine ausführliche Darstellung der eingesetzten Dieseldieselkraftstoffkomponenten wird hier zunächst verzichtet, da der Fokus dieser Arbeit auf der Alterung von RME und den damit möglicherweise zusammenhängenden Emissionsänderungen liegt. Die Kraftstoffanalysen sämtlicher eingesetzter Kraftstoffe befinden sich im Anhang (Tabelle 34 bis Tabelle 38).

Es wurden Kraftstoffanalysen von RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) durchgeführt, die Informationen über Kraftstoffeigenschaften und -brennverhalten liefern. Dabei wurde eine umfassende FAME-Analyse nach DIN EN 14214:2010-04 von der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft vorgenommen. Diese Analyse dient der Beurteilung von FAME als Kraftstoff und liefert Aussagen über die Güte einer Probe als Kraftstoff in Dieselmotoren.



Als Zusatz wurde der Zündverzug in einer Brennkammer (AFIDA⁵) ermittelt sowie der Massenanteil an FAME-Polymeren in der Probe. Aus Kapitel 4.2.3 ist bekannt, dass es sich bei den höhermolekularen Molekülen in RMEalt maximal um Hexamere handelt. Im Folgenden wird der irreführende Begriff FAME-Polymere nicht weiter verwendet. Stattdessen sollen diese Substanzen konsequenterweise Oligomere genannt werden.

Tabelle 29 zeigt die Analyse von RME und RMEalt. Normabweichungen der Kraftstoffe außerhalb der Grenzwerte sind als rote Zahlen gekennzeichnet.

Auch wenn diese Analysen einer chemisch-analytischen Fragestellung nicht genügen, können dennoch abschätzende Aussagen getroffen werden. Der hier ermittelte Gehalt an FAME-Polymeren (Oligomeren) ist allerdings vergleichbar mit dem in Kapitel 4.2.3.1 ermittelten Oligomervolumen (17 % (V/V); ermittelt nach Methode 3.1.5) aus dem gleichermaßen gealterten RME.

Es fällt auf, dass der Estergehalt von gealtertem RME deutlich um 16 % (m/m) gegenüber ungealtertem RME gesunken ist. Im ungefähr gleichen Maße (11 % (m/m)) sind mehr FAME-Polymere (Oligomere) ermittelt worden und der Gehalt an Linolensäuremethylester ist um 4,7 % (m/m) gesunken. Ein geringerer Estergehalt in RMEalt bedeutet, dass es Reaktionen bei der Alterung gegeben haben muss, die die üblichen Ester im RME abbauen. Dies wurde auch bei vorhergehenden Untersuchungen festgestellt (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Die genauen Abbauprodukte sind aus dieser Analyse nicht ersichtlich; es zeigt sich jedoch, dass höchstwahrscheinlich zumindest ein Teil zu sogenannten FAME-Polymeren (Oligomeren) reagiert. Lacoste und Lagardere (2003) konnten ebenfalls hochmolekulare Substanzen (dort Polymere genannt) als Alterungsprodukte feststellen, ohne auf deren genaue Struktur einzugehen. Sie stellten in einer Alterungsuntersuchung einen Zusammenhang zwischen der Induktionszeit und einer Polymerbildung in RME fest. Bis zur Induktionszeit konnten sie einen konstanten Polymeranteil der Probe beobachten, nach der Induktionszeit jedoch einen deutlichen Anstieg.

⁵ Afida (Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer) ist eine Brennkammer mit konstantem Volumen, mit der der Zündverzug von selbstzündenden Kraftstoffen ermittelt werden kann. Die Brennkammer besteht aus einem Zylinder, der zur Messung mit Druck beaufschlagt werden kann. Eine anschließende Kraftstoffeinspritzung führt zu einer Selbstzündung, wobei aus dem Druckverlauf der Zündverzugs ermittelt werden kann.



Tabelle 29: FAME-Analyse nach DIN EN 14214:2010-04 von RME und gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		RME	RMEalt
			Min.	Max		
Estergehalt	14103	% (m/m)	96,5		98,9	82,1
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	875	900	883,3	903,1
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	4,462	6,653
Flammpunkt	ISO 3679	°C	120		> 151	132
CFPP	116	°C			-17	-15
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg		10,0	< 10	7,6
Koksrückstand	ISO 10370	% (m/m)		0,3	< 0.3	5,57
Cetanzahl	IP 498		51		52	55,9
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0,02	< 0.01	< 0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg		500	250	1539
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg		24	1	116
Korr. Auf Cu (3h bei 50°C)	ISO 2160	Korr.grad		1	1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6		> 6	<0,5
Säurezahl	14104	mg KOH/g		0,5	0,14	3,1
Iodzahl	14111	g Iod/100 g		120	113	96
Gehalt an Linolen- säuremethylester	14103	% (m/m)		12	9,7	5
Methanolgehalt	14110	% (m/m)		0,20	< 0.05	0,03
Freies Glycerin	14105	% (m/m)		0,02	< 0.005	0,01
Monoglyceride	14105	% (m/m)		0,80	0,67	0,32
Diglyceride	14105	% (m/m)		0,20	0,16	0,15
Triglyceride	14105	% (m/m)		0,20	0,11	0,09
Gesamtglyceringehalt	14105	% (m/m)		0,25	0,21	0,12
Phosphorgehalt	14107	mg/kg		10	< 1	<0,5
Alkaligehalt	E 14538	mg/kg		5	< 1	<0,5
Erdalkaligehalt	E 14538	mg/kg		5	< 1	0,8
Zündverzug*	AFIDA	ms			5,28	7,65
FAME-Polymere*# (Oligomere)	GPC	% (m/m)			3	14

* nicht Bestandteil von der Norm DIN EN 14214:2010-04

FAME-Polymere ist die Analysebezeichnung von ASG; im Folgenden als Oligomere bezeichnet

Der um ca. 20 °C verringerte Flammpunkt von RMEalt ist auf kurzkettigere Moleküle zurückzuführen, die bei der Alterung entstanden sind. In Kapitel 4.2.2 konnten in GC-MS-Analysen nicht näher definierbare kurzkettige C8-Fragmente von Fettsäuremethylestern in RMEalt gefunden werden. Methyloctanoat (C8:0) hat beispielsweise einen Siedebereich von 194-195 °C und dementsprechend einen Flammpunkt von 69 °C (nach DIN 51758 Methode nach Pensky-Martens in einem geschlossenen Tiegel)(Sigma Aldrich, 2013).

Die Dichte und die kinematische Viskosität von RMEalt sind gegenüber RME deutlich gestiegen (Dichte: + 19,8 kg/m³; Viskosität: + 2,291 mm²/s), was insgesamt auf veränderte Molekülstrukturen im gealterten RME in Form von höhermolekularen Substanzen hinweist. Die um ca. 3 mg KOH/g erhöhte Säurezahl und die um 17 g Iod/100 g verringerte Iodzahl lassen auf molekulare Veränderungen in Form von Säurebildung und Doppelbindungsabbau bei der Alterung schließen. Die Bildung von Säure bei der Alterung von RME ist bekannt und ist Grundlage bei der Rancimatmethode zur Beurteilung der Oxidationsstabilität von Biodiesel. Die verringerte Iodzahl ist ein Hinweis auf den Abbau von Doppelbindungen bei der Alterung und wurde in Kapitel 4.2.2 ebenfalls beobachtet und mechanistisch aufgeklärt.

Auffällig bei den Analysen in Tabelle 29 sind auch der um ca. 5,6 % (m/m) erhöhte Koksrückstand und der hohe Wassergehalt von 1289 mg/kg von gealtertem RME. Beide können einen deutlichen Einfluss auf das Brennverhalten im Motor und damit auch auf das Emissionsverhalten haben. Der um 2,37 ms längere Zündverzug von gealtertem RME ist höchstwahrscheinlich mit der höheren Viskosität zu erklären, die zu einer schlechteren Luft-Kraftstoff-Homogenisierung führt und mehr Zeit für die Bildung eines brennbaren Gemischs benötigt. Der verlängerte Zündverzug steht jedoch im direkten Widerspruch zu der ebenfalls gegenüber RME leicht erhöhten Cetanzahl von RMEalt um 3,9 Einheiten. Die Cetanzahl gilt bei Dieselmotoren als ein Maß für die Zündwilligkeit und ist umso höher je kürzer der Zündverzug ist (vgl. Kapitel 2.2.2). Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann nicht gegeben werden.

Insgesamt konnten durch die vergleichende Kraftstoffanalyse wichtige Hinweise auf mögliche Ursachen für Emissionsveränderungen gefunden werden. Aufgrund des großen Einflusses der Viskosität eines Kraftstoffes wurde eine genauere, temperaturabhängige Analyse der kinematischen Viskosität vorgenommen. Sie wurde von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und ungealtertem RME gemessen (Abbildung 63).

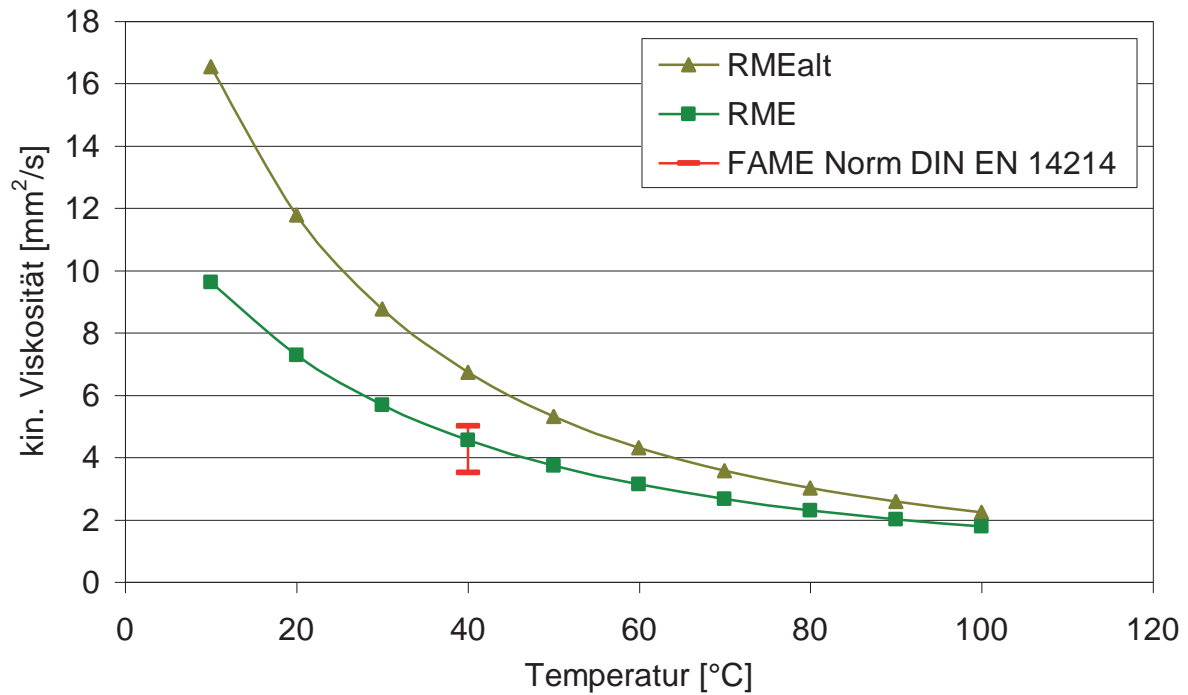


Abbildung 63: Kinematische Viskosität von gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und ungealtertem RME in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie auch schon die FAME-Analyse zeigte, ist in Abbildung 63 deutlich zu erkennen, dass der gealterte RME eine höhere Viskosität als der ungealterte RME zeigt und den Grenzwert der FAME Norm DIN EN 14214 überschreitet. Des Weiteren ist zu sehen, dass selbst bei 100 °C noch eine Viskositätsdifferenz von 0,45 mm²/s vorhanden ist, die zu Emissionsänderungen führen kann. Nach Jain und Sharma (2010) kann eine höhere Viskosität in Biodiesel aufgrund der Bildung von Molekülen mit hohem Molekulargewicht während der Alterung zustande kommen. Auch in dieser vorliegenden Arbeit ist davon auszugehen, dass bei der Alterung entstehende Oligomere für eine höhere Viskosität im RME sorgen, wie eine weitere Untersuchung zeigte. Die Viskosität einer oligomerhaltigen polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach Methode 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) wurde bei 10 °C ebenfalls gemessen. Sie wies eine kinematische Viskosität von 245,36 mm²/s auf. Von weiteren Messungen bei höheren Temperaturen wurde abgesehen, da für die Messmethode ein erhebliches Probenvolumen benötigt wurde. Es zeigt sich jedoch auch so, dass die hohe Viskosität von gealtertem RME zum großen Teil von den darin enthaltenen Oligomeren herrührt. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass Emissionsverschlechterungen von gealtertem RME im Vergleich mit ungealtertem RME zu erwarten sind.

4.6.2 Nutzfahrzeugmotor: B20, B20alt, RMEalt

Es wurden Emissionsmessungen von DK (Analyse siehe Anhang Tabelle 35; DK 1), RME (Analyse siehe Tabelle 29) und gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen; Analyse siehe Tabelle 29) sowie B20-Blends daraus an einem Nutzkraftfahrzeugmotor (Mercedes Benz OM 906 LA) im ESC-Test durchgeführt. Die in Kapitel 1.2 dargestellten erhöhten Mutationen aus dem Partikulat beim Einsatz von Blends von Krahl et al. (2008) sollten zunächst reproduziert werden. Zugleich sollten die Emissionen der limitierten Abgaskomponenten HC, CO, NO_x und PM hinsichtlich der Auswirkung von gealtertem RME und deren Blends untersucht werden. Da der Blend mit 20 % (V/V) RME in Dieselmotoren bei Krahl et al. (2008) die höchste Mutagenität des Partikulats zeigte, wurden zunächst nur B20-Blends untersucht.

Die Abbildungen Abbildung 64 bis Abbildung 67 zeigen die ermittelten limitierten Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe vergleichend auf und werden im Anschluss zusammengefasst diskutiert. Bei den Kraftstoffen handelt es sich um Dieselmotoren (DK), Rapsölmethylester (RME), gealtertem RME (RMEalt), einem B20-Blend mit RME (B20) sowie mit gealtertem RME (B20alt).

Abbildung 64 zeigt die spezifischen NO_x-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Es fällt auf, dass RME und RMEalt über dem Euro III Grenzwert von 5 g/kWh liegen. RMEalt (5,5 g/kWh) zeigt im Vergleich zu RME (5,4 g/kWh) etwas höhere spezifische NO_x-Emissionen. B20 (4,8 g/kWh) und B20alt (4,7 g/kWh) unterscheiden sich untereinander nicht wesentlich. DK zeigt mit 4,4 g/kWh die geringsten NO_x-Emissionen.

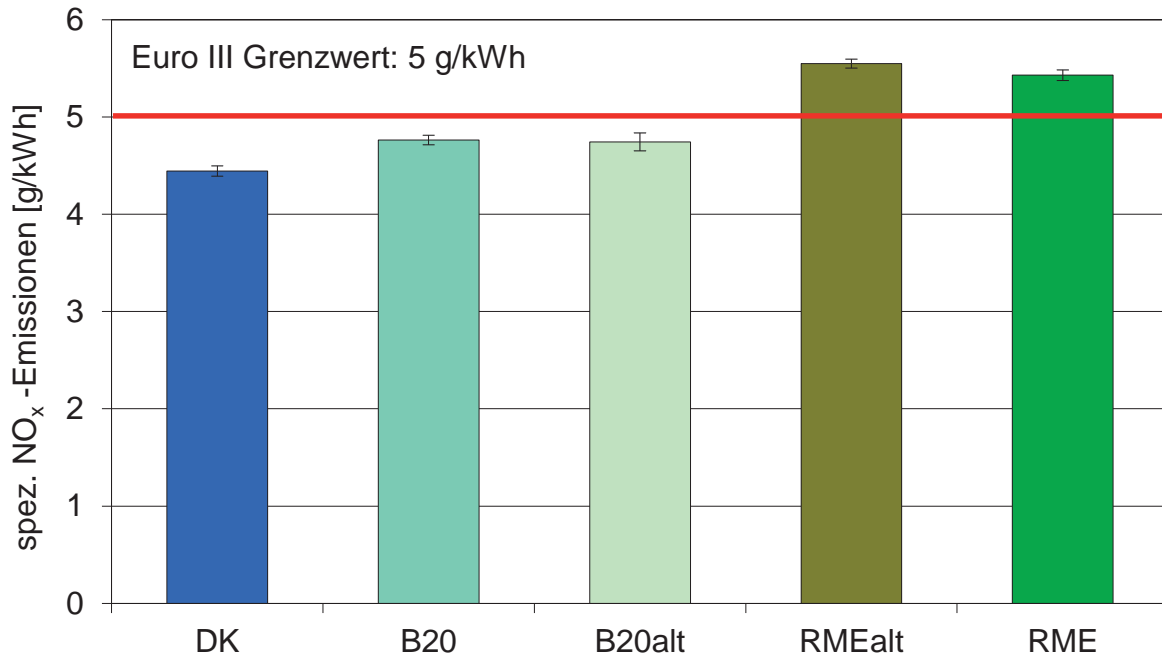


Abbildung 64: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, B20, B20alt mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Abbildung 65 zeigt die spezifischen HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen.

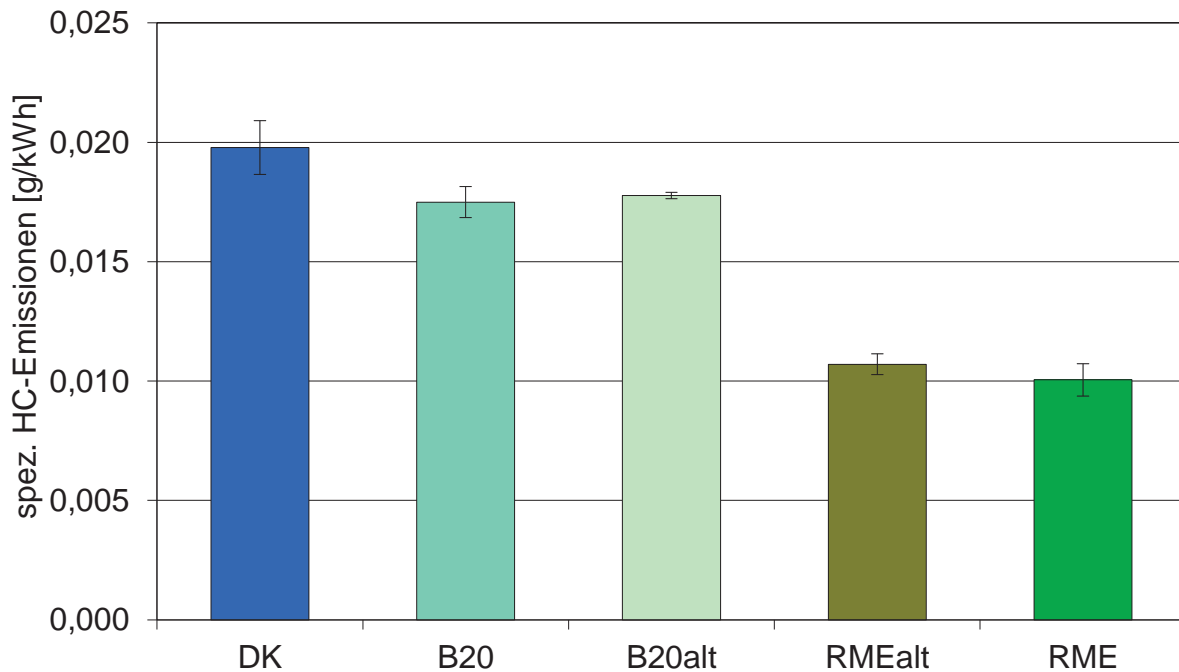


Abbildung 65: Spezifische HC-Emissionen von DK, B20, B20alt mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

DK weist mit 0,0197 g/kWh die höchsten und RME (0,0100 g/kWh) sowie RMEalt (0,0107 g/kWh) die niedrigsten HC-Emissionen auf. Die Unterschiede zwischen RMEalt und RME

liegen im Bereich der Standardabweichungen. Auch zwischen B20 (0,0174 g/kWh) und B20alt (0,0177 g/kWh) sind keine bedeutenden Unterschiede zu erkennen.

Abbildung 66 zeigt die spezifischen PM-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen.

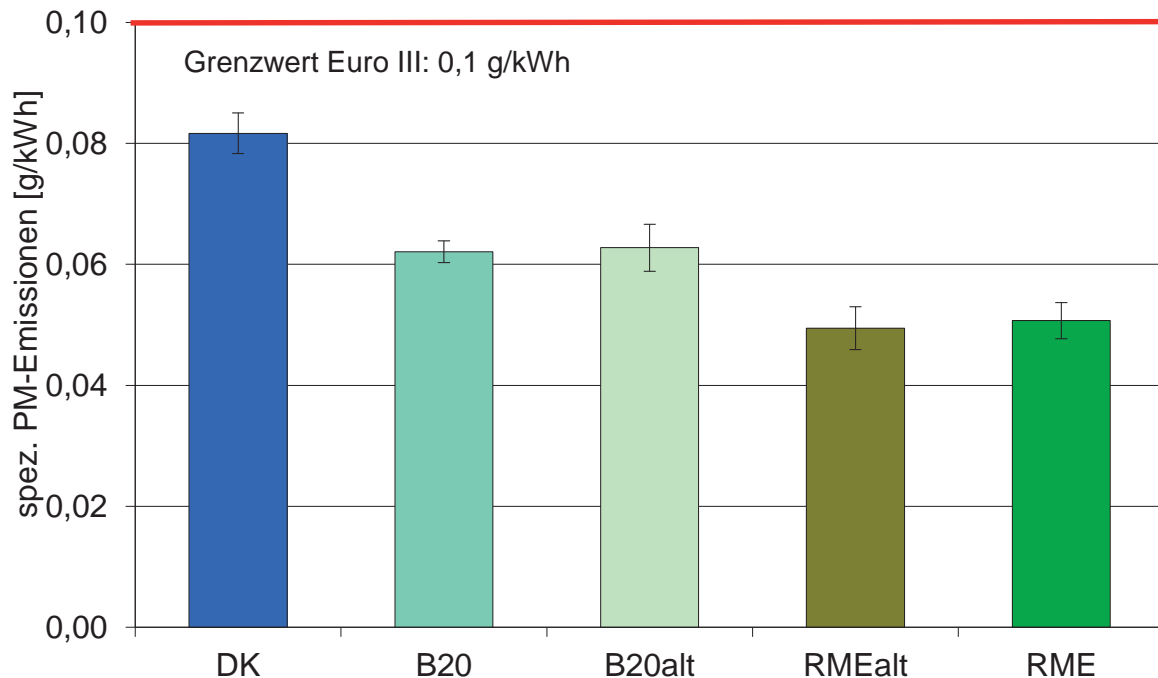


Abbildung 66: Spezifische PM-Emissionen von DK, B20, B20alt mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

RMEalt (0,049 g/kWh) und RME (0,050 g/kWh) zeigen die geringsten PM-Emissionen, wohingegen DK mit 0,081 g/kWh die höchsten Werte zeigt. Die Unterschiede von B20 (0,062 g/kWh) und B20alt (0,062 g/kWh) liegen im Bereich der Standardabweichungen und sind somit nicht bedeutend.

Abbildung 67 zeigt die spezifischen CO-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen.

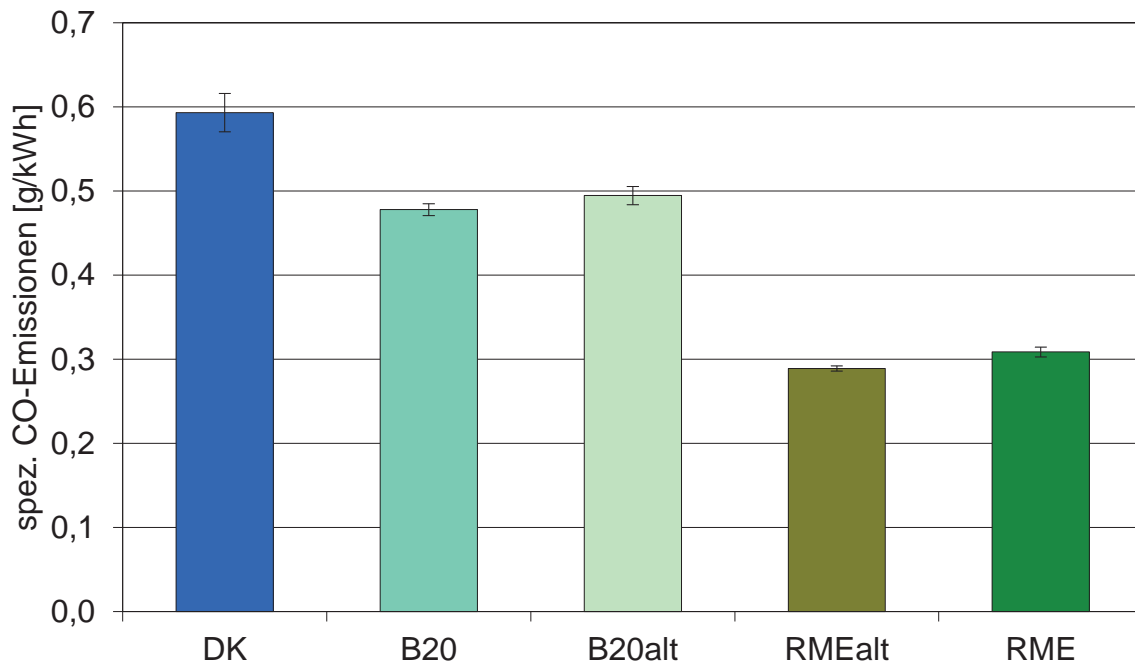


Abbildung 67: Spezifische CO-Emissionen von DK, B20, B20alt mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Wie bei den PM-Emissionen zeigt DK mit 0,59 g/kWh auch bei den CO-Emissionen die höchsten Emissionen. Bei RMEalt (0,29 g/kWh) entstehen im Vergleich die niedrigsten CO-Emissionen. RME (0,31 g/kWh) zeigt geringfügig höhere Emissionen als RMEalt. Bei den Mischungen weist B20alt mit 0,49 g/kWh deutlich höhere CO-Emissionen auf als B20 mit 0,47 g/kWh.

Eine vom Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger) vorgenommene Mutagenitätsuntersuchung der Emissionen ergab, dass keiner der Kraftstoffe mit einem Anteil an gealtertem RME (RMEalt, B20alt) eine auffällige Mutagenität zeigte (Abbildung 68).

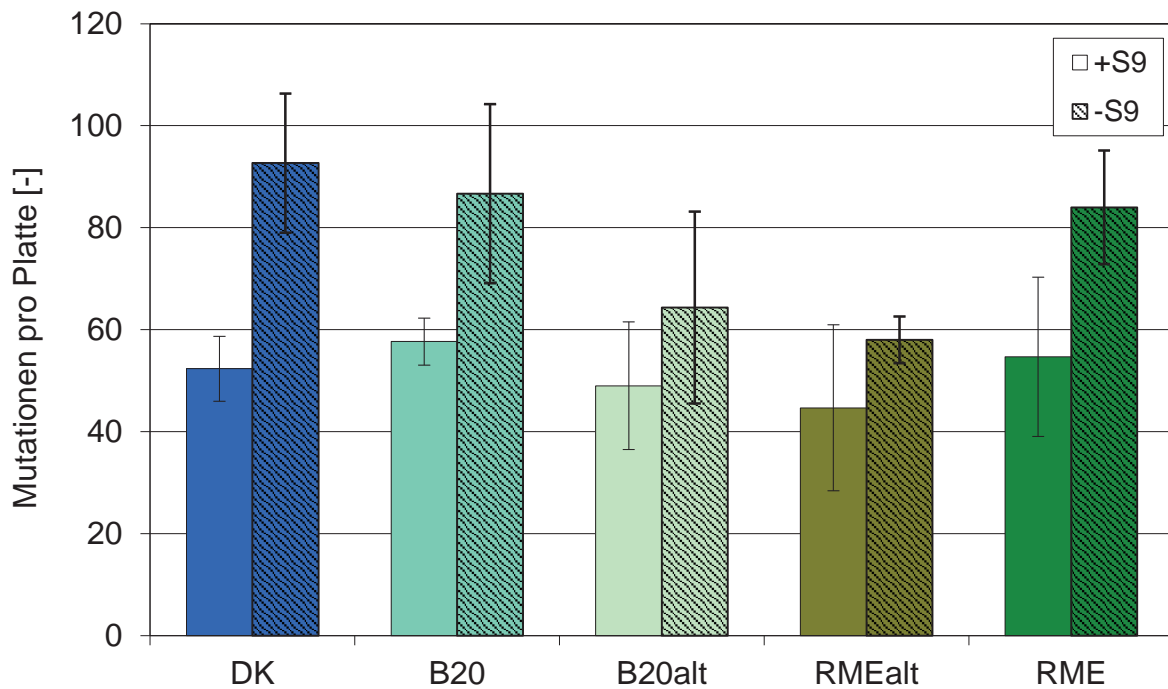


Abbildung 68: Anzahl der Mutationen aus dem Partikulat T98 von DK, B20, B20alt mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), gealtertem RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Ein Einfluss von gealtertem RME auf eine erhöhte Mutagenität der Partikelemissionen konnte nicht erkannt werden.

Insgesamt konnten keine einheitlich negativen Auswirkungen von gealterten Kraftstoffen auf die Emissionen festgestellt werden. Zwar zeigten sich bei den HC- und NO_x-Emissionen erhöhte Werte von RMEalt gegenüber RME, allerdings wurden geringere Werte bei den CO-Emissionen und der Mutagenität der Partikel sowie nahezu gleiche Werte bei der PM-Emission beobachtet. B20alt zeigt, bis auf niedrigere Werte bei der Mutagenität der Partikel und erhöhten CO-Emissionen, nahezu gleiche Werte bei HC-, PM- und NO_x-Emissionen im Vergleich zu B20.

Die durch Alterung veränderten Kraftstoffe zeigten einzeln betrachtet nicht die erwarteten Auswirkungen. Die aufgrund der enthaltenen Oligomere erhöhte Viskosität von RMEalt gegenüber RME resultierte nicht in einer konsistenten Emissionserhöhung durch unvollständige Verbrennung (HC, CO, PM) bei den gealterten Kraftstoffen. Aufgrund des erhöhten Zündverzugs waren erhöhte NO_x-Emissionen der gealterten Kraftstoffe zu erwarten, die jedoch ausschließlich bei RMEalt und nicht bei B20alt gefunden werden konnten. Andererseits zeigte die Kraftstoffanalyse von RMEalt eine erhöhte Cetanzahl, die erhöhte HC-, CO- und PM-Emissionen und verringerte NO_x-Emissionen vermuten lässt. Eine solches Emissionsverhalten konnte nicht beobachtet werden. Insgesamt kann somit kein eindeutiger Bezug zu den durch Alterung veränderten Kraftstoffeigenschaften gegeben werden.

Die NO_x-Emissionen von RME entsprechen im Vergleich mit DK denen aus der eingangs genannten Literaturrecherche (vgl. Abbildung 1). Die HC-, CO- und PM-Emissionen liegen jedoch deutlich unter diesem Trend. Der B20-Blend passt tendenziell für alle untersuchten Emissionen in den Emissionstrend für Biodieselblends (vgl. Abbildung 2).

Monyem und Gerpen (2001) berichteten von bis zu 21 % geringeren HC-Emissionen und 26 % geringeren CO-Emissionen von oxidiertem SME im Vergleich zu unoxidiertem SME. Jedoch konnten keine wesentlichen Unterschiede bei den NO_x-Emissionen beobachtet werden. Die ebenfalls getesteten B20-Blends mit oxidiertem und unoxidiertem SME zeigten kein wesentlich abweichendes Emissionsverhalten bei den NO_x- und HC-Emissionen, aber bis zu 13 % geringere CO-Emissionen. Die Ergebnisse von Monyem und Gerpen (2001) gehen nicht mit den in dieser Arbeit gemessenen Ergebnissen konform. Die Diskrepanz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen Bedingungen, Motoren und Kraftstoffe zurückzuführen, die verwendet wurden.

Die in dieser Arbeit bisher ausbleibende Auswirkung von gealtertem RME auf die Emissionen könnte unterschiedliche Gründe haben. Zum Zeitpunkt der Motorversuche wurde nicht auf die Trübungsbildung des Kraftstoffs während des Versuchs geachtet. Es wurde daher vermutet, dass das Ausfallen der Oligomere bei dem B20-Blend nicht für einen Einfluss auf die Emissionen ausreichte. Eine Vermutung war, dass die Oligomere während des Motorbetriebs im Kraftstofftank (hier ein Kraftstofffass) sedimentierten und so für die Kraftstoffpumpe nicht erreichbar waren. Eine andere Möglichkeit ist, dass mit einem Anteil von 20 % (V/V) gealtertem RME das Maximum an ausfallenden Oligomeren bei den Bedingungen im Kraftstofffass überschritten und ein Großteil der Oligomere sich in dem Blend löst. Weitere Emissionsmessungen sollten diese Punkte berücksichtigen.

4.6.3 Nutzfahrzeugmotor: B15alt

Es wurden weitere Motorläufe vorgenommen, in denen der Einfluss eines B15-Blends (B15alt) mit gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) auf die Emissionen genauer untersucht wurde. Die Emissionsmessungen fanden im Rahmen eines Versuchsprogramms der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Instituts für Agrartechnologie statt. In diesem Versuchsprogramm sollte eine andere Fragestellung behandelt werden als die dieser Arbeit. Der B15alt-Blend konnte aus zeitlichen Gründen als einziger Kraftstoff in diese Versuchsreihe aufgenommen werden. Aus diesem Grund konnten für diese Messungen keine vergleichenden Untersuchungen mit einem B15-Blend mit ungealtertem RME vorgenommen werden.



Bei dem für die Emissionsuntersuchungen eingesetzten RME handelte es sich um eine frische Charge (Analyse siehe Anhang Tabelle 34). Für die Alterung und anschließende B15alt-Blendherstellung wurde eine andere Charge (Analyse siehe Tabelle 29) verwendet. Eine Analyse des eingesetzten Dieseldieselkraftstoffs (DK 2) ist im Anhang in Tabelle 35 zu finden.

Die ausfallenden Oligomere im Blend wurden während des Laufs durch Rühren mit einem Paddel am Sedimentieren gehindert. Es sollte so gewährleistet werden, dass neben dem Kraftstoff auch die Alterungsprodukte von der Kraftstoffpumpe angesaugt werden können. Es wurde dabei in Kauf genommen, dass diese Vorgehensweise nicht praxisrelevant ist. Es sollte auf diese Weise jedoch eine sogenannte Worst-Case-Untersuchung vorgenommen werden, die den schlimmsten anzunehmenden Fall in Bezug auf einen gealterten Kraftstoffblend mit DK betrachtet. In modernen Dieselsystemen (z.B. Common Rail) findet ein Umwälzen des Kraftstoffs lediglich über den Rücklauf vom Motor in den Tank statt.

Für diese Untersuchungen wurde mit 15 % (V/V) ein geringerer Anteil an gealtertem RME eingesetzt als in den vorangegangenen Emissionsuntersuchungen. Es sollte dadurch gewährleistet werden, dass der Anteil an gelösten Oligomeren geringer ist als in dem B20-Blend zuvor. Daraus wurde sich eine geringere Löslichkeit der Oligomere, also ein erhöhter Sedimentanteil versprochen.

Die Untersuchungen wurden wie zuvor an einem Nutzkraftfahrzeugmotor (Mercedes Benz OM 906 LA) vorgenommen. Dabei wurden die limitierten Abgaskomponenten HC, CO, NO_x und PM im ESC-Test ermittelt.

Die spezifischen NO_x-Emissionen werden in Abbildung 69 gezeigt.

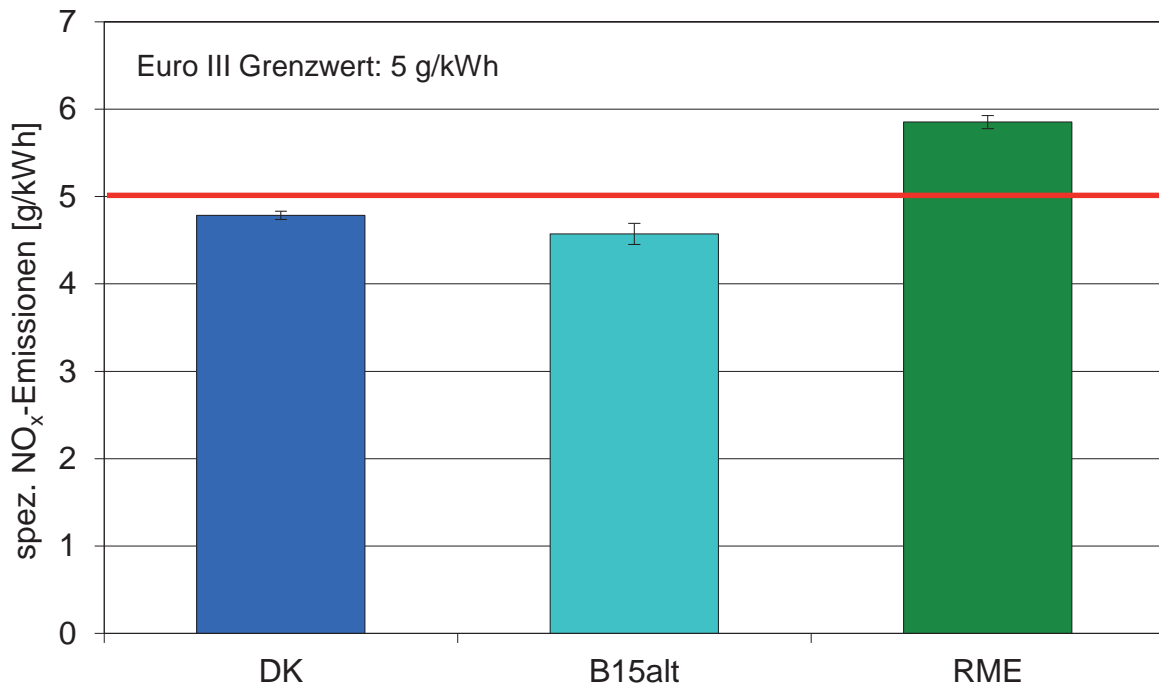


Abbildung 69: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Es ist eine deutlich geringere NO_x-Emission von B15alt (4,57 g/kWh) gegenüber DK (4,78 g/kWh) und RME (5,85 g/kWh) zu erkennen.

Abbildung 70, Abbildung 71 und Abbildung 72 zeigen jeweils die spezifischen HC-, PM- und CO-Emissionen dieser Testreihe.

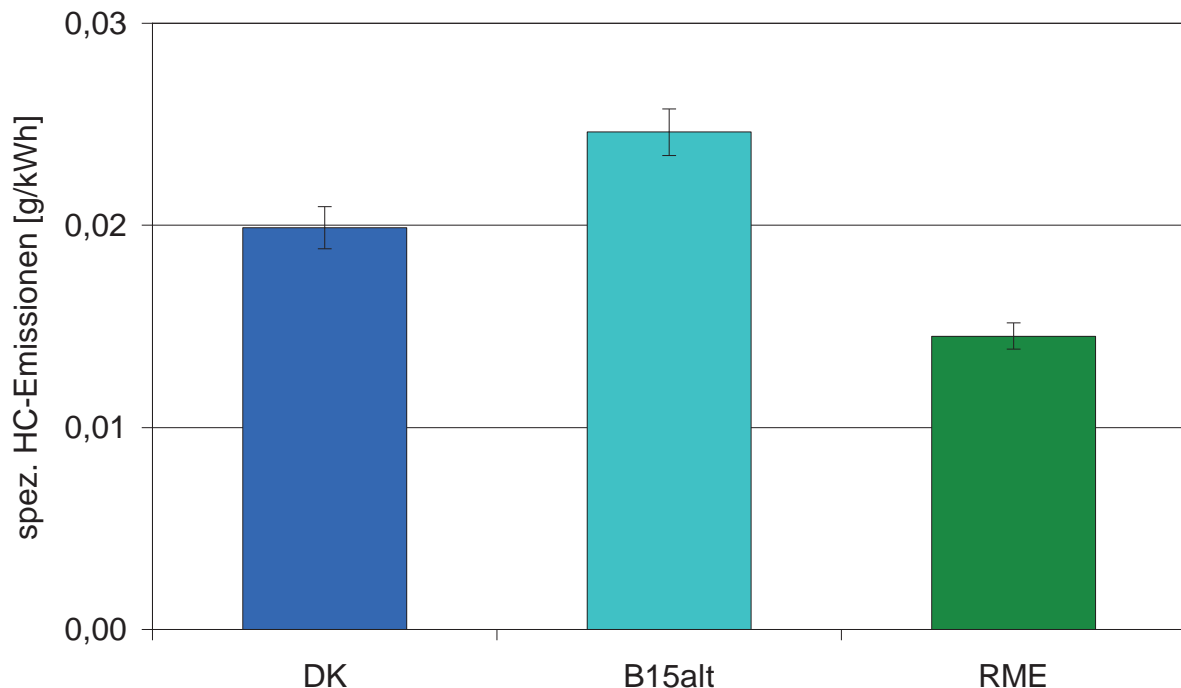


Abbildung 70: Spezifische HC-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

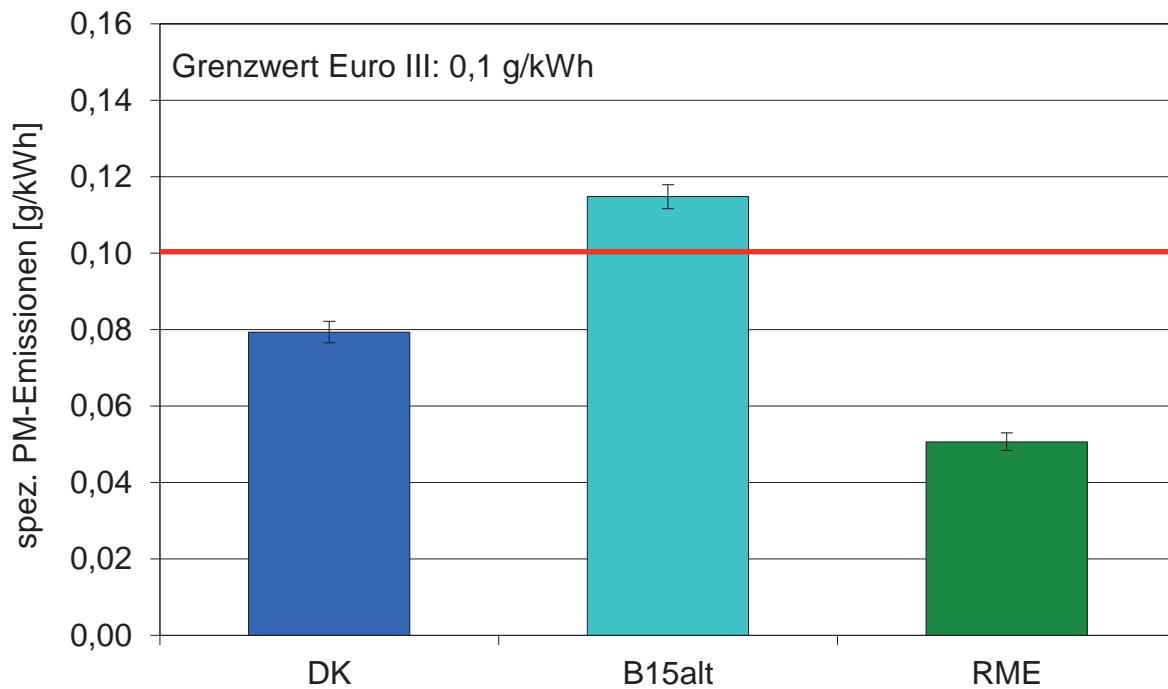


Abbildung 71: Spezifische PM-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

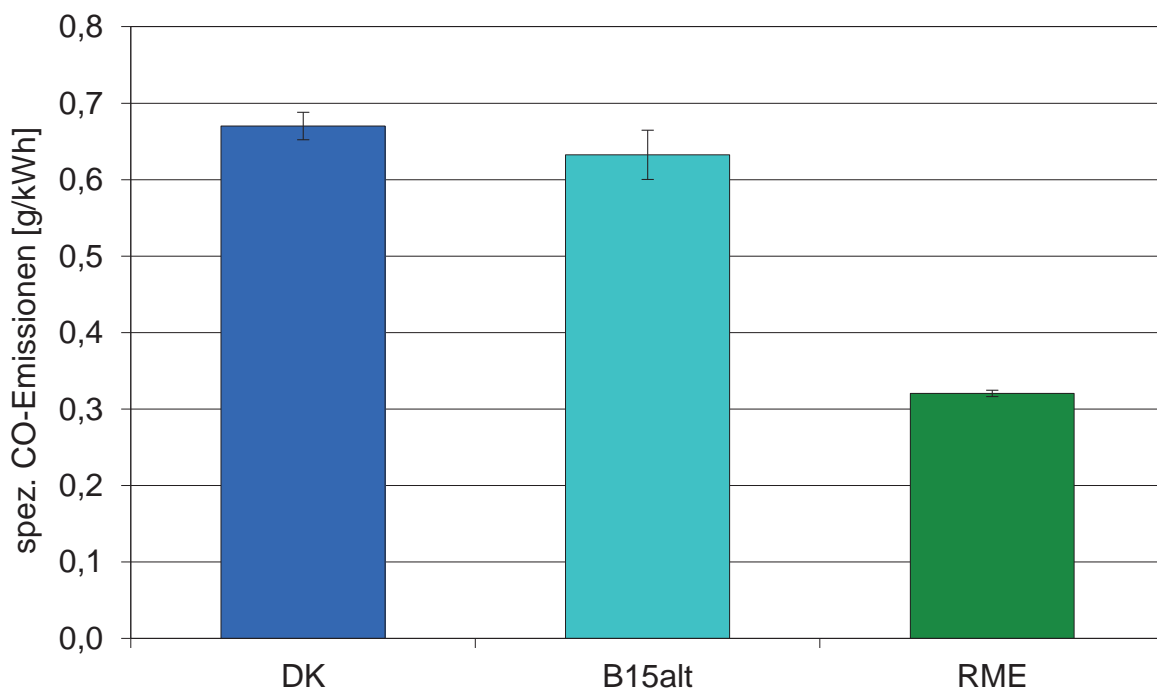


Abbildung 72: Spezifische CO-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Es ist zu erkennen, dass B15alt mit jeweils 0,025 g/kWh und 0,115 g/kWh deutlich höhere spezifische HC- und PM-Emissionen zeigt als DK (HC: 0,020 g/kWh; PM: 0,079 g/kWh) und RME (HC: 0,015 g/kWh; PM: 0,051 g/kWh). Bei den PM-Emissionen liegt B15alt sogar über dem Grenzwert von 0,1 g/kWh der Euro III Norm. Die CO-Emissionen von B15alt zeigen keine

erhöhten Werte gegenüber DK und RME (B15alt: 0,632 g/kWh; DK: 0,67 g/kWh; RME: 0,32 g/kWh)

Insgesamt zeigten die HC- und die PM-Emissionen von B15alt das erwartete Emissionsverhalten von vermehrter unvollständiger Verbrennung. Die enthaltenen und ausfallenden Oligomere sorgen dabei höchstwahrscheinlich aufgrund ihrer hohen Viskosität für HC- und PM-Emissionserhöhungen durch unvollständige Verbrennung. Dazu passend sind relativ (im Vergleich zu DK und RME) niedrige NO_x-Emissionen beobachtet worden, die auf eine niedrigere Verbrennungstemperatur durch eine unvollständige Verbrennung hindeuten. Die Emissionen verhalten sich dabei jedoch nicht durchgehend konsistent, da die CO-Emissionen keine Erhöhung für B15alt zeigten, obwohl diese Abgaskomponente ebenfalls den veränderten chemischen und physikalischen Eigenschaften des oligomerhaltigen Blends unterliegt. Die naheliegendste Erklärung ist die, dass die Oligomere durch ihren hohen Siedebeginn (vgl. Versuch IX im Kapitel 4.2.3.2) und hohe Viskosität (vgl. Kapitel 4.6.1) vermehrt unverbrannt emittieren und als PM und HC detektiert werden können. Offensichtlich unterliegen Biodieseloligomere bei den motorischen Bedingungen nicht den bei Kohlenwasserstoffen üblichen Abbaureaktionen über CO zu CO₂ sondern eher durch Aufbaureaktionen bei niedrigen Temperaturen zu Partikeln. Die relativ großen Oligomermoleküle haben nicht genug Zeit, um vollständig zu CO zu reagieren. Sie verbleiben im Brennverlauf daher als teilverbrannte Kohlenwasserstoffe, die sich am Ende auf eine erhöhte Ruß- und Partikelbildung auswirken (Pischinger, 1995; Ruschel, 2010; Schaak, 2012). Dadurch sind die unauffälligen CO-Emissionen und durch den NO_x-Partikel-Trade off auch die relativ niedrigen NO_x-Emissionen zu erklären.

Monyem und Gerpen (2001) konnten bei Emissionsuntersuchungen von oxidiertem SME und dessen Blends im Vergleich zu unoxidiertem SME und dessen Blends keine wesentlichen Unterschiede bei den NO_x-Emissionen beobachten. Allerdings wurde von bis zu 21 % geringeren HC-Emissionen und 26 % geringeren CO-Emissionen von oxidiertem SME im Vergleich zu unoxidiertem SME berichtet. Die ebenfalls getesteten B20-Blends mit oxidiertem und unoxidiertem SME zeigten kein wesentlich abweichendes Emissionsverhalten bei den NO_x- und HC-Emissionen, aber bis zu 13 % geringere CO-Emissionen. Die Ergebnisse von Monyem und Gerpen (2001) zeigen insgesamt wenige Gemeinsamkeiten zu den in dieser Arbeit beobachteten Emissionen.

Zu den vorangegangenen Erklärungen passen auch die Ergebnisse der gemessenen partikelgebundenen PAK-Emissionen von B15alt, DK und RME in Abbildung 73.

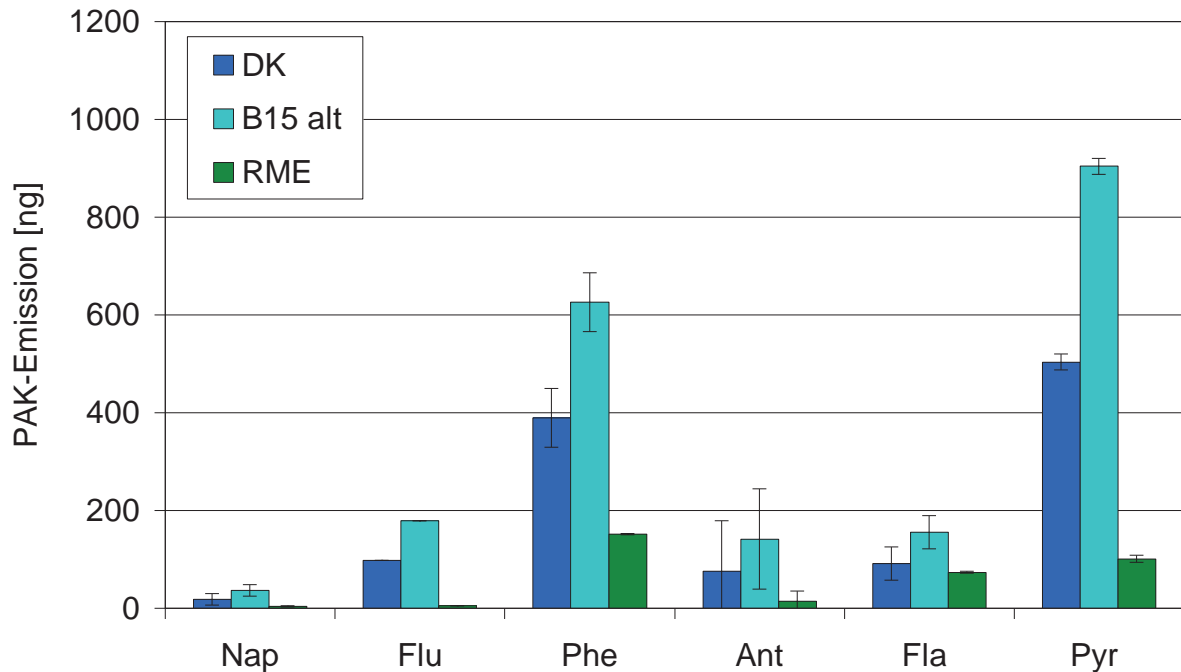


Abbildung 73: Partikelgebundenen PAK-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME; Naphthalin (Nap), Fluoren (Flu), Phenanthren (Phe), Anthracen (Ant), Fluoranthen (Fla) und Pyren (Pyr) im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

B15alt zeigt bei den gemessenen PAK Naphthalin (Nap), Fluoren (Flu), Phenanthren (Phe), Anthracen (Ant), Fluoranthen (Fla) und Pyren (Pyr) tendenziell höhere Werte als DK und RME. Bei Phenanthren und Pyren sind sie sogar wesentlich höher. RME weist tendenziell die niedrigsten PAK-Emissionen auf. Von Fluoren (Flu) konnte aufgrund von vorübergehenden Verfahrensfehlern nur eine gültige Messung gemacht werden. Es ist somit an dieser Stelle nicht möglich Fehlerbalken anzugeben.

Die Emissionen der größeren partikelgebundenen PAK Benz[a]anthracen, Chrysen (Chr), Benzo[b]fluoranthen (BbFla), Benzo[k]fluoranthen (BkFla), Benzo[a]pyren (BaPyr), Dibenz[a,h]anthracen (DBAnt) und Indeno[1,2,3-cd]pyren (Ipyr) von DK, B15alt und RME sind in Abbildung 74 zu sehen.

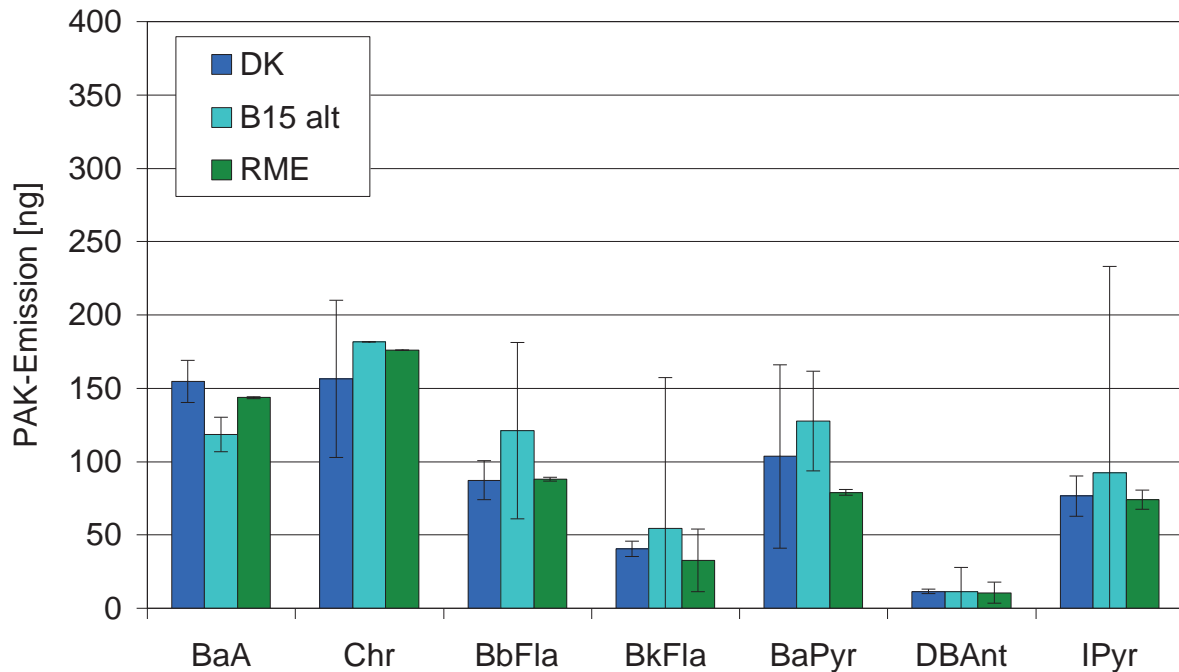


Abbildung 74: Partikelgebundenen PAK-Emissionen von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME Benz[a]anthracen (BaA), Chrysen (Chr), Benzo[b]fluoranthren (BbFla), Benzo[k]fluoranthren (BkFla), Benzo[a]pyren (BaPyr), Dibenz[a,h]anthracen (DBAnt), Indeno[1,2,3-cd]pyren (IPyr) im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Auch hier zeigt B15alt tendenziell die höchsten Emissionen, allerdings unterscheiden diese sich bis auf einige Ausnahmen nicht wesentlich von DK und RME. Bei Benz[a]anthracen ist allerdings eine deutlich niedrigere Emission für B15alt zu erkennen. Benzo[a]pyren zeigt dagegen deutlich höhere Werte für B15alt im Vergleich zu RME. Die PAK-Emissionen für Chrysen (Chr) konnten bei B15alt und RME aufgrund eines vorübergehenden Verfahrensfehlers nur einmal gemessen werden. Dadurch können keine Fehlerbalken für diese Messungen angegeben werden.

Allgemein zeigen die partikelgebundenen PAK-Emissionen von B15alt tendenziell höhere Werte als die Vergleichskraftstoffe RME und DK (bis auf Benz[a]anthracen). Inwieweit eine akut gesteigerte Gesundheitsgefährdung durch Exposition der Emissionen von B15alt gegeben ist, kann anhand dieser Messungen jedoch nicht festgestellt werden. Zum einen liegen bis auf Phenanthren (Phe), Fluoranthren (Fla) und Pyren (Pyr) mit erhöhten Werten und Benz[a]anthracen (BaA) mit niedrigeren Werten als DK und RME alle Emissionen im Bereich der Standardabweichungen. Zum anderen bedarf die Beurteilung einer Gesundheitsgefährdung tiefergehender medizinischer Studien.

Eine weitere Auffälligkeit von B15alt wurde bei der Partikelanzahlverteilung mit dem SMPS beobachtet (Abbildung 75).

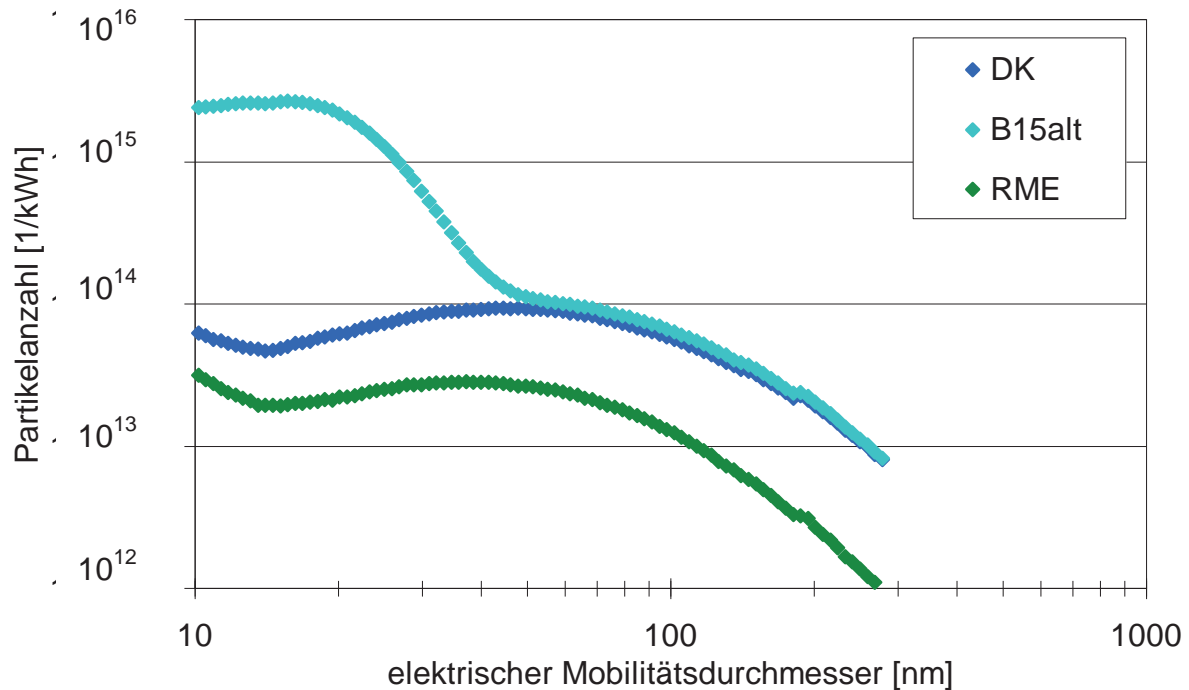


Abbildung 75: Partikelanzahlverteilung mit dem SMPS von DK, einem B15-Blend mit gealtertem RME (B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Es ist zu erkennen, dass B15alt im Bereich von 10 bis 50 nm elektrischem Mobilitätsdurchmesser teilweise eine um ca. zwei Zehnerpotenzen höhere Partikelanzahl zeigt als DK und RME. In früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe Biokraftstoffe des Thünen-Instituts für Agrartechnologie wurde ein solches Ergebnis mit einer unvollständigen Verbrennung und einem erhöhten Kraftstoffanteil der Partikel erklärt. Eine daraufhin eingeführte beheizte Verdünnung ($T = 350\text{ °C}$) beseitigte diesen Partikelanstieg damals wieder (Munack et al. 2007; Ruschel, 2010). Möglicherweise tritt nun durch die hochmolekularen und hochsiedenden Oligomere dieser Effekt trotz beheizter Verdünnung auf. Hintergrund dieser Vermutung ist, dass Oligomere bei 350 °C in der Verdünnungsleitung kondensieren und als Partikel von 10 bis 50 nm Größe detektiert werden. Ein Beweis dieser Vermutung konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Es wurde jedoch versucht, anhand der Untersuchung der Teilchenmasse (TM) hinsichtlich organisch löslicher Substanzen der Partikel eine Bestätigung über eine grundsätzlich erhöhte Oligomeranlagerung an Partikeln zu erlangen. Es wurde nicht erwartet, dass der mit dem SMPS beobachtete Partikelanstieg der relativ leichten Partikel von 10 bis 50 nm sich auf die Teilchenmasse auswirkt. Dennoch wurde eine veränderte Verteilung der organisch löslichen Fraktionen (SOF) durch Oligomeranlagerung auf den Partikeln vermutet.

Abbildung 76 zeigt die unlöslichen Partikel (UP) und die organisch lösliche Fraktion der Partikel, vorgenommen am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger).

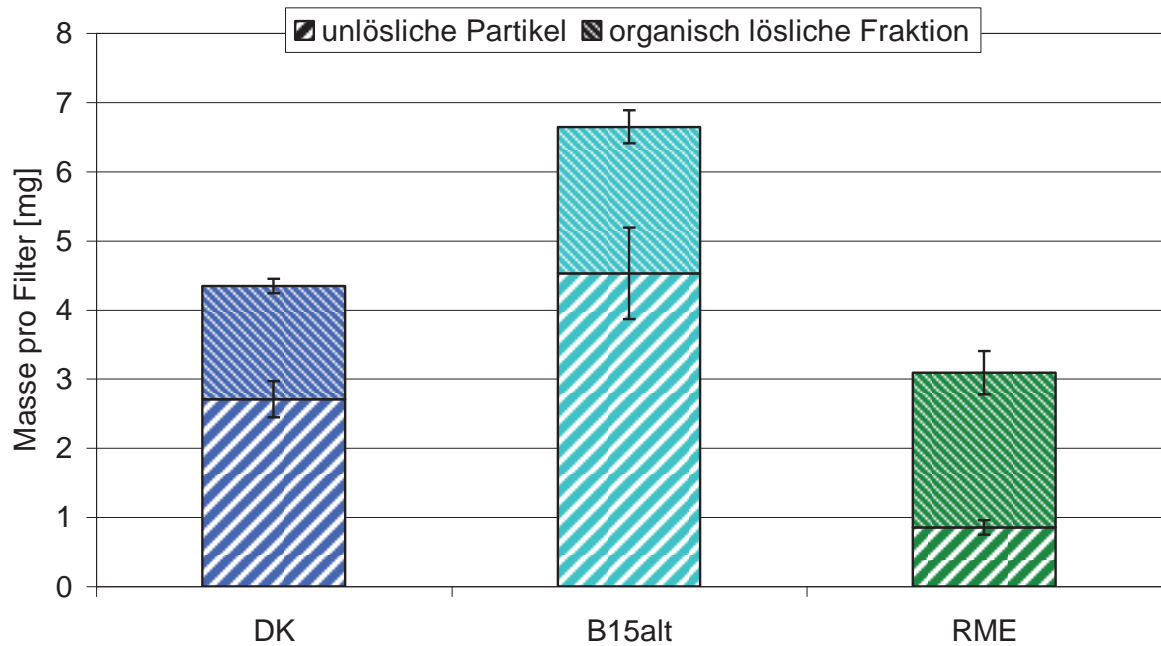


Abbildung 76: Organisch lösliche Fraktion der Partikel und unlösliche Partikel von DK, B15alt und RME gewonnen aus einem ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Die schon in Abbildung 71 beobachtete Tendenz einer erhöhten Partikelmasse (PM) von B15alt ist hier anhand der Masse pro Filter (entspricht der Teilchenmasse (TM)) ebenfalls zu erkennen. Es konnte jedoch kein erhöhter Anteil der organisch löslichen Fraktion der Partikel (SOF) auf den Partikeln von B15alt gefunden werden. Die prozentuale Verteilung von unlöslichen Partikeln und organisch löslicher Fraktion an der Gesamtpartikelmasse lässt bei B15alt (UP: 68 %, SOF: 32 %) im Vergleich zu DK (UP: 62 %, SOF: 38 %) nur einen relativ geringen Unterschied erkennen. Bei RME ist die Verteilung mit 28 % UP und 72 % SOF jedoch deutlich unterschiedlich. Zunächst muss also angenommen werden, dass die erhöhte Partikelmasse bei B15alt nicht allein von unverbranntem Kraftstoff und den Oligomeren herrührt, sondern von einer insgesamt erhöhten Partikelmasse durch eine schlechtere Verbrennung.

Für die Lösung der organischen Fraktion wurde Dichlormethan verwendet, welches auch Oligomere gut löst, wie in einem Lösungsversuch festgestellt werden konnte. Die zwischenzeitliche Vermutung, dass die organisch lösliche Fraktion durch die möglicherweise an den Partikeln anhaftenden unlöslichen Oligomeren verfälscht wird, konnte damit umgehend widerlegt werden.

Es wurden Mutagenitätsuntersuchungen von den Teilchenmassen (TM) der durchgeführten Motorversuche vorgenommen. Sollte es einen Zusammenhang zwischen erhöhter Mutagenität und ausfallenden Oligomeren in Blends geben, so sollte B15alt in diesen Untersuchungen eine stark erhöhte Mutagenität der Emissionen zeigen. Die Untersuchungen wurden am Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der

Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger) vorgenommenen. Es konnten jedoch keine Auffälligkeiten oder erhöhte Mutagenitäten beobachtet werden (Ergebnis für Teststamm T98 stellvertretend für alle Teststämme im Anhang Abbildung 109 gezeigt). Die Ergebnisse lagen für alle untersuchten Kraftstoffe, bei allen Teststämmen sowie mit und ohne metabolische Aktivierung in einem niedrigen und damit unkritischen Bereich. Offensichtlich haben die ausfallenden Oligomere bei den gegebenen Bedingungen keinen Einfluss auf die Mutagenität der Emissionen. Diese Beobachtung sollte durch weitere Emissionsuntersuchungen verifiziert werden.

4.6.4 Nutzfahrzeugmotor: GtL, GtL B15alt, GtL B15

Blends mit gealtertem RME und GtL versprachen nach Kapitel 4.5.3 eine besonders starke Trübung durch ausfallende Oligomere. Es wurde erwartet, dass der Motorbetrieb mit einem Blend aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und GtL deutliche Ergebnisse bezüglich der Emissionen von oligomerhaltigen Kraftstoffen zeigt. Die Versuche eignen sich daher besonders, um die vorangegangenen Ergebnisse zum Oligomereinfluss zu verifizieren. Eine Kraftstoffanalyse zum eingesetzten GtL-Kraftstoff ist im Anhang (Tabelle 36) zu finden. Die Kraftstoffanalyse zum eingesetzten Dieseldieselkraftstoff (DK 3) ist in Tabelle 35 zu finden.

In der Versuchsreihe in diesem Kapitel wurden die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten (NO_x , PM und CO) sowie die partikelgebundenen N-PAK gemessen. Ein Fehler im Messsystem verhinderte die Messung der spezifischen HC-Emissionen.

Abbildung 77 zeigt die spezifischen NO_x -Emissionen von DK, GtL, einem B15-Blend mit GtL (GtL B15), einem B15-Blend mit GtL und gealtertem RME (GtL B15alt) und RME im ESC-Test an einem Mercedes Benz OM 906 LA.

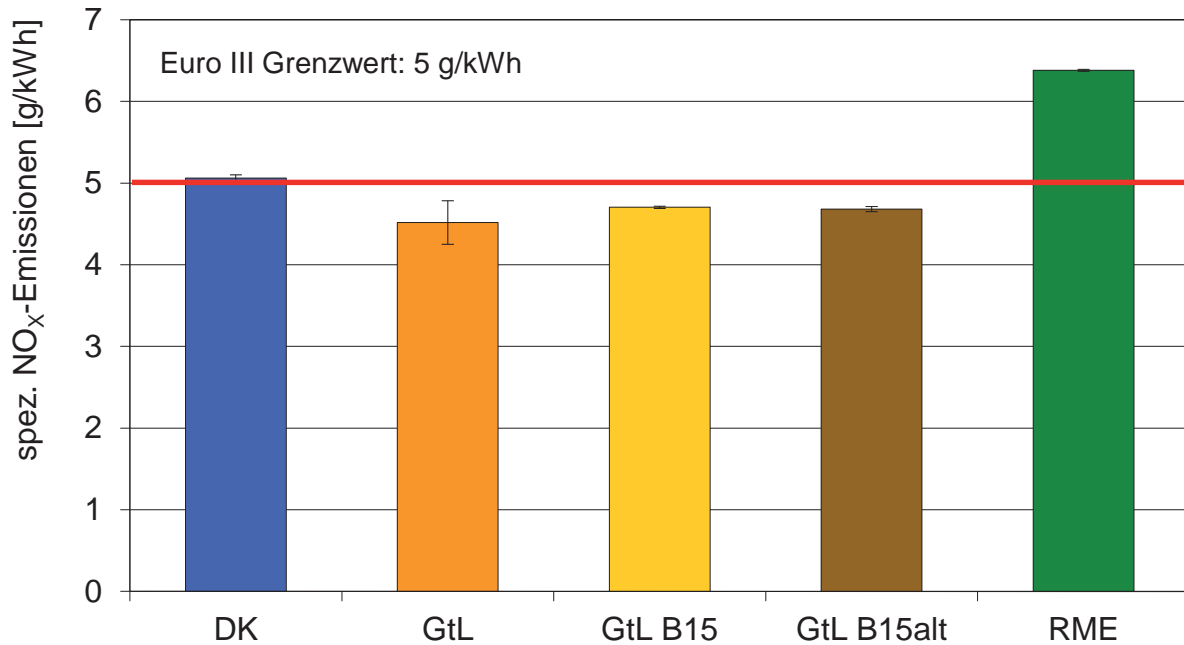


Abbildung 77: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, GtL, einem B15-Blend mit GtL (GtL B15), einem B15-Blend mit GtL und gealtertem RME (GtL B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Es ist zu erkennen, dass GtL B15alt (4,68 g/kWh) keine eindeutige Erhöhung der NO_x-Emissionen gegenüber dem Vergleichskraftstoff GtL B15 ohne Alterungsprodukte (4,70 g/kWh) zeigt. Die Emissionen bleiben auf dem Niveau von GtL (4,52 g/kWh). DK (5,06 g/kWh) und RME (6,38 g/kWh) zeigen jeweils deutlich höhere Werte.

Abbildung 78 und Abbildung 79 zeigen die spezifischen PM- und CO-Emissionen von DK, GtL, einem B15-Blend mit GtL (GtL B15), einem B15-Blend mit GtL und gealtertem RME (GtL B15alt) und RME im ESC-Test an einem Mercedes Benz OM 906 LA.

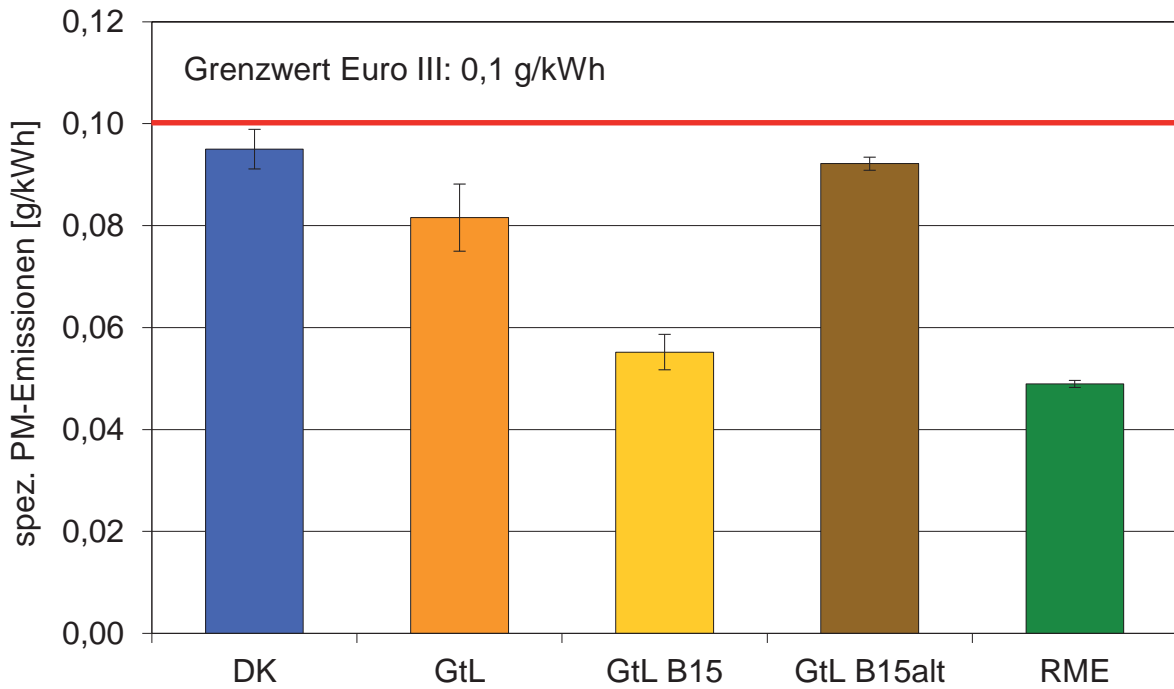


Abbildung 78: Spezifische PM-Emissionen von DK, GtL, einem B15-Blend mit GtL (GtL B15), einem B15-Blend mit GtL und gealtertem RME (GtL B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

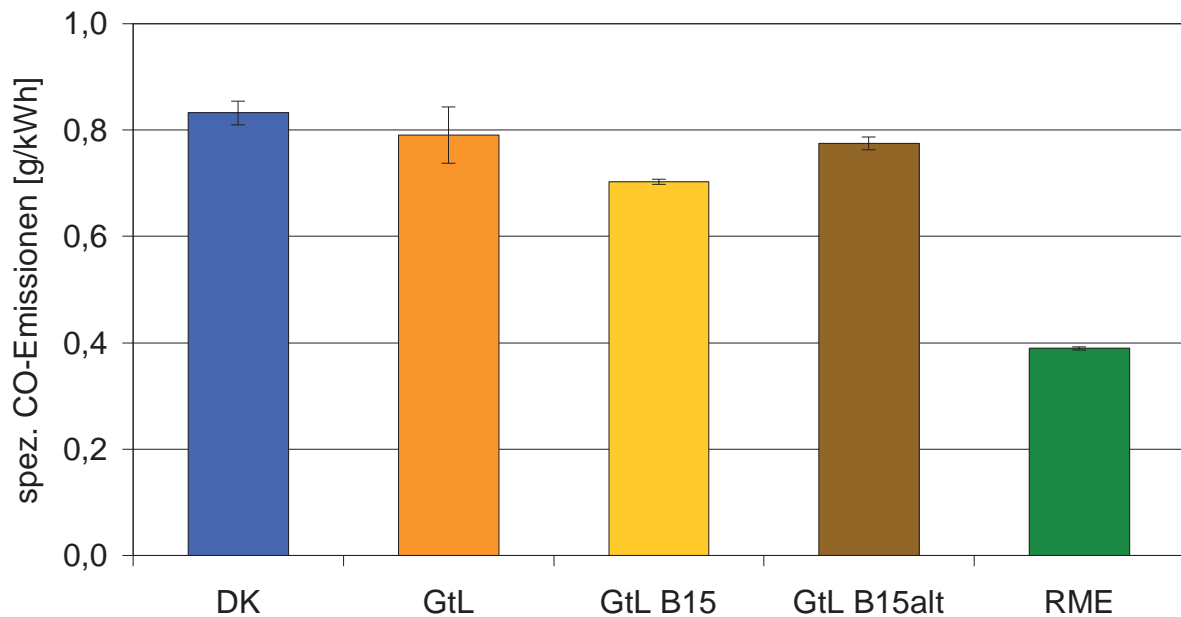


Abbildung 79: Spezifische CO-Emissionen von DK, GtL, einem B15-Blend mit GtL (GtL B15), einem B15-Blend mit GtL und gealtertem RME (GtL B15alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert) und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Es ist zu erkennen, dass GtL B15alt (PM: 0,092 g/kWh; CO: 0,77 g/kWh) deutlich höhere PM- und CO-Emissionen zeigt als der Vergleichskraftstoff GtL B15 ohne Alterungsprodukte (PM: 0,055 g/kWh; CO: 0,70 g/kWh). Der erwartete deutliche Effekt ist jedoch nicht zu sehen und die Emissionen bleiben noch unter denen von DK (PM: 0,094 g/kWh; CO: 0,83 g/kWh).

Insgesamt zeigten sich die Auswirkungen von GtL B15alt auf die Emissionen in einem Wertebereich zwischen denen der DK- und RME-Emissionen. Es kann somit festgestellt werden, dass die globalen Auswirkungen im Vergleich mit den getesteten Referenzkraftstoffen (DK, RME) nicht ins Gewicht fallen. Auswirkungen durch Oligomere in GtL B15alt gegenüber GtL B15 sind jedoch erkennbar.

Wie auch in Kapitel 4.6.3 konnten erhöhte PM-Emissionen von dem Blend mit gealterten Komponenten (GtL B15alt) gegenüber dem ungealterten Blend (GtL B15) beobachtet werden. Auch hier sorgen höchstwahrscheinlich die enthaltenen und sich absetzenden Oligomere aufgrund ihrer hohen Viskosität ($245,36 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$; vgl. Kapitel 4.6.1) für die PM-Emissionserhöhung durch unvollständige Verbrennung. Dazu passend konnten hier im Gegensatz zu Kapitel 4.6.3 auch leicht erhöhte CO-Emissionen beobachtet werden, die ebenfalls durch eine unvollständige Verbrennung entstehen können. Die NO_x -Emissionen lassen hier auf eine vergleichbare (im Vergleich zu GtL B15) Verbrennungstemperatur aufgrund einer unvollständigen Verbrennung schließen. Eine eindeutige Konsistenz unter den Abgaskomponenten ist nicht gegeben, ein tendenzieller Zusammenhang (NO_x -Partikel-Trade off; beiderseitiges Steigen der PM- und CO-Emissionen) ist jedoch zu erkennen. Die naheliegendste Erklärung für das beobachtete Emissionsverhalten von GtL B15alt gegenüber GtL B15 ist die, dass die Oligomere durch ihren hohen Siedebeginn (vgl. Kapitel 4.2.3.3) und hohe Viskosität ($245,36 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$; vgl. Kapitel 4.6.1) vermehrt unverbrannt emittieren und als PM und CO detektiert werden können. Die im Vergleich stärker erhöhten PM-Emissionen gegenüber den CO-Emissionen sind wie in Kapitel 4.6.3 über veränderte Abbaureaktionen der Oligomere während der Verbrennung zu erklären. Die Biodieseloligomere werden wahrscheinlich bei den motorischen Bedingungen nicht über die bei Kohlenwasserstoffen üblichen Reaktionen über CO abgebaut sondern eher durch Aufbaureaktionen bei niedrigen Temperaturen zu Partikeln. Die relativ unauffälligen CO-Emissionen und die durch den dadurch entstehenden NO_x -Partikel-Trade off relativ niedrigen NO_x -Emissionen können so erklärt werden.

Die Mutagenität der Emissionen wurde für diese Emissionsuntersuchung indirekt über die Nitro-PAK-Emissionen beurteilt (siehe Kapitel 3.2.1.2.3; Ergebnisse siehe Anhang Abbildung 110 aus Schaak (2012)). Zwar wurden tendenziell erhöhte Nitro-PAK-Emissionen des GtL B15alt auf sehr niedrigem Niveau festgestellt, allerdings kann ausgeschlossen werden, dass von diesen Erhöhungen mutagene Effekte ausgehen können. Wie auch schon bei den Emissionsuntersuchungen zuvor muss davon ausgegangen werden, dass die Oligomere nur einen geringen Einfluss auf die Mutagenität der Emissionen haben. Weiterhin ist jedoch unklar, ob die Oligomere tatsächlich in dem Brennraum angekommen sind. Auch eine verstärkte Trübung

durch Oligomeremulsion im GtL-Blend konnte dies nicht garantieren. Die im Anschluss an diese Untersuchung vorgenommene Untersuchung des Kraftstofffilters zeigte, dass ein Teil der Oligomere durch den Filter aus dem Kraftstoff herausgefiltert wurde.

Der Kraftstofffilter des Nutzkraftstoffmotors OM906 LA wurde am Ende einer Messreihe nach zuletzt drei Testzyklen mit GtLB15alt ausgebaut und untersucht (Versuch XXV). Dabei wurde der darin befindliche Kraftstoff aufgefangen und der Filter mit Ethanol gespült. Die aufgefangene Lösung wurde anschließend in einem Rotationsverdampfer bei 60 °C und 150 mbar wieder vom Ethanol befreit. Neben den üblichen Schmutzpartikeln konnte aus dem Filter zunächst eine dickflüssige, harzige Masse gelöst werden. Abbildung 80 zeigt diese Masse an einem Kolbenrand und als erstarrten Tropfen aus einem Scheidetrichter.



Abbildung 80: Dickflüssige, harzige Masse, gewonnen aus dem Kraftstofffilter nach Motorläufen mit GtLB15alt (Versuch XXV) im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

Eine $^1\text{H-NMR}$ Analyse (nach Methode NMR-1) dieser Masse (Abbildung 81) zeigte deutliche Hinweise auf Biodiesel.

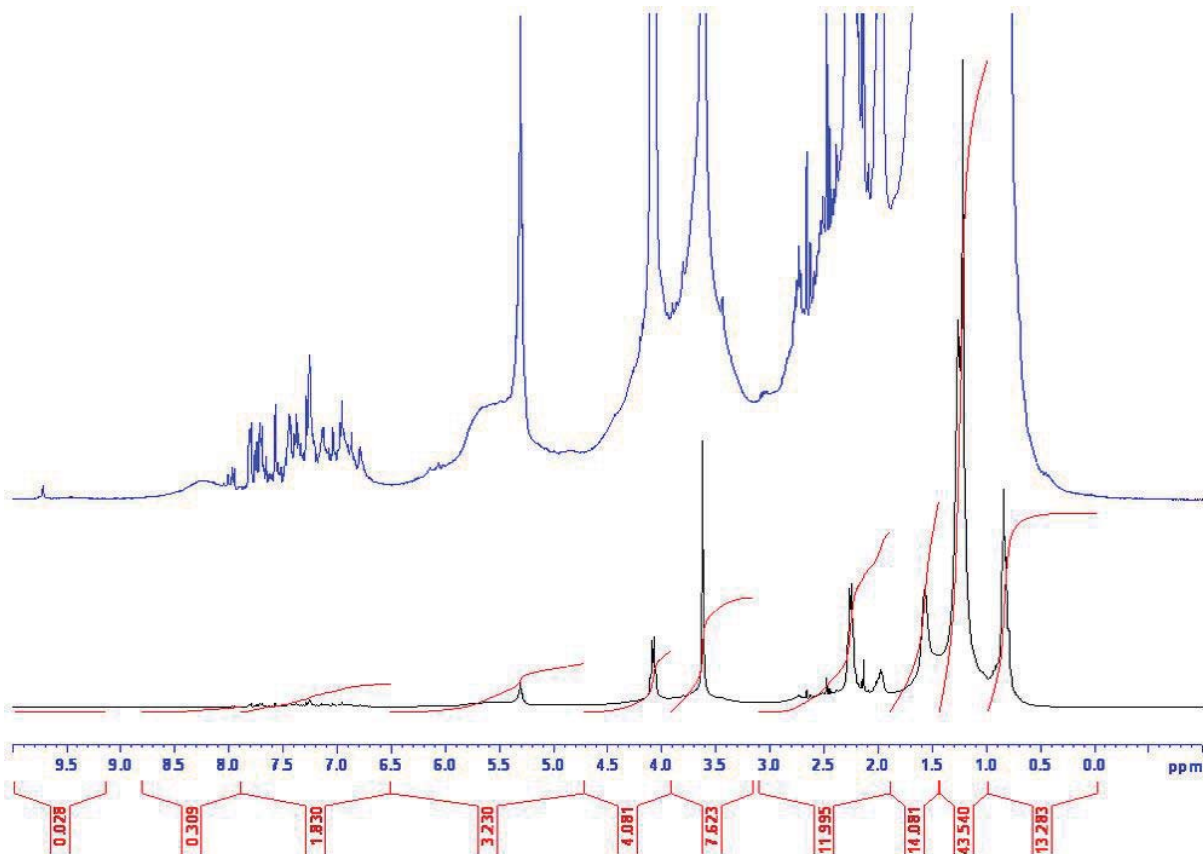


Abbildung 81: ^1H -NMR-Spektrum (nach Methode NMR-1) des Kraftstofffilterrückstands (schwarz) mit Vergrößerung (blau)

Die Peaks bei 0,8 ppm, 1,2 ppm und 1,5 ppm sind jeweils auf Methyl- und Methylengruppen in Kohlenwasserstoffketten zurückzuführen. Die Peaks bei 2 ppm und 5,3 ppm deuten auf Methylen- und Methingruppen hin und die Peaks bei 2,3 ppm und 3,6 ppm stehen zusammen für Methyl- und Methylengruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Estergruppe.

Es fällt auf, dass es Bereiche gibt, die durch viele überlagerte Peaks nicht auszuwerten sind (6,5-8 ppm). Das ^1H -NMR-Spektrum (nach Methode NMR-1) des Fassrückstands von B15alt (vgl. Abbildung 107) aus Kapitel 4.6.3 und das des hier untersuchten Kraftstofffilterextrakts (Versuch XXV; Abbildung 107) zeigen große Ähnlichkeiten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um dieselben Produkte und damit höchstwahrscheinlich um Oligomere des gealterten RME handelt.

Langfristig ist mit einer vollständigen Verklebung des Kraftstofffilters durch die hochviskosen Biodieseloligomere zu rechnen. Proc et al. (2006) berichten von solchen Filterverstopfungen durch eine dickflüssige gelartige Masse beim Betrieb von B20-Blends in Bussen.

Es konnte somit gezeigt werden, dass Biodieseloligomere von dem Kraftstofffilter zu unbestimmten Anteilen aus dem Kraftstoff herausgefiltert werden und nicht in den Brennraum gelangen. Ein Einbringen von Oligomeren in den Brennraum zur Untersuchung ihrer direkten Auswirkungen auf die Emissionen kann also nur durch einen Motorbetrieb ohne Kraftstofffilter

in Frage kommen. Ein erster Versuch mit dem OM 906 Nutzfahrzeugmotor zeigte jedoch Auswirkungen auf die mittlere Leistung des Motors im ESC-Testzyklus von bis zu 3 % (Munack et al., 2011; Schaak, 2011). Die Ergebnisse haben dadurch kaum Aussagekraft auf die vergleichenden Emissionen gegenüber DK. Eine erhöhte Mutagenität der Partikel durch Oligomere im Brennraum gegenüber ungealterten Kraftstoffen sollte jedoch auch in diesem Versuch erkennbar sein. Es zeigten sich allerdings keine signifikanten Einflüsse auf die Mutagenität durch den Ausbau des Filters (siehe Anhang Abbildung 111). Es wurde jedoch deutlich, dass die Untersuchung des Einflusses der Oligomere auf die motorische Verbrennung einen erheblichen technischen Einfluss, wie beispielsweise Leistungsverlust mit sich bringen kann. Es kann somit keine Aussage darüber getroffen werden, ob Oligomere als Ursache für Emissionsveränderungen verantwortlich sind oder die durch den Versuchsaufbau veränderten technischen Randbedingungen. Zudem ist nachvollziehbar, dass die Oligomere in Form der oben gezeigten dickflüssigen gelartigen Masse massive Schäden am Motor anrichten können. Eine erste Ausfallerscheinung konnte durch den Defekt einer Kraftstoffpumpe beobachtet werden. Durch Oligomerablagerungen während der Emissionsuntersuchungen von GtLB15alt fiel diese Kraftstoffpumpe aus. Daran zeigte sich, dass die Auswirkungen der Oligomere oder der Alterungsprodukte im Allgemeinen materialgefährdend im Sinne von motorschädigend sein können. Durch Ablagerungen oder Leitungsverstopfungen waren schlimmstenfalls irreparable Schäden am Motor zu befürchten, die es unbedingt zu vermeiden galt. Weitere Untersuchungen dieser Art wurden aus diesem Grund sicherheitshalber mit einem Einzylinder-Testmotor durchgeführt. Durch die einfachere Bauweise wurde eine größere Toleranz gegenüber Kraftstoffeigenschaften und damit eine geringere Schadensanfälligkeit erwartet. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Reparatur von Schäden an einem Einzylinder-Testmotor mit einem geringeren Kostenaufwand als an einem großen Nutzkraftfahrzeugmotor verbunden wäre.

4.6.5 Zusammenfassung Nutzfahrzeugmotor

Die Emissionsuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor zeigten keine auffällige Mutagenität der Emissionen bei Blends mit gealtertem RME. Der eingangs vermutete Zusammenhang zwischen der Trübung in solchen Blends und der Mutagenität der Emissionen (vgl. Kapitel 1.2) kann zumindest für die bis hierher durchgeführten Versuche ausgeschlossen werden. In Versuchen an einem Einzylindermotor sollen im Folgenden weitergehende Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses von Oligomeren auf die Mutagenität der Emissionen durchgeführt werden.

Die gesetzlich limitierten Abgaskomponenten (NO_x, HC, CO, PM) zeigten zusammengefasst nur vereinzelt deutliche Auswirkungen durch Blends mit gealtertem RME. Insbesondere die Partikelmasse (PM) fiel bei den Blends B15alt und GtL B15alt mit erhöhten Werten auf. Bei

B15alt konnte dadurch auch eine Auswirkung auf die PAK-Emissionen sowie auf die organisch lösliche Fraktion der Partikel und die Partikelanzahlverteilung beobachtet werden.

Im Vergleich der RME- und DK-Emissionen am Nutzkraftfahrzeugmotor zeigen sich zum Großteil gleiche Tendenzen. Es sind jedoch auch Abweichungen zu beobachten. Die NO_x-Emissionen weichen für DK kapitelübergreifend um bis zu 13 % voneinander ab. Für RME liegt die Abweichung bei ca. 17 %.

Bei den HC-Emissionen liegt DK stets im Rahmen der Standardabweichung. Die HC-Emissionen für RME liegen in Kapitel 4.6.2 jedoch um ca. 50 % niedriger, was einem absoluten Unterschied von 0,005 g/kWh entspricht. Bei den in Kapitel 4.6.4 dargestellten Messreihen wurden keine HC-Emissionsmessungen durchgeführt.

Die PM-Emissionen für DK liegen in Kapitel 4.6.4 um ca. 16 % höher als in den Kapiteln 4.6.2 und 4.6.3. Für RME liegen sie jedoch in allen Kapiteln zur Emission am Nutzfahrzeugmotor im Rahmen der Standardabweichungen.

Bei den CO-Emissionen sind kapitelübergreifend für DK Abweichungen von bis zu 38 % und für RME bis zu 25 % zu beobachten.

Die genannten Abweichungen sind über einen Zeitraum von ca. 3 Jahren beobachtet worden. In dieser Zeit wurden Kalibrierungen der Messgeräte sowie Motorölwechsel durchgeführt, die eine Abweichung der Emissionen im Messreihenvergleich erklären.

4.6.6 Einzylindermotor: B10, B10alt, RMEalt

Die folgenden Emissionsuntersuchungen wurden an einem Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test durchgeführt. Der Einzylinder-Motor hat gegenüber einem Mehrzylinder-Motor den großen Vorteil, Untersuchungen mit einem relativ geringen Kraftstoffesatz durchführen zu können. Dadurch ist es möglich, selbst exotische Kraftstoffe in einem kostengünstigen Rahmen zu untersuchen. Zusätzlich bringt der relativ einfache Aufbau des Motors den Vorteil mit sich, im Falle eines Defektes keine hohen Kosten zu verursachen.

Zunächst sollte mit den folgenden Motorversuchen untersucht werden, inwieweit die bei einem Nutzfahrzeugmotor gefundenen Abhängigkeiten der Abgasemissionen von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) in Reinform oder in Blends auch in einem Einzylindermotor gegeben sind. In einem zweiten Schritt sollten dann Einzylindermotoruntersuchungen zur motorischen Verbrennung von Oligomeren vorgenommen werden, in denen der Kraftstofffilter durch einen Bypass überbrückt wird. Auf diese Weise sollte ein Einbringen von Oligomeren in den Brennraum gewährleistet werden.

Die Reinstoffe DK (Analyse siehe Anhang Tabelle 35; DK 2), RME und RMEalt (RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert; Analysen jeweils siehe Tabelle 29) sowie

die Mischungen B10 (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME) und B10alt (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RMEalt) wurden im Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test geprüft (vgl. Kapitel 3.3.1 Farymann 18W). Für diese Motorversuche wurde jeweils ein B10-Blend gewählt. Dieser Blend liegt im Rahmen der von dem Europäischen Parlament erlassenen Richtlinien, bis zum Jahr 2020 10 % des Kraftstoffverbrauchs aus alternativen Energieträgern stammen zu lassen. Zugleich ist ein 10 %iger Anteil von Biodiesel die maximal nötige Beimischung zur Einhaltung dieser Richtlinie. Das Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen aus dem Jahre 2009 regelt die Umsetzung für die Bundesrepublik Deutschland und schreibt aktuell einen Mindestanteil von Biokraftstoffen im Verkehrsbereich von 7 % im Jahre 2020 vor.

Durch den Einsatz eines B10-Blends kann jedoch in dieser Messreihe zudem der Parameter des Mischungsverhältnisses ebenfalls untersucht werden. Nachdem B20- und B15-Blends in den vorangegangenen Versuchen kaum Auswirkungen auf die Mutagenität der Emissionen zeigten, soll hier nun ein B10-Blend untersucht werden.

Der Blend B10alt wies nach der Mischung die übliche Trübung durch Emulgierung der Oligomere auf und wurde während des Motorlaufs regelmäßig geschüttelt, um Sedimentierung zu verhindern.

Abbildung 82 zeigt die spezifischen NO_x-Emissionen verschiedener Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

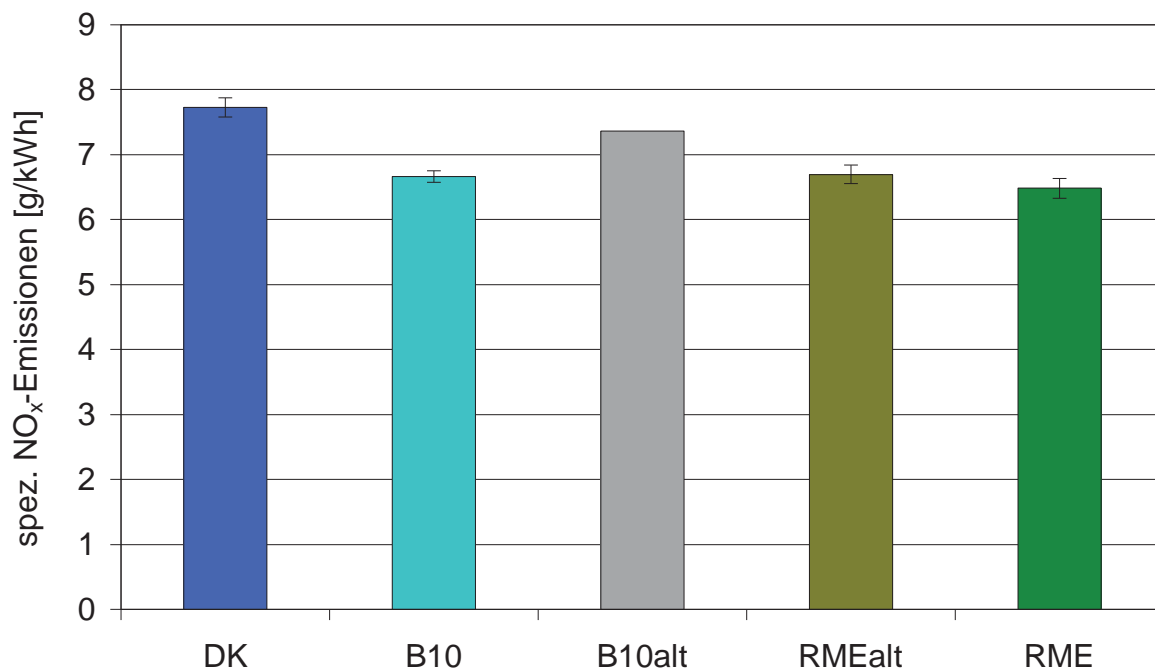


Abbildung 82: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die spezifischen NO_x-Emissionen liegen bei allen Kraftstoffen im Bereich zwischen 6,3 und 7,9 g/kWh. Zwischen den Werten von RME (6,5 g/kWh) und RMEalt (6,7 g/kWh) ist kein wesentlicher Unterschied zu erkennen. B10alt (7,4 g/kWh) zeigt im Vergleich zu B10 (6,7 g/kWh) erhöhte spezifische NO_x-Emissionen. Die Reinkraftstoffe RME und DK unterscheiden sich ebenfalls deutlich voneinander mit jeweils 6,5 g/kWh bzw. 7,7 g/kWh.

Abbildung 83 zeigt die spezifischen HC-Emissionen verschiedener Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

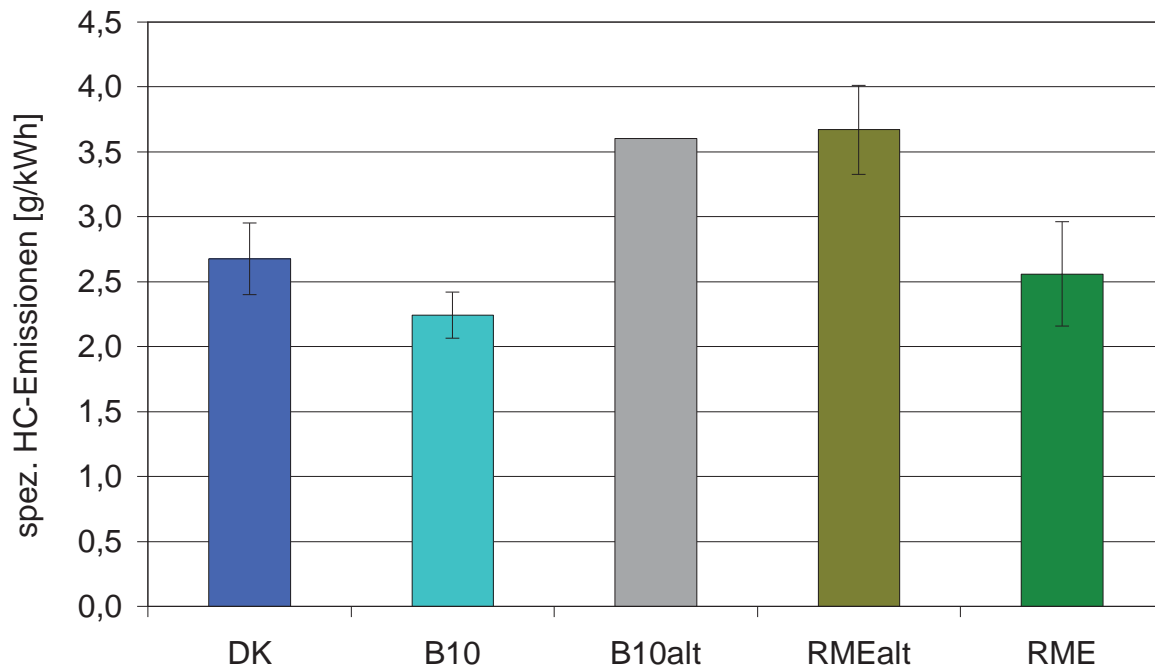


Abbildung 83: Spezifische HC-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die spezifischen HC-Emissionen liegen für die Reinkraftstoffe RME (2,6 g/kWh) und DK (2,7 g/kWh) auf gleichem Niveau. RMEalt unterscheidet sich mit 3,7 g/kWh deutlich von RME und DK. Ebenso ist ein deutlicher Unterschied zwischen den spezifischen HC-Emissionen von B10 (2,2 g/kWh) und B10alt (3,6 g/kWh) zu erkennen.

Abbildung 84 zeigt die Teilchenmasse (TM; Kapitel 3.2.1.2.7) verschiedener Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test. Die Teilchenmasse liegt bei RME mit 3,5 g/kWh deutlich über DK mit 1,7 g/kWh. RMEalt (3,7 g/kWh) unterscheidet sich nicht wesentlich von RME, liegt aber über der Teilchenmasse von DK. B10 zeigt mit 1,6 g/kWh ähnliche Werte wie DK. Ein deutlicher Unterschied zu B10alt mit 2,7 g/kWh konnte allerdings nicht ermittelt werden.

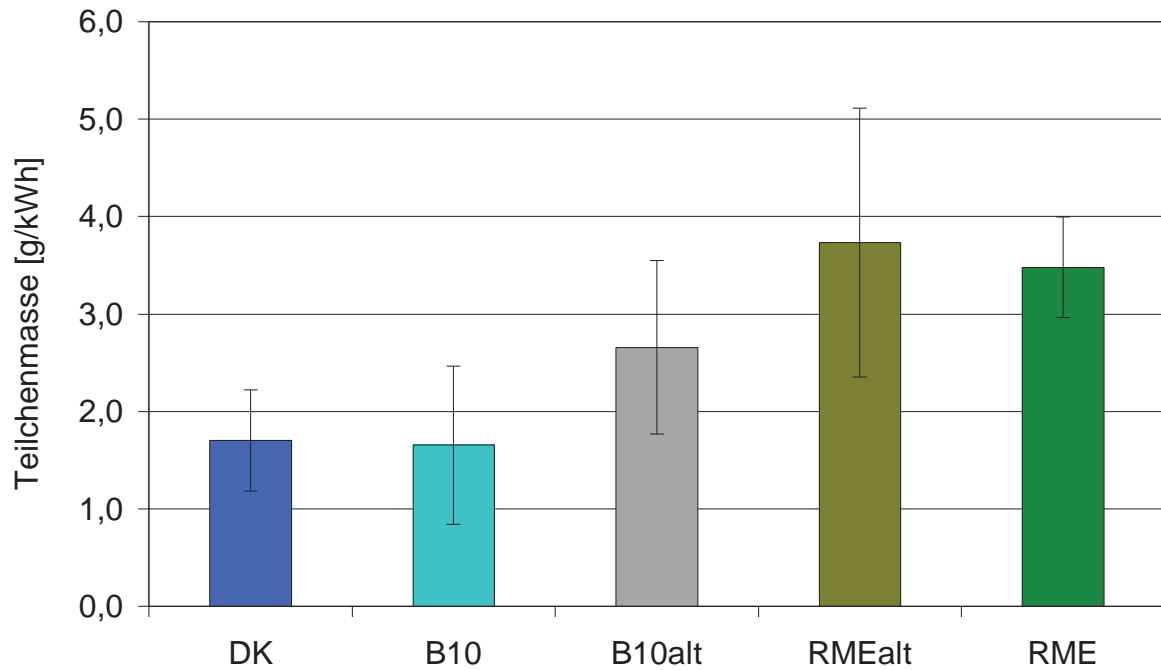


Abbildung 84: Teilchenmasse von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Abbildung 85 zeigt die spezifischen CO-Emissionen verschiedener Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

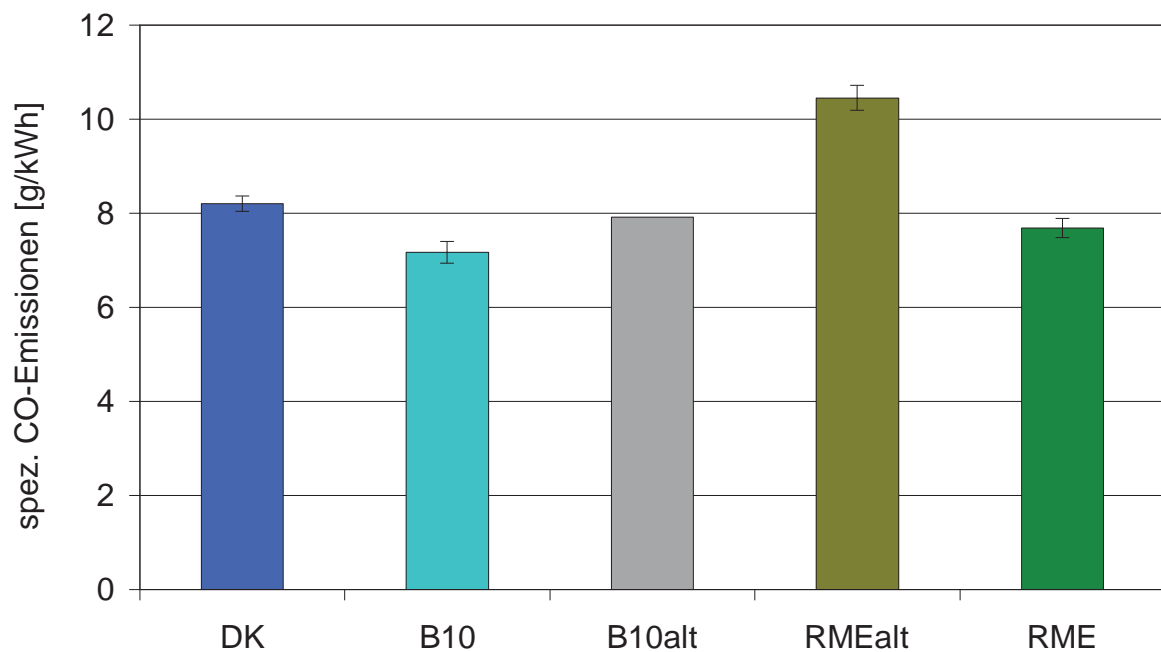


Abbildung 85: Spezifische CO-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Bis auf RMEalt und B10 weisen die Kraftstoffe ähnliche CO-Emissionswerte im Bereich von 8 g/kWh auf. RMEalt zeigt mit durchschnittlich 10,4 g/kWh deutlich höhere Werte als die anderen getesteten Kraftstoffe. B10 liegt mit durchschnittlich 7,2 g/kWh deutlich unter den Reinkraftstoffen RME (7,7 g/kWh) und DK (8,2 g/kWh) sowie RMEalt. Es konnte nur ein gültiger Testlauf mit dem Kraftstoff B10alt gemessen werden, so dass keine Aussage über dessen Standardabweichung getroffen werden kann. Der Wert liegt mit 7,9 g/kWh im Bereich von DK und ist damit wenig auffällig. RMEalt weist gegenüber dem ungealterten RME deutlich höhere CO-Emissionswerte auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Alterung einen Einfluss auf die CO-Emissionen hat. B10alt zeigt gegenüber B10 tendenziell höhere CO-Emissionswerte.

Insgesamt fällt auf, dass RME entgegen den Berichten vieler Studien (Krahl, 2002; Krahl et al., 2008; Lapuerta et al., 2008; Emissionsdatenbank, 2011) niedrigere spezifische NO_x-Emissionen aufweist als DK. Dies ist jedoch möglicherweise einer Eigenschaft des Farymann Einzylindermotors zuzuschreiben, da auch schon Krahl (1993) von 4 % geringeren NO_x-Emissionen im RME-Betrieb im Vergleich zum Dieselkraftstoff-Betrieb mit einem luftgekühlten Farymann Einzylindermotor berichtete. Der relative Streubereich der Messungen lag dort allerdings bei bis zu 12 % für die NO_x-Emissionen. Die Untersuchungen dieser vorliegenden Arbeit mit 16 % geringeren NO_x-Emissionen an einem wassergekühlten Farymann Einzylindermotor von RME im Vergleich zu DK zeigen insgesamt nur tendenziell ähnliche NO_x-Emissionen und sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Einzylinder-Konzepte zurückzuführen. Der RME-Betrieb im Vergleich zum Dieselkraftstoff-Betrieb zeigte bei Krahl (1993) 28 % geringere HC-Emissionen sowie 12 % geringere CO-Emissionen. Allerdings lag jeweils ein relativer Streubereich der Messungen von bis zu 20 % bzw. 35 % vor. In der vorliegenden Arbeit wurden mit jeweils 4 % geringeren HC-Emissionen und 6 % geringeren CO-Emissionen von RME im Vergleich zu DK nur tendenziell ähnliche CO- und HC-Emissionen gefunden. Bei den emittierten Partikelmassen im RME-Betrieb im Vergleich zum Dieselkraftstoff-Betrieb mit einem Farymann Einzylindermotor berichtete Krahl (1993) von einem Anstieg der Emissionen um 216 %. In den vorliegenden Untersuchungen konnten mit um 105 % erhöhte emittierte Teilchenmassen von RME im Vergleich zu DK tendenziell ähnliche Ergebnisse gefunden werden. Insgesamt führt der Vergleich der Emissionen bei Krahl (1993) mit einem luftgekühlten Farymann Einzylindermotor mit denen dieser Arbeit nur zu tendenziellen Übereinstimmungen. Weitere Studien mit vergleichbaren Bedingungen (wassergekühlter Einzylinder ohne Turbolader und Vergleich der gesetzlich limitierten Emissionen von Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester) konnten nicht gefunden werden.

Allgemein fällt bei der Messreihe in dieser Arbeit auf, dass besonders die Werte für die Teilchenmasse in dieser Versuchsreihe große Standardabweichungen aufweisen. Im Nachhinein stellte sich heraus, dass eine defekte Motorkühlung für diese Abweichungen verantwortlich war. Der Motor wurde dadurch tendenziell zu viel gekühlt (Kühlwassertemperatur: 30-50 °C; Motoröltemperatur: 50-70 °C) und die angegebenen Emissionswerte sind entsprechend aus einer kälteren Verbrennung entstanden. Dieser Defekt wurde im Anschluss an diese Versuchsreihe behoben (Kühlwassertemperatur: 60-70 °C; Motoröltemperatur: 60-80 °C). Nachfolgende Untersuchungen zeigten daraufhin geringere Standardabweichungen der Teilchenmasse (vgl. Abbildung 88), sowie insgesamt niedrigere Emissionen.

Die Emissionsuntersuchungen in dieser Versuchsreihe zeigen teilweise deutliche Einflüsse von gealtertem RME. Die Emissionen für B10alt zeigen durchgängig höhere Werte als bei dem Referenzkraftstoff B10. Auch RMEalt wies tendenziell höhere Emissionen im Vergleich zu RME auf. Der wahrscheinlichste Grund für die beobachteten Emissionserhöhungen ist die hohe Viskosität sowie der hohe Siedebeginn der Oligomere, die in den gealterten Kraftstoffen enthalten sind. Eine hohe Viskosität wie auch ein hoher Siedebeginn führt zu einer inhomogenen Luft-Kraftstoff-Verteilung im Brennraum und damit lokal zu fetten Gemischen. In fetten Gemischen kommt es zu einer unvollständigen Verbrennung und den damit zusammenhängenden erhöhten HC-, PM- und CO-Emissionen. Die NO_x-Emissionen treten bei diesen Bedingungen nicht verstärkt oder sogar verringert auf, da die Verbrennung in fetten Gemischen bei geringeren Temperaturen abläuft als in homogenen Gemischen (vgl. Kapitel 2.2.2).

Es konnte gezeigt werden, dass die Emissionsmessungen am Einzylindermotor wie auch am Nutzfahrzeugmotor deutliche Auswirkungen von gealterten Kraftstoffen zeigen. Weitere Emissionsmessungen konnten somit im Folgenden an dem Einzylinder-Testmotor vorgenommen werden, um Einflüsse von Biodieselloligomeren auf die Verbrennung zu untersuchen. Dadurch ist es möglich, auch potenziell materialgefährdende Untersuchungen vorzunehmen ohne kostenintensive Schäden an einem großen Nutzkraftfahrzeugmotor zu riskieren.

Die bisher beobachteten Emissionsänderungen sind höchstwahrscheinlich ausschließlich auf indirekte Auswirkungen der Oligomere auf die Verbrennung (Viskosität, vgl. Kapitel 4.6.1; Siedebeginn, vgl. Kapitel 4.2.3.2) zurückzuführen und weniger auf die direkte Verbrennung der Oligomere. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Oligomere größtenteils von dem Kraftstofffilter zurückgehalten werden (wie zuvor in Kapitel 4.6.4 beobachtet) und nicht in den Brennraum gelangen konnten. Sollte eine direkte Verbrennung von Oligomeren zu einer erhöhten Mutagenität der Emissionen führen, wäre dies durch den Kraftstofffilter verhindert. In den folgenden Emissionsuntersuchungen soll dieser Vermutung nachgegangen werden.

4.6.7 Einzylindermotor: Kraftstofffilter, B10, B10alt

Es wurde vermutet, dass die emulgierten Oligomere in Blends mit gealtertem RME durch den Kraftstofffilter aufgefangen werden und so nicht direkt auf die Brenneigenschaft des Kraftstoffs Einfluss nehmen. Aus diesem Grund wurden weitere Motorläufe an dem Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test vorgenommen, bei denen der Kraftstofffilter durch einen zuschaltbaren Bypass überbrückt werden konnte. Durch einen überbrückten Kraftstofffilter sollte ein ungehindertes Einbringen der emulgierten Oligomere in den Brennraum des Motors ermöglicht werden. Untersucht wurden die Emissionen der Kraftstoffe DK (Analyse siehe Anhang Tabelle 35; DK 2), B10, B10alt (B10-Blend mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen; Analyse siehe Tabelle 29) und RME (Analyse siehe Tabelle 29). Insbesondere der Einfluss der Oligomere auf die Mutagenität der Emissionen ist bei dieser Testreihe von Interesse.

Zu den folgenden Messungen wurde am Einzylinder-Testmotor eine temperaturabhängige Regelung der Motorkühlung angebracht. Es sollte dadurch für definierte Betriebsbedingungen und einen konstant temperierten Motor gesorgt werden, sodass insgesamt eine sauberere Verbrennung erreicht werden kann. Durch die höhere Motortemperatur wurde allerdings auch eine vermehrte NO_x -Bildung erwartet. Die vorherige Regelung der Motorkühlung führte tendenziell zu einem zu stark gekühlten Motor (gemessen an der Kühlwassertemperatur und der Motoröltemperatur) und insgesamt höheren Emissionen mit instabileren Zünd- und Brennbedingungen (sichtbar durch höhere Standardabweichungen).

Abbildung 86 zeigt die spezifischen NO_x -Emissionen der Kraftstoffe DK, B10, B10oF (ohne Kraftstofffilter), B10alt, B10altoF (ohne Kraftstofffilter) und RME.

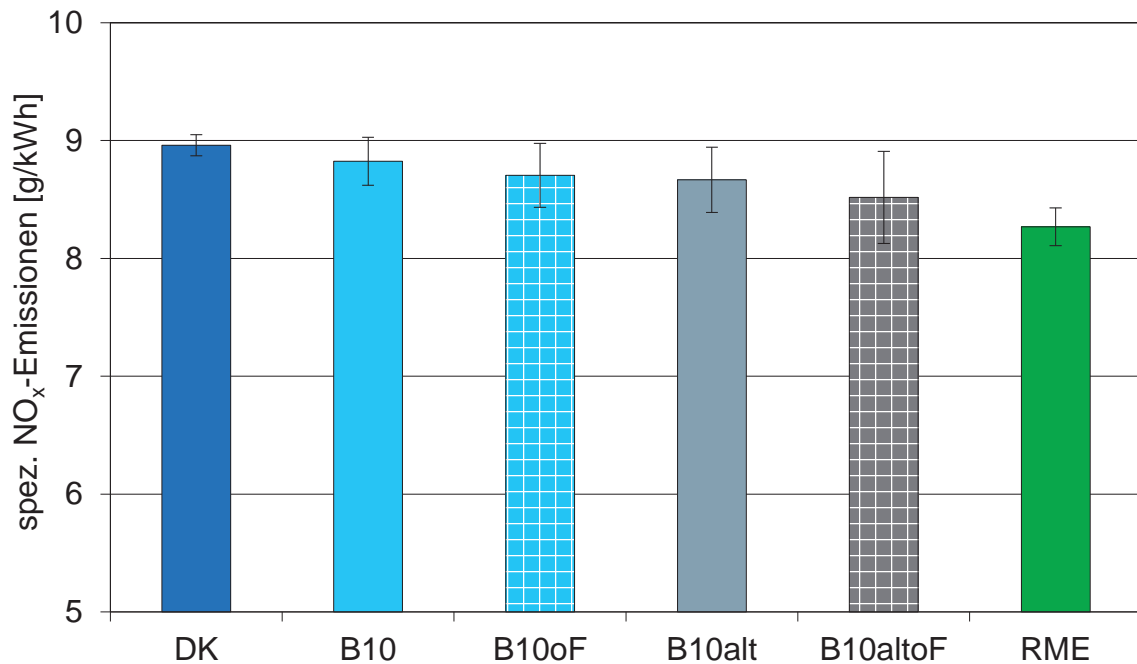


Abbildung 86: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, einem B10-Blend (B10), einem B10-Blend ohne Kraftstofffilter (B10oF), einem B10-Blend mit gealtertem RME (B10alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert), einem B10-Blend mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) ohne Kraftstofffilter (B10altoF) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Es ist zu erkennen, dass die NO_x-Emissionen in der Reihenfolge B10 (8,83 g/kWh), B10altoF (8,70 g/kWh), B10alt (8,67 g/kWh) und B10altoF (8,52 g/kWh) tendenziell abnehmen, aber stets innerhalb der Standardabweichungen liegen. RME zeigt mit 8,27 g/kWh die niedrigsten Werte, während DK mit 8,96 g/kWh die höchsten Werte aufweist.

Abbildung 87, Abbildung 88 und Abbildung 89 zeigen jeweils die spezifischen HC-Emissionen sowie die Teilchenmassen und die CO-Emissionen der Kraftstoffe DK, B10, B10oF (ohne Kraftstofffilter), B10alt, B10altoF (ohne Kraftstofffilter) und RME.

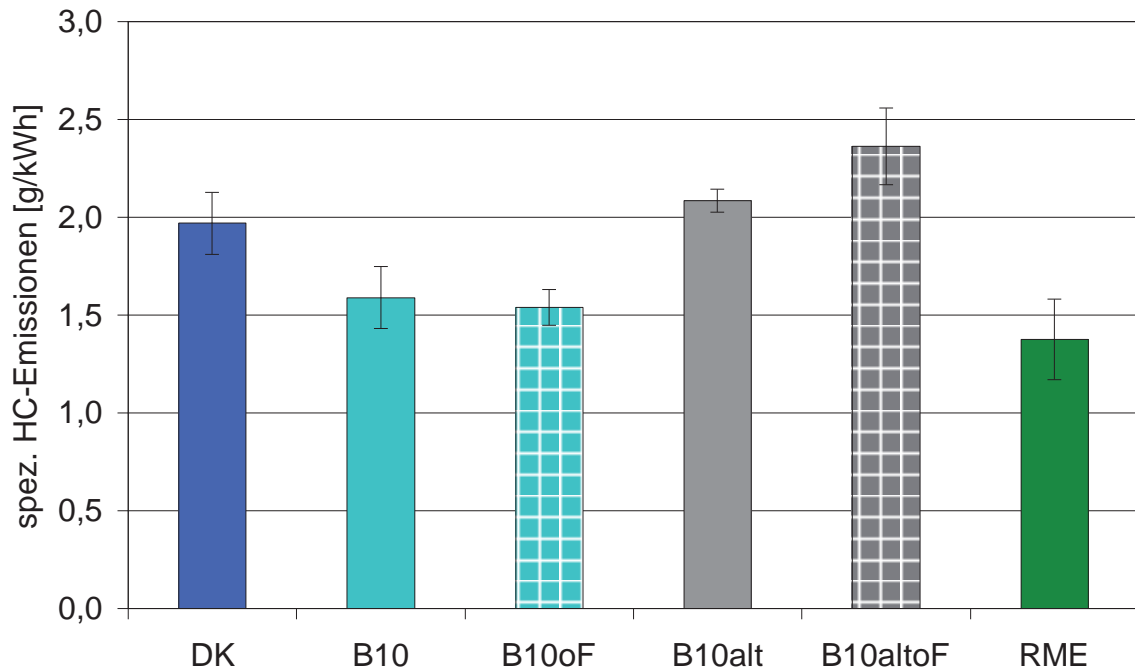


Abbildung 87: Spezifische HC-Emissionen von DK, einem B10-Blend (B10), einem B10-Blend ohne Kraftstofffilter (B10oF), einem B10-Blend mit gealtertem RME (B10alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert), einem B10-Blend mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) ohne Kraftstofffilter (B10altoF) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

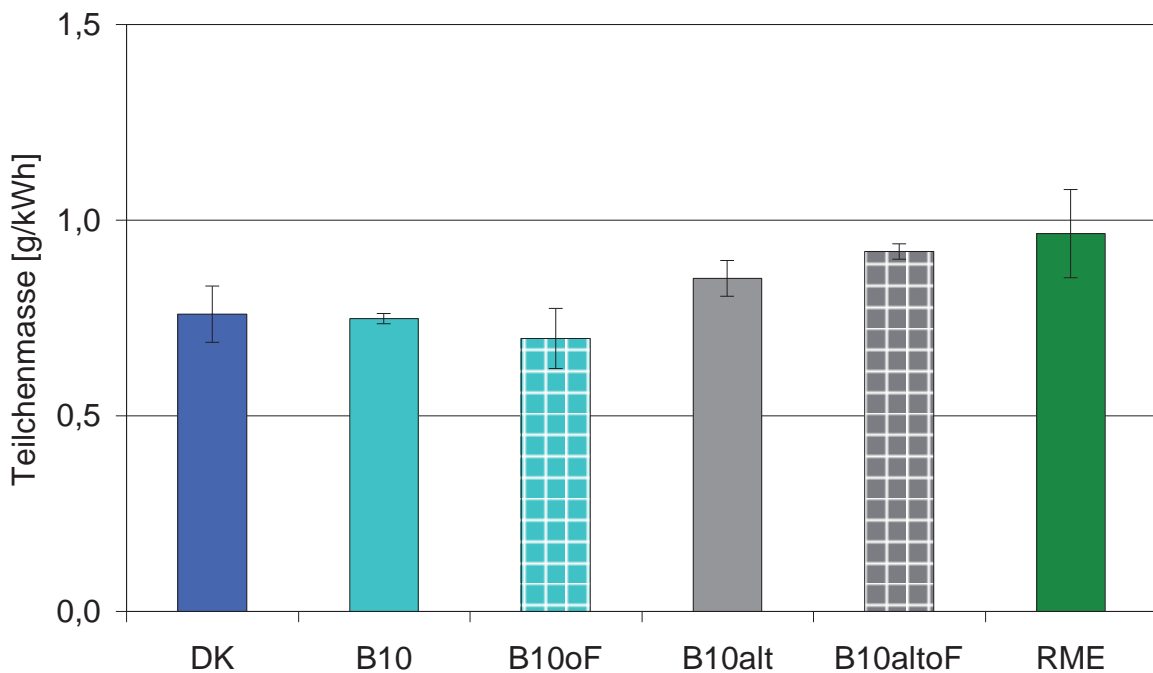


Abbildung 88: Teilchenmassen von DK, einem B10-Blend (B10), einem B10-Blend ohne Kraftstofffilter (B10oF), einem B10-Blend mit gealtertem RME (B10alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert), einem B10-Blend mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) ohne Kraftstofffilter (B10altoF) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

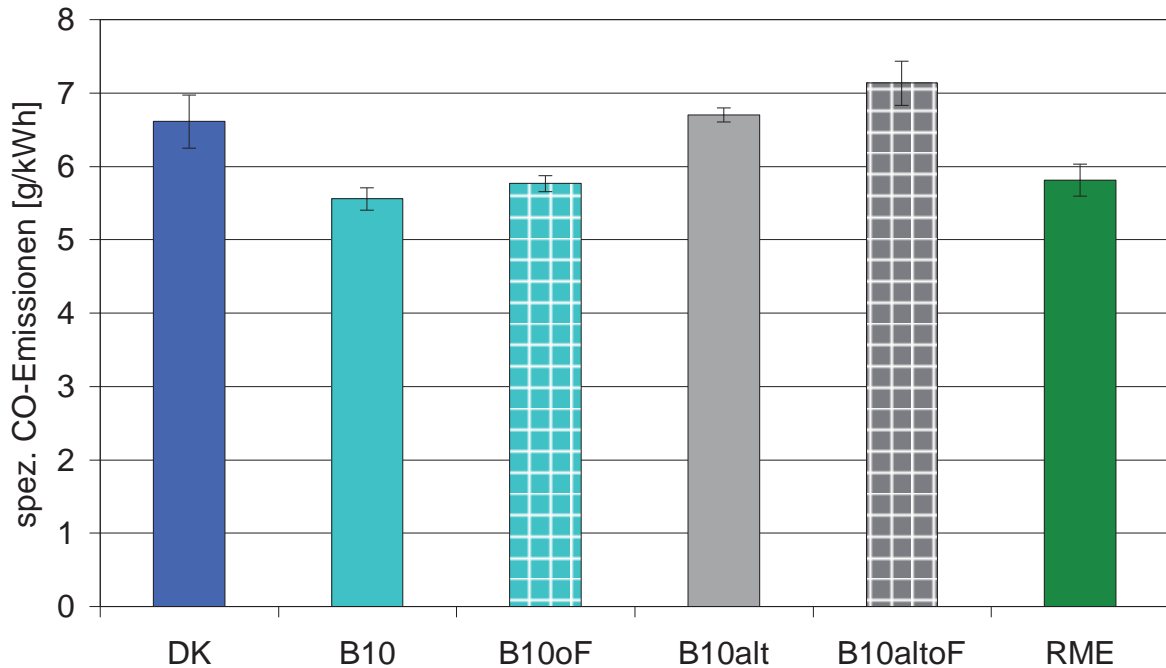


Abbildung 89: Spezifische CO-Emissionen von DK, einem B10-Blend (B10), einem B10-Blend ohne Kraftstofffilter (B10oF), einem B10-Blend mit gealtertem RME (B10alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert), einem B10-Blend mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) ohne Kraftstofffilter (B10altoF) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Es ist zu erkennen, dass B10alt (CO: 6,70 g/kWh; HC: 2,08 g/kWh; Teilchenmasse: 0,851 g/kWh) und B10altoF (CO: 7,13 g/kWh; HC: 2,36 g/kWh; Teilchenmasse: 0,92 g/kWh) stets deutlich höhere CO- und HC-Emissionen sowie höhere Teilchenmassen zeigt als die Vergleichsmessungen mit B10 (CO: 5,55 g/kWh; HC: 1,59 g/kWh; Teilchenmasse: 0,748 g/kWh) und B10oF (CO: 5,77 g/kWh; HC: 1,54 g/kWh; Teilchenmasse: 0,697 g/kWh).

Durch das Überbrücken des Kraftstofffilters wurden bis auf NO_x alle Emissionen von B10altoF nochmals deutlich gegenüber B10alt erhöht. Die NO_x-Emissionen verhalten sich nahezu gegenläufig zu HC, PM und TM. Es ist demnach anzunehmen, dass die Alterungsprodukte eine Auswirkung auf diese Emissionen haben. Wie auch schon bei den zuvor diskutierten Emissionsuntersuchungen sind die hier beobachteten Emissionen auf die relativ hohe Viskosität der Oligomere zurückzuführen. Diese führt zu einer schlechteren Zerstäubung mit anschließender inhomogener Gemischbildung und zu unvollständiger Verbrennung (höhere HC-, TM- und CO-Emissionen) bei niedrigen Temperaturen (weniger NO_x-Emissionen). Ohne Kraftstofffilter können die Oligomere ungehindert und in einer größeren Konzentration in den Motorbrennraum eingebracht werden und den Effekt verstärken.

Die gesammelten Teilchenmassen der einzelnen Motorläufe wurden zur Analyse von Nitro-PAK herangezogen. Die Nitro-PAK-Analysen sollen indirekt einen eventuellen Zusammenhang zwischen den Alterungsprodukten und der Mutagenität der Emissionen aufzeigen (vgl. 3.2.1.2.3)

ohne direkt die Mutagenität zu messen. Abbildung 90 zeigt die partikelgebundenen N-PAK der Kraftstoffe B10, B10oF (ohne Kraftstofffilter), B10alt, B10altoF (ohne Kraftstofffilter) und RME. Für 2-Nnap konnten bei Betrieb mit RME keine Werte ermittelt werden. Des Weiteren konnten keine N-PAK-Emissionen von DK ermittelt werden, da durch eine Verwechslung die TM-Filter versehentlich verworfen wurden.

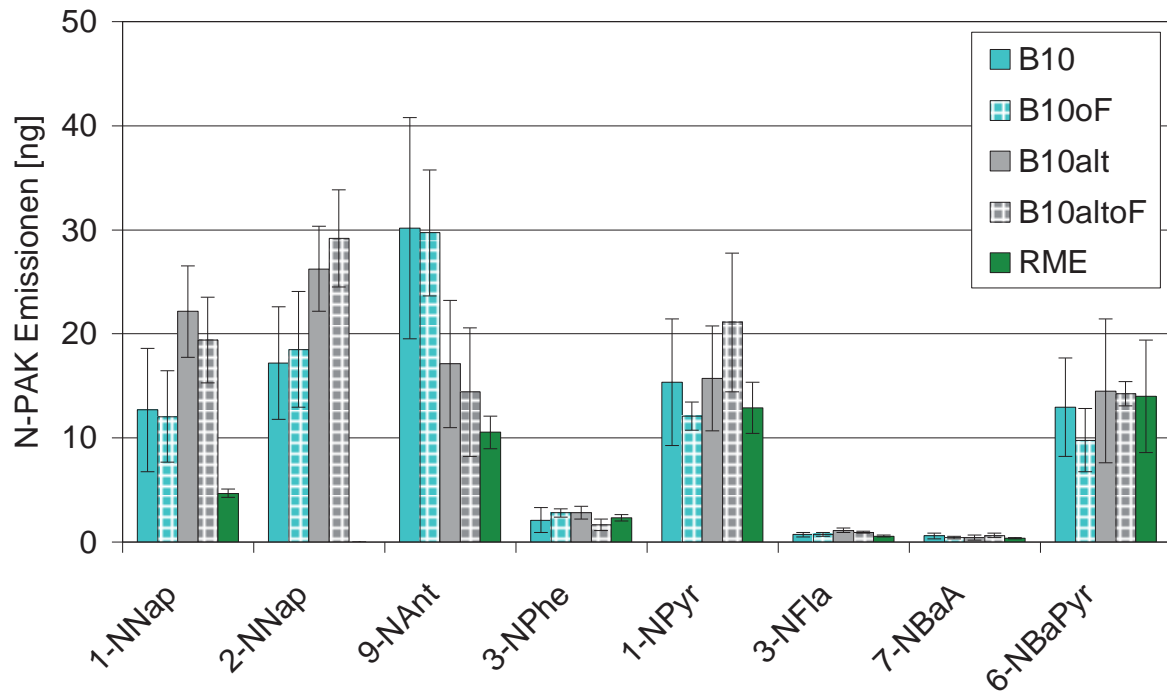


Abbildung 90: N-PAK-Emissionen von einem B10-Blend (B10), einem B10-Blend ohne Kraftstofffilter (B10oF), einem B10-Blend mit gealtertem RME (B10alt; RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen gealtert), einem B10-Blend aus gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) ohne Kraftstofffilter (B10altoF) und RME; 1-Nitronaphthalin (1-NNap), 2-Nitronaphthalin (2-NNap), 9-Nitroanthracen (9-NAnt), 3-Nitrophenanthren (3-NPhe), 1-Nitropyren (1-NPyr), 3-Nitrofluoranthen (3-NFla), 7-Nitrobenz[a]anthracen (7-NBaA), 6-Nitrobenzo[a]pyren (6-NBaPyr) am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die Ergebnisse zeigen nur geringe Auswirkungen der Alterungsprodukte der Kraftstoffe auf die N-PAK und liegen meistens im Bereich der Standardabweichungen. B10alt und B10altoF zeigen für 1-Nnap und 2-Nnap deutlich höhere und für 9-Nant deutlich geringere N-PAK-Massen als die Vergleichsmessungen mit B10 und B10oF. Bei 1-Npyr und 6-NbaPyr sind die Unterschiede nicht so deutlich und es sind nur leicht erhöhte Werte von B10alt und B10alt oF zu erkennen. Bei 3-Nphe, 3-Nfla und 7-NbaA ist bei sehr niedrigen Emissionen kaum ein Unterschied zwischen den Kraftstoffen zu erkennen. RME zeigt bis auf 3-Nphe und 6-NbaPyr tendenziell die niedrigsten N-PAK-Emissionen.

Durch das Überbrücken des Kraftstofffilters wurden die N-PAK-Konzentrationen kaum beeinflusst. Lediglich bei 2-Nnap und 1-Npyr sind deutlich höhere Werte für B10alt oF im Vergleich mit B10alt mF zu erkennen, die jedoch trotzdem im Bereich der Standardabweichung liegen. Es ist demnach anzunehmen, dass direkt in den Brennraum eingebrachte

Alterungsprodukte keine Auswirkung auf die partikelgebundenen N-PAK und damit höchstwahrscheinlich auch nicht auf die Mutagenität der Partikel haben (vgl. 3.2.1.2.3).

4.6.8 Zusammenfassung Einzylindermotor

Wie auch schon bei den Emissionsuntersuchungen am Nutzfahrzeugmotor konnte durch keine der vorgenommenen Untersuchungen am Einzylindermotor bestätigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Mutagenität der Emissionen und dem Auftreten von Alterungsprodukten von Biodiesel in Kraftstoffen gibt. Gleichwohl zeigten die Alterungsprodukte von RME emissionserhöhende Auswirkungen auf die Kohlenwasserstoffemissionen sowie die Kohlenmonoxid- und Partikelemissionen.

Es fällt auf, dass RME im Farymann Einzylindermotor entgegen den Berichten vieler Studien mit anderen Motoren (Krahl, 2002; Lapuerta, 2008; Krahl et al., 2008) eine niedrigere spezifische NO_x-Emission aufweist als DK. Eine genaue Erklärung kann für dieses Verhalten nicht gegeben werden. Es liegt jedoch nahe, dass das Einspritzsystem des Farymann Einzylindermotors auf die im Vergleich zu Diesekraftstoff höhere Viskosität von RME mit einer späteren Einspritzung reagiert. Das hat zur Folge, dass dem Kraftstoff weniger Zeit zur Ausbildung eines homogenen Kraftstoff-Luft-Gemischs bleibt. Daraufhin entstehen fette Gemische, die bei niedrigeren Temperaturen und mit geringeren NO_x-Emissionen verbrennen.

Weitere Studien mit vergleichbaren Bedingungen (wassergekühlter Einzylindermotor ohne Turbolader und Vergleich der gesetzlich limitierten Emissionen von Diesekraftstoff und Rapsölmethylester) konnten nicht gefunden werden.

Ein kapitelübergreifender Vergleich der Emissionen von RME und DK am Farymann Einzylindermotor ist an dieser Stelle nicht sinnvoll. Die Emissionsmessungen im Kapitel 4.6.6 wurden mit einer nicht geregelten Motorkühlung durchgeführt, welche für eine deutliche Erhöhung aller gemessenen Emissionen gegenüber der geregelten Motorkühlung führt. Die geregelte Motorkühlung wurde für die Emissionsmessungen in Kapitel 4.6.7 eingeführt. Dadurch ergaben sich Emissionssenkungen von bis zu 25 %.

Es zeigten sich bisher keine Mutagenitätsauswirkungen von gealtertem RME auf die Emissionen. Dennoch sollte eine letzte Untersuchung vorgenommen werden, um erhöhte Mutagenitäten von gealtertem RME vollständig ausschließen zu können.

4.6.9 Direkte Mutagenität der Kraftstoffe

Ausgehend von der Vermutung, dass die oxidativen Abbauprodukte von Biodiesel für die von einigen Arbeitsgruppen (Grägg, 1994; Kado et al., 1996; Krahl et al., 2008) beobachtete erhöhte Mutagenität der Emissionen von Blends verantwortlich sein könnten, wurden die Oligomere und

gealterter RME im Vergleich zu RME und DK hinsichtlich deren direkter Mutagenität untersucht. Die Überlegungen zu diesem Versuch waren folgende:

Die Mutagenität der Partikel von Motoremissionen wird von den an den Partikeln angelagerten Substanzen ausgelöst. Es wurde daher angenommen, dass die Oligomere als unverbrannter Kraftstoff auf den Partikeln für die mutagene Wirkung verantwortlich sein könnten. Sollte diese Annahme richtig sein, sollte es möglich sein eine mutagene Wirkung zu beobachten, die von den Kraftstoffen selbst ausgeht.

Aus diesem Grund wurden Mutagenitätsuntersuchungen mittels Ames-Test von den verschiedenen Kraftstoffen an dem Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut der Ruhr-Universität Bochum, Prof. Dr. J. Bünger) durchgeführt. Abbildung 91 zeigt beispielhaft die Mutationen des Teststamms TA98 mit und ohne S9 Metabolisierung nach dem Ames-Test von einem Diesekraftstoff (DK), einem ungealtertem RME (RME), einem gealterten RME (RMEalt; nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und den Oligomeren aus einer chromatographischen Trennung von gealtertem RME.

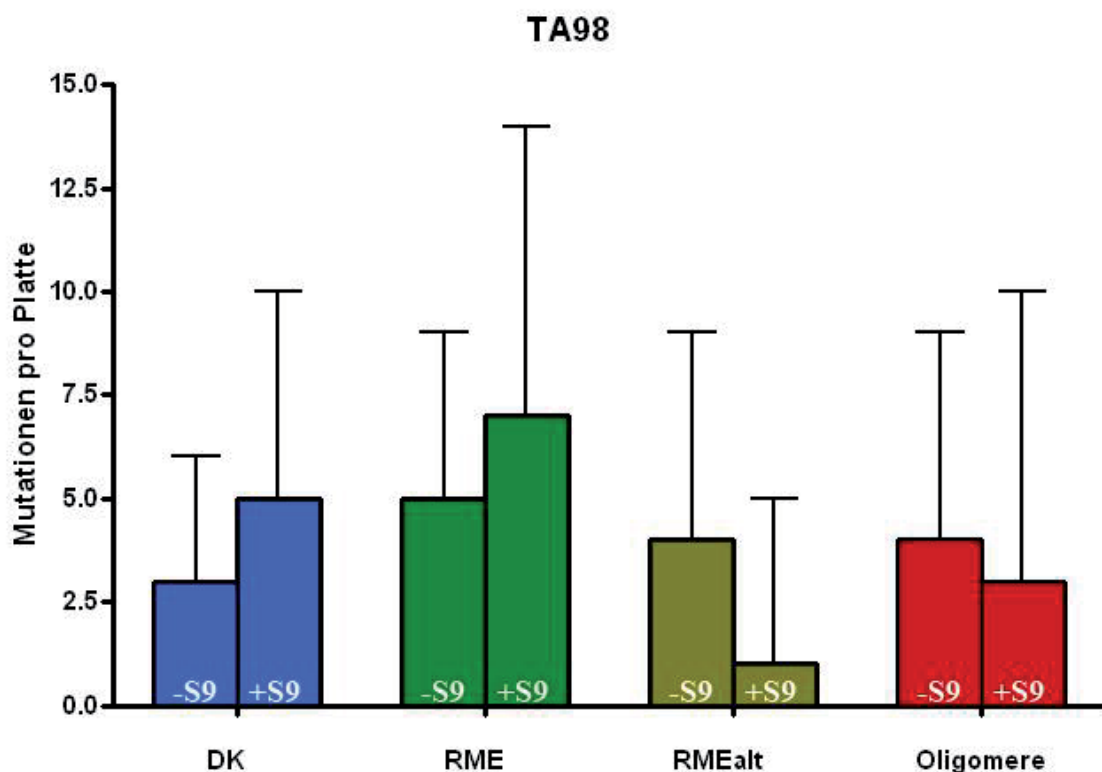


Abbildung 91: Mutagenität von verschiedenen Kraftstoffen am Beispiel des Teststamms TA98 mit (+S9) und ohne (-S9) metabolischer Aktivierung

Es ist zu erkennen, dass sich alle Mutationen im Bereich der Standardabweichung befinden. Es sind somit keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Auch die metabolische Aktivierung mit S9 ergab keine positiven Resultate. Tendenziell zeigt der ungealterte RME jedoch die höchsten Werte, und der gealterte RME sowie die Oligomere fallen nicht durch besonders erhöhte Werte auf. Insgesamt ist durch die sehr hohen Standardabweichungen keine genaue Aussage möglich. Die Methode der Mutagenitätsmessung ist eigentlich nicht für die Untersuchung von Kraftstoffen ausgelegt. Es sollte jedoch die gleiche Methode angewandt werden, die bei den eingangs gezeigten erhöhten Mutagenitäten der Emissionen (Abbildung 3) Anwendung fand, um einen methodenbedingten Unterschied der Ergebnisse auszuschließen.

Der Ames-Test wurde allerdings durch eine deutliche Zytotoxizität der unverdünnten Proben auf die beiden verwendeten Teststämmen TA98 und TA100 gestört. Das Testergebnis hinsichtlich Mutagenität wurde hierbei durch absterbende Bakterien beeinflusst. Daraufhin wurden die Proben 1:5 mit DMSO verdünnt. In dieser Konzentration zeigten der DK und die Oligomere weiterhin eine klare Zytotoxizität. Die Messungen wurden dann mit einer 1:10 DMSO-Verdünnung durchgeführt, so dass der Ames-Test mit allen Proben ohne toxische Störeinflüsse durchgeführt werden konnte.

Mit diesen Untersuchungen konnte kein Zusammenhang von gealtertem RME und seinen oxidativen Abbauprodukten zu der Mutagenität der Emissionen hergestellt werden. Allerdings konnte dieser auch nicht ausgeschlossen werden, da die Messung von der Zytotoxizität einzelner Kraftstoffe beeinflusst wurde. Es fiel dabei auf, dass einzig die Oligomere neben DK in der 1:5 DMSO-Verdünnung noch Zytotoxizität aufwiesen. Es deutet sich also an, dass die Alterungsprodukte eine erhöhte Zytotoxizität aufweisen. Labuza (1971) erwähnt eine mögliche Toxizität von Polymeren bei der Oxidation von Lipiden, ohne auf Einzelheiten einzugehen.

4.6.10 Zusammenfassung Zusammenhang zwischen Mutagenität und gealtertem RME

In dieser Arbeit konnten keine signifikanten Mutagenitätserhöhungen im Zusammenhang mit gealtertem RME beobachtet werden. Es wurden insgesamt fünf Messreihen zur Emissionsuntersuchung an zwei verschiedenen Motoren durchgeführt. In diesen Messreihen wurden unterschiedliche Blends mit gealtertem RME untersucht. Die Blends wurden so zusammengestellt, dass sie unterschiedlich starke Trübungen (als Maß für den Anteil ungelöster Biodieseloligomere) und Alterungserscheinungen zeigten. So wurden B10-, B15- und B20-Blends sowie GtLB15-Blends (mit GtL als Dieselkraftstoffkomponente) mit gealtertem RME hergestellt und der Einfluss der unterschiedlichen Trübungsstärke auf die Emissionen wurde untersucht. Zusätzlich wurde eine Messreihe vorgenommen in der untersucht wurde, ob eine

direkte Verbrennung von Biodieseloligomeren im Motorbrennraum durch Überbrückung des Kraftstofffilters eine Mutagenität der Partikel hervorruft. Des Weiteren wurde untersucht, ob diese Oligomere eine direkte Mutagenität im Ames-Test aufweisen.

Der eingangs gezeigte Verlauf der Mutagenität der Emissionen von Blends mit RME (Abbildung 3) konnte in dieser Arbeit nicht reproduziert werden.

4.6.11 Einzylindermotor: Alkoholische Mischkraftstoffe

Eine Auswirkung von Oligomeren in Blends auf die Mutagenität von Partikelemissionen konnte in allen bisherigen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Es wurde daher im Folgenden auf weitere Untersuchungen in diese Richtung verzichtet. Dennoch wurde klar, dass es gilt, ein Ausfallen von Oligomeren im Kraftstoff zu verhindern um beispielsweise Filterverstopfungen, Kraftstoffleitungsablagerungen und auch die bisher beobachteten emissionserhöhenden Auswirkungen zu vermeiden.

4.6.11.1 Emissionsauswirkungen einer Oligomerlösung durch Alkohole

In Kapitel 4.5.1 wurden einwertige Alkohole als geeignete Lösungsmittel für Oligomere gefunden. Insbesondere Ethanol fiel dabei mit einer hohen Löslichkeit auf. Der Einsatz von Ethanol als Dieseldieselkraftstoffzusatz ist jedoch aufgrund des niedrigen Siede- und Flammpunkts als problematisch zu sehen (vgl. Kapitel 2.1.4). Dennoch wurden Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur Untersuchung von biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieseldieselkraftstoff-Biodieselmischungen vorgenommen (Munack et al., 2011a). Der Fokus dieses Forschungsvorhabens war die Integration von Ethanol in Biodieselblends zur Beseitigung von ausfallenden Oligomeren. Für die Lösung der Oligomere wurden in verschiedenen Mischungen neben Ethanol auch 1-Butanol, 1-Hexanol und 1-Oktanol verwendet. Dadurch konnte der Anteil des problematischen Ethanols bei gleichbleibender Oligomerlösung verringert werden. Zudem konnte so die Siedelücke zwischen Ethanol und Dieseldieselkraftstoff verkleinert werden um eine homogenere Siedelinie des Mischkraftstoffs zu erreichen. Bei einer homogenen Siedelinie wurden bessere Brenneigenschaften und geringere Emissionen erwartet (Garbe, 2001).

Tabelle 30: Siedepunkte ausgewählter einwertiger Alkohole

Substanz	Siedepunkt [°C]
Ethanol	78
1-Butanol	118
1-Hexanol	157
1-Oktanol	195

Der Fokus der vorliegenden Arbeit ist mit der Untersuchung der Emissionsauswirkungen von Oligomerlösung in Blends ein anderer. Dennoch können die folgenden Versuche aus dem oben genannten Forschungsvorhaben für Erkenntnisgewinne herangezogen werden, da die Auswirkung von einwertigen Alkoholen und Ethanol als Lösungsmittel hinsichtlich der Emissionen untersucht wurden. Es konnte dadurch zunächst beobachtet werden, ob die Lösung von ausfallenden Oligomeren in einem B10-Blend mit gealtertem RME (nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) einen Effekt auf die Emissionen hat. Es wurde erwartet, dass gelöste Oligomere einen geringeren Einfluss auf die Emissionen zeigen, als es ungelöste, trübungsbildende (emulgierte; vgl. Kapitel 4.2) Oligomere tun.

Die folgenden Emissionsuntersuchungen zeigen die Reinstoffe DK (Analyse siehe Tabelle 35; DK 2), RME und RMEalt (Analyse jeweils siehe Tabelle 29) sowie die Mischungen B10 (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME), B10alt (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RMEalt), dem Mischkraftstoff EBO (84 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RMEalt + 2 % (V/V) 1-Oktanol + 2 % (V/V) 1-Butanol + 2 % (V/V) Ethanol) und dem Mischkraftstoff EH (86 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RMEalt + 2 % (V/V) 1-Hexanol + 2 % (V/V) Ethanol) (Zusammensetzungen von EBO und EH siehe Tabelle 31; Analysen siehe Tabelle 37 im Anhang) eines Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test. Das primäre Ziel der Motorversuche ist im Zusammenhang dieser vorliegenden Arbeit, eine mögliche Abhängigkeit der Abgasemissionen von der Oligomerlösung in Blends zu untersuchen. Der Blend B10alt wies nach der Mischung die übliche Trübung durch ausfallende Oligomere auf und wurde während des Motorlaufs regelmäßig geschüttelt, um Sedimentierung zu verhindern. Durch die Zugabe von 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol (EBO) oder 2 % (V/V) 1-Hexanol (EH) konnten in den so entstandenen Mischkraftstoffen sämtliche Trübungen beseitigt werden.

Tabelle 31: Zusammensetzung der alkoholischen Mischkraftstoffe mit gealtertem RME zur Emissionsuntersuchung am Farymann Einzylindermotor

EBO		EH	
Anteil [% (V/V)]		Anteil [% (V/V)]	
1-Oktanol	2		
1-Butanol	2	1-Hexanol	2
Ethanol	2	Ethanol	2
RMEalt	10	RMEalt	10
DK	84	DK	86

Die in diesem Kapitel (4.6.11.1) durchgeführten Emissionsuntersuchungen wurden vor der in Kapitel 4.6.6 erwähnten Reparatur der Motorkühlung an dem Farymann Einzylindermotor durchgeführt. Es zeigen sich dadurch tendenziell höhere Emissionswerte sowie größere

Standardabweichungen. Ein absoluter Vergleich der Emissionen mit anderen Farymann Einzylindermotor Emissionsuntersuchungen die nach der Reparatur durchgeführt wurden ist damit nicht möglich.

Abbildung 82 zeigt die spezifischen NO_x-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

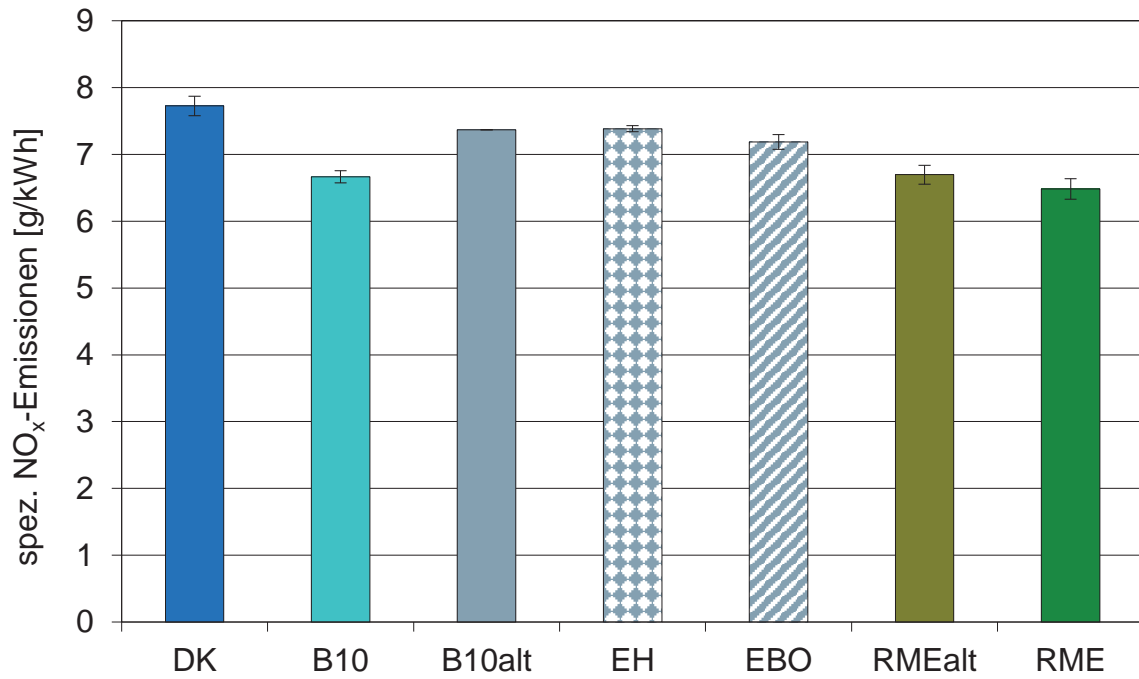


Abbildung 92: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), EH (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und 2 % (V/V) 1-Hexanol), EBO (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die spezifischen NO_x-Emissionen liegen bei allen Kraftstoffen im Bereich zwischen 6,3 und 7,9 g/kWh. Zwischen den Werten von RME (6,5 g/kWh) und RMEalt (6,7 g/kWh) ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. B10alt (7,4 g/kWh) zeigt im Vergleich zu B10 (6,7 g/kWh) erhöhte spezifische NO_x-Emissionen. Von den Mischkraftstoffen zeigt EH mit 7,4 g/kWh höhere spezifischen NO_x-Emissionen als EBO mit 7,2 g/kWh. Die Reinkraftstoffe RME und DK unterscheiden sich ebenfalls voneinander mit jeweils 6,5 g/kWh bzw. 7,7 g/kWh.

Abbildung 83 zeigt die spezifischen HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

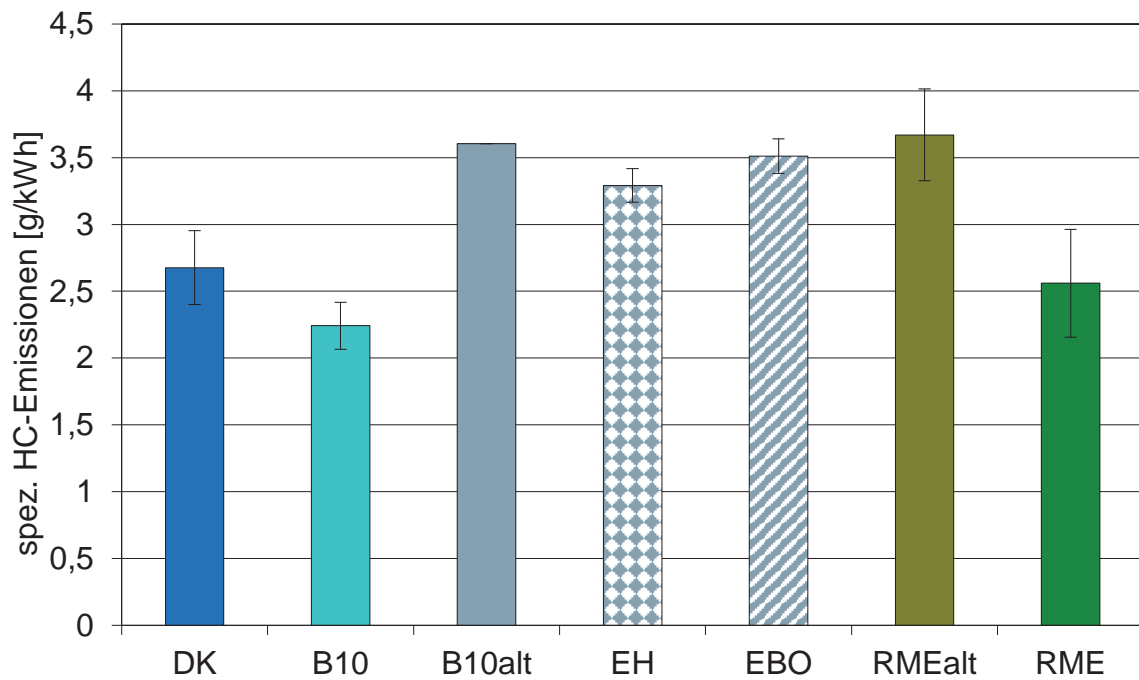


Abbildung 93: Spezifische HC-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), EH (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und 2 % (V/V) 1-Hexanol), EBO (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die spezifischen HC-Emissionen liegen für die Reinkraftstoffe RME (2,6 g/kWh) und DK (2,7 g/kWh) auf gleichem Niveau. RMEalt unterscheidet sich mit 3,7 g/kWh deutlich von RME und DK. Ebenso ist ein deutlicher Unterschied zwischen den spezifischen HC-Emissionen von B10 (2,2 g/kWh) und B10alt (3,6 g/kWh) zu erkennen. Die Mischkraftstoffe EH (3,3 g/kWh) und EBO (3,5 g/kWh) weisen signifikant höhere Werte als DK und RME auf, wobei EH unterhalb der B10alt-Werte liegt, und einzig EBO auf gleichem Niveau ist.

Abbildung 84 zeigt die Teilchenmasse der verschiedenen Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

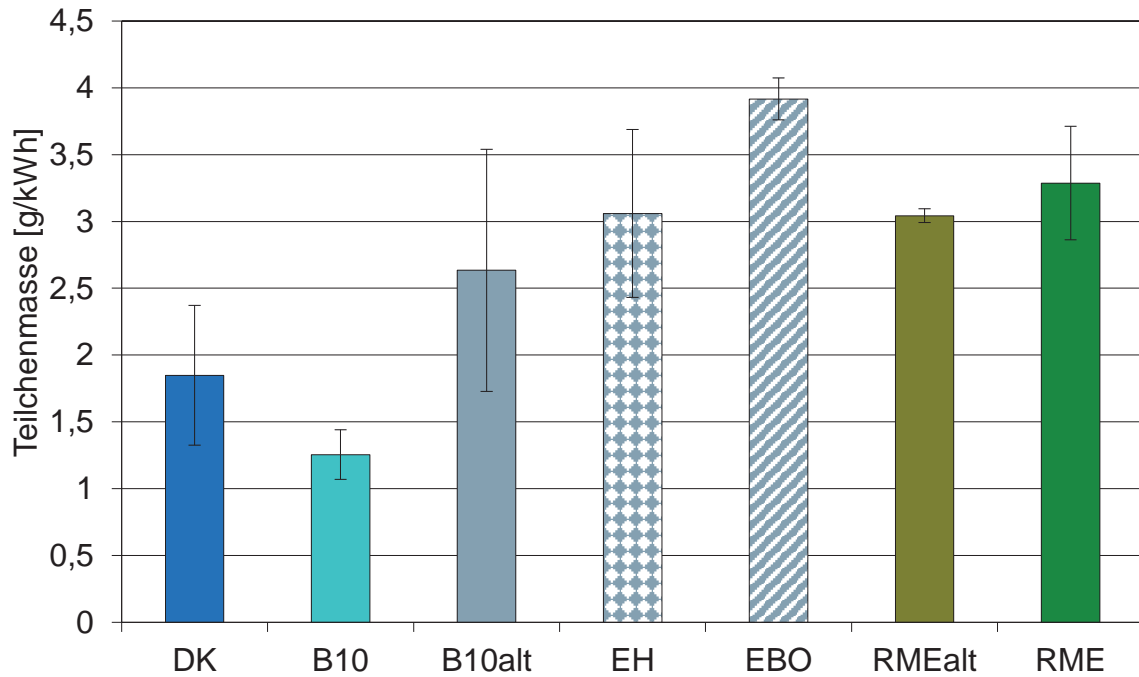


Abbildung 94: Teilchenmasse von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), EH (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und 2 % (V/V) 1-Hexanol), EBO (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die Teilchenmasse liegt bei RME mit 3,5 g/kWh deutlich über DK mit 1,7 g/kWh. RMEalt (3,7 g/kWh) unterscheidet sich nicht signifikant von RME, liegt aber über der Teilchenmasse von DK. B10 zeigt mit 1,6 g/kWh ähnliche Werte wie DK; ein signifikanter Unterschied zu B10alt mit 2,7 g/kWh konnte allerdings nicht ermittelt werden. Mischkraftstoff EBO weist mit 3,9 g/kWh signifikant die höchste Teilchenmasse der Mischkraftstoffe (EH: 3,0 g/kWh) auf und liegt damit auch signifikant über den Werten des Vergleichskraftstoffs B10alt.

Abbildung 85 zeigt die spezifischen CO-Emissionen verschiedener Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

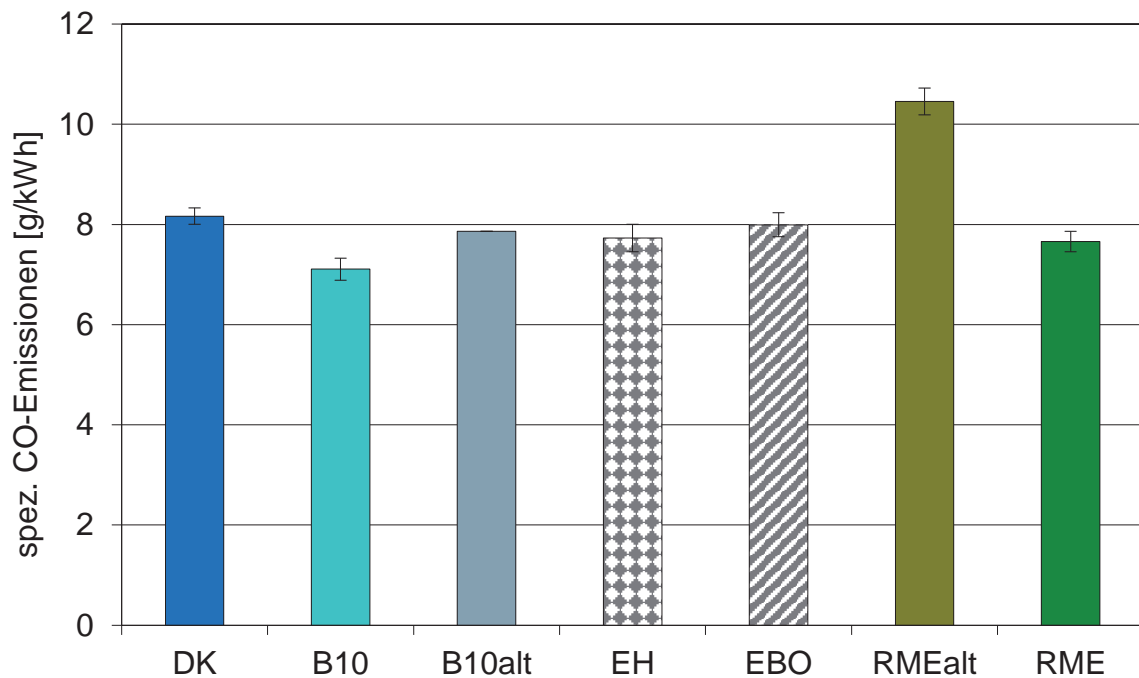


Abbildung 95: Spezifische CO-Emissionen von DK, B10, B10alt (mit gealtertem RME nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen), EH (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und 2 % (V/V) 1-Hexanol), EBO (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol), RMEalt (gealtert nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Bis auf RMEalt und B10 weisen die Kraftstoffe ähnliche CO-Emissionswerte im Bereich von 8 g/kWh auf. RMEalt zeigt mit durchschnittlich 10,4 g/kWh deutlich höhere Werte als die anderen getesteten Kraftstoffe. B10 liegt mit durchschnittlich 7,2 g/kWh signifikant unter den Reinkraftstoffen RME (7,7 g/kWh) und DK (8,2 g/kWh) sowie den Versuchskraftstoffen RMEalt, EH und EBO. Es konnte nur ein gültiger Testlauf mit dem Kraftstoff B10alt gemessen werden, so dass keine Aussage über dessen Standardabweichung getroffen werden kann. Der Wert liegt mit 7,9 g/kWh im Bereich der anderen Mischkraftstoffe EH (7,8 g/kWh) und EBO (8,1 g/kWh).

Insgesamt ist das übliche bisher beobachtete Bild der limitierten Emissionen am Farymann Einzylindermotor auch bei dieser Messreihe zu erkennen. Der Blend mit gealtertem RME (B10alt) zeigt bei allen Abgaskomponenten (NO_x , HC, TM und CO) tendenziell erhöhte Emissionswerte gegenüber B10. Ebenso ließ sich das bisher bei RMEalt beobachtete Emissionsverhalten gegenüber RME bis auf die Emissionen der Teilchenmasse bestätigen (Erhöhung von CO und HC, tendenzielle NO_x Erhöhung, tendenziell niedrigere Teilchenmasse). Die alkoholischen Mischkraftstoffe EH und EBO mit gelösten Oligomeren zeigen gegenüber B10alt ein tendenziell gleichbleibendes NO_x - und CO-Emissionsverhalten. Für die Teilchenmasse sind bei EH und EBO höhere Werte beobachtet worden, wobei EBO eine deutlich größere Masse zeigt als EH. Zu erklären ist die höhere Teilchenmasse der alkoholischen

Kraftstoffe mit dem „inhomogenen“ Siedeverlauf (vgl. Abbildung 112) mit jeweils relativ großen Siedelücken zwischen Ethanol und Dieselmotorkraftstoff. Dies führt dazu, dass sich der Kraftstoff zunächst gut mit Luft homogenisiert, bei der Verbrennung aber durch mangelnde Verdampfung in der Siedelücke lokal fette Gemische erzeugt werden. In diesen fetten Kraftstoff-Luft-Gemischen werden bevorzugt Partikel gebildet. Auf die HC-Bildung haben diese Gemische einen geringen Einfluss, welcher sich in den gegenüber B10alt tendenziell niedrigeren HC-Emissionen der alkoholischen Mischkraftstoffe widerspiegelt.

Das Lösen der Oligomere mit Alkoholen bewirkt insgesamt nicht den erwarteten Effekt, dass die Emissionen auf das Niveau des oligomerfreien Blends B10 gelangen. Es konnte damit festgestellt werden, dass kein emissionsenkender Effekt von alkoholischen Beimischungen zur Oligomerlösung ausgeht (vgl. Munack et al., 2011a).

In den folgenden Untersuchungen wurden aufgrund der bisherigen Erkenntnisse keine gealterten Kraftstoffe für Emissionsuntersuchungen eingesetzt. Es konnte hinreichend belegt werden, dass eine oligomerbegründete Emissionserhöhung nicht durch Lösungsmittel verhindert werden kann. Die Emissionswerte für DK und RME lassen sich mit den Werten in Kapitel 4.6.6 vergleichen, da auch dort eine unregelmäßige Motorkühlung eingesetzt wurde. Es zeigt sich, dass sämtliche Emissionen sich im Bereich der Standardabweichungen befinden.

4.6.11.2 Auswirkungen ausgewählter Alkohole auf die Emissionen

In Kapitel 4.5.1 wurden drei besonders geeignete Alkohole als Mischkomponente für einen biodieselbasierten Mischkraftstoff ausgewählt. Deren Auswirkung auf die Emissionen sollte in der folgenden Messreihe untersucht werden.

Es wurden die Reinkraftstoffe DK (Analyse siehe Tabelle 35; DK 2) und RME (Analyse siehe Tabelle 29) sowie die Mischungen B10 (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME), B10+8IsoamylOH ((83,3 % (V/V) DK + 9,3 % (V/V) RME) + 7,4 % (V/V) 3-Methyl-1-butanol), B10+8HexdecOH ((83,3 % (V/V) DK + 9,3 % (V/V) RME) + 7,4 % (V/V) 2-Hexyl-1-decanol) und B10+6OktOH ((84,9 % (V/V) DK + 9,4 % (V/V) RME) + 6,7 % (V/V) 1-Oktanol) im Einzylinder-Testmotor eingesetzt. Tabelle 32 zeigt die Zusammensetzung der Kraftstoffe in tabellarischer Form.

Die zur Trübungslösung benötigten Volumina aus Tabelle 27 wurden sicherheitshalber jeweils um 1 % (V/V_A) erhöht, um eine sichtbare Oligomeremulsion im motorischen Betrieb auszuschließen.

Tabelle 32: Zusammensetzung ausgewählter alkoholischer Mischkraftstoffe ohne gealterten RME für die Emissionsuntersuchung am Farymann Einzylindermotor

Komponente in % (V/V)	B10	B10+8IsoamylOH	B10+8HexdecOH	B10+6OktOH
DK	90	83,3	83,3	84,9
RME	10	9,3	9,3	9,4
3-Methyl-1-butanol	-	7,4	-	-
2-Hexyl-1-decanol	-	-	7,4	-
1-Oktanol	-	-	-	5,7

Von diesen Mischkraftstoffen wurden Analysen nach der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 von der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH erstellt (Tabelle 33).

Es zeigt sich, dass keine der Mischungen die Dieselkraftstoffnorm EN 590 erfüllt. Insbesondere die deutlich außerhalb der Grenzwerte liegenden Werte für die Oxidationsstabilität fallen dabei auf. Der Grund hierfür liegt in dem für die Mischungen verwendeten RME. Es handelt sich dabei um einen Rapsölmethylester, der seit ca. drei Jahren in einem halbvollen IBC (Intermediate Bulk Container) aus Kunststoff in einer Halle bei Raumtemperatur gelagert war. Offensichtlich wurden die Antioxidantien dabei größtenteils verbraucht, so dass die Oxidationsstabilität stark absank. Da dieser RME seit Beginn dieses Projekts für die Alterung im großen Maßstab herangezogen wurde, musste dieser Kraftstoff aus Gründen der Vergleichbarkeit bei Motorläufen und bei Analysen weiter verwendet werden. Die Blends mit diesem RME ohne Alkoholbeimischung zeigten leichte Trübungen, die jedoch durch die verwendeten Alkohole vollständig gelöst wurden. Auf die weiteren Untersuchungen hatte die niedrige Oxidationsstabilität des RME keinen negativen Einfluss, da stets vergleichende Messungen vorgenommen wurden, bei denen die absolute Alterung des RME für diese Untersuchungen eine untergeordnete Rolle spielt. Zwar wurde in vorangegangenen Emissionsmessungen deutlich, dass der alterungsbedingte Oligomergehalt einen Einfluss auf die Emissionen hat. Für vergleichende Untersuchungen der Auswirkung alkoholischer Kraftstoffe auf die Emissionen ist dieser Einfluss jedoch nicht hinderlich. Die Mischkraftstoffe wurden alle mit dem oben angegebenen RME angesetzt, der auch für die RME-Emissionsmessungen herangezogen wurde. Der sich aufgrund der Mischungsverhältnisse ergebende Unterschied des RME-Anteils liegt unter 1 % (V/V) (vgl. Tabelle 32). Wird dazu der Anteil alterungsbedingter Oligomere im RME berücksichtigt, ergeben sich Unterschiede von deutlich unter 0,2 % (Der Oligomeranteil in künstlich gealtertem RME nach Kapitel 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen liegt bei ca. 17 % (m/m), vgl. Kapitel 4.2.3.1. Der Oligomeranteil des drei Jahre bei Raumtemperatur gealterten RME ist nach Kapitel 4.2.1.1 vergleichbar). Dieser Einfluss kann somit vernachlässigt werden.



Tabelle 33: Analysen der Mischkraftstoffe nach DIN EN 590:2010-05

Prüfparameter	Methode DIN EN	Grenzwerte DIN EN		Einheit	B10 +8IsoamylOH	B10 +8HexdecOH	B10 +6OktOH
		Min.	Max.				
Cetanzahl	15195	51,0	-	-	61,0	72,7	63,6
Cetanindex	ISO 4264	46,0	-	-	53,7	56,6	53,8
Dichte (15 °C)	ISO 12185	820	845	kg/m ³	838,6	840,6	840,2
PAK	12916	-	8,0	% (m/m)	3,7	3,7	3,6
Schwefelgehalt	ISO 20884	-	10	mg/kg	5,1	5,8	4,3
Flammpkt.	ISO 2719	> 55	-	°C	56,0	98,0	89,0
Koks- rückstand	ISO 10370	-	0,30	% (m/m)	0,21	0,15	0,26
Oxidasche	ISO 6245	-	0,01	% (m/m)	<0,005	<0,005	<0,005
Wassergehalt	ISO 12937	-	200	mg/kg	574	247	473
Gesamt- verschmutzung	12662	-	24	mg/kg	8	16	35
Korr.wirkung auf Cu	ISO 2160	Klasse 1		Korr.Grad	1	1	1
Ox.stabilität	ISO 12205	-	25	g/m ³	209	342	43
Ox.stabilität	15751	20	-	h	1,4	<0,5	<0,5
HFRR (60 °C)	ISO 12156-1	-	460	µm	360	367	421
Kin. Visk. bei 40 °C	ISO 3104	2,0	4,5	mm ² /s	3,101	3,481	3,301
CFPP	116	-	*	°C	- 18	- 17	- 19
% (V/V) aufgefangen bei 250 °C	ISO 3405	-	<65	% (V/V)	20,0	13,4	25,3
% (V/V) aufgefangen bei 350 °C		85	-	% (V/V)	94,9	95,0	95,8
95 % Punkt		-	360	°C	350,3	350,0	346,0
FAME-Gehalt	14078	-	7,0	% (V/V)	7,1	8,3	7,5
* 15.04. bis 30.09. max. 0 °C, 01.10. bis 15.11. max. -10 °C, 16.11. bis 28.02. max. -20 °C, 01.03. bis 14.04. max. -10 °C							

Des Weiteren fällt bei den Analysen auf, dass die Mischungen einen Wassergehalt oberhalb der Norm aufweisen. Es kann allerdings im Nachhinein nicht überprüft werden, ob der Wassergehalt aus einer der Mischkomponenten stammt, oder nachträglich eingetragen wurde. Auf Wasserfreiheit wurde bei den Mischkomponenten im Voraus nicht geachtet. Der Unterschied im



Wassergehalt deutet jedoch darauf hin, dass dieses Wasser mit den alkoholischen Komponenten zusammenhängt, da diese in den jeweils anderen Mischkraftstoffen nicht vorkommen. Demnach haben die Komponenten bereits vor dem Ansetzen der Mischungen einen erhöhten Wassergehalt. Möglich ist jedoch auch, dass die Mischkraftstoffe durch die alkoholischen Komponenten unterschiedlich hygroskopisch sind und die Luftfeuchtigkeit im Labor aufnehmen. Die genaue Herkunft des Wassers kann nicht abschließend geklärt werden, es gilt jedoch gegebenenfalls den Wassergehalt bei der Interpretation der Emissionsergebnisse argumentativ zu berücksichtigen.

Der Flammpunkt liegt bei allen getesteten Mischungen oberhalb der Norm, und erfüllt somit die sicherheitstechnischen Anforderungen an einen Dieselmotorkraftstoff nach DIN EN 590. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Methode DIN EN ISO 2719 zur Bestimmung des Flammpunkts nach Pensky-Martens nicht für Mischungen mit Flammpunkten unter 50 °C ausgelegt ist. Für Substanzen mit Flammpunkten unter 50 °C wird die Flammpunktbestimmung nach Abel-Pensky (DIN 51755) angewendet. Die Ergebnisse sind daher gerade im Grenzbereich (um 55 °C) bei B10+8IsoamylOH anzuzweifeln und sollen hier nicht bewertet werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass Isoamylalkohol nach den oben genannten Kriterien nicht für eine Kraftstoffbeimischkomponente in B10+8IsoamylOH in Frage kommt, weil der Flammpunkt nach der geeigneten Abel-Pensky-Prüfmethode höchstwahrscheinlich unterhalb von 55 °C liegt (abgeschätzt anhand des Flammpunkts von Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) von 42 °C (Carl Roth GmbH + Co. KG, 2011)). Die folgenden Untersuchungen wurden dennoch auch mit B10+8IsoamylOH durchgeführt, um sie im Vergleich mit den anderen Mischkraftstoffen bewerten zu können.

Das normgerechte Siedeverhalten der Mischungen nach ISO 3405 (Bestimmung der Destillationscharakteristik bei atmosphärischem Druck) sowie die sämtlich in der Norm liegenden Cetanzahlen lassen hinsichtlich der motorischen Verbrennung keine Probleme erwarten.

Der FAME-Gehalt liegt laut Analyse der Mischungen etwas unter den eingangs angegebenen Werten. Theoretisch sollten die Werte jeweils bei ca. 9,3 (B10+8IsoamylOH und B10+8HexdecOH) oder ca. 9,4 % (V/V) (B10+6OktOH) liegen. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung könnte eine Beeinflussung des Prüfverfahrens durch die Beimischkomponenten sein. Laut DIN EN 14078 (Bestimmung des Gehaltes an FAME in Mitteldestillaten - Infrarotspektrometrisches Verfahren) können zuverlässige Ergebnisse nur dann erhalten werden, wenn die Proben keine signifikanten Anteile an anderen Komponenten enthalten, die die Bestimmung des FAME-Gehalts stören können. Zeigen die Komponenten starke Absorptionsbanden im für die FAME-Bestimmung benutzten Spektralbereich (1170 cm⁻¹ bzw.

1745 cm^{-1}), sind ungenaue Ergebnisse zu erwarten. Die IR-Spektren der reinen Alkohole zeigen teilweise erhebliche Banden in den genannten Spektralbereichen, so dass von einer Abweichung des tatsächlichen FAME-Gehalts ausgegangen werden kann (NIST Chemistry WebBook, 2011). Für die über die Norm erhöhte Gesamtverschmutzung von B10+6OktOH kann keine gesicherte Erklärung gefunden werden. Eine Sichtprüfung zeigte keine Auffälligkeiten.

Die Beimischung von Alkohol zu Dieselkraftstoff/Rapsölmethylester-Mischungen führt potenziell zu einem veränderten Siedeverlauf. Starke „Inhomogenitäten“ im Verlauf wirken sich nach Garbe (2001) auch auf die Motoremissionen aus. Es gilt daher besonders bei alkoholischen Mischkraftstoffen den Siedeverlauf zu kennen, um daran gegebenenfalls auffällige Motoremissionen erklären zu können. Aus diesem Grund wurden die Siedeverläufe einer atmosphärischen Destillation von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH und einer simulierten Destillation (SimDis) von der Arbeitsgruppe Kraftstoffdesign der Hochschule Coburg als auch von von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH gemessen.

Abbildung 96 zeigt die Siedeverläufe einer atmosphärischen Destillation der Mischungen B10+8IsoamylOH, B10+8HexdecOH und B10+6OktOH im Vergleich zu DK und RME.

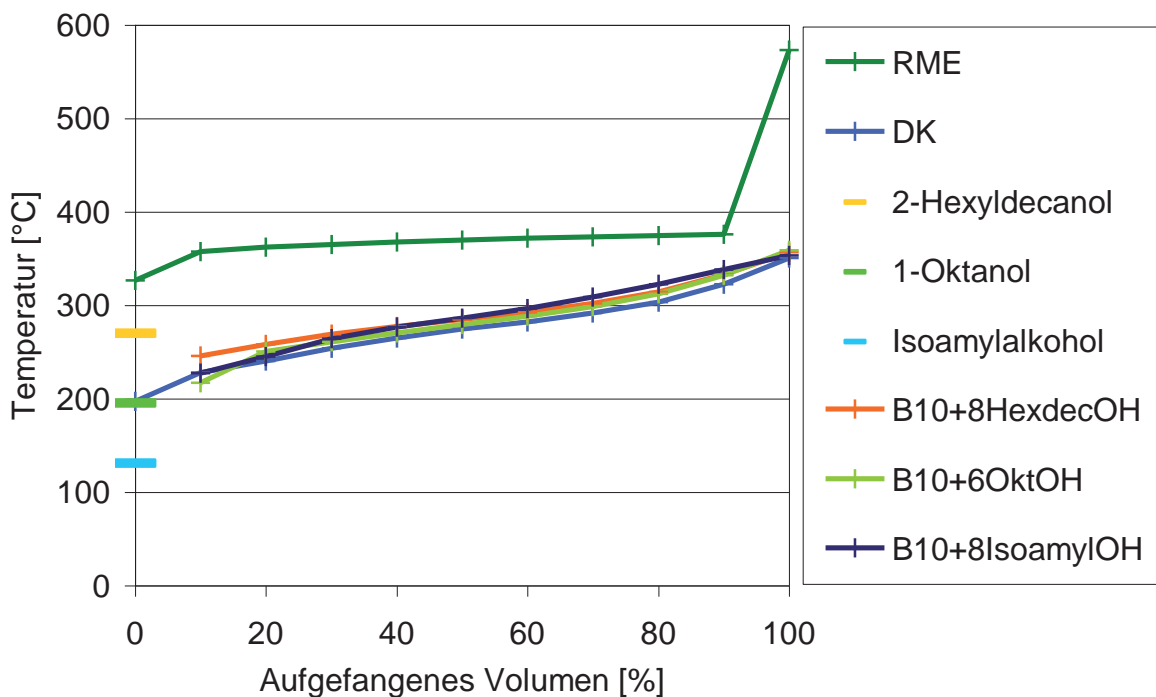


Abbildung 96: Siedeverläufe der Mischungen B10+8IsoamylOH, B10+8HexdecOH und B10+6OktOH sowie RME, DK (gemessen von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH) und die Siedepunkte von Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol), 2-Hexyl-1-decanol und 1-Oktanol

Es ist zu erkennen, dass B10+8HexDecOH erwartungsgemäß zunächst einen Destillationsverlauf oberhalb des Verlaufs für DK zeigt. Die niedrigsiedenden Komponenten des Dieselkraftstoffs werden bis ca. 270 °C abdestilliert, welche ca. 40 % aufgefangemem Volumen entsprechen. Bei ca. 270 °C ist der Siedepunkt von 2-Hexyl-1-decanol erreicht. Der Verlauf wird nun von den

höhersiedenden Komponenten von DK dominiert und gleicht sich dementsprechend dem DK-Verlauf an. Die niedrigsiedenden alkoholischen Komponenten der Mischungen sind für die ersten 6 bzw. 8 % des aufgefängenen Volumens von B10+6OktOH und B10+8IsoamylOH verantwortlich. Ab einem Destillationsvolumen von 6 bzw. 8 % gleichen die Siedeverläufe dann größtenteils denen des Dieselkraftstoffs, da Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) bzw. 1-Oktanol bereits abdestilliert sind. Da die Auflösung des Destillationsverlaufs zu gering ist, kann dieser Effekt in Abbildung 96 erst ab 10 % des aufgefängenen Volumens erkannt werden. Der Siedebeginn von B10+6OktOH und B10+8IsoamylOH hat methodenbedingt keine Aussagekraft. Da die Ermittlung des Siedeverlaufs nach einer für Dieselkraftstoffe abgestimmten Methode erfolgt, kommt es bei Mischungen mit einem Siedebeginn von unter ca. 200 °C zu Ungenauigkeiten und sogenannten Anfangsverlusten im Bereich unter 10 % aufgefängenen Volumens (DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2001; ASG, 2011). Aus diesem Grund stimmt der Siedebeginn einer Mischung teilweise nicht mit den Siedepunkten der Alkohole überein. Eine anschließend durchgeführte simulierte Destillation sollte hier genauere Ergebnisse liefern.

Abbildung 97 zeigt die simulierten Siedeverläufe der Mischungen B10+8IsoamylOH, B10+8HexdecOH und B10+6OktOH im Vergleich zu DK und RME. Die Verläufe der Mischkraftstoffe wurden von der Arbeitsgruppe Kraftstoffdesign der Hochschule Coburg mit einem GC-FID durchgeführt, während DK und RME von der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH durchgeführt wurden.

Der Verlauf der simulierten Destillation ist der der atmosphärischen Destillation sehr ähnlich. Die Mischkraftstoffe weisen im Bereich bis 20 % und ab 80 % des aufgefängenen Volumens die deutlichsten Abweichungen zu Dieselkraftstoff auf. B10+8IsoAmylOH fällt im Bereich bis 10 % des aufgefängenen Volumens mit einem besonders niedrigen Siedebeginn auf, der von der Beimischung des niedrigsieders Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) herrührt. Der weitere Verlauf ist bei den Mischkraftstoffen ähnlich und wird weitestgehend von dem Dieselkraftstoffanteil geprägt. Ab ca. 320 °C ist bei den Mischkraftstoffen an dem von DK abweichenden Verlauf deutlich der Einfluss des RME-Anteils zu erkennen. B10+6OktOH und B10+8HexdecOH verlaufen dabei bis zum Siedende ähnlich, während B10+8IsoamylOH einen erhöhten Verlauf zeigt. Bis auf den deutlich geringeren Siedebeginn von B10+8IsoamylOH sind bei den Mischkraftstoffen keine Abweichungen der Siedeverläufe außerhalb des von DK und RME aufgespannten Temperaturbereichs zu erkennen.

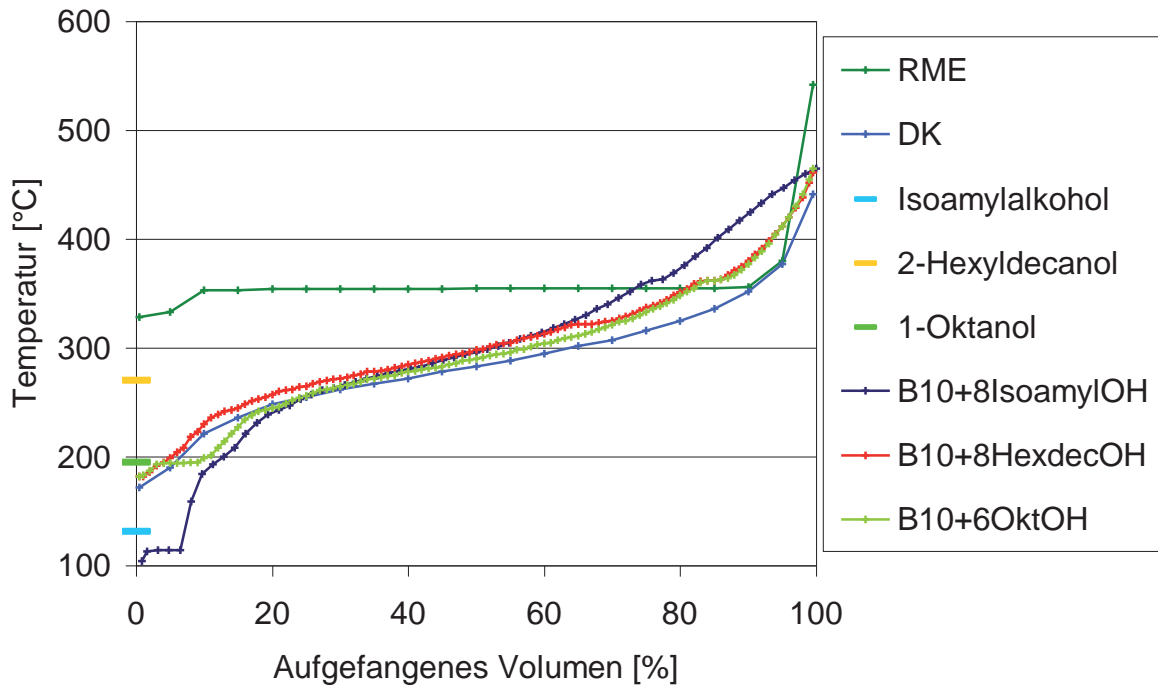


Abbildung 97: Simulierte Destillation (Simdis) der ausgewählten Mischkraftstoffe B10+8IsoamylOH, B10+8HexdecOH und B10+6OktOH (gemessen an der Hochschule Coburg) sowie RME, DK (gemessen von ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH) und die Siedepunkte von Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol), 2-Hexyl-1-decanol und 1-Oktanol

Insgesamt zeigen die Siedeverläufe der Mischungen kein unerwartetes Verhalten. Einem Einsatz als Kraftstoff in einem Versuchsmotor spricht demnach auch aus dieser Sicht nichts entgegen. Es werden jedoch aufgrund des niedrigen Siedebeginns von B10+8IsoamylOH einige Auswirkungen auf das Emissionsverhalten erwartet.

Der Emissionsvergleich der Mischkraftstoffe B10+8HexdecOH, B10+8IsoamylOH, B10+6OktOH mit B10 zeigt die Auswirkung der Beimischkomponente auf die motorische Verbrennung in einem B10-Blend. B10 stellt somit den Referenzkraftstoff für die Mischkraftstoffe dar.

Es wurden die spezifischen CO-, HC- und NO_x-Emissionen sowie die Teilchenmassen ermittelt. Als sogenannte nichtlimitierte Komponenten wurden die Emissionen der Carbonyle bestimmt. Der Motor verfügte zum Zeitpunkt der Messungen (wie bei den Messungen in Kapitel 4.6.7) über eine geregelte Motorkühlung.

Abbildung 98 zeigt die spezifischen NO_x-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

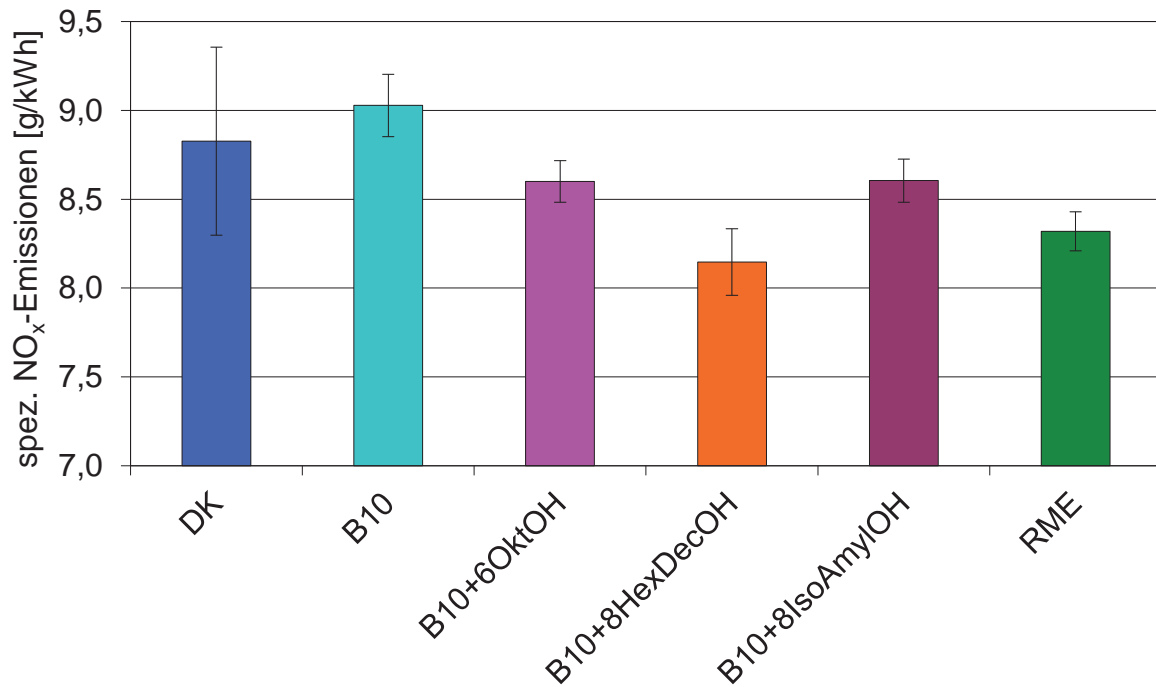


Abbildung 98: Spezifische NO_x-Emissionen von DK, B10, B10+6OktOH (B10 + 6 % (V/V_A) 1-Oktanol), B10+8HexDecOH (B10 + 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol), B10+8IsoAmylOH (B10 + 8 % (V/V_A) 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Die spezifischen NO_x-Emissionen liegen bei allen Kraftstoffen im Bereich zwischen 8,1 und 9,0 g/kWh. Zwischen den Werten von B10 (9,0 g/kWh) und den Mischkraftstoffen B10+6OktOH (8,6 g/kWh), B10+8HexDecOH (8,1 g/kWh) und B10+8IsoAmylOH (8,6 g/kWh) ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. B10+8HexDecOH zeigt dabei eine deutliche Verbesserung der spezifischen NO_x-Emissionen gegenüber B10 und DK (8,8 g/kWh). B10+6OktOH und B10+8HexDecOH zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu DK, allerdings deutlich bessere Werte im Vergleich zu B10. RME zeigt geringere NO_x-Emissionen gegenüber B10, B10+6OktOH und B10+8IsoAmylOH.

Abbildung 99, Abbildung 100 und Abbildung 101 zeigen die spezifischen HC-Emissionen sowie die Teilchenmassen und die CO-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test.

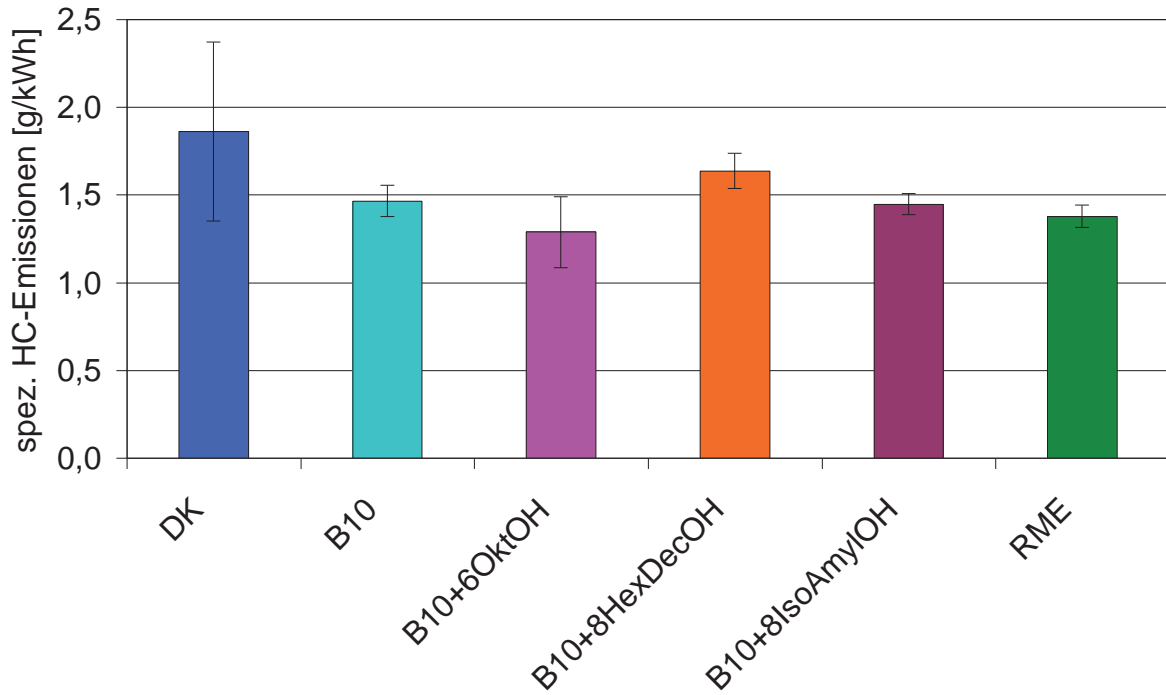


Abbildung 99: Spezifische HC-Emissionen von DK, B10, B10+6OktOH (B10 + 6 % (V/V_A) 1-Oktanol), B10+8HexDecOH (B10 + 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol), B10+8IsoAmylOH (B10 + 8 % (V/V_A) 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

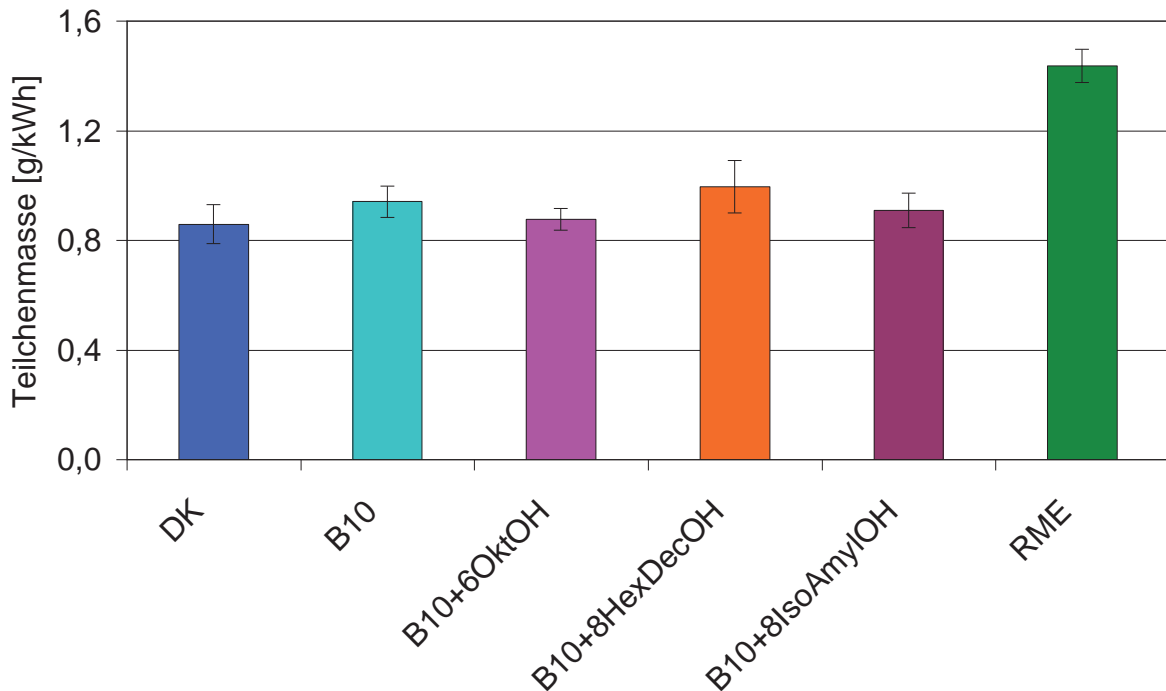


Abbildung 100: Teilchenmasse von DK, B10, B10+6OktOH (B10 + 6 % (V/V_A) 1-Oktanol), B10+8HexDecOH (B10 + 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol), B10+8IsoAmylOH (B10 + 8 % (V/V_A) 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

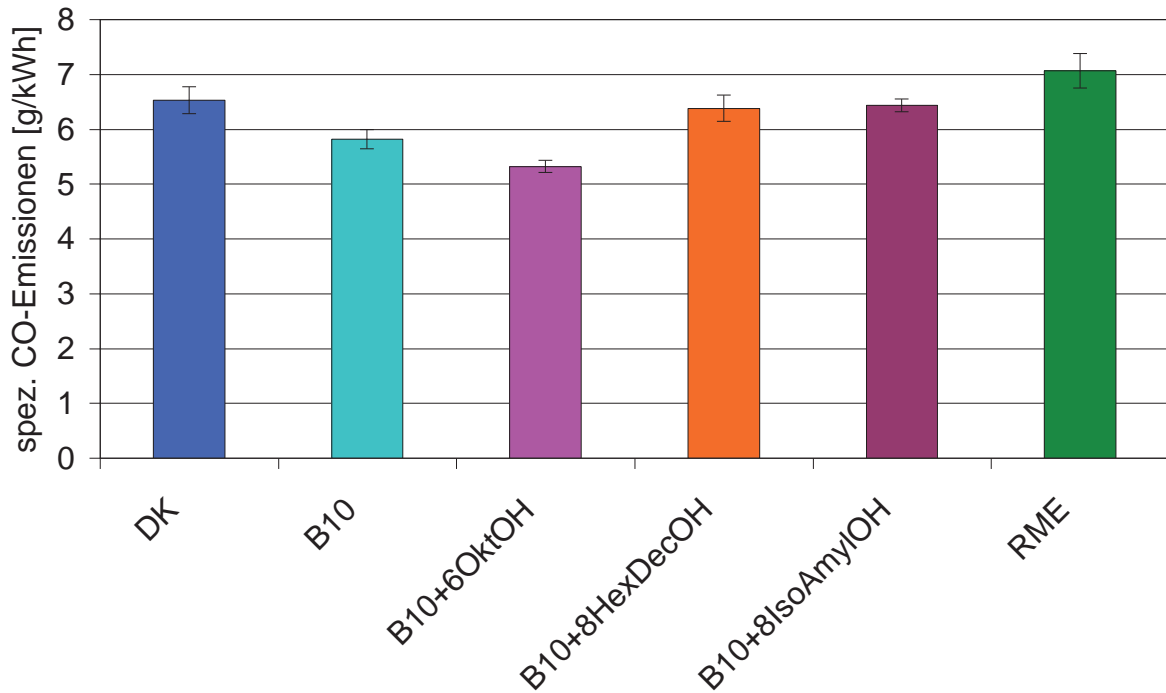


Abbildung 101: Spezifische CO-Emissionen von DK, B10, B10+6OktOH (B10 + 6 % (V/V_A) 1-Oktanol), B10+8HexDecOH (B10 + 8 % (V/V_A) 2-Hexyl-1-decanol), B10+8IsoAmylOH (B10 + 8 % (V/V_A) 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol)) und RME am Farymann Einzylinder-Dieselmotor im 5-Punkte-Test

Es fällt auf, dass B10+6OktOH tendenziell geringere spezifischen CO- und HC-Emissionen sowie Teilchenmassen (CO: 5,32 g/kWh; HC: 1,28 g/kWh; Teilchenmasse: 0,877 g/kWh) gegenüber B10 (CO: 5,82 g/kWh; HC: 1,46 g/kWh; Teilchenmasse: 0,942 g/kWh) und den anderen Mischkraftstoffen B10+8HexDecOH (CO: 6,38 g/kWh; HC: 1,63 g/kWh; Teilchenmasse: 0,995 g/kWh) und B10+8IsoAmylOH (CO: 6,43 g/kWh; HC: 1,45 g/kWh; Teilchenmasse: 0,908 g/kWh) zeigt.

Es zeigt sich, dass 1-Oktanol als Beimischkomponente offensichtlich allgemein für eine bessere Verbrennung sorgt. Eine Erklärung hierfür könnte in dem im Vergleich zu DK niedrig liegenden Siedebeginn der Mischung mit 1-Oktanol liegen (Analyse im Anhang Tabelle 38). Nach Garbe (2001) sorgt ein niedrigerer Siedebeginn im Brennraum für eine homogenere Vermischung von Luft und Kraftstoff und somit für eine bessere Verbrennung. Isoamylalkohol mit seinem niedrigen Siedepunkt hat demnach ebenfalls einen tendenziell positiven Einfluss auf die Verbrennung, was allerdings nicht so ausgeprägt wie bei 1-Oktanol zu erkennen ist und bei den spezifischen CO-Emissionen sogar für deutlich höhere Werte sorgt. 2-Hexyl-1-decanol zeigt tendenziell schlechtere Emissionen, was bei den spezifischen CO-Emissionen sogar deutlich auffällt. Dieses Ergebnis passt tendenziell in das Gesamtbild der Emissionen von B10+8HexDecOH. Der höhere Siedepunkt und die damit schlechtere Verdampfung von 2-Hexyl-1-decanol sorgt während der Verbrennung für mehr Bereiche mit Kraftstoffüberschuss (Luftmangel, fettes Gemisch) (Garbe, 2001) und damit eine unsaubere und unvollständige

Verbrennung. Ein weiterer Einflussfaktor könnte die erhöhte Viskosität des Mischkraftstoffs sein (vgl. Anhang Tabelle 38). Steigende Viskosität sorgt für tendenziell mehr fette Gemische mit unvollständiger Verbrennung aufgrund von Luftmangel.

Es fällt auf, dass B10 bei den spezifischen CO-Emissionen, obwohl es sich um einen Mischkraftstoff aus DK und RME handelt, niedrigere Werte zeigt als die Reinkraftstoffe. Zu erwarten wären Werte zwischen DK (CO: 6,52 g/kWh) und RME (CO: 7,07 g/kWh). Dieses Phänomen tritt nur bei den CO-Emissionen auf und zwei verschiedene Messgeräte zur CO-Emissionsmessung lieferten gleiche Ergebnisse. Die Ursache ist damit nicht eindeutig zu klären. Weiter fällt auf, dass die Teilchenmassen für RME (1,437 g/kWh) deutlich über denen der anderen getesteten Kraftstoffe liegen. Möglicherweise liegt der Grund dafür, wie auch nachfolgend bei den NO_x-Emissionen erläutert, in der kälteren Verbrennung durch die spezifischen Kraftstoffeigenschaften wie Viskosität und hoher Siedeverlauf des RME. Dadurch entstehen relativ fette Gemische im Brennraum, die für eine unvollständige Verbrennung und erhöhte Partikelbildung sorgen. Die Teilchenmasse des B10+8HexDecOH geht mit dieser Erklärung konform und weist tendenziell ebenfalls höhere Teilchenmassen auf als die Kraftstoffe mit niedrigeren Viskositäten und Siedepunkten.

Es fällt auf, dass sämtliche Mischkraftstoffe deutlich geringere NO_x-Emissionen zeigen als B10. B10+8HexDecOH liegt dabei sogar noch unter den anderen Mischkraftstoffen B10+6OktOH und B10+8IsoAmylOH. Offensichtlich hat die Beimischung von Alkoholen einen positiven Effekt auf die spezifischen NO_x-Emissionen, wobei 2-Hexyl-1-decanol in dieser Motorversuchsreihe besonders positiv auffällt. Zu erklären sind diese Werte möglicherweise mit einer verringerten Flammentemperatur der alkoholischen Mischkraftstoffe. Ajav et al. (1999), Rakopoulos et al. (2010a und 2010b) und Randazzo et al. (2011) haben ebenfalls positive Effekte durch Alkoholbeimischung (Ethanol und 1-Butanol) auf die NO_x-Emissionen beobachtet. Sie begründen dies mit der Verdampfungsenergie des Alkohols, die der Flamme Temperatur entzieht und damit die zur NO_x-Bildung führenden Temperaturspitzen verringert. Diese Begründung kann jedoch nicht für alle hier eingesetzten Alkohole übernommen werden, da 2-Hexyl-1-decanol trotz seines hohen Siedepunkts die geringsten Werte zeigt. Möglicherweise sind die geringen NO_x-Emissionen auch auf Kosten der erhöhten Teilchenmasse entstanden (vgl. Abbildung 100). Die gegebenen Kraftstoffeigenschaften des B10+8HexDecOH (beispielsweise die kinematische Viskosität von 3,48 mm²/s) sorgen bei den im Motor herrschenden Bedingungen für eine kältere Verbrennung und einer damit zusammenhängenden geringeren NO_x-Bildung. Allerdings geschieht dies aufgrund des NO_x-Partikel-Trade offs zu Lasten der Partikelbildung.

Von einigen Arbeitsgruppen wurde eine erhöhte Carbonylmission von ethanolhaltigen Kraftstoffen beobachtet (Cheung et al, 2008; Di et al., 2009; Guarieiro et al., 2009). Möglicherweise besteht auch beim Einsatz höherer Alkohole die Gefahr einer verstärkten Carbonylmission, die im Folgenden untersucht werden soll.

Die Emissionen der Carbonyle Formaldehyd (Form), Acetaldehyd (Acet), Acrolein (Acro), Propionaldehyd (Prop), Crotonaldehyd (Crot), Methacrolein (Meth), 2-Butanon und Butyraldehyd (Buton/Buty), Benzaldehyd (Benz), Valeraldehyd (Valer), p-Tolualdehyd (Tolu) und Hexanal (Hexa) sind in Abbildung 102 zu sehen.

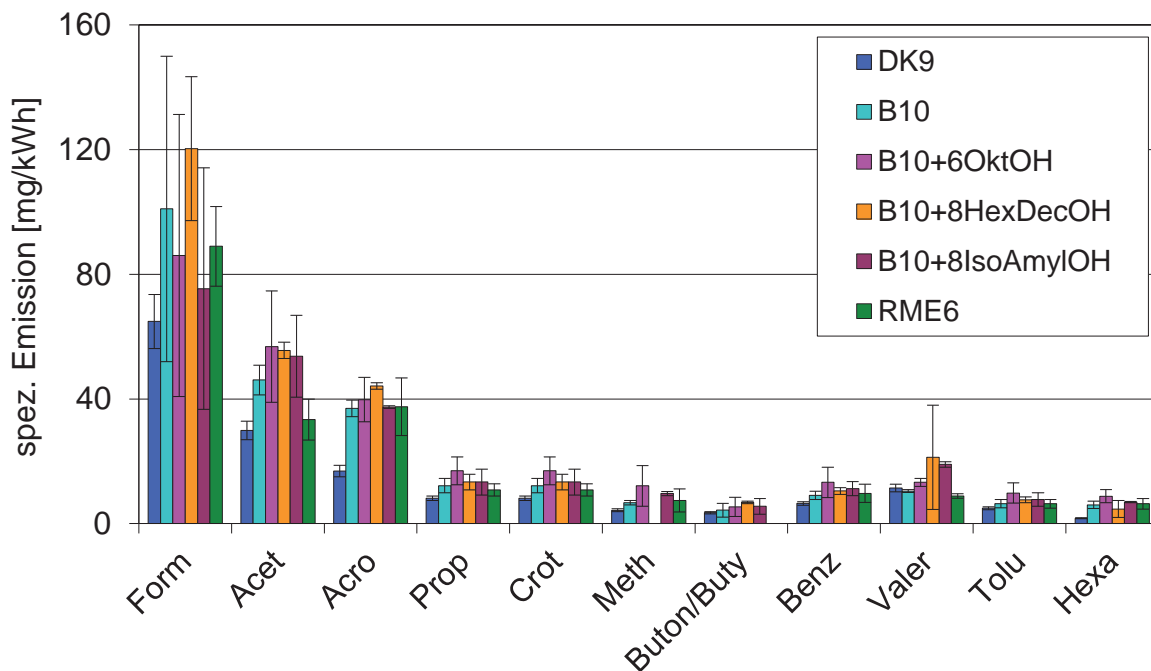


Abbildung 102: Spezifische Emission der Carbonyle Formaldehyd (Form), Acetaldehyd (Acet), Acrolein (Acro), Propionaldehyd (Prop), Crotonaldehyd (Crot), Methacrolein (Meth), 2-Butanon und Butyraldehyd (Buton/Buty), Benzaldehyd (Benz), Valeraldehyd (Valer), p-Tolualdehyd (Tolu) und Hexanal (Hexa)

Es ist zu erkennen, dass die alkoholischen Mischkraftstoffe tendenziell höhere spezifische Carbonylmissionen erzeugen als der unalkoholische B10-Blend sowie DK und RME. Die Werte liegen im Vergleich zu B10 jedoch größtenteils im Rahmen der Standardabweichung und sind damit bei den meisten Carbonylen nicht wesentlich. Die schon von Cheung et al. (2008) sowie Di et al. (2009) und Guarieiro et al. (2009) beobachtete erhöhte Carbonylmission von ethanolhaltigen Kraftstoffen konnte auch bei höheren Alkoholen tendenziell gefunden werden. Ein eindeutiger Zusammenhang oder ein Hinweis auf einen generellen Reaktionsmechanismus von Alkoholen bei der Verbrennung im Motor kann anhand der vorliegenden Ergebnisse jedoch nicht getroffen werden. Ebenso wenig kann die Beurteilung einer verstärkten Gesundheitsgefahr durch Emissionen von alkoholischen Kraftstoffen getroffen werden.



Im Vergleich mit den Emissionen von DK und RME aus Kapitel 4.6.7 liegen die Werte für die NO_x- und die HC-Emissionen im Bereich der Standardabweichungen. Die TM-Werte für DK und RME weichen jedoch um bis zu 50 % voneinander ab. Die CO-Emissionen zeigen für DK vergleichbare Werte, für RME jedoch Abweichungen von ca. 20 %.



5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Weg des Kraftstoffs von der Herstellung bis zur Verbrennung ist vielfältig und teilweise extremen sowie schwankenden Bedingungen ausgesetzt. Nicht immer sind die damit zusammenhängenden Vorgänge und chemischen Reaktionen vollständig bekannt oder gar untersucht. Durch das Mischen verschiedener Kraftstoffe wird das ganze System noch komplexer, da unter anderem noch unerwünschte Wechselwirkungen der Komponenten auftreten können. Im Falle von Dieselkraftstoff/Biodiesel-Mischkraftstoffen (Blends) führen solche Wechselwirkungen tatsächlich zu Problemen, wenn ein gealterter Biodiesel eingesetzt wird. In dieser Arbeit wurde diesen Wechselwirkungen mit gealtertem Rapsölmethylester (RME) als Biodiesel nachgegangen und sie wurden umfangreich untersucht.

Es zeigte sich, dass bei der natürlichen und künstlichen Alterung von RME-Blends eine gelartige Masse sedimentierte. Es handelt sich dabei um Oligomere, die während der Autoxidation des Rapsölmethylesters entstehen. Diese hochmolekularen Moleküle fallen aufgrund ihrer Polarität in Blends mit unpolaren Stoffen als hochviskose Sedimente aus. Abhängig von der Polarität der resultierenden Mischung in Blends sind Maxima in der Sedimentbildung zwischen 5 und 20 % (V/V) RME-Beimischung zu beobachten. Die in Blends zu Sedimenten führenden Oligomere konnten als eine polare Komponente aus thermisch künstlich gealtertem Rapsölmethylester isoliert werden. Deren Polarität entsteht durch die vielfältige Einbindung von durchschnittlich bis zu drei Sauerstoffatomen bei der Alterung (40 Stunden bei 110 °C unter Lufteinleitung). Dabei führen molekulare Verknüpfungen durch Ether- und Peroxibrücken zu verschiedenen vernetzten Oligomeren. In diese Reaktionen sind auch weitere Produkte involviert, die während der Autoxidation entstehen. Die Oligomere weisen daher keinen einheitlichen, strukturierten oder wiederkehrenden molekularen Aufbau auf, sondern eine komplexe und vernetzte Struktur von verschiedensten unterschiedlich verknüpften Monomeren. In dieser Arbeit wurden Molmassen in der Größenordnung von 350 bis 1750 g/mol gefunden, die bei längerer Alterung von 410 Stunden sogar bis auf 9120 g/mol stiegen. Die physikalischen Eigenschaften zeigten eine hohe kinematische Viskosität von 245,36 mm²/s und einen Siedeendpunkt von ca. 672 °C.

Bei thermischen Bedingungen von 250 °C bildet sich unter Einfluss von Dieselkraftstoff oder Alkanen sogar ein Feststoff aus den ausfallenden Oligomeren. Dieser Feststoff weist eine breite Molmassenverteilung auf und ist in gängigen Lösungsmitteln schwer löslich. Hier sind

deutliche Ähnlichkeiten zur Bildung von Motorölschlamm bei dauerhafter Verwendung von Biodiesel in Motoren mit Dieselpartikelfiltern beobachtet worden.

In Motorversuchen mit einem Einzylinder- und einem Nutzfahrzeugmotor konnte insgesamt ein Einfluss von thermisch künstlich gealtertem RME sowohl in Blends als auch in Reinform bei den Emissionsuntersuchungen festgestellt werden. Die Emissionsergebnisse in dieser Arbeit sind nicht durchgängig konsistent. In der Gesamtheit der Messreihen zeichnete sich jedoch eine allgemeine Tendenz ab. Allgemein konnte die Tendenz zu geringeren NO_x -Emissionen bei Einsatz von gealtertem RME beobachtet werden, während die Emissionen von Partikel- oder Teilchenmasse, HC und CO eine Tendenz zur Erhöhung zeigten. Die meisten Emissionsänderungen sind auf die im gealterten RME enthaltenen Oligomere zurückzuführen. Die relativ großen Moleküle mit ihrem hohen Siedeverlauf und ihrer hohen Viskosität erzeugen während der Verbrennung vermehrt Bereiche mit Kraftstoffüberschuss (Luftmangel, fettes Gemisch) und sorgen so für erhöhte HC- und CO-Emissionen sowie erhöhte Emissionen der Partikel- und Teilchenmassen. Die relativ niedrige Temperatur der Verbrennung in fetten Gemischen führt jedoch zu geringeren NO_x -Emissionen. Ein Einfluss von ausfallenden Oligomeren in Blends auf die Mutagenität oder die Nitro-PAK der Emissionen konnte nicht festgestellt werden. Ebenso wenig konnte den Oligomeren eine direkte Mutagenität im Ames-Test nachgewiesen werden.

Im Laufe der Emissionsuntersuchungen mit gealtertem RME sind durch Biodieseloligomere im Kraftstoff Probleme an einer Kraftstoffpumpe aufgetreten. Zudem konnte ein deutlicher Anteil dieser Oligomere in einem Kraftstofffilter gefunden werden. Es galt daher Abhilfemaßnahmen gegen den Einfluss von Oligomeren auf den motorischen Betrieb und die Emissionen zu finden. Aufgrund der Polarität der Oligomere lassen diese sich gut durch Alkohole lösen. Als Abhilfemaßnahme gegen das Sedimentieren dieser hochviskosen Masse können Alkohole als Beimischkomponente in Kraftstoffen eingesetzt werden. Ethanol konnte in Mischuntersuchungen als bester Oligomerlöser identifiziert werden. Zunächst wurden daher zwei alkoholische Mischkraftstoffe mit einem Ethanolanteil von 2 % (V/V) untersucht. Die Alkohole 1-Hexanol sowie 1-Butanol und 1-Oktanol wurden jeweils zu 2 % (V/V) zusammen mit Ethanol (2 % (V/V)), Dieselkraftstoff (86 % (V/V) mit 1-Hexanol, 84 % (V/V) mit 1-Butanol und 1-Oktanol) und gealtertem RME (10 % (V/V)) in insgesamt zwei Mischkraftstoffen angesetzt. Die Alkohole neben Ethanol dienen der Verbesserung der Siedelinie und sollten die Siedelücke zwischen dem niedrig siedenden Ethanol und dem höher siedenden Dieselkraftstoff verringern. Damit konnte eine homogenere Verbrennung mit geringeren Emissionen erwartet werden. Die bei Blends mit ausfallenden Oligomeren

teilweise deutlichen Emissionsverschlechterungen konnten allerdings nicht durch diese Alkoholbeimischungen zum Kraftstoff beseitigt werden. Dennoch ist es sinnvoll, ausfallende Oligomere im Kraftstoff zu lösen, um deren schädliche Wirkung auf kraftstoffführende Teile zu verhindern. Da Ethanol unter anderem aufgrund seines niedrigen Flammpunkts nicht als Beimischkomponente für Dieseldieselkraftstoff in Frage kommt, wurden geeignete Alkohole gesucht. Die Eignung alkoholischer Mischkraftstoffe wurde anhand der Dieseldieselkraftstoffnorm EN 590 geprüft. Zusätzlich sollten ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften keine negativen Auswirkungen für die motorische Verbrennung aufweisen. In dieser Arbeit wurden die drei Alkohole 3-Methyl-1-butanol (Isoamylalkohol), 1-Oktanol und 2-Hexyl-1-decanol als Beimischkomponente untersucht. Das Potenzial einer wirtschaftlichen Herstellung wurde dabei nicht berücksichtigt. Vielmehr war das Oligomerlösungspotenzial und eine generelle Zugänglichkeit auf dem aktuellen Markt ausschlaggebend. Es wurden jeweils Anteile von 6 % (V/V_A) (1-Oktanol) bzw. 8 % (V/V_A) (3-Methyl-1-butanol, 2-Hexyl-1-decanol) zu einem B10-Blend gegeben. Es zeigte sich, dass die alkoholischen Mischkraftstoffe geringere NO_x-Emissionen aufweisen als ein B10-Blend ohne Alkohol. Der Mischkraftstoff mit 1-Oktanol zeigte tendenziell geringere HC- und CO-Emissionen sowie keine signifikante Auswirkung auf die Teilchenmasse-Emissionen. Die Mischkraftstoffe mit 3-Methyl-1-butanol und mit 2-Hexyl-1-decanol zeigten deutlich höhere CO-Emissionen. Der 2-Hexyl-1-decanol-Mischkraftstoff wies erhöhte Teilchenmassen- und HC-Emissionen auf, während der 3-Methyl-1-butanol-Mischkraftstoff keine signifikante Auswirkung auf diese Abgaskomponenten zeigte. Die Emissionen der alkoholischen Mischkraftstoffe zeigten ein differenziertes Verhalten und können größtenteils mit deren Siedeeigenschaften erklärt werden. Aufgrund des relativ hohen Siedepunkts von 2-Hexyl-1-decanol und der damit verbundenen schlechteren Homogenisierung des Kraftstoff-Luft-Gemisches ist das Emissionsverhalten des entsprechenden Mischkraftstoffs zu erklären. 1-Oktanol hat einen vergleichsweise niedrigen Siedepunkt und sorgt für eine bessere Gemischbildung mit entsprechendem Emissionsverhalten. Der Siedepunkt für 3-Methyl-1-butanol ist zwar geringer als der von 1-Oktanol, die Siedelücke bis zum Dieseldieselkraftstoff ist jedoch entsprechend größer. Dadurch kommt es zu einem veränderten Brennverhalten und den beobachteten Emissionen.

2-Hexyl-1-decanol konnte in Mischkraftstoffen auch bei thermischen Bedingungen von 250 °C ein Ausfallen von Oligomeren verhindern. Auf diese Weise konnte auch die Entstehung des unter Einfluss von Dieseldieselkraftstoff und Alkanen entstehenden Feststoffs aus ausfallenden Oligomeren bei 250 °C verhindert werden. Sollte ein Zusammenhang zur



Motorölschlamm bildung bestehen, könnte mit dem Einsatz von einem Alkohol mit hohem Siedepunkt, wie beispielsweise 2-Hexyl-1-decanol, ein Mittel zur Verhinderung von Ölschlamm gefunden werden. Zur Gewinnung genauere Erkenntnisse in diesem Bereich sind weiterführende Untersuchungen nötig.

Die Untersuchungen zu den Alterungsprodukten des Biodiesels zeigen, wie wichtig eine umfassende Betrachtung möglicher Probleme beim Einsatz von Mischkraftstoffen ist. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse tragen dazu bei, die Vorgänge und Mechanismen der Biodieselalterung zu verstehen. Demnach lassen sich drei Ansatzpunkte zur Verhinderung oder Beseitigung von während der Alterung entstandenen Biodieseloligomeren identifizieren.

1. Initiatoren für die Radikalreaktionen einer Autoxidation wie Licht, Temperatur und Metall von dem Kraftstoff fern halten.
2. Einsatz von Antioxidantien, die als sogenannte „Radikalfänger“ die bereits initiierten Radikalreaktionen stoppen.
3. Beseitigung der bereits entstandenen Biodieseloligomere durch geeignete Methoden.

In dieser Arbeit wurde an Punkt 3 angesetzt und mit dem Einsatz von Alkoholen eine geeignete Methode zur Beseitigung der Biodieseloligomere gefunden.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass die Wechselwirkung mit der Dieselmotorkraftstoffkomponente in Blends mit gealtertem Biodiesel eine entscheidende Rolle spielt. In Blends mit geringem Biodieselanteil sind dabei ausfallende Biodieseloligomere zu erwarten, die mit erhöhtem Biodieselanteil gelöst werden. In dieser Arbeit konnten diese Oligomere ebenfalls durch alkoholische Lösungsmittel gelöst und die Bildung von potenziellen Ölschlammvorläufern bei hohen Temperaturen konnte so vermieden werden. Für ein zukünftiges Kraftstoffdesign biodieselbasierender Kraftstoffe können die Erkenntnisse dieser Arbeit genutzt werden, um Ausfallerscheinungen zu vermeiden.



6 Glossar

6.1 Abkürzungen

amu	Atomic Mass Unit - atomare Masseneinheit
AFIDA	Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer - Brennkammer zur Zündverzugsmessung von Kraftstoffen
BHT	Butylhydroxytoluol
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CLD	Chemilumineszenzdetektor
¹³ C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance - Kohlenstoff Kernspinresonanzspektroskopie
cps	Counts per Second - Zählimpulse pro Sekunde
DAD	Diode Array Detector
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer - Messmethode der ¹³ C-NMR-Spektroskopie
DK	Dieselmotorkraftstoff
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DPNR	Diesel Particulate-NO _x Reduction System - Abgasnachbehandlungssystem aus kombiniertem Dieselpartikelfilter und NO _x -Speicherkatalysator
EPA	Environmental Protection Agency - US Amerikanische Umweltbehörde
ESC	European Stationary Cycle - Stationärer Motortestzyklus
ETC	European Transient Cycle - Transienter Motortestzyklus
EU	Europäische Union
FAME	Fettsäuremethylester
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FWHM	Full Width Half Maximum
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopiekopplung
GPC	Gelpermeationschromatographie
GtL	Gas-to-Liquid - Kraftstoff gewonnen aus Erdgas
HC	Kohlenwasserstoffe



HFRR	High frequency reciprocating rig - Messwert für die Schmierfähigkeit von Dieselkraftstoffen
¹ H-NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance - Wasserstoff Kernspinresonanzspektroskopie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBC	Intermediate Bulk Container - Transport- und Lagerungsbehälter
IFN	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, F = Blockierte Leistung, N = Leistung verfügbar als Nutzleistung unter Verwendung des betriebsnotwendigen Zubehörs
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
M	Stoffmengenkonzentration - Mol pro Liter
MW	Molecular Weight - molare Masse
NDIR	Nichtdispersiver Infrarot-Absorptionsanalysator
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
N-PAK	Nitrierte Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
pFRMEalt	Polare Fraktion der chromatographischen Trennung von gealtertem RME
PM	Partikelmasse; Bezeichnung für die Masse der Partikel einer Partikelemissionsmessung, die nach dafür vorgesehenen Standards ermittelt wurden
PME	Palmölmethylester
ppm	Parts per million - Teile pro Millionen
PTFE	Polytetrafluorethylen



RME	Rapsölmethylester
SME	Sojaölmethylester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer - Messgerät zur Messung der Partikelgrößenverteilung
SOF	Soluble organic fraction - Organisch lösliche Fraktion
TBHQ	tertiär-Butylhydrochinon
TM	Teilchenmasse; Bezeichnung für die Masse der Partikel einer Partikelemissionsmessung, die nicht nach dem für die Partikelmassen (PM) vorgesehenen Standards ermittelt wurden
ULSD	Ultra Low Sulfur Diesel - Schwefelarmer Dieselkraftstoff
UV-Vis	Ultraviolett-Visible Strahlung im Wellenlängenbereich von 200-900 nm

6.2 Formelzeichen und Einheiten

c	Stoffmengenkonzentration	$\left[\frac{mol}{l} \right]$
\vec{D}	Elektrische Flussdichte	$\left[\frac{As}{m^2} \right]$
ϵ_0	Permittivität des Vakuums	[-]
ϵ_r	Relative Permittivität	[-]
ϵ_r'	Realteil der relativen Permittivität	[-]
ϵ_r''	Imaginärteil der relativen Permittivität	[-]
E_λ	Extinktion bei der Wellenlänge λ	[-]
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ	$\left[\frac{m^2}{mol} \right]$
\vec{E}	Elektrische Feldstärke	$\left[\frac{V}{m} \right]$
I	Intensität	$\left[\frac{W}{m^2} \right]$
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	[amu]
mAU	Milli Absorbance Unit - Dekadisches Absorptionsmaß	[-]
M_n	Zahlenmittel	
M_p	Masse am Peakmaximum	



M_w	Gewichtsmittel	
η	Dynamische Viskosität	$[\frac{Ns}{m^2}]$
P_n	Polydispersität, Polymerisationsgrad	
% (m/m)	Massenanteil in Prozent	
% (V/V)	Volumenanteil in Prozent	
% (V/V _A)	Volumenanteil in Prozent bezogen auf ein Anfangsvolumen	
ρ	Dichte	$[\frac{kg}{m^3}]$
ν	Kinematische Viskosität	$[\frac{m^2}{s}]$



7 Literatur

- AGQM (2011) Empfehlung für Zusatzanforderungen an FAME als Blendkomponente für Dieselkraftstoffe über die DIN EN 14214 hinaus. www.agqm-biodiesel.de [zitiert am 08.11.2011]
- Ajav, E.A., Singh, B., und Bhattacharya, T.K. (1999) Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel. *Biomass and Bioenergy* 17 (4) S.357-365
- Altun, S., Öner, C., Yasar, F., und Adin, H. (2011) Effect of n-Butanol Blending with a Blend of Diesel and Biodiesel on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (15) S.9425-9430
- Andrae, M., Fang, H.L., und Bhandary, K. (2007) Biodiesel and Fuel Dilution of Engine Oil. SAE Technical Paper 2007-01-4036
- ASG Analytik-Service Gesellschaft (2006) Einsatz von Sojaöl als Kraftstoff. Infobrief 06/09
- ASG Analytik-Service Gesellschaft (2011) Persönliche Kommunikation mit Dr. Hendrik Stein über das Messverfahren zur atmosphärischen Destillation.
- Atkinson, R., Arey, J. (1994). Atmospheric chemistry of gasphase PAH: Formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspective* 102 (4) S.117-126
- Baltes, W. (2007) Lebensmittelchemie. Berlin : Springer-Verlag
- Bannikov, M.G., Draper, P.H., Chattha, J.A., Vasilev, I.P., Gawrilenko, P.N. (2003) Reduction in NOx emission of diesel engines by in-cylinder catalysis. *Proceedings of the IMECH E Part A Journal of Power and Energy* 217 (1) S.101-106
- Bär, F. (2013) Bisher unveröffentlichte Dissertation. Hochschule Coburg und Technische Universität Braunschweig
- Batel, W. und Vellguth, G. (1985) Pflanzenöle als flüssige Kraftstoffe. *Landbauforschung Völkenrode* 35 (2) S.82-84
- Bauer, H., Dietsche, K.-H., Crepin, J., und Dinkler, F. (2002) Bosch Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. Braunschweig/Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH
- Becker, H.G.O., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewalt, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E., und Zeppenfeld, G. (2001) *Organikum*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH



- Belitz, H.-D., Grosch, W., und Schieberle, P. (2004) Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin : Springer-Verlag
- Bencze, K. (1975) Über die Carbonylbande der Lipide im IR-Bereich während der Autoxidation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 274 (1) S.19-22
- Bhan, O.K., Brinkman, D.W., Green, J.B., und Carley, B. (1987) Storage stability of marine diesel fuels. *Fuel* 66 (9) S.1200-1214
- Boffa, A.B. (2009) Lubricating oil compositions comprising a biodiesel fuel and a detergent. Patent (EP 2 055 761 A2)
- Brennen, C.E. (2005) *Fundamentals of Multiphase*. Cambridge University Press
- Brückner, R. (2004) *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. München : Spektrum Akademischer Verlag
- Byrdwell, W.C. und Neff, W.E. (1999) Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 852 (2) S.417-432
- Cammann, K. (2001) *Instrumentelle Analytische Chemie*. Heidelberg; Berlin: Spektrum Akademischer Verlag GmbH
- Cardone, M., Prati, M.V., Rocco, V., Seggiani, M., Senatore, A., Vitolo, S. (2002) Brassica Carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: engine performance and regulated and unregulated exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 36 (21) S.4656-62
- Carl Roth GmbH + Co KG (2011) Sicherheitsdatenblatt Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol).
- Carey, F.A., Sundberg, R.J. (2004) *Organische Chemie*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag
- Chan, H.W.S., Coxon, D.T., Peers, K.E., und Price, K.R. (1982) Oxidative reactions of unsaturated lipids. *Food Chemistry* 9 (1-2) S.21-34
- Chan, H.W.S., Levett, G., und Matthew, J.A. (2006) The mechanism of the rearrangement of linoleate hydroperoxides. *Chemistry and Physics of Lipids* 24 (3) S.245-256
- Chandra, R. und Kumar, R. (2007) Fuel Properties of Some Stable Alcohol-Diesel Microemulsions for Their Use in Compression Ignition Engines. *Energy & Fuels* 21 (6) S.3410-3414
- Chang, S. und Kummerow, F. (1953) The volatile decomposition products and the organoleptic characteristics of the oxidative polymers of ethyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 30 (6) S.251-254



- Chang, S., Peterson, R., und Ho, C.T. (1978) Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods¹. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55 (10) S.718-727
- Cheung, C.S., Di, Y., und Huang, Z. (2008) Experimental investigation of regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with ethanol and dodecanol. *Atmospheric Environment* 42 (39) S.8843-8851
- Choe, E. (2008) Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Lipid Oxidation. Kapitel 2 in *Lipid Oxidation Pathways Volume 2* S.31-50
- Chotwichien, A., Luengnaruemitchai, A., und Jai-In, S. (2009) Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol-diesel and butanol-diesel blends. *Fuel* 88 (9) S.1618-1624
- Christie, W.W. (2011) *The AOCS lipid library*.
- Christopoulou, C. und Perkins, E. (1989) Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 66 (9) S.1360-1370
- Cosgrove, J., Church, D., und Pryor, W. (1987) The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids* 22 (5) S.299-304
- Cowan, J. (1954) Polymerization, copolymerization, and isomerization. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 31 (11) S.529-535
- Darnoko, D. und Cheryan, M. (2000) Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (12) S.1263-1267
- Del Rio, J.C. und Philp, R.P. (1992) Oligomerization of fatty acids as a possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulphur-containing compounds in sediments. *Organic Geochemistry* 18 (6) S.869-880
- DeMan, J.M., Tie, F., DeMan, L. (1987) Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 64 (7) S.993-996.
- Denisov, E.T. und Khudyakov, I.V. (1987) Mechanisms of action and reactivities of the free radicals of inhibitors. *Chemical Reviews* 87 (6) S.1313-1357
- Deutscher Bundestag (2006) Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Drucksache 16/2709
- Deutscher Bundestag (2009) Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen vom 15.Juli 2009.



Di, Y., Cheung, C.S., und Huang, Z. (2009) Comparison of the effect of biodiesel-diesel and ethanol-diesel on the gaseous emission of a direct-injection diesel engine. *Atmospheric Environment* 43 (17) S.2721-2730

Dieselnet (2013) Emission Standards. www.dieselnet.com/standards [zitiert am 28.02.2013]

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2001) DIN EN ISO 3405: Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck.

Dittmann, V.W. (1968) Oxydation mehrfach ungesättigter polymerer mit organischen hydroperoxiden. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 4 (1) S.255-267

dos Santos, V.M.L., da Silva, J.A., Stragevitch, L., und Longo, R.L. (2011) Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study. *Fuel* 90 (2) S.811-817

Dunn, R.O., Bagby, M.O. (2000) Low-Temperature Phase Behavior of Vegetable Oil/Co-solvent Blends as Alternative Diesel Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 S.1315-1323

Dunn, R. (2002) Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (9) S.915-920

Eilts, P. (2009) Verfahrenstheorie, SS 2009. Vorlesungsskript zur Vorlesung Verbrennungskraftmaschinen 2. Technische Universität Braunschweig: Institut für Verbrennungskraftmaschinen

Emissionsdatenbank (2011):

Arapaki, N., Bakeas, E., Karavalakis, G., Tzirakis, E., Stournas, S., und Zannikos, F. (2007) Regulated and Unregulated Emissions Characteristics of a Diesel Vehicle Operation with Diesel/Biodiesel Blends. SAE Technical Paper 2007-01-0071 ** *Testzyklus: NEDC, Biodieselart: Used Frying Oil Methyl Ester, Blend: B2/B5/B10/B20, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: n.a.* **

Bermúdez, V., Lujan, J.M., Pla, B., und Linares, W.G. (2011) Comparative Study of Regulated and Unregulated Gaseous Emissions during NEDC in a Light-Duty Diesel Engine fuelled with Fischer Tropsch and Biodiesel Fuels. *Biomass and Bioenergy* 35 (2) S.789-798 ** *Testzyklus: NEDC, Biodieselart: PME/RME/SME, Nachbehandlungssystem: EGR, Motor: EURO 4* **

Bielaczyc, P., Szczotka, A., Gizynski, P., und Bedyk, I. (2009) The Effect of Pure RME and Biodiesel Blends with High RME Content on Exhaust Emissions from a Light Duty Diesel Engine. Statute SAE Technical Paper 2009-01-2653 ** *Testzyklus: EUDC/NEDC/UDC, Biodieselart: RME, Blend: B30/B50, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: EURO 4* **

- Fontaras, G., Karavalakis, G., Kousoulidou, M., Tzamkiozis, T., Ntziachristos, L., Bakeas, E., Stournas, S., und Samaras, Z. (2009) Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles. *Fuel* 88 (9) S.1608-1617 ** *Testzyklus: NEDC, Biodieselart: SME, Blend: B50, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: VW Golf 1,9 TDI EURO 2* **
- Hasegawa, M., Sakurai, Y., Kobayashi, Y., Oyama, N., Sekimoto, M., und Watanabe, H. (2007) Effects of Fuel Properties (Content of FAME or GtL) on Diesel Emissions under Various Driving Modes. SAE Technical Paper 2007-01-4041 ** *Testzyklus: HWY/JC08/JE05/JMEC/TMG2/TMG5, Biodieselart: RME/SME/PME, Blend: B5/B20/B50, Nachbehandlungssystem: EGR/DOC/DPF, Motor: Isuzu Elf 2-ton 4H-L1* **
- Karavalakis, G., Tzirakis, E., Zannikos, F., Stournas, S., Bakeas, E., Arapaki, N., und Spanos, A. (2007) Diesel/Soy Methyl Ester Blends Emissions Profile from a Passenger Vehicle Operated on the European and the Athens Driving Cycles. SAE Technical Paper 2007-01-4043 ** *Testzyklus: ADC/NEDC, Biodieselart: SME, Blend: B5/B10/B20 Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: Toyota Corolla 2,0 TD Euro 2* **
- Karavalakis, G., Stournas, S., und Bakeas, E. (2009) Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels. *Science of The Total Environment* 407 (10) S.3338-3346 ** *Testzyklus: ADC/NEDC/UDC, Biodieselart: RME/PME, Blend: B5/B10/B20, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: Toyota Corolla 2,0 TD Euro 2* **
- Karavalakis, G., Bakeas, E., Fontaras, G., und Stournas, S. (2011) Effect of biodiesel origin on regulated and particle-bound PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) emissions from a Euro 4 passenger car. *Energy* 36 (8) S.5328-5337 ** *Testzyklus: NEDC/Artemis, Biodieselart: RME/SME/PME, Blend: B10/B20/B30, Nachbehandlungssystem: DOC, Motor: Hyundai i-10 EURO 4* **
- Kawano, D., Ishii, H., und Goto, Y. (2008) Effect of Biodiesel Blending on Emission Characteristics of Modern Diesel Engine. SAE Technical Paper 2008-01-2384 ** *Testzyklus: JE05, Biodieselart: RME, Blend: B5/B20/B80, Nachbehandlungssystem: EGR/DPNR, Motor: Hino Motors N04C-TA* **
- Kegl, B. (2008) Effects of Biodiesel on Emissions of a Bus Diesel Engine. *Bioresource Technology* 99 (4) S.863-873 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: MAN D 2566 MUM* **
- Kim, H. und Choi, B. (2010) The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine. *Renewable Energy* 35 (1) S.157-163 ** *Testzyklus: ECE R49, Biodieselart: SME, Blend: B5/B20 Nachbehandlungssystem: DOC/DPF, Motor: EURO IV* **



- Knothe, G., Sharp, C.A., und Ryan, T.W. (2006) Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy & Fuels* 20 (1) S.403-408 ** *Testzyklus: CFR Title 40 Part 86 Subpart N, Biodieselart: SME, Nachbehandlungssystem: EGR, Motor: Detroit Diesel Corporation Series 60* **
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Herbst, L., Kaufmann, A., und Bünger, J. (2005) The Influence of Fuel Design on the Exhaust Gas Emissions and Health Effects. SAE Technical Paper 2005-01-3772 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: 75% RME + 25% SME/RME/45% RME + 55% PME/60% RME + 12,5% SME + 27,5% PME, Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Mercedes Benz OM906 LA EURO III* **
- Krahl, J., Munack, A., Schröder, O., Stein, H., Herbst, L., Kaufmann, A., und Bünger, J. (2005) Impact of Different Fossil and Biogenic Fuels on the Exhaust Gas and the Health Effects. TAE 5th International Colloquium Fuels 2005 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: 75% RME + 25% SME/RME/45% RME + 55% PME/60% RME + 12,5% SME + 27,5% PME, Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Mercedes Benz OM906 LA EURO III* **
- Krahl, J., Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., und Bünger, J. (2007) Biodiesel, Rapeseed Oil, Gas-To-Liquid, and a Premium Diesel Fuel in Heavy Duty Diesel Engines: Endurance, Emissions and Health Effects. *Clean* 35 (5) S.417-426 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Mercedes Benz OM906 LA EURO III* **
- Krahl, J., Munack, A., Grope, N., Ruschel, Y., Schröder, O., und Bünger, J. (2007) Emissions, Ultra Fine Particles and Health Effects from Exhaust Gas of Heavy-Duty Engines Running on First and Second Generation Alternative Diesel Fuels. Technische Akademie Esslingen Proceedings 2007 6th International Colloquium Fuels ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: Mercedes Benz OM906 LA EURO III* **
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., und Bünger, J. (2007) Comparison of Emissions and Mutagenicity from Biodiesel, Vegetable Oil, GTL and Diesel Fuel. SAE Technical Paper 2007-01-4042 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: Mercedes Benz OM906 LA EURO III* **
- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., und Bünger, J. (2008) Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. SAE Technical Paper 2008-01-2508 ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Blend: B5/B10/B20/B30/B40, Nachbehandlungssystem: keins/DOC/EGR, Motor: Mercedes Benz OM906 EURO III/ MAN D08 EURO IV* **
- Kousoulidou, M., Fontaras, G., Ntziachristos, L., und Samaras, Z. (2009) Evaluation of Biodiesel Blends on the Performance and Emissions of a Common-Rail Light-Duty Engine and Vehicle. SAE Technical Paper 2009-01-0692 ** *Testzyklus: NEDC,*



*Biodieselart: RME/PME, Nachbehandlungssystem: EGR, Motor: 2,2L PSA DW12A TED ***

- Luján, J.M., Bermúdez, V., Tormos, B., und Pla, B. (2006) Comparative analysis of a DI diesel engine fuelled with biodiesel blends during the European MVEG-A cycle: Performance and emissions (II). *Biomass and Bioenergy* 33 (6-7) S.948-956 **
*Testzyklus: MVEG-A, Biodieselart: Waste Oil Methyl Ester, Blend: B30/B50, Nachbehandlungssystem: keins/DOC/DPF, Motor: EURO III ***
- McCormick, R.L., Tennant, C.J., Hayes, R.R., Black, S., Ireland, J., McDaniel, T., Williams, A., Frailey, M., und Sharp, C.A. (2005) Regulated Emissions from Biodiesel Tested in Heavy-Duty Engines Meeting 2004 Emission Standards. SAE Technical Paper 2005-01-2200 ** *Testzyklus: CFR Title 40 Part 86 Subpart N, Biodieselart: SME/Yellow Grease Methyl Ester/Canola Oil Methyl Ester/Tallow Methyl Ester, Blend: B10/B20/B50, Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Cummins ISB/DDC Series 60 2004 U.S.Heavy-Duty emission standards ***
- Moser, B.R., Williams, A., Haas, M.J., und McCormick, R.L. (2009) Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel. *Fuel Processing Technology* 90 (9) S.1122-1128 ** *Testzyklus: custom 8-Mode test cycle, Biodieselart: SME/SME partly hydrogenated, Blend: B20, Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Cummins ISB 2004 U.S.Heavy-Duty emission standards ***
- Munack, A., Grope, N., Schröder, O., Ruschel, Y., und Krahl, J. (2007) Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben ** *Testzyklus: ESC, Biodieselart: RME, Blend: B5 Nachbehandlungssystem: keins, Motor: Mercedes Benz OM906 EURO III ***
- Nigro, F.E.B., Trielli, M.A., und da Costa, C.M. (2007) Emission Characteristics of a Diesel Engine Operating with Biodiesel and Blends. SAE Technical Paper 2007-01-2635 ** *Testzyklus: ECE R49, Biodieselart: SME, Blend: B5/B20/B50, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: OM 904 LA ***
- Nikanjam, M., Rutherford, J., Byrne, D., Lyford-Pike, E.J., und Bartolli, Y. (2009) Performance and Emission of Diesel and Alternative Diesel Fuels in a Modern Heavy-Duty Vehicle. SAE Technical Paper 2009-01-2649 ** *Testzyklus: UDDS, Biodieselart: SME, Blend: B5/B20, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: ISM Cummins Engine ***
- Ruschel, Y., Munack, A., Schwarz, S., Bünger, J., und Krahl, J. (2005) Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben ** *Testzyklus: 1000h Test, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: keins/SCR, Motor: Iveco Tector Engine F4A ***



- Sharp, C.A., Ryan, T.W., und Knothe, G. (2005) Heavy-Duty Diesel Engine Emissions Tests Using Special Biodiesel Fuels. SAE Technical Paper 2005-01-3671 ** *Testzyklus: FTP-75, Biodieselart: RME, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: DDC Serie 60 EPA 2004 heavy duty limits* **
- Sze, C., Whinihan, J.K., Olson, B.A., Schenk, C.R., und Sobotowski, R.A. (2007) Impact of Test Cycle and Biodiesel Concentration on Emissions. SAE Technical Paper 2007-01-4040 ** *Testzyklus: FTP-75/HWY/UDDS 28k/UDDS 6k/WHTC, Biodieselart: SME, Blend: B20/B50, Nachbehandlungssystem: n.a., Motor: EURO 2* **
- Wirawan, S.S., Tambunan, A.H., Djamin, M., und Nabetani, H. (2008) The Effect of Palm Biodiesel Fuel on the Performance and Emission of the Automotive Diesel Engine. Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal X (EE 07 005) ** *Testzyklus: ECE R83, Biodieselart: PME, Blend: B10/B20/B30/B50, Nachbehandlungssystem: EGR, Motor: Cummins ISB* **
- Yoshida, K., Taniguchi, S., Kitano, K., Tsukasaki, Y., Hasegawa, R., und Sakata, I. (2008) Effects of RME30 on Exhaust Emissions and Combustion in a Diesel Engine. SAE Paper 2008-01-2499 ** *Testzyklus: EC Mode, Biodieselart: RME, Blend: B30, Nachbehandlungssystem: DPNR/DOC, Motor: Toyota Avensis 2,2L DI* **
- Esangbedo, C., Boehman, A.L., und Perez, J.M. (2011) Characteristics of diesel engine soot that lead to excessive oil thickening. Tribology International (Artikel im Druck 12.12.2011)
- Europäisches Parlament (2009) Richtlinien:
- Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009
- Richtlinie 2003/30/EG (Biokraftstoffrichtlinie) des Europarates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor, aufgehoben durch die Richtlinie 2009/28/EG (Erneuerbare-Energien-Richtlinie) des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG Richtlinie 2003/96/EG des Europarates vom 27. Oktober 2003 zur Restrukturierung der gemeinschaftlichen Rahmenvorschriften zur Besteuerung von Energieerzeugnissen und elektrischem Strom, geändert durch die Richtlinie 2004/75/EG des Rates vom 29. April 2004
- Evans, L., Marling, P.E., und Lower, S.E. (1927) Chemical Mechanism of Linseed Oil Drying. Industrial and Engineering Chemistry 19 (5) S.640-641
- Fang, H.L. und McCormick, R.L. (2006) Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300



- Farhoosh, R., Niazmand, R., Rezaei, M., Sarabi, M. (2008) Kinetic parameter determination of vegetable oil oxidation under Rancimat test conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology* 110 (6) S. 587–592
- Ferrari, R.A., Oliveira, V.S., und Scabio, A. (2005) Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Scientia Agricola (Piracicaba, Braz.)* 62 (3) S.291-295
- Firestone, D., Horwitz, W., Friedman, L., und Shue, G. (1961) Heated fats. I. Studies of the effects of heating on the chemical nature of cottonseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 38 (5) S.253-257
- Fischer, R., Gscheidle, R., Heider, U., Hohmann, B., Keil, W., Mann, J. (2009) *Fachkunde Kraftfahrzeugtechnik*. Haan-Gruiten, Europa-Lehrmittel
- Fjällström, P., Andersson, B., Nilsson, C., und Andersson, K. (2002) Drying of linseed oil paints: a laboratory study of aldehyde emissions. *Industrial Crops and Products* 16 (3) S.173-184
- Franke, S., Fröhlich, K., Werner, S., Graf, T., Böhm, V., und Schöne, F. (2011) Carotinoide, Vitamin E und weitere qualitätsrelevante Bestandteile der Saat, des Presskuchens und des Öles von Raps, Sonnenblume, Lein und Distel. www.ufop.de [zitiert am 01.11.2011]
- Frankel, E., Evans, C., und Cowan, J. (1960) Thermal dimerization of fatty ester hydroperoxides. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 37 (9) S.418-424
- Frankel, E.N. (1980) Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research* 19 (1-2) S.1-22
- Frankel, E.N. (1984) Lipid oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (12) S.1908-1917
- Friebolin, H. (1999) *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Weinheim: Wiley-VCH
- Frixel, S.K. (2002) *Antioxidative Eigenschaften von Carotinoiden, Carotinoidaldehyden, Retinoiden, phenolischen Wirkstoffen und Indigoiden*. Dissertation, Universität Düsseldorf
- Fröhlich, A. (1999) Storage stabilities of fuel grade camelina, sunflower and rapeseed methyl esters. End of Project Report no. 4476. Carlow : Teagasc
- Fröhlich, A. (2005) Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel. End of Project Report. Carlow : Teagasc



- Fuchs, B., Süß, R., Teuber, K., Eibisch, M., Schiller, J. (2011) Lipid analysis by thin-layer chromatography - A review of the current state. *Journal of Chromatography A* 1218, (19) S.2754-2774
- Garbe, T. (2001) Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation, Universität, Hannover
- Gardner, H.W. (1989) Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Radical Biology and Medicine* 7 (1) S.65-86
- Garssen, J.G., Vliegthart, J.F.G., und Boldingh, J. (1972) The Origin and Structures of Dimeric Fatty Acids from the Anaerobic Reaction between Soya-bean Lipoxygenase, Linoleic Acid and its Hydroperoxide. *Biochemical Journal* 130 S.435-442
- Gerdes, K.R., Suppes, G.J. (2001) Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 S.949-956
- Geringer, B. (2008) Verbrennungskraftmaschinen Vertiefung, WS 2007/2008. Vorlesungsskript zur Vorlesung. Technische Universität Wien: Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Kraftfahrzeugbau
- Gordon, M.H. (1990) Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal. *Food Chemistry* 36 (2) S.161
- Grägg, K. (1994) Effects of Environmentally Classified Diesel Fuels, RME and Blends of Diesel Fuels and RME on the Exhaust Emissions. MTC 9209 B
- Technische Daten Farymann (2008) Gerätehandbuch. Greaves Farymann Diesel GmbH
- Grishina, I., Kolesnikov, I., Bashkatova, S., und Marvan, A. (2007) Kinetics of gum deposition during storage of diesel fuel. *Petroleum Chemistry* 47 (2) S.131-133
- Guariero, L.L.N., de Souza, A.F., Torres, E.A., und de Andrade, J.B. (2009) Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. *Atmospheric Environment* 43 (17) S.2754-2761
- Guidechem (2011) Datenblatt 2-Hexyl-1-decanol. www.guidechem.com [zitiert am 03.12.2011]
- Hakka, M.H., Glaude, P.A., Herbinet, O., und Battin-Leclerc, F. (2009) Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels. *Combustion and Flame* 156 (11) S.2129-2144



- Hall, K.R. (2005) A new gas to liquids (GTL) or gas to ethylene (GTE) technology. *Catalysis Today* 106 (1-4) S.243-246
- Hämäläinen, T.I. und Kamal-Eldin, A. (2005) Analysis of Lipid Oxidation Products by NMR Spectroscopy. Champaign : AOCS Press S.70-126
- Hansen, A.C., Zhang, Q., und Lyne, P.W.L. (2005) Ethanol-diesel fuel blends -- a review. *Bioresource Technology* 96 (3) S.277-285
- Henry, L., Catignani, G., und Schwartz, S. (1998) The influence of carotenoids and tocopherols on the stability of safflower seed oil during heat-catalyzed oxidation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75 (10) S.1399-1402
- Hess, P.S. und O'Hare, G.A. (1950) Oxidation of Linseed Oil. *Industrial and Engineering Chemistry* 42 (7) S.1424-1431
- Hidalgo, F.J., Zamora, R. (2000) The role of lipids in nonenzymatic browning. *Gracias y Aceites* 51 (1-2) S.35-49
- Hilfrich, U. (2004) Bioanorganische Chemie in der Restaurierung: Zur Reaktivität von Metallkomplexbildnern auf historischen Gemäldeoberflächen. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen
- Holmgren, J., Gosling, C., Marinangeli, R., Marker, T., Faraci, G., Perego, C., (2007) New developments in renewable fuels offer more choices. *Hydrocarbon Processing* 2007 S. 67-71
- Hopf, H. (2011) Technische Universität Braunschweig, Persönliche Kommunikation
- Jain, S. und Sharma, M.P. (2010) Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (7) S.1937-1947
- Johnson, O. und Kummerow, F. (1957) Chemical changes which take place in an edible oil during thermal oxidation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 34 (8) S.407-409
- Kaack, M., Weiskirch, C., und Eilts, P. (2009) Alkoholische Biokraftstoffe als Beimischungskomponente für konventionelle und alternative Dieselmotoren. *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 2009-08 S.588-595
- Kado, N.Y., Okamoto, R.A., und Kuzmicky, P.A. (1996) Chemical and Bioassay Analyses of Diesel and Biodiesel Particulate Matter: Pilot Study. Final Report. Davis, California
- Kaltschmitt, M. und Hartmann, H. (2001) Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin : Springer-Verlag



- Kamal-Eldin, A. (2008) Carotinoids and Lipid Oxidation Reactions. Kapitel 7 in Lipid Oxidation Pathways Volume 2 S.143-180
- Kamal-Eldin, A. und Pokorný, J. (2005) Analysis of lipid oxidation. Champaign : AOCS Press
- Kamal-Eldin, A. und Pokorný, J. (2005) Lipid Oxidation Products and Methods Used for Their Analysis. Kapitel 1 in Analysis of lipid oxidation. Champaign : AOCS Press
- Kamal-Eldin, A., Mäkinen, M., und Lampi, A.-M. (2003) The Challenging Contribution of Hydroperoxides to the Lipid Oxidation Mechanism. Kapitel 1 in Lipid Oxidation Pathways Volume 2. Champaign : AOCS Press S.1-36
- Kana, K., Kanellaki, M., Kouinis, J., und Koutinas, A.A. (1988) Alcohol Production from Raisin Extracts: Volatile By products. Journal of Food Science 53 (6) S.1723-1724
- Kerschbaum, S. und Schweiger, P. (2001) Untersuchungen über die Fettsäure- und Tocopherolgehalte von Pflanzenölen. Abschlußbericht über das Arbeitsprojekt „Pflanzenöle“. Landesanstalt für Pflanzenbau Forchheim
- Kim, J.H. und Min, D.B. (2008) Chemistry and Reactions of Singlet and Triplet Oxygen in Lipid Oxidation. Kapitel 1 in Lipid Oxidation Pathways Volume 2. Urbana : AOCS Press S.1-30
- Knothe, G. (2006) Analysis of oxidized biodiesel by ¹H-NMR and effect of contact area with air. European Journal of Lipid Science and Technology 108 S.493-500
- Koch, C., Zahariev, T. (2007) CFD-Analyse für einen Unterboden-Kraftstoffkühler. ATZ - Automobiltechnische Zeitung 109 (4) S.308-311
- Korus, R. und Mousetis, T. (1984) Polymerization of safflower and rapeseed oils. Journal of the American Oil Chemists' Society 61 (3) S.537-540
- Krahl, J. (1993) Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Dissertation, Technische Universität, Braunschweig
- Krahl, J. (2002) Rapsölmethylester in dieselmotorischer Verbrennung -Emissionen, Umwelteffekte, Optimierungspotenziale. Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 233, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig
- Krahl, J. (2011) Abgasseminar SS 2011. Skript zum Praktikum im Institut für Biosystemtechnik am Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig



- Krahl, J., Munack, A., Ruschel, Y., Schröder, O., und Bünger, J. (2008) Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. SAE Technical Paper 2008-01-2508
- Krahl, J., Schmidt, L., und Munack, A. (2011) Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselmischungen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 550_2009_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Kuronen, M., Mikkonen, S., Aakko, P., und Murtonen, T. (2007) Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel für Heavy Duty Diesel Engines. SAE Technical Paper 2007-01-4031
- Laan, G.P. (1999) Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis. Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen
- Labuza, T.P. (1971) Kinetics of Lipid Oxidation in Foods. CRC Critical Reviews in Food Technology 2 (3) S.355-405
- Lacoste, F. und Lagardere, L. (2003) Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test. European Journal of Lipid Science and Technology 105 (3-4) S.149-155
- Lapuerta, M., Armas, O., und Rodriguez-Fernandez, J. (2008) Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Progress in Energy and Combustion Science 34 (2) S.198-223
- Läubli, M.W., Bruttel, P.A., und Schalch, E. (1988) Bestimmung der Oxidationsstabilität von Fetten und Ölen - Vergleich zwischen der Active Oxygen method (AOCS Cd 12-57) und der Rancimat-Methode. Lipid / Fett 90 (2) S.56-58
- Lazzari, M. und Chiantore, O. (1999) Drying and oxidative degradation of linseed oil. Polymer Degradation and Stability 65 (2) S.303-313
- Liu, Y., Sotelo-Boyás, R., Murata, K., Minowa, T., Sakanishi, K. (2011) Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni–Mo and Solid Acids. Energy and Fuels 25 (10) S. 4675–4685
- Loury, M. (1972) Possible Mechanisms of Autoxidative Rancidity. Lipids 7 (10) S.671-675
- Lüdecke, D. und Lüdecke, C. (2000) Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag
- Mäder, A. (2010) Untersuchung der Wechselwirkung von Motoröl mit neuen Kraftstoffen sowie Entwurf von Maßnahmen zur Verlängerung des Ölwechselintervalls. Magdeburg : Expert Verlag



- Márquez-Ruiz, G. und Dobarganes, C.M. (2005) Analysis of Nonvolatile Lipid Oxidation Compounds by High-Performance-Size-Exclusion-Chromatography. Kapitel 4 in Analysis of Lipid Oxidation. Champaign : AOCS Press S.40-69
- Matthias, C., Melin, T., Beyer, H., und Heinzl, A. (2008) Entwicklung eines Biodieselreformers mit Metallmembran für den APU- Einsatz in Nutzfahrzeugen in Kombination mit einer PEM-Brennstoffzelle. AiF-Schlußbericht: Biodieselreformer mit Metallmembran
- Mayo, F.R. (1968) Free radical autoxidations of hydrocarbons. Accounts of Chemical Research 1 (7) S.193-201
- Mayo, F.R. und Lan, B.Y. (1987) Gum and deposit formation from jet turbine and diesel fuels at 100.degree.C. Industrial & Engineering Chemistry Research 26 (2) S.215-220
- McCormick, R.L., Parish, R. (2001) Technical Barriers to the Use of Ethanol in Diesel Fuel. Milestone Report, Advanced Petroleum Based Fuels Program and Renewable Diesel Program, NREL/MP-540-32674
- McCormick, R.L., Ratcliff, M., Moens, L., und Lawrence, R. (2007) Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. Fuel Processing Technology 88 (7) S.651-657
- Mehta, T. und Sharma, S. (1956) Fractionation of heat-bodied linseed oil with urea and acetone. Journal of the American Oil Chemists' Society 33 (1) S.38-44
- Merker, G., Schwarz, C., Stiesch, G., und Otto, F. (2004) Verbrennungsmotoren - Simulation der Verbrennung und Schadstoffbildung. Stuttgart : Verlag B.G. Teubner
- Michael, W., Alexander, J., und Artman, N. (1966) Thermal reactions of methyl linoleate. I. Heating conditions, isolation techniques, biological studies and chemical changes. Lipids 1 (5) S.353-358
- Miyashita, K., Hara, N., Fujimoto, K., und Kaneda, T. (1985) Dimers formed in oxygenated methyl linoleate hydroperoxides. Lipids 20 (9) S.578-587
- Mollenhauer, K., Tschöke, H., Hagenow, G., Reders, K., Heinze, H.E., Steiger, W., Zigan, D., und Mooser, D. (2007) Handbuch Dieselmotoren. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag
- Montoya, N.R., Cordoba, F.P., Trujillo, C.A., Gil, I.D., und Rodriguez, G. (2011) Fusel Oil Separation Process. 2011 AIChE Annual Meeting: Minneapolis, The American Institute of Chemical Engineers
- Monyem, A. und Gerpen, H.V. (2001) The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. Biomass and Bioenergy 20 (4) S.317-325



- Morita, A. und Sugiyama, G. (2003) Influence of Density and Viscosity of Diesel Fuel on Exhaust Emissions. SAE Technical Paper 2003-01-1869
- Muizebelt, W.J., Hubert, J.C., Nielen, M.W.F., Klaasen, R.P., und Zabel, K.H. (2000) Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents. Progress in Organic Coatings 40 (1-4) S.121-130
- Munack, A. (2010) Persönliche Kommunikation mit Professor Axel Munack.
- Munack, A. und Krahl, J. (2003) Erkennung des RME-Betriebes mittels eines Biodiesel-Kraftstoffsensors. Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 257. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig
- Munack, A., Pabst, C., Ruschel, Y., Schaak, J., Schmidt, L., Schröder, O., Bünger, J., und Krahl, J. (2011) Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Endbericht zum Projekt 5-TA-VDB. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Munack, A., Petchatnikov, M., Schmidt, L., und Krahl, J. (2009) Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht. Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig
- Munack, A., Schmidt, L., Krahl, J. (2011a) Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselkraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht; Institut für Biosystemtechnik und Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für den Ländlichen Raum, Wald und Fischerei (Hrsg.), 73 S.
- National Biodiesel Board (2007) Guidance on Blends Above B20. www.biodiesel.org [zitiert am 12.11.2011]
- Neff, W., Frankel, E., und Fujimoto, K. (1988) Autoxidative dimerization of methyl linolenate and its monohydroperoxides, hydroperoxy epidioxides and dihydroperoxides. Journal of the American Oil Chemists' Society 65 (4) S.616-623
- Nist Chemistry Webbook (2013) Dampfdruck. National Institute of Standards and Technology <http://webbook.nist.gov/chemistry/> [zitiert am 01.02.2013]
- Nürnberg, E. und Surmann, P. (1991) Methoden. Kapitel 2 in Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. Berlin : Springer-Verlag
- Nylund, N.-O., Aakko, P., Niemi, S., Paanu, T., und Berg, R. (2005) Alcohols/ethers as oxygenates in diesel fuel: Properties of blended fuels and evaluation of practical experiences. Report TEC 3/2005



- Ogawa, T., Kajiya, S., Kosaka, S., Tajima, I., Yamamoto, M., und Okada, M. (2008) Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. SAE Technical Paper 2008-01-2502
- Osawa, M., Ebinuma, Y., Sasaki, S., Takaschiba, T., Takaki, Y., Jetter, J.J., und Reinschmidt, U. (2009) Influence of Base Diesel Fuel upon Biodiesel Sludge Formation Tendency. SAE Technical Paper 2009-01-0482
- Pajunen, T.I. und Kamal-Eldin, A. (2008) Oxidation of conjugated linoleic acid. Kapitel 4 in Lipid Oxidation Pathways. Urbana : AOCS Press S.77-110
- Peng, C., Yang, H., Lan, C., Chien, S. (2008). Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. Atmospheric Environment 42 S.906-915
- Perkins, E. und Kummerow, F. (1959) The isolation and characterization of the polymers formed during the thermal oxidation of corn oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 36 (9) S.371-375
- Permittivitäten (2013):
- Landolt-Börnstein-Database, www.springermaterials.com [zitiert am 09.03.2013]
- www.engineeringtoolbox.com/liquid-dielectric-constants-d_1263.html [zitiert am 09.03.2013]
- http://www.flowmeterdirectory.com/dielectric_constant_01.html [zitiert am 09.03.2013]
- <http://www.quma.de/ger/beschrei/dielektr.htm> [zitiert am 09.03.2013]
- González Prieto, L.E., Sorichetti, P.A., Romano, S.D., 2008: Electric properties of biodiesel in the range from 20áHz to 20áMHz. Comparison with diesel fossil fuel. International Journal of Hydrogen Energy 33 (13) S. 3531 - 3537
- Petrocard (2011) Sicherheitsdatenblatt Dieselkraftstoff.
- Peyton, K., McGinnis, T., und Bureman, P. (2008) Preventing Sediment Formation In Stored Biodiesel Fuel Blends. Biodieselmagazine (December 2008)
- Pischinger, F. (1995) Sonderforschungsbereich 224: Motorische Verbrennung. Abschlussbericht, Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen; RWTH Aachen
- Pokorný, J., Schmidt, Š., und Parkányiová, J. (2005) Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in the Analysis of Lipid Oxidation. Kapitel 3 in Analysis of Lipid Oxidation Champaign : AOCS Press



- Proc, K., Barnitt, R., Hayes, R.R., Ratcliff, M., McCormick, R.L., Ha, L., und Fang, H.L. (2006) 100,000-Mile Evaluation of Transit Buses Operated on Biodiesel Blends (B20). SAE Technical Paper 2006-01-3253
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Kakaras, E.C., und Giakoumis, E.G. (2008) Effects of ethanol-diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine. *Energy Conversion and Management* 49 (11) S.3155-3162
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Giakoumis, E.G., Dimaratos, A.M., und Kyritsis, D.C. (2010a) Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine. *Energy Conversion and Management* 51 (10) S.1989-1997
- Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Hountalas, D.T., Kakaras, E.C., Giakoumis, E.G., und Papagiannakis, R.G. (2010b) Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends. *Fuel* 89 (10) S.2781-2790
- Randazzo, M.L. und Sodré, J.R. (2011) Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3-B20) with ethanol as an additive (B20E2-B20E5). *Fuel* 90 (1) S.98-103
- Reuss, G.W., Bigalke, H.J., Blümer-Schwinum, B., und Schenk, D. (2000) *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*. Berlin : Springer-Verlag
- Richter, R. (2008) Rapsölkraftstoff und Biodiesel auf dem Prüfstand. Bericht von der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft
- Richter, B., Sadlowski, T., Schümann, U., Wichmann, V., Harndorf, H., Cartus, T., Teetz, C. (2012) Einfluss von Biokraftstoffblends auf moderne Dieselmotoren und deren Abgasnachbehandlungssysteme. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 6010280 der FVV
- Ruschel, Y. (2010) Größenverteilung und Zusammensetzung von Dieselrußpartikeln beim Einsatz von Biodiesel im Vergleich zu unterschiedlichen Dieselkraftstoffen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig
- Rüsch gen. Klaas, M., Warwel, S. (1999) Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis, *Industrial Crops and Products* 9 (2) S.125-132
- Samuelsson, J. und Johansson, M. (2001) A study of fatty acid methyl esters with epoxy or alkyne functionalities. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (12) S.1191-1196
- Sarin, A., Singh, N.P., Sarin, R., und Malhotra, R.K. (2010) Natural and synthetic antioxidants: Influence on the oxidative stability of biodiesel synthesized from non-edible oil. *Energy* 35 (12) S.4645-4648



- Sasol (2011) Reaching new energy frontiers through competitive GTL technology. Broschüre
- Schaak, J. (2012) Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Dissertation, Technische Universität, Braunschweig
- Schieberle, P., Tsoukalas, B., und Grosch, W. (1979) Decomposition of linoleic acid hydroperoxides by radicals. Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A 168 (6) S.448-456
- Schober, S. (2002) Biostab - Pre-Selection of Antioxidants. Biostab - QLK5-2000-00533, Graz
- Schumacher, S. (2013) Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselskomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm Bildung im Motorenöl. Dissertation, Universität Magdeburg
- 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 S.1-17
- Seang-wock L., Daisuke T., Jin K., Yasuhiro D. (2002) Effects of diesel fuel characteristics on spray and combustion in a diesel engine. JSAE 23 S.407–414
- Sell, S. (2009) Quantifizierung der antioxidativen Eigenschaften verschiedener Carotinoide in unterschiedlichen Antioxidans-Assays. Dissertation, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf
- Sigma-Aldrich (2013) Sicherheitsdatenblatt 2-Hexyl-1-decanol, Methyl octanoat.
- Skoog, D.A. und Leary, J.J. (1996) Instrumentelle Analytik. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag
- Stöckmann, H. und Holthausen, A. (2005) Einsatz von Antioxidantien zur Stabilisierung von Fisch- und Sojaöl. Lohmann Information 4
- Suppes, G.J. (2000) Past Mistakes and Future Opportunities of Ethanol in Diesel. Paper von der Ninth Biennial Bioenergy Conference
- Tang, H., De Guzman, R.C., Salley, S.O., und Ng, S.K.Y. (2008) The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. Lipid Technology 20 (11) S.249-252



- Technische Daten Farymann (2008) Datenblatt Farymann Diesel 15 W / 18 W. Greaves
Farymann Diesel GmbH, Lampertheim, www.farymann.de
- Terry, B., McCormick, R.L., und Natarajan, M. (2006) Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability. SAE Technical Paper 2006-01-3279
- Thompson, J.C., Peterson, C.L., Reece, D.L., und Beck, S.M. (1998) Two-Year Storage Study with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed. Transactions of the ASABE 41 (4) S.931-939
- Total, 2013: Sicherheitsdatenblatt Dieselkraftstoff. Quelle: www.total.de, zitiert am 12.01.2013
- Tschöke, H., Braungarten, G., Heinze, H.-E., Munack, A., Grope, N., Winter, T., Ruschel, Y., Schröder, O., und Krahl, J. (2006) Prüfstandsuntersuchungen zu Kraftstoffmischungen aus Diesel und Bioethanol (DBE).
- Tschöke, H., Braungarten, G., und Patze, U. (2008) Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B10. Abschlussbericht, Förderkennzeichen: 22010007 (07NR100)
- Tschöke, H., Braungarten, G., und Patze, U. (2010) Optimierung der motorinternen späten Nacheinspritzung im Regenerationsmodus eines Pkw-Dieselmotors zur Verringerung der Ölverdünnung bei Betrieb mit den Mischkraftstoffen B7, B10 und B30. UFOP-Nr. 540/093
- Umweltbundesamt (2013) Umweltbundesamt Verkehr. www.umweltbundesamt.de [zitiert am 28.02.2013]
- van Basshuysen, R. und Schäfer, F. (2004) Lexikon Motorentechnik. Wiesbaden: Vieweg Verlag
- van den Berg, J.D.J., van den Berg, K.J., und Boon, J.J. (2002) Identification of non-cross-linked compounds in methanolic extracts of cured and aged linseed oil-based paint films using gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 950 (1-2) S.195-211
- Venkataraman, R. und Eser, S. (2008) Characterization of deposits formed on diesel injectors in field test and from thermal oxidative degradation of n-hexadecane in a laboratory reactor. Chemistry Central Journal 2 (25)
- Vellguth, G. (1987). Emissionen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe in Schlepper-Dieselmotoren. Grundlagen der Landtechnik 37 S.207-213



- Verleyen, T., Verhe, R., und Kamal-Eldin, A. (2003) Competitive Oxidation between α -Tocopherol and Unsaturated Fatty Acids under Thermoxidation Conditions. Kapitel 3 in Lipid Oxidation Pathways. Champaign : AOCS Publishing
- Vollhardt, K.P.C. und Schore, N.E. (2000) Organische Chemie. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH
- Wagner, B.A., Buettner, G.R., und Burns, C.P. (1994) Free Radical-Mediated Lipid Peroxidation in Cells: Oxidizability is a Function of Cell Lipid bis-Allylic Hydrogen Conten. Biochemistry 33 S.4449-4453
- Walther, U. und Spitteller, G. (1993) Zur Bildung von Ölsäureepoxid bei der Lagerung technischer Ölsäure. Lipid / Fett 95 (12) S.472-474
- Waynick, J.A. (2005) Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products. Technical Literature Review für SwRI Project No. 08-10721. NREL/TP-540-39096
- Weber, H. und Erling, M. (2008) Strukturanalyse der Autoxidationsprodukte von ungesättigten Fettsäuremethylester mit der HPLC-ESI/MS-Kopplung: Einfluss der Eluentenzusammensetzung auf die Electrospray-Ionisierung. Deutsche Lebensmittelrundschau 104 (3) S.111-119
- Weiskirch, C., Kaack, M., Blei, I., und Eilts, P. (2008) Alternative Fuels for Alternative and Conventional Diesel Combustion Systems. SAE Technical Paper 2008-01-2507
- Wexler, H. (1964) Polymerization of drying oils. Chemical Reviews 64 (6) S.591-611
- Wheeler, D. und White, J. (1967) Dimer acid structures. The thermal dimer of normal linoleate, methyl 9- cis , 12- cis octadecadienoate. Journal of the American Oil Chemists' Society 44 (5) S.298-302
- Widegren, J.A. und Bruno, T.J. (2011) Vapor pressure measurements on saturated biodiesel fuel esters by the concatenated gas saturation method. Fuel 90 (5) S.1833-1839
- WTW (2012) Einsatzgebiete Trübungsmessung. Wissenschaftlich Technische Werkstätten GmbH, Katalog S. 125, <http://www.wtw.de/de/produkte/labor/truebung.html> [zitiert am 01.08.2012]
- Yuan, W., Hansen, A.C., und Zhang, Q. (2005) Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels. Fuel 84 (7-8) S.943-950
- Yüksek, L., Kaleli, H., Özener, O., und Özuguz, B. (2009) The Effect and Comparison of Biodiesel-Diesel Fuel on Crankcase Oil, Diesel Engine Performance and Emissions. FME Transactions 37 (2) S.91-97

8 Anhang

8.1 Kraftstoffanalysen

Tabelle 34: Kraftstoffanalyse einer frischen Charge von RME verwendet in Kapitel 4.6.3

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		RME
			Min.	Max	
Estergehalt	14103	% (m/m)	96,5		98,0
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	875	900	883,4
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	3,5	5,0	4,430
Flammpunkt	ISO 3679	°C	120		170
CFPP	116	°C			-16
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg		10,0	<10
Koksrückstand	ISO 10370	% (m/m)		0,3	< 0,30
Cetanzahl	IP 498		51		> 51
Aschegehalt	ISO 3987	% (m/m)		0	< 0,01
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg		500	203
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg		24	1
Korr. auf Cu (3h bei 50°C)	ISO 2160	Korr.grad		1	1
Oxidationsstabilität	14112	h	6		>8
Säurezahl	14104	mg KOH/g		0,5	0,11
Iodzahl	14111	g Iod/100 g		120	114
Gehalt an Linolen- säuremethylester	14103	% (m/m)		12	10,4
Methanolgehalt	14110	% (m/m)		0,20	0,02
Freies Glycerin	14105	% (m/m)		0	< 0,005
Monoglyceride	14105	% (m/m)		0,80	0,59
Diglyceride	14105	% (m/m)		0,20	0,14
Triglyceride	14105	% (m/m)		0,20	0,07
Gesamtglyceringehalt	14105	% (m/m)		0,25	0,18
Phosphorgehalt	14107	mg/kg		10	< 1
Alkaligehalt	E 14538	mg/kg		5	< 1
Erdalkaligehalt	E 14538	mg/kg		5	< 1



Tabelle 35: Kraftstoffanalyse nach DIN EN 590:2010-05 für die eingesetzten Dieseldieselkraftstoffe DK

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		DK 1	DK 2	DK 3
			Min.	Max.			
Cetanzahl	ISO 5165	-	49	-	52,9	53,4	52,9
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-			
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	820	845	833,6	834,3	834,4
PAK	ISO 12916	% (m/m)	-	8	4,4	4,6	3,7
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	1,6	3	1,5
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	88	92	90
Koksrückstand	ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	<0,01	<0,01	<0,01
Aschegehalt	ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	0,002	<0,001	<0,001
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	26	23	20
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24			
Korrosionswirkung auf Cu (3h bei 50°C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	-	1	1A	1A	1A
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m ³	-	25	<1	<1	3
HFRR (bei 60°C)	ISO 12156-1	µm	-	460	207	235	216
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	2,93	3,126	2,975
CFPP	116	°C	-	0/ -10/ -20	-20	-17	-19
Destillationsbeginn	ISO 3405	°C	-	-	197,5		
Destillationsverlauf							
% (V/V) 250°C	ISO 3405	% (V/V)	-	<65			
% (V/V) 350°C	ISO 3405	% (V/V)	85	-			
95 % Punkt	ISO 3405	°C	-	360	348,4	347,7	347,3
FAME-Gehalt	ISO 14078	% (V/V)	-	7	0	0	0
Wasserstoff		%			13,65	13,72	13,62
Kohlenstoff		%			86,35	86,28	86,38
Sauerstoff							
Heizwert		MJ/kg			43,199	43,226	43,18
Cloudpoint	23015	°C			-19	-15	-19
Neutralisationszahl		mg KOH/g			<0,02	<0,02	<0,02
Monoaromaten		% (m/m)			19	15,4	20,2
Diaromaten		% (m/m)			4,3	4,6	3,6
Tri+weitere		% (m/m)			<0,1	<0,1	0,1
Polyaromaten		% (m/m)			4,4	4,6	3,7
Polyzyklen		% (m/m)					
Gesamtaromaten		% (m/m)			23,4	20	24
Oxidationsstabilität		h					
Sedimentgehalt		mg/kg					



Tabelle 36: Kraftstoffanalyse nach DIN EN 590:2010-05 für GtL

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		GtL
			Min.	Max.	
Cetanzahl	ISO 5165	-	49	-	79
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-	
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m ³	820	845	784,6
PAK	ISO 12916	% (m/m)	-	8	
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	10	<5
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	101
Koksrückstand	ISO 10370	% (m/m)	-	0,30	
Aschegehalt	ISO 6245	% (m/m)	-	0,01	
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200	
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24	
Korrosionswirkung auf Cu (3h bei 50°C)	ISO 2160	Korrosionsgrad	-	1	
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m ³	-	25	
HFRR (bei 60°C)	ISO 12156-1	µm	-	460	
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm ² /s	2	4,5	3,497
CFPP	116	°C	-	0/ -10/ -20	-1
Destillationsbeginn	ISO 3405	°C	-	-	
Destillationsverlauf					
%(V/V) 250°C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65	
%(V/V) 350°C	ISO 3405	%(V/V)	85	-	
95 % Punkt	ISO 3405	°C	-	360	
FAME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	7	
Wasserstoff		%			15
Kohlenstoff		%			85
Sauerstoff					
Heizwert		MJ/kg			
Cloudpoint	23015	°C			-0,5
Neutralisationszahl		mg KOH/g			
Monoaromaten		% (m/m)			0,1
Diaromaten		% (m/m)			<0,1
Tri+weitere		% (m/m)			<0,1
Polyaromaten		% (m/m)			
Polyzyklen		% (m/m)			
Gesamtaromaten		% (m/m)			0,1
Oxidationsstabilität		h			
Sedimentgehalt		mg/kg			



Tabelle 37: Analysen der Alkoholischen Mischkraftstoffe EBO und EH verwendet in Kapitel 4.6.11.1

Prüfparameter	Methode DIN EN ISO	Grenzwerte		EBO		EH	
				Anteil [% (V/V)]		Anteil [% (V/V)]	
				1-Oktanol	2		
				1-Butanol	2	1-Hexanol	2
				Ethanol	2	Ethanol	2
				RMEalt	10	RMEalt	10
min	max	DK	84	DK	86		
Cetanzahl [-]	5165	51	-	56,1		52,6	
Dichte bei 15 °C [kg/m ³]	12185	820	845	838,1		836,7	
Flammpunkt P.-M. [°C]	2719	> 55	-	< 30		< 30	
Kin. Viskosität bei 40 °C [mm ² /s]	3104	2	4,5	2,951		2,765	
Destillationsbeginn [°C]	3405	-	-	86,2		77,8	



Tabelle 38: Analysen der Mischkraftstoffe B10+8IsoamylOH, B108HexdecOH und B10+6OktOH nach DIN EN 590:2010-05

Prüfparameter	Methode DIN EN	Grenzwerte		Einheit	B10 +8IsoamylOH	B10 +8HexdecOH	B10 +6OktOH
		Min.	Max.				
Cetanzahl	15195	51,0	-	-	61,0	72,7	63,6
Cetanindex	ISO 4264	46,0	-	-	53,7	56,6	53,8
Dichte bei 15 °C	ISO 12185	820	845	kg/m ³	838,6	840,6	840,2
Polycycl. arom. KW (PAK)	12916	-	8,0	% (m/m)	3,7	3,7	3,6
Schwefelgehalt	ISO 20884	-	10	mg/kg	5,1	5,8	4,3
Flammpunkt P.-M.	ISO 2719	> 55	-	°C	56,0	98,0	89,0
Koksrückstand (10% D.)	ISO 10370	-	0,30	% (m/m)	0,21	0,15	0,26
Oxidasche	ISO 6245	-	0,01	% (m/m)	<0,005	<0,005	<0,005
Wassergehalt K.-F.	ISO 12937	-	200	mg/kg	574	247	473
Gesamt- verschmutzung	12662	-	24	mg/kg	8	16	35
Korrosionswirkung auf Cu	ISO 2160	Klasse 1		Korr.Grad	1	1	1
Oxidationsstabilität	ISO 12205	-	25	g/m ³	209	342	43
Oxidationsstabilität	15751	20	-	h	1,4	<0,5	<0,5
HFRR bei 60 °C	ISO 12156-1	-	460	µm	360	367	421
Kin. Viskosität bei 40 °C	ISO 3104	2,0	4,5	mm ² /s	3,101	3,481	3,301
CFPP	116	-	*	°C	- 18	- 17	- 19
FAME-Gehalt	14078	-	7,0	% (V/V)	7,1	8,3	7,5
Destillationsverhalten							
% (V/V) aufgefangen bei 250 °C	ISO 3405	-	<65	% (V/V)	20,0	13,4	25,3
% (V/V) aufgefangen bei 350 °C		85	-	% (V/V)	94,9	95,0	95,8
95 % Punkt		-	360	°C	350,3	350,0	346,0



8.2 Versuche

Tabelle 39: Versuchstabelle mit Beschreibung und Verweis auf die Seitenzahl zu Hintergründen und der genauen Versuchsbeschreibung

Versuch	Beschreibung	Seite
I	Sonnenlichtversuch	17 und 71
II	Natürliche Alterung unter Metall-, Licht- und Lufteinwirkung	73
III	1. UV-Vis Untersuchung einer thermischen Oxidation	76
IV	2. UV-Vis Untersuchung einer thermischen Oxidation	79
V	FTIR Untersuchung einer thermischen Oxidation	80
VI	1. chromatographische Trennung von gealtertem RME	98
VII	2. chromatographische Trennung von gealtertem RME	98
VIII	Chromatographische Trennung von ungealtertem RME	99
IX	Destillation der polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME	102
X	Thermische Oxidation von Dieselmotorkraftstoff	117
XI	Filtration und gravimetrische Analyse der Proben aus Versuch I	120
XII	Filtration und gravimetrische Analyse von Blends mit gealtertem RME	120
XIII	Mischen von RME-Oligomeren mit n-Hexan	123
XIV	Erhitzen von RME-Oligomeren	125
XV	Thermische Oxidation von RME in Motoröl	126
XVI	Thermische Oxidation eines B10-Blends	126
XVII	Erhitzen von Motoröl mit gealtertem RME	127
XVIII	Erhitzen eines B15-Blends mit gealtertem RME	127
XIX	Erhitzen eines B15-Blends mit ungealtertem RME	128
XX	Erhitzen der Sedimente eines B15-Blends mit gealtertem RME	128
XXI	Erhitzen eines B15-Blends aus n-Hexadecan mit gealtertem RME	131
XXII	Thermische Langzeit-Oxidation von RME	131
XXIII	Thermische Oxidation eines B10-Blends mit Alkoholbeimischung	139
XXIV	Erhitzen eines B10-Blends mit gealtertem RME und Alkoholbeimischung	140
XXV	Kraftstofffilterextraktion	166

8.3 Massenspektren

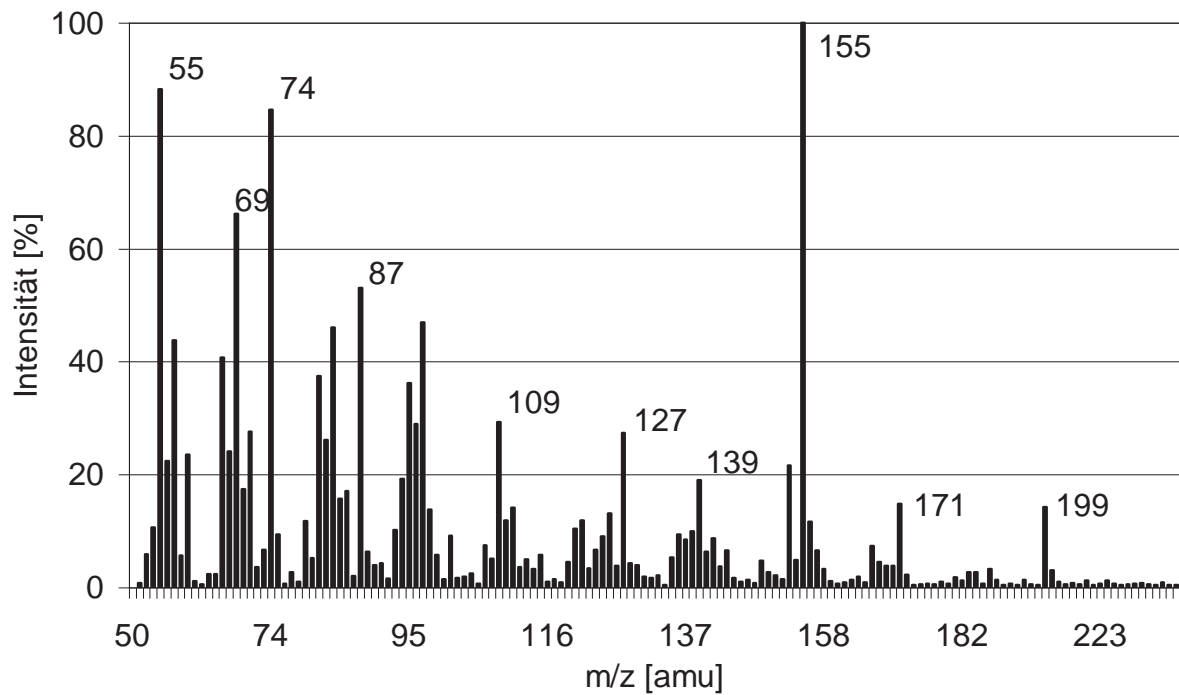


Abbildung 103: Massenspektrum einer GC-MS-Analyse von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) bei einer Retentionszeit von 35,63 min, Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate

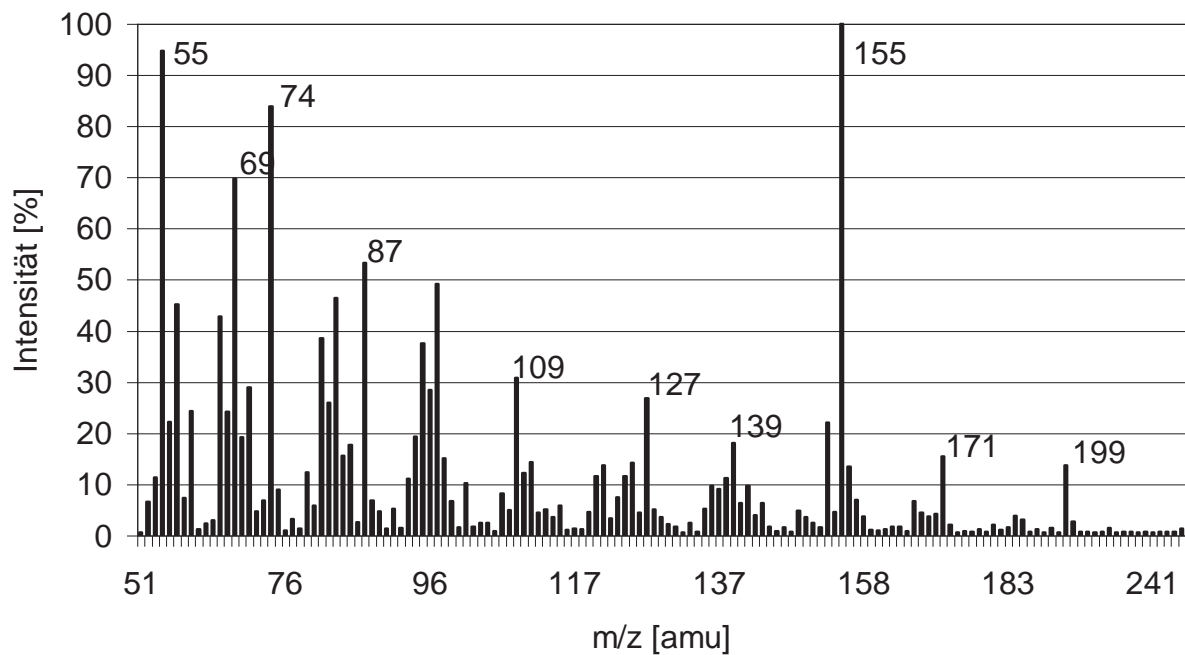


Abbildung 104: Massenspektrum einer GC-MS-Analyse von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) bei einer Retentionszeit von 36,28 min, Methyl 9,10-epoxy-octadecanoate

8.4 FTIR-Spektren

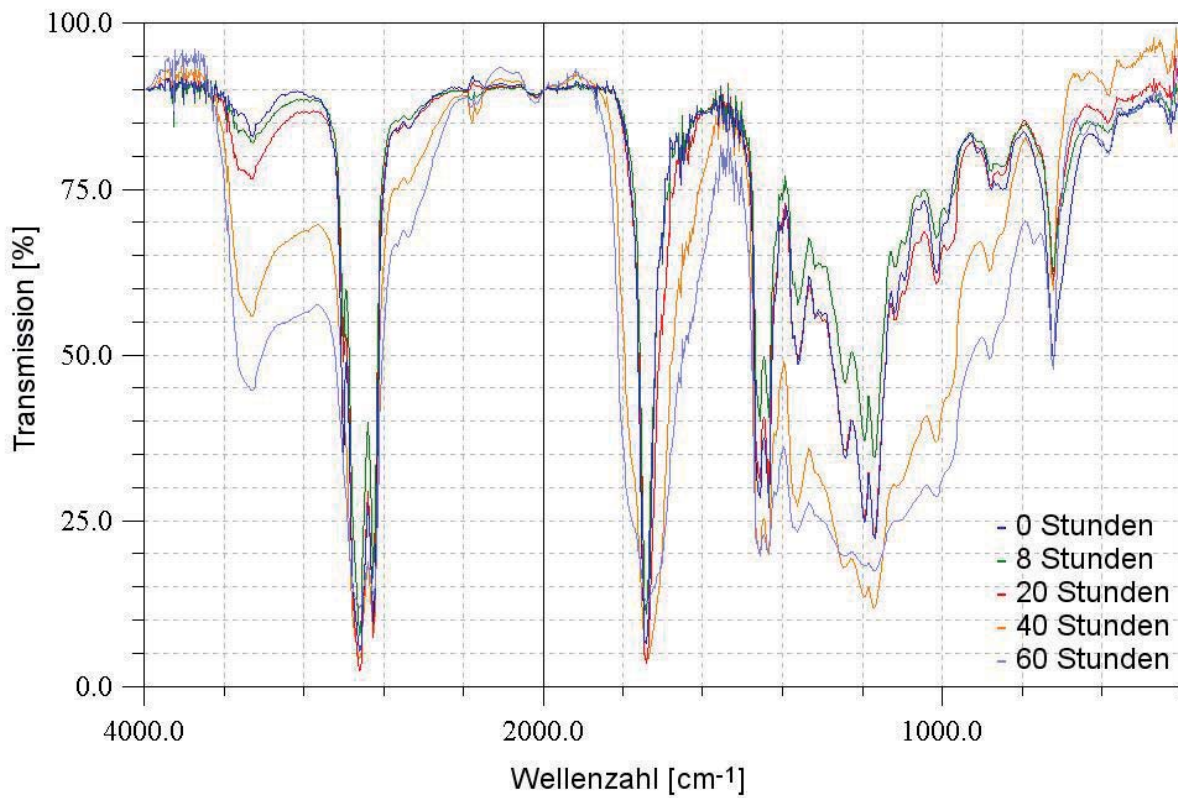


Abbildung 105: FTIR-Spektren (nach Methode FTIR-2) der Alterung von RME zu verschiedenen Zeiten (Versuch V)

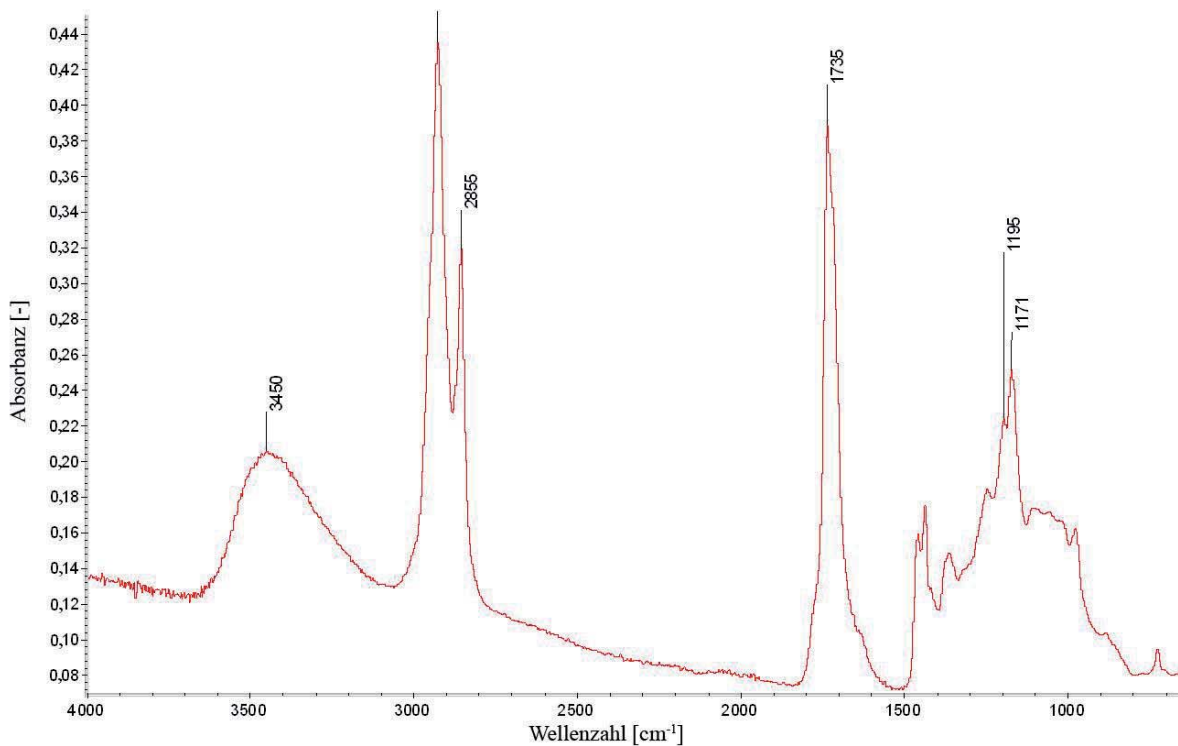


Abbildung 106: FTIR-Spektrum (nach Methode FTIR-2) einer polaren Fraktion aus der chromatographischen Trennung von gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen)

8.5 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

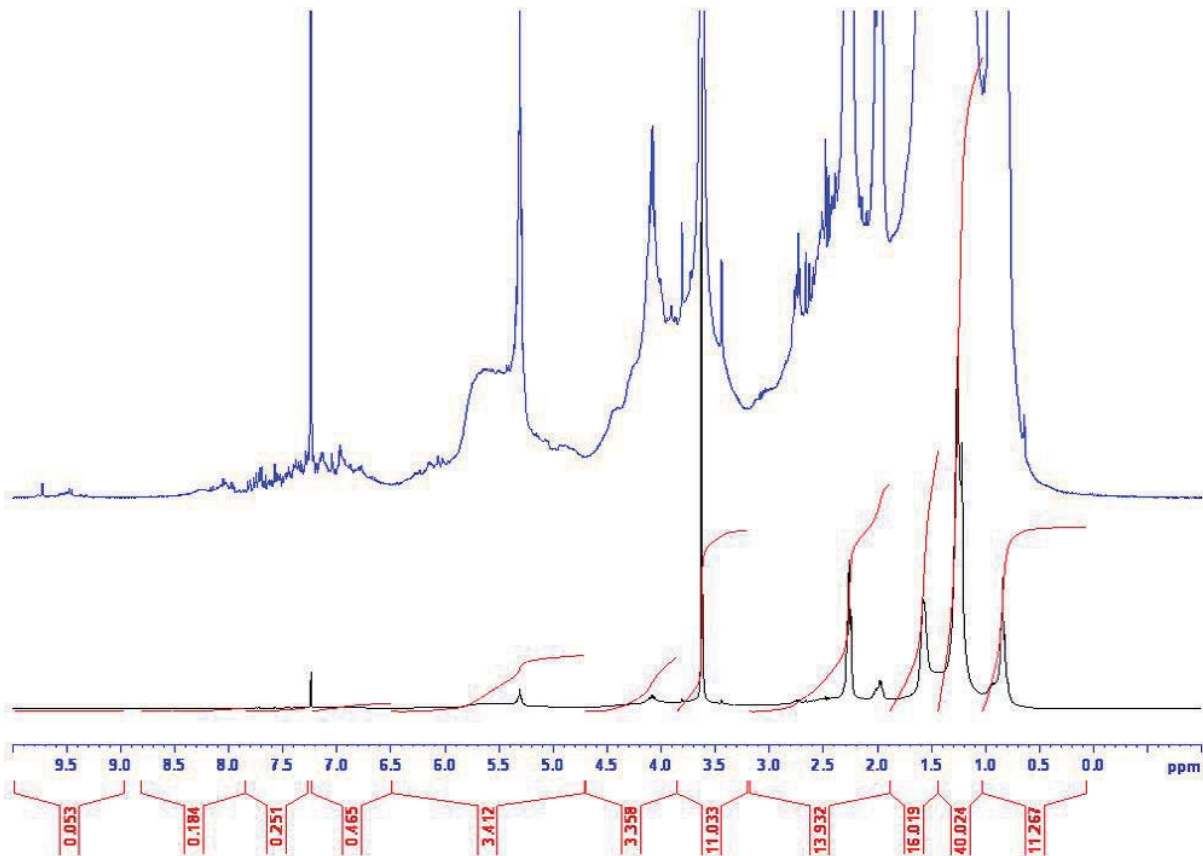


Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$ (nach Methode NMR-1) von Fassrückständen eines B15-Blends mit gealtertem RME (nach 3.1.1 Methode der Alterung von Kraftstoffen) und Dieselmkraftstoff (schwarz) mit Zoom (blau)

8.6 Sonstiger Anhang



Abbildung 108: Rückstände nach Temperaturversuch mit n-Hexadecan (Versuch XXI)

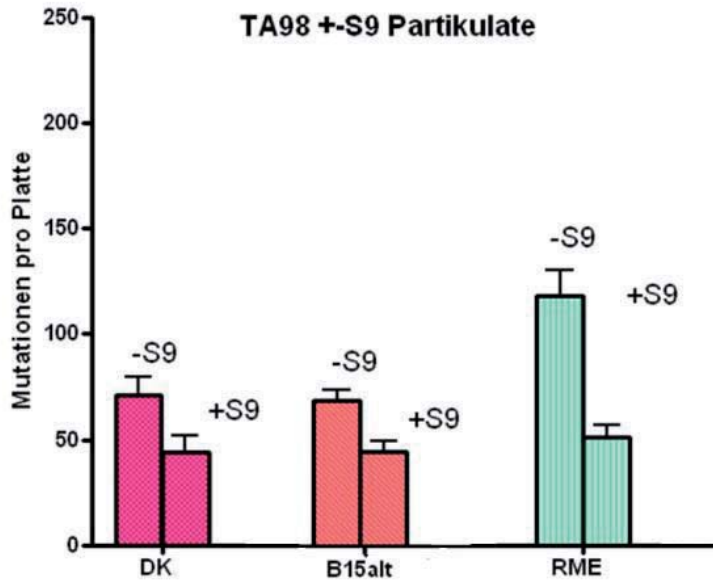


Abbildung 109: Mutagenität der Partikulate der Emissionen von DK, B15alt und RME im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA

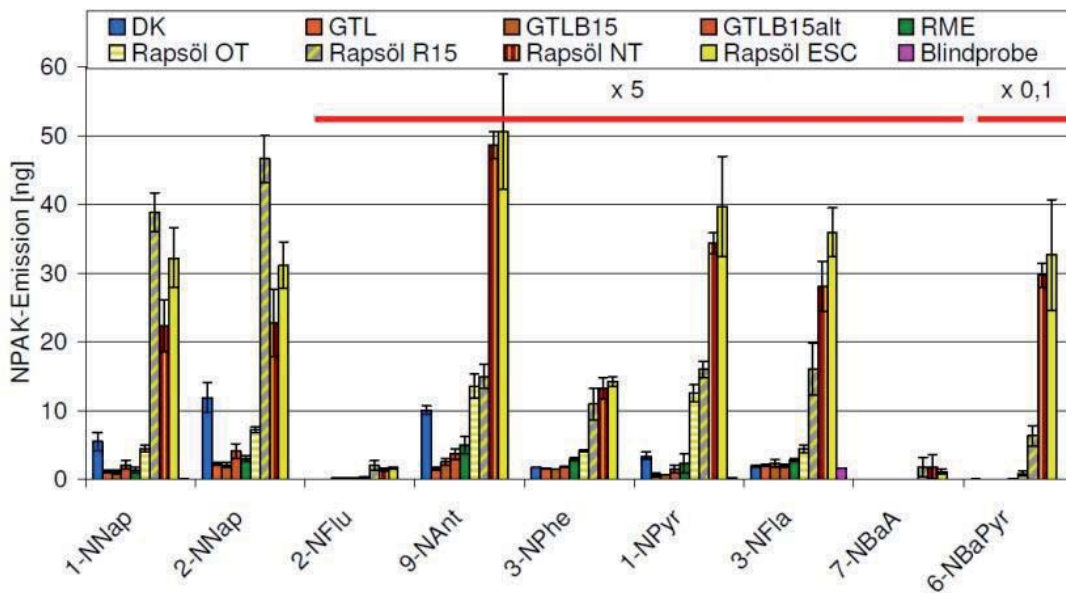


Abbildung 110: Nitro-PAK-Emissionen verschiedener Kraftstoffe (hier relevant DK, RME, GtL, GtLB15 und GtLB15alt) im ESC-Test an Mercedes Benz OM 906 LA aus Schaak (2012)

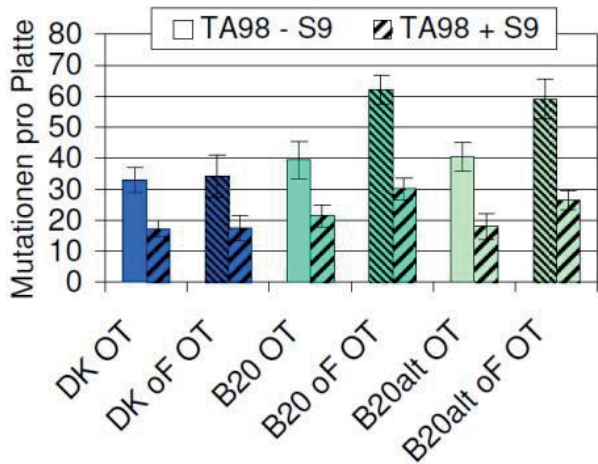


Abbildung 111: Mutagenität der Partikel verschiedener Kraftstoffe im ESC-Test (Probenahme ohne Transientanteil (OT) zwischen den Lastwechsel) an Mercedes Benz OM 906 LA aus Schaak (2012)

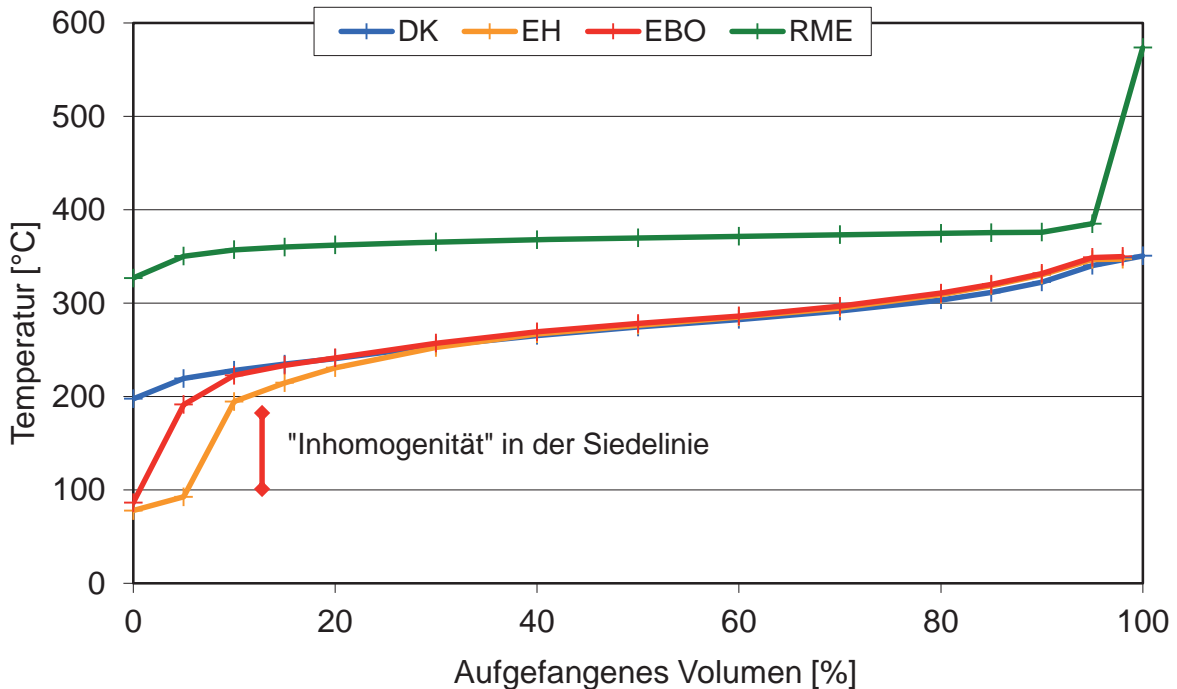


Abbildung 112: Siedelinie von DK, RME und den alkoholischen Mischkraftstoffen EH (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und 2 % (V/V) 1-Hexanol) und EBO (Zusammensetzung B10alt + 2 % (V/V) Ethanol und jeweils 2 % (V/V) 1-Butanol und 1-Oktanol) zur Veranschaulichung der „Inhomogenität“ der Siedelinie





