

FUELS JOINT  
RESEARCH GROUP



Band 11



Markus Knorr, Jürgen Krahl und 28 weitere Autoren

# 6. Biokraftstoffsymposium am 27. und 28. Februar 2014 Kraftstoffe von heute und morgen

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



Cuvillier Verlag Göttingen



## Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium





# Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium



### **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, 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

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

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-918-9

eISBN 978-3-7369-4918-8



Autoren:

## Autoren:

Ferdinand Bär  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Dieter Bockey  
Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen  
e.V. (UFOP)

Benedikt Bornschlegel  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Jacqueline Böhm  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Sascha Braun  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Thomas Brüning  
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung,  
Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

Jürgen Bünger  
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung,  
Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

Anne Cramer  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Mustafa Eskiner  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Andreas Fleischmann  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC) / Brose

Barbara Fey  
Thünen-Institut für Agrartechnologie,  
Braunschweig

Kristin Götz  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Henning Hopf  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Braunschweig

Jens Junge  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Stefanie Kerkering  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie,  
Westfälische Wilhelms-Universität, Münster

Markus Knorr  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Grietje van der Kooi  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Martin Kortschack  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Jürgen Krahl  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Alexander Mäder  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)



Autoren:

Axel Munak  
Thünen-Institut für Agrartechnologie,  
Braunschweig  
Kerstin Oster  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Martin Pychal  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Kevin Schaper  
Thünen-Institut für Agrartechnologie,  
Braunschweig

Bernd Schilder  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Olaf Schröder  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Anja Singer  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Christine Vogl  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)

Götz Westphal  
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der  
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung,  
Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

Uwe Zimmermann  
Technologietransferzentrums Automotive der  
Hochschule Coburg (TAC)



# Inhaltsverzeichnis

Vorwort .....	9
Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe und Rohstoffe.....	11
Aktueller Stand der förderpolitischen Rahmenbedingungen bei Biokraftstoffen in Deutschland und der EU.....	11
Methodenentwicklung, Messtechnik und Sensorik .....	15
Bestimmung des Alterungsgrades von Motoröl/Grundöl durch dielektrische Messmethoden.....	15
Elektrochemische Charakterisierung von Fetten, Schmierstoffen und Ölen unter besonderer Berücksichtigung des Alterungsgrades .....	23
Messung und Simulation von Entrainerwechselwirkungen mit Biodiesel .....	29
Parametrisierung einer Brennkammer zur Simulation der dieselmotorischen Verbrennung .....	39
Kraftstoffdesign .....	45
Aromatische Moleküle mit schalenförmiger Struktur: ein Ausflug in dreidimensionale Architekturen .....	45
Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO <sub>2</sub> -Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität.....	53
Parametrierung von Mischkraftstoffen für Dieselmotoren - am Beispiel von ternären Blends mit Fettalkoholanteil .....	61
Chemische Modifikation von Biodiesel mittels Olefin-Kreuzmetathese.....	67
Kraftstoff- und Ölwechselwirkungen .....	75
Untersuchungen zur Verwendung von Squalan als Modellsubstanz für Grundöl .....	75
Motoröladditivierung - Antioxidantien und ihre Auswirkungen auf die Grundölalterung .....	83
Schmiermitteladditive: Einfluss von Detergentien und Dispersantien auf die Motorölalterung .....	91
Kinetik der Biodieselalterung bei Raumtemperatur und Betrachtung spezieller Auf- und Abbauprodukte bei der Biodieselalterung unter Berücksichtigung verschiedener Alterungstemperaturen .....	101
Untersuchung des Alterungsverhaltens von Mischkraftstoffen unter Einsatz von Gemischen aus langkettigen Alkoholen .....	115
Abgase und deren Wirkung.....	129
Optimierung des Probenahmesystems für mutagene Abgasbestandteile .....	129
Chemische Analyse von Sedimenten aus der Lagerung von Heizöl-Blends .....	135
Dieselmotoremissionen und ihre biologischen Effekte - Ein Überblick aus 20 Jahren eigener Studien.....	141







## Vorwort

Der vorliegende Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC) entstand hauptsächlich aus studentischen Projektarbeiten, die in Coburg durchgeführt wurden. Sie erfolgten im Zuge des sogenannten forschenden Lehrens, bei dem Studierende frühzeitig in das wissenschaftliche Arbeiten eingeführt werden.

Ergänzt wird der Tagungsband um die Forschungsarbeiten von Doktorandinnen und Doktoranden unseres Arbeitskreises und um die Beiträge einiger Tagungsgäste.

Studierende haben einen höheren Lernerfolg, wenn sie in aktuelle Forschungsfragen eingebunden sind und damit wissenschaftliches Neuland betreten. Das setzt natürlich voraus, dass den Studierenden die Grundlagen der Fachlichkeit vertraut sind, die sie in ihren disziplinären Projektarbeiten anwenden.

Dieses Konzept des forschenden Lehrens wird im TAC seit einigen Jahren erprobt und mit Studierenden aus den Studiengängen Physikalische Technik, Bioanalytik, Maschinenbau und Analytical Instruments, Measurement- and Sensor Technology (AIMS) umgesetzt. Unser Arbeitskreis trifft sich wöchentlich und profitiert bei den regelmäßigen Projektpräsentationen und Diskussionen, die in englischer Sprache erfolgen, von der Vielfalt der Disziplinen.

Da zum wissenschaftlichen Arbeiten nicht nur die Methodik, sondern auch die Ergebnispräsentation gehört, findet in jedem Studienjahr eine studentische Tagung in Form des Biokraftstoffsymposiums statt, das sich im Äußeren nicht von professionellen Tagungen unterscheidet. Die Teilnehmer lernen dabei sowohl das Vortragen als auch die Tagungsetikette von Businessbekleidung bis zur Abendveranstaltung kennen.

Ermöglicht wird das Biokraftstoffsymposium durch unsere Sponsoren, denen wir ganz herzlich danken!

Im Namen aller Autorinnen und Autoren

Jürgen Krahl



Ein Blick ins *Schreiblabor*

Beim Aufschlagen des Tagungsbandes zum 6. Biokraftstoffsymposium stellen Sie sich vielleicht genau diese Frage: Wozu ein Schreiblabor?

Das Schreiblabor der Hochschule Coburg entstand aus dem BMBF geförderten Projekt der „Coburger Weg“ heraus und bietet fachspezifische und fachübergreifende Workshops zum wissenschaftlichen Schreiben an. Es ist Anlaufstelle für Studierende und Promovierende, die ihr Wissen über Textsorten in der wissenschaftlichen Kommunikation erweitern und ihre Schreibprozesse reflektieren und systematisieren wollen.

Der hier vorliegende Tagungsband entstand im Rahmen eines Schreibprojekts des Arbeitskreises Analytische Chemie und Kraftstoffforschung des TAC mit dem Schreiblabor. Die von den Studierenden auf der Grundlage der Projektarbeit verfassten Papers zeigen, wie das Schreiben in der Fachdisziplin verortet und wissenschaftlich fundiert begleitet werden kann.

Das Schreibprojekt „Tagungsband“ konnte in Kooperation mit Herrn Dipl. Ing. (FH) Markus Knorr zu einem Unterrichtsmodell weiterentwickelt werden, welches das Schreiben in der Fachdisziplin als Lernmedium versteht und die Erstellung des Projektberichts mit einer ersten Veröffentlichung verbindet. Ziel ist es, über das akademische Schreiben die Entwicklung sozialer und kommunikativer Kompetenzen zu fördern und einen Beitrag zur Persönlichkeitsbildung im Fachstudium zu leisten.

Regina Graßmann



# Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe und Rohstoffe

## Aktueller Stand der förderpolitischen Rahmenbedingungen bei Biokraftstoffen in Deutschland und der EU

Dieter Bockey,

Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V., Berlin

### Einführung

Auslöser für die Förderung von Biokraftstoffen war im Jahr 1993 die Einführung der sogenannten Flächenstilllegungsverpflichtung mit dem Ziel, den weiteren Zuwachs von nicht mehr finanzierbaren Getreideüberschüssen zu begrenzen. 1990 wurde die Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP) gegründet, u.a. mit dem Ziel für die stillgelegten Ackerflächen (D: ca 1 Mio. ha, EU (15): ca. 4,5 Mio ha) eine Nutzungsalternative zu entwickeln. Der landwirtschaftliche Berufsstand setzte sich erfolgreich dafür ein, dass auf Stilllegungsflächen nachwachsende Rohstoffe für Nichtnahrungsmittelzwecke angebaut werden durften. Die UFOP entwickelte daher eine Vielzahl von Aktivitäten (Öffentlichkeitsarbeit zur Absatzförderung von B100/Tankstellenausbau/Forschungsförderung), um schrittweise die Markteinführung von Biodiesel als Reinkraftstoff voranzutreiben. Die Gründungsphase fiel zusammen mit dem ersten internationalen Umweltgipfel in Rio de Janeiro. Seinerzeit waren sich die Regierungschefs einig, dass schließlich verpflichtende Maßnahmen (Kyoto-Protokoll) für den Klima- und Ressourcenschutz richtungsweisende Instrumente nationaler Umweltpolitikstrategien sein müssen. Vor diesem Hintergrund erlebte die Reinkraftstoffvermarktung einen mühsamen, wenn auch stetig wachsenden Aufschwung, begleitet von einer grundsätzlich positiven Akzeptanz in der Öffentlichkeit. Raps als Multitalent liefert mit seinem Ölanteil (40%) nicht nur die erforderliche Energiedichte als grundsätzliche Voraussetzung zur Substitution von Diesel, sondern überdies mit Rapsschrot eine wertvolle Eiweißfuttermittelquelle, die die Abhängigkeit von Sojaimporten reduziert.

In diesem Fahrwasser und in Verbindung mit einer allerdings von einer Überkompensationsprüfung begleiteten und befristeten Steuerbegünstigung, entwickelte sich der Markt für Biodiesel als Reinkraftstoff. In 2007 wurde an über 1.900 öffentlichen Tankstellen Biodiesel angeboten und mit dem Absatz zusammen im Transportgewerbe ca. 3,3 Mio. Biodiesel zzgl. 0,7 Mio. t Rapsölkraftstoff (ca. 13 % des Dieselkraftstoffs) abgesetzt.

Die förderpolitischen Rahmenbedingungen haben sich seitdem erheblich geändert, weil die preisliche Vorzüglichkeit gegenüber dem Dieselkraftstoff schließlich durch eine schrittweise Teilbesteuerung und ab dem Jahr 2013 durch eine volle Besteuerung kompensiert und durch die Beimischungsverpflichtung gemäß des sog. Biokraftstoffquotengesetzes abgelöst wurde. Die energetische Quote beträgt 2014 6,25% und wird ab 2015 durch eine Treibhausgasbindungsverpflichtung abgelöst. Die endgültige Entscheidung des Bundestages über die konkrete Ausgestaltung stand zum Redaktionsschluss noch nicht fest. Die positive Entwicklung der Biodieservermarktung als Reinkraftstoff schritt aus Sicht der Finanzpolitiker zu schnell voran, hohe Steuerausfälle wurden befürchtet.



Rechtsgrundlage für die nationale Förderung von Biokraftstoffen in der Europäischen Union war der sogenannte Aktionsplan Biokraftstoffe (2003/30/EG). Dieser sah jedoch für die Mitgliedstaaten nicht verpflichtende Ziele vor, beginnend im Jahr 2005 mit 2 Prozent und im Jahr 2010 mit 5,75 Prozent. Die Berichterstattung der Mitgliedstaaten machte deutlich, dass diese nicht verpflichtenden Ziele keine ausreichende Motivation waren, die Umstellung auf regenerative Energiequellen im Transportsektor voranzutreiben.

### EU-Klimaschutzpolitik und die RED

Unter der deutschen Rapspräsidentschaft wurde im Jahr 2007 das sogenannte EU-Klimaschutzprogramm beschlossen. Erstmals wurden für alle Mitgliedstaaten verpflichtende Zielvorgaben für den Klimaschutz ( 20 Prozent Treibhausgasminderung gegenüber 1990) Energieeffizienzvorgaben (20 Prozent) sowie ein Unterziel für Erneuerbare Energien im Transportsektor in Höhe von 10 Prozent, gemessen am Endenergieverbrauch, vorgegeben. Gesetzlich verankert wurden diese Zielvorgaben in der Renewable Energy Directive (2009/28/EC) – RED. Die RED verpflichtet die Mitgliedstaaten mit nationalen Aktionsplänen den erforderlichen Biokraftstoffbedarf für die Zielerreichung aufzuzeigen. Diese Aktionspläne (EU-Biodieselbedarf 2020: ca. 21 Mio. t) machten klar, dass das vorgegebene Ziel ohne Anpassung der Kraftstoffnormen für Diesel und Bioethanol (blend walls) und durch zusätzliche Importe (Biomasserohstoff / Biokraftstoffe) nicht erfüllt werden kann. Die UFOP hatte - leider ohne Erfolg - wiederholt gefordert, dass nur mit einer wissenschaftlichen Biokraftstoffstrategie in Verbindung mit der erforderlichen Begleitforschung sowie einer Biomasserohstoffstrategie, dieses zeitnahe Ziel erfüllt und mit einer breit angelegten europäischen Öffentlichkeitsarbeit die erforderliche öffentliche Akzeptanz (Tank/Teller-Diskussion) hergestellt werden kann.

Bei einem geschätzten Dieserverbrauch von 205 Mio. Tonnen im Jahr 2020 würden ca. 22,5 Mio. Tonnen Biodiesel benötigt, entsprechend einer Rapsanbaufläche von ca. 16 Mio. Hektar. Wird die Zumischungsbeschränkung für Biodiesel gemäß der Europäischen Dieselmotornorm (EN 590 - B7) zugrunde gelegt, müssten immerhin noch 13,5 Mio. Tonnen Biodiesel beigemischt werden, dies entspricht rund 9,6 Mio. Hektar Rapsanbau. In der EU tatsächlich angebaut werden ca. 6,4 Mio. Hektar. Erwartungsgemäß kritisch wurde deshalb die Frage diskutiert, ob die Einführung dieser verpflichtenden Zielvorgabe und die Umsetzung in nationales Recht durch Quotenverpflichtungen, der hierfür erforderliche Rohstoffbedarf zu negativen Auswirkungen bei der Nahrungsmittelversorgung und zu höheren Agrarpreisen (Tank/Teller-Diskussion) führen könnte und für den Marktausgleich zusätzliche Anbauflächen (indirekter Landnutzungs-Effekt –iLUC) geschaffen (schlimmstenfalls durch Urwaldrodung) werden müssen. Das Thema indirekte Landnutzungsänderungen ist bis heute eines der Kernthemen in der politischen Auseinandersetzung. Die RED sah deshalb bereits einen Prüfauftrag an die Kommission vor, verbunden mit der Ermächtigung, einen Legislativvorschlag (s.u.) vorzulegen. Allerdings gibt die bestehende RED bereits besondere Mindestkriterien für die Anrechnung auf die Zielvorgabe bzw. für den Marktzugang von Biokraftstoffen oder für deren Herstellung bestimmte Rohstoffe in die Europäische Union vor – und dies ist neu. Diese umfassen Treibhausgasminderungsanforderungen in Höhe von zurzeit 35 Prozent bzw. ab 2017 mindestens 50 Prozent sowie den Nachweis, dass der Rohstoff von Flächen stammt, die bereits vor dem 1. Januar 2008 landwirtschaftlich genutzt wurden. Die RED ist damit der „Treiber“ für die internationale Implementierung von Nachhaltigkeitskriterien, zu denen u. a. auch die Anerkennung der internationalen Arbeitsnormen (ILO) gehört. Diese Anforderungen müssen durch von der EU-



Kommission zugelassene Zertifizierungssysteme (aktuell 17) geprüft und über die gesamte Warenkette hinweg dokumentiert werden. Man stelle sich analoge Kriterien bei fossilen Rohstoffen/Kraftstoffen oder im Textilbereich vor!

Im Fokus der medialen Auseinandersetzung stand und steht insbesondere das Thema Palm- und Sojaöl. Nicht nur die UFOP, sondern auch Greenpeace beauftragte Untersuchungen zur Rohstoffzusammensetzung von Biodiesel an öffentlichen Tankstellen. Erwartungsgemäß war insbesondere in der Sommerperiode der Anteil an importierten Pflanzenölen (Palm-, Palmkern und Sojaöl) am größten. Die Winterqualität (Anforderung minus 20 Grad Celsius) ist dagegen praktisch nur mit Rapsölmethylester erfüllbar. Mit hydriertem Pflanzenöl (HVO) trat jedoch ein neuer „Wettbewerber“ in den europäischen Markt ein, allerdings mit einem Gesamtpotenzial von nur 2 Mio. Tonnen. Die Richtlinie sieht überdies vor, dass Biodiesel aus Abfallölen (z. B. Frittenöl) doppelt auf die Quotenverpflichtung angerechnet werden kann. Im Lichte dieser Rahmenbedingungen stellt sich naturgemäß die Frage, ob die Mindestanforderung gemäß der europäischen Norm für Biodiesel – EN 14214 – immer gewährleistet wird oder hierdurch auch Qualitätsprobleme importiert werden? Die europäische Biodieselwirtschaft gibt hierauf keine Antwort.

### Stand der Beschlusslage der Europäischen Institution

Die Kommission hatte im Oktober 2012 ihren Vorschlag zur Änderung der europäischen Richtlinie vorgelegt. Dieser sieht eine bis 2020 zeitliche Begrenzung und Deckelung von Biokraftstoffen aus Nahrungsmittelpflanzen in Höhe von 5 Prozent und eine 4- bzw. 2-fach-Anrechnung für Biokraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen vor. Im Rahmen der Berichterstattung sollen iLUC-Faktoren als Maluswerte nach Rohstoffarten (Stärke, Zucker, Ölpflanzen) differenziert zunächst in Form der Berichterstattung eingeführt werden. Dieser Vorschlag entwickelte sich zu einem der wichtigsten Streitpunkte in der Erneuerbare-Energien-Politik der Europäischen Union. Als Voraussetzung für die Einleitung des sog. Trilogverfahrens müssen auch das Europäische Parlament und der zuständige Ministerrat – in diesem Fall der Energieministerrat – einen Standpunkt beschließen. Erst im September 2013 kam das Europäische Parlament zu einem Beschluss. Dieser sieht eine Deckelung von Biokraftstoffen aus Nahrungsmittelpflanzen in Höhe von 6 Prozent sowie die Streichung der Vierfachenrechnung von Biokraftstoffen aus Reststoffen vor, stattdessen eine Doppelanrechnung. Dafür soll nach Vorstellung des Europäischen Parlamentes aber eine Unterquote in Höhe von 2,5 Prozent fortschrittlicher Biokraftstoffe eingeführt werden. Unter fortschrittliche Biokraftstoffe versteht die Politik nicht eine verbesserte Kraftstoffqualität, sondern Biokraftstoffe aus Rohstoffherkünften, die nicht mit Nahrungsmittelmärkten konkurrieren. Für Biokraftstoffe aus völlig neuen bzw. Anbauflächen unabhängige Biomasse, wie z. B. Algenöl oder die Methanisierung von Windenergie (Power to Gas) sollen vierfach auf die Quotenverpflichtung bzw. Zielerfüllung angerechnet werden.

Der Energieministerrat verständigte sich Mitte Juni 2014 auf einen Standpunkt. Dieser sieht 7 Prozent als Deckelung bei Biokraftstoffen aus Nahrungsmitteln vor und hat überdies den Bedenken der Biokraftstoffverbände und insbesondere der Landwirtschaft Rechnung getragen, kein verpflichtendes Unterziel für fortschrittliche Biokraftstoffe einzuführen, sondern ein freiwilliges Ziel in Höhe von 0,5 Prozent. Die hieraus hergestellten Biokraftstoffe können zweifach auf die Quotenverpflichtung angerechnet werden. Der Rat hat, wie das Parlament, anerkannt, dass bezüglich der Frage zur Einführung von iLUC-Faktoren und der wissenschaftlichen Beurteilung der Ursache-Wirkungsbeziehungen noch erheblicher Forschungsbedarf besteht und deshalb eine Berichterstattungspflicht eingeführt werden soll.



Insgesamt ist festzustellen, dass der Regelungsumfang und die Regelungstiefe ein für Außenstehende nicht mehr nachvollziehbares Maß erreicht haben. Es wird daher auch Aufgabe der Biokraftstoffverbände sein, im Rahmen ihrer Öffentlichkeitsarbeit die entsprechende Transparenz in Bezug auf die Regelungsanforderungen herzustellen. Denn schließlich darf im positiven Sinne nicht übersehen werden, dass mit diesen durchaus sehr komplizierten Regelungen zugleich umfassende und sehr wahrscheinlich stetig steigende Anforderungen an die Nachhaltigkeitszertifizierung in Drittstaaten einhergehen. Die Diskussion über die Qualität der Zertifizierung, Kontrollmaßnahmen usw. reicht auch in diese Länder hinein. Insofern müssen Nicht-Regierungsorganisationen gerade hier tätig sein und sind gefordert, die Qualität der Zertifizierungssysteme und der Zertifizierungsstellen im Blick zu behalten. Der WWF hatte hierzu im Auftrag der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe eine Studie geführt, die EU-Kommission hat eine Studie mit dem gleichen Ziel und der Ableitung von Verbesserungsvorschlägen vergeben. Kurzum: Biokraftstoffe übernehmen hier eine Pionieraufgabe, denn analoge Anforderungen auf internationaler Ebene gibt es praktisch nur im Ökolandbau.

### Wie sieht die Perspektive aus?

Die Biokraftstoffbranche fordert angesichts der historischen Entwicklung der förderpolitischen Rahmenbedingungen und der aktuellen Diskussion zur Novellierung der RED längerfristig verlässliche Rahmenbedingungen ein. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen sind Investitionen in Forschung und Entwicklung oder auch Anlagentechnologien für die strategische Weiterentwicklung von Biokraftstoffen auf Basis von Reststoffen oder neuen Rohstoffen wie auch die Entwicklung von Power to Gas nicht möglich. Der Investitionsbedarf steigt bei gleicher Kapazität im Vergleich zu herkömmlichen Biokraftstoffproduktionsanlagen überproportional an. Es gibt kaum Investitionen, außer diese werden mit erheblichen Steuermitteln gefördert. Das Beispiel CHOREN zur Produktion von BtL-Kraftstoffen in Sachsen ist ein warnendes Beispiel einer verfehlten Förderung.

Die Beimischung von Biokraftstoffen in Form von verpflichtenden Mengenanteilen hat sich als Instrument zur Erfüllung der Zielvorgabe auf europäischer Ebene durchgesetzt. Aber auch in anderen Ländern wie z. B. Südamerika oder Asien wurden inzwischen gesetzliche Regelungen für eine Mindestverwendung von Biokraftstoffen als Beimischungskomponente eingeführt. Der internationale Preiswettbewerb wird dazu führen, dass nicht zuletzt aus Kostengründen die Diversifikation der Rohstoffe für die Biokraftstoffherstellung weiter zunehmen wird. Hiermit einhergehend ist aber auch die Forschung gefordert, den Prozess zu begleiten, damit nicht nur möglichst kosten- und treibhausgas-effiziente Biokraftstoffe den Marktzugang finden, sondern auch Biokraftstoffe, die in ihrer Qualität mit der zukünftigen Qualitätsentwicklung bei fossilen Kraftstoffen mithalten können.



# Methodenentwicklung, Messtechnik und Sensorik

## Bestimmung des Alterungsgrades von Motoröl/Grundöl durch dielektrische Messmethoden

Jacqueline Böhm, Jens Junge, Mustafa Eskiner, Markus Knorr

### Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde der Alterungsgrad eines Grundöl- 10 % (v/v) RME-Gemisch bestimmt. Als Messmethode wurde die Frequency-Domain-Methode ausgewählt, mit deren Hilfe die relative Permittivität bzw. der Verlustfaktor während der Alterung bestimmt werden kann. Das Gemisch alterte in einem Temperaturschrank bei ständiger Luftzufuhr. Während der Alterung wurden Proben entnommen und mit verschiedenen Messmethoden auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Probenreihe zeigte zwei Farbänderungen während der Alterung. Zwischen diesen Farbumschwüngen war ein starker Anstieg des Verlustfaktors messbar. Dieser war auf die Bildung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren zurückzuführen, welche mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Diese Banden bauten sich ab dem zweiten Farbumschwung wieder ab. Währenddessen bildete sich eine zähe Ablagerung auf dem Boden der Probenwanne. Hieraus ließ sich schlussfolgern, dass die Stoffe zu etwas höhermolekularem weiterreagiert haben und sich dann am Boden ablagerten. Diese Vermutung konnte mit GPC-Messungen bestätigt werden. Das Gemisch begann erst ab dem ersten Farbumschwung zu altern, was an einem deutlichen Viskositätsanstieg zu erkennen war. Der RME hatte sich somit komplett abgebaut und es bildeten sich Oligomere.

### Einleitung

Ein moderner Dieselmotor ist mit einem Dieselpartikelfilter (DPF) ausgestattet, da bei der Verbrennung des Kraftstoffs Partikel produziert werden. DPF müssen je nach Betriebszustand einer Regeneration unterworfen werden. Um den Filter zu regenerieren, erfolgt eine späte Nacheinspritzung von Dieselkraftstoff in den Brennraum. Diese wird so eingeleitet, dass der Kraftstoff nicht im Zylinder, sondern im Katalysator verbrennt und somit die Betriebstemperatur des DPF erhöht. Dadurch wird der DPF auf eine erhöhte Temperatur gebracht und die Rußpartikel zu Kohlendioxid verbrannt werden [1].

Durch die Nacheinspritzung gelangt unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl. Im Dieselkraftstoff ist nach dem Biokraftstoffquotengesetz eine Maximalbeimischung von 7 % (v/v) Biodiesel enthalten [2]. Dieser besitzt einen höheren Siedebereich (ca. 310 °C – 330 °C) und kann im Motoröl verbleiben, während mineralischer Dieselkraftstoff aufgrund seines Siedeverhaltens zum großen Teil wieder aus dem Motoröl ausdampft. Der verbleibende Biodiesel führt zu einer Verdünnung des Motoröls sowie zu einer Verringerung der Viskosität des Motoröls [3].

Bei längerem Betrieb führt der eingetragene Biodiesel zur Ölverdickung, welche durch die Oxidation des Biodiesels hervorgerufen wird. Die Bildung von Oligomere und Ölschlamm ist möglich, was die



Schmierung des Motors beeinträchtigt. Dies kann zu Verstopfungen von Ventilen und Düsen führen und somit den Verschleiß steigern [4].

Motoröl enthält rund 22 % (v/v) an Additiven [5], welche die Alterung des Öls herauszögern sollen. Da die Alterung des Öls und nicht der Abbau der Additive gemessen werden soll, wird Grundöl statt Motoröl verwendet. Es werden die Veränderungen des Dielektrikums mit einem kapazitivem Sensor gemessen.

## Materialien und Methoden

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Durchführung des Versuches. Es wird auf den Aufbau, sowie die Durchführung der Arbeit eingegangen.

### Versuchsaufbau

Die Alterung wird bei einer Temperatur von 92 °C durchgeführt. Die Wahl der Temperatur erfolgt nach der ungefähren Realtemperatur des Motoröls in der Ölwanne des Dieselmotors. Der Luftfluss beträgt 141 L/h und wird über Flussregler auf alle Fritten gleichmäßig verteilt. Das zu untersuchende Gemisch von 5,5 L besteht aus Grundöl mit 10 % (v/v) Rapsölmethylester (RME) und altert über insgesamt 496 Stunden. In Abbildung 1 ist der verwendete Messaufbau dargestellt.

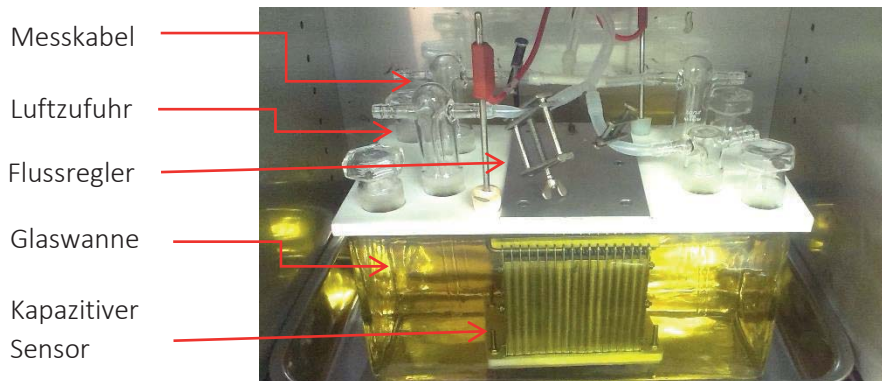


Abbildung 1 Verwendeter Versuchsaufbau mit einem Grundöl- 10 % (v/v) RME-Gemisch

### Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Alterung wird die Leerkapazität  $C_0$  des Sensors bestimmt. Während der Alterung bei 92 °C werden, je nach Änderung der Messwerte, in einem Bereich von 1 h – 10 h die Kapazität  $C$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  gemessen. Der Verlustfaktor wird dabei in Abhängigkeit der Frequenzen 0 Hz bis 20 kHz in 20 Hz- Schritten und 20 kHz bis 100 kHz in 200 Hz- Schritten bestimmt. Aus der Leerkapazität  $C_0$  und der Kapazität  $C$  lässt sich die relative Permittivität wie folgt berechnen:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Formel 1 Bestimmung der relativen Permittivität

Zusätzlich finden noch regelmäßige Probenentnahmen statt. Je nach Farbänderung des Gemischs werden 2 bis 4 Proben täglich über eine Alterungsdauer von 496 Stunden entnommen. Die

auffälligsten Proben werden entnommen und von links nach rechts, im zeitlichen Verlauf, dargestellt (Abbildung 2). Bei der rechten Probe handelt es sich um die Ablagerung, welche sich während der Alterung auf dem Boden der Glaswanne gebildet hat.

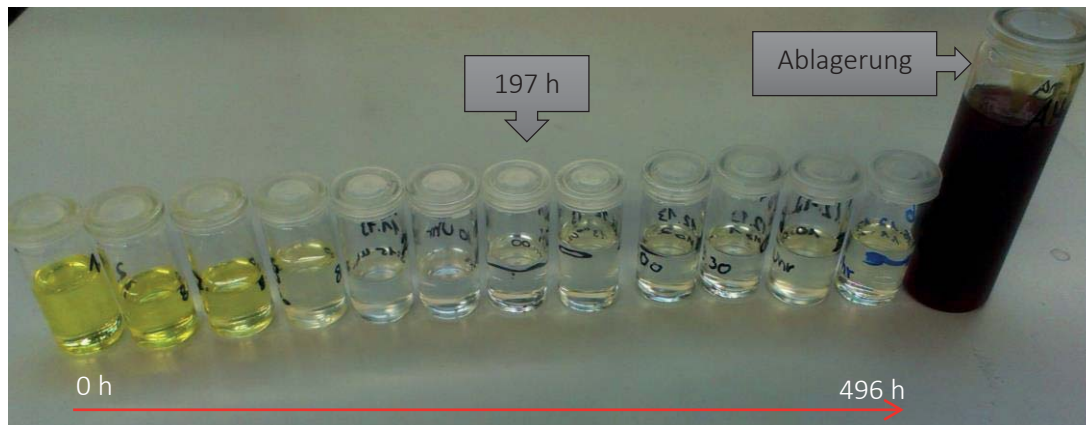


Abbildung 2 Farbänderung der auffälligen Proben und die Ablagerung

Die Probenreihe wird erst klarer und farbloser, bis sie sich ab einem Farbumschlag bei 197 h wieder verfärbt.

Um einen Überblick der Veränderungen der Proben zu erhalten, wird mit jeder genommenen Probe eine Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)-Messung durchgeführt. Die Zusammensetzung der auffälligsten Proben kann mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GCMS) bestimmt werden. Mit der genauen Molmassenverteilung der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messung konnten Ergebnisse der vorherigen Messungen bestätigt und relativen molaren Massen der gebildeten Oligomere untersucht werden. Zur Bestätigung des Viskositätsanstieges während der Alterung wird mit den auffälligen Proben eine Viskositätsmessung mit dem Viskosimeter durchgeführt.

## Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Auswertung der gesammelten Messdaten. Hier wird auf die einzelnen Messergebnisse sowie Zusammenhänge zwischen diesen eingegangen.

### Relative Permittivität

Aus der Kapazität wird, wie in Formel 1 beschrieben, die relative Permittivität berechnet und für drei Frequenzen in ein Diagramm eingezeichnet (Abbildung 3). Zu erkennen ist, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Linien nahezu deckungsgleich sind. Es liegt demnach eine Frequenzunabhängigkeit der relativen Permittivität vor. Daraus wird ersichtlich, dass die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen von 20 Hz – 100 kHz unter der molekülspezifischen Relaxationsfrequenz liegen. Dadurch kann sich die Orientierungspolarisation immer vollständig ausbilden und somit eine Frequenzunabhängigkeit entstehen.

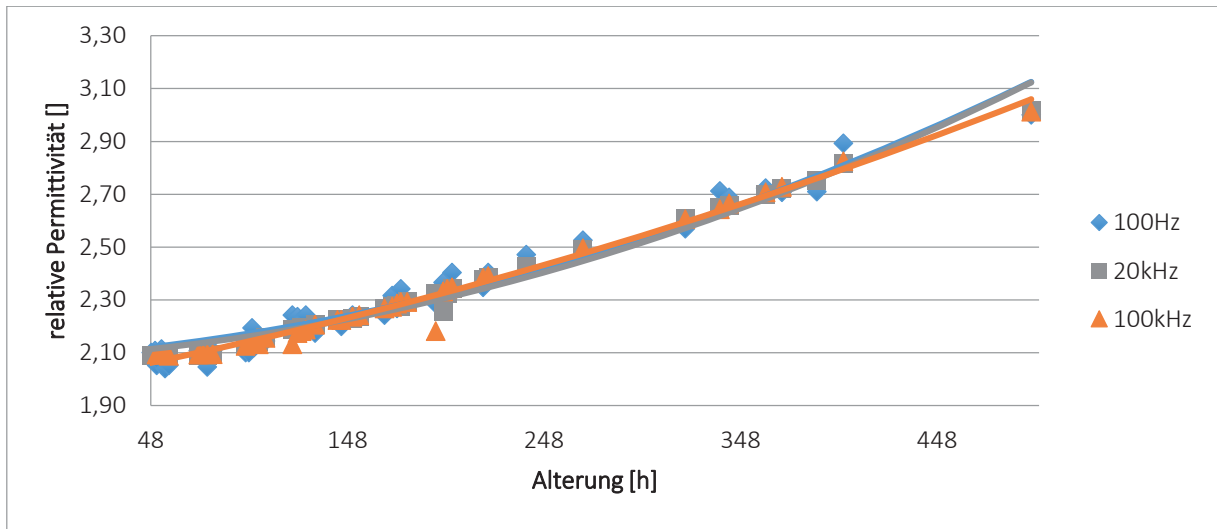


Abbildung 3 Zeitlicher Verlauf der relativen Permittivität bei 92°C

### Verlustfaktor

Bei den niedrigen Frequenzen, steigt mit zunehmendem Alterungsgrad der Verlustfaktor immer stärker an. Bei den höheren Frequenzen gab es im Bereich von ca. 90 Stunden bis ca. 200 Stunden einen Anstieg des Verlustfaktors (Abb. 4 transparenter Bereich). Zu dieser Zeit finden auch zwei Farbumschwünge der Proben statt. Daraus folgt, dass zwischen den Farbumschwüngen erst hohe Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste entstehen, die sich bis zum zweiten Farbumschwung wieder abbauen.

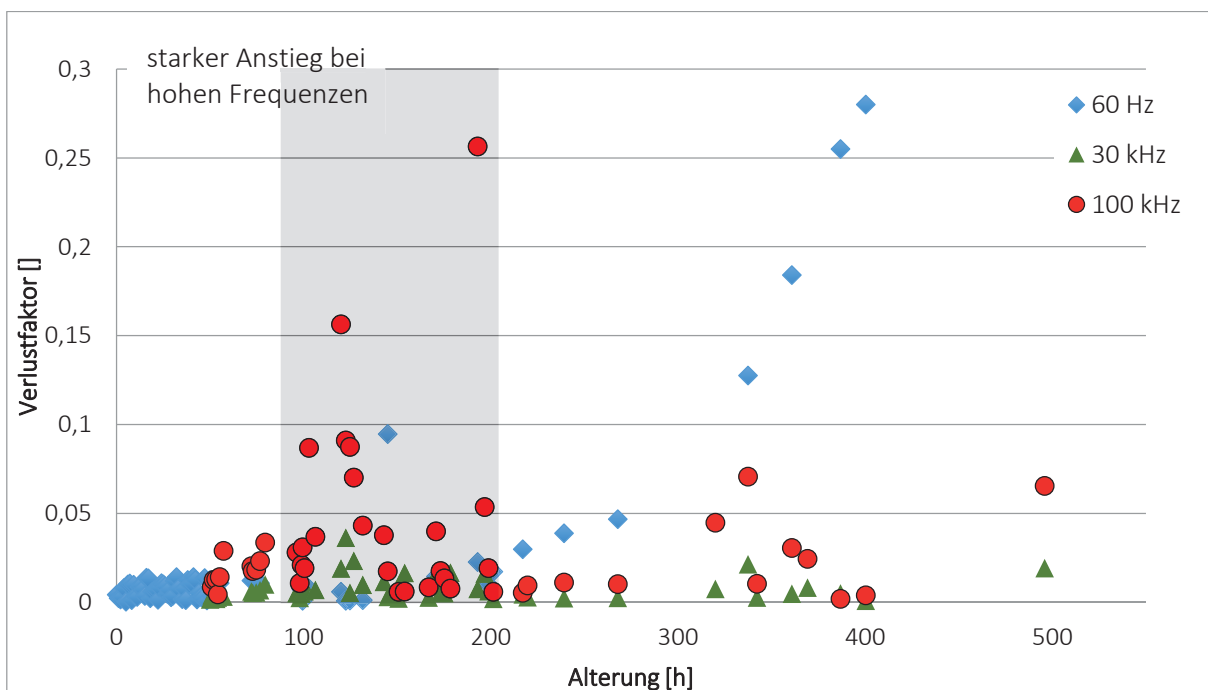


Abbildung 4 Zeitlicher Verlauf des Verlustfaktors bei 92 °C

### FTIR – Messung

Um das Verhalten der Proben bei der Oxidation des Grundöl-RME-Gemischs zu untersuchen, werden FTIR-Spektren aufgenommen (Abbildung 5/Abbildung 6).

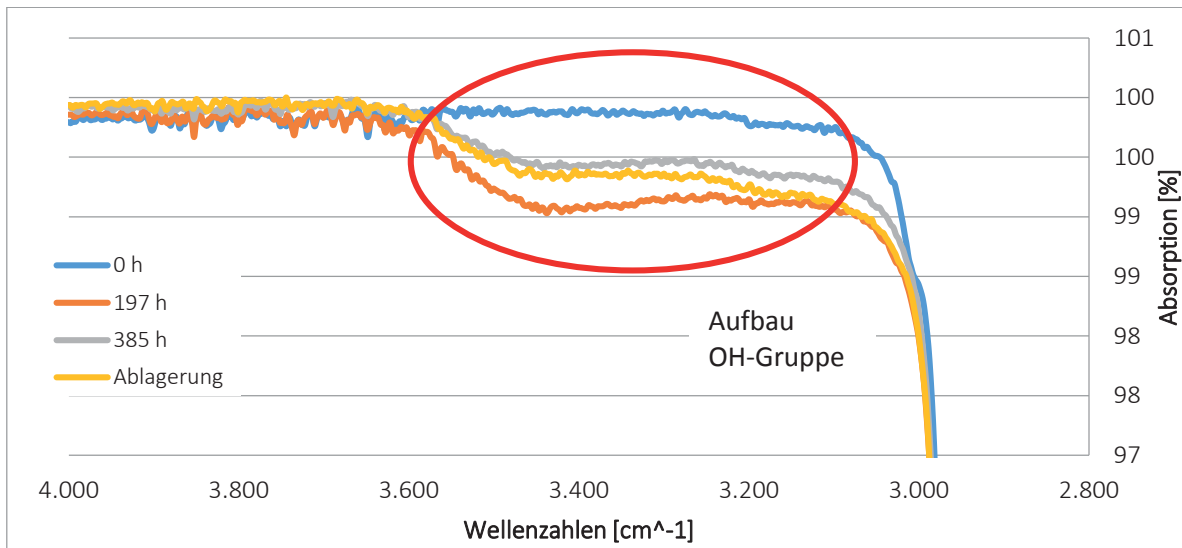


Abbildung 5 Veränderung der Hydroxylgruppe

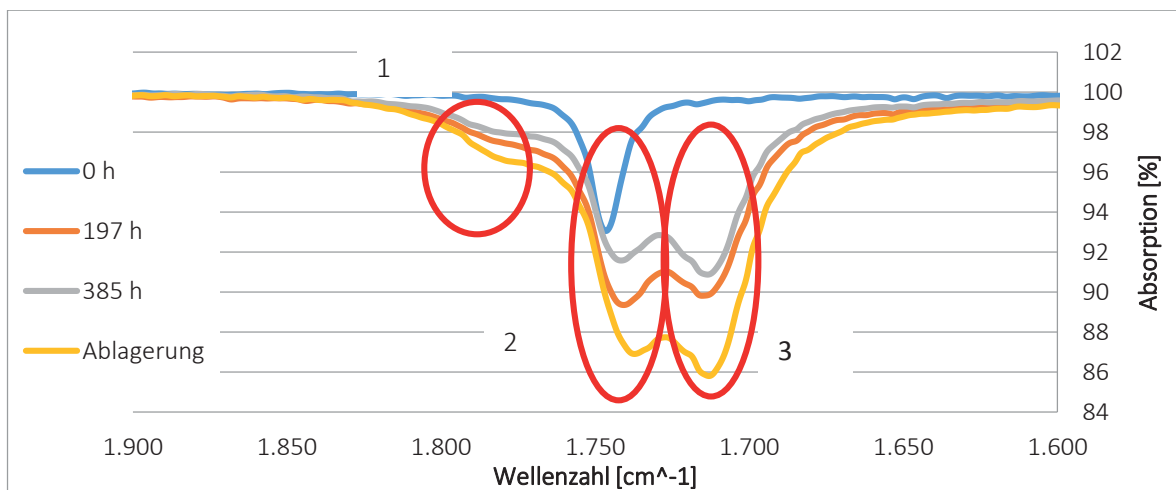


Abbildung 6 Veränderung der Carbonylgruppe

In zwei Bereichen wird eine besondere Veränderung des Spektrums erkannt. Im ersten Bereich (Abbildung 5) ist ein Aufbau der OH-Gruppe zu erkennen, welche durch oxidative Abbauprodukte wie Carbonsäuren oder Alkohole verursacht werden kann. In Bereich 2 (Abbildung 6) steigt die Carbonylbande, welches auf Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone zurückzuführen ist. Aufgefallen ist auch, dass der Graph in diesem Bereich nach dem Farbumschwung bei 197 h wieder sinkt. Der Grund dafür könnte sein, dass sich während der Alterung die Stoffe zu etwas höhermolekularen reagiert haben und eine Ablagerung am Boden der Wanne bilden. Zu erkennen ist dies auch am vergleichbaren Anstieg des Ablagerungsgraphen (Abbildung 6).

### GCMS - Messung

Aus der GCMS-Messung werden zwei Bereiche hervorgehoben, da sie merkliche Veränderungen aufweisen.

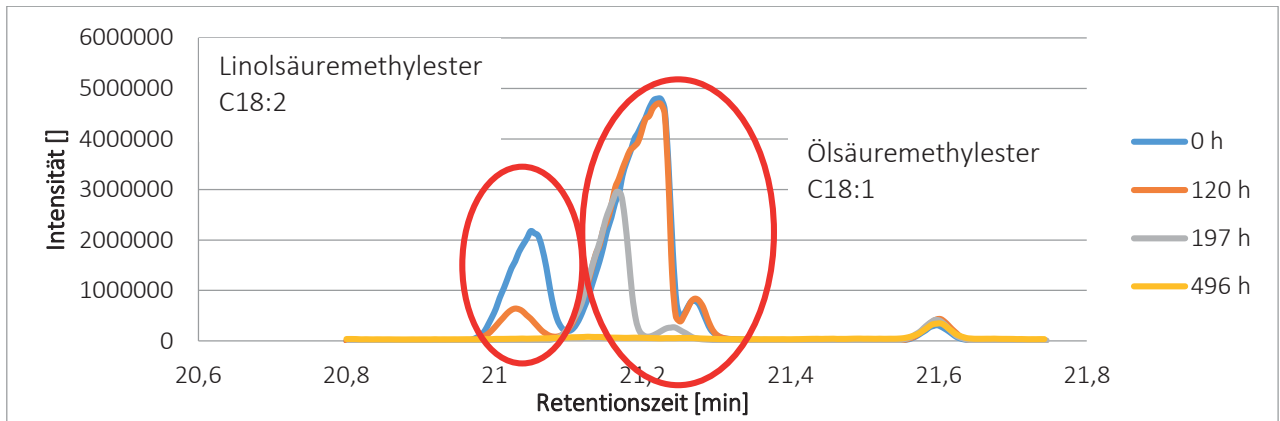


Abbildung 7 Bereich 1 der GC/MS-Messung mit Abbau von C18:2 und C18:1

In Abbildung 7 ist bei der Retentionszeit von 21,05 min ein Abbau der Linolsäuremethylester C18:2 zu erkennen. Besonders aufgefallen ist, dass sich erst ab dem Farbumschwung bei 197 h der rechte Peak bei 21,2 min abbaut, während der C18:2 Peak zu diesem Zeitpunkt schon nicht mehr zu sehen ist. Der rechte Peak bei 21,2 min Retentionszeit entspricht Ölsäuremethylester C18:1, der sich bis 496 h ebenfalls komplett abbaut.

In Abbildung 8 ist ein Anstieg der Trans- und Cis-Verbindungen eines Epoxides bei 24,26 min und 24,5 min Retentionszeit zu erkennen. Dabei handelt es sich um ein Keton. Wie schon in der FTIR-Messung gesehen, wird sich das Keton nach dem Farbumschwung bei 197 h wieder abbauen.

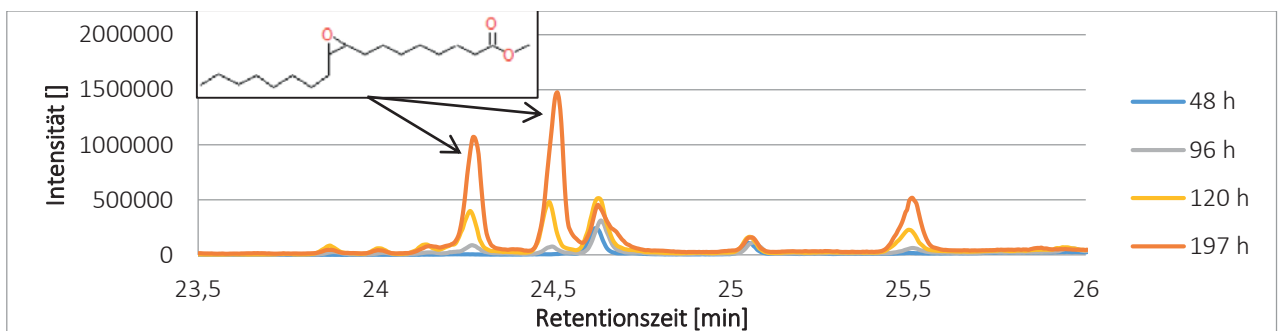


Abbildung 8 Bereich 2 der GC/MS - Messung mit Anstieg des Ketons

### GPC - Messung

Wie bei der GCMS-Messung, konnte mittels GPC-Messung der Abbau von RME festgestellt werden (Abbildung 9). Bei der GPC-Messung werden die relativen molaren Massen zum Kalibrierstandard Polyethylen Glycol der verschiedenen Proben ermittelt. Hierbei fiel auf, dass sich links neben dem sich abbauenden RME-Peak (etwa 400 g/mol) nach ca. 197 Stunden ein weiterer Peak bei einer molaren Masse von circa 300 g/mol aufzubauen beginnt (siehe Abbildung 9). Es konnte jedoch mittels GPC nicht bestimmt werden, um was es sich dabei genau handelt. Im Bereich zwischen 1200 g/mol und 2000 g/mol bilden sich Oligomere.

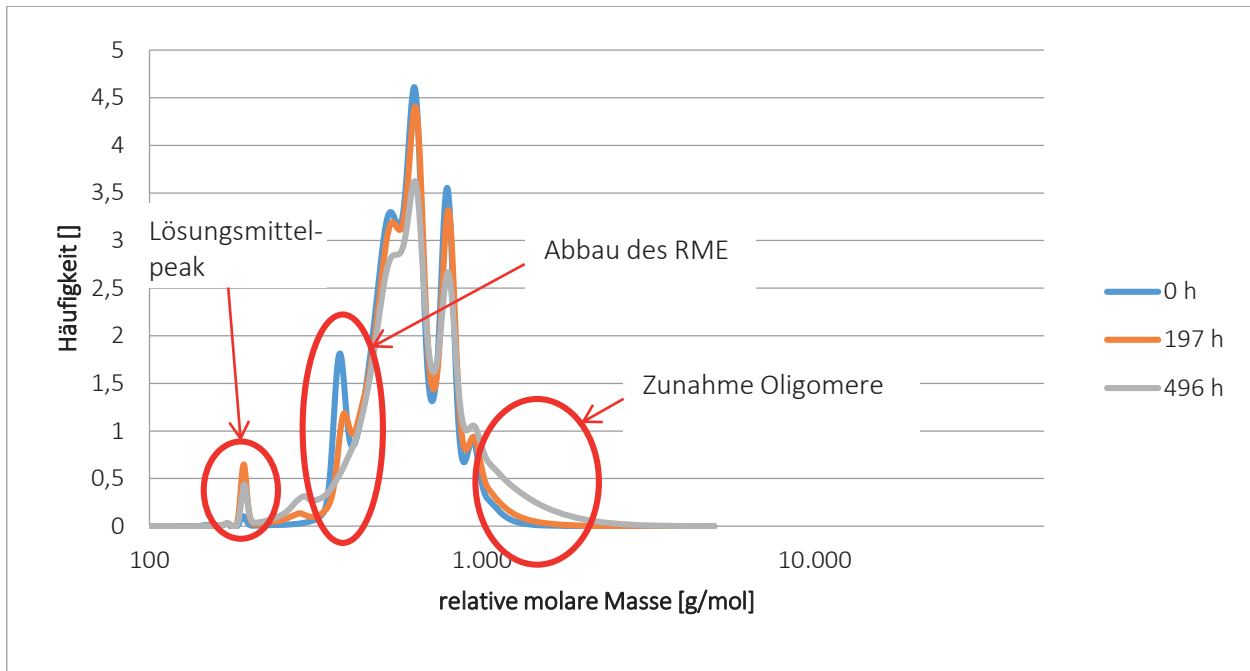


Abbildung 9 GPC-Messung mit Abnahme des RME und Zunahme von Oligomeren

Die Untersuchung der Ablagerung zeigte, dass hier molare Massen bis zu 49 000 g/mol entstehen. Da die Kalibrierung der GPC nur bis 21 300 g/mol geht, sind alle darüber liegenden Werte extrapoliert und keine weiteren Aussagen über die Ablagerung mittels GPC möglich.

#### Kinematische Viskosität bei 40 °C

Die Viskosität des Gemisches hat sich bis 96 Stunden kaum verändert. Erst ab 96 Stunden beginnt die Zähigkeit der Substanz stärker zu steigen (Abbildung 10). Zu diesem Zeitpunkt findet auch der erste Farbumschwung statt, ab dem kommt es zu einer verstärkten Oxidation und Polarisation.

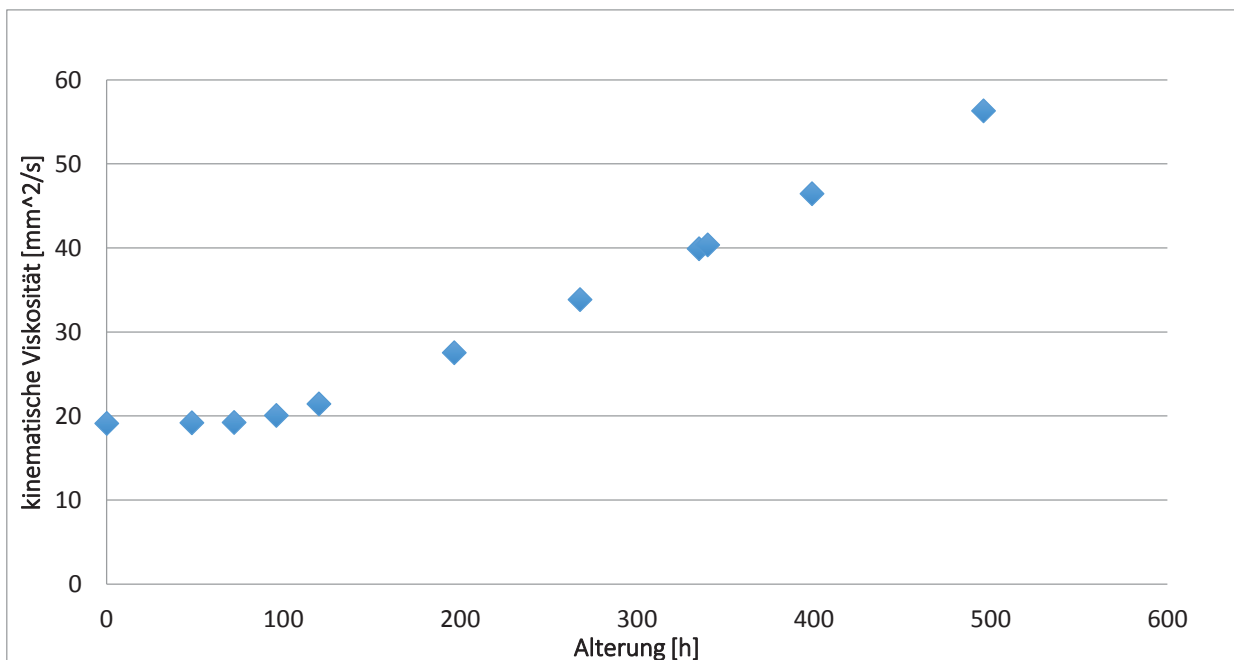


Abbildung 10 Anstieg der kinematische Viskosität während der Alterung



## Zusammenfassung

Während der Alterung nimmt die relative Permittivität und somit auch die Polarität zu. Hierbei zeigt sich im untersuchten Frequenzbereich von 0,1 bis 100 kHz eine Frequenzunabhängigkeit. Mit Hilfe des Graphen der relativen Permittivität (Abbildung 3), lässt sich der Alterungsgrad des Gemischs bestimmen. Hierfür muss eine Regressionsgerade an den Graphen angelegt werden.

Auffällig ist, dass gerade bei den Farbumschwüngen sich das Gemisch aus Grundöl und 10 % (v/v) RME verändert hat. Der Verlustfaktor weist im Bereich zwischen den Umschwüngen einen erheblichen Anstieg auf (Abbildung 4). Es bildeten sich bis zum zweiten Farbumschwung Ketone, Aldehyde und Carbonsäuren (Abbildung 5/Abbildung 6) aus, die sich nach diesem Punkt wieder abbauten und als höhermolekulare Moleküle in Form einer Ablagerung am Boden der Probenwanne absetzten (Abbildung 2). Die Viskosität beweist auch, dass erst ab dem ersten Farbumschwung eine Alterung der Probe stattfindet. Diese beginnt zu oxidieren und polymerisieren, während die Viskosität immer mehr zunimmt (Abbildung 10).

Es konnten in der vorliegenden Arbeit Zusammenhänge zwischen den chemischen bzw. physikalischen Veränderungen und den Farbumschwüngen des Grundöl mit 10 % (v/v) RME nachgewiesen werden. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs sollte genauer überprüft werden, was den in Abbildung 4 gezeigten Anstieg des Verlustfaktor zwischen den beiden Farbumschwüngen verursacht. Es wurden im Hinblick auf die Frequenzwahl bis 100 kHz, sowie die Zusammensetzung des Gemisches von Grundöl mit 10 % (v/v) RME, noch keine derartigen Versuche durchgeführt. Das Verhalten des Verlustfaktors verlangt unter diesen Messbedingungen weitere Nachforschungen.

## Literaturverzeichnis

[1] Dieselpartikelfilter, 29.03.2014, 14:40 Uhr:

[http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/verkehr/auswirkungen\\_verkehr/verk\\_schadstoffe/abgasnachbehandlung/filter/](http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/verkehr/auswirkungen_verkehr/verk_schadstoffe/abgasnachbehandlung/filter/)

[2] Biokraftstoffquotengesetz, 25.03.2014, 12.30 Uhr:

[http://biokraftstoffe.fnr.de/fileadmin/biz/pdf/gesetzeslage/BioKrQuotengesetz\\_Text.pdf](http://biokraftstoffe.fnr.de/fileadmin/biz/pdf/gesetzeslage/BioKrQuotengesetz_Text.pdf)

[3] Viskositätsverringern, 29.03.2014, 14:40 Uhr:

<http://www.biodieselmagazine.com/articles/2290/understanding-the-post-injection-problem/>

[4] Elke Panzer, Untersuchung des Alterungsverhalten von Motorenölen, Blankenburg 1998

[5] Prozentualer Anteil an Additiven in Motoröl, 17.04.2014, 10:00 Uhr:

<http://www.atu.de/pages/werkstatt/unsere-werkstatt/oel-lexikon-motoroel.html>

# Elektrochemische Charakterisierung von Fetten, Schmierstoffen und Ölen unter besonderer Berücksichtigung des Alterungsgrades

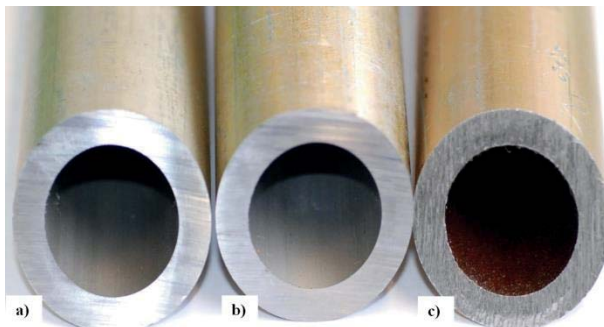
Andreas Fleischmann

## Abstract

Schmierstoffe weisen in der Regel ein inertes Verhalten sowie eine korrosionsinhibierende Wirkung auf. Doch können bestimmte Schmierstoffe die Korrosion fördern. Um weiteren Aufschluss über dieses korrosive Verhalten zu gewinnen, wurden verschiedene Schmierstofftypen mittels elektrochemischer Untersuchungen charakterisiert. Da durch die Alterung von Fetten, Schmierstoffen und Ölen eine Vielzahl von Abbauprodukten entsteht, welche die Neigung zur fett-, sowie säureinduzierten Korrosion verstärken können, wurden genaue Untersuchungen an mittels verschiedener Methoden gealterten Fetten und Ölen durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten für verschiedene Schmierstoffarten (unterschiedliche Grundöle/Verdicker). Ferner wurden zur anschließenden Ergebnisdiskussion auch erste Korrelationen der Ergebnisse mit der chemischen Zusammensetzung erstellt. Die in der Literatur bekannten Vorbehalte gegen die Verwendung der elektrochemischen Messmethode an Fetten, Schmierstoffen und Ölen sind für diese Spezialanwendung offenbar nicht zutreffend.

## Einleitung

In der Produktion werden häufig Zentralschmieranlagen eingesetzt, welche die zur Schmierung der Bauteile benötigten Schmierfette zu den gewünschten Produktionslinien leiten. In einer Produktionslinie zeigten sich nach der Fettumstellung von Fett B (Metallseifen-Fett; organischer Verdicker) auf Fett A (Bentonit-Fett; Schichtsilikate; anorganischer Verdicker) nach



**Abbildung 1:** Querschnitte der Rohrstücke der Zentralschmieranlage im Werk; a) unbenutztes Rohr, b) Fett B (nach mehreren Jahren), c) Schadfett Fett A (nach einjährigem Betrieb)

einjährigem Betrieb chargenabhängige Korrosionserscheinungen in einer Fettpumpe. Im weiteren Verlauf wurden Korrosionserscheinungen an Fettventilen und im Inneren der Rohrleitungen (C-Stahl St52) festgestellt (Abbildung 1).



## Korrosion

Korrosion beschreibt die Veränderung eines Stoffes durch elektrochemische Reaktion mit seiner Umgebung, die dessen Werkstoffeigenschaften beeinträchtigt und zur Zerstörung der Bauteile führen kann (Orth, 1974). Im einfachsten Beispiel reagieren Metalle mit ihrem Umgebungsmedium. Dieses ist meist Sauerstoff ( $O_2$ ) oder Gase der Luft (Abbildung 2). Die elektrochemische Korrosion tritt im leitfähigen Metall in zwei Teilreaktionen unter Austausch elektrischer Ladungen auf. Die Leitfähigkeit außerhalb des Metalls wird durch einen Elektrolyten (Ionenleiter, meist wässrige Lösungen, dissoziierte Moleküle) gewährleistet.

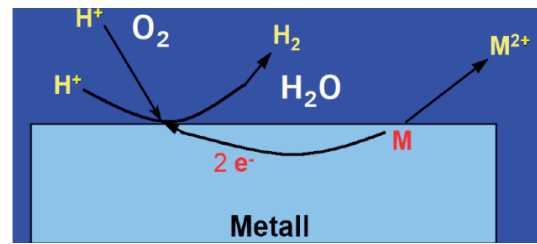


Abbildung 2: Direkter Ladungsaustausch bei elektrochemischer Korrosion

## Schmierstoffe

Bei Fetten handelt es sich um äußerst komplexe Mehrkomponenten-Systeme. Sie bestehen aus einem oder mehreren Grundölen (GÖ) (65 – 95%), Verdickern (5 – 35%) und/oder Festschmierstoffen, sowie diversen Additiven. Diese Einzelkomponenten wirken sich unterschiedlich stark positiv oder negativ auf das korrosionsfördernde Risiko aus.

Die Grundöle der Schmierstoffe bestehen meist aus raffinierten mineralischen Ölen, deren Derivaten und synthetischen Ölen (Mang & Dresel, 2007, S. 1f). Verdicker dienen u.a. der Erhöhung der Viskosität eines Schmierstoffes. Es werden neben den organischen Verdickern (z.B. Metallseifen) oftmals anorganische Verdickersysteme (Schichtsilikate wie Bentonite) mit schlechteren Korrosionseigenschaften verwendet (Mang & Dresel, 2007). In dieser Arbeit soll je ein Fett mit organischem und anorganischem Verdickersystem untersucht werden.

## Alterung

In (Fleischmann, 2013) ließ sich bereits eine Abhängigkeit der elektrochemischen Ergebnisse vom Chargenalter erkennen. Fette und Öle sind anfällig für oxidative Prozesse, welche eine Alterung des Schmiermittels hervorrufen. Ausschlaggebend hierfür ist u.a. die Anzahl der ungesättigten Verbindungen, die Additivierung (Antioxidantien, etc.), sowie Gebrauchs- und Lagerungsbedingungen. Da es sich bei Schmierstoffen um komplexe Stoffgemische handelt, kann davon ausgegangen werden, dass sich die einzelnen Komponenten unterschiedlich stark auf das Voranschreiten der Alterung auswirken. Reaktive ungesättigte Kettenenden initiieren durch Autoxidation eine radikalische Kettenreaktion (Belitz & Grosch, 2009). Dieser Reaktionsmechanismus kann auch auf Alkane und allgemeine thermooxidative Radikalreaktionen angewandt werden (Gee & Bolland, 1946) (Mang & Dresel, 2007, S. 89f). Durch die Alterung von Schmierstoffen entsteht eine Vielzahl von Abbauprodukten. Diese meist leichtflüchtigen Säuren (Krieger, 2004, S. 5ff) (Siedetemperatur ca. 70°C (Mäder, Fleischmann, Fang, & Krahl, 2012) (Mäder, et al., 2014)) können durch Protolyse Ionen bilden und damit eine Leitfähigkeitserhöhung im Schmiermittel bewirken, was die Neigung zur fett-, sowie säureinduzierten Korrosion verstärken kann. Säureinduzierte Korrosion beschreibt das erhöhte Risiko von Korrosion bei Anwesenheit saurer Medien.

## Materialien und Methoden

Das verwendete Versuchslayout (Drei-Elektroden-System) besteht aus einer Arbeitselektrode (St52-Blech; 70x30x1 mm; geschliffen mit 240er Körnung; entfettet), einer Gegenelektrode (Pt) und einer Referenzelektrode (gesättigte Kalomel-Elektrode SCE).

Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung einer elektrochemischen Stromdichte-Potentialkurve einer Gleichgewichtsreaktion, gemessen mit der potentiodynamischen Messmethode eines Potentiostaten. Die anodische Teilreaktion ist eine Oxidation (Metallabtrag an der Anode), die kathodische Teilreaktion ist eine Reduktion. Der Potentialunterschied zwischen Anode und Kathode führt zu einem Stromfluss innerhalb des Metallwerkstücks. Im Umkehrschluss findet über die Ionenbewegung im Elektrolyten (Schmierstoff) ein Ladungsaustausch statt.

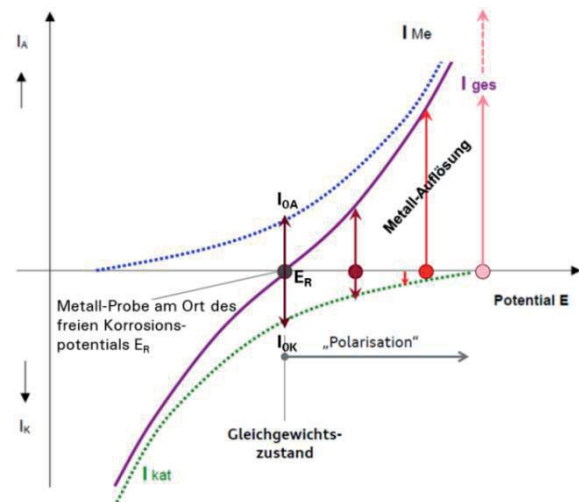


Abbildung 3: Ungleichgewichtszustand: Stromdichte-Potential-Kurve bei Anlegen eines äußeren Potentials (Polarisierung des Metalls) [9]

Am Ruhepotential  $E_R$  (Gleichgewichtszustand) (Abbildung 3) findet nur sehr wenig Stoffumsatz statt. Dieses wird auch als freies Korrosionspotential bezeichnet, da lediglich der Austauschstrom  $I$  wirkt

( $I = I_{0A} + I_{0K} = 0$ ;  $I_{0A}$ : anodischer Strom am Ruhepotential,  $I_{0K}$ : kathodischer Strom am Ruhepotential). Dieses kann als Messgröße für die Korrosion herangezogen werden (Reinhold, 2011). Je edler ein Metall ist, desto höher liegt dessen Ruhepotential. Das freie Korrosionspotential ist für ein gegebenes Metall medienabhängig.

Bei Erhöhen des Potentials wird von Polarisation gesprochen, da Metallauflösung durch ein Ungleichgewicht aufgezwungen wird. Dieses Potential simuliert ein edleres Fremdmetall (vgl. Kontaktkorrosion), hierdurch fließt ein Nettostrom, der das „unedlere“ Metall auflöst.

Der Versuchsaufbau der Messzelle des Potentiostaten ist schematisch in Abbildung 4 gezeigt. Um ein gleichbleibendes Elektrodenlayout zu gewährleisten, wurden die einzelnen Elektroden, sowie das Glasthermometer in eine Halterungsschablone gesteckt, welche anschließend über der Fettprobe befestigt wurde. Eine gleichbleibende Probenmenge (Füllhöhe), konstante Temperatur (40°C) sowie eine für jede Messung gleichbleibende Eintauchtiefe und gleiche Elektrodenabstände müssen unbedingt gewährleistet werden. Die Initialisierungs-Zeit sollte abhängig von der Leitfähigkeit in wässrigen Medien 30-45 Minuten betragen. In (Allahar, et al., 2006) zeigten sich für < 45 Minuten stark schwankende Ergebnisse, weshalb auch unter Berücksichtigung der geringen Leitfähigkeit der Fette 60 min eingestellt wurden. Der gesamte Versuchsaufbau wird durch einen Faraday'schen Käfig abgeschirmt.

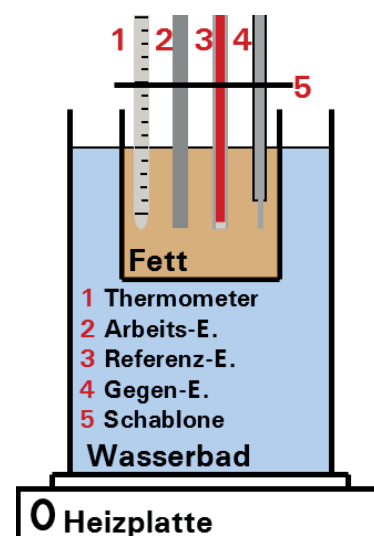


Abbildung 4: Optimierter Versuchsaufbau mit Schablone. Elektrodenabstand 0,9 cm

Schwerpunkt der Messmethode ist die Charakterisierung des korrosionsfördernden Risikos anhand der fließenden Stromdichten. Die Bestimmung der Ruhepotentiale ist in diesem Fall nicht vorrangig.

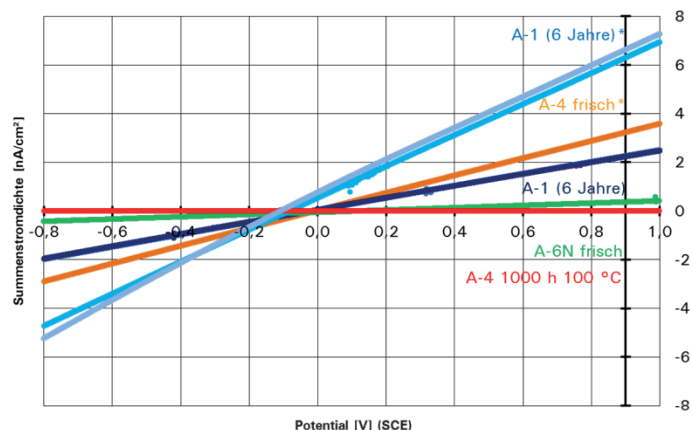
## Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden. Tabelle 1 zeigt die Mittelwerte der aus je drei potentiodynamischen Messungen verschiedener Chargen von ungealtertem Fett B bei 0,9 V (SCE) und 40°C mit Schablone gemessenen Korrosionsstromdichten in pA/cm<sup>2</sup>. Diese Chargenabhängigkeit (Lagerdauer) führte zu Untersuchungen künstlich gealterten Schmierstoffs. Zunächst wurde frisches, bei 100°C für 168 h im Ofen, sowie für 16 h bei 200°C und 20 l/h Luft im Rancimat gealtertes Grundöl untersucht.

**Tabelle 1: Mittelwerte der Korrosionsstromdichte  $i$  verschiedener Chargen von Fett B und dessen Grundöl bei 0,9 V (SCE) und 40°C (B-3 frisch; B-2 ca. 2 Jahre; B-1 ca. 4 Jahre) \* Messungen stammen aus (Fleischmann, 2013) \*\* im Rancimat bei 20 l/h Luftfluss gealtert**

Fett frisch	$i$ [pA / cm <sup>2</sup> ]	Grundöl Fett B	$i$ [pA / cm <sup>2</sup> ]	Fett gealtert (100 °C)	$i$ [pA / cm <sup>2</sup> ]
Fett B-1*	17,8	GÖ B frisch	13	Fett B-3 1000h	7,5
Fett B-2*	3,6	GÖ B 168h 100 °C	15	Fett B-3 2000h	33
Fett B-3*	2,8	GÖ B 16h 200 °C **	20		

Es zeigte sich bei purem Grundöl eine durch niedrigere Viskosität erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit und somit eine höhere Korrosionsstromdichte, verglichen mit dem frischen Fett B. Eine künstliche Alterung des Grundöls, selbst bei extremen Bedingungen, erreichte noch nicht den Wert der natürlich gealterten Charge. Es muss folglich das gesamte Fett gealtert untersucht werden. Bei den im Ofen gealterten Proben zeigte sich die erwartete direkte Proportionalität zwischen Alterungsdauer und Korrosionsstromdichte. Für Fette mit organischen Verdickern konnte der Alterungsgrad elektrochemisch abgebildet werden.



**Abbildung 5: Potentiodynamische Messung bei 40°C; Fett A frisch und für 1000 h bei 100°C im Ofen gealtert \* Messungen stammen aus [3] und wurden ohne Schablone gemessen**

Im Gegensatz zum Fett B (organischer Verdicker) wies das Fett A (anorganischer Verdicker) mit 2-8 nA/cm<sup>2</sup> um drei Größenordnungen höhere Korrosionsstromdichten auf (Fett B: 2-4 pA/cm<sup>2</sup>). Außerdem zeigte es keine Proportionalität zwischen Alterungsdauer und Korrosionsstromdichte. In

Abbildung 5 sind die potentiodynamischen Messungen der verschiedenen Chargen des Fettes A gezeigt. Hierbei wurden die Messungen der Chargen 1 und 4 (\*) noch ohne Schablone (Elektrodenabstand  $d = 0,5 \pm 0,1$  cm) durchgeführt. Der anorganische Verdicker ist nicht unmittelbar an der Alterungsreaktion beteiligt. Der sinkende Wert ist durch eine Zunahme der Viskosität und eine damit verbundene niedrigere Ladungsträgerbeweglichkeit zu erklären. Das Grundöl ist – verglichen zu dem des Fettes B – leichter flüchtig, was zu einer Austrocknung des Fettes führte. Für Fette mit



anorganischen Verdickern ist die elektrochemische Charakterisierung des Alterungsgrades nicht möglich.

Vom Fetthersteller (Fett A) wurden außerdem umfassende Tests mit zusätzlichen Korrosionsschutzadditiven durchgeführt. Die Messung A-6N frisch zeigt den Verlauf einer optimierten Charge von Fett A. Das Ergebnis der elektrochemischen Messung zeigt eine Korrosionsstromdichte von  $0,36 \text{ nA/cm}^2$  bei  $0,9 \text{ V (SCE)}$ , was hinsichtlich korrosionsfördernder Eigenschaften deutlich niedriger (also besser) ist, als in (Fleischmann, 2013) beim Fett A gemessene Werte von ca. 2 bis  $9 \text{ nA/cm}^2$ . Es ist neben der grundlegenden Charakterisierung von Fetten auch möglich, die in (Fleischmann, 2013) optimierte elektrochemische Messmethode für die Charakterisierung von verschiedenen Korrosionsschutz-Additiven (bzw. zugesetzter Mengenanteile) zu verwenden.

Der Messwert hängt hauptsächlich von der Temperatur und der Eintauchtiefe, somit der Elektrodenfläche der Arbeitselektrode ab. Der Fehler der Elektrodenfläche kann mit  $\pm 0,5 \text{ cm}^2$  ( $\pm 5\%$ ) geschätzt werden. Die Temperatur der Fettprobe variiert um  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Somit ist diese Messmethode sehr gut geeignet, um das korrosionsfördernde Risiko frischer Fette zu bewerten. Bei gealterten Fetten spielen Zusammensetzung und Alterungsart eine sehr große Rolle, weshalb hier nur Tendenzen erkennbar sind. Die elektrochemischen Ergebnisse wurden mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen komplettiert. Es zeigte sich ab einer Korrosionsstromdichte von  $4 \text{ nA/cm}^2$  bei  $0,9 \text{ V (SCE)}$  nach 24 h nachweisbar Korrosion an der Arbeitselektrode.

## Zusammenfassung und Ausblick

Da es nach der Umstellung eines Schmierstoffes zu chargenabhängigen Korrosionserscheinungen kam, welche mit bisherigen Messmethoden nicht zu erklären oder nachzustellen waren, wurden in (Fleischmann, 2013) elektrochemische Korrosionsmessungen durchgeführt. Für frische Fette konnte durch umfassende Methodenentwicklung und -Optimierung eine aussagekräftige und gesicherte Prüfmethode erarbeitet werden, die eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufweist. Diese Methode ermöglicht es erstmals, frische Fette auf ihr korrosionsförderndes Risiko hin zu untersuchen. Es hat sich außerdem gezeigt, dass das korrosionsfördernde Potenzial und die korrosionsschützenden Eigenschaften verschiedener Schmierstoffe eigenständig untersucht und behandelt werden müssen.

Weiterhin konnte anhand der Ergebnisse des Fettes A, welches durch optimierte Korrosionsschutzadditive ein deutlich niedrigeres Korrosionsrisiko aufwies, gezeigt werden, dass die elektrochemische Messmethode auch die Wirkung von Additiven abbilden kann. Ferner konnten die in der Literatur bekannten Vorbehalte gegen die Verwendung der elektrochemischen Messmethode an Fetten, Schmierstoffen und Ölen für diese Spezialanwendung entkräftet werden.

Im weiteren Verlauf des Projekts ist es sinnvoll, die Alterungs-Methode zu optimieren. Außerdem können GC/MS-Analysen der Fette und Öle Aufschluss über den Einfluss verschiedener Schmierstoffarten auf die Korrosivität und den Alterungsmechanismus geben.



## Literatur

Allahar, K. N., Butt, D. P., Orazem, M., Chin, H., Danko, G., Ogden, W., & Yungk, R. (2006). Impedance of steels in new and degraded ester based lubricating oil. *Electrochimica Acta*, S. 1497–1504.

Belitz, H., & Grosch, W. (2009). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie* (Bd. 19). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

Fleischmann, A. (2013). *Elektrochemische Charakterisierung vom Fetten und Schmierstoffen mittels elektrochemischer Messmethode - Spezifizierung einer QS-Methode*. ZQU/WS. Coburg: Hochschule für angewandte Wissenschaften.

Gee, G., & Bolland, J. (1946). Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials - the kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42.

Krieger, H. (2004). *Alterung von Schmierstoffen im Zahnradprüfstand und in Praxisgetrieben*. TU München: Dissertation.

Mäder, A., Fleischmann, A., Fang, Y., & Krahl, J. (2012). *Influences of the chemical structure of entrainers to the activity coefficients in presence of biodiesel*. Journal of Physics: Conference Series 364.

Mäder, A., Zimon, A., Fleischmann, A., Munack, A., Ruck, W., & Krahl, J. (01 2014). Influences of entrainers to engine oil to improve the drag-out of biodiesel - Experiments and simulations. (S. Direct, Hrsg.) *FUEL - the science and technology of fuel and energy*, A(117), S. 488 - 498.

Mang, T., & Dresel, W. (2007). *Lubricants and Lubrication* (2. Ausg.). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.

Orth, H. (1974). *Korrosion und Korrosionsschutz*. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH.

Reinhold, B. (2011). *13. Treffen der Korrosionsschutzbeauftragten des VW Konzerns*. Bratislava: Audi AG.



# Messung und Simulation von Entrainerwechselwirkungen mit Biodiesel

Alexander Mäder – Coburg University of Applied Sciences and Arts

Friedrich- Streib-Straße 2 - 96450 Coburg - [alexmaeder@me.com](mailto:alexmaeder@me.com)

## Abstract

Moderne Dieselmotoren sind konstruktionsbedingt anfällig für eine Verschleppung von Kraftstoff in das Motoröl über die Zylinderwände. Insbesondere Dieselpartikelfilter (DPF) tragen durch deren notwendige Regenerationsstrategie zur Kraftstoffverschleppung und damit zur Motorölverdünung bei. Die Motorölverdünung ist im Falle von fossilem Dieselkraftstoff reversibel. Blends von Biodiesel und fossilem Dieselkraftstoff verdünnen das Motoröl nachhaltig, aufgrund der höheren Siedelage von Biodiesel welches nicht mehr aus dem Motoröl verdampft.

Eine Lösung dieses Problems stellt den Einsatz von Entrainern dar, welche durch eine Azeotropbildung mit Biodiesel den Siedepunkt von verringern. Die Suche nach passenden Azeotropbildnern ist jedoch zeitaufwändig und im allgemeinen mit einem hohem instrumentellen Aufwand verbunden. Im folgenden wird eine theoretische Untersuchungsmethode vorgestellt um potentielle Azeotropbildner mittels Computerberechnungen zu ermitteln.

Keywords: Ölverdünung, Motoröl, Biodiesel, COSMO simulation

## Theorie und Methode

Für die Berechnungen mussten die Elektronenverteilungen der jeweiligen Entrainerstrukturen sowie der Biodieselmoleküle bestimmt werden. Dies wurde mittels des Programmpakets Turbomole durchgeführt. Turbomole wurde in der Arbeitsgruppe von Dr. Reinhart Ahrlichs an der Universität Karlsruhe entwickelt [1]. Es bedient sich unter anderem der Dichte Funktional Theorie (DFT) bietet aber noch andere Berechnungsmethoden an Beispielsweise Hartree-Fock [2]. Im Folgenden soll ein sehr kurzer Überblick über die Theorie hinter Turbomole gegeben werden am Beispiel der DFT.

### DFT

Die Berechnung der Elektronenverteilung eines Moleküls basiert auf der Wellenfunktion oder besser bekannt als die Schrödingergleichung (1).

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

Hier stellt H den Hamiltonoperator dar, welcher die potentielle und kinetische Energie des betrachteten Systems enthält (2), mit der kinetischen Energie der Atomkerne  $E_{kin,A}$  sowie der Elektronen  $E_{kin,e}$  und die Wechselwirkungsenergien zwischen Elektronen  $E_{pot,ee}$ , Atomen  $E_{pot,AA}$ , Elektronen und Atomen  $E_{pot,Ae}$  [3].

$$H = E_{kin,A} + E_{kin,e} + E_{pot,AA} + E_{pot,ee} + E_{pot,Ae} \quad (2)$$



Eine theoretische Lösung der Schrödingergleichung würde alle möglichen Energiewerte  $E$  des Systems ergeben. Jedoch kann eine diskrete Lösung der Schrödingergleichung nur für Wasserstoff angegeben werden. Der Grund hierfür ist der Einfluss der Wechselwirkung der beteiligten Nukleonen und Elektronen. Analog zum Dreikörperproblem in der klassischen Physik wird die Schrödingergleichung nur noch iterativ lösbar, sobald mehr als zwei Teilchen vorhanden sind [4]. Damit verbunden ist ein exponentiell steigender Rechenaufwand mit steigender Anzahl der Elektronen und Nukleonen, welcher auch mit Hilfe heutiger moderner Mehrkern-Prozessoren noch nicht in vertretbarer Zeit abgearbeitet werden kann.

Betrachtet man die Wellenfunktion besitzt, so diese keine anschauliche Bedeutung. Das Quadrat der Wellenfunktion erscheint anschaulicher und ergibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(\vec{r})$  der Quantenobjekte in diesem Fall Nukleonen und Elektronen in Abhängigkeit der Orientierung im Raum ausgedrückt durch den Vektor  $\vec{r}$ . Durch Integration Gleichung (3) erhält man die ortsabhängige Elektronendichte  $p(\vec{r})$  am Raumpunkt  $\vec{r}$  von allen Elektronen  $n$  [5, 6](3).

$$p(\vec{r}) = n \int \dots \int |\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_n)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 d\vec{x}_n \quad (3)$$

Die Elektronendichte  $p(\vec{r})$  stellt hier die zentrale Größe der Dichte Funktional Theorie (DFT) dar, welche als eine Vereinfachung der Wellenfunktion verstanden werden kann, da mit ihrer Hilfe die Elektronenverteilung im dreidimensionalen Raum berechnet wird, wohingegen die Wellenfunktion (1)  $3n$ -dimensional ist [7] und damit einen vielfach höheren Rechenaufwand erfordert. Der Vorteil der Dichtefunktionaltheorie besteht u. a. darin, dass nur wenige universelle Parameter benötigt werden, weshalb sich die DFT als Standardmethode zur Berechnung von Elektronenverteilungen und zur Optimierung von Molekülgeometrien etabliert hat [7].

Weiter kann die Gesamtenergie eines sich im Grundzustand befindlichen, daher nicht angeregten Systems dargestellt werden als Gleichung (4), mit den Atom-Elektron Wechselwirkungen  $E_{Ae}\{p(\vec{r})\}$  und den Elektron-Elektron Wechselwirkungen  $E_{ee}\{p(\vec{r})\}$  sowie der kinetischen Energie  $T\{p(\vec{r})\}$ , wobei  $E_0\{p(\vec{r})\}$  im Grundzustand eines Systems die geringste mögliche Energie besitzt [8].

$$E_0\{p(\vec{r})\} = E_{Ae}\{p(\vec{r})\} + T\{p(\vec{r})\} + E_{ee}\{p(\vec{r})\} \quad (4)$$

Die DFT-Rechnung basiert auf einem iterativen Ansatz, in dem für Gleichung (4) ein globales Minimum gefunden werden muss. Gelingt dies, erhält man die wahrscheinlichste Struktur sowie die Elektronendichte  $p(\vec{r})$  für das berechnete Molekül. Dies wird als „Single point Rechnung“ bezeichnet und liefert den Energiezustand des betrachteten Systems, in Abhängigkeit der vorgegebenen Molekülstruktur. Hierbei stellt die Single point Rechnung auch eine Routine zur Geometrieoptimierung des Moleküls dar. Es werden zusätzlich Bindungslängen und -winkel ebenfalls iterativ verändert, bis der Energiezustand des Moleküls in ein lokales Minimum einläuft [5].

Für das Verständnis der durchgeführten Berechnungen in dieser Arbeit sind die hier gegebenen Grundlagen ausreichend. Weitere Informationen zur Dichtefunktionaltheorie, welche den Rahmen dieser Arbeit bei weitem Sprengen würden, sind sehr übersichtlich dargestellt in [9-11]. Des Weiteren finden sich die Grundlagen der Schrödingergleichung bzw. der Quantentheorie sehr gut erläutert in [12-14]. Zudem existiert eine kürzere und sehr lesenswerte Abhandlung des Themengebiets in [15].

## COSMOtherm

COSMOtherm ist ein Programm zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten in Flüssigkeiten und Gasen. Es baut direkt auf den Ergebnissen der DFT-Berechnung auf und nutzt die Methode des sogenannten „Conductor-like Screening Model for real solvents“ oder kurz COSMO-RS [16]. Die Grundlage der COSMO-RS Berechnung beruht darauf, dass Solute Molekül in einem virtuellen und idealen Kondensator zu betrachten, welcher aufgrund der Verteilung der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  des Moleküls eine Orts gerichtete Ladung erfährt, die sogenannte „Polarization Charge Density“ (PCD) oder die Oberflächenladung. Der Vorteil dieser Betrachtung besteht nun darin, dass die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken oder Van der Waal anhand der Oberflächenpotentiale  $\sigma$  ausgedrückt werden können [17]. Abbildung 1 zeigt die theoretische Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Wasser und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung der Oberflächenpotentiale. In Abbildung 2, A ist die elektrostatische Wechselwirkung der Oberflächenpotentiale des Sauerstoffs  $\sigma$  und des Wasserstoffs  $\sigma'$  schematisch dargestellt. Es sei hinzugefügt, dass die Oberflächenpotentiale immer die gegensätzliche Vorzeichen der realen partial Ladungen des betrachteten Moleküls oder Atoms besitzen. Eine negative Ladung des Sauerstoffs würde sich demnach als positive Ladung des Potentials ausdrücken. Abbildung 1 B zeigt die Wasserstoffbrücken, welche sich zwischen einem Donor- und Acceptor-Atom ausbilden können.

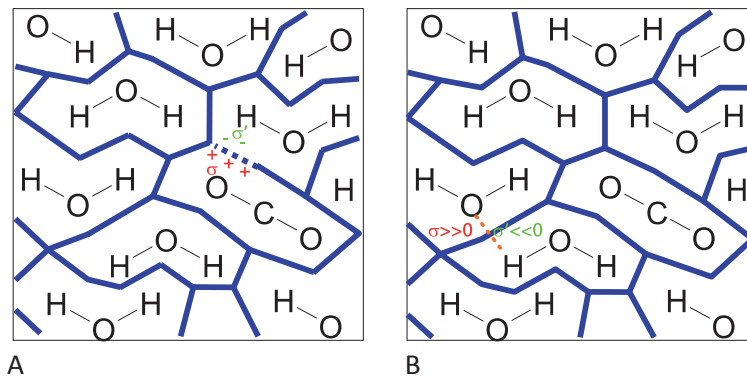


Abbildung 1: Theoretische Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . A: Elektrostatisch, B: Wasserstoffbrücken [18].

$\sigma$  weist im Beispiel eine negative Oberflächenladung auf (+++), während Wasserstoff eine positive Oberflächenladung besitzt (--).  $\sigma$  besitzt zudem eine stärkere Ladung als  $\sigma'$ . Die Andeutung der Ladungen bzw. der Stärke durch Plus- bzw. Minus-Zeichen steht nicht in Bezug zu der tatsächlichen Partialladung des Moleküls. Aus  $\sigma > \sigma'$  für die Wasserstoffbrücken bzw.  $\sigma \neq \sigma'$  der elektrostatischen Wechselwirkung resultiert nun die sogenannte Misfit-Energien  $E_{misfit}$  der elektrostatischen Wechselwirkung (5),

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (5)$$

$E_{HB}$  der Wasserstoffbrückenbindungsenergie, wobei für Wasserstoffbrücken ein Zusatzbeitrag aktiviert wird, wenn bestimmte Schwellenwerte für die Oberflächenladungen unter- oder überschritten werden (6),

$$E_{HB} = a_{eff} c_{HB} \min[0; \min(0; \sigma_{donor} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{acceptor} \sigma_{HB})] \quad (6)$$

sowie  $E_{vdw}$  der Van-der-Waal Wechselwirkungsenergie (7) [18, 19].



$$E_{vdw} = a_{eff}(\tau_{vdw} + \tau'_{vdw}) \quad (7)$$

Gleichung (5) bis (7) enthalten fünf anpassbare Parameter. Ein Interaktionsparameter  $\alpha'$ , die effektive Kontaktfläche  $a_{eff}$ , die Stärke der Wasserstoffbrücke  $c_{HB}$ , der Schwellwert der Wasserstoffbrücke  $\sigma_{HB}$  sowie der elementspezifische Van-der-Waal Parameter  $\tau_{vdw}$ . Für die meisten Parameter können keine Startwerte gegeben werden, daher wird ein iterativer Ansatz gewählt. Im Falle von  $\tau_{vdw}$  wurden für die Elemente H, C, N, O, F, S, Cl, Br und I Optimierungen seitens der Entwickler durchgeführt [20].

Da nun alle Wechselwirkungen zwischen Molekülen als eine paarweise Interaktion von Oberflächen aufgefasst werden können, wird durch eine Integration über die gesamte Moleküloberfläche ein Profil der Oberflächenladung erstellt, was als  $\sigma$ -Profil bezeichnet wird. Abbildung 2 zeigt die Entstehung des  $\sigma$ -Profils am Beispiel von  $H_2O$ . Für eine DFT-berechnete Molekülstruktur (a) wird mittels COSMO die korrespondierende Verteilung der Oberflächenladung ermittelt (b). Anschließend erfolgt die Zerlegung in infinitesimal kleine Oberflächenelemente  $S$  [ $cm^2$ ] (c), die in einer Häufigkeitsverteilung  $P(s)$  resultieren (d). In einem Stoffgemisch müssen die enthaltenen Stoffe  $P^i(\sigma)$  mit ihren jeweiligen Molbrüchen  $x_i$  gewichtet werden (8), um die Häufigkeitsverteilung  $P_S(\sigma)$  des Systems zu erhalten [18].

$$P_S(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i P^i(\sigma) \quad (8)$$

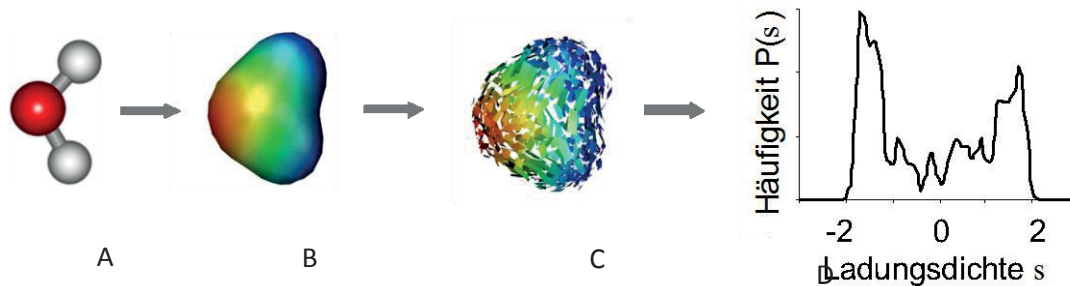


Abbildung 2: Entstehung des  $\sigma$ -Profils am Beispiel von  $H_2O$ , nach [7].

## Ergebnisse und Diskussion

Für die vier relevantesten Fettsäuren C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3 wurden mithilfe von Turbomole die wahrscheinlichste Molekülstruktur und hieraus mittels COSMO-RS die PCD sowie die  $\sigma$ -Profile und  $\sigma$ -Potentiale berechnet. Zusätzlich sind die positiv getesteten Entrainer Ameisensäure und 1-Octanol in die Berechnungen mit aufgenommen worden. Für die weiteren Betrachtungen sind vorwiegend die  $\sigma$ -Profile und  $\sigma$ -Potentiale von Interesse. Die Molekülstrukturen der untersuchten Fettsäuremethylester sind hinreichend bekannt und nicht grafisch aufgeführt. Für die folgenden  $\sigma$ -Werte wird der Faktor von  $\cdot 10^{-2}$  der Übersichtlichkeit halber nicht im Fließtext erwähnt und nur in den Diagrammen mit aufgeführt.

Abbildung 3 beschreibt die berechneten PCD von C18:1 und eines möglichen Konformers C18\_C1. Um den Einfluss der Konformerie auf das  $\sigma$ -Profile und  $\sigma$ -Potentiale darzustellen, wurde die Estergruppe um  $180^\circ$  zur Molekülachse gedreht. Es fällt auf, dass C18:1\_C1 eine ausgeprägtere, negative PCD um die Estergruppe aufweist als C18:1. Hervorgerufen wird dies durch die verringerte sterische Hinderung des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe.

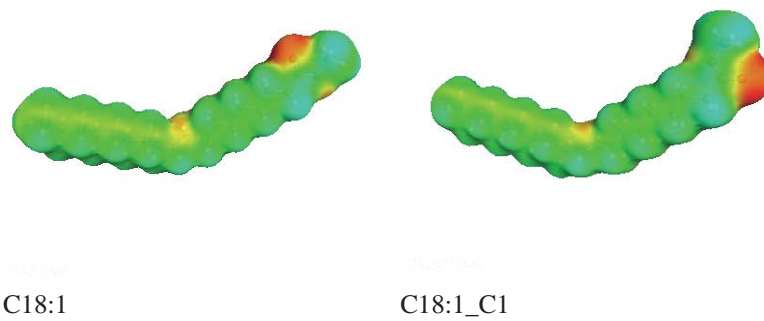


Abbildung 3: PCD von C18:1 sowie dessen Konformer C18:1\_C1.

Abbildung 4 beschreibt die  $\sigma$ -Profile und  $\sigma$ -Potentiale von C18:1 sowie C18:1\_C1. Es fällt sofort der deutlich ausgeprägte Peak im Bereich von  $-0,8 \sigma$  bis  $0,5 \sigma$  auf. Dies wird verursacht durch die große neutrale Oberfläche von C18:1 und C18:1\_C1. Die beiden Peaks im HBA-Bereich von  $1,2 \sigma$  bis  $1,3 \sigma$  werden durch die beiden Sauerstoffatome der Estergruppe verursacht. Im HBD-Bereich finden sich keine signifikanten Peaks. Um den neutralen Bereich ergeben sich aufgrund der veränderten Stellung der Estergruppe keine signifikanten Unterschiede im  $\sigma$ -Profil.

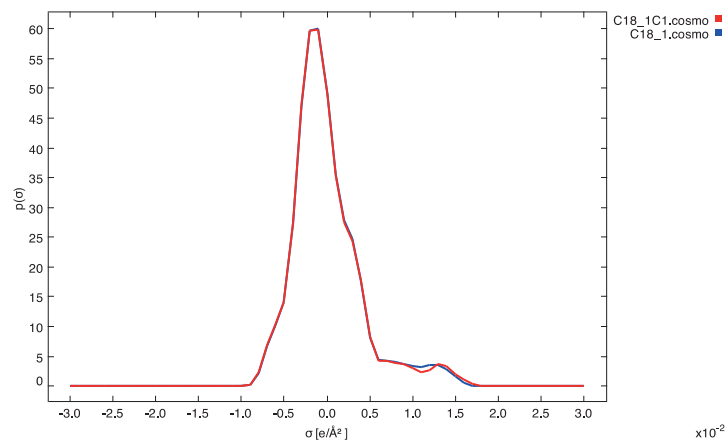


Abbildung 4:  $\sigma$ -Profile und  $\sigma$ -Potentiale von C18:1 sowie C18:1\_C1

Abbildung 5 zeigt den vergrößerten HBD-Bereich von  $0,5 \sigma$  bis  $2,0 \sigma$  aus Abbildung 4. In der Vergrößerung wird deutlich, dass C18:1\_C1 eine geringfügig ausgeprägtere HBA Eigenschaft aufweist als C18:1 aufgrund der geringer sterisch gehinderten Estergruppe. Die Unterschiede sind jedoch nur minimal ausgeprägt, sodass von einer nahezu gleichwertigen HBA-Eigenschaft der beiden untersuchten Strukturen ausgegangen werden kann.

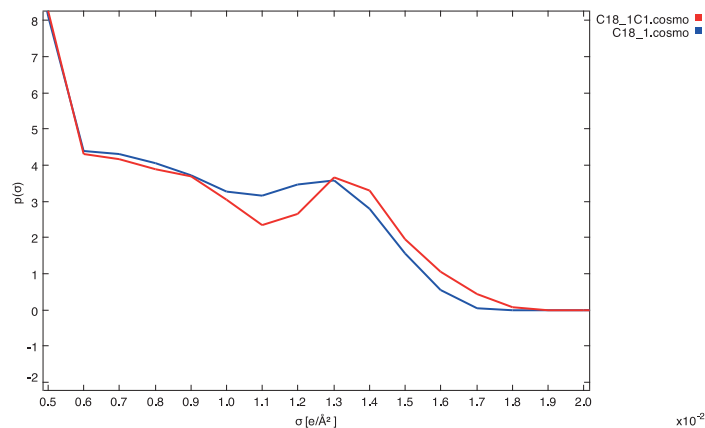


Abbildung 5: Vergrößerung des Bereichs von  $0,5 \sigma$  bis  $2,0 \sigma$  aus Abbildung 4.

Abbildung 6 zeigt die  $\sigma$ -Profile von C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3 in der Übersicht. Auf die Darstellung der einzelnen Konformere wurde verzichtet (außer C18:1\_C1) aufgrund des geringen ausgeprägten Einfluss auf die weiteren Berechnungen (siehe Abbildung 5). Des Weiteren kann die Struktur von C18:0 mit C16:0 belastbar abgebildet werden aufgrund des fast identischen PCD.

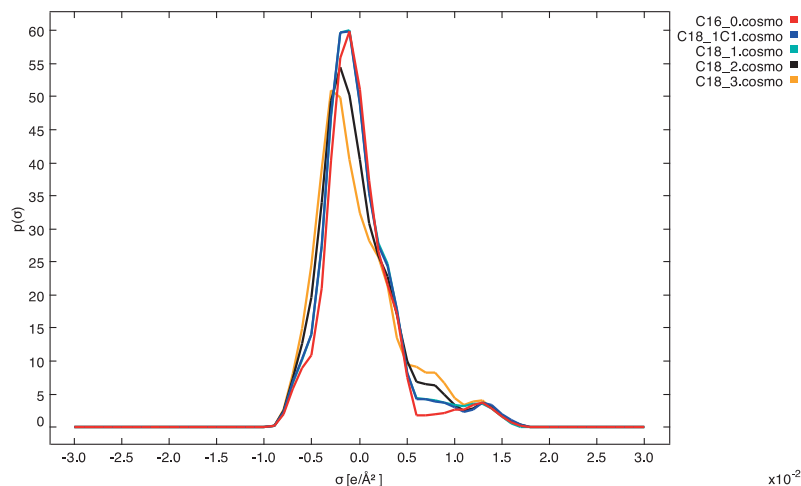


Abbildung 6:  $\sigma$ -Profile von C16:0, C18:1, C18:2 und C18:3.

Der unpolare Charakter der untersuchten Methylester nimmt mit steigender Anzahl an Doppelbindungen ab. Dies kann an der Abnahme des Peaks im Bereich von  $-0,8 \sigma$  bis  $-0,5 \sigma$  deutlich beobachtet werden. Gleichzeitig findet eine Zunahme des Peaks bei  $0,8 \sigma$  statt, welcher von der steigenden Anzahl an Doppelbindungen verursacht wird. C18:3 zeigt bei  $0,8 \sigma$  auch den größten  $p$  Wert mit  $p=8$  wobei folgende Unterteilung für die Peakhöhe aufgeführt werden kann  $C18:3 > C18:2 > C18:1 > C16:0$ , was mit der Anzahl der Doppelbindungen übereinstimmt. Des Weiteren ist es offensichtlich, dass der Peak bei  $1,3 \sigma$  vom vorhanden Sauerstoff verursacht wird, da die Peak höhe konstant bleibt für die untersuchten Methylester mit steigender Anzahl von Doppelbindungen. Im HBD-Bereich sind keine relevanten Peaks zu erkennen.

Abbildung 7 beschreibt die  $\sigma$ -Potentiale von C16:0, C18:1, C18:2 sowie C18:3. Alle berechneten Moleküle weisen eine hohe HBD-Affinität aufgrund des ausgeprägten Potential Abfalls im HBD-Bereich. C18:3 zeigt in dieser Ansicht die schlechteste Affinität aufgrund der höheren sterischen Hinderung des gewinkelten Moleküls. Die HBD-Affinität kann daher angegeben werden als  $C16:0 >$

C18:1 > C18:2 > C18:3. Die HBA-Affinität ist für alle Methylester sehr schwach ausgeprägt aufgrund des steigenden Potentials im HBA-Bereich.

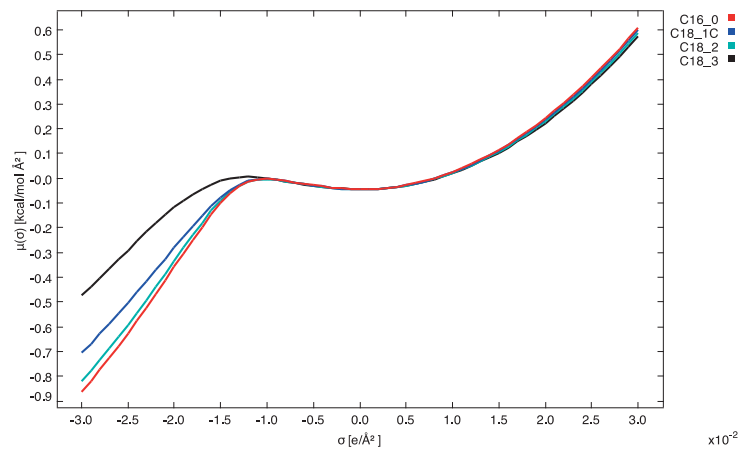


Abbildung 7:  $\sigma$ -Potentiale von C16:0, C18:1, C18:2 sowie C18:3.

Biodiesel bzw. dessen relevanten Methylester sind daher Stoffe, welche eine hohe Affinität zu HBD aufweisen und bevorzugt als HBD auftreten. Zudem sind auch ausgeprägte Van-Der-Waal Wechselwirkungsqualitäten vorhanden, was aus dem  $\sigma$ -Profil in Abbildung 6 ersichtlich wird.

Abbildung 8 zeigt die  $\sigma$ -Profile der ausgewählten Entrainer. Die Wechselwirkungsstärke von 1-Octanol sowie Ameisensäure kann mit Stark bis Mittel bewertet werden. Vergleicht man das  $\sigma$ -Profil von 1-Octanol zeigt sich ein signifikanter Peak im Bereich von 0  $\sigma$ , welcher die hohe Eigenschaft von 1-Octanol aufzeigt über Van-der-Waal zu wechselwirken. Ebenfalls zeigt sich ein schwach ausgeprägter Peak bei 1.6  $\sigma$ , welches einen schwachen HBA Charakter ausdrückt. Die starke Wechselwirkung von 1-Octanol mit C18:1 kann daher über Van-der-Waal Kräfte erklärt werden, da auch C18:1 im Bereich von 0  $\sigma$  einen signifikanten Peak aufweist und die  $\sigma$ -Profile sich überlappen. 1-Butanol fällt hier ab aufgrund der deutlich schlechteren Wechselwirkung. Im Vergleich mit 1-Octanol weist 1-Butanol im Bereich 0  $\sigma$  einen schwächer ausgeprägten Peak auf, was auf eine verringerte Fähigkeit hindeutet über Van-der-Waal Kräfte zu wechselwirken. Ameisensäure zeigt keine ausgeprägten Peaks im Bereich 0  $\sigma$  besitzt jedoch zwei Peaks in der HBD-Region bei -1.9  $\sigma$  und -1.0  $\sigma$  sowie in der HBA-Region bei 1.0  $\sigma$ . Die Peaks in der HBD-Region sind ausschlaggebend für die sehr starke Wechselwirkung mit BD. Phenol wird in dieser Arbeit nicht betrachtet.

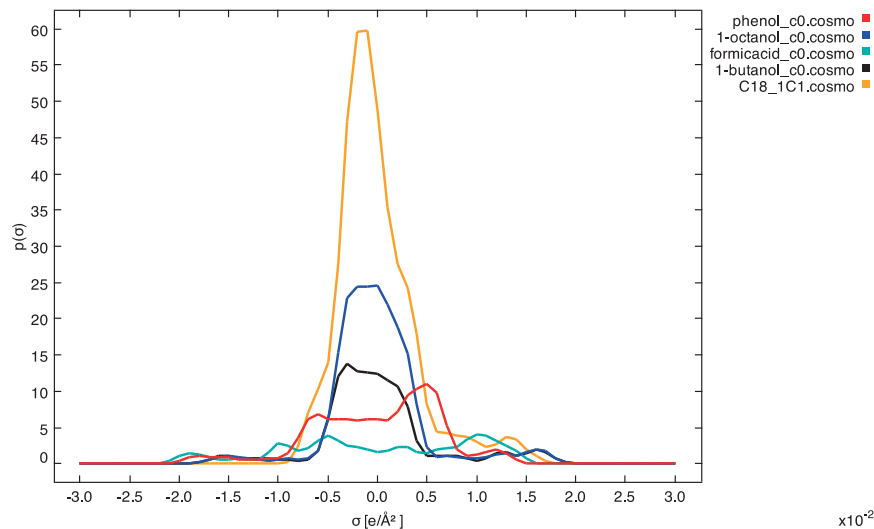


Abbildung 8:  $\sigma$ -Profile von 1-Octanol, Ameisensäure, 1-Butanol sowie C18:1.

## Fazit

In dieser Arbeit wurden die  $\sigma$ -Profile/Potential für Biodiesel und ausgewählte Entrainer berechnet um die relevanten Wechselwirkungen darzulegen. Tabelle 1 zeigt einen qualitativen Überblick über die HBD-, HBA-, und Van-der-Waal-Fähigkeit der untersuchten Stoffe, gewichtet mit Stark, Mittel, Schwach. Sowie im Vergleich die Destillationsergebnisse aus [21] und [22] (Positiv=Biodiesel entfernt durch Entrainer, Negativ= Keine Entfernung). Um Biodiesel aus dem Motoröl zu entfernen sind starke Wechselwirkungen notwendig, welche beispielsweise von 1-Butanol nicht aufgebracht werden können. 1-Octanol und Ameisensäure weisen je eine ausgeprägte Wechselwirkungsart auf und sind als Entrainer geeignet.

Tabelle 1: Wechselwirkungsqualitäten von Fettsäure und ausgewählter Entrainer

Stoff	HBD	HBA	Van-der-Waal	Destillation
C18:1	Stark	Schwach	Stark	-
Ameisensäure	Mittel	Stark	Schwach	Positiv
1-Butanol	Schwach	Mittel	Mittel	Negativ
1-Octanol	Mittel	Mittel	Stark	Positiv

Die Belastbarkeit der durchgeführten Untersuchungen werden zusätzlich unterstrichen durch eine sehr gute Korrelation mit den Berechnungen der  $\sigma$ -Profile von Methylestern in [23]. Hierbei wurde eine ähnliche Simulationsmethode namens COSMO-SAC verwendet, welche sich primär von der in dieser Arbeit verwendeten Methode ableitet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die in dieser Arbeit verwendete Simulationsmethode sehr gute Ergebnisse liefert für die Vorhersage von Wechselwirkungen mit Biodiesel sowie für die  $\sigma$ -Profile/Potentiale von allen verwendeten Stoffen. Eine solide und robuste Vorauswahl der Entrainer kann daher realisiert werden, welche anhand der Headspace-Gaschromatographie in [24] und [25] auf ihre Plausibilität überprüft wurde.



## Literaturverweise

- [1] Ahlrichs R. TURBOMOLE: Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations. Turbomole [INTERNET] 2013; Last visit: 2014 January 17; Available from: <http://www.turbomole-gmbh.com>.
- [2] Furche F., Ahlrichs R., Hättig C., Klopper W., Sierka M., Weigend F. Turbomole. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2013; doi:10.1002/wcms.1162.
- [3] Raffauf C. Thermodynamische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen zum Lösungsverhalten von Phenylethylaminen. Universität Würzburg; 2011.
- [4] Demtröder W. Experimentalphysik 3 - Kern-, Teilchen- und Astrophysik. 4. Springer; 2010.
- [5] Jork C. Optimierung von ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik. Universität Erlangen-Nürnberg; 2006.
- [6] Jaubert S. Berechnung von Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Quantenchemie und Vergleich mit experimentellen Daten bei der Bildung von Halbacetalen. Universität Kaiserslautern; 2012.
- [7] Buggert M. Modellierung von Verteilungskoeffizienten pharmazeutischer Wirkstoffe in kolloidalen Systemen. Technische Universität Berlin; 2008.
- [8] Spuhl O. Anwendung quantenchemischer Methoden in der Thermodynamik der Stofftrennung. Nürnberg: Universität Erlangen Nürnberg; 2006.
- [9] Hehre W. J. A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations. Irvine: Wavefunction; 2003.
- [10] Carloni P., Alber F. Quantum medicinal chemistry. Wiley-VCH; 2003.
- [11] Leach A. R. Molecular modelling: principles and applications. Pearson Education; 2001.
- [12] Quinn J. J., Yi K.-S. Solid State Physics. Springer; 2009. doi:10.1007/978-3-540-92231-5.
- [13] Hunklinger S. Festkörperphysik. Oldenbourg Verlag; 2009.
- [14] Ibach H., Lüth H. Festkörperphysik. 7. Springer; 2009. doi:10.1007/978-3-540-85795-2.
- [15] Brands G. Einführung in die Quanteninformatik. Springer; 2011. doi:10.1007/978-3-642-20647-4.
- [16] Klamt A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2011; 1:699–709. doi:10.1002/wcms.56.
- [17] Klamt A., Eckert F., Arlt W. COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 2010; 1:102–122.
- [18] Cosmologic. COSMOthermX- A Graphical User Interface to the COSMOtherm Program 2012; Last visit: 2013 September 5; Available from: <http://www.cosmologic.de/data/docs/COSMOthermX-tutorial-2013.pdf>.
- [19] Diedrichs A. Evaluation und Erweiterung thermodynamischer Modelle zur Vorhersage von Wirkstofflöslichkeiten. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; 2010.
- [20] Eckert F. COSMOtherm Users Manual. Leverkusen: COSMologic GmbH & Co KG; 2013.



[21] Fleischmann A., Fang Y. VLE- und Aktivitätsmessungen an Alkoholen und Säuren. Proceedings of the Biokraftstoffsymposium; 2012; Coburg. Available from: [http://www.tac-coburg.com/fileadmin/TAC/Flyer\\_Biokraftstoffsymposium\\_2012.pdf](http://www.tac-coburg.com/fileadmin/TAC/Flyer_Biokraftstoffsymposium_2012.pdf).

[22] Zimon A., Krahl J. Untersuchung der Schleppwirkung von Additiven auf RME in Motorenöl. Coburg: Hochschule Coburg; 2010.

[23] de Freitas Borghi D., de Almeida Abreu C. R., Guirardello R. Thermochemical properties estimation for biodiesel related mixtures. Proceedings of the International Conference on Engineering Optimization; 2012; Rio de Janeiro.

[24] Mäder A., Fleischmann A., Fang Y., Ruck W., Krahl J. Influences of the chemical structure of entrainers on the activity coefficients in presence of biodiesel. IOP Science - Journal of Physics: Conference Series 2012; vol. 364. doi:10.1088/1742-6596/364/1/012010.

[25] Mäder A., Zimon A., Fleischmann A., Munack A., Ruck W., Krahl J. Influences of entrainers to engine oil to improve the drag-out of biodiesel – Experiments and simulations. Fuel 2014; 117:488–498. doi:10.1016/j.fuel.2013.09.039.



## Parametrisierung einer Brennkammer zur Simulation der dieselmotorischen Verbrennung

Martin Pychal, Uwe Zimmermann, Ferdinand Bär

### Motivation

Aufgrund vielfältiger Umweltprobleme kommt der Emissionsreduzierung bei fossilen Kraftstoffen ein besonderes Interesse zu. Das Technologietransferzentrum Automotive Coburg befasst sich mit der Erforschung von Additiven zur Reduzierung der Emission von Stickoxiden bei der Verbrennung von Biodiesel. Zur Überprüfung der Ergebnisse wird eine Apparatur benötigt, mit deren Hilfe Kraftstoffe ähnlich wie in Dieselmotoren verbrannt und die Abgase analysiert werden können. Derartige Apparaturen gibt es bereits auf dem Markt. Der Preis beläuft sich auf ca. 300.000,- EUR. Darüber hinaus ist es kosten- und zeitintensiv, die Proben zu verschicken und auf den Rücklauf der Ergebnisse zu warten.

Der Vorteil solcher Brennkammern ist, dass kein Testmotor benötigt wird. Die Durchführung am Testmotor würde mehrere Liter additivierten Dieselkraftstoff benötigen und entsprechend große Mengen der Additive. Da die Synthese der Additive in großem Maßstab aufwendig und kostenintensiv ist, bieten die Brennkammerversuche eine gute Möglichkeit schnell und günstig einen Überblick über aussichtsreiche Additiv/Kraftstoff-Kombinationen zu erhalten.

### Ziele der Projektarbeit

Ziel der Projektarbeit ist es, ein Konzept vorzustellen, welches einen Überblick über Preis und Realisierbarkeit einer derartigen Apparatur in Eigenentwicklung bietet. Zudem soll der zeitliche Aufwand der Probenanalyse minimiert werden. Die Herausforderung besteht in der Kosteneinsparung bei mindestens gleichbleibender Funktionalität.

Zum besseren Verständnis und zur Veranschaulichung der Apparatur zeigt Abbildung 1 eine schematische Skizze, auf der die einzelnen Komponenten und deren Anordnung dargestellt sind.





## Technologieschema

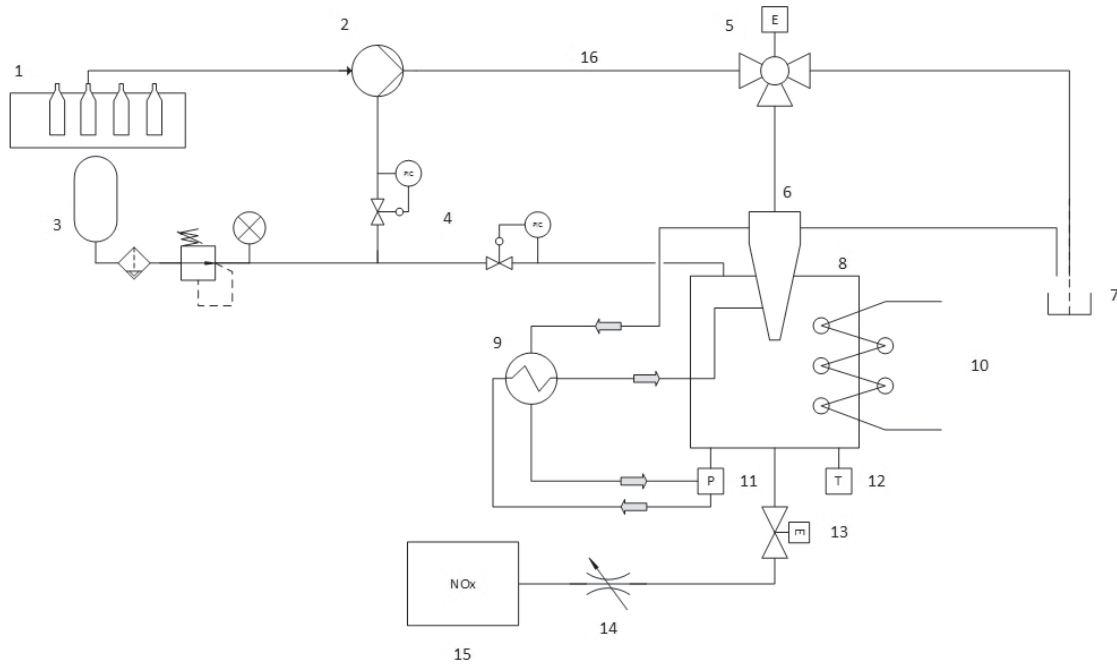


Abbildung 1 Technologieschema des geplanten Aufbaus

Zur Erläuterung des Technologieschemas:

Autosampler

Hochdruckpumpe

Druckluftversorgung

Proportionalventile

3/2-Wege Kugelventil

Diesel Common-Rail-Hochdruckinjektor

Abfallbehälter

Brennkammer

Wasserkühlung

Elektrische Heizung

Drucksensor.

NiCr-Ni Mantel-Thermoelement

2/2 Wege Kugelventil

Flussregelventil

Stickoxid-Messgerät

Begleitheizung Dieselleitung



Der Autosampler (1) dient der automatisierten Probenentnahme und Zuführung ins Hochdrucksystem, realisiert durch einen softwaregesteuerten Schrittmotor und eine Entnahmekanüle.

Die Hochdruckpumpe (2) erzeugt einen Hochdruck von ca. 1600 bar und funktioniert nach dem Prinzip der Druckübersetzung. Die pneumatische Niederdruckseite erzeugt hydraulischen Hochdruck.

Die Druckluftversorgung (3) der Anlage wird zum Betrieb der Hochdruckpumpe und Füllung der Kammer verwendet. Sie bestehend aus Druckflasche, Filter und Druckminderer.

Die Proportionalventile (4) dienen der Regelung des Kammerinnendrucks und der Niederdruckseite der Pumpe.

Das 3/2-Wege Kugelventil (5) wechselt den Betrieb von Einspritz- zu Spülvorgang und umgekehrt.

Mithilfe des Diesel Common-Rail-Hochdruckinjektors (6) wird der Dieseldieselkraftstoff in die Brennkammer eingespritzt.

Im Abfallbehälter (7) werden die anfallenden Abfälle aus dem Spülvorgang gesammelt um diese später fachgerecht entsorgen zu können.

In der Brennkammer (8) wird der Dieseldieselkraftstoff zur Verbrennung gebracht. Die Brennkammer besteht aus einer speziellen Hitze und Druck beständigen, inerten Legierung und hat eine zylindrische Form.

Die Wasserkühlung (9) mit Radiator ist zur Sicherstellung der Betriebstemperatur von Injektor und Drucksensor vorgesehen.

Die Elektrische Heizung (10) zur Einstellung und Regelung der Brennkammerinnentemperatur ist als flexible Heizmanschette ausgeführt, die sich nahtlos um die Kammer schließt. Diese verfestigt sich nach der ersten Erhitzung.

Der Piezo-elektrische, wassergekühlte, Temperaturbeständige Drucksensor (11) misst den Kammerinnendruck zum Zeitpunkt der Verbrennung und liefert das Signal an einen PC zwecks Aufzeichnung und Verarbeitung.

Das NiCr-Ni Mantel-Thermoelement (12) zeichnet die Kammertemperatur auf. Es dient auch der Überprüfung ob die gewünschte Kammerinnentemperatur erreicht ist. Es besitzt eine flexible Spitze um Wechselwirkung mit eingespritztem Dieseldieselkraftstoff zu vermeiden.

Das 2/2 Wege Kugelventil (13) öffnet und schließt die Kammer, um entstandenes Abgas auszuleiten und die Kammer für die nächste Verbrennung bereit zu machen.

Mithilfe des Flussregelventils (14) wird ein konstanter Abgasfluss gewährleistet, den das nachgeschaltete Messgerät benötigt.

Ein nachgeschaltetes Stickoxid-Messgerät (15) misst die Menge der im Abgas enthaltenen Stickoxide.

Bei höher viskosen Medien kann mithilfe einer Begleitheizung (16) deren Viskosität herabgesetzt werden, um geeignete Fließeigenschaften für das Einspritzsystem zu gewährleisten.



## Mögliche Komponenten zur Realisierung der Anlage

Nachfolgend zu sehen ist eine kurze Übersicht mit Preisangabe zu den möglichen zur Anwendung kommenden Komponenten. Alle Preise sind approximativ, da eine genaue Festlegung auf bestimmte Bauteile im Rahmen der Projektarbeit nicht möglich war und somit Vergleichsangebote zur Preisfindung herangezogen wurden. Des Weiteren wurden nur die teuersten Posten berücksichtigt und die Kosten für Kleinteile und Sonstiges abgeschätzt.

Bauteilbezeichnung	Preis
Druckluftflasche 200 bar 5 l	Ca. 120,- €
Wartungseinheit	Ca. 120,- €
Proportionalventil	Ca. 500,- €
Hochdruckpumpe	Ca. 1.500,- €
3/2 Wege Kugelventil mit el. Ansteuerung	Ca. 2.000,- €
Kühlung Injektor/Drucksensor	Ca. 400,- €
Common-Rail-Injektor	Ca. 250,- €
Kammer	Ca. 500,- €
Kammerbeheizung mit Regelung	Ca. 700,- €
Drucksensor	Ca. 2.500,- €
Temperatursensor mit Messumformer	Ca. 200,- €
2/2 Wege Kugelventil mit el. Ansteuerung	Ca. 200,- €
Abgasheizschlauch mit Regelung	Ca. 500,- €
NOx Messgerät	Ca. 10.400,- €
Begleitheizung Dieselleitung	Ca. 50,- €
Autosampler	Ca. 200,- €
Alugestell	Ca. 500,- €
Elektrische Ansteuerung via LabView	Ca. 1500,- €
Hochdruckleitung	Ca. 50,- €/m
Kleinteile und sonstiges	Ca. 1.000,- €



## Folgeschritte

Die nächsten Schritte die eingeleitet werden sollten sind im Einzelnen:

1. Recherche der tatsächlich benötigten Bauteile
  - 1.1 Überprüfen der Bauteile aus dem Konzept hinsichtlich nutzen
    - 1.1.1 3/2 Wege Ventil: Bei ausreichendem Fluss durch den Überlauf des Injektors wird dieses Bauteil nicht benötigt
    - 1.1.2 Proportionalventil: Für den Kammerinnendruck ist ein geeignetes Ventil zu wählen das Lufttemperaturen bis 700°C standhält. Desweiteren sollte über eine Möglichkeit der Anbringung eines Einlassventils nachgedacht werden.
    - 1.1.3 Da der Autosampler als Eigenkonstruktion angedacht ist muss dieser erst konstruiert werden.
  2. Einholen von allen Angeboten der recherchierten Teile
    - 2.1 Aushandeln von Hochschulrabatten
    - 2.2 Zusammenstellen aller Angebote zu einem Projekt-Kostenplan
    - 2.3 Genehmigung der Kosten durch Projektverantwortlichen
  3. Bau der Apparatur
    - 3.1 Bestellen aller benötigten Teile
    - 3.2 Zusammenfügen aller Teile zur fertigen Apparatur
  4. Programmieren des LabView-Programms zur Ansteuerung und Auswertung
  5. Testen der Funktionalität
    - 5.1 Ansteuern aller Aktoren und Sensoren
    - 5.2 Testen der Sicherheitseinrichtungen
    - 5.3 Druckbeaufschlagung der Kammer mit 100 bar und anschließender Dichtigkeitsprüfung
    - 5.4 Testlauf mit n-Heptan zur Kalibrierung
  6. Eventuelle Überarbeitung der Apparatur bei nicht zufriedenstellendem Ergebnis



## Aktueller Stand

### Potentielle Verbesserungen im Vergleich mit bestehenden Systemen

Die Vorteile der Apparatur im Vergleich mit bestehenden Apparaturen ist die immense Kostenreduzierung um einen Faktor von 10. Ferner ist die Apparatur Modular gedacht und kann somit individuell auf die benötigten Anforderungen zugeschnitten werden. So können anstatt der Stickoxide Partikelemissionen gemessen werden, in dem ein anderes Messgerät nachgeschaltet wird und die Anlagenparameter angepasst werden. Zudem kann bei anderen Anforderungen an den Verbrennungsprozess eine andere Brennkammergeometrie eingesetzt werden, ohne dass der Rest der Apparatur hierfür geändert werden muss. Werden höhere Einspritzdrücke benötigt, so kann man die Pumpe tauschen, da die Hochdruckleitungen über eine große Reserve verfügen.

### Kernproblem bei der Abgasableitung

Das größte Problem, das sich bei der Fertigung der Apparatur stellt, ist die Ableitung der heißen Gase in Richtung des Messgerätes. Es ist ein geeignetes Kugelventil zur Öffnung der Kammer zu wählen, das Temperaturen von bis zu 600 °C aushält und chemisch inert ist. Nach dem Öffnen der Kammer ist die Realisierung eines geeigneten Temperaturgradienten mithilfe von Heizschläuchen nur bedingt zu gewährleisten, was zur Nicht-Sicherstellung der Reproduzierbarkeit des Ergebnisses führen kann. Kondensationseffekte müssen unbedingt vermieden werden. Eine weitere Problematik besteht darin, ein Temperatur beständiges Ventil zur Flussregulierung zu finden. Das erste Problem ließe sich mit einem keramisch ausgekleideten Kugelventil lösen, das zweite durch Anpassen der Messmethode. Bei einer nasschemischen Analyse des Abgases mithilfe von Titration wäre der Heizschlauch obsolet, da hier ein Kondensieren des Abgases an der Schlauchinnenwand kein Problem darstellt. Die genannte Methode stellt sich wie folgt dar. Das heiße Abgas wird mittels Abgasschlauchs in eine festgelegte Menge Wasser eingeleitet, in dem das  $\text{NO}_x$  dann zu Salpetriger- bzw. Salpetersäure reagiert. Durch den Vergleich mit Kalibrationsmessungen kann auf den  $\text{NO}_x$  Gehalt im Abgas geschlossen werden.

Der aktuelle Stand der Recherche legt nahe, dass eine derartige Apparatur, wie die Preisaufstellung zeigt, durchaus günstiger und mit voraussichtlich gleicher Funktionalität realisierbar ist. Das Konkretisieren der Bauteile stellt keine unlösbare Aufgabe dar, wenngleich eine sehr zeitintensive, und ließe sich im Rahmen einer zweiten Projektarbeit, oder durch eine studentische Hilfskraft begleitet, durchführen.



# Kraftstoffdesign

## Aromatische Moleküle mit schalenförmiger Struktur: ein Ausflug in dreidimensionale Architekturen

Henning Hopf

Institut für Organische Chemie

Technische Universität Braunschweig

[h.hopf@tu-bs.de](mailto:h.hopf@tu-bs.de)

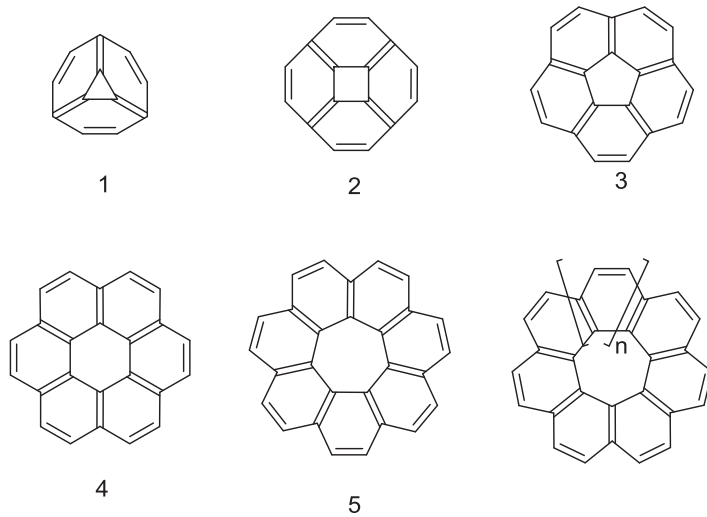
Aromatische Verbindungen mit planarer Struktur stehen seit mehr als 150 Jahren im Zentrum akademischer und industrieller Forschung und Anwendung.

In neuere Zeit wächst das Interesse an *nicht*planaren Aromaten, d.h. solchen, die sich durch eine dreidimensionale Struktur auszeichnen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um solche, die ihre Verdrillung kurzen überbrückenden Strukturelementen verdanken, so dass die aromatische Untereinheit bereits verzerrt ist; zu diesen Verbindungen zählen vor allen Dingen die Cylophane. Oder aber um Kohlenwasserstoffe, die zwar planare aromatische Untereinheiten enthalten, aber in ihrer *Gesamtstruktur* nichtplanar sind.

Zu diesen Substanzen zählen die  $[n]$ Circulene und die Tribenzotriquinacene, die in diesem Beitrag vorgestellt werden.

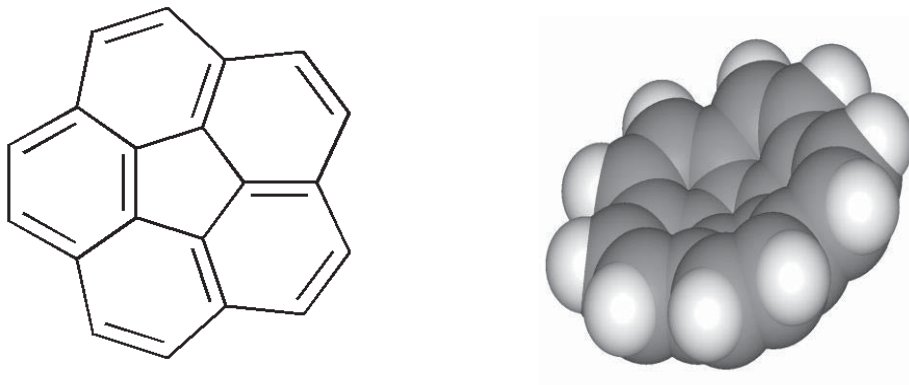
Formal sind Circulene Substanzen, in denen ein inneres „Loch“ quasi kranzförmig von Benzolringen umgeben ist (Schema 1). Der kleinste „innere Ring“ ist der Dreiring; die höheren „Benzolringe“ werden durch sukzessive Ringweiterung erhalten: Auf das [3]Circulen folgt das [4]Circulen usw.

Von den Verbindungen des Schemas 1 sind das [5]- (**3**, Corannulen), das [6]- (**4**, Coronen) und das [7]Circulen, **5**, bekannt. Alle anderen Verbindungen dieser Reihe sind unbekannt.



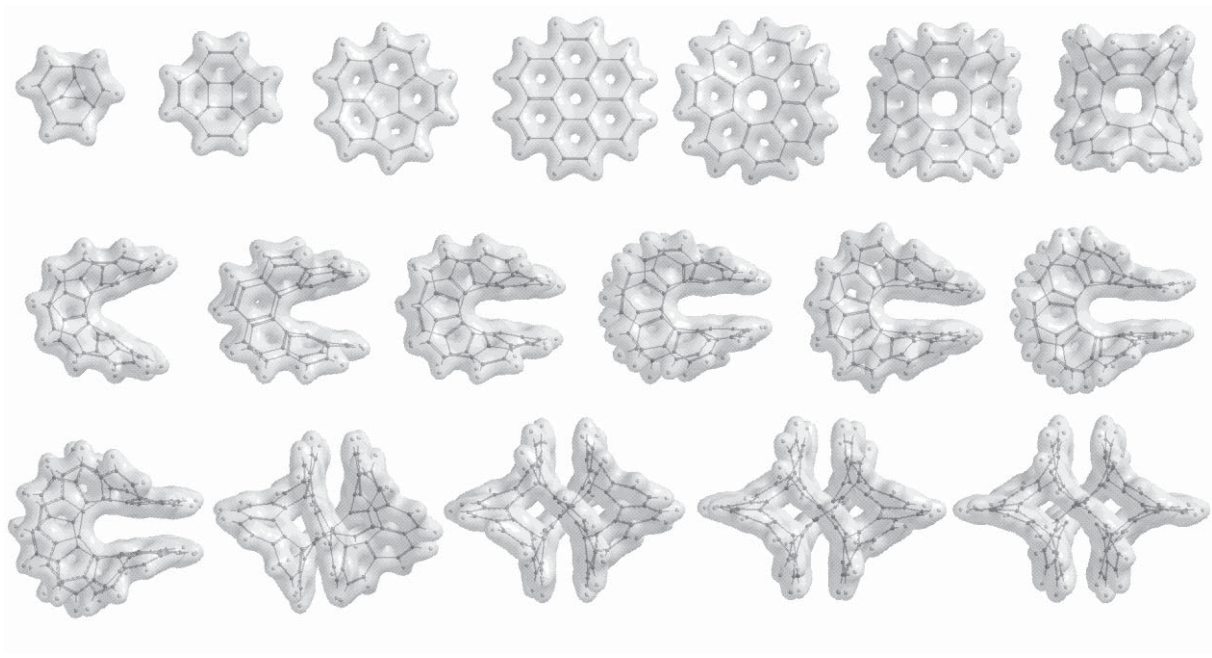
Schema 1: Die ersten Mitglieder der Circulene-Familie.

[5]Circulene, **3**, besitzt eine schalenförmige Struktur (Schema 2), [6]Circulene, **4**, ist planar und von **5** an sind alle Circulene nichtplanar.



Schema 2: [5]Circulene, **3**, Prototyp eines nichtplanaren Aromaten.

Schema 3 zeigt die berechnete Struktur der [n]Circulene bis  $n = 18$ .



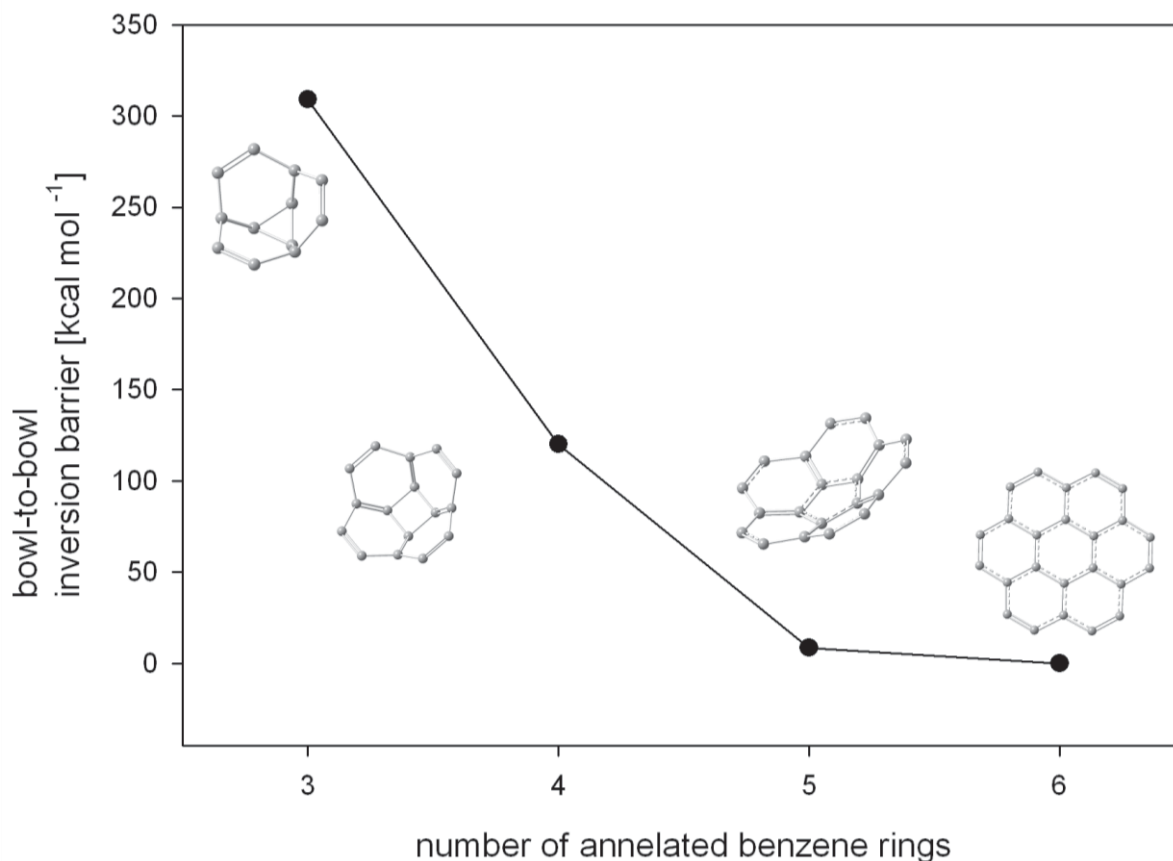
Schema 3: Räumliche Struktur der  $[n]$ Circulene bis  $[18]$ Circulenen.

Wenngleich Corannulen nichtplanar ist, ist seine konfigurative Stabilität nicht allzu hoch. Der Kohlenwasserstoff kann durch einen „Umklapp-Prozess“ seine Ursprungsconfiguration vergleichsweise leicht verlieren. Dadurch werden Derivate der Verbindung, die chiral sind und von denen man sich Anwendungen in der stereoselektiven Synthese vorstellen könnte, in der Praxis unbrauchbar: sie verlieren ihre optische Information durch Racemisierung zu rasch.

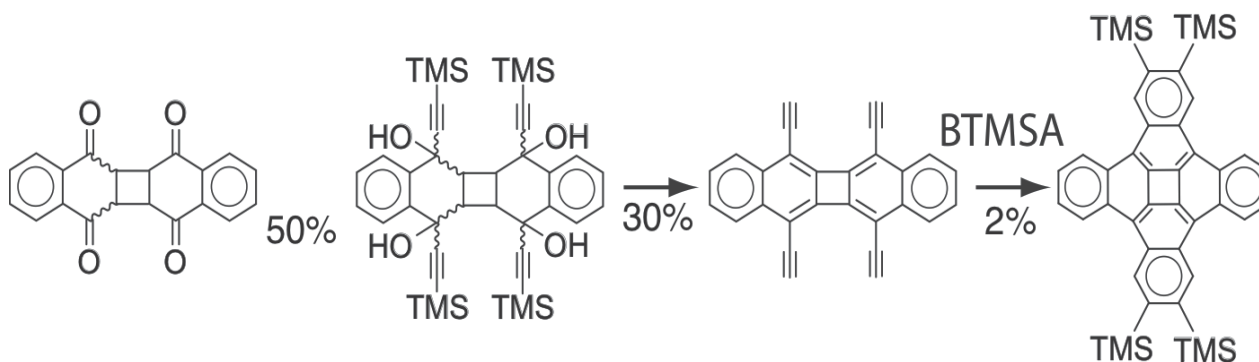
Wie Schema 4 zeigt, steigt die Racemisierungsbarriere mit kleiner werdendem „inneren Ring“ rasch an. Da Verbindung **3** überdies Teilstruktur der Fullereene und der (geschlossenen) Kohlenstoffnanoröhren ist, und deren Durchmesser („lichte Weite“) (mit)bestimmt, haben wir uns bemüht, als „Kappe“ von Nanoröhren, den Kohlenwasserstoff **2** herzustellen. Die umfangreichen Versuche sind jedoch bislang ausnahmslos gescheitert.

Bisher ist es lediglich gelungen (King und Mitarbeiter, 2010), ein einziges Derivat von **2** herzustellen, das in Schema 5 gezeigte benzannelierte TMS-Derivat. Leider konnte diese Verbindung bislang nur mit so schlechten Ausbeuten erhalten werden, dass das Studium ihrer chemischen Eigenschaften nicht möglich war.





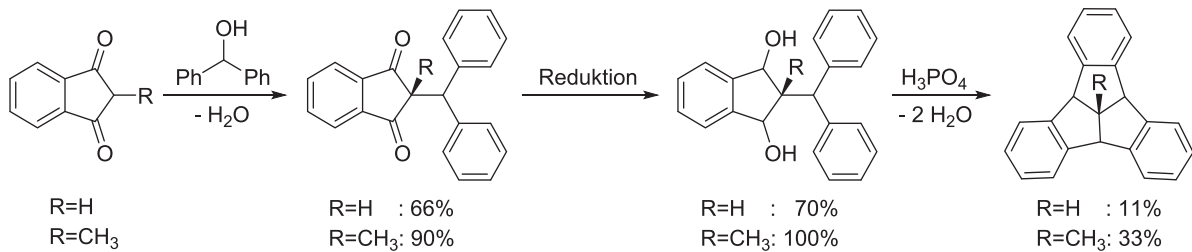
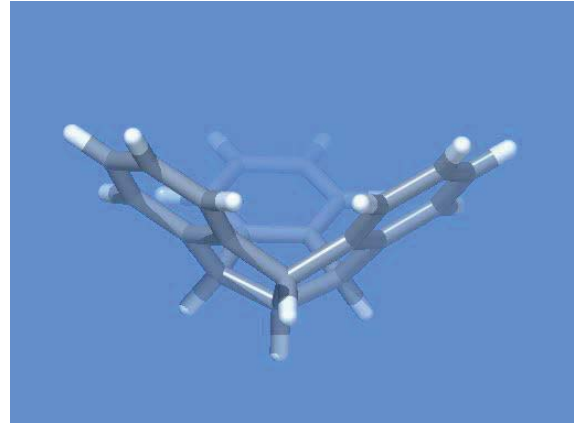
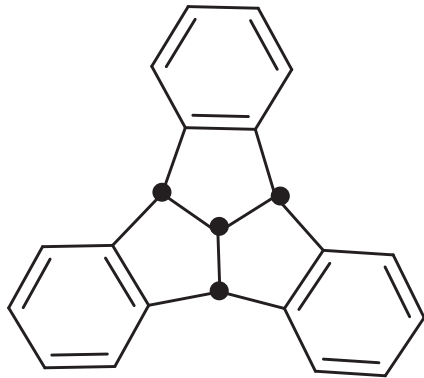
Schema 4: Berechnete Racemisierungsbarrieren der Circulene **1** bis **4**



B. T. King, Th. Bally et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 399-402.

Schema 5: Das einzige bislang bekannte [4]Circulene-Derivat.

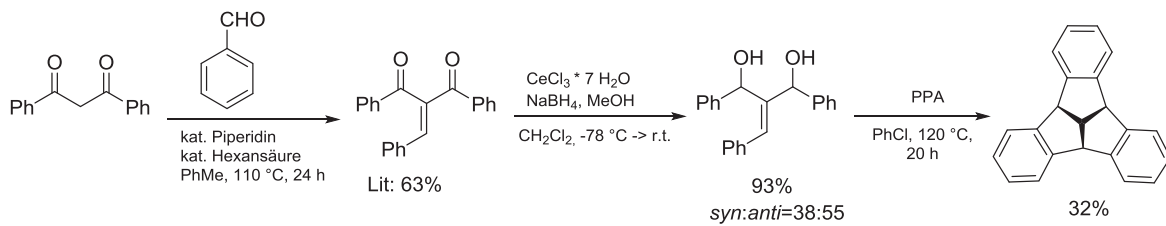
Über die Tribenzotriquinancene ist wesentlich mehr bekannt. Die erste Synthese dieser Substanzklasse gelang Kuck und Mitarbeitern im Jahre 1989. Wenngleich die Ausbeuten verschiedener Synthesewege zum Stammkohlenwasserstoff recht niedrig waren, konnte das chemische Verhalten dieser völlig starren schalenförmigen Aromaten untersucht werden. Bei diesen Molekülen ist ein „Durchschwingen“ des Molekül aufgrund der versteifenden Wirkung des zentralen  $\sigma$ -Gerüst nicht möglich.



Kuck et al. Chem. Ber. 1992, 125,1449

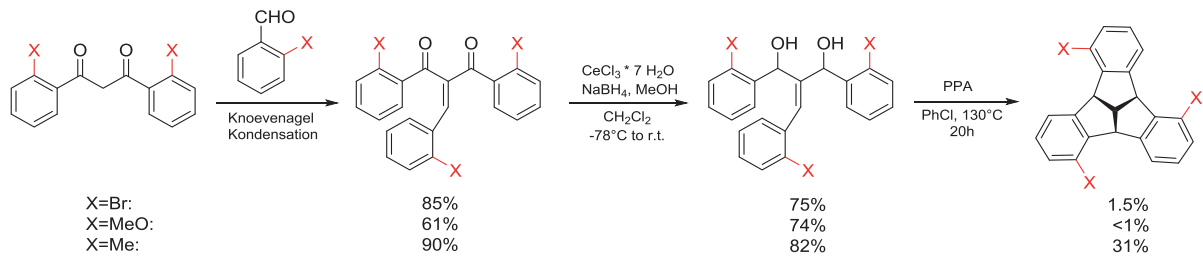
Schema 6: Die Darstellung der Tribenzotriquinacene nach Kuck.

Wir haben den Kuckschen Untersuchungen vor kurzem eine leistungsfähigere und stark abwandlungsfähige Alternative an die Seite gestellt (Schema 7).

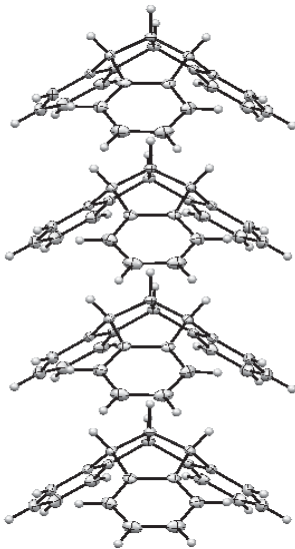


Schema 7: Darstellung von Tribenzotriquinacenen nach Hopf und Mitarbeitern.

Dieser neue Weg gestattet auch die bequeme Herstellung chiraler Derivate, unter denen  $C_3$ -symmetrische Verbindungen von besonderem Interesse sind (Schema 8):

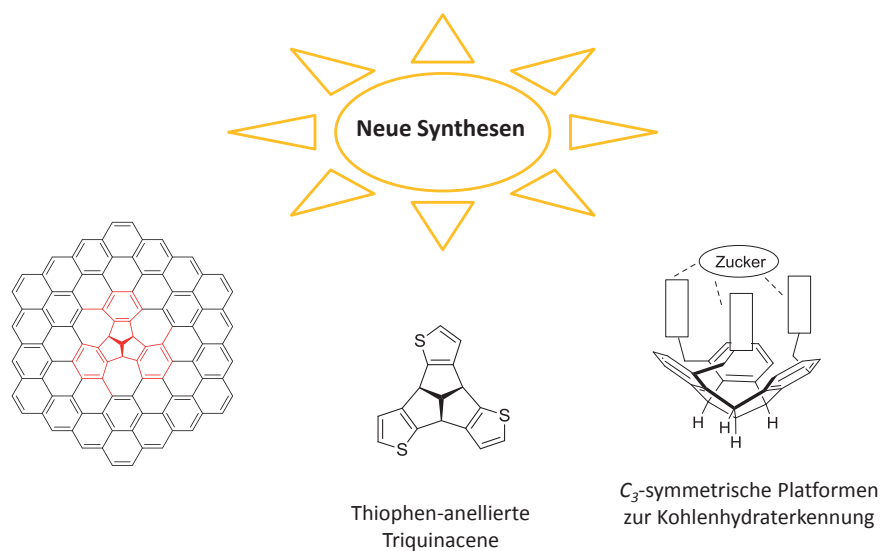

 Schema 8: Synthese chiraler Derivate des Tribenzotriquinacens mit  $C_3$ -Symmetrie.

Die Schalenstruktur der Tribenzotriquinacene hat viele interessante strukturelle und chemische Folgen. So sind die einzelnen Schalen der Stammverbindung im Kristall beispielsweise wie ein Stapel von Tellern zu langen Säulen auf- und übereinander geschichtet (Schema 9). Makroskopisch führt dies zu langen, nadelförmigen Kristallen.



Schema 9 : Struktur von Tribenzotriquinacen, im Kristall.

Da diese Substanzklasse nunmehr in brauchbaren (d.h. Gramm-Mengen) zur Verfügung steht, bietet sich an, dieses Strukturelement in vielfältigen Anwendungen zu nutzen. Dazu zählen, wie in Schema 10 skizziert, ausgedehnte Aromaten mit zentraler nichtplanarer Einheit (nichtplanare Nanographene), Heterocyclen mit kondensierten Thiophenringen, die für elektronische Anwendungen von Bedeutung sein könnten und tripodale Derivate, die bei der Kohlenhydraterkennung eingesetzt werden könnten (Schema 10).



Schema 10: Mögliche Anwendungen von starren schalenförmigen Aromaten.





## Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO<sub>2</sub>-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität

Ferdinand Bär

### Einleitung

Das Thema Klimawandel ist aus Medien und Forschung nicht mehr wegzudenken, deshalb setzt Europa zunehmend auf biogen herstellbare Kraftstoffe, und Lösungen für nachhaltige Mobilität. Nach der aktuellen Gesetzeslage sind die Mitgliedstaaten der EU dazu verpflichtet, den Anteil der erneuerbaren Energien im Verkehrssektor, der mindestens 10% des Endenergieverbrauchs im Jahr 2020 ausmachen wird, zu erhöhen (EU Richtlinie 2009/28/EG). Die Verwendung von Biodiesel oder hydrierten Pflanzenölen (Hydrotreated Vegetable Oils) steht im Mittelpunkt der Diskussion.

Eine Erhöhung der Beimischung (ab ca. 10 %) von Biodiesel zu fossilem Dieselmotorkraftstoff hat jedoch eine Erhöhung der Stickoxidemissionen zur Folge (EPA, 2002; Al-Dawody und Bhatti, 2013), ferner steigt aufgrund reaktiver Gruppen in Biodieselmolekülen die Anfälligkeit gegenüber oxidativer Alterung.

Die Stickoxidemissionen könnten durch eine modifizierte Einspritzung, die eine niedrigere Temperatur bei der Verbrennung zur Folge hat, verringert werden (Reif, 2012). Diese Maßnahme würde jedoch - ohne gezielte Gegensteuerung - eine Zunahme der Rußemissionen verursachen. Bekannt ist dieser Zusammenhang unter den Namen „Diesel-Dilemma“ oder „NO<sub>x</sub>-Partikel-Trade-Off“. Die immer strenger werdenden Emissionsgrenzwerte für Stickoxide und Rußemissionen bei Dieselfahrzeugen machen daher neue Technologien nötig. Die Rußemissionen können durch Dieselpartikelfilter minimiert werden. Stickoxidemissionen können durch selektive katalytische Reduktion – sogenannte SCR-Systeme – oder NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysatoren unter die vorgeschriebenen Grenzwerte gebracht werden. Dies hat zur Folge, dass im Fahrzeug nicht nur zusätzliche Bauteile erforderlich sind, sondern auch die Motorsteuerung komplex angepasst werden muss. Alle diese zusätzlichen Modifikationen stellen Fehlerquellen, zusätzliches Gewicht und eine Erhöhung der Herstellungskosten eines Automobils dar. Andere kostengünstigere Lösungen zur Verkleinerung von Abgasnachbehandlungssystemen sind deshalb für die Automobilindustrie äußerst attraktiv. Eine Möglichkeit stellt die Anpassung des Kraftstoffs durch gezielte Additivierung dar, wie sie z.B. von Tanugula (2010) durch stickstoffhaltige Additive, McCormick et al. (2003) durch Cetanzahlverbesserer und Varatharajan et al. (2011) durch Antioxidantien wie Butylhydroxytoluol (BHT) durchgeführt wurde.

Stickstoffhaltige Additive wie die von Tanugula (2010) untersuchten Carbonsäurehydrazide (Abbildung 1) greifen in den Bildungsmechanismus der Stickoxide ein und reduzieren diese schon während der Verbrennung (Miller et al., 1981). Die Herausforderung bei Verwendung solcher Additive liegt darin, sie im Kraftstoff zu lösen. Starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen machen die Kristallgitterstruktur der Hydrazide sehr stabil (Zhang et al., 2006). Chemische Modifikationen an den Molekülen ermöglichen dennoch die Herstellung kraftstofflöslicher Additive. Diese wurden in die dieselmotorische Verbrennung simulierenden Brennkammerversuchen auf ihre stickoxidreduzierenden Eigenschaften hin untersucht. Ferner zeigte sich bei No-Harm-Tests ein positiver Einfluss der eingesetzten Hydrazide auf die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs und die sich hieraus resultierende Durchführung weiterer Testreihen.



## Materialien und Methoden

### Kraftstoffe

#### Biodiesel

Der eingesetzte Rapsölmethylester (RME) wurde von der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft bezogen. Er entsprach der FAME-Norm DIN EN 14214.

#### Diesel R33

Der verwendete Diesel R33 ist ein Kraftstoff aus 7 % Biodiesel (FAME), 26 % hydrierten Pflanzenölen (HVO) und 67 % fossilem Diesekraftstoff. Die verwendete Charge wurde am 08.11.2014 von der Tankstelle Walter in Coburg bezogen.

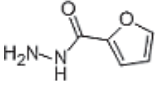
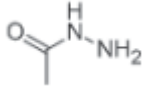
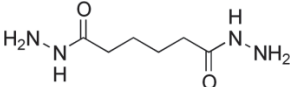
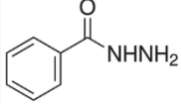
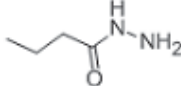
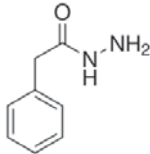
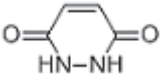
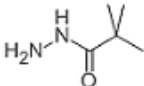
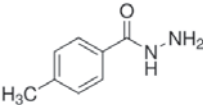
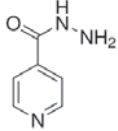
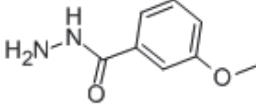
Die RME Proben wurden für die Oxidationsstabilitätstests jeweils mit 7,26 mmol/kg Additiv versehen. Dies entspricht etwa einer Massenkonzentration von 0,1 % (m/m). Durch eine gleiche molare Konzentration kann die Wirksamkeit pro Molekül verglichen werden. Die Diesel R33 Proben wurden mit je 0,12 % (m/m) Additiv versetzt, was der maximal gängigen Konzentration an Antioxidantien in Kraftstoffen entspricht. Konnte diese Konzentration des Additivs nicht im Kraftstoff gelöst werden, so konnten die nicht gelösten Anteile abfiltriert und an der Löslichkeitsgrenze (bei 25 °C) getestet werden.

Zur Untersuchung der stickoxidreduzierenden Wirkung wurden Proben mit 0,015 % (m/m), 0,025 % (m/m) und 0,1 % (m/m) angemischt und getestet. Als Bezug diente jeweils der nicht additivierte Kraftstoff.

## Additive

Tabelle 1 zeigt die Hydrazide, welche für die Untersuchungen verwendet wurden.

Tabelle 1 Eingesetzte Hydrazide

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
2-Furansäurehydrazid	FSH	3326-71-4	Alfa Aesar	
Acethydrazid	AH	1068-57-1	Alfa Aesar	
Adipinsäuredihydrazide	ASDH	1071-93-8	Alfa Aesar	
Benzoessäurehydrazid	BSH	613-94-5	Merck	
Butansäurehydrazid	ButSH	3538-65-6	Alfa Aesar	
Phenylelessigsäurehydrazid	PhenylESH	937-39-3	Sigma Aldrich	
Maleinsäurehydrazid	MSH	123-33-1	Alfa Aesar	
Pivalinsäurehydrazid	PivSH	42826-42-6	-	
p-Toluolhydrazid	TH	3619-22-5	Alfa Aesar	
Isonicotinsäurehydrazid	INSH	54-85-3	Alfa Aesar	
m-Anissäurehydrazid	ASH	5785-06-8	Alfa Aesar	





Isobutansäurehydrazid	IBSH	3619-17-8	Aldrich Chemistry	
(3,4-Dimethoxyphenyl)-essigsäurehydrazid	DMPESH	60075-23-2	Alfa Aesar	
Boc-Glycinhydrazid	Boc-Gly-H	6926-09-6	Aldrich Chemistry	
4-Biphenylcarboxylsäurehydrazid	BPCSH	18622-23-6	Aldrich Chemistry	

Als Referenzsubstanz für die Oxidationsstabilitätstests wurde Butylhydroxytoluol (BHT) eingesetzt.

### Brennkammerversuche

Die Tests der Additive bezüglich ihrer stickoxidreduzierenden Eigenschaften wurden mittels der AFIDA-Brennkammer der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft durchgeführt. Diese Brennkammer simuliert die dieselmotorische Verbrennung unter isochoren Bedingungen und ohne Drall der Ladeluft. Im Gegensatz zu Motorversuchen können hier auch kleine Probenmengen (30 g) untersucht werden, was kostengünstig ist und zugleich einen ersten Überblick über die Wirksamkeit der Additive bietet. Der Einspritzdruck der bei einer Kammertemperatur von 650°C und einem Kammerdruck von 15 bar getesteten Proben betrug 1000 bar.

### Oxidationsstabilitätstests

Die Oxidationsstabilitätstests wurden sowohl nach DIN EN 15751 (Rancimat-Methode) als auch nach DIN EN 16091 (PetroOxy-Methode) durchgeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

#### Brennkammerversuche

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Brennkammerversuche mit additiviertem RME. In der durchgeführten Messkampagne konnte eine Stickoxidreduktion erreicht werden.

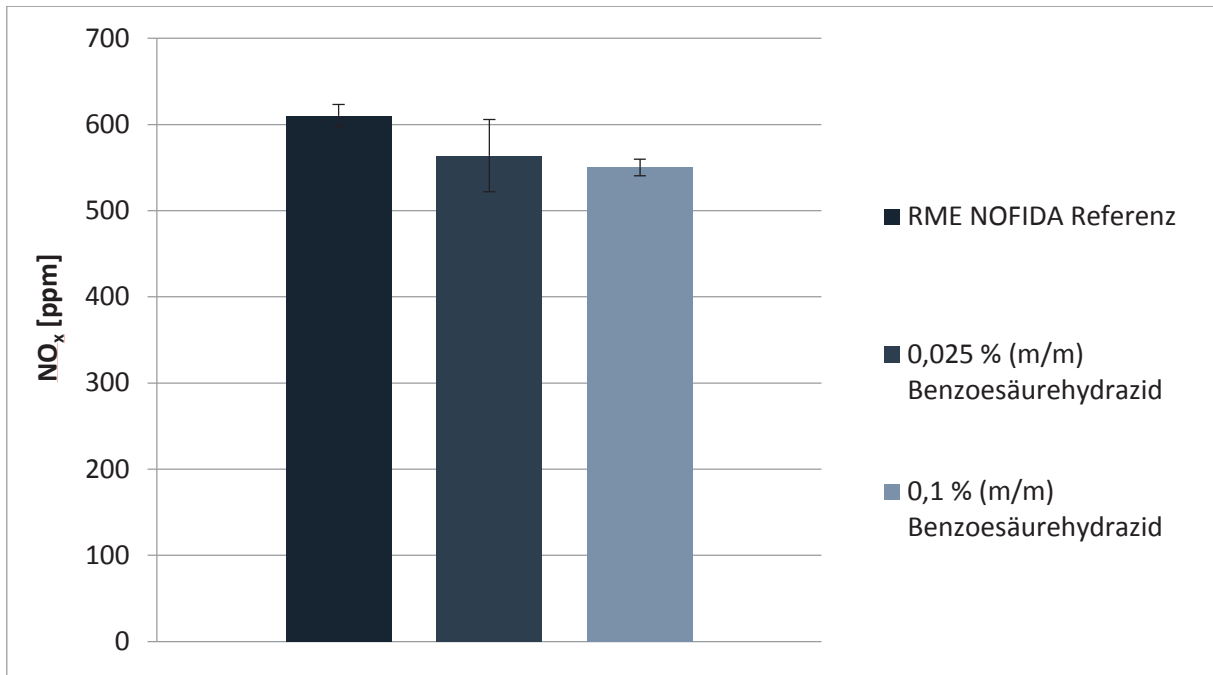


Abbildung 1 Stickoxidreduktion durch Additivierung von RME mittels Benzoessäurehydrazid

Abbildung 1 zeigt, dass in der Messreihe mit zunehmender Benzoessäurehydrazidkonzentration im Kraftstoff Stickoxidemissionen um bis zu 9,8 % reduziert werden können. Worauf die verhältnismäßig hohe Standardabweichung von 41,9 ppm (entspricht 7,4 %) bei einer Benzoessäurehydrazidkonzentration von 0,025 % (m/m) zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden.

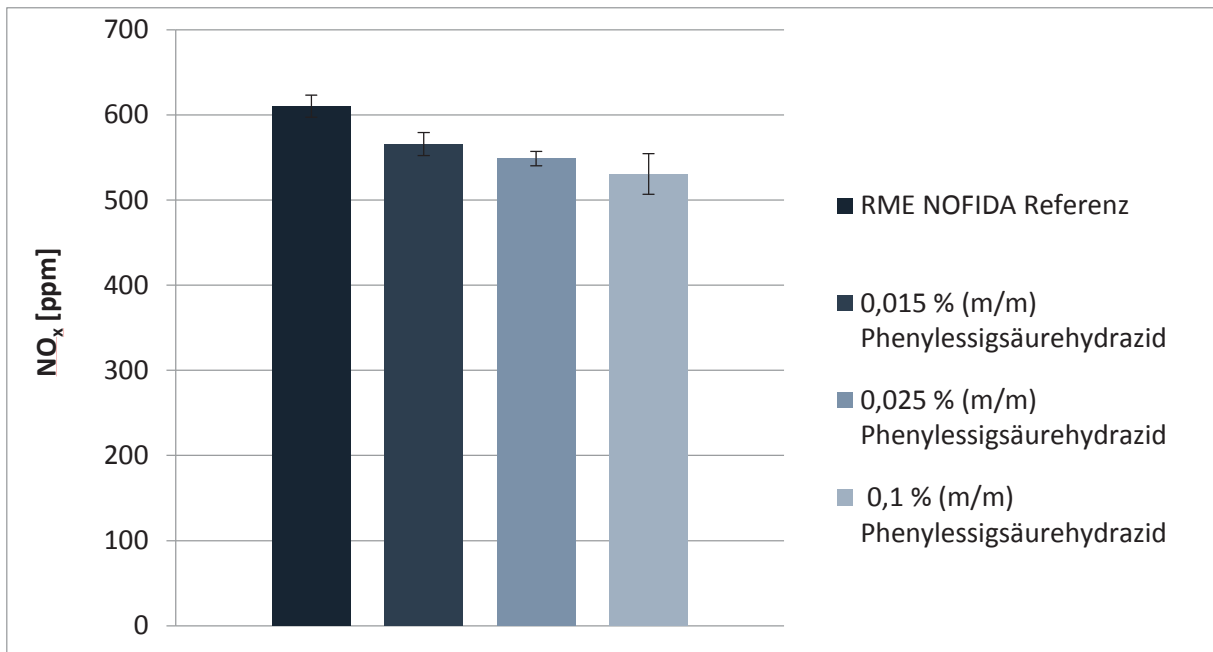


Abbildung 2 Stickoxidreduktion durch Additivierung von RME mittels Phenyllessigsäurehydrazid

Auch bei der Verwendung von Phenyllessigsäurehydrazid konnte in dieser Messkampagne die konzentrationsabhängige Wirksamkeit bei der Stickoxidreduktion gezeigt werden. Phenyllessigsäurehydrazid in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) reduzierte die Stickoxidemissionen um 13 % in den durchgeführten Brennkammerversuchen (Abbildung 2). Anzumerken ist, dass bei einer

Zumischung von 0,1 % (m/m) im Vergleich zum Benzoessäurehydrazid aufgrund der höheren Molmasse des Phenyllessigsäurehydrazids etwa 1 % weniger wirksame Hydrazidgruppen im Kraftstoff gelöst wurden und trotzdem eine vergleichbare Wirkung erzielt werden konnte. Die Gründe für dieses Verhalten konnten wegen der begrenzten Anzahl der in diesem Projekt zu verwirklichenden Messungen nicht in der Gänze erläutert werden.

### Oxidationsstabilitätstests

Schon Konzentrationen von 7,26 mmol/kg Isonicotinsäurehydrazid (INSH) bzw. Benzoessäurehydrazid (BSH) erhöhen die Oxidationsstabilität von Biodiesel um 11,4 Stunden bzw. 10,6 Stunden auf 16,5 Stunden bzw. 15,8 Stunden im Rancimattest (DIN EN 15751). Beide Additive zeigen eine bessere Wirksamkeit als das gängige Antioxidans Butylhydroxytoluol (BHT) in gleicher Konzentration, durch das eine Erhöhung der Oxidationsstabilität um 10,0 Stunden erreicht wurde (Tabelle 2).

Abbildung 3 zeigt den Verlauf der Leitfähigkeit aus Rancimatuntersuchungen nach DIN EN 15751 bei einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg für Benzoessäurehydrazid (BSH), Furansäurehydrazid (FSH), Phenyllessigsäurehydrazid (PhenESH), Pivalinsäurehydrazid (PivSH) sowie Butylhydroxytoluol (BHT) in Rapsmethylester (RME). Die konstante molare Konzentration wurde gewählt, um die Wirksamkeit pro eingebrachte aktive Gruppe bestimmen zu können. Außerdem entsprechen 7,26 mmol/kg bezogen auf Massenprozent etwa einer realistischen Additivzugabe von ca. 0,12 % (m/m), was eine für die Kraftstoffadditivierung obere Grenze an Antioxidantien darstellt. Als Referenz wurde ein Rapsmethylester gewählt, der nur natürliche Antioxidantien wie Carotinoide und Tocopherol enthält.

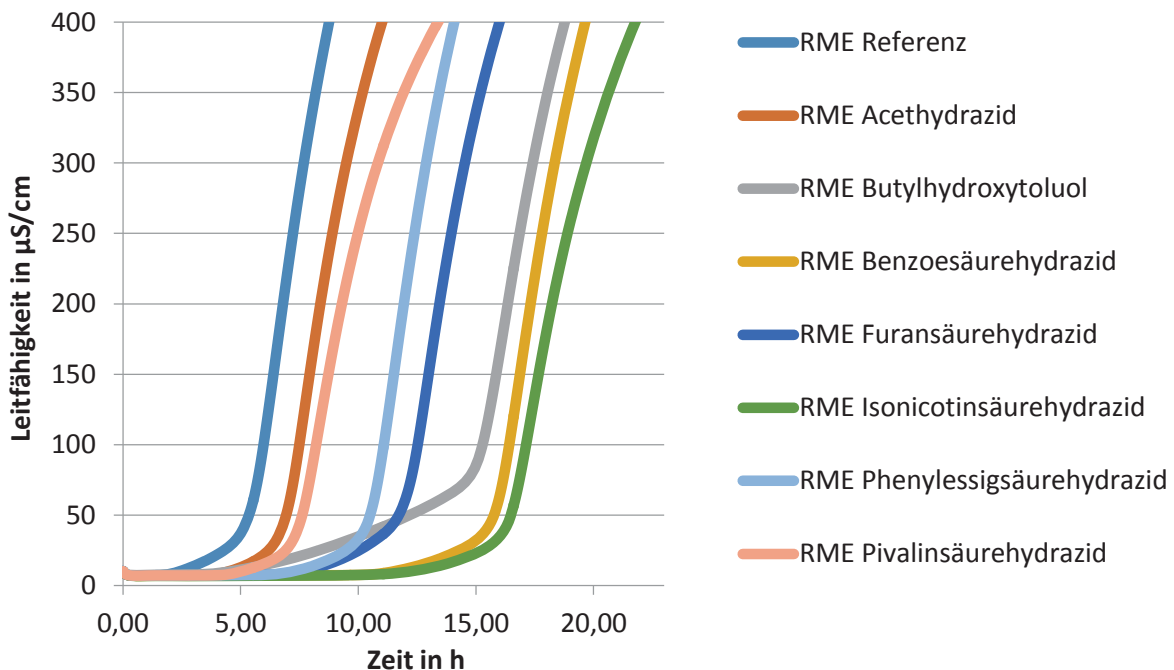


Abbildung 3 Vergleich der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatuntersuchungen (DIN EN 15751) zur Bestimmung der Oxidationsstabilität bei einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg

Neben den normgerechten Oxidationsstabilitätsmessungen mit Hilfe des Rancimats wurden zu Vergleichszwecken auch Messungen mittels PetroOxy (140°C und 700 kPa) durchgeführt. Auch in



diesen Messreihen zeigte sich ein positiver Einfluss der Additive, wenngleich BHT hier das beste Ergebnis erzielte (Tabelle 2). Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Messmethoden weisen auf verschiedene Wirkmechanismen zwischen BHT und den Hydraziden hin. Diese Wirkmechanismen müssen zur Weiterentwicklung der Additive experimentell untersucht und verstanden werden.

Tabelle 2 Auswertung der Oxidationsstabilitätsmessungen bei einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg

<b>Additiv</b>	<b>Konzentration in % (m/m)</b>	<b>Induktionszeit PetroOxy in min</b>	<b>Induktionszeit Rancimat in h</b>
Butylhydroxytoluol	0,160	56,18	15,20
Benzoessäurehydrazid	0,074	35,73	15,75
Acethydrazid	0,054	29,35	7,01
Pivalinsäurehydrazid	0,084	30,78	7,57
Phenyllessigsäurehydrazid	0,109	27,51	10,62
2-Furansäurehydrazid	0,092	37,90	12,18
Isonicotinsäurehydrazid	0,100	40,65	16,52
RME Referenz		19,60	5,16

## Zusammenfassung und Ausblick

Wie die hier vorgestellten Versuche zeigen, kann durch Zugabe von 0,1 % (m/m) Benzoessäurehydrazid zu Rapsmethylester (RME) die Stickoxidemission in Brennkammerversuchen um 9,8 % reduziert werden. Phenyllessigsäurehydrazid in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) konnte die Stickoxidemissionen um 13 % senken.

Zusätzlich wurde gezeigt, dass die verwendeten Hydrazide einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität haben. Schon 7,26 mmol/kg Benzoessäurehydrazid bzw. Isonicotinsäurehydrazid erhöhen die Oxidationsstabilität von Biodiesel um 10,5 Stunden bzw. 11,4 Stunden auf 15,8 Stunden bzw. 16,5 Stunden im Rancimattest (DIN EN 15751). Beide Additive zeigen damit eine bessere Wirksamkeit als BHT in gleicher Konzentration welches eine Erhöhung der Oxidationsstabilität um 10,2 Stunden auf 15,2 Stunden erreichte. Auch bei höheren Konzentrationen zeigten die ausgewählten Hydrazide eine deutlich bessere oxidationsstabilisierende Wirkung als BHT.

Um die stickoxidreduzierende Wirkung unter realistischeren Bedingungen zu testen, werden zusätzlich zu den Brennkammerversuchen Motorversuche durchgeführt. Diese werden sich vorerst auf Pivalinsäure- und Benzoessäurehydrazid beschränken, da von beiden Substanzen ausreichende Mengen zur Verfügung stehen und die genannten Hydrazide eine gute Löslichkeit in RME aufweisen.

Zur Weiterentwicklung der oxidationsstabilisierenden Wirkung soll angelehnt an die Struktur von BHT das 2,4,6-Tri-isopropyl-benzoessäurehydrazid synthetisiert werden. Die Isopropylgruppen könnten eine



radikalstabilisierende Wirkung zeigen, wodurch die Oxidationsstabilisierung voraussichtlich zusätzlich verbessert werden würde.

#### Literaturverzeichnis

Al-Dawody, M. F., Bhatti, S. K.; Optimization strategies to reduce the biodiesel NO<sub>x</sub> effect in diesel engine with experimental verification; *Energy Conversion and Management*; 68; 96–104, 2013.

EPA; *A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions*, 2002.

Krahl, J., Tanugula, S., Hopf, H.; Diesel Fuel Additives to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel Fuels by SNCR; SAE International; 2010-01-2280, 2010.

McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S.; NO<sub>x</sub> Solutions for Biodiesel: Final Report Report 6 in a series of 6; National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31465, 2003.

Miller, J. A., Branch, M. C., Kee, R. J.; A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; *Combustion and Flame*; 43; 81–98, 1981.

Reif; *Dieselmotor-Management; Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*; Vieweg+Teubner Verlag; Wiesbaden; Online-Ressource, 2012.

Varatharajan, K., Cheralathan, M., Velraj, R.; Mitigation of NO<sub>x</sub> emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives; *Fuel Proc. Tech.*; 90; 2721–2725, 2011.

Zhang, H.-H., Yuqing, W., Lai, B.-L., Li, M.; Classification of the hydrogen-bonding species in a series of novel hydrazide based azobenzene derivatives investigated by two-dimensional correlation infrared spectroscopy and molecular modeling; *Spectrochimica Acta Part A*; 63; 117–125, 2006.



## Parametrierung von Mischkraftstoffen für Dieselmotoren - am Beispiel von ternären Blends mit Fettalkoholanteil

Dipl.-Chem. Kevin Schaper, Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

FAME-Kraftstoffe (Fettsäuremethylester) neigen mit zunehmendem Doppelbindungsanteil dazu auf Autoxidation zurückgehende Alterungsprodukte abzulagern (Krahl et al., 2009). Diese Präzipitate sind sowohl für das Kraftstoffsystem als auch für das Motoröl schädlich. Fang und McCormick (2006) konnten nachweisen, dass ein Maximum der Sedimentbildung bei einem binären Blend aus Biodiesel und Dieselmotoröl im Bereich von einem Biodieselanteil von zwanzig Volumenprozent liegt. Der nicht lineare Verlauf zeigt eine deutliche Polaritätsabhängigkeit. Während im reinen Biodiesel aufgrund der hohen Polarität die polaren Alterungsprodukte noch gelöst sind, verursacht der durch den relativ unpolaren Dieselmotoröl bedingte Polaritätsverlust in einem B20-Blend ein schnelles Ausfallen von Präzipitaten. Diese Beobachtungen konnten auch mit künstlich gealtertem Biodiesel reproduziert und weitergehend untersucht werden (Krahl et al. 2011). Da Oxidationsstabilisatoren in ihrer Wirkung zeitlich begrenzt sind, wurde hier die Möglichkeit erkannt, dass mit einer deutlichen Steigerung der Kraftstoffpolarität Ausfallstoffe und damit die von ihnen verursachten Probleme in der Kraftstoffführung gänzlich vermieden werden können. Da der Biodiesel die einzige bekannte Kraftstoffkomponente mit einer erhöhten Polarität war, erfolgte in diversen Projekten am Thünen-Institut für Agrartechnologie in Braunschweig die intensive Suche nach weiteren geeigneten polaren Kraftstoffkomponenten, bei denen die Problematik des Biodiesels nicht gegeben bzw. deutlich reduziert ist (Munack et al., 2012).

Eine derartige Suche ist komplex. Neben einer generellen Mischbarkeit der Komponente in Dieselmotoröl und FAME müssen Lösungsvermittlereigenschaften für Alterungsprodukte gegeben sein. Die neue Komponente sollte zumindest langfristig auch regenerativ hergestellt werden können, ohne einen in der Politik und in der Öffentlichkeit kontrovers diskutierten Teller/Tank-Konflikt zu verschärfen. Zu Beginn der Forschung waren die kleinen einwertigen Alkohole und Fettalkohole besonders viel versprechend. Ausgewählte Diole zeigten im Vergleich dazu keine Lösungsvermittlereigenschaften. Gruppen mit anderen Heteroatomen als Sauerstoff wurden wie im Fall der Amine zwar getestet, aber damals nicht weiterverfolgt. Mittlerweile werden auch stickstoffhaltige Verbindungen mit negativer Oxidationszahl wieder in die Überlegungen in Bezug auf realisierbare Kraftstoffkomponenten einbezogen.

Zur Einführung neuartiger Multikomponentenkraftstoffe ist die Dieselmotorölnorm DIN EN 590 mit ihren zwanzig Parametern eine große Hürde. Die Cetanzahl z.B. ist mit einem Grenzwert von 51 bereits in der Nähe der meisten am Markt vorkommenden Kraftstoffe. Gerade bei den kleinen Alkoholen ist aufgrund einer gegen Null tendierenden Cetanzahl (Murphy et al., 2004) die Beimischung deutlich eingeschränkt. Die Dichte weist eine sehr kleine Toleranz zwischen 820 – 845 kg/m<sup>3</sup> auf. Kleine Alkohole, wie auch langkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie sie bei HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) und durch Fischer-Tropsch-Produktion vorkommen, haben hier einen limitierenden Faktor. Des Weiteren muss die Oxidationsstabilität beachtet werden. Zurzeit ist lediglich der Biodiesel mit steigendem Doppelbindungsanteil verstärkt anfällig für Autoxidation. Mit Anteilen von maximal sieben Volumenprozent kann das Einhalten des Grenzwerts nur durch Zugabe eines Oxidationsstabilisators gewährleistet werden. Neue Kraftstoffkomponenten sollten daher nicht alterungsanfällig sein. Mit polaren Kraftstoffkomponenten steigt auch der Wassergehalt. Kurzkettige

Alkohole sind hier stärker betroffen. Eventuell müssen diese Komponenten im Vorfeld getrocknet werden. Der Flammpunkt ist bei Diesekraftstoff im Gegensatz zum Ottokraftstoff hauptsächlich ein Sicherheitskriterium. In Abbildung 1 zeigt sich das Flammpunktverhalten in Abhängigkeit zur Kettenlänge des verwendeten Alkohols. Zusätzlich wird auch verdeutlicht, welchen Einfluss die Kraftstoffmatrix bzw. die Grundpolarität hat (Munack et al., 2013).

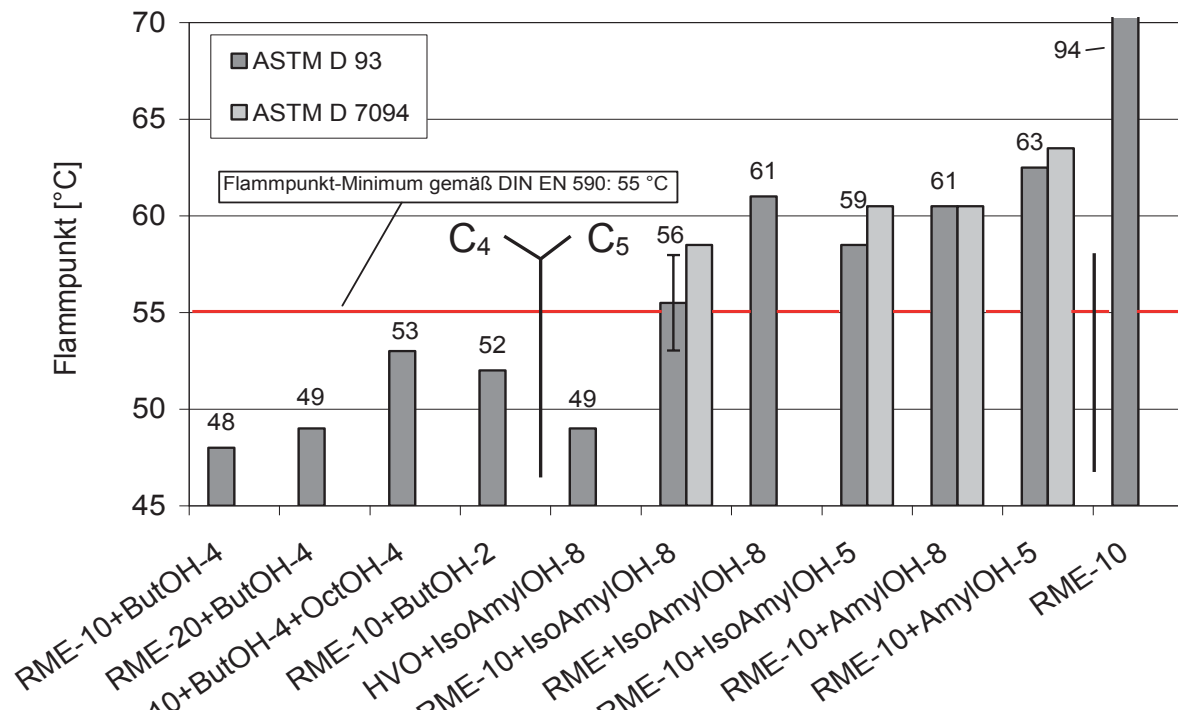


Abbildung 1 Flammpunkte der ausgewählten Kraftstoffblends mit Angabe des Minimum-Limits nach DIN EN 590 mit unterschiedlichen Methoden ASTM D 93 und ASTM D 7094. Die Blendbezeichnungen stehen für die Anteile in Volumenprozent. Ohne weitere Angabe wird der Blend durch Diesekraftstoff vervollständigt. Die einwertigen Alkohole sind als Kürzel angegeben.

Die ersten vier RME-DK-Blends sind mit 1-Butanol versetzt. Selbst mit geringen Zugabemengen von zwei bis vier Volumenprozent kann der Grenzwert nicht erreicht werden. Auch mit der Polaritätssteigerung durch Zugabe von 1-Octanol wird kein ausreichender Flammpunkt bewirkt. Die einwertigen Alkohole, 1-Butanol und kleiner, konnten nach diesen Untersuchungen als Beimischungskomponente nach DIN EN 590 ausgeschlossen werden. Die folgenden vier Blends beziehen sich auf die Zugabe von Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol), der mit einem Flammpunkt von 45 °C noch deutlich unterhalb des Grenzwertes liegt. Im Vergleich der Blends HVO+IsoAmylOH-8 und RME+IsoAmylOH-8 zeigt sich, wie stark der Flammpunkt von der Grundpolarität beeinflusst ist. Während die unpolare HVO-Matrix Werte unterhalb von 50 °C bedingt, sind mit der polaren RME-Matrix bereits Werte über 60 °C möglich. Mit dem Kraftstoff RME-10+IsoAmylOH-8 ergeben sich Werte im Bereich des Grenzwertes. Mit einer durch Dreifachmessung ermittelten Schwankungsbreite der Messwerte um 2 °C, ist jedoch die Einhaltung des Flammpunktkriteriums statistisch nicht ausreichend abgesichert. Lediglich durch eine Reduzierung des Isoamylalkoholanteils kann der Flammpunkt noch leicht gesteigert werden. Aktuell wird daher von der Verwendung dieser Komponente abgeraten. Mit Amylalkohol stabilisieren sich die Werte für den Flammpunkt oberhalb von 60 °C. Er kann daher hinsichtlich des Flammpunktkriteriums verwendet werden. Lediglich der festgestellte erhöhte Dampfdruck (17 kPa bei 100 °C) entsprechender Blends bedingt weitere Untersuchungen bezüglich



eines möglichen verstärkten Ausgasungsvorgangs innerhalb der Kraftstoffführung. Es kann daher insgesamt davon ausgegangen werden, dass, wenn nicht die Grundpolarität deutlich steigt, Komponenten mit einem Flammpunkt unterhalb des Grenzwertes ungeeignet sind. Auch die Kältestabilität ist, beschrieben durch den CFPP-Wert (Cold Filter Plugging Point), ein wesentlicher Bestandteil der Kraftstoffnorm DIN EN 590 [Munack et al., 2013 (2)]. In Abbildung 2 zeigt sich der Einfluss auf den Parameter mit steigender Kettenlänge des verwendeten Fettalkohols. Mit Anteilen von fünf Volumenprozent Fettalkohol wird bis 1-Decanol das Winterkriterium eingehalten. Bereits mit drei Volumenprozent 1-Dodecanol ist das Übergangskriterium, mit fünf Volumenprozent das Sommerkriterium gefährdet. Von der bindungslosen Verwendung dieser Substanz muss folglich abgeraten werden.

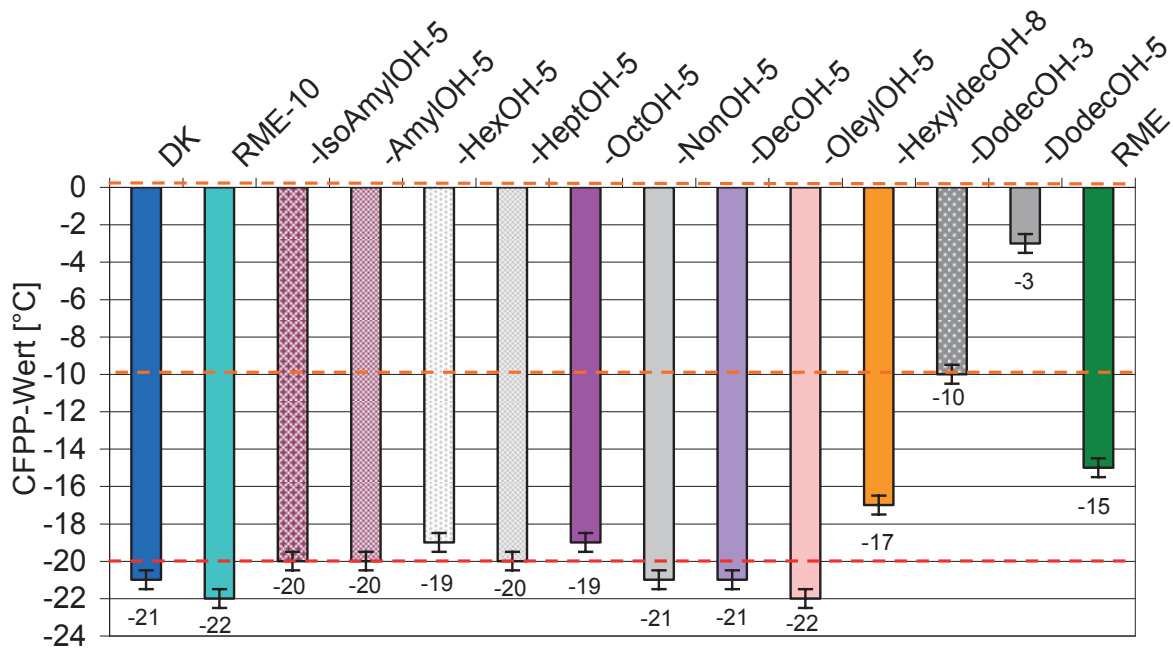


Abbildung 2 CFPP-Wert von ausgewählten ternären Gemischen mit einwertigen Fettalkoholen und Angabe der Grenzwerte für Sommer (0 °C), Übergang (-10 °C) und Winter (-20 °C); DK, RME und RME-10 sind Vergleichskraftstoffe, für die anderen Blends liegt ein RME-10-Blend als Basis vor mit entsprechenden Anteilen der Fettalkohole – Gesamtvolumen auf hundert Volumenprozent berechnet

Kleinere Anteile könnten aber gerade in Sommerkraftstoffen noch toleriert werden. Fettalkohole, wie Cetylalkohol (C16:0) und Stearylalkohol (C18:0) sind bei erhöhter Temperatur in Dieseldieselkraftstoff und RME zwar löslich, aber es resultieren selbst bei Anteilen von nur drei Volumenprozent bei Raumtemperatur Feststoffe. Größere Kettenlängen sind nur möglich, wenn durch einen Doppelbindungsanteil (Oleylalkohol - C18:1) oder Verzweigung (2-Hexyl-1-decanol - C16:0) Störstellen vorliegen, die für eine bessere Kältestabilität sorgen.

Neben den nach DIN EN 590 limitierten Kraftstoffparametern gibt es auch diverse nicht limitierte Parameter, die gerade in Hinblick auf neuartige Multikomponentenblends an Bedeutung gewinnen (Munack et al., 2013). Die Lagerstabilität von Kraftstoffen ist in der Dieseldieselkraftstoffnorm nur indirekt über die Oxidationsstabilität enthalten. Es wurde daher auch die Anfälligkeit von Kraftstoffblends (DK, FAME, HVO, Fettalkohole) gegenüber UV-Licht nach DIN 51471 in einer Lichtbox bei Raumtemperatur ohne Luftfluss für 24 Stunden überprüft. Es konnte kein Einfluss festgestellt werden. Auch die Methodik zur Bestimmung der Oxidationsstabilität bzw. Lagerstabilität bietet immer Anlass für Diskussionen. Es wurde in diversen Messreihen eine neuartige Alterungsapparatur erprobt, die in Zusammenarbeit mit der ASG (Analytik-Service-Gesellschaft) entwickelt wurde. Hierbei wurde über ein





Hochdrucksystem der 20-fache Durchsatz des Kraftstoffs durch eine 6-Lochdüse mit Piezo-Injektor in ein auf 105 °C temperiertes Reservoir eingespritzt. Auch wenn diese „inverse“ Art der Sauerstoffzuführung besonders in Kombination mit der Möglichkeit zur besseren Automatisierung vielversprechend ist, muss, aufgrund langer Ausfallzeiten bedingt durch die hohe Belastung, die Konstruktion generell in Frage gestellt werden. Ein weiterer wichtiger Parameter ist das Wasseraufnahmeverhalten, das besonders mit einem höheren Anteil an polaren Kraftstoffkomponenten an Bedeutung gewinnt. Während der Wassergehalt nur eine Momentaufnahme darstellt, werden mit der Untersuchung des Wasseraufnahmeverhaltens auch die Anforderungen an die Lagerung bestimmt. Hierbei erfolgte die Kraftstofflagerung in gesättigter Wasserdampfatosphäre für zehn Stunden. RME-7-Blends mit sieben Volumenprozent Fettalkohol wiesen nach der Lagerung einen Wassergehalt knapp oberhalb des Grenzwerts von 200 ppm (DIN EN 590) auf; mit RME-20 als Basis wurde mit einem Wassergehalt von bis zu 500 ppm das Limit bereits deutlich überschritten. Der Effekt nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole und damit mit sinkender Polarität ab. Höhere FAME-Anteile für sich genommen sind unproblematisch; die Kombination besonders mit kleinen Fettalkoholen scheint hingegen nur geeignet bei Lagerung im geschlossenen System. Die Problematik mit der Einführung von E10 hat gezeigt, wie wichtig Materialtests mit neuartigen Kraftstoffen sind. Es sind daher auch Untersuchungen zur Verträglichkeit entsprechender Kraftstoffe mit Kunststoffen, Kautschuk und Metall notwendig. Während für die anderen Methoden intern noch an der entsprechenden Umsetzung geforscht wird, konnte hinsichtlich der Materialverträglichkeit mit Kunststoffen (PE und PA) eine Methode entwickelt werden, mit der auch ternäre Blends auf RME-10-Basis mit den Fettalkoholen Isoamylalkohol (+8 Vol.-%), 1-Octanol (+6 Vol.-%) und 2-Hexyl-1-decanol (+6 Vol.-%) hinsichtlich wesentlicher physikalischer Parameter untersucht werden konnten. Die ausgewählten Kraftstoffe zeigten sich dabei unauffällig gegenüber Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester. Neben weiteren Untersuchungen zum Dampfdruckverhalten und zur Zündtemperatur konnte auch mit Durchführung eines mehrfachen Kältewechsels deutlich gemacht werden, dass durch den Einsatz bestimmter Fließverbesserer der CFPP-Wert bzw. der Trübungspunkt sogar ansteigen kann.

Neben der großen Gruppe der Kraftstoffparameter muss im nächsten Schritt auch noch die Emissionsanalytik beachtet werden. Gemäß den diversen Abgasnormen werden dabei die limitierten Emissionen gemessen (Kohlenmonoxid – CO, Stickoxide – NO<sub>x</sub>, Kohlenwasserstoffe – HC, Partikelmasse – PM). Ferner existieren auch nicht gesetzlich reglementierte Parameter. Hierzu gehören neben der Partikelgrößenverteilung und der Bestimmung von Carbonylen auch die Untersuchung spezieller Gruppen der Kohlenwasserstoffe, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und die als besonders krebserregend eingestuften Nitro-PAKs (Schaak, 2012). In Zusammenarbeit mit Arbeitsmedizinern werden auch Mutagenitätstests mittels Ames-Test durchgeführt. Es wird deutlich, dass der Weg eines neuen Kraftstoffs vom Labor über den Prüfstand bis zur Tankstelle beschwerlich und weit ist.

Als Ergebnis der Suche nach alternativen polaren Kraftstoffkomponenten kann die Reihe der einwertigen gesättigten Fettalkohole von 1-Hexanol bis 1-Decanol angegeben werden. Zur Klärung des Einsatzes der Pentanol-Isomere und 1-Dodecanol müssen weitere Tests erfolgen. Durch Einbeziehung von Verzweigung (2-Hexyl-1-decanol – C16:0) oder Doppelbindungsanteilen (Oleylalkohol – C18:1) kann die Liste noch erweitert werden. Ungesättigte Verbindungen sind jedoch alterungsanfällig und daher weniger geeignet. Um einen Lösungsvermittlereffekt zu erzielen, müssen mindestens drei Volumenprozent eingesetzt werden. Des Weiteren zeigte auch Tributylcitrat (TBC), ein regenerativer Kraftstoff der 2. Generation, in diversen Messreihen ein großes Potenzial (Munack et al., 2013). Die Lösungsvermittlereigenschaften dieser Substanz liegen trotz der drei Estergruppen und der Hydroxygruppe aufgrund der sphärischen Struktur im Gegensatz zu den Fettalkoholen nur im mittleren



Bereich. Die hohe Dichte ( $1,045 \text{ g/cm}^3$  bei  $15 \text{ °C}$ ) macht TBC aber zu einem idealen Dichtemodifikator für die Erhöhung des Anteils an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Diesekraftstoffblend oberhalb von dreißig Volumenprozent. Am Motorprüfstand zeigten sich ausgewählte Multikomponentenblends mit einem noch genauer zu definierenden Sauerstoffanteil bezogen auf die Emissionsanalytik gegenüber einem Diesekraftstoff nicht nur unauffällig, es wurden in Teilbereichen sogar Verbesserungen beobachtet.

## Literaturverzeichnis

Fang, H.L., McCormick, R.L. (2006). Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE Technical Paper 2006-01-3300

Krahl, J., Petchatnikov, M., Schmidt, L., Munack, A., Bünger, J. (2009). Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Diesekraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 7-TA-VDB, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

Krahl, J., Schmidt, L., Munack, A. (2011). Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Diesekraftstoff-Biodieselmischungen. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2009\_2, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

Munack, A., Schaper, K., Fey, B., Pabst, C., Schmidt, L., Bär, F., Fan, Z., Krahl, J. (2013). Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation. Abschlussbericht zum FNR-Forschungsvorhaben FKZ 22004810; Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei - Thünen-Institut für Agrartechnologie (Hrsg.), 175 S., 2013.

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

Munack, A., Schmidt, L., Schaper, K., Schröder, O., Fey, B., Mäder, A., Krahl, J. (2012). Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten. Abschlussbericht zum AGQM-Forschungsvorhaben 550\_2010\_2, Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik des Johann Heinrich von Thünen-Instituts, Bundesforschungsinstitut für ländliche Räume, Wald und Fischerei (Hrsg.), 74 S.

Murphy, J.M., Taylor, J.D., McCormick, R.L. (2004). Compendium of Experimental Cetane Number Data; NREL/SR-540-36805. National Renewable Energy Laboratory, Colorado

Schaak, J.: Emissionen aus der dieselmotorischen Verbrennung von Pflanzenölen und deren Estern sowie synthetischen Kraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Fuels Joint Research Group, Band 1 (Hrsg.: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.), 379 S., 2012.





# Chemische Modifikation von Biodiesel mittels Olefin-Kreuzmetathese

Martin Kortschack, Olaf Schröder, Kristin Götz

## Abstract

Biodiesel besitzt im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff einen höheren Siedeverlauf und ist für die Motorölverdünnung und Verschlammung verantwortlich. Um durch eine bessere Verdampfung einen geringeren Kraftstoffeintrag in das Motoröl zu erreichen und zusätzlich das Ausdampfen aus der Ölwanne zu erleichtern, wurde der Biodiesel chemisch modifiziert. Mittels Olefin-Kreuzmetathese konnte die stoffliche Zusammensetzung des Biodiesels verändert werden. Durch chemische Umsetzung der im Biodiesel enthaltenen ungesättigten Fettsäuremethylester mit 1-Hexen konnte das Verdampfungsverhalten deutlich verbessert und an Werte für fossilen Dieselkraftstoff herangeführt werden. Desweiteren wurde versucht die Olefin-Kreuzmetathese mittels eines temperaturgesteuerten Reaktors zu realisieren. Ebenso wurde der Einsatz regenerativer Olefine geprüft.

## Einleitung

Der Einsatz von reinem Biodiesel, auch als Mischkomponente zu fossilem Dieselkraftstoff (B7), führt zu diversen Komplikationen bei der Verwendung in modernen Dieselmotoren. Während des Betriebs kann unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl gelangen und zur Motorölverdünnung führen. Der Unterschied zwischen Biodiesel und fossilem Dieselkraftstoff besteht jedoch darin, dass der Dieselkraftstoff größtenteils wieder aus dem Motoröl abdampfen kann. Der Biodiesel hingegen reichert sich aufgrund seines höheren Siedeverlaufs im Motoröl an. Diese irreversible Ölverdünnung sorgt nicht nur zu einem Abfall der Viskosität und damit Schmierfähigkeit des Öls, sondern längerfristig zu einer Motorölverschlammung durch Oligo- bzw. Polymerisationsreaktionen.

Derartige Reaktionen finden bei Alterungs- und Oxidationsprozessen des Biodiesels im Motoröl statt (Luther, 2008).

Begünstigt wird die Ölschlammbildung dadurch, dass Biodiesel hauptsächlich ca. 90 % (m/m) aus ungesättigten Fettsäureestern besteht, die wiederum anfälliger für Alterungsprozesse als die größtenteils gesättigten Kohlenwasserstoffe im fossilen Dieselkraftstoff sind.

Zusätzlich wird die Ölverdünnung durch den Einsatz von Dieselpartikelfiltern in modernen Fahrzeugen beschleunigt. Um den aufgefangenen Ruß im Partikelfilter zu verbrennen, muss die Abgastemperatur erhöht werden. Bei der Dieselpartikelfilterregeneration werden kleine Mengen an zusätzlichem Kraftstoff während des Verbrennungstaktes in den Zylinder eingespritzt. Dabei kann unverbrannter Kraftstoff auf die Zylinderwand treffen und somit ins Motoröl gelangen (Fasolo, Hardy, & Leroy, 2009).

Mittels Olefin-Kreuzmetathese sollte der Biodiesel chemisch modifiziert und in seinen Siedeeigenschaften dem fossilen Dieselkraftstoff angeglichen werden. Dadurch soll ein besseres Verdampfungsverhalten im Zylinder sowie aus dem Motoröl heraus erreicht werden.

## Olefin-Kreuzmetathese

Bei der Olefin-Kreuzmetathese handelt es sich um eine Reaktion, bei der ein Katalysator einen Austausch der Alkylidengruppen von Olefinen bzw. Alkenen ermöglicht. Abbildung 1 zeigt den cyclischen Reaktionsablauf eines verwendeten Ruthenium-Katalysators.

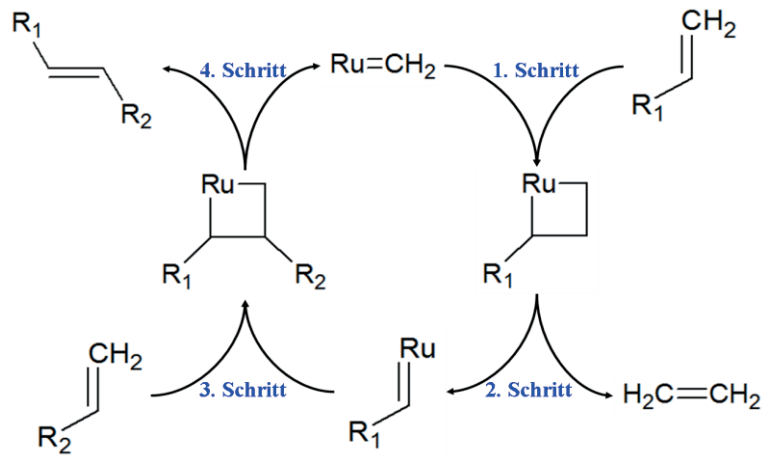


Abbildung 1: Reaktionsmechanismen der homogenen Ruthenium-Katalysatoren, nach (The-Royal-Swedish-Academy-of-Sciences, 2005)

Im ersten Reaktionsschritt findet eine [2+2]-Cycloaddition zwischen der reaktiven Katalysatorspezies, einem Ruthenium-Methylen und einem Olefin statt. Dabei bildet sich als instabiles Zwischenprodukt ein Metallo-Cyclobutan-Derivat, das im nächsten Reaktionsschritt in einen neuen Ruthenium-Alkylid und ein weiteres Olefin zerfällt. Das Ruthenium-Alkylid kann im dritten Schritt, in einer zweiten [2+2]-Cycloaddition, mit einem weiteren Olefin reagieren. Das Metallo-Cyclobutan-Derivat zerfällt nun in das gewünschte Kreuzmetathese-Produkt und in die aktive Katalysatorspezies (Janiak, Meyer, Gudat, & Alsfasser, 2011).

## Materialien und Methoden

## Edukte und Katalysatoren

Als Ausgangssubstrat bzw. Edukte dienten die im Biodiesel enthaltenen ungesättigten Fettsäuremethylester sowie das für die Kreuzmetathese benötigte kurzkettige 1-Hexen. Um eine Metathesereaktion zu ermöglichen, wurde auf den homologen Hoveyda-Grubbs-Katalysator der 2. Generation und den ebenfalls homologen Grubbs-Katalysator der 2. Generation zurückgegriffen.

Für die Reaktion wurde außerdem Toluol als Lösungsmittel verwendet sowie Hexan für die spätere Aufarbeitung des Produktgemisches. Um eine frühzeitige Oxidation und Deaktivierung der Katalysatoren zu verhindern, wurde Stickstoff benötigt.

## Versuchsaufbau und Reaktionsparameter

Für die Versuchsdurchführung wurde eine Rückflussapparatur bestehend aus einem 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Dimrothkühler verwendet. Auf den Wasserkühler wurde ein Gaseinlass aufgesetzt, um einen Einstrom des Inertgases Stickstoff zu ermöglichen. Der Dreihalskolben

wurde mittels eines Wasserbades, welches sich auf einer Magnetrühr-Heizplatten-Kombination befand, erwärmt. Ein Rührfisch im Reaktionsansatz sorgte für eine homogene Verteilung der Edukte.

Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 60 °C für 5 Stunden durchgeführt. Der Reaktionsansatz bestand aus 10 ml 1-Hexen und 10 ml Biodiesel (RME). Als Katalysatorbeladung wurden 0,05 Mol-%, bezogen auf die Stoffmenge an RME, verwendet (Munack, et al., 2013).

## Ergebnisse und Diskussion

### Kreuzmetathese zwischen 1-Hexen und Biodiesel

In Abbildung 2 werden die Gas-Chromatogramme des RME und der Kreuzmetathese aus RME und 1-Hexen gegenübergestellt.

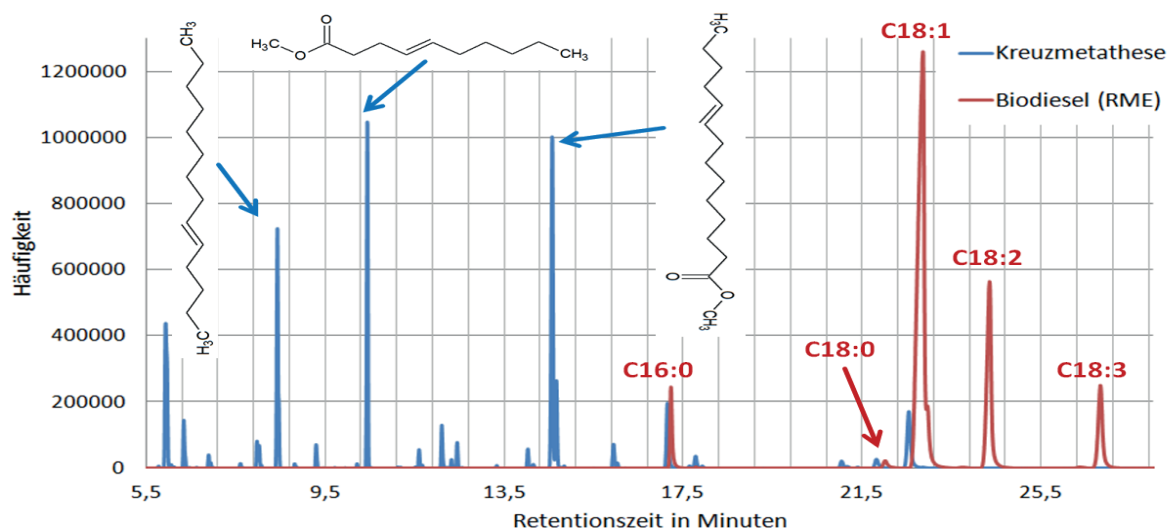


Abbildung 2: Vergleich der Chromatogramme von Biodiesel und des Kreuzmetathese-Produktes

Der rot dargestellte RME besteht demnach aus fünf Hauptbestandteilen. Den größten Anteil macht dabei der einfach ungesättigte Ölsäuremethylester (C18:1) aus. Desweiteren besitzt der RME einen hohen Anteil des zweifach ungesättigten Linolsäuremethylesters (C18:2) und des dreifach ungesättigten Linolensäuremethylesters (C18:3). Im vorderen Bereich der Retentionszeiten, bis etwa 17 Minuten, treten keine Biodieselbestandteile auf.

Nach erfolgter Kreuzmetathese sind der Linolsäuremethylester und der Linolensäuremethylester vollständig sowie der Ölsäuremethylester zum größten Teil in kleinere Moleküle umgewandelt. Diese befinden sich im vorderen Bereich des Chromatogrammes bei niedrigeren Retentionszeiten, zwischen 6 und 17 Minuten.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des hergestellten Kreuzmetathese-Kraftstoffs aufgeführt. Dabei wurde der Kraftstoff mittels Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC/MS) analysiert und die Signale mittels hinterlegter Datenbank den verschiedenen Stoffen/Molekülen zugeordnet. Bei dieser Betrachtung muss beachtet werden, dass nur verdampfbare Stoffe der Messung zugeführt werden und größere, schwerere Moleküle in der Chromatographiesäule verbleiben können.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung des Metathesekraftstoffs

Stoff:	CAS- Nummer	Retentionszeit in min:	R-Match in %:	Relativer Anteil in %:
5-Decen + 1-Decen	7433-56-9 + 872-05-9	5,9	96,1 + 95,6	13,3
5-Undecen	764-96-5	6,3	95,3	2,7
5-Dodecen	7206-16-8	6,9	94,7	0,9
5-Tetradecen	41446-66-6	8,4	93,8	15,2
4-Decensäuremethylester	1191-02-2	10,5	86,6	18,1
9-Octadecen	7206-25-9	12,1	93,6	2,5
Myristoleinsäuremethylester	56219-06-8	14,6	96,6	25,7
Myristoleinsäuremethylester	56219-06-8	14,7	96,1	6,1
Palmitinsäuremethylester (C16:0)	112-39-0	17,2	95,1	6,3
Olsäuremethylester (C18:1)	1937-62-8	22,6	95,4	9,2

Der in Tabelle 1 aufgeführte Metathesekraftstoff wurde anschließend mittels Konstantvolumen-Brennkammer nach DIN 15195 auf sein Zündverhalten analysiert. Dabei ergab sich eine Cetanzahl von 63,2.

Das Verdampfungsverhalten der verschiedenen Kraftstoffe in Abhängigkeit der Temperatur wird in Diagramm 3 dargestellt. Biodiesel besitzt dabei einen, im Vergleich zu den anderen beiden Proben, engen Siedebereich von ca. 330 °C bis ca. 400 °C. Der Großteil des Biodiesels beginnt erst ab einer Temperatur von ca. 360 °C zu verdampfen. Bei dieser Temperatur sind bereits ca. 90 % (m/m) des Metathesekraftstoffs bzw. ca. 95 % (m/m) des fossilen Diesekraftstoffes verdampft.

Durch den Einsatz der Olefin-Kreuzmetathese kann somit das Siede- bzw. Verdampfungsverhalten des Biodiesels dem des fossilen Diesekraftstoffes angepasst werden.

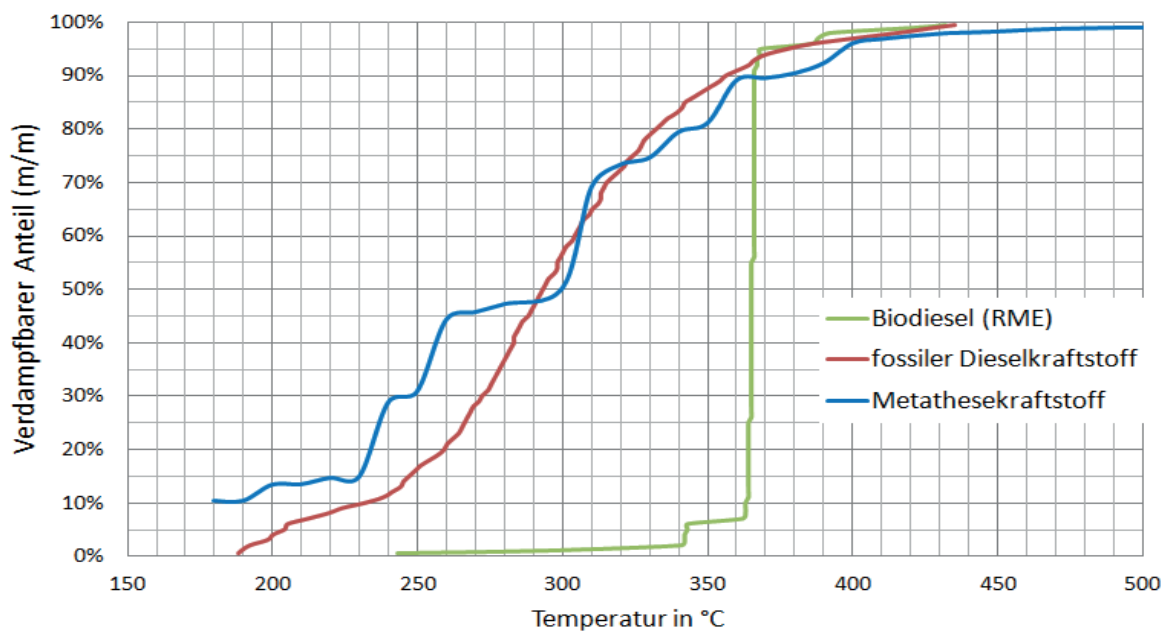


Abbildung 3: Siedeverhalten von Biodiesel, fossilem Diesekraftstoff und dem Metathesekraftstoff mittels simulierter Destillation

Der Metathesekraftstoff weist lediglich einen Abfall der Verdampfungskurve im Bereich von ca. 360 °C bis ca. 400 °C auf. Dies könnte auf die Bildung von Selbstmetathese-Produkten zurückzuführen sein. Derartige Produkte können mittels Gel-Permeations-Chromatographie (Abbildung 4) analysiert und graphisch dargestellt werden.

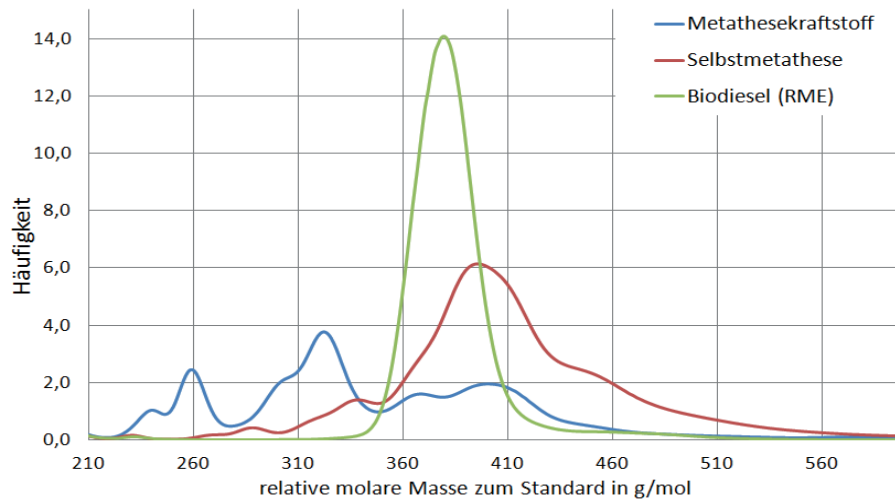


Abbildung 4: Vergleich der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) des Metathesekraftstoffes, des Biodiesels und der Selbstmetathese.

Wie Abbildung 4 zeigt, führt die Selbstmetathese von Biodiesel zwar zur Bildung von kurzkettigen bzw. leichteren Molekülen im Bereich von 260 g/mol bis ca. 340 g/mol, jedoch besitzt der Großteil der entstandenen Produkte eine höhere molare Masse als der zuvor eingesetzte Biodiesel. Hingegen weist die Olefin-Kreuzmetathese einen höheren Anteil an kleineren bzw. leichteren Molekülen auf als Biodiesel. Es ist jedoch ersichtlich, dass sich während der Kreuzmetathese größere und schwerere Moleküle, im Bereich über 410 g/mol, bilden können. Trotz starkem Überschuss an 1-Hexen lässt sich die Bildung dieser schwereren Selbstmetathese-Produkte im Metathesekraftstoff nicht vollständig vermeiden, sondern nur in ihrem Ausmaß reduzieren.

### Einsatz regenerativer Olefine

Da das in der Kreuzmetathese verwendete 1-Hexen ein Produkt der fossilen Petrochemie ist, sollte im Weiteren versucht werden, dieses durch regenerative Olefine zu ersetzen. Dabei wurde bei der Literaturrecherche vor allem nach Stoffen bzw. Stoffgruppen gesucht, welche in größerem Maße natürlich vorhanden sind, oder sich z. B. in Bioreaktoren gezielt herstellen lassen. Desweiteren sollte das natürliche Olefin ähnliche Kettenlängen der Produkte und ein vergleichbares Siedeverhalten wie das 1-Hexen ermöglichen. Deshalb wurden Squalen und Linalool für weitere Untersuchungen gewählt.

Um beurteilen zu können, ob das natürliche Olefin spezifische Kreuzprodukte ausbildet, wurden die Chromatogramme der Selbstmetathese mit dem resultierenden Kreuzmetatheseprodukt gegenübergestellt.

Bei der Kreuzmetathese von Linalool und Biodiesel konnten keinerlei Reaktionen beobachtet werden. Nach der Reaktion zeigte das Chromatogramm ausschließlich das Fettsäuremethylester-Muster des Biodiesels und ein scharf abgetrenntes Signal des Linalool. Somit muss vermutet werden, dass Linalool zu einer Inaktivierung der beiden verwendeten Katalysatoren führt.





Im Produktgemisch der Kreuzreaktion von Squalen und Biodiesel konnten nur Selbstmetathese-Produkte des Biodiesels und ein abgetrenntes Signal für das Squalen im Chromatogramm analysiert werden. Beide Katalysatoren konnten keinen Austausch der Alkylidengruppen zwischen den Squalenmolekülen und dem Biodiesel ermöglichen.

Demnach erschienen die gewählten, regenerativen Olefine, zumindest unter den verwendeten Reaktionsbedingungen, als ungeeignet. Ob durch einen Wechsel der Katalysatoren, beispielsweise auf heterogene Systeme, eine Reaktion ermöglicht wird, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

### Temperaturgesteuerter Metathese-Reaktor

Durch das verwendete Batch-Verfahren in der Rückflussapparatur wurden zusätzliche Arbeitsschritte zur Abtrennung der Katalysatoren notwendig, bei denen diverse Zusatzmaterialien wie z. B. Filter, Lösungsmittel, Trocknungsmittel etc. zum Einsatz kamen. Deshalb sollte ein Verfahren entwickelt werden, bei dem das reine Produkt nach der Kreuzreaktion ohne weitere Aufbereitung abgetrennt werden kann. Auch die unvermeidbaren langkettigen Moleküle, die bei den Selbstmetathese-Reaktionen entstehen, sollten minimiert und ggf. nochmals zur Kreuzreaktion mit kurzkettigen Olefinen gebracht werden.

Gegen einen einstufigen Reaktor mit kontinuierlicher Fütterung und destillativer Abtrennung des Metathesekraftstoffs bei Temperaturen über 300 °C sprach der Einsatz von 1-Hexen. Dieses besitzt einen Siedepunkt von ca. 63 °C und hätte demnach nicht in Lösung gehalten werden können.

Ein Ausweg wurde in einem temperaturgesteuerten Metathese-Reaktor gesehen. Dabei sollte die Kreuzmetathese bei einer Temperatur von ca. 55 °C bis 60 °C für 4 bis 5 Stunden durchgeführt werden und anschließend eine direkte Destillation bei ca. 300 bis 330 °C erfolgen. Nach dem Abkühlen auf Reaktionstemperatur sollte der Reaktor mit 1-Hexen und Biodiesel gefüttert werden und der nächste Zyklus beginnen. Zwischen dem Reaktions- und Destillationsschritt sollten an der Apparatur keine oder nur geringfügige Veränderungen vorgenommen werden.

Der Vorversuch des temperaturgesteuerten Metathese-Reaktors bestand aus einer Glas-Destillationsapparatur, die aus einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Vigreux-Kolonnen, Destillationsbrücke und 250 ml Auffangkolben für das Destillat zusammengestellt wurde. Auf die Destillationsbrücke wurde anstelle des sonst üblichen Thermometers ein Gaseinlass für Stickstoff montiert. Die Vigreux-Kolonnen dienten während der Kreuzmetathese als Luftkühler, um das verdampfende 1-Hexen in Lösung zu halten. Der Dreihalskolben wurde mittels eines Heizpilzes, der auf einer Magnetrührplatte befestigt war, beheizt. Der Magnetrührer sorgte während der Metathese für eine homogene Verteilung der Edukte und zur Verhinderung von Siedeverzügen bei der anschließenden Destillation.

Nach der Reaktionszeit von 4 Stunden sollte die Abdestillation des Metathese-Produktes erfolgen. Jedoch konnte der Heizpilz auch auf höchster Heizstufe den Dreihalskolben auf maximal ca. 220 °C erhitzen. Die Vigreux-Kolonnen konnten somit nicht vollständig für die Destillation durchgeheizt werden. Zwar verdampften einige Bestandteile des Metathesekraftstoffes, kondensierten aber direkt wieder im unteren Teil der Kolonne. Der obere Teil der Kolonne wies lediglich Raumtemperatur auf. Im Destillat konnte ausschließlich das verwendete Lösungsmittel Toluol nachgewiesen werden.

Als Ergebnis kann jedoch festgehalten werden, dass der Einsatz der Vakuumdestillation zur Abtrennung des Produktgemisches sinnvoll wäre. Dadurch würden keine derart hohen Temperaturen



und Heizleistungen mehr benötigt und zusätzlich könnten die großen Temperatursprünge zwischen Reaktionstemperatur (unter Normaldruck) und Destillation (unter Vakuum) verringert werden. Welche Temperatur schlussendlich bei der Vakuum-Destillation benötigt wird, müsste in praktischen Versuchen verifiziert werden.

### Zusammenfassung und Ausblick

Mittels der Olefin-Kreuzmetathese lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Biodiesels modifizieren und das Siedeverhalten dabei dem fossilen Dieselmotorkraftstoff annähern. Nebenreaktionen bei der Kreuzmetathese, wie z. B. die Selbstmetathese, führen zu unerwünschten Produkten, die sich negativ auf die Produkteigenschaften auswirken können. Zukünftige Analysen müssen zeigen, in welchem Maße die weiteren Kraftstoffparameter, durch die Olefin-Kreuzmetathese, beeinflusst werden. Vor allem die für ungesättigte Stoffe kritische Oxidationsstabilität müsste näher betrachtet und ggf. durch Zugabe von Additiven an bisherige Normwerte herangeführt werden.

Reaktoren könnten dabei die Metathese wirtschaftlicher gestalten und die Produktion größerer Mengen an Metathesekraftstoff ermöglichen. Dabei steht vor allem der wirtschaftliche Umgang mit den Katalysatoren im Vordergrund, um durch mehrmalige Verwendung bzw. Regeneration die Produktionskosten für den Kraftstoff zu senken. Dabei scheinen heterogene Katalysatoren für eine großtechnische Anwendung notwendig zu sein, aufgrund ihrer einfacheren Handhabung z. B. Abtrennung vom Produkt, der Möglichkeit zur Regeneration und zur besseren Wiederverwertung der Katalysatormetalle z. B. durch Recycling.

Aber auch der Einsatz regenerativer Olefine sollte bei weiteren Projekten betrachtet werden. Werden Olefine aus der fossilen Petrochemie für eine Kreuzmetathese verwendet, so verringert sich der biogene Anteil im Kraftstoff. Durch den Einsatz regenerativer Olefine könnte der biogene Anteil erhalten bleiben. Vor allem Stoffe, die sich in Bioreaktoren erzeugen lassen, könnten für eine großtechnische Nutzung interessant sein.

### Literaturverzeichnis

**Fasolo, Bertrand, Hardy, Jean-Paul und Leroy, Kevin. 2009.** Abgas-Kraftstoffeinspritzsystem für effiziente DPF-Regeneration. *Motortechnische Zeitschrift*. Juli/August 2009, S. 554-561.

**Janiak, C, et al. 2011.** *Riedel - Moderne Anorganische Chemie*. 4. Auflage. s.l. : Walter de Gruyter, 2011. ISBN: 978-3-11-024900-2.

**Luther, Rolf. 2008.** Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung. *Motortechnische Zeitschrift*. März 2008, S. 230-236.

**Munack, Axel, et al. 2013.** *Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese*. Göttingen : Cuvillier, 2013. ISBN: 978-3-95404-332-3.

*Nobel Prize Chemistry. The-Royal-Swedish-Academy-of-Sciences. 2005.* Sweden : s.n., 5. Oktober 2005, The Nobel Prize in Chemistry 2005 - Supplementary information to press, S. 3.





# Kraftstoff- und Ölwechselwirkungen

## Untersuchungen zur Verwendung von Squalan als Modellschubstanz für Grundöl

Markus Knorr

### Abstract

Der Einsatz von Dieselpartikelfiltern (DPF) bei Dieselmotoren und die damit verbundene Regeneration des DPF führen durch den in das Motoröl eingetragenen Biodiesel zu einer Verschlämmung des Motoröls. Diese Verschlämmung hat eine Verkürzung des Ölwechselintervalls zur Folge, deshalb wurde zum besseren Verständnis der bei der Verschlämmung des Motoröls ablaufenden Prozesse versucht, mit Hilfe von Modellschubstanz die Ölschlammzubildung im Labor nachzubilden. Als Modellschubstanz für das Grundöl konnte Squalan aus vorausgegangenen Arbeiten (Dugmore, 2011, Dugmore und Starke 2014) identifiziert werden. Es wurden vergleichende Versuche mit Squalan und Grundöl durchgeführt, mit dem Ziel deren Verhalten bei der thermooxidativen Alterung bei 110 °C und 170 °C zu untersuchen. Hierbei stellte sich heraus, dass Squalan ein ähnliches Verhalten bei der Oxidation wie Grundöl zeigt. Diese Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass Squalan als Modellschubstanz für das Grundöl eingesetzt werden kann.

### Einleitung

Die immer schärfer werdenden Emissionsbedingungen bei Kraftfahrzeugen machen den Einsatz eines Dieselpartikelfilters (DPF) bei Dieselmotoren unerlässlich. Bei der Regeneration des DPF gelangt unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl (Fasolo et. al, 2012). Ein großer Teil des mineralischen Dieselpartikelfilters kann aufgrund der Siedelage leicht aus dem Motoröl wieder ausdampfen. Der bis zu 7 % zum mineralischen Dieselpartikelfilter zugegebene Biodiesel (DIN EN 590) kann dies nicht und verbleibt im Motoröl. Dieser Eintrag führt zu einer Viskositätsänderung des Motoröls. Zuerst wird das Motoröl durch den Eintrag verdünnt. Bei längeren Betriebszeiten wird durch oxidative Prozesse das Motoröl wieder zähflüssiger und verschlämmt. Durch diese Verschlämmung wird der Motor geschädigt und das Ölwechselintervall verkürzt sich beim Einsatz eines DPF (Luther, 2008).

Zur Untersuchung der Mechanismen, die der Ölschlammzubildung zugrunde liegen, wurden Versuche mit Modellschubstanz durchgeführt. In der Arbeit von Schumacher (2013) wurde der mineralische Dieselpartikelfilter und Biodiesel durch Modellschubstanz ersetzt und zusammen mit Grundöl oxidiert. Für die Versuche verwendete Schumacher (2013) eine Alterungsapparatur, welche an die Rancimatmethode angelehnt wurde. Es konnte ein Einfluss von aromatischen Verbindungen, im speziellen von Indan, auf die Ölschlammzubildung gezeigt werden.

In den Arbeiten von Dugmore (2011) und Dugmore und Starke (2014) wurde ebenfalls der Biodiesel durch einen Linolsäuremethylester (C18:2) als Modellschubstanz dargestellt. Zum Ersatz des Motoröls



wurde die Modellsubstanz Squalan verwendet und grundlegende Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Squalan mit unterschiedlichen Konzentrationen von Linolsäuremethylester bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Oxidationsbombe durchgeführt.

Im Folgenden soll ein Vergleich von Squalan und Grundöl durchgeführt werden, um festzustellen, in welchem Maße sich Squalan als Modellsubstanz für das Grundöl eignet.

Zum Vergleich wurden die kinematische Viskosität und die Säurezahl (TAN) bestimmt, mit dem Ziel Eigenschaftsänderungen während der Oxidation zu vergleichen. Die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) zeigt die Änderungen der funktionellen Gruppen während der Alterung. Untersuchungen mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) geben Aufschluss über die Änderung der Molekülgröße während der Versuche. Durch den Vergleich der Analysemethoden soll die Eignung von Squalan als Modellsubstanz für das Grundöl gezeigt werden.

### Materialien und Methoden

Die Untersuchungen wurden in einem Biodiesellancimat der Firma Methrom durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden Alterungstemperaturen von 110 °C und 170 °C festgelegt. Die Temperatur von 110 °C wurde gewählt, da dies die Standard Alterungstemperatur nach DIN EN 15751 ist. Die Temperatur von 170 °C wurde aus der Arbeit von Singer et al. (2014) entnommen. Der Luftfluss lag bei 10 L/h. Die Probenmasse betrug jeweils 7,5 g und die Alterungszeit 24 h.

Zum Vergleich der einzelnen Proben wurden vier Messverfahren herangezogen. Mit einem Stabinger Viskosimeter SVM3000 der Firma Anton Paar wurde die kinematische Viskosität bei 40 °C untersucht. Ein Säurezahlmessgerät der Firma Metrohm (888 Titrado mit 801 Stirrer) bestimmte die Säurezahl nach ASTM D 664-95. Die FTIR Spektren wurden mit einem Smart iTR 6700 mit ATR (attenuated total reflection) Einheit der Firma Nicolet untersucht. Zur Bestimmung der relativen molaren Massen wurde eine GPC-Apparatur der Firma PSS verwendet. Diese besteht aus der Agilent Technologie 1260 Infinity Messvorrichtung mit einer G1311B 1260 Quat Pump Quardopumpe, einem Brechzahl-detektor (RI-Detektor) G1365D 1260 MWD VL und einem G1329B 1260 ALS Autosampler. Die Säulen wurden in einem separaten Säulenofen bei konstant 45 °C gehalten. Als Vorsäule wurde eine PSS SDV 3 µm x 5 cm (Guard) Säule verwendet. Für die Trennung wurde eine PSS SDV 50 Å 3µm x 30cm, eine PSS SDV 100 Å 3µm x 30 cm und eine PSS SDV 1000 Å 3µm x 30 cm eingesetzt, zu einer Messung wurden etwa 100 mg Probe eingewogen und mit 1 ml Tetrahydrofuran (THF) (GPC grade von AppliChem) gelöst. Diese THF wurde ebenfalls als Laufmittel für die GPC verwendet. Bei jeder Messung betrug der Fluss der Pumpe 0,5 ml / min und der IR-Detektor wurde konstant auf 45 °C/min gehalten. Das Grundöl wurde von einem Projektpartner des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC) bezogen, das Squalan wurde über VWR-International bestellt (Squalan zur Synthese, VWR Best-Nr.: 8.14605.0100, CAS-Nr.: 111-01-3).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 1 und Abbildung 2 zeigen die Messungen der kinematischen Viskosität bei 40 °C sowie die gemessene Säurezahl (TAN). Neben diesen Messungen wurde die Differenz zwischen den Ausgangssubstanzen und den oxidierten Proben untersucht (Tabelle 1).

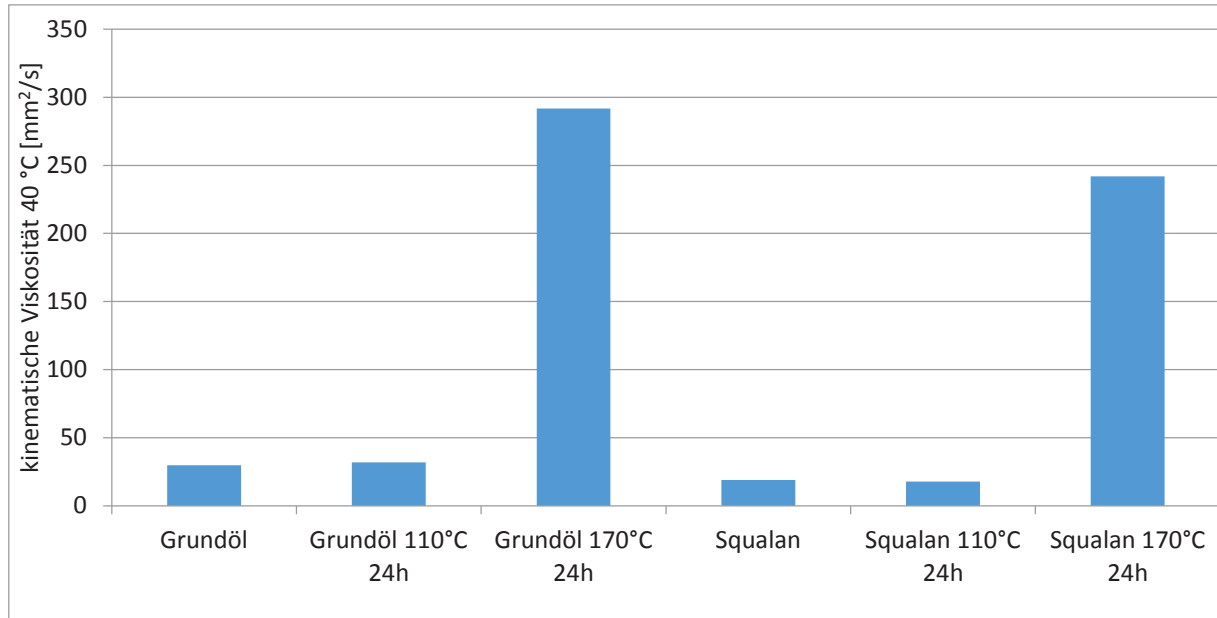


Abbildung 1 Vergleich der kinematischen Viskosität von Squalan und Grundöl ungealtert und gealtert bei 110 °C und 170 °C über 24h

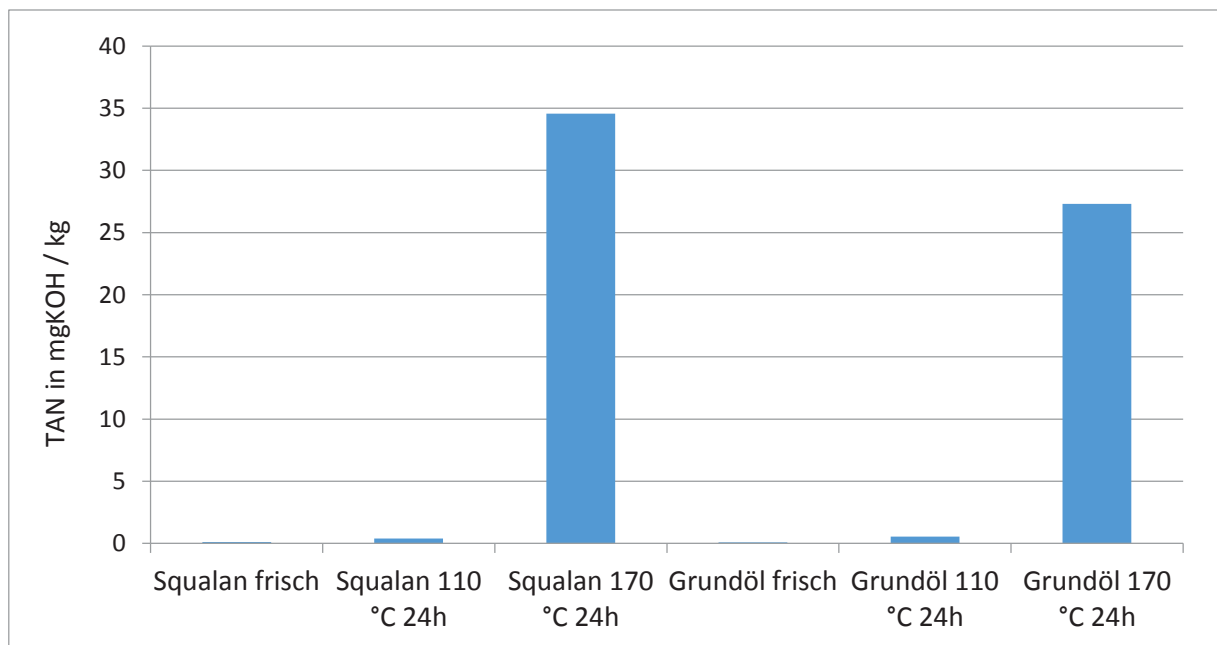


Abbildung 2 Vergleich der TAN von Squalan und Grundöl ungealtert und gealtert bei 110 °C und 170 °C über 24h

Für die Untersuchungen mit einer Reaktionstemperatur von 110 °C lassen sich keine signifikanten Änderungen erkennen. Die Änderungen der Viskosität in Abbildung 1 im Vergleich zu den unoxidierten

Proben sind für die 40 °C Messungen bei Grundöl 2,03 mm<sup>2</sup>/s und für Squalan -0,98 mm<sup>2</sup>/s. Für die Proben bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C kann ein größerer Viskositätsunterschied festgestellt werden. Die Proben Grundöl 170 °C haben einen Viskositätsunterschied von 261,95 mm<sup>2</sup>/s, die Squalan 170 °C Probe hat 223,16 mm<sup>2</sup>/s im Vergleich zu den unoxidierten Proben. Betrachtet man die Ergebnisse der Säurezahlmessung der einzelnen Proben, so findet dieses Ergebnis Bestätigung. Für die Proben der 110 °C Alterung lässt sich für Grundöl eine Änderung von 0,47 mg KOH / kg und für Squalan von 0,29 mg KOH / kg im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen feststellen. Für die bei 170 °C gealterten Proben fallen die Änderungen erheblich größer aus. Für Grundöl ist die Differenz zur Ausgangsprobe 27,22 mg KOH / kg und für Squalan 34,47 mg KOH / kg. Trotz der unterschiedlichen Werte für die Proben bei gleichen Reaktionsbedingungen ist der Trend zwischen den bei 110 °C oder 170 °C oxidierten Proben gleich. In Tabelle 1 sind die Werte für die kinematische Viskosität und die Säurezahl im Vergleich noch einmal gezeigt. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass Squalan als Modellsubstanz für das Grundöl verwendet werden kann. Im Folgenden soll mittels FTIR-Spektroskopie die funktionellen Gruppen der gebildeten Reaktionsprodukte bei der Oxidation verglichen werden.

Tabelle 1 Übersicht der gemessenen kinematischen Viskosität bei 40 °C und der Säurezahl

	Grundöl	Grundöl 110°C 24h	Grundöl 170°C 24h	Squalan	Squalan 110°C 24h	Squalan 170°C 24h
kin. Viskosität bei 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	29,84	31,87	291,79	18,81	17,83	241,97
Δ kin. Viskosität bei 40°C [mm <sup>2</sup> /s]		2,03	261,95		-0,98	223,16
TAN [mg KOH / kg]	0,09	0,56	27,31	0,11	0,40	34,58
Δ TAN [mg KOH / kg]		0,47	27,22		0,29	34,47

Bei den FTIR-Messungen kann in den Spektren für die ungealterten Proben und den Proben bei 110 °C (Abbildung 3) kein Unterschied in den Spektren erkannt werden. Für die Proben, die bei 170 °C gealtert wurden (Abbildung 4) sind ausgeprägte Carbonyl-Banden und OH-Banden zu erkennen.

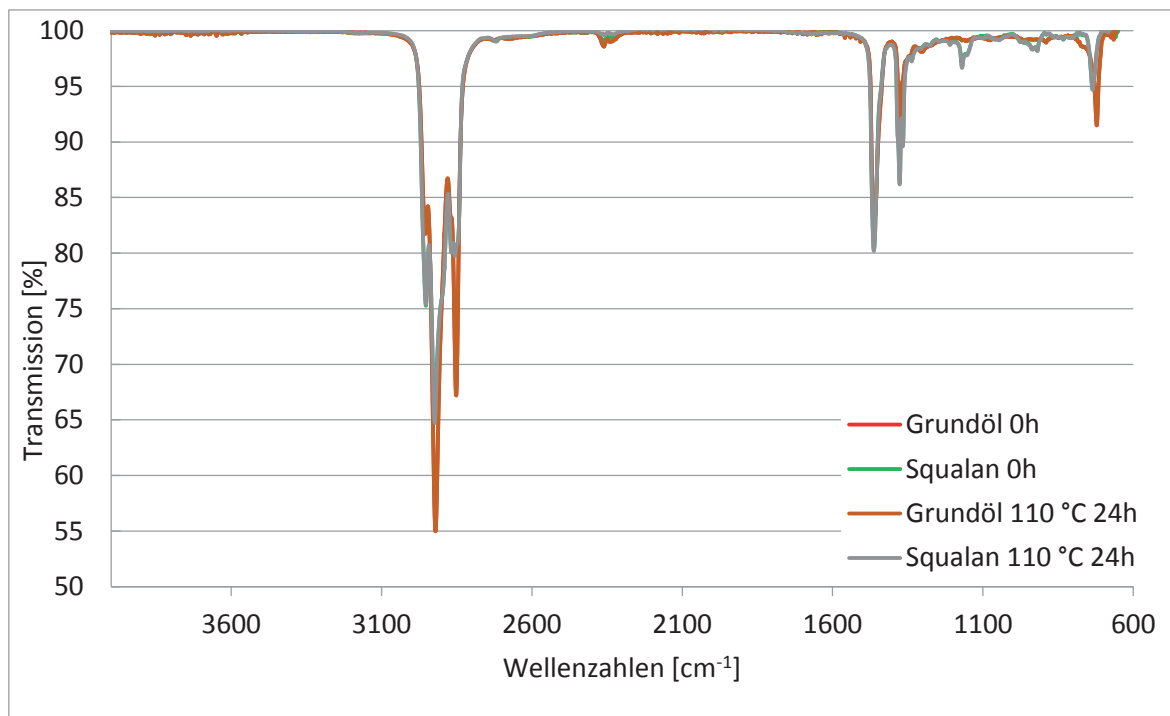


Abbildung 3 FTIR Spektren von Squalan und Grundöl ungelatert und gealtert bei 110 °C über 24h

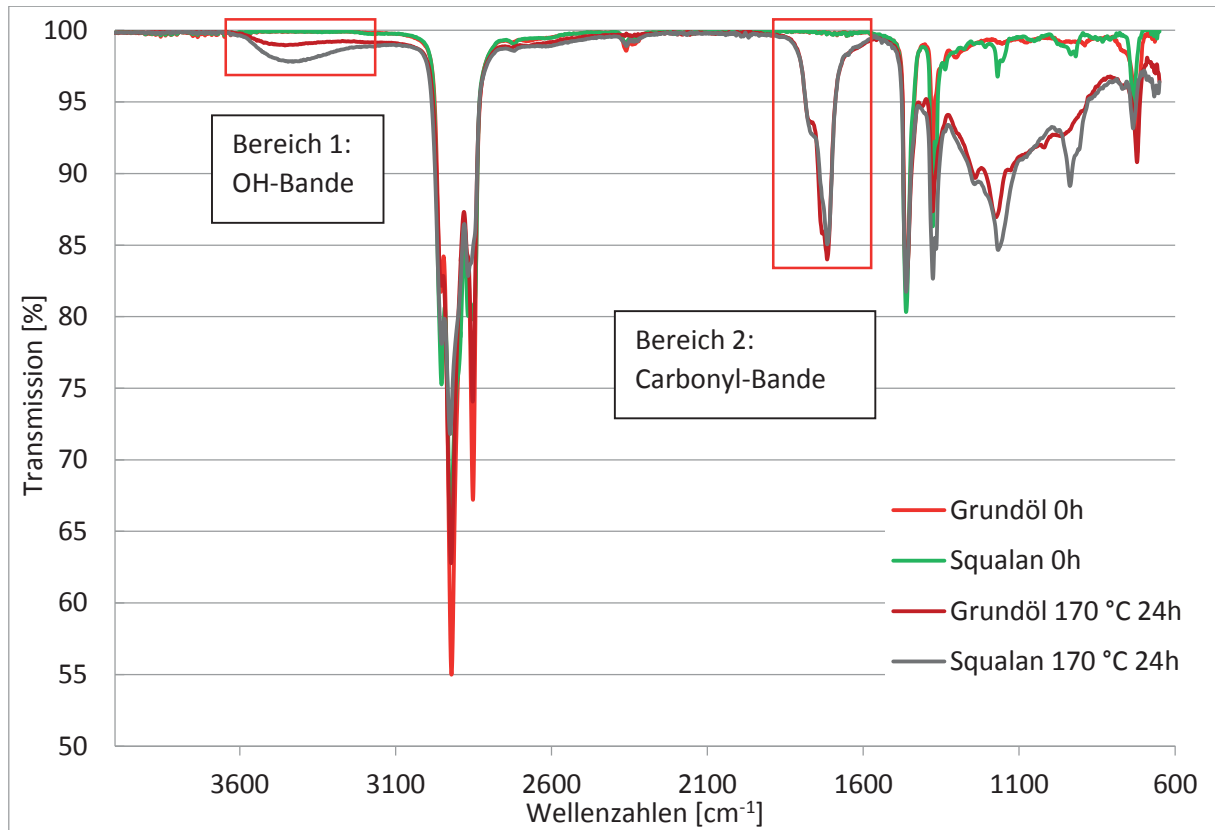


Abbildung 4 FTIR Spektren von Squalan und Grundöl ungelatert und gealtert bei 170 °C über 24h

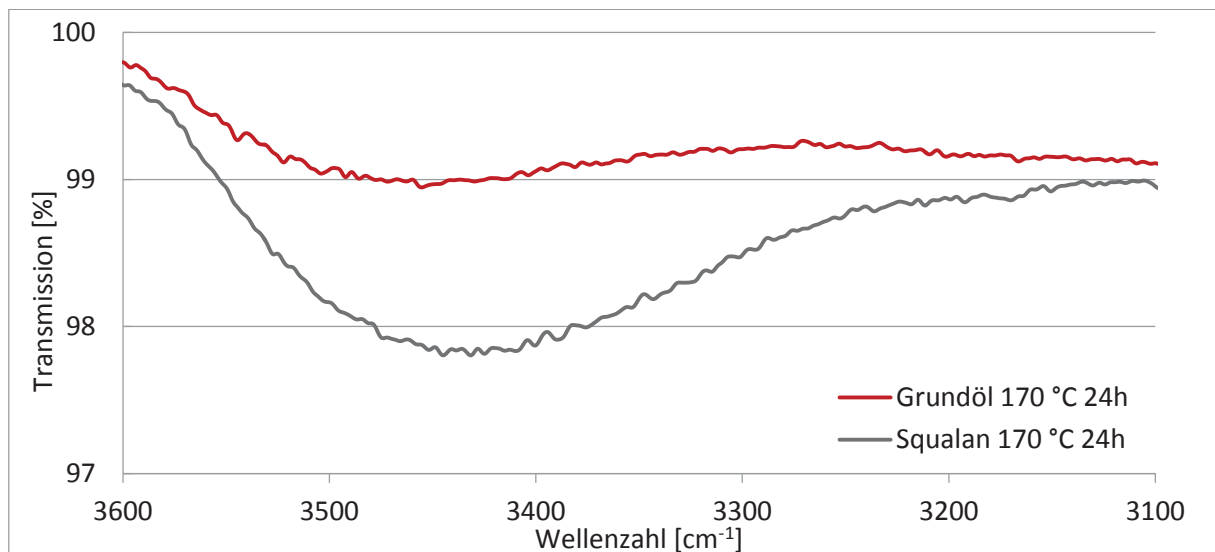


Abbildung 5 Vergrößerung von Bereich 1 aus Abbildung 4 : OH-Bande von Squalan und Grundöl oxidiert bei 170 °C

In Abbildung 5 ist die OH-Banden der Oxidierten Squalan- und Grundölprobe bei 170 °C über 24 h gezeigt. Man erkennt, dass die Bande für Grundöl nicht so stark ausgeprägt ist wie die Bande für Squalan. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Säurezahlmessungen. Die TAN war für Squalan auch deutlich größer als für die Grundölprobe. Für die Untersuchungen mit Squalan und Grundöl lassen sich bei gleichen Versuchsbedingungen ähnliche Reaktionsprodukte in den FTIR-Spektren detektieren. Im Folgenden soll auf die Unterschiede der relativen molaren Massen der oxidierten Proben eingegangen werden. Hierfür wurden GPC-Messungen durchgeführt und mit einer Kalibriergerade aus Standards





verglichen. Für die Auswertung wurden nur die Chromatogramme untereinander verglichen, um die Änderungen der relativen molaren Massen in den oxidierten Proben zu sehen.

Bei den GPC-Messungen ist zu erkennen, dass die Proben, die bei 110 °C gealtert wurden, keine Änderungen in den Chromatogrammen im Vergleich zu den unoxidierten Proben zeigen. Hingegen für die Proben, die bei 170 °C untersucht wurden, ist eine klare Verschiebung zu höheren relativen molaren Massen erkennbar. Dies lässt auf die Bildung von höhermolekularen Reaktionsprodukten bei der Alterung schließen. Betrachtet man in Abbildung 7 den rot markierten Bereich aus Abbildung 6 genauer, kann man sehen, dass für das bei 170 °C gealterte Grundöl höhere relative molare Massen gebildet wurden, als bei der Probe mit Squalan. Diese Ergebnisse decken sich mit den in der Viskositätsmessung gemessenen kinematischen Viskosität bei 40 °C (Tabelle 1). Hier zeigte das Grundöl eine größere Viskosität als das Squalan bei 170 °C über 24h.

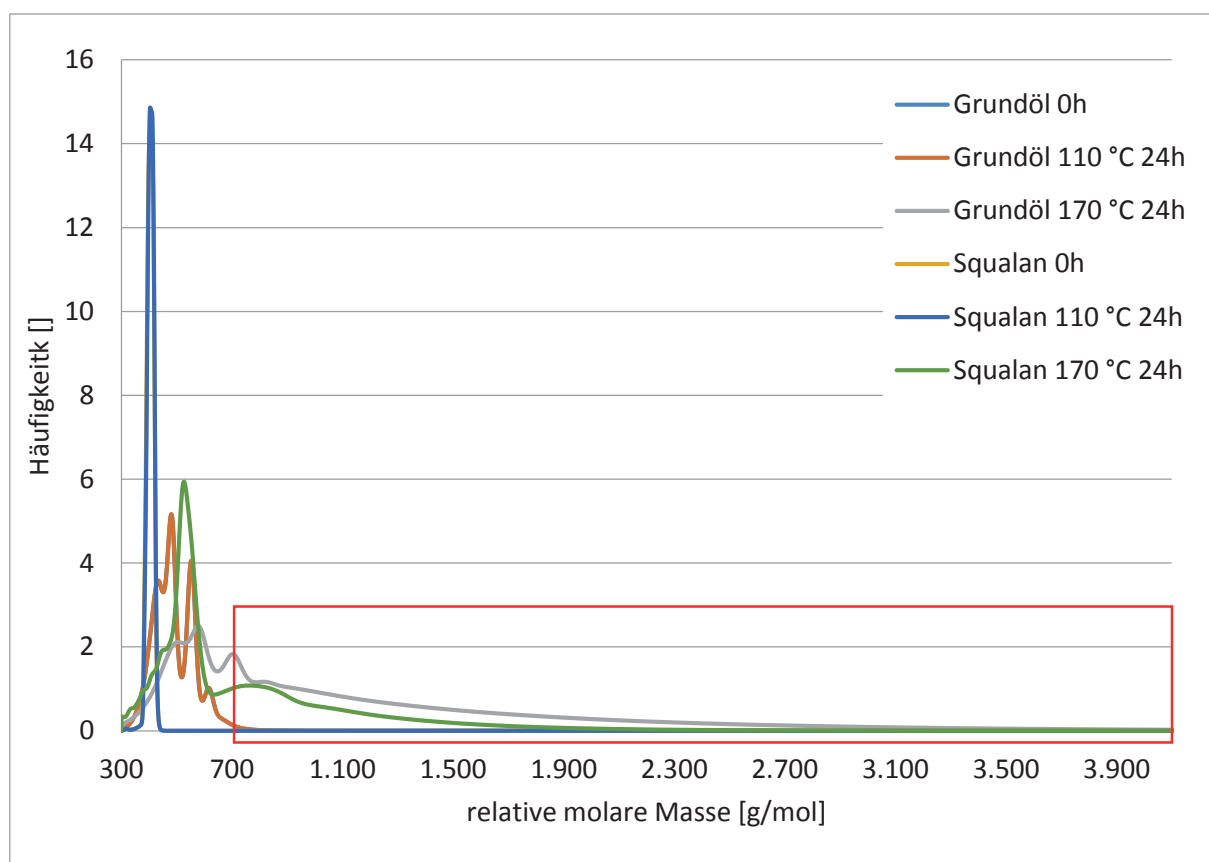


Abbildung 6 GPC Vergleich von Squalan und Grundöl ungealtert und gealtert bei 110 °C und 170 °C über 24h

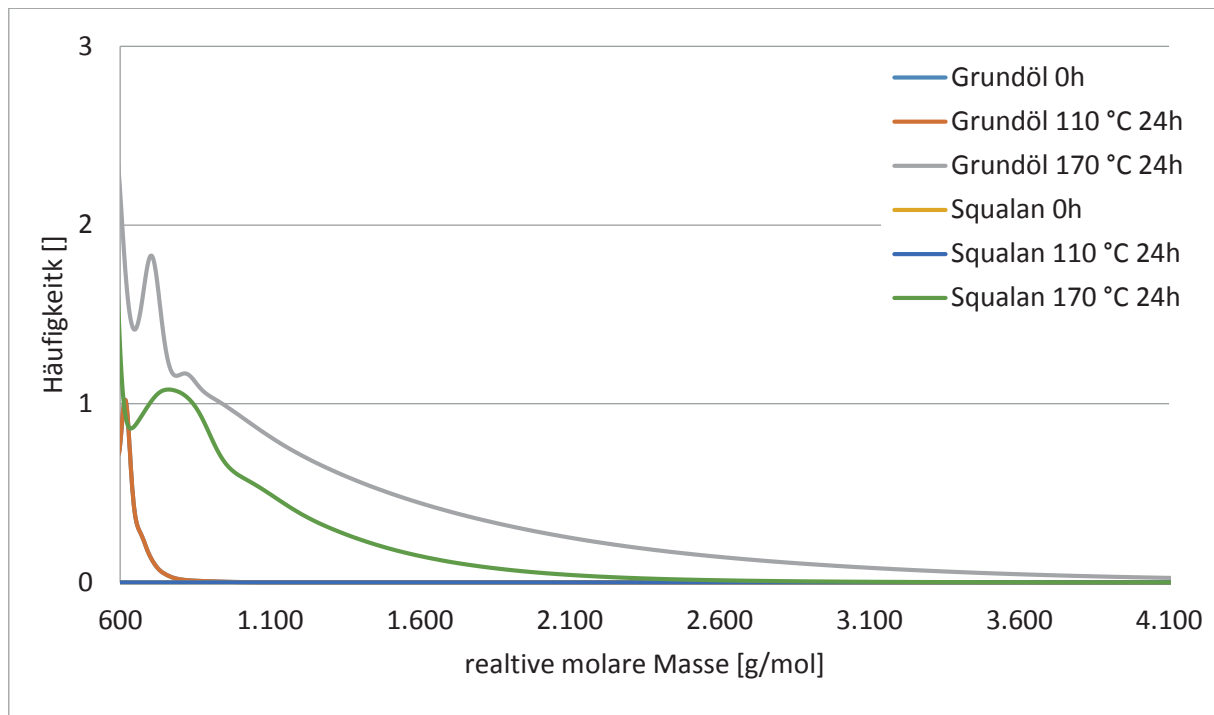


Abbildung 7 GPC Vergleich von Squalan und Grundöl ungealtert und gealtert bei 110 °C und 170 °C über 24h (vergrößert aus Abbildung 6)

## Zusammenfassung

In den Versuchen konnte eine Übereinstimmung im Alterungsverhalten von Squalan und Grundöl festgestellt werden. Die Ergebnisse der kinematischen Viskositätsmessung und der Säurezahlmessung zeigen für gleiche Oxidationsbedingungen einen ähnlichen Verlauf in den Messergebnissen (Tabelle 1).

Für die Untersuchungen mit FTIR-Spektroskopie können bei gleichen Versuchsbedingungen die gleichen funktionellen Gruppen detektiert werden. Die gemessenen Banden haben allerdings nicht die gleiche Ausprägung, was auf eine unterschiedliche Verteilung der gebildeten Produkte hinweist. Durch die Auswertung der FTIR-Spektren können die Ergebnisse der Säurezahlmessung bestätigt werden. Es zeigte sich eine stärkere Ausprägung der OH-Bande für die Squalanprobe, die bei 170 °C oxidiert wurde (Abbildung 5).

Bei den Untersuchungen mit der GPC-Methode konnte die Bildung von höhermolekularen Stoffen sowohl für Squalan als auch für Grundöl bei einer Alterungstemperatur von 170 °C festgestellt werden. In den Ergebnissen ist aber auch erkennbar, dass die gebildeten Reaktionsprodukte für das Grundöl höhere relative molare Massen besitzen als die Proben mit Squalan. Vergleicht man diese Erkenntnisse mit der Messung der kinematischen Viskosität (Tabelle 1), so lässt sich die stärkere Erhöhung der Viskosität für die Grundölprobe, welche bei 170 °C oxidiert wurde, erklären. Die bei der Grundölalterung gebildeten, höhermolekularen Stoffe können auch zu einem größeren Viskositätsanstieg führen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich Squalan aufgrund der hier gezeigten Untersuchungen als Modellsubstanz für das Grundöl eignet. Es können allerdings nicht alle reaktionsbedingten Änderungen aus dem Grundöl in vollem Maße abgebildet werden. Um in weiterführenden Untersuchungen mit binären und ternären Gemischen aus Squalan oder Grundöl und



Kraftstoffkomponenten ein besseres Verständnis für die bei der Motorölverschlammung ablaufenden Prozesse zu erhalten, kann Squalan als Modellsubstanz verwendet werden.

### Literatur

ASTM D664-95 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

DIN EN 590:2013-12, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselmotorkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren

DIN EN 15751:2014 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Kraftstoffe Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieselmotorkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität

Dugmore, T.I.J.; The Autoxidation of Biodiesel and its Effects on Engine Lubricants; Dissertation; University of York; 2011

Dugmore, T.I.J.; Stark, M., S.; Effect of biodiesel on the autoxidation of lubricant base fluids; Fuel 2014;

Fasolo, B., Hardy, J. P., Leroy, K., Abgas-Kraftstoffeinspritzsystem für effiziente DPF-Regeneration, Motortechnische Zeitschrift, 70, Juli/August 2009, S. 554-561

Gottwald, W., Wachter, G., IR-Spektroskopie für Anwender, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997, a: Seite 191, b: Seite 187, c: Seite 188

Luther, R., Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung, Motortechnische Zeitschrift, 69, März 2008, S. 230-236

Schumacher, S.; Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselmotorkraftstoffkomponenten auf den Mechanismus der Ölschlamm- und Rußbildung im Motoröl; Dissertation; Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg; 2013

Singer, A.; Ruck, W.; Krahl, J.; Influence of Different Biogenic Fuels on Base Oil Aging, SAE International, 2014-01-2788, 2014



## Motoröladditivierung - Antioxidantien und ihre Auswirkungen auf die Grundölalterung

Christine Vogl, Anja Singer

### Abstract

In dieser Bachelorarbeit ging es darum, mittels Einsatz von Antioxidantien die Grundölalterung zu verlangsamen. Des Weiteren wurde untersucht, in welcher Konzentration die Antioxidantien beigemischt werden müssen. Es charakterisierte sich das Antioxidans 4 (O,O,O-triphenyl phosphorothioate) als das Wirksamste heraus. In diesem Paper wird sich auf die Ergebnisse, welche mittels dieses Antioxidans gewonnen wurden, beschränkt. Dabei wurden FTIR- und Viskositätsmessungen zur Bestimmung des Alterungsgrades gewählt.

### Einleitung

Nachhaltigkeit ist ein zentrales Dogma der heutigen Zeit. Dieser Gedanke beinhaltet den bewussten Umgang mit Rohstoffen und deren Verwendung, u.a. die Erdölknappheit. Diese ist einerseits durch die begrenzten Vorräte an Rohöl auf der Welt limitiert zum anderen steigt mit dem Wachstum der Gesellschaft und deren Globalisierung der Energieverbrauch und somit der Ölverbrauch. Vor allem führt die immer höhere Mobilisierung der Bevölkerung zu einem erhöhten Verbrauch an Öl. Waren es noch in den Jahren 1998 bis 2002 503 PKW pro 1000 Einwohner, so sind es in den Jahren 2008 bis 2012 bereits 517 PKW pro 1000 Einwohner (The World Bank, 2013). Diese Problematik gibt Anlass für Wissenschaft und Forschung qualitativ hochwertige Ölprodukte zu erforschen, um längere Ölwechselintervalle und bessere Voraussetzungen für den Motor zu erlangen. Hierbei kommen sogenannte Additive zur Verwendung. Diese werden dem Motoröl beigemischt und führen je nach Stoffgruppe einerseits zur Verbesserung der Grundöleigenschaften, andererseits werden zusätzliche Eigenschaften hinzugewonnen, wie z.B. Schauminhibition oder Korrosionsinhibition.

Ein weiterer Faktor, der zu kürzeren Ölwechselintervallen in Dieselmotoren führt, ist der Kraftstoffeintrag in das Motoröl. Nach einer Anpassung der DIN EN 590 (Kraftstoffnorm für Dieselfahrzeuge) im Mai 2010 ist eine Zumischung von bis zu 7 Vol-% an Fettsäuremethylester (FAME) zu dem herkömmlichen Dieseldieselkraftstoff zur Erfüllung der Biokraftstoffquote (EG Richtlinie 98/70/EG) erlaubt. Der Eintrag des Dieseldieselkraftstoffs bereitet dem Motoröl keinerlei Schwierigkeiten, da dieser einen relativ niedrigen Siedebereich zwischen 170 °C und 390 °C (Pöltec, 2014) besitzt. Somit kann der Dieseldieselkraftstoff während des Motorbetriebs aus dem Öl verdampfen, da im Motorraum eine Durchschnittstemperatur von 170 °C erreicht wird (Zimon, 2012). Im Gegensatz dazu steht FAME, welcher bei einer höheren Temperatur (> 280 °C) siedet (B.V., 2012). Diese Temperaturen werden jedoch im Motoröl nicht erreicht, wodurch der FAME im Öl bleibt und zu schwerwiegenden Problemen, wie z.B. einer Ölverdickung und einer Ölschlamm bildung führen kann (Schumacher, 2013). Diese Probleme können sehr vielfältig sein, im schlimmsten Fall kann es zu gravierenden Motorschäden führen.

Materialien und Methoden

Um die thermo-oxidative Alterung im Motor unter Labordbedingungen zu simulieren, wird eine Glasapparatur, wie in Abbildung 1 dargestellt, verwendet. Dabei wird die Probe in eine Glaswaschflasche, die sich in einem temperierten Ölbad befindet, gefüllt. Die Luftzuleitung erfolgt durch jeweils eine Luftpumpe, wodurch die reaktiven Sauerstoffradikale zugeführt werden. Das Destillat wird in eine weitere Waschflasche abgeleitet, welche ggf. mit Lösemittel befüllt ist, um ein zielgesichertes Auffangen zu gewährleisten.

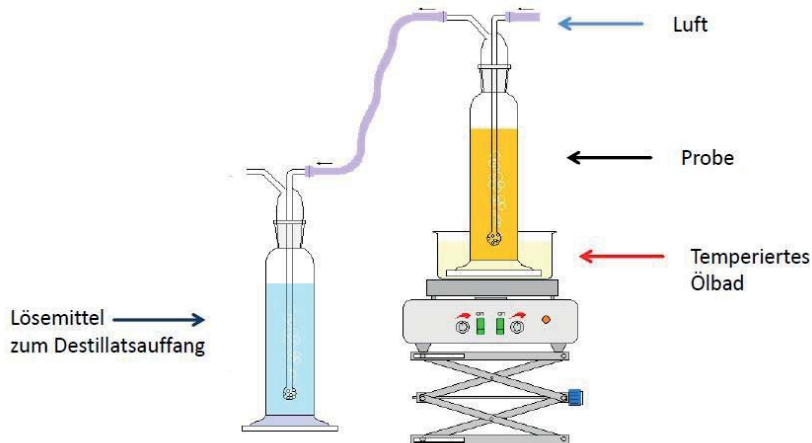
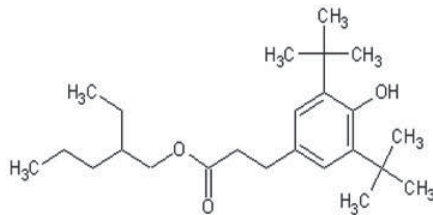


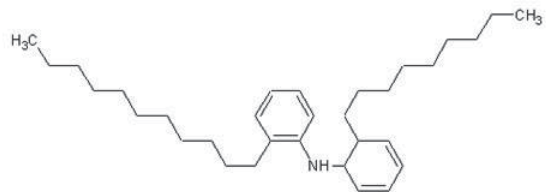
Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Alterungsapparatur

Verwendete Antioxidantien

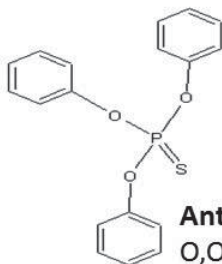
In der durchgeführten Bachelorarbeit wurden die vier in Abbildung 2 aufgelisteten Antioxidantien näher analysiert. Im weiteren Verlauf soll sich auf Antioxidans 4 beschränkt werden.



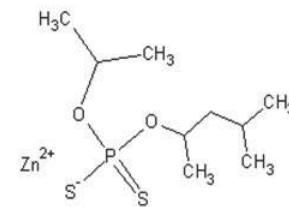
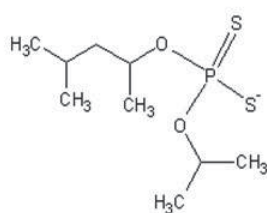
**Antioxidans 1**  
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, C7-9-branched alkyl esters



**Antioxidans 2**  
N-(nonylphenyl)-Benzenamine



**Antioxidans 4**  
O,O,O-triphenyl phosphorothioate

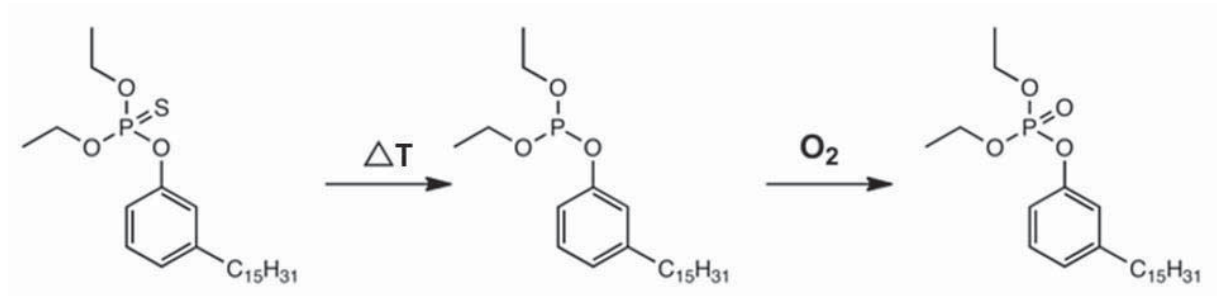


**Antioxidans 5**  
Phosphordithioic acid, mixed O,O-bis(1,3-dimethylbutyl and iso-Pr)esters, zinc salts

Abbildung 2: Strukturformeln der verwendeten Antioxidantien

Reaktionsmechanismus Antioxidans 4

Zunächst soll der Reaktionsmechanismus des vorgestellten Antioxidans in Abbildung 3 näher erläutert werden. Die antioxidative Wirkung entsteht bei einer hohen Temperatureinwirkung auf das Antioxidans. Dabei wird der Schwefel vom Molekül abgespalten, wodurch reaktiver Sauerstoff gebunden werden kann.



Quelle: Mazzetto, S.E., et al. Antiwear and antioxidant studies of cardanol phosphate ester additives

Abbildung 3: Reaktionsmechanismus des Antioxidans 4 (Mazetto, Oliveira, D., & Veloso, 2012)

Ergebnisse

Die hier vorgestellten Ergebnisse sollen sich auf die Viskositätsmessung und die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie-Messung (FTIR) beschränken. Die Viskositätsmessung ist das Maß für die thermo-oxidative Alterung und ein wichtiges Kriterium für die Schmierfähigkeit eines Öls. Die FTIR-Messung stellt eine schnelle Methode dar, um Strukturveränderungen zu detektieren.

In der Arbeit wurden unterschiedliche Alterungen durchgeführt, wie in Tabelle 1 zu sehen ist. Im weiteren Verlauf wird sich jedoch auf die hervorgehobenen Alterungen beschränkt.

Tabelle 1: Auflistung der durchgeführten Alterungen

	Zugabe	Temperatur
<b>1. Alterung</b>	<b>1 wt% Antioxidans</b>	<b>170 °C</b>
2. Alterung	1 wt% Antioxidans	110 °C
3. Alterung	0,5 wt% Antioxidans	110 °C
4. Alterung	0,1 wt% Antioxidans	110 °C
<b>5. Alterung</b>	<b>Antioxidantiengemische (Gesamt-wt% = 1 wt%)</b>	<b>170 °C</b>
<b>6. Alterung</b>	<b>20 wt% RME<sup>1</sup> + 1 wt% Antioxidans</b>	<b>170 °C</b>

Um an Übersichtlichkeit zu gewinnen, wurden zur Darstellung der jeweiligen Viskositätsänderungen nachstehende Formel verwendet:

$$\Delta V = \frac{V(\text{Ende}) - V(\text{Anfang})}{V(\text{Anfang})} * 100\%$$

1. Alterung bei 170 °C mit Zugabe von 1 wt% Antioxidans

<sup>1</sup> RME = Rapsölmethylester, ein spezieller Fettsäuremethylester (FAME)

In nachfolgender Abbildung 4 soll die Viskositätsänderung von Alterungsbeginn in Bezug auf die Viskosität nach 80 Stunden bei 170 °C aufgezeigt werden. Es ist ein deutlicher Viskositätsanstieg der reinen Grundölprobe von über 300 % zu erkennen. Durch Zugabe von 1 wt% Antioxidans 4 kann die Viskositätsänderung auf 2,5 % herabgesenkt werden.

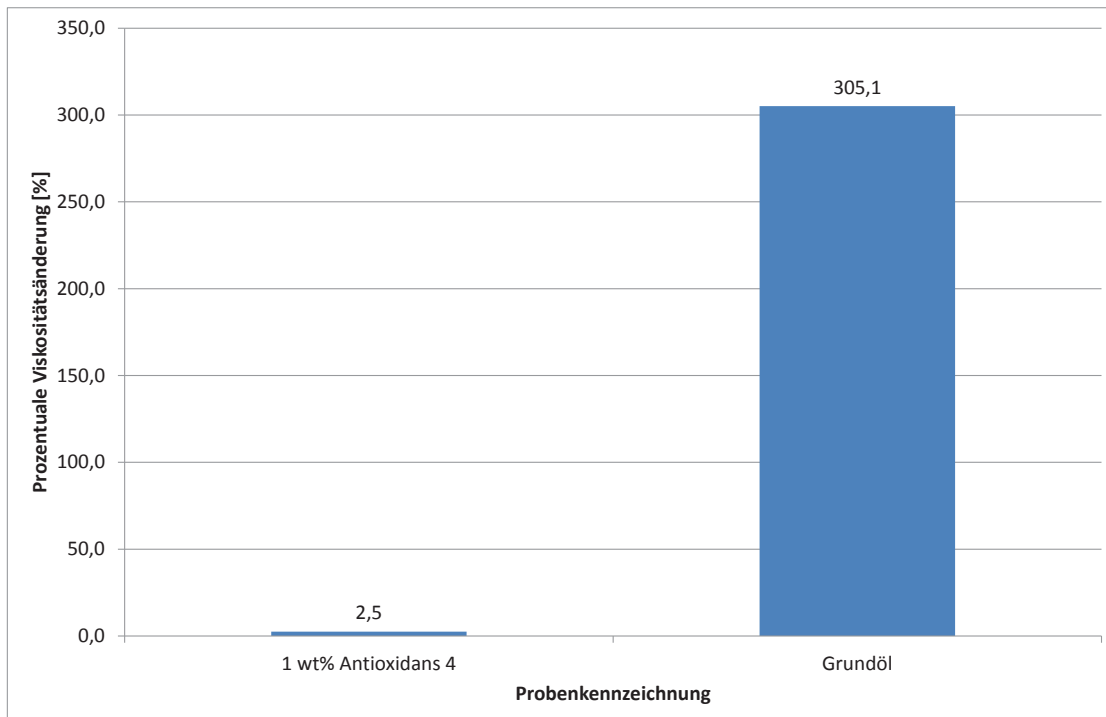


Abbildung 4: Darstellung der prozentualen Viskositätsänderung während der Alterung (170 °C, 80 h)

Weitere Produkte, die aus der Ölalterung entstehen können, sind Alkohole und Säuren. Diese Entstehung lässt sich im Infrarotspektrum in Abbildung 5 anhand der sich aufbauenden OH-Bande ( $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ) und der Carbonylbande ( $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ) charakterisieren. Des Weiteren kommt es im Zuge der Alterung zu einem CH-Abbau. Der Fingerprintbereich ( $<1500\text{ cm}^{-1}$ ) lässt ebenfalls einen Bandenaufbau erkennen, jedoch ist dieser schwer interpretierbar, kann aber als Kontrollschwingung Verwendung finden.

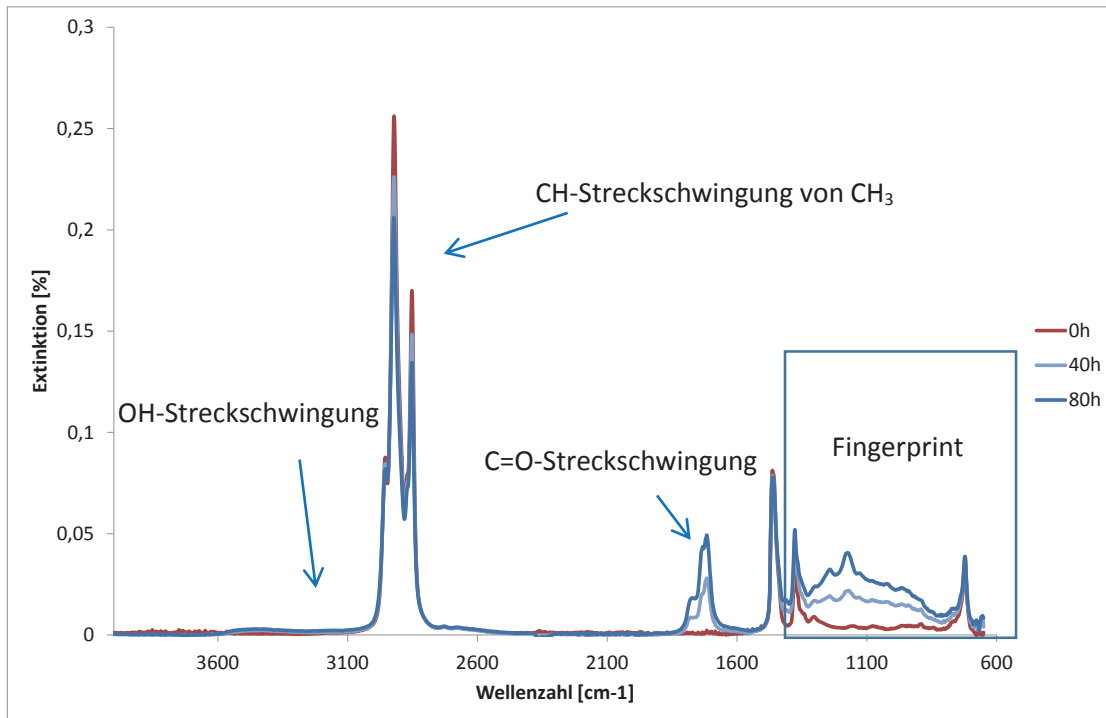


Abbildung 5: Veränderung im Infrarotspektrum der Grundölprobe mit Verlauf der Alterung

In dem dazugehörigen Infrarotspektrum, zu sehen in Abbildung 6, kann analog zur Viskositätsänderung in Abbildung 4 verdeutlicht werden, dass es bei einer Zugabe von 1 wt% Antioxidans 4 zu kaum detektierbaren Alterungserscheinungen kommt.

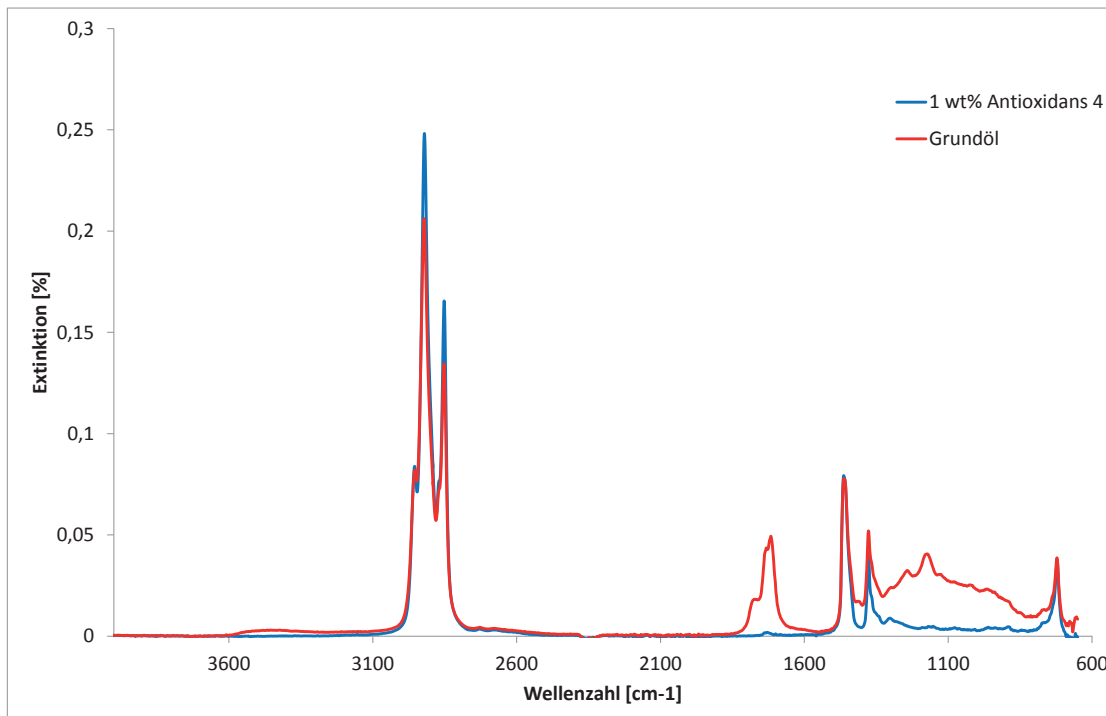


Abbildung 6: Veränderung im Infrarotspektrum der gealterten Proben (170 °C, 80 h)



### 5. Alterung bei 170 °C mit Antioxidantienbeimischungen

Bei dieser Alterung ging es um das Testen des synergistischen Effekts von Antioxidantien. Dieser beschreibt das Zusammenwirken von Stoffen im Sinne von „sich gegenseitig fördern“ bzw. einem daraus resultierenden gemeinsamen Nutzen. In Abbildung 7 werden die Viskositätsänderungen verschiedener Proben aufgezeigt. Der erste Balken stellt die Grundölprobe mit 1 wt% Antioxidans-1-beimischung dar, der zweite Balken wiederum die Beimischung von 1 wt % Antioxidans 4. Der dritte Balken zeigt die Beimischung der halben Anteile beider Antioxidantien, also 0,5 wt% Antioxidans 1 addiert mit 0,5 wt% Antioxidans 4. Hierbei ist zu erkennen, dass das Beimischen der halben Anteile zu einem geringeren Viskositätsanstieg führt, als die Beimischung der einprozentigen Mengen.

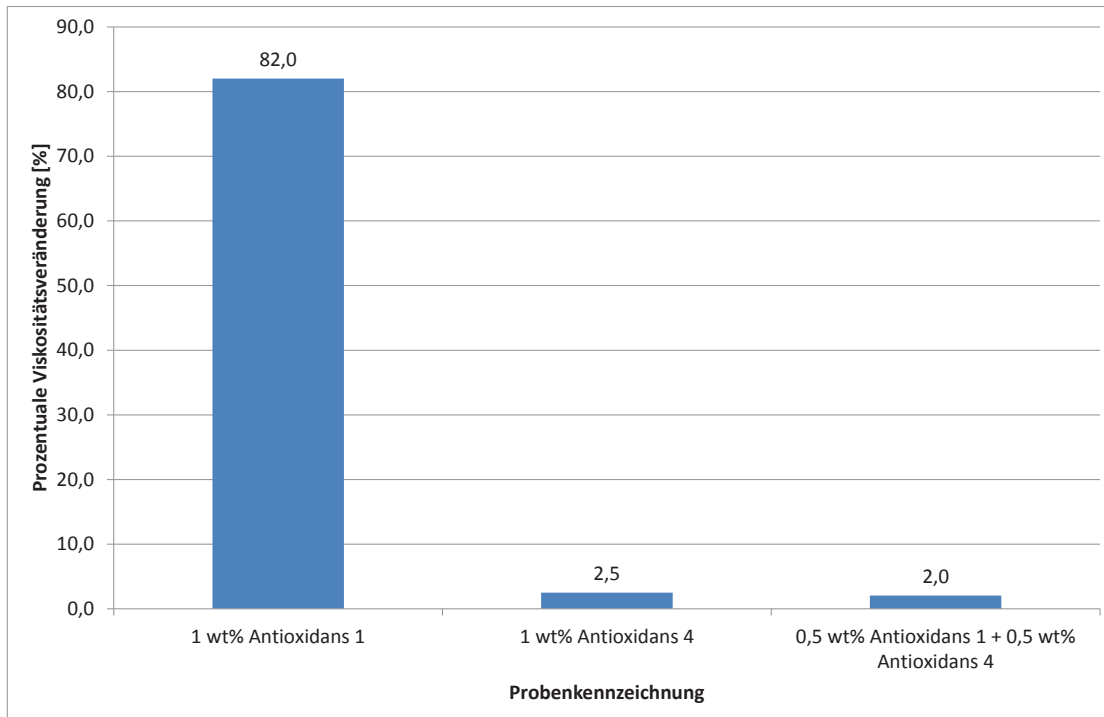


Abbildung 7: Darstellung der prozentualen Viskositätsänderung während der Alterung (170 °C, 80 h)

### 6. Alterung bei 170 °C mit Zugabe von 20 wt% RME und 1 wt% Antioxidans

In dieser Alterung ging es darum, die Ölalterung bei RME-Eintrag näher zu untersuchen. Dabei wurde eine Beimischung von 20 wt% RME und 1 wt% Antioxidans zum Grundöl festgelegt. In Abbildung 8 wird die Viskositätsänderung der einzelnen Komponenten aufgezeigt. Der erste Balken stellt die reine Grundölprobe mit einer Viskositätsänderung von über 300 % dar. Der zweite Balken mit einer Änderung von nur 2,5 % beschreibt die Grundölprobe mit 1 wt% Antioxidans 4. Die Änderung von ~300 % und damit der dritte Balken im Diagramm umschreibt die Beimischung von 20 wt% zum Grundöl und der letzte Balken eine weitere Zumischung von 1 wt% Antioxidans. Die Viskositätsänderung hierbei betrug nur 32,2 %.

Festzuhalten ist hier, dass es bei RME Eintrag zu einer extremen Viskositätsänderung von über 800 % kommt, im Vergleich zum reinen Grundöl von etwa 300 %. Die Zugabe von 1 wt% Antioxidans 4 konnte die Änderung jedoch schon auf 32,2 % herabsenken.

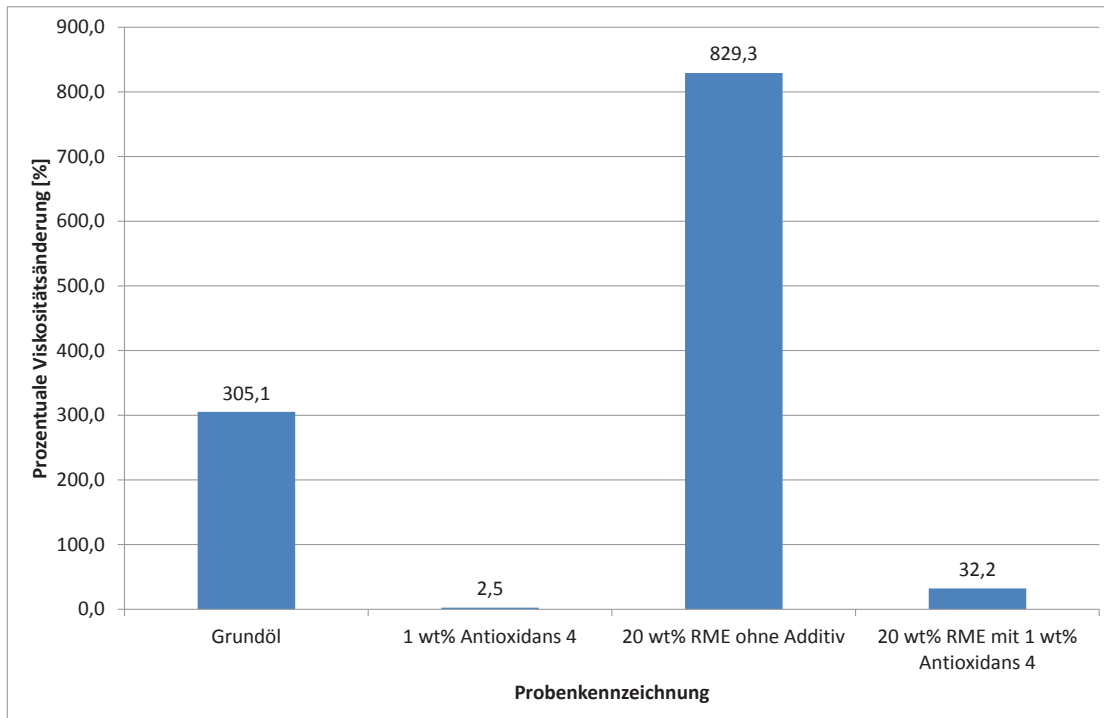


Abbildung 8: Darstellung der prozentualen Viskositätsänderung während der Alterung (170 °C, 80 h)

### Zusammenfassung

Durch die Zugabe von Antioxidantien, hier im Speziellen Antioxidans 4, lässt sich die Alterung von Grundöl und im Weiteren von Grundöl-RME Gemischen einschränken. Des Weiteren kann postuliert werden, dass sich der synergistische Effekt durch Hinzugabe unterschiedlicher Antioxidantienbeimischungen ausnutzen lässt. Auf diesem B muss nun weiter geforscht werden, um einerseits eine Einsparung an Additiven zu erreichen, und andererseits die Ölwechselintervalle weiter zu verlängern.

### Literaturverzeichnis

**B.V., Shell Trading Rotterdam. 2012.** Sicherheitsdatenblatt: FAME . Rotterdam : s.n., 2012.

**Mazetto, S. E., et al. 2012.** *Antiwear and antioxidant Studies of cardanol phosphate ester additives.* Fortaleza : Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2012. 0104-6632.

**Normenausschuss Materialprüfung (NMP), Materials Testing Standards Committee. 2013.** *DIN EN 590; Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren.* 2013.

**2014.** Pöl-Tec. *Die Pflanzenöl und Autogas - Auto Informationsseite.* [Online] 2014. [Zitat vom: 10. 01 2014.] <http://www.poel-tec.com/>.

**Schumacher, Stefan. 2013.** *Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Diesel- und Biodieselmotoren auf den Mechanismus der Ölschlamm-Bildung im Motorenöl.* Magdeburg : Otto-von-Guericke-Universität, 2013.



**2013.** The World Bank. [Online] 2013. [Zitat vom: 14. 08 2013.]  
<http://data.worldbank.org/indicator/IS.VEH.PCAR.P3>.

**Vogl, Christine. 2014.** *Motoröladditivierung: Antioxidantien und ihre Auswirkungen auf die Grundölalterung.* Coburg : HS Coburg, 2014.

**Zimon, Anja. 2012.** *Wechselwirkungen von Additiven mit Motoröl unter Berücksichtigung des Eintrags von Biokraftstoff.* Coburg : Vortrag auf dem 5. Biokraftstoffsymposium der Hochschule Coburg, 2012.



## Schmiermitteladditive: Einfluss von Detergentien und Dispersantien auf die Motorölalterung

Sascha Braun, Anja Singer

### Abstract

In dieser Arbeit wurde der alterungsinhibierende Effekt von Tensiden der Klasse Detergentien und Dispersantien auf Grundölgemische untersucht. Hierzu wurden Mischungen mit und ohne Biodiesel analysiert. Im Labormaßstab wurden Alterungsapparaturen zur Erhitzung der Grundölgemische auf 170 °C verwendet und mit Hilfe von Luftpumpen wurde zusätzlich ein Luftfluss von 300 mL/min erzeugt.

Diese Untersuchungen zeigten, dass die Basenzahl (Total Base Number; TBN) einen großen Einfluss auf das Alterungsverhalten hat. Von fünf getesteten Additiven konnten zwei als wirksame Alterungsinhibitoren in reinem Grundöl festgestellt werden. Dabei traten die Phosphonate mit ihrer, im Vergleich zu den verwendeten Additiven, mittleren TBN als Vertreter der Detergentien am effektivsten aus. Die Klasse der Dispersantien zeigte eine gute, hemmende Wirkung bei dem Vertreter mit der höchsten TBN.

### Grundlagen

Motoröle sind Schmiermittel, deren Einsatz im Motor unverzichtbar ist. Mit der Entwicklung des ersten Motors wurde auch das erste Motoröl entwickelt. Über die lange Zeit der Weiterentwicklung und Optimierung des Motors wurde auch immer das Motoröl entsprechend angepasst. Die steigenden Anforderungen an die Schmiermittel mündeten in den Einsatz von Schmiermitteladditiven, um die bereits vorhandenen Eigenschaften des Motoröls zu verbessern oder weitere Eigenschaften hinzuzufügen (Eberan-Eberhorst, 2010).

Beginnend mit dem Einsatz von Rapsölmethylester (RME) als biogener Kraftstoff kam es bei Dieselmotoren zur vermehrten Schlammbildung innerhalb des Motoröls. Die Ursachen hierfür liegen vor allem im Einbringen von polaren Verbindungen aus dem Biodiesel. Durch das Freibrennen des Dieselpartikelfilters (DPF) mittels Nacheinspritzung können sich Aerosole auf der Kolbenwand niederschlagen. Über die Kolbenbewegung gelangen dann Kraftstoffe in das Motoröl. Bei den im Öl vorherrschenden Temperaturen kann der Dieselmethylester ausdampfen. Das ist für Biodiesel mit einem Siedepunkt über 300 °C nicht möglich, daher verbleibt dieser im Motoröl. Hier kommt es aufgrund der Erhöhung der Polarität und den Doppelbindungsanteilen zu Polymerisationen von Biodiesel innerhalb des Motoröls.

Diese ganz eigene Alterungschemie des RME wurde in der Arbeit zur Untersuchung von FAME (Fettsäuremethylester) von Fang und McCormick bereits 2006 aufgezeigt. Detergentien und Dispersantien dienen aufgrund ihrer Tensidstruktur als Lösungsvermittler für alle ungewollten Verunreinigungen, wie zum Beispiel Partikel oder chemische Verunreinigungen im Motoröl. Diese

können, einfach ausgedrückt, als reinigende Additive eingesetzt werden. Über den Ölwechsel werden dann alle Verunreinigungen ausgeschwemmt (Bruce, 2012) (Fang & McCormick, 2006).

## Materialien und Methoden

### Detergentien

Tenside, welche sich in einer Mizellenstruktur um einen basischen Metallkern legen, werden Detergentien genannt. Der basische Metallkern kann zum Beispiel aus Calciumcarbonat bestehen. Wenn bei der Alterung von Grundölgemischen mit Biodiesel polare Anteile entstehen, werden diese in den Micellenkern aufgenommen. Im Falle von Säuren werden diese neutralisiert. Sie werden zum Teil auch als Oxidationsinhibitoren und Rostschutzmittel eingesetzt (Hudson, Eastone, & Dowding, 2006).

Als Beispiel eines solchen Detergens ist in Abbildung 1 ein Sulfonatdetergens ohne Metallkern dargestellt.

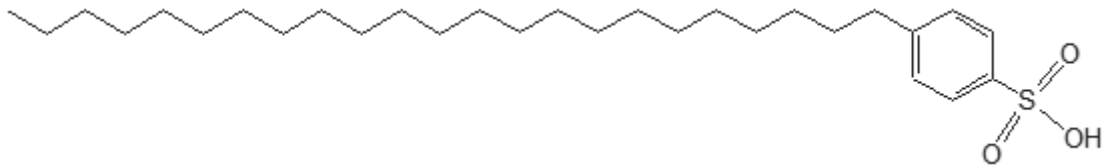


Abbildung 1: Strukturformel eines Natriumdodecylbenzenesulfonat-Detergensmoleküls ohne Metallkern.

Ohne Hinzugabe von Metallbasen zu den Tensiden werden diese Additive als Dispersantien bezeichnet. Sie besitzen sehr geringe säureneutralisierende Eigenschaften, die über die Anzahl von Stickstoffverbindungen in das Additiv eingebracht werden. Als Beispiel sei in Abbildung 2 ein Succinimid-Dispersant dargestellt.

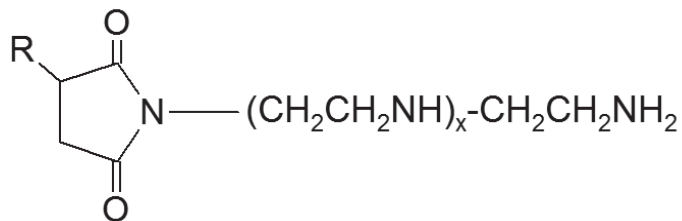


Abbildung 2: Mono-polyisobutylen-Succinicanhydrid/polyamin [R = Polyisobutylen] als Beispiel für ein Succinimid-Dispersant. Praktische Arbeit

Für eine beschleunigte thermo-oxidative Belastung im Labormaßstab wurde eine Alterungsapparatur verwendet, wie sie in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Es wurden Grundölgemische mit verschiedenen Konzentrationen sowie Mischungen der fünf verschiedenen Additive verwendet. Zum anderen kamen Grundölgemische mit Biodiesel ebenfalls mit unterschiedlichen Konzentrationen und Mischungen der fünf verwendeten Additive zum Einsatz. Eine Liste der in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen für Additive ist in Tabelle 1 zu sehen. In Motoröl werden in der Regel 3 % Detergentien und 6 % Dispersantien eingesetzt (Hudson, Eastone, & Dowding, 2006). Alle Beimischungen werden in Massenprozent auf 180 g Grundöl berechnet.

Die Auswertung der Alterungen wurden mit Hilfe von Fouriertransformierten-Infrarotspektroskopie [FTIR], Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie [GCMS] und Viskosimeter untersucht und nachfolgend dargestellt.

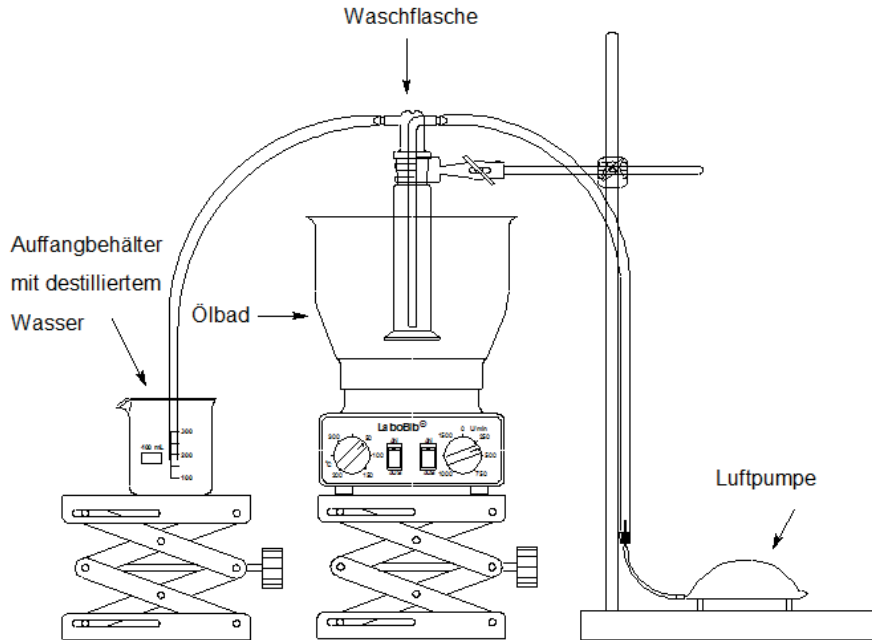


Abbildung 3: Schematischer-Aufbau einer Alterungsapparatur.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Additive und deren Abkürzungen. (Vötz, 2010)

Bezeichnung der Additive	Name der Additive	Abkürzung
OS104413BF	400 TBN Calcium SulphonatDetergent	400CS
OS135579S	300 TBN Calcium SulphonatDetergent	300CS
OS60246CE	255 TBN Calcium PhosphonatDetergent	255CP
OS255539P	Succinimid-Dispersant mit hohem Molekulargewicht-geringer TBN	LowSD
OS166819L	Succinimid-Dispersant mit hohem Molekulargewicht-hohe TBN	HighSD

## Ergebnisse

Aufgrund der großen Menge an durchgeführten Alterungen werden hier nur die Ergebnisse des Calcium PhosphonatDetergent (255CP) dargestellt.

Für einen ersten Eindruck für die Veränderung des Grundöls während der Alterung ist in Abbildung 4 eine Subtraktion der FTIR-Messungen von reinem Grundöl bei 0 h und nach 80 h thermo-oxidativer Belastung dargestellt. Auf der Nulllinie liegende Messwerte weisen im Vergleich beider Graphen keine Veränderung auf. Über dieser Linie liegende Messwerte stellen eine Zunahme und die darunter liegenden Messwerte eine Verringerung der Extinktion dar.

Es ist zu erkennen, dass es zu einem kleinen Anstieg bei  $3500\text{ cm}^{-1}$  kommt. Dies bedeutet, dass sich OH-Verbindungen bilden. Zeitgleich kommt es zu einer Zunahme bei  $2967\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_3$ ),  $2936\text{ cm}^{-1}$

(-CH<sub>2</sub>-, Ketone) und einer Verringerung bei 2918 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>-) und 2850 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub>-). Dies führt zu einer Veränderung der gesättigten CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>-Streckschwingungen. Im Bereich von 1700 cm<sup>-1</sup> sind die Carbonylschwingungen zu finden. Eine Zunahme dieser Schwingungsart in den Bereichen 1775 cm<sup>-1</sup>, 1732 cm<sup>-1</sup> und 1716 cm<sup>-1</sup> ist besonders deutlich. Diese Wellenbereiche sind typisch für Ketone, Aldehyde und Säuren.

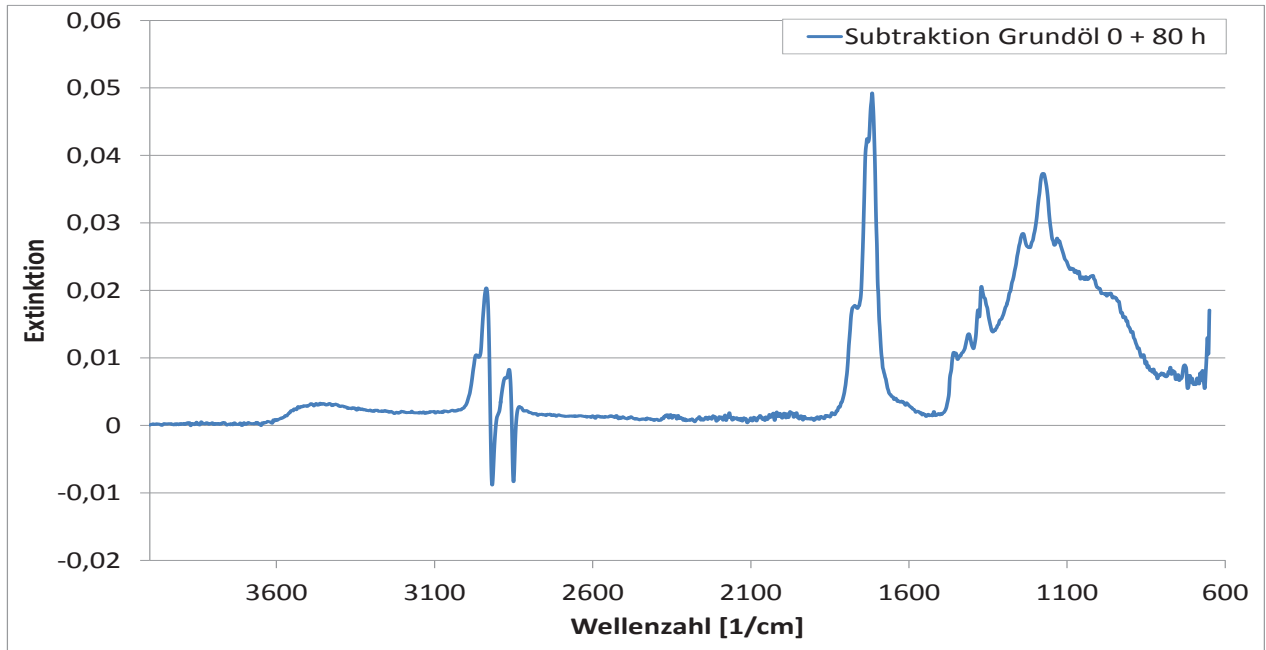


Abbildung 4: Subtraktion der FTIR-Spektren von Grundöl bei 0 h und nach 80 h Alterung.

Zu einer Wellenzahl von ca. 1770 cm<sup>-1</sup> gehören die Schwingungen von Peroxiden, wie zum Beispiel Diäxylperoxide. Die Entstehung von Säuren kann mit den OH-Schwingungen bei 3500 cm<sup>-1</sup> bestätigt und das Signal bei 1716 cm<sup>-1</sup> für die Bildung von Aldehyden identifiziert werden. Sowohl für Estergruppen als auch für Aldehyde entsteht eine Absorption bei 1732 cm<sup>-1</sup>. Mit 1775 cm<sup>-1</sup> gibt es den Hinweis, dass sich ungesättigte Säureperoxide bilden.

Ab 1500 cm<sup>-1</sup> beginnt der Fingerprintbereich, indem eine Interpretation sehr komplex gestaltet ist, zumal sich keine einzelnen Signale bilden, sondern nur ein Signalberg.

In Korrelation mit der Arbeit von Fang und McCormick ist jedoch ein Signal für Epoxide bei 1250 cm<sup>-1</sup> anzunehmen (Williams & Flemming, 1997).

In Abbildung 5 folgt nun zum direkten Vergleich zur Alterung mit Grundöl die Alterung mit 255CP. Auch hier wurde das Subtraktionsspektrum von 0 h und 80 h Alterung abgebildet.

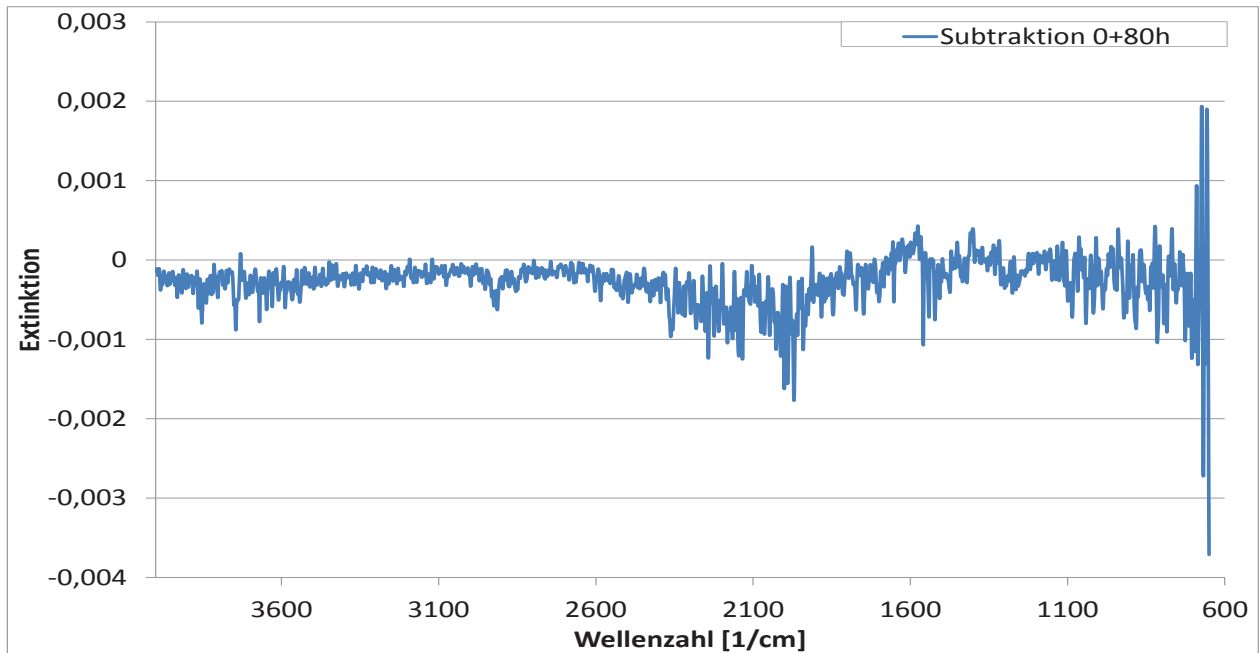


Abbildung 5: Subtraktion der FTIR-Spektren von 255CP bei 0 h und nach 80 h Alterung.

Es sind keine signifikanten Veränderungen zu erkennen. Die Alterung konnte durch den Einsatz von 3 % 255CP, erfolgreich inhibiert werden.

Ergänzend zu dieser FTIR-Messung ist in Abbildung 6 die dazugehörige GCMS-Messung der Alterung vom Grundölgemisch mit 3 % 255CP dargestellt. Diese Methode macht es möglich, unter der Zuhilfenahme von Retentionszeiten und Massenspektren, einzelne Stoffe zu identifizieren. Für die Alterung von Grundöl können hierfür die einzelnen Chromatogramme in zwei Bereiche eingeteilt werden. Zum einen in den Bereich zwischen 0 und 25 Minuten, in dem vor allem polare Verbindungen detektiert werden, und zum anderen der Bereich zwischen 25 und 60 Minuten, in dem die unpolaren Stoffe detektiert werden.

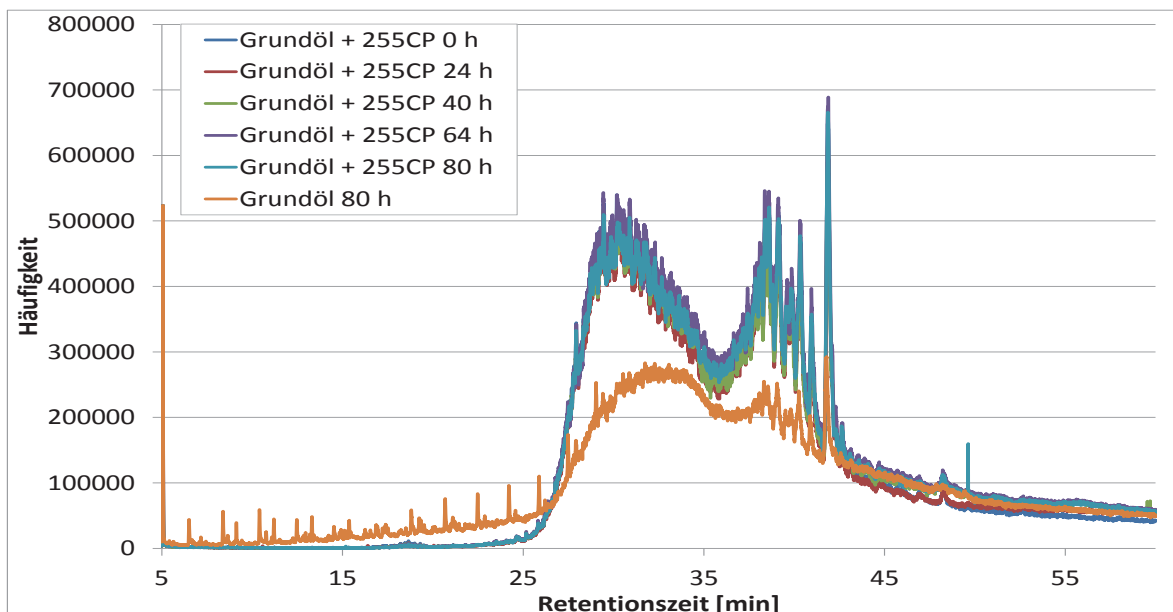


Abbildung 6: Chromatogramm der GCMS-Messung von Grundöl mit 3 % 255CP.



Wenn reines Grundöl gealtert wird, steigen Menge und Vielfalt der polaren Verbindungen, wohingegen die Signale des unpolaren Grundöls kontinuierlich sinken.

Die zuvor gezeigten FTIR-Messungen können mit Hilfe der GCMS bestätigt werden. Die Alterung der Grundölmischung mit 255CP, im Vergleich mit der Grundölalterung nach 80 h, zeigt deutlich, dass sich die chemische Zusammensetzung in diesem Zeitraum nicht verändert.

Welchen Einfluss diese Veränderungen auf das Schmierverhalten haben können, kann mit dem Viskosimeter bestimmt werden. Das Viskositätsverhalten des Grundöls wird in Abbildung 7 mit additiviertem Grundölgemisch verglichen.

Bereits in den Messungen mit FTIR und GCMS deutet sich an, dass das Grundöl tendenziell schneller altert. Diese Beobachtung belegte auch der Vergleich der kinematischen Viskosität in Abbildung 7 durch einen Anstieg der Viskosität über die Alterungsdauer. Alle vorherigen Analysen des Grundölgemisches mit 255CP zeigten keine eindeutigen Alterungsanzeichen, was sich in der Viskositätsmessung widerspiegelt.

Vergleichend zu diesen Ergebnissen werden nun die gleichen Alterungen mit einem Grundöl-RME-Gemisch ausgewertet. Hierzu ist in Abbildung 8 die Alterung von reinem Grundöl mit der Alterung des Grundöl-RME-Gemisches gegenübergestellt. Im Vergleich der Grundölalterungen ist nur eine geringe Erhöhung der Carbonylbande des Grundölgemisches gegenüber dem reinen Grundöls zu erkennen. Die Zunahme der Alterungserscheinungen bei Hinzugabe von RME fiel nicht so stark aus wie erwartet. Das Verhalten von Biodiesel mit Beimischung von 255CP ist in Abbildung 9 dargestellt.

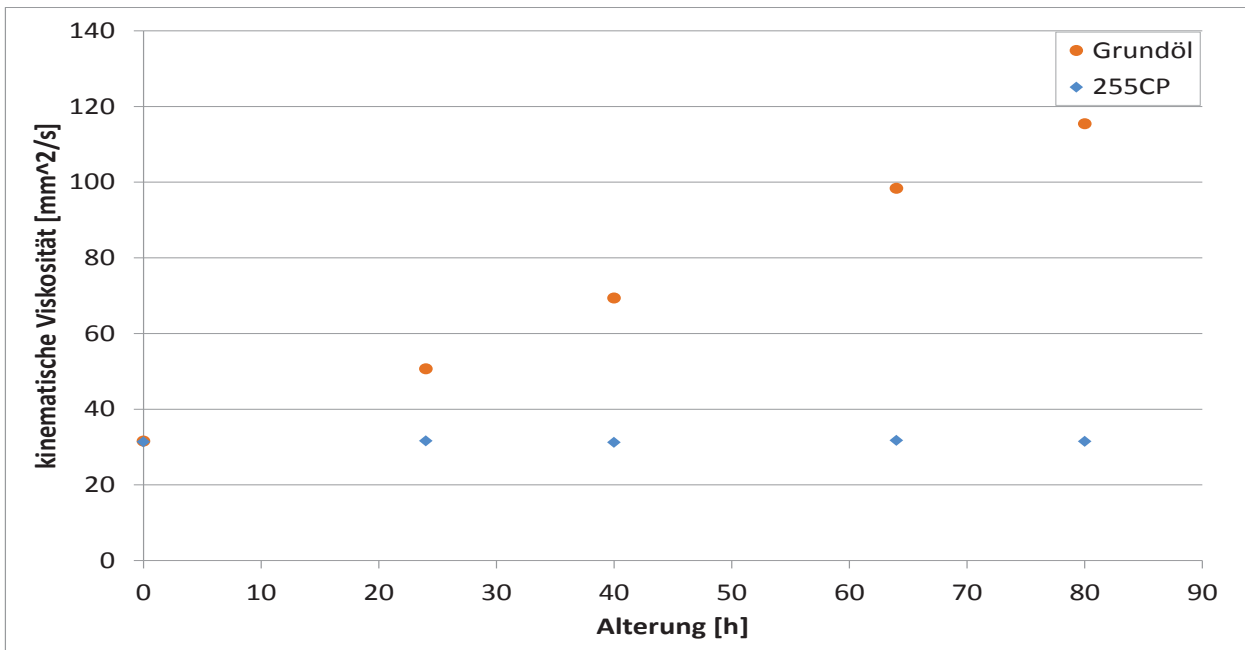


Abbildung 7: Viskositäts-Messung von Grundöl mit 3 % 255CP und reinem Grundöl.

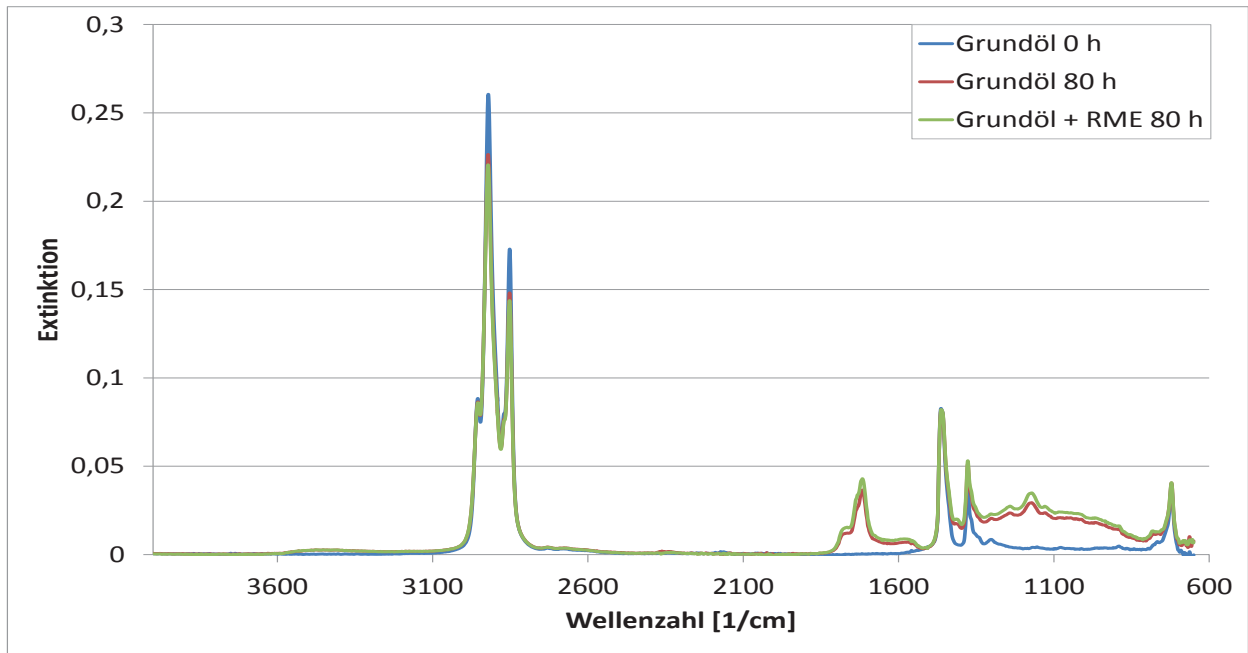


Abbildung 8: Chromatogramm der FTIR-Messung von Grundöl mit 20 % RME und reinem Grundöl

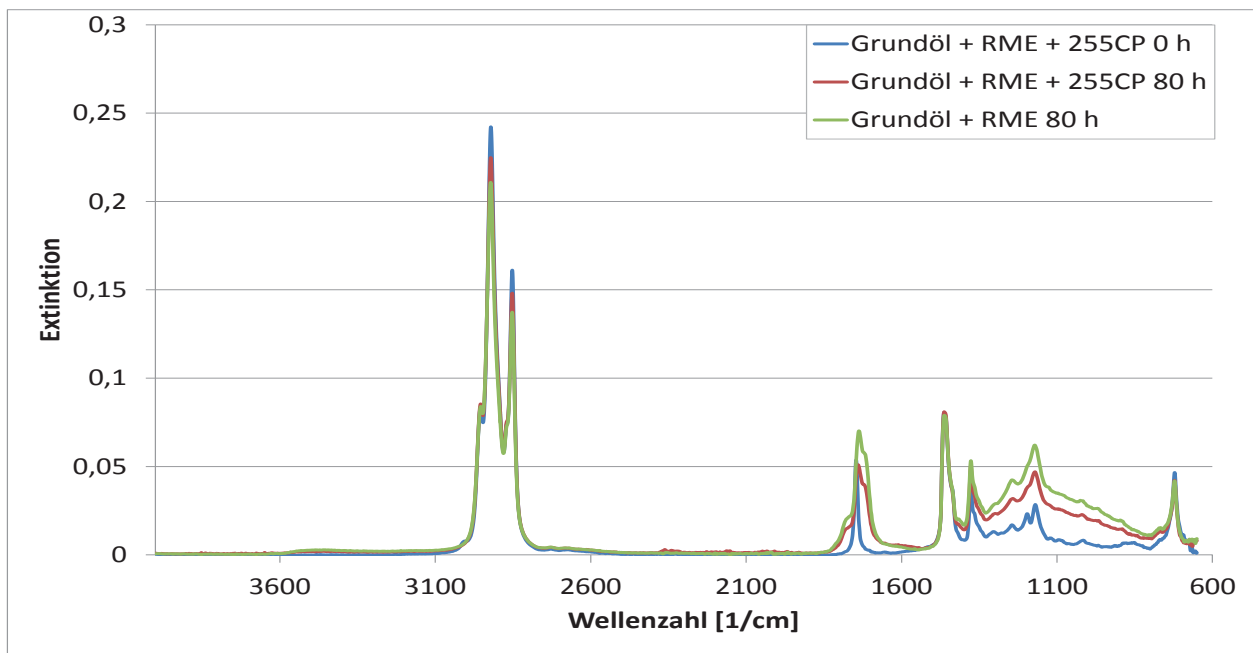


Abbildung 9: Chromatogramm der FTIR-Messung von Grundölgemisch mit RME und 255CP und Grundölgemisch mit RME.

Im Gegensatz zu der Alterung mit reinem Grundöl ist 255CP im Grundölgemisch mit RME nicht in der Lage, die Alterung im gleichen Maße zu inhibieren. Jedoch bleibt in der FTIR-Messung die Extinktion bei einer Wellenzahl von  $1700\text{ cm}^{-1}$  beim additiverten Grundölgemisch unter dem des Grundölgemisches ohne Additiv. Dadurch wird somit der Alterungsprozess im Beisein von Biodiesel zumindest um einen Extinktionswert vom 0,0175 inhibiert.

Die Wirkung von 255CP wird in der Betrachtung der GCMS-Messergebnisse in Abbildung 10 deutlicher. Während sich die Alterung von Grundöl mit Biodiesel nicht stark von der Alterung vom Grundölgemisch mit RME und 255CP unterscheidet, sind in den Signalen des Biodiesels, bei einer Retentionszeit von 17 bis 26 Minuten, deutliche Unterschiede auszumachen. Die Signale der biogenen Anteile des Grundölgemisches sind in der Alterung mit 255CP weniger abgebaut, als es bei nicht additivierten Grundölgemisch der Fall ist.

Hinzu kommt, dass bei einer Retentionszeit von ca. 24,7 Minuten ein Signal für Epoxide entsteht, welches sich ab 40 h thermo-oxidativer Belastung bildet. Dieses Signal scheint sich ohne den Einsatz von Additiven nach seiner Bildung auch wieder schnell abzubauen. Welche Bedeutung dies für die Schmierfähigkeit hat, ist in Abbildung 12 dargestellt. Zur besseren Darstellung der soeben besprochenen Auswertung sind in Abbildung 11 zwei Teilabschnitte der Abbildung 10, ohne die Probe des Grundölgemisches mit Biodiesel bei 0 h, dargestellt.

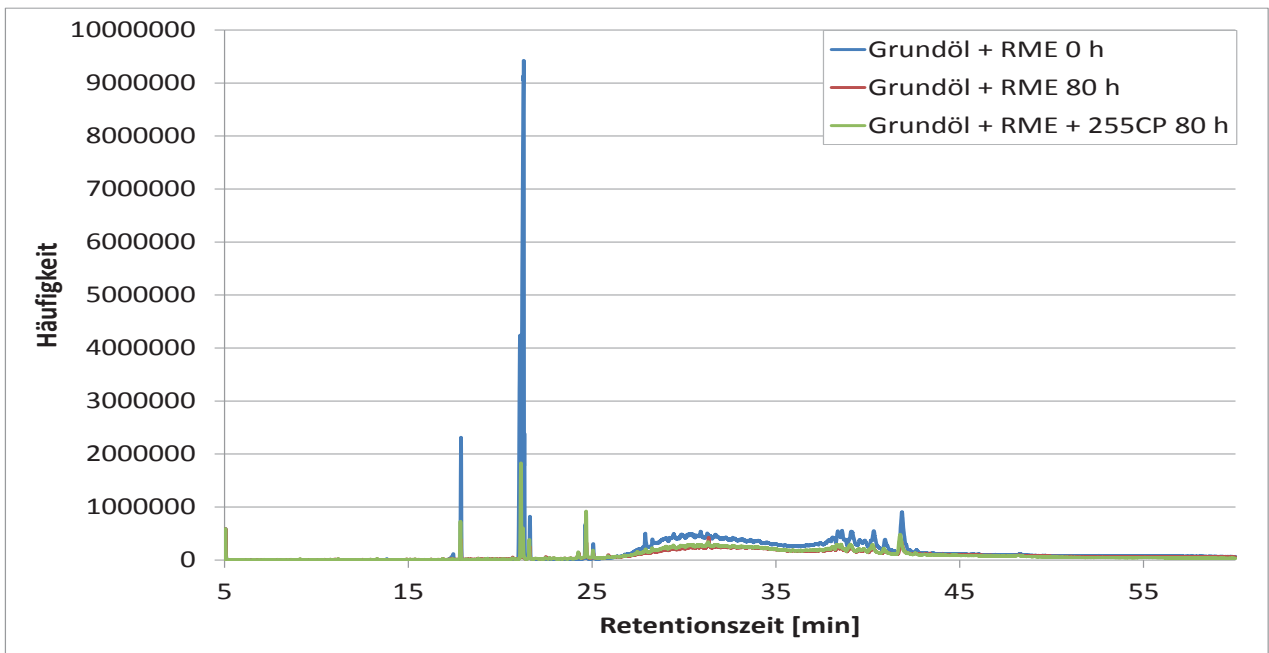


Abbildung 10: Chromatogramm der GCMS-Messung vom Grundölgemisch mit RME und 255CP und Grundölgemisch mit RME ohne Additivzugabe

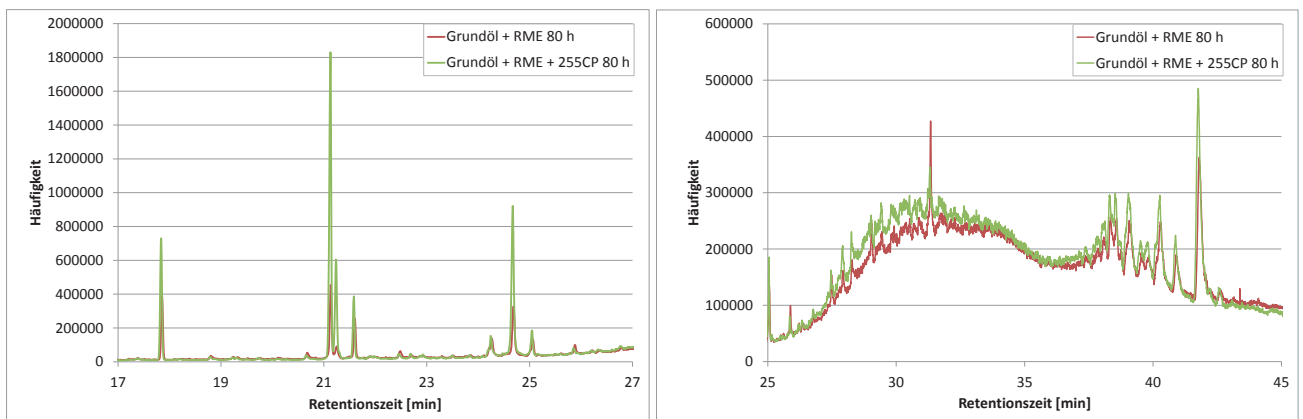


Abbildung 11: Ausschnitt des Chromatogramms der GCMS-Messung von Grundölgemisch mit RME und 255CP und Grundölgemisch mit RME ohne Additivzugabe. Links der Ausschnitt für RME - typische Retentionszeit und rechts der Ausschnitt für die Grundölsignale.

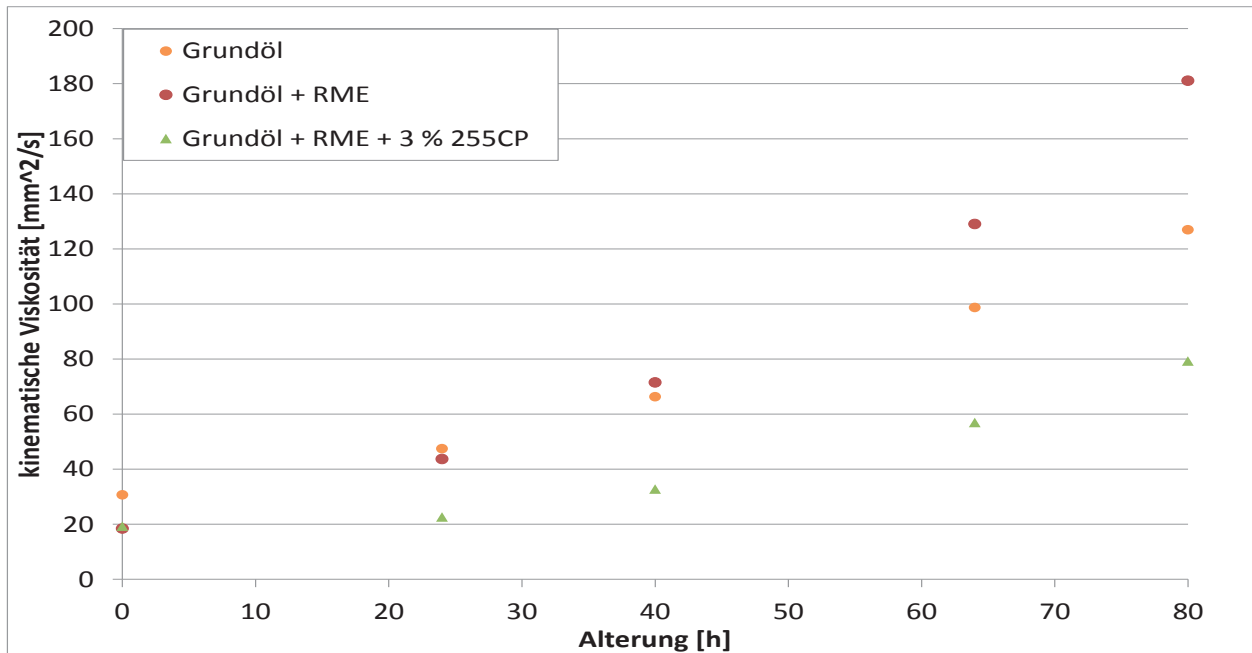


Abbildung 12: Viskositätsdiagramm von Grundöl, Grundölgemisch mit RME und Grundölgemisch mit RME und 255CP.

Wie aus den vorherigen Messungen ersichtlich ist, steigt die kinematische Viskosität von Grundöl mit RME stärker als die von reinem Grundöl. Weiterhin ist die maximale kinematische Viskosität vom Grundölgemisch mit Biodiesel und 255CP geringer als die von den anderen gealterten Proben. Im Zusammenhang mit den GCMS-Messungen sind die Abbauprodukte, welche sich bei einer Retentionszeit zwischen 24 und 25 Minuten zeigen, noch vorhanden. Es ist möglich, dass die Additive die entstehenden oxidierten Biodieselbestandteile (Epoxide) stabilisieren und sich diese somit nicht so schnell zu größeren Strukturen polymerisieren können (siehe Abschnitt Grundlagen).

### Zusammenfassung und Ausblick

Auch wenn hier nicht alle Versuche dargestellt werden konnten, so wurden alle im Abschnitt „Praktische Arbeit“ aufgelisteten Additive sowohl in ihrer maximalen Konzentration von 3 % als auch mit 1 % in reinem Grundöl und in einem Grundölgemisch mit RME gealtert. Es konnte festgestellt werden, dass die Inhibierung der Alterung in einem Grundölgemisch mit RME wesentlich schlechter als in reinem Grundöl ausfällt. Des Weiteren zeigte sich, dass die Additive mit einer größeren bzw. mit einer geringeren TBN als 255CP schlechtere alterungsinhibierende Effekte aufwiesen.

Ob es sich hierbei um Effekte handelt, die neben der TBN auch vom verwendeten Element innerhalb der basisch aktiven Gruppe des Additivs abhängen oder ob dies ausschließlich durch die TBN verursacht wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Weitere wichtige analytische Schritte wären zum einen die Analyse der Polymerbildung mit Hilfe der Gelpermeations-Chromatographie (GPC) und zum anderen die Untersuchung nach der Veränderung der TBN über den Alterungsverlauf.



Mit Hilfe dieser Daten könnte sowohl der Alterungsverlauf von reinem Grundöl und von Grundöl mit RME, als auch die Wirkweise von Detergentien und Dispersantien näher erklärt werden. Somit würde der Einsatz dieser und weiterer Additive in ihrer synergetischen Wirkweise und Konzentration gezielt auf die durch die Alterung auftretenden Veränderungen angepasst werden.

#### Literaturverzeichnis

Bruce, R. W. (2012). *Handbook of Lubrication and Tribology*. CRC Press, Tylor and Francis Group.

Eberan-Eberhorst, C. v. (2010). *Schmierung von Verbrennungsmotoren, Entwicklung und aktueller Stand*. Renningen: TAE, Expert Verlag.

Fang, H. L., & McCormick, R. L. (2006). *Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways*. SAE International.

Hudson, L. K., Eastone, J., & Dowding, P. J. (2006). Nanotechnology in action: Overbased nanodetergents as lubricant in oil additives. *Advances in Colloid and Interface Science*, S. 425-431.

Vötz, M. (2010). *Schmierung von Verbrennungsmotoren, Entwicklung und aktueller Stand*. Renningen: TAE, Expert Verlag.

Williams, D. H., & Fleming, I. (1997). *Spectroscopic methods in organic chemistry*. London: The McGraw-Hill Companies.



# **Kinetik der Biodieselalterung bei Raumtemperatur und Betrachtung spezieller Auf- und Abbauprodukte bei der Biodieselalterung unter Berücksichtigung verschiedener Alterungstemperaturen**

Bernd Schilder, Benedikt Bornschlegel, Ferdinand Bär

## **Abstract**

Durch die Plug-In Hybridfahrzeugtechnologie wird der Kraftstoff im Fahrzeugtank häufig über eine längere Zeit nicht genutzt wodurch Probleme bei der Lagerung, aufgrund des biogenen Anteils im Kraftstoff, entstehen können. Aus diesem Grund werden in der folgenden Arbeit die Alterungsreaktionen von Leinölmethylester (LME) und Rapsölmethylester (RME) bei Raumtemperatur untersucht. Hierfür werden Langzeitexperimente durchgeführt, bei denen LME und RME mit Sauerstoffüberschuss gealtert werden. Mit den experimentell ermittelten Daten können die Oxidationsstabilitäten der verschiedenen Biodiesel und das Alterungsverhalten bei Raumtemperatur und Strahlungseinfluss simuliert werden. Des Weiteren werden durch die Experimente Abbauprodukte ermittelt, die während der Alterung bei Raumtemperatur im Biodiesel entstehen.

## **Einleitung**

Die Endlichkeit fossiler Energie und der immer größere Bedarf an Kraftstoff führen zu einem steigenden Einsatz biogener Energieträger. Biomasse stellt einen wichtigen Teil der alternativen Energieversorgung der Zukunft dar. Im Verkehrssektor müssen Biokraftstoffe durch das Biokraftstoffquotengesetz (BioKraftQuG) dem Ottokraftstoff und dem Dieselkraftstoff (DK) beigemischt werden. Die Quote wurde im Jahr 2009 auf 6,25 % festgelegt. Die EU - Mitgliedsstaaten haben sich in der Erneuerbare-Energie-Richtlinie verpflichtet, bis zum Jahr 2020 mindestens 10 % des Benzin- und Dieselkraftstoffverbrauchs im Verkehrssektor aus Biokraftstoffen zu ersetzen (ABl. EU, 2009). Die verwendeten Biokraftstoffe bestehen zu 80 % aus Biodiesel und zu 20 % aus Bioethanol (EASAC, 2012). Die Zugabe von Biodiesel zum fossilem DK führt zu einer Verminderung der Kohlenwasserstoff- (HC), Kohlenstoffmonoxid- (CO) und der Partikelemission (Munack, et al., 2003).

In den heutigen Plug-in Hybrid-Fahrzeugen kann es vorkommen, dass der Kraftstoff über eine längere Periode ungenutzt bleibt. Der Biodieselanteil im Kraftstoff kann bei langer Lagerung Probleme verursachen. Der im Tank gealterte Kraftstoff kann zum Ausfall von Pumpen und zur Verstopfung von Kraftstoffeinspritzdüsen führen. Ferner können Ablagerungen am Zylinderring entstehen, die zu einer erhöhten Reibung im Kolben führen. Dieser Effekt reduziert die Effizienz des Motors (Dugmore, 2011). Um dieselbe Leistung zu erhalten, muss mehr Energie aufgebracht werden, was einen Anstieg des Kraftstoffverbrauchs mit sich bringt.

Die niedrige Oxidationsstabilität des Biodiesels führt zur Bildung von Oligomeren, die zur Viskositätssteigerung und Ölschlamm Bildung beitragen (Osawa et al., 2009). Des Weiteren wird die Bildung von Epoxiden festgestellt, die voraussichtlich Vorgängersubstanzen der Oligomere sind.

Der vorliegende Beitrag befasst sich mit der Kinetik der Biodieselalterung bei Raumtemperatur (RT) sowie mit der Untersuchung spezieller Aufbau- bzw. Abbauprodukte während der Biodieselalterung unter Berücksichtigung verschiedener Alterungstemperaturen.

### Materialien und Methoden

In diesem Langzeitexperiment wurden vier Biodieselproben bei 25 °C mit Umgebungsluft durchströmt. Zwei Gaswaschflaschen waren mit Rapsölmethylester (RME) und zwei mit Leinölmethylester (LME) gefüllt. Zum Schutz der Biokraftstoffe vor Strahlung wurde um je einen Probenbehälter Aluminiumfolie gewickelt. Dieser Versuchsaufbau wurde zur Realisierung realistischer Simulationsbedingungen für die Langzeitlagerung in Tanks und Motorräumen gewählt, da Aluminiumfolie das Eindringen von Strahlung verhindert.

An jede Gaswaschflasche wurde eine Aquariumpumpe (Typ APS 50 der Firma Tetratec) mit Hilfe von Silikonschläuchen angebracht, um die Proben kontinuierlich mit Umgebungsluft zu durchströmen (Abbildung 1). Der Luftstrom wurde dabei auf 200 ml/min eingestellt. Dieser Wert wurde gewählt, da man sich mit diesem Sauerstoffvolumen in der Sauerstoffsättigung befindet (Staufenbiel und Geiser, 2012).

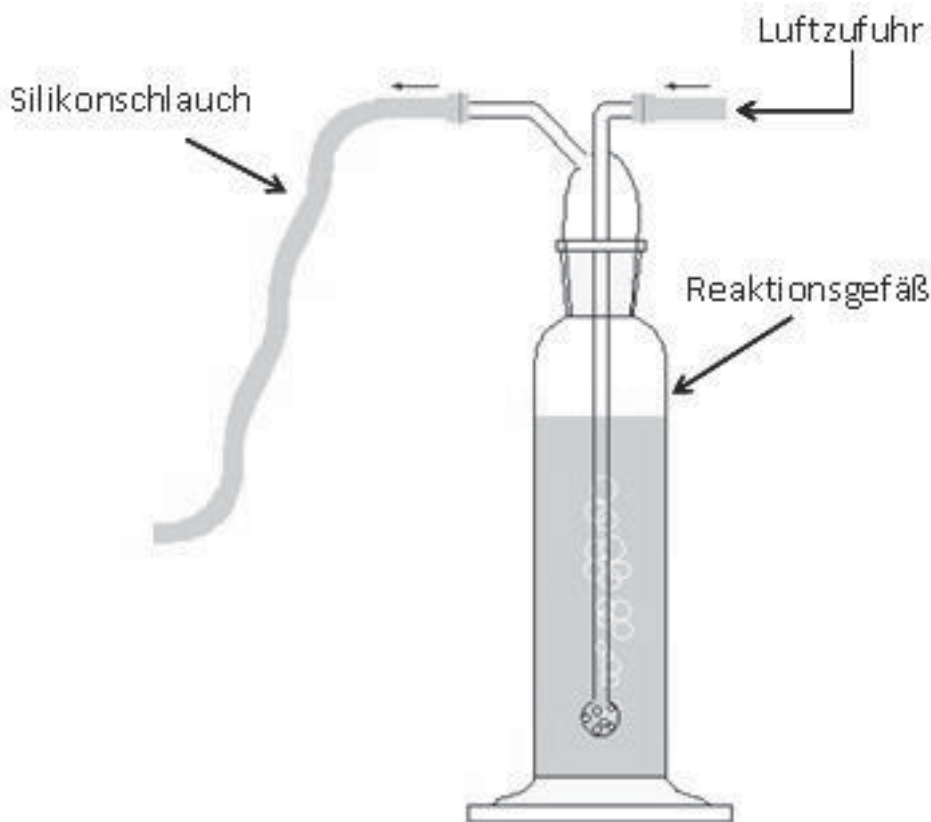


Abbildung 1 Schematischer Versuchsaufbau der Alterungsapparatur

### Analysemethoden

Die Biodieselproben wurden anhand von GCMS Messungen untersucht. Die GCMS Analysen wurden mit den Geräten Agilent GC 7890 A und Agilent MSD 5975C Firma Agilent Technologies angefertigt.

Die verwendete Säule war eine ZebronZbWaxPlusZb (59 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$ ). Bei der genutzten Software handelt es sich um die MSD ChemStation E.02.01.1177. Als Trägergas für die Analysen kam Helium zur Verwendung. Das Probenmischverhältnis betrug 20  $\mu\text{l}$  der zu untersuchenden Probe zu 1000  $\mu\text{l}$  Diethylether ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) Als interner Standard wurde der C16:0 Peak verwendet. Alle ermittelten Messwerte wurden auf diesen Peak normiert. Dieser verändert sich nachweislich nicht über die Alterungsdauer, da Moleküle ohne Doppelbindungen im betrachteten Temperaturbereich über die Alterungsdauer stabil sind (Staufenbiel und Geiser, 2012).

Die GPC Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Agilent Technologies mit den Modulen 1260 Quat Pump, 1260 ALS, 1260 MWDVL und 1260 RID durchgeführt. Hierfür wurde Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel eingesetzt. Um die Proben in der GPC untersuchen zu können, wurde 1 mL THF mit 10 - 12 mg der zu untersuchenden Probe gemischt.

Die Hochtemperaturalterung (HT) wurde am Biodiesel Rancimat der Firma Methrom bei 100 °C angefertigt.

Für UV-VIS Messungen wurde in diesem Forschungsprojekt mit dem Spektralphotometer Dr.Lange CADAS 200 gearbeitet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Leinölmethylester - LME

Durch Staufenbiel und Geiser wurde der Alterungsablauf von Biodiesel bei Raumtemperatur vorhergesagt (Abbildung 2). Durch die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung konnte die Arrhenius-Gleichung angewendet werden (Staufenbiel und Geiser, 2012).

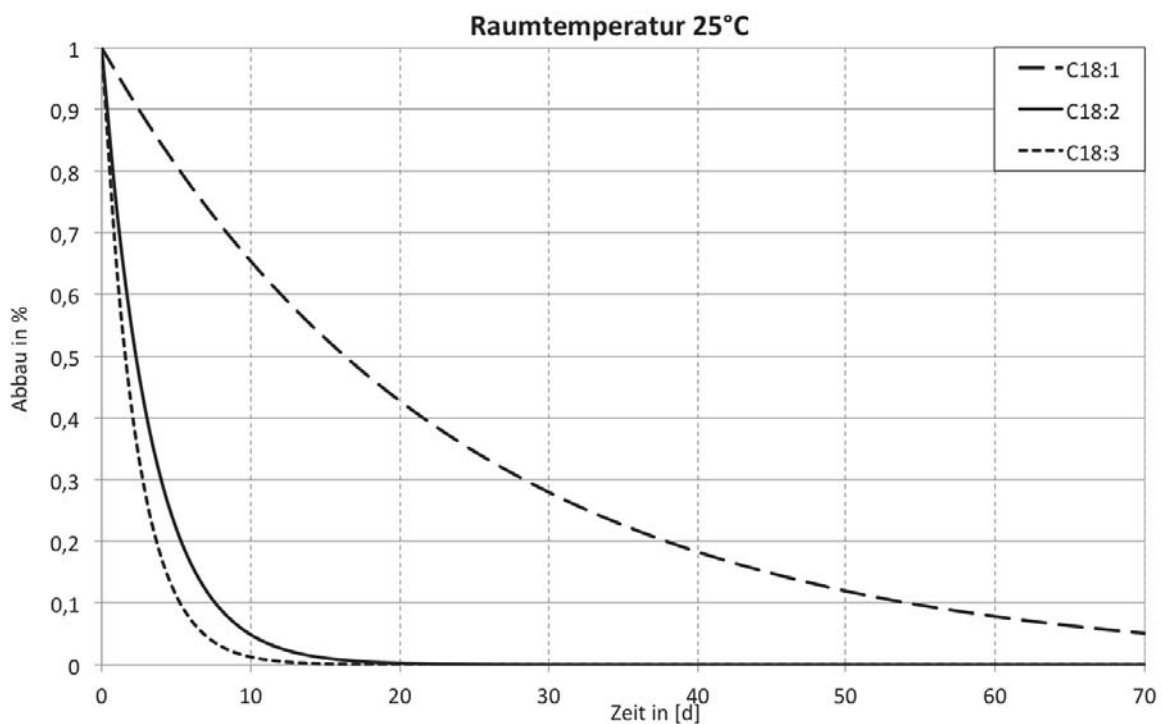


Abbildung 2 Vorhersage des Alterungsablaufs von Biodiesel bei Raumtemperatur (Staufenbiel und Geiser, 2012)





Bei LME liegen keine signifikanten Unterschiede in der Alterungsgeschwindigkeit zwischen den Proben mit und ohne Strahlungseinfluss vor. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Zeit für den Strahlungseinfluss bei der Alterung von LME bei Raumtemperatur zu gering war.

Typisch für das Alterungsverhalten biogener Kraftstoffe ist, dass nach einer Induktionszeit die Acidität des Kraftstoffes stark ansteigt. Die Dauer der Induktionszeit, in der noch keine wesentliche Änderung der Acidität beobachtet wird, ist ein Maß für die Oxidationsstabilität des Kraftstoffes (Genssle und Gloeckle, 2009).

Die Induktionszeit von LME ist sehr kurz, wodurch der Abbau der C18:X Ketten unmittelbar nach Beginn des Experiments einsetzte. Durch diese kurze Einwirkungszeit ist der Energieeintrag zur Feststellung eines detektierbaren Unterschied in der Alterungsgeschwindigkeit nicht groß genug. Aus diesem Grund beziehen sich die dargestellten Ergebnisse nur auf LME mit Strahlungseinfluss. Staufenbiel und Geiser haben mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung Vorhersagen für die Alterung von LME bei einer Temperatur von 25 °C berechnet. Diese Modellrechnungen wurden in den nachfolgenden Diagrammen mit Arrhenius benannt und mit einer Strichlinie gezeichnet. Hierbei wurde der Abbau von C18:3 (Abbildung 3), C18:2 (Abbildung 4) und C18:1 (Abbildung 5) in Prozent auf der Ordinate über die Zeit in Tagen auf der Abszisse aufgetragen. Die experimentell gewonnenen Daten wurden mit der durchgezogenen Linie in die jeweiligen Schaubilder eingezeichnet.

Die Diagramme zeigen eine deutliche Abweichung bezüglich der Alterungsgeschwindigkeit. Vergleicht man die theoretisch berechneten Werte mit den in der Arbeit gewonnenen Daten, so ist zu erkennen, dass der Abbau der Doppelbindungen in der Realität langsamer verläuft. Die Differenz zwischen der Abbaugeschwindigkeit steigt von Linolensäure (C18:3) über Linolsäure (C18:2) zu Ölsäure (C18:1) erheblich an. Die vorliegenden Resultate lassen darauf schließen, dass der Reaktionsmechanismus bei Hochtemperaturalterungen nicht dem bei Raumtemperaturalterungen gleicht. Somit verlaufen die Reaktionen unterschiedlich. Bei Alterungen mit einer Temperatur über 80 °C, handelt es sich in diesem Zusammenhang um Hochtemperaturalterungen.

Um die Unterschiede in der Kinetik der Biodieselalterung rechnerisch zu belegen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt (Abbildung 6). Die während des Experiments aufgenommenen Konstanten, welche mit 298 K markiert sind, liegen dabei unter den vorausgesagten Werten. Der Grund für die Abweichung ist die langsamere Alterung des Biodiesels bei Raumtemperatur.

In der Literatur sind keine Einschränkungen der Arrhenius-Gleichung in Bezug auf einen bestimmten Temperaturbereich bekannt. Der präexponentielle Faktor in der Arrhenius-Gleichung weist jedoch eine Temperaturabhängigkeit auf. Aus diesem Grund finden vermutlich unterschiedliche Alterungsvorgänge und Alterungsreaktionen zwischen RT- und HT- Alterungen statt. Ein weiterer Grund für die Abweichungen zwischen den Reaktionsverläufen könnte sein, dass die Destillate bei der Alterung des Biodiesels bei RT länger in den Proben enthalten bleiben als bei den HT - Alterungen. Vermutlich bleiben diese Destillate auch über die komplette Dauer des Experimentes in der Kraftstoffprobe, da die benötigte Energie zum Ausdampfen der Stoffe bei RT zu niedrig ist. Dies könnte ein weiteres Indiz für die Differenzen zwischen der RT- und der HT- Alterung sein. Dieses Problem könnte durch einen Alterungsaufbau mit Rückfluss vermieden werden. Die kurzen Carbonsäuren könnten durch entsprechende GCMS Messungen ermittelt werden, womit festgestellt werden kann, ob diese noch in der Probe bei RT enthalten sind.

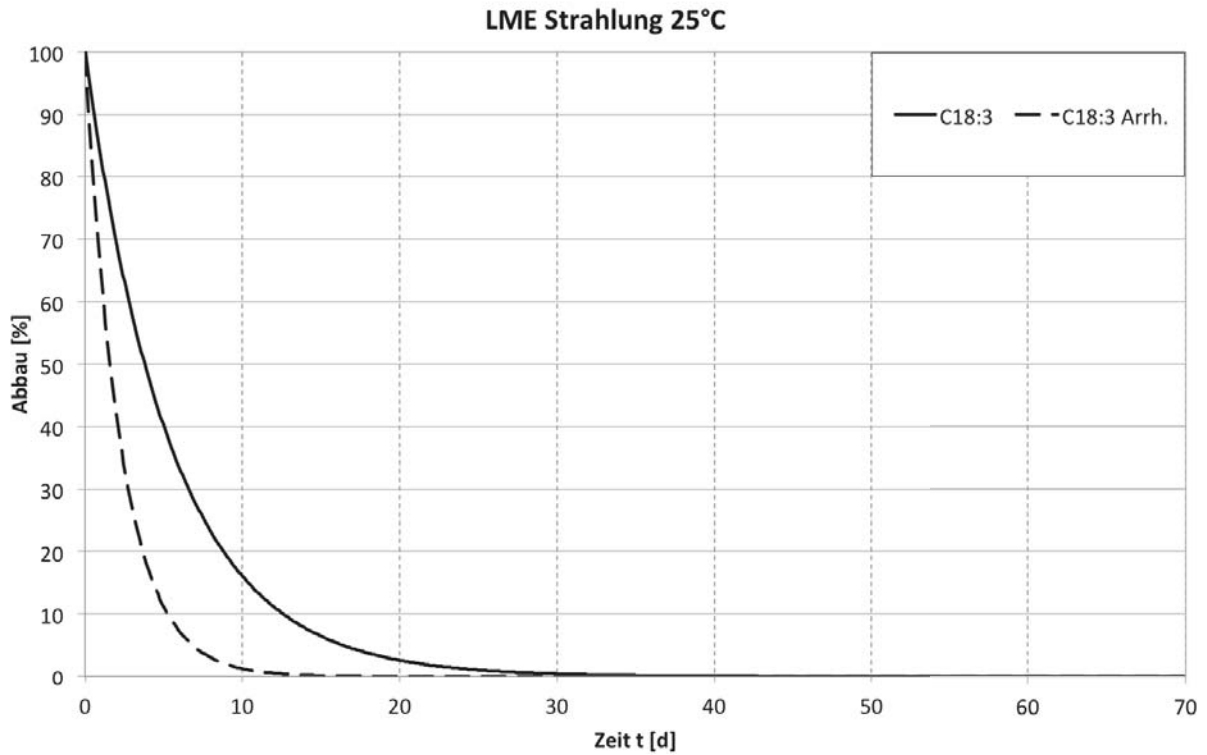


Abbildung 3 Abbau von C18:3 LME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

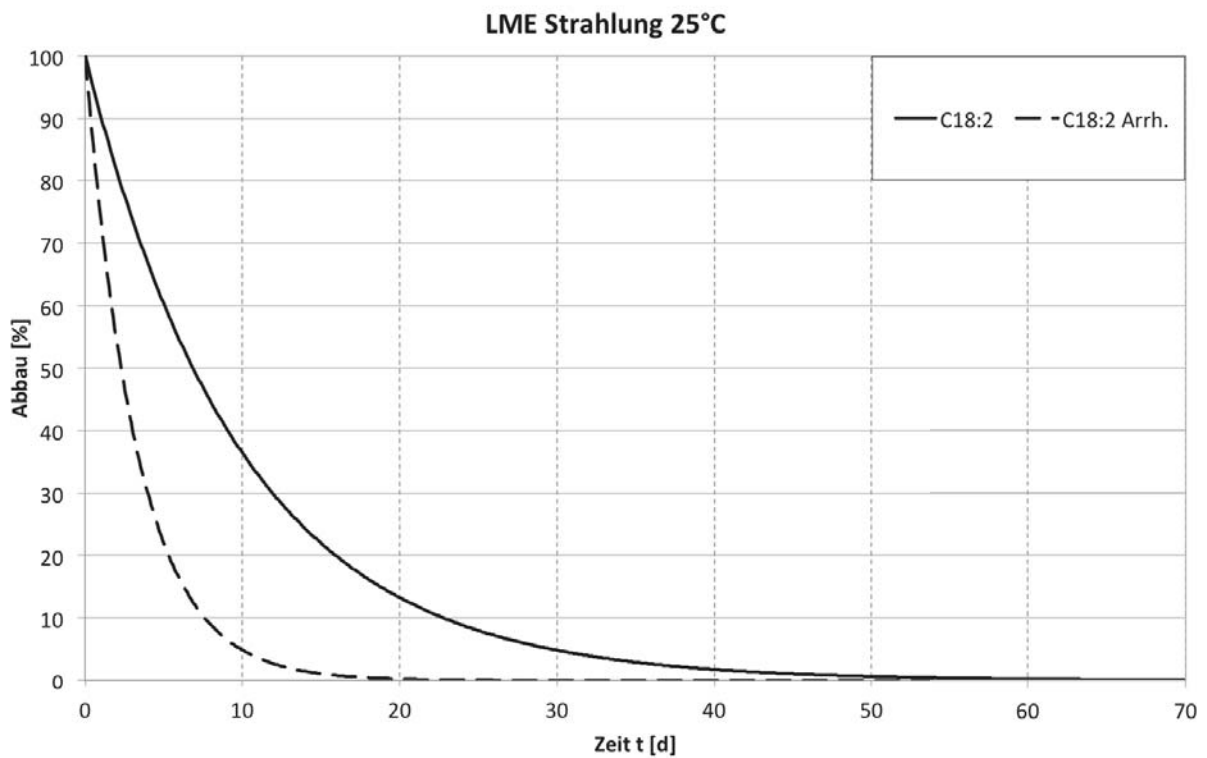


Abbildung 4 Abbau von C18:2 LME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

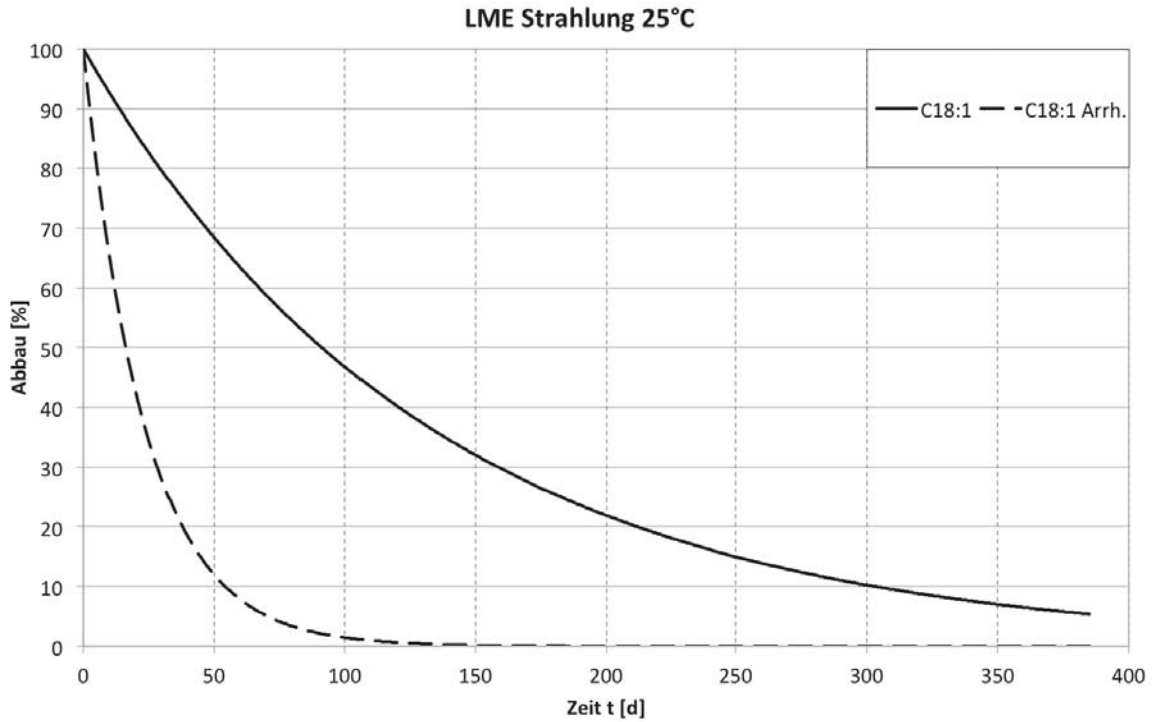


Abbildung 5 Abbau von C18:1 LME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

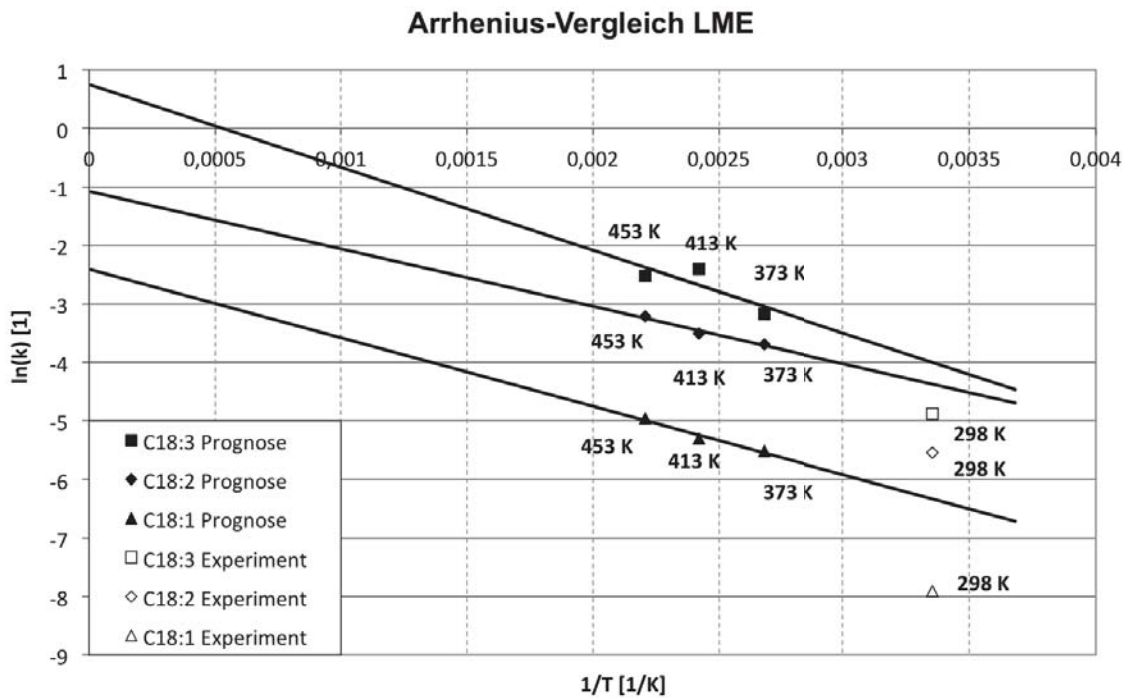


Abbildung 6 Arrhenius-Vergleich LME der HT - Alterung mit den RT - Alterungen

Rapsölmethylester - RME

Bei der Betrachtung der Induktionszeit von RME bei einer Alterungstemperatur von 25 °C ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Probe mit und der ohne Aluminiumfolie zu erkennen. Die Probe ohne Strahlungseinfluss zeigte im Experiment eine Induktionszeit von  $291 \pm 1$  Tag. Bei der Probe mit Strahlungseinfluss war eine Induktionszeit von  $250 \pm 1$  Tag zu verzeichnen. Der Unterschied in der Induktionszeit beträgt somit 15 %. Er ist möglicherweise auf die Strahlung des elektromagnetischen Spektrums ab einer Wellenlänge von  $\lambda = 360$  nm zurückzuführen. Größere Wellenlängen des Spektrums konnten das Glas der Reaktionsgefäße nicht durchdringen.

Der Abbau von C18:3, C18:2 und C18:1 wird in den Abbildungen 7, 8 und 9 dargestellt. Exemplarisch wurden die Diagramme für die RME Proben mit Strahlungseinfluss gewählt. Hier stützt sich ebenfalls die gestrichelt dargestellte Modellberechnung auf die Arrhenius-Gleichung. Die während der Arbeit gemessenen Werte wurden durch Dreiecke visualisiert. Aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten wurde auf eine exponentielle Trendlinie verzichtet.

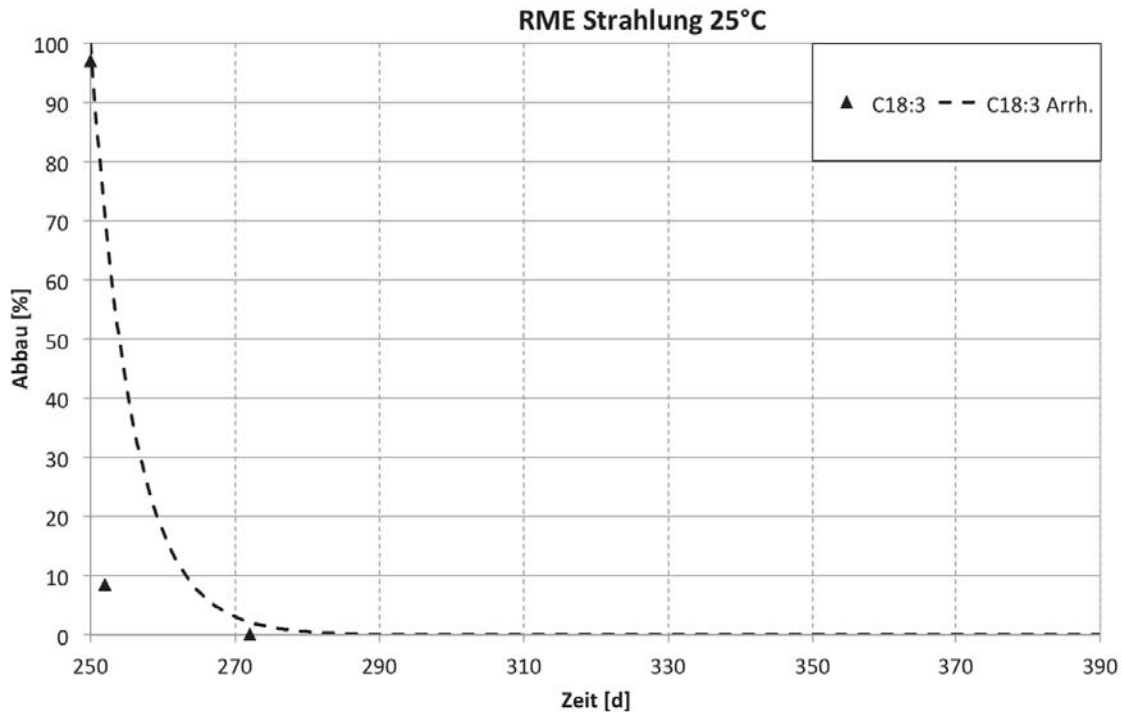


Abbildung 7 Abbau von C18:3 RME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

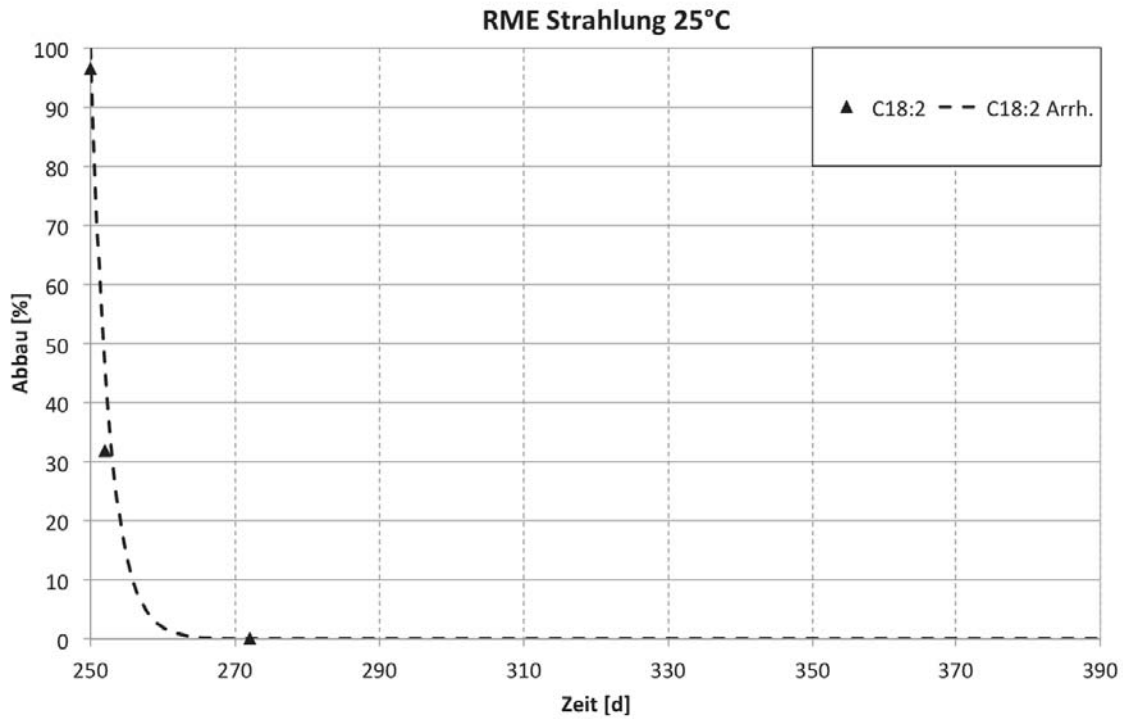


Abbildung 8 Abbau von C18:2 RME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

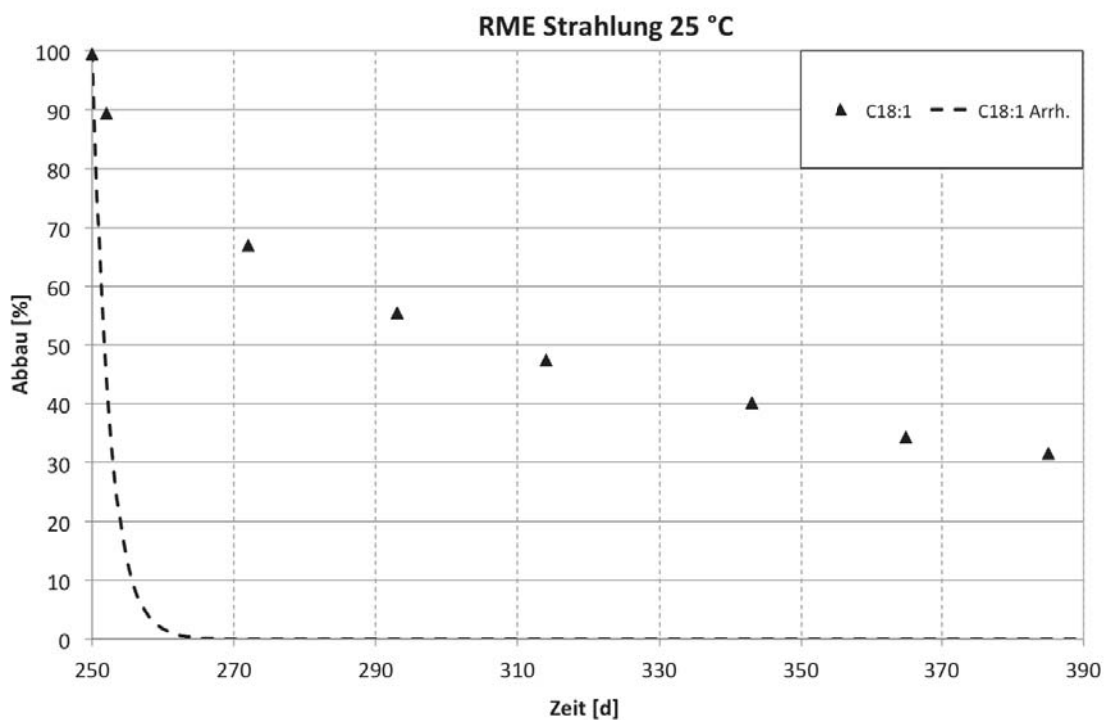


Abbildung 9 Abbau von C18:1 RME Strahlung 25 °C (normiert auf C16:0)

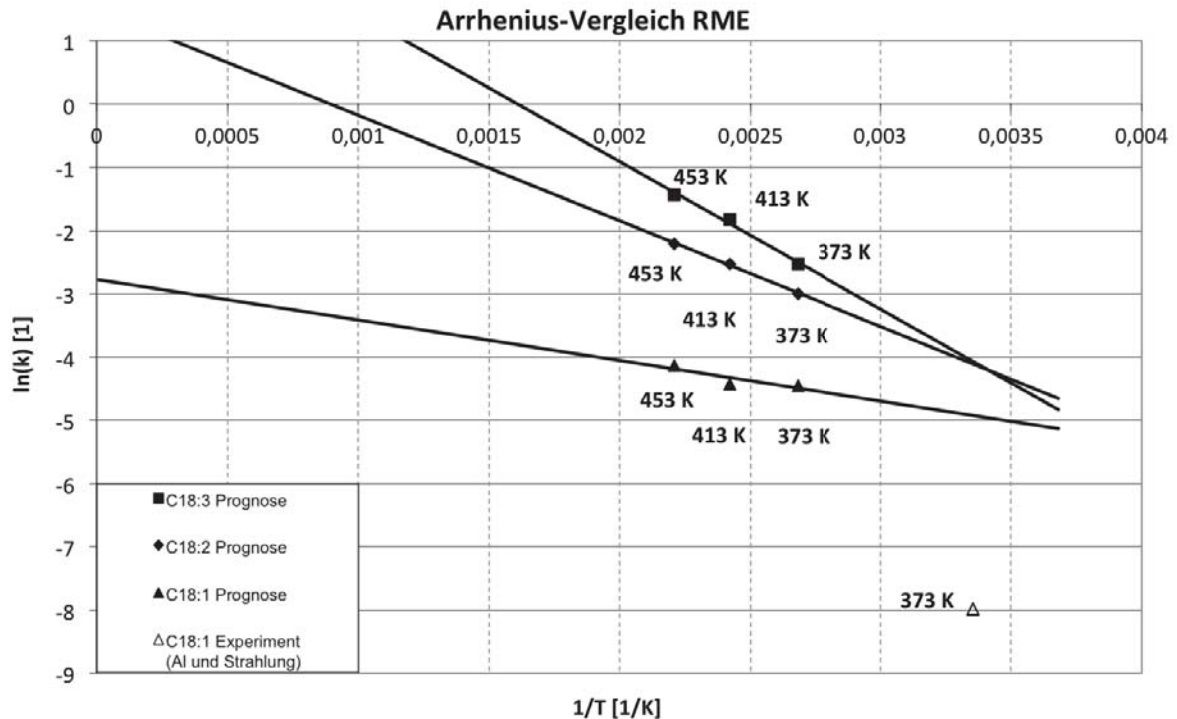


Abbildung 10 Arrhenius-Vergleich RME der HT - Alterungen mit den RT - Alterungen

In Abbildung 10 wurde analog zu den LME-Daten ein Vergleich mit den Arrhenius-Berechnungen von Staufenbiel und Geiser durchgeführt. Jedoch war es auf Grund der geringen Anzahl an Messpunkte bei C18:2 und C18:3 nicht möglich, eine exponentielle Regression zu erstellen, weshalb nur die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der C18:1-Ketten mit und ohne Strahlungseinfluss ausgewertet wurden. Auch hier ist zu erkennen, dass die Reaktionskonstante  $k$  mit und ohne Strahlungseinfluss bei Raumtemperatur kleiner ist als theoretisch berechnet. Daraus ist zu schließen, dass auch bei der RME-Alterung bei Raumtemperatur andere Reaktionen ablaufen als bei hohen Temperaturen. Die Messpunkte von  $k$  mit und ohne Strahlung liegen jedoch so nah beieinander, dass zumindest bei C18:1 ein nahezu identischer Abbau gegeben ist. Die Einflussnahme der Destillate auf die Alterung bei Raumtemperatur ist auch bei RME möglich.

#### Auf- und Abbauprodukte während der Biodieselalterung

Bei der Betrachtung von Auf- bzw. Abbauprodukten wurden unter anderem Epoxide detektiert. Es ist zu erkennen, dass die Epoxide über die Alterungsdauer aufgebaut werden und anschließend wieder abgebaut werden (Abbildung 11). Es liegt nahe, dass die Epoxide ein Zwischenprodukt zur Bildung langkettiger Oligomeren sind. Diagramm 12 zeigt, dass kein Einfluss von Strahlung auf die Auf- bzw. Abbaugeschwindigkeit der Epoxide bei LME vorliegt.

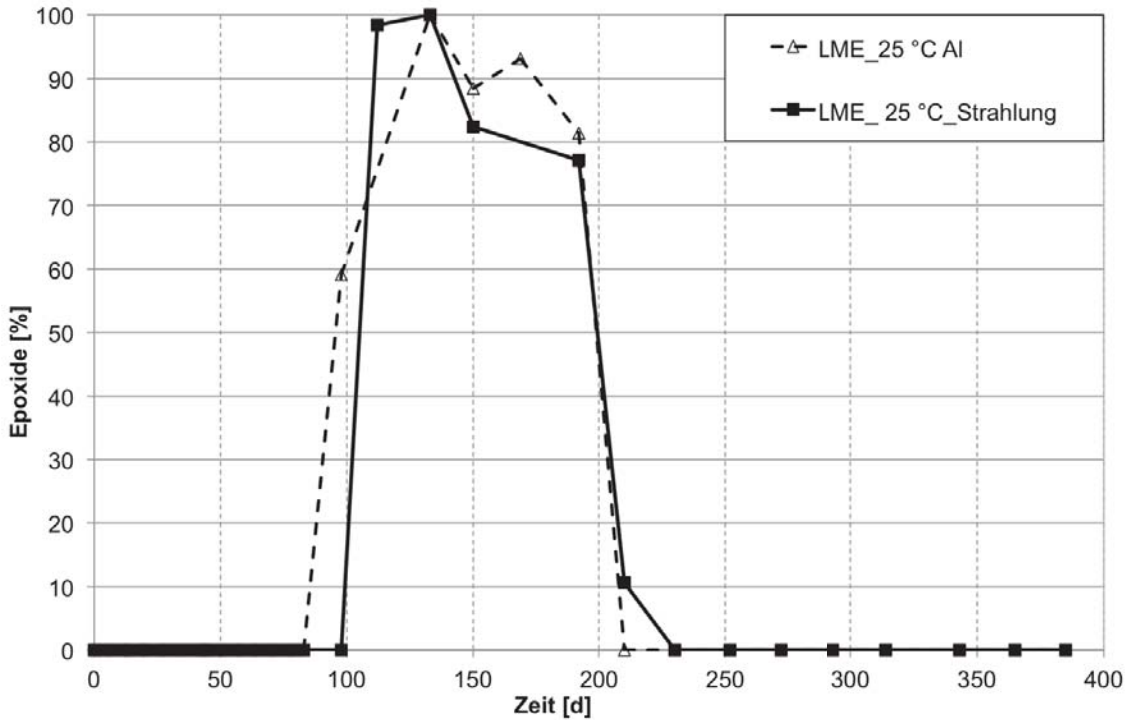


Abbildung 11 Normierte Darstellung des Epoxid Auf- und Abbaus von LME Al und Strahlung bei 25 °C

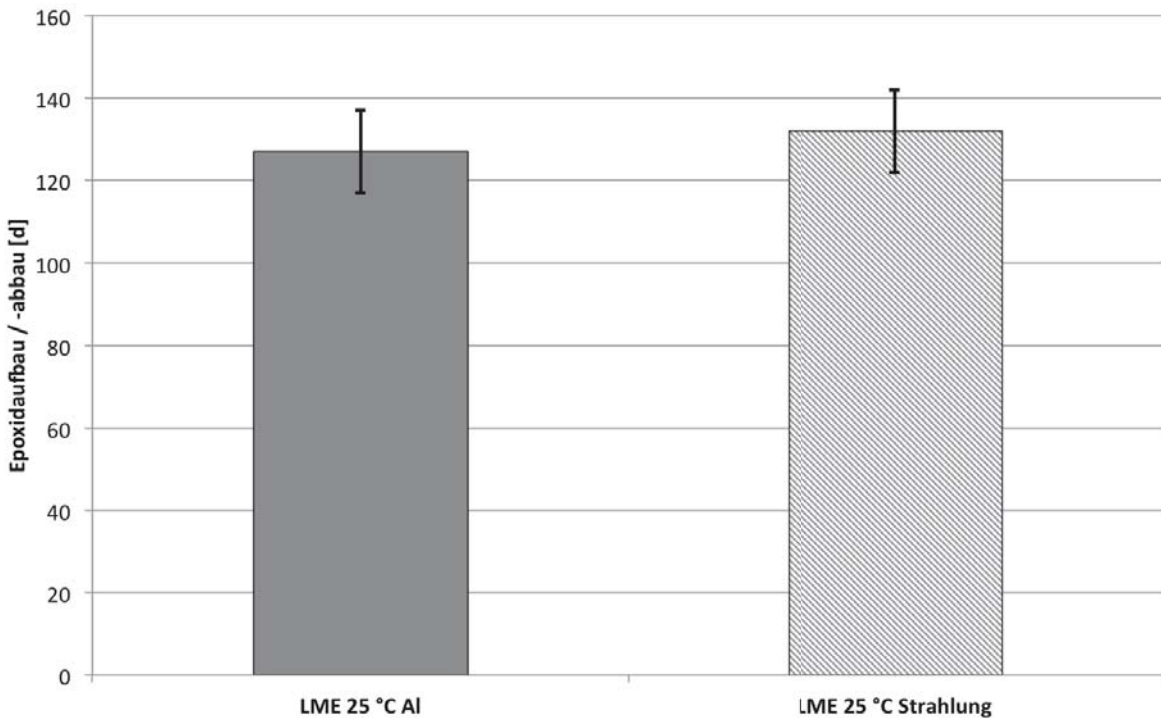


Abbildung 12 Vergleich des Epoxidaufbaus bzw. -abbaus für LME Al und Strahlung bei 25 °C

Abbildung 12 zeigt ein für LME typisch vorkommendes Abbauprodukt. Hierbei handelt es sich um 9-Oxo-Nonanoic Acid Methylester. Dieses Abbauprodukt ist aller Voraussicht ebenfalls ein Zwischenprodukt, welches zur Oligomerbildung durch die Aldolkondensation benötigt wird (Fang und McCormick, 2006). Des Weiteren kommt die Aldolkondensation auch in der Natur zur Kohlenstoffkettenbildung aus Aldehyden und Ketonen vor (Hart, et al., 2007). Hierdurch wird die Theorie des Zwischenprodukts gestärkt. Es ist zu erkennen, dass dieser Ester über die Alterungsdauer

aufgebaut und mit fortschreitendem Alterungsgrad wieder abgebaut wird. Der Verlauf zwischen dem 30. und dem 75. Tag ist auf die Messtoleranz bzw. Messgenauigkeit zurückzuführen.

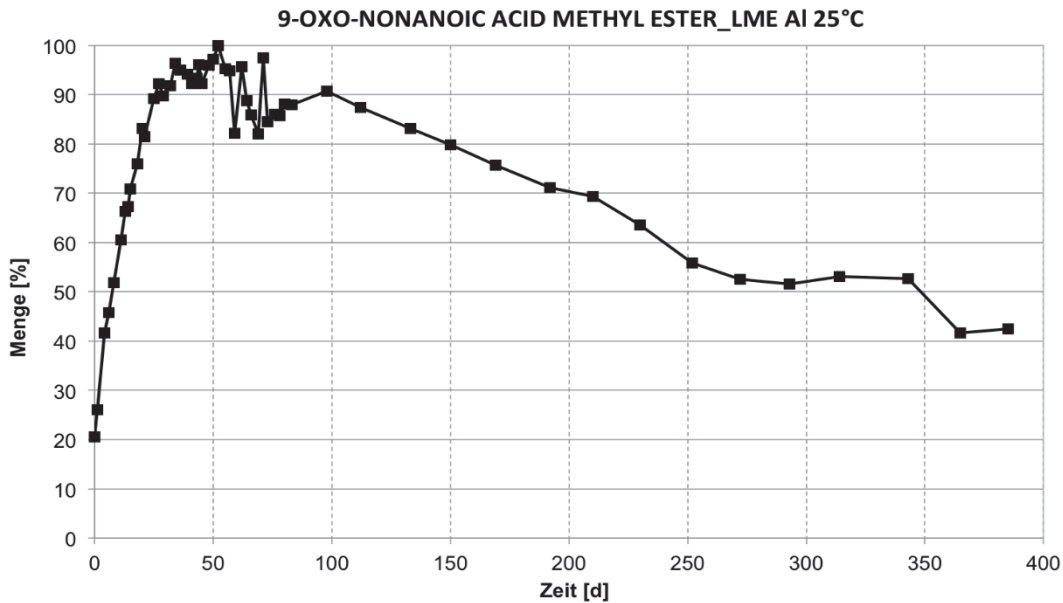


Abbildung 13 Normierte Darstellung des Abbauprodukts 9-Oxo-NonanoicAcid Methylester bei LME AI 25 °C

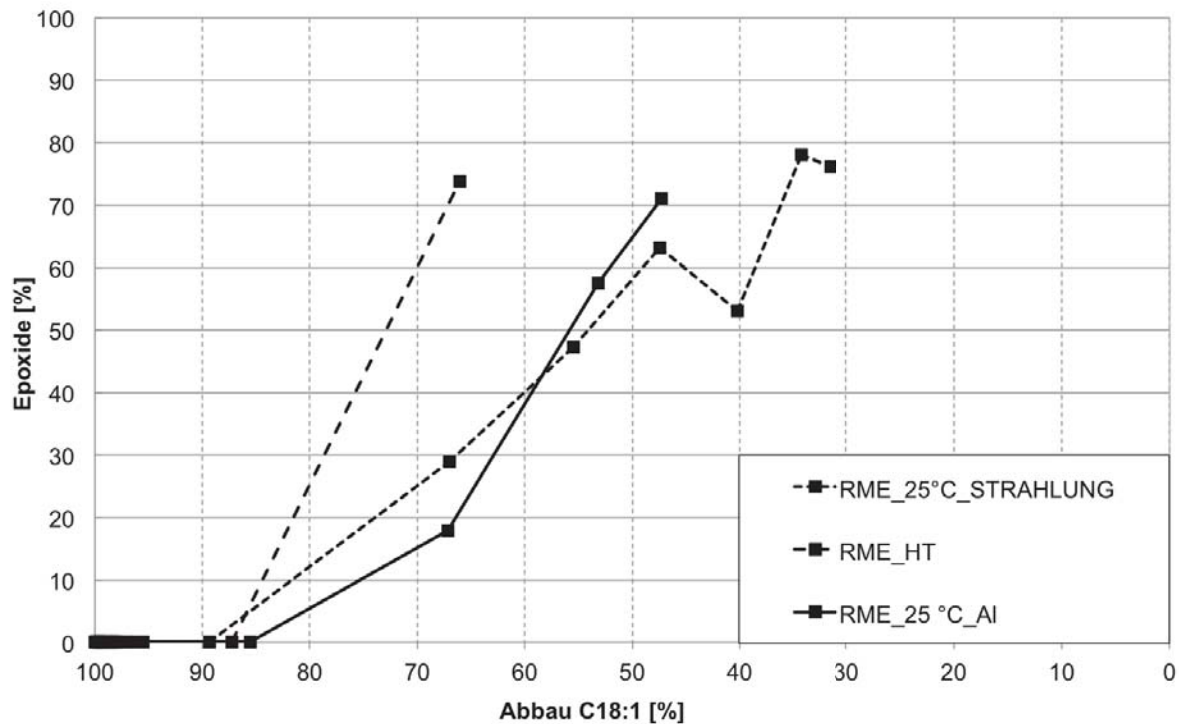


Abbildung 14 Epoxidaufbau RME HT (100 °C) und RT (25 °C)

Für die Untersuchung der Epoxide bei RME wurden zu den RT-Proben noch Messwerte einer Hochtemperaturalterung ausgewertet. Diese Alterung wurde bei 100 °C durchgeführt (Abbildung 14).

Bei der Darstellung wurde der C18:1 - Gehalt auf der Abszisse aufgetragen und der prozentuale Epoxidgehalt auf der Ordinate. Hierdurch konnten die durch die GCMS gemessenen Werte vergleichbar gemacht werden. Der Epoxidaufbau beginnt bei RME\_25 °C\_STRAHLUNG bei einem C18:1



Gehalt von 89 %, bei RME\_HT bei 87 % und RME\_25 °C\_AI bei 85 %. Im Rahmen der Messgenauigkeit setzt der Epoxidabbau bei allen drei Versuchen beim gleichen C18:1 - Gehalt ein. Der Graph der HT-Alterung legt aber die Vermutung nahe, dass der Abbau der Epoxide bei höheren Temperaturen schneller verläuft, als bei Raumtemperatur. Diese Theorie wird durch die Tatsache gestützt, dass der C18:2 und C18:3 Abbau zu diesem Zeitpunkt bei der HT-Probe bereits weiter fortgeschritten ist als bei den beiden RT-Proben.

Um einen Überblick über Alterungsprodukte zu bekommen, die nicht unzersetzt verdampfbar und damit nicht über GCMS-Analysen erfassbar sind, wurden zusätzlich Messungen mit einer Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt. Die Proben der HT-Alterung und der RT-Alterung wurden aufgrund ihres C18:1 - Gehalts ausgewählt. In Abbildung 15 wurde die relative Häufigkeit der vorkommenden relativen Molmassen zweier Proben dargestellt. Eine Probe wurde für 252 Tage bei 25 °C gealtert. Die zweite Probe alterte für 50 Stunden bei 100 °C im Rancimat. Beide Proben wurden unter Sauerstoffsättigung gealtert. Bei ca. 375 g/mol liegt der Peak der Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2) und Linolensäure (C18:3). Die Proben wurden zwar nach dem C18:1-Gehalt bestimmt, weshalb dieser identisch ist, jedoch ist zu diesem Zeitpunkt der C18:2- und C18:3-Abbau bei der höheren Temperatur bereits weiter fortgeschritten. Aus diesem Grund sind die C18:X-Peaks für Hoch- bzw. Raumtemperatur nicht gleich hoch. Die Häufigkeit bei 100 °C ist geringer als bei RT. Bei ca. 430 g/mol liegt vermutlich ein mit Sauerstoff reagiertes Monomer vor. Die ersten gebildeten Dimere der Methylester findet man bei einer relativen Molmasse von ca. 700 g/mol. Hierbei haben sich zwei C18:X - Ketten zu einem größeren Molekül mit der doppelten relativen Molmasse zusammengeschlossen.

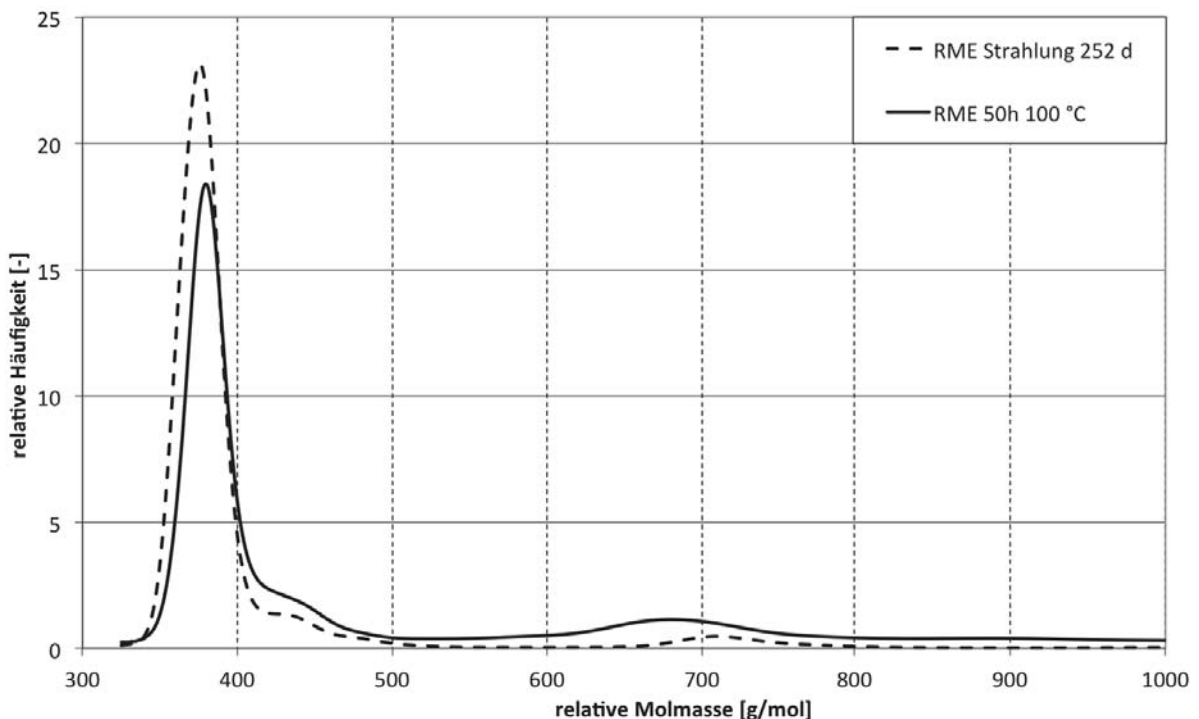


Abbildung 15 Relative Molmassen von RME Strahlung 252 d (RT) und RME 50 h (100 °C)

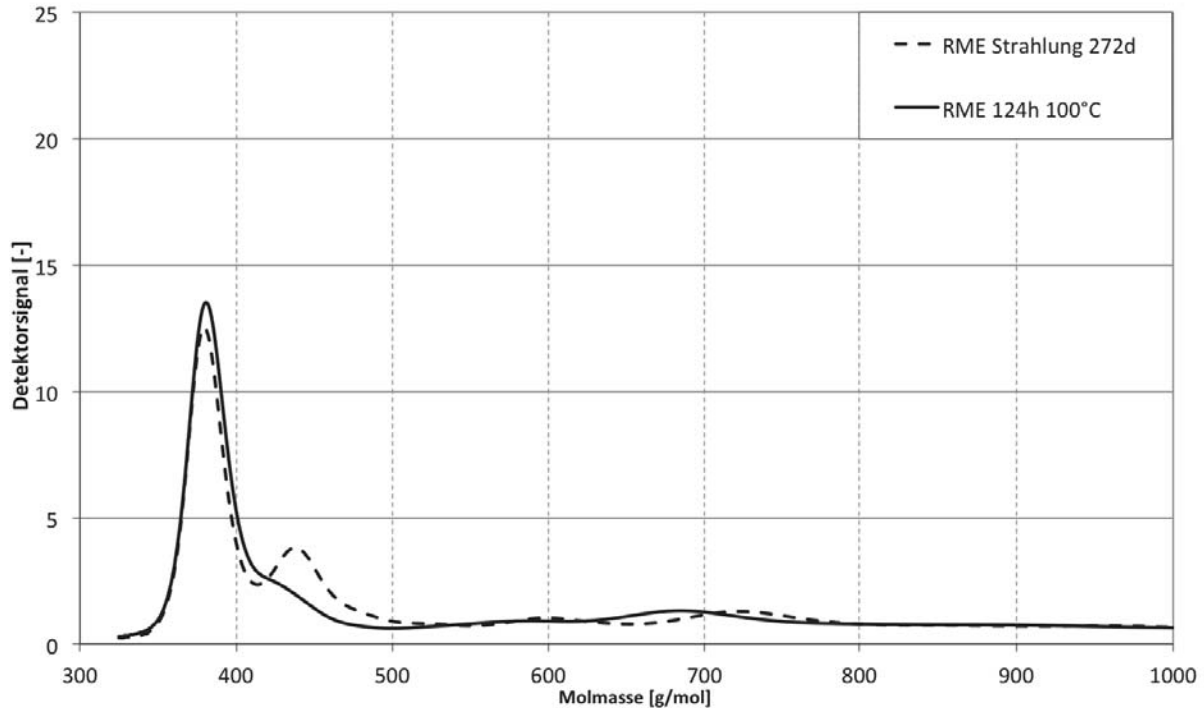


Abbildung 16 Relative Molmassen von RME Strahlung 272 d (RT) und RME 124 h (100 °C)

In Abbildung 16 ist die RT- und die HT- Alterung zu einem späteren Zeitpunkt dargestellt. Die Alterung bei Raumtemperatur ist 272 Tage vorangeschritten und die Hochtemperaturprobe bei 100 °C ist 124 Stunden alt. Die Häufigkeit der C18:X-Ketten gleicht sich bei einem gleichzeitig kleiner werdenden Peak langsam an. Somit nehmen die Produkte mit höheren relativen Molmassen zu. Auch hier sind die Alterungsprodukte bei ca. 430 g/mol zu erkennen. Diese treten bei Raumtemperatur möglicherweise aber verstärkt auf, da die mit Sauerstoff reagierten Monomere unter den hohen Temperaturen nicht stabil bleiben und durch den großen Energieeintrag bei 100 °C wieder zerfallen. Auch die Häufigkeit der Dimere bei 700 g/mol hat zu diesem Zeitpunkt zugenommen.

## Zusammenfassung

Bei der Alterung von RME und LME laufen bei Raumtemperatur vermutlich andere Reaktionen ab als bei Hochtemperaturalterungen. Aus diesem Grund können Hochtemperaturalterungen nur bedingt verwendet werden, um die Alterungsreaktionen und deren Produkte bei Raumtemperatur zu untersuchen bzw. zu simulieren. Des Weiteren wurden zwei mögliche Zwischenprodukte zu Oligomerbildung detektiert. Hierbei handelt es sich um Epoxide und 9-Oxo-Nonanoic Acid Methylester. Ein weiteres Ergebnis der Forschungsarbeit ist der Einfluss von elektromagnetischer Strahlung ab einer Wellenlänge von 360 nm auf die Induktionszeit bei RME.

Für die zukünftige Arbeit am Forschungsprojekt muss der Einfluss der höherenergetischen ultravioletten Strahlung analysiert werden. Hierfür muss der Versuchsaufbau mit Quarzglasgaswaschflaschen realisiert werden. Zur genaueren Analyse der Epoxide in den Proben können Vergleichsmessungen mit Epoxidstandards durchgeführt werden.



## Literaturverzeichnis

Amtsblatt der Europäischen Union (ABl.EU) (2009). Richtlinie 2009/28/EG 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. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=Oj:L:2009:140:0016:0062:de:PDF>. Aufgerufen am 29.11.2013

Chin, J.Y., Batterman, S.A., Northrop, W.F., Bohac, S.V., Assanis, D.N. (2012). Gaseous and Particulate Emissions from Diesel Engines at Idle and under Load: Comparison of Biodiesel Blend and Ultralow Sulfur Diesel Fuels. *Energy & Fuels*.

Dugmore, T.I.J. (2011). The Autoxidation of Biodiesel and its Effects on Engine Lubricants. *The University of York Department of Chemistry*.

European Academies Science Advisory Council (2012). The Current status of biofuels in the European Union, their environmental impacts and future prospects, [http://www.easac.eu/fileadmin/PDF\\_s/reports\\_statements/Easac\\_12\\_Biofuels\\_Complete.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Easac_12_Biofuels_Complete.pdf). Aufgerufen am 29.11.2013

Fang, H.L., McCormick, R.L. (2006). Spectroscopic Study of Biodiesel. Degradation Pathways. *SAE Technical Paper Series*.

Genssle, A., Gloeckle, M. (2009). Vorrichtung zum Einbringen von Kraftstoff.

*Robert Bosch GmbH, Publication Number: WO2009019109 A1*.

H. Hart, L. E. Craine, D. J. Hart, C. M. Hadad (2007) Organische Chemie - 3. Auflage  
*WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*

Munack, A., Krahl, J., Capan, E., Schröder, O., Stein, H. (2003). Emissionsverhalten von Biodiesel und anderen Dieselmotorkraftstoffen. *Institut für Technologie und Biosystemtechnik Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig*.

Osawa, M., Ebinuma, Y., Sasaki, S., Takashiba, T., Takaki Y., Jetter, J.J., Reinschmidt, U. (2009). Influence of Base Diesel Fuel upon Biodiesel Sludge Formation Tendency. *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 2(1):127-138, 2009, doi:10.4271/2009-01-0482.

Staufenbiel, J., Geiser, J. (2012). Mathematische Modellierung des Reaktionsverhaltens ungesättigter Fettsäureester bei der Alterung von Biodiesel. *Technologietransferzentrum Automotive Coburg*.

Tschöke, H., Braungarten, G., Patze, U. (2008). Ölverdünnung bei Betrieb eines Pkw-Dieselmotors mit Mischkraftstoff B 10. Abschlussbericht. *Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Mobile Systeme – Lehrstuhl Kolbenmaschinen, Magdeburg*.

U.S. EPA. (2010). Diesel Particulate Filter General Information; *The U.S. Environmental Protection Agency: Washington, DC*. <http://www.epa.gov/cleandiesel/documents/420f10029.pdf>. Aufgerufen am 02.05.2014.



## Untersuchung des Alterungsverhaltens von Mischkraftstoffen unter Einsatz von Gemischen aus langkettigen Alkoholen

Kerstin Oster, Grietje van der Kooi, Anne Cramer, Kristin Götz

### Abstract

The European diesel fuel specification wants the biodiesel content to 10 % till 2020. It is important to increase the amount of renewables in the transport sector; therefore blending with a higher biogenic fuel content is of interest. Aged biodiesel, for example fatty acid methyl ester (RME), and fossil diesel fuels can form oligomers and precipitations. To prevent tentative problems in the fuel filter, the injecting system and the combustion process itself, the formation of oligomers should be disabled in blends. Alcohols have been proven and tested to dissolve precipitations in the fuel. There are some problems with the flash points of the blends, because of the too low flash points of the short chained alcohols. The chosen alcohols had a flashpoint of more than 55 degrees so they correspond to the DIN EN 590.

Key words: Alkohol, Biodiesel, Oligomere, Präzipitate

### Einleitung

Einer EU-Richtlinie folgend müssen aufgrund des immer höher werdenden Bedarfs an Kraftstoffen 10 % des Energiebedarfs im Verkehrssektor bis zum Jahr 2020 mit regenerativen Ressourcen abgedeckt werden. Hierdurch wurde die bei der Alterung dieser Biodieselblends auftretende Problematik des Abbaus der natürlichen Antioxidantien und anschließender Bildung von unlöslichen polaren Oligomeren deutlich. Diese Oligomere lagern sich in Form von Präzipitaten ab, diese Formierung führt zu einer ungünstigen Veränderung des Emissionsverhaltens (Munack, et. al 2009). Zur Verhinderung der Sedimentbildung in Biodieselskraftstoffen besteht ein großer Forschungsbedarf. Wie die Ergebnisse aus dem Jahr 2012 des Thünen-Instituts in Braunschweig zeigten, gibt es bereits erste erfolgreiche Resultate zur Präzipitatlösung. Hierfür wurden Alkohole, Amine und cyclische Ether als Lösungsvermittler eingesetzt, wobei die Alkohole sich am effektivsten zeigten (Krahl, et. al. 2009). Jedoch traten Probleme bei einer Beimischung von kurzkettigen Alkoholen zu Biodieselskraftstoffblends auf, welche z.B. eine Phasenbildung aufgrund der geringen Mischbarkeit verursacht. Aufgrund des geringen Dampfdrucks kommt es zu einer Verflüchtigung der Alkoholbestandteile und zu Kavitationseffekten im Motorsystem. Zudem kann der Flammpunkt des Blends mit Alkoholanteil auf unter 55 °C herabgesetzt werden. (Krahl, et. al. 2009). Diese Herabsetzung des Flammpunktes führt zu einer erhöhten Entflammbarkeit und lässt die formulierten Blends außerhalb der DIN EN 590 liegen. Die Norm schreibt einen Flammpunkt von mindestens 55 °C vor. Auf Basis der Ergebnisse von Götz (2013) und Munack et. al (2011) wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen ist es durch Laborversuche, langkettige Alkohole in Dieselskraftstoffblends einzubringen, um eine Bildung von Präzipitaten zu verhindern. Außerdem soll ein besonderes Augenmerk auf den Flammpunkt der Kraftstoffgemische gelegt werden. Deshalb wurden Alkohole verwendet, die einen Flammpunkt über 55 °C besitzen und somit eine Absenkung des Flammpunktes in

einem Gemisch entgegen wirken. Bei Verwendung regenerativ hergestellter Alkohole kann zusätzlich der regenerative Anteil in Dieselmischblends erhöht werden.

## Methoden und Materialien

Um eine Auswahl aus der Vielzahl von langkettigen Alkoholen zu treffen, wurden folgende Kriterien berücksichtigt: eine erneuerbare Herstellung, möglichst aliphatische Alkohole mit geringen Anschaffungskosten und einen Flammpunkt über 55 °C.

Diese Überlegungen führten zu folgenden fünf Alkoholen, welche hier weiter untersucht wurden: 1-Octanol, 1-Hexanol, 1-Decanol, 1,3-Propandiol und 4-Methyl-2-Pentanol.

Die Vorversuche wurden mittels thermo-oxidativer Behandlung nach der Rancimat-Methode durchgeführt. Hierfür wurde der Biodiesel Rancimat der Firma Metrohm der Type 873 verwendet. Die Bestimmung wurde laut DIN 15751 bei 110 °C und einem Luftstrom von 10 L/h vorgenommen. Mithilfe dieser Methode wurde eine thermo-oxidative Belastung der reinen Alkohole sowie eines B10 (90 % Dieselmischblends + 10 % Rapsölmethylester) mit Alkoholbeimischung durchgeführt. Hierzu wurde ein B10 zusätzlich mit je 4 % und 6 % der jeweiligen geeigneten Alkohole versetzt, um die Auswirkungen der thermo-oxidativen Behandlung auf die Blends zu untersuchen. Zum einen wurde ein Augenmerk auf die Verflüchtigung der Alkohole gelegt, um das Problem des Kavitationseffekts zu umgehen. Die Rancimat-Methode wurde zur Stabilitätsbestimmung, die anhand der Leitfähigkeit des Destillates festgelegt wird, eingesetzt. Ein weiterer Grund zur Verwendung dieser Methode, war die Erkenntnis, dass aufgrund der Alkohole eine zusätzliche Bildung von Präzipitaten entsteht. Zur Bestimmung der Induktionszeit werden die entstehenden leichtflüchtigen Carbonsäuren in ein Gefäß mit destilliertem Wasser geleitet. Durch Anstieg der gemessenen Leitfähigkeit kann das Ende der Induktionszeit bestimmt werden. Der prinzipielle Aufbau des Rancimats ist in Abbildung 1 dargestellt.

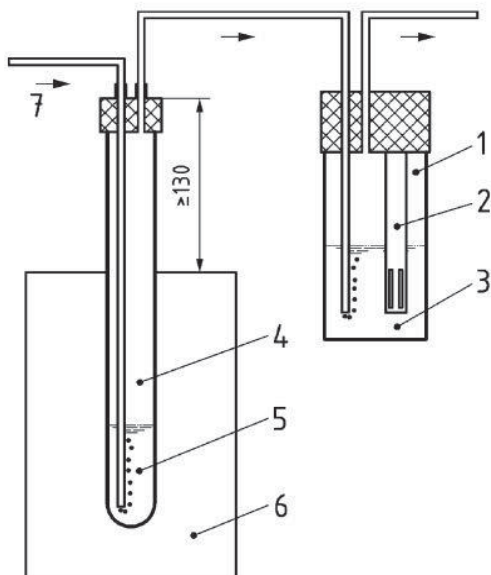


Abbildung 1: Biodieselalterungsapparatur nach DIN EN 15751: 2009-10; 1.Messgefäß, 2.Elektrode, 3.Destilliertes Wasser, 4.Reaktionsgefäß, 5.Probe (7,5 g), 6.Heizblock, 7.Luft [Lehrveranstaltung Kraftstoffanalytik WS13/14]

Anschließend wurden ausgewählte Blends mit Alkoholbeimischung, wie in Abbildung 2 dargestellt, bei 110 °C für 80 Stunden mit einem Luftfluss von 200 mL/min behandelt. Diese thermo-oxidative Apparatur ist der Rancimat-Methode nachempfunden.

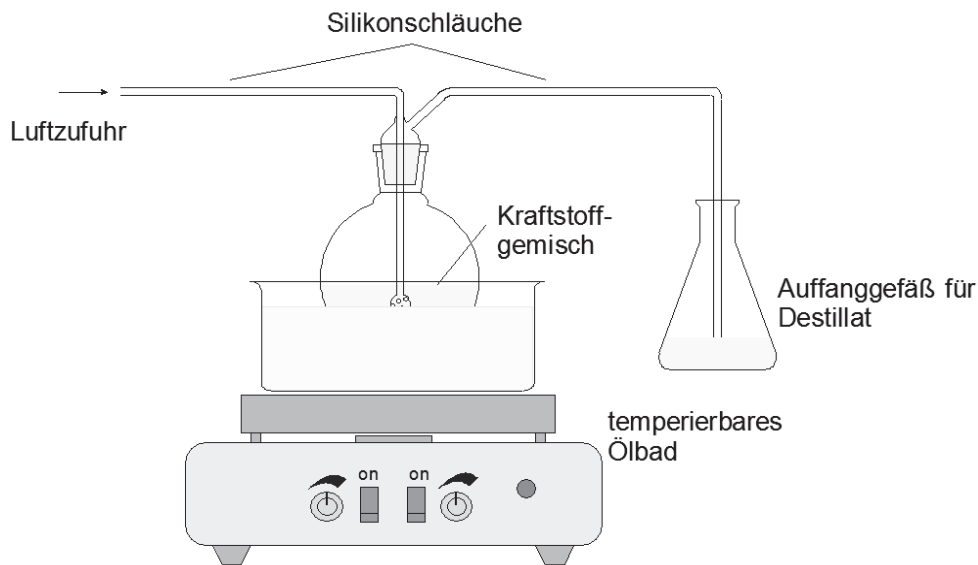


Abbildung 2: Alterungsapparat zur thermo-oxidativen Behandlung [Lehrveranstaltung Kraftstoffanalytik, Sommersemester 2013]

Dabei wurden folgende Materialien: Heizblock, Hebebühne, Ölheizbad, Auffanggefäß für Destillat, Silikonschläuche, Schlauchschellen, Pumpen und Aluminiumfolie verwendet. Die Temperatur im Ölbad wurde mittels eines Heizblocks auf 110 °C konstant gehalten. Es wurden je Probeansatz 200 mL des B10-Alkohol-Blends angefertigt und bis 80 Stunden mit einem Luftfluss von 200 mL/min gealtert. Während der thermisch-oxidativen Belastung wurde jede vierte Stunde eine Probe von 2 mL genommen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Vorversuche

Anhand der gewonnen Vorversuche mit der thermo-oxidativen Belastung der Reinstoffe, konnten 1-Hexanol und 1-Decanol als Lösungsvermittler ausgeschlossen werden. Diese zeigten eine geringe Oxidationsstabilität auf. 4-Methyl-2-Pentanol konnte nicht für weitere Versuche verwendet werden, da sich dieses komplett verflüchtigt hatte.

Letztlich wurden 1-Octanol und 1,3-Propandiol für weitere Untersuchungen ausgewählt, da sie sich nicht verflüchtigt hatten. Außerdem besitzen 1-Octanol und 1,3-Propandiol einen Induktionszeitpunkt von über 23 Stunden. Als Schlussfolgerung aus diesen Resultaten wurden diese beiden Alkohole für weitere Untersuchungen verwendet.

### Hauptuntersuchung: Visuelle Untersuchung

Bereits nach der Alterung war optisch ein Unterschied zwischen dem B10-Blend mit 4- und 6 % (V/V) 1-Octanolbeimischungen und dem mit 4- und 6 % (V/V) 1,3-Propandiolbeimischung sichtbar

(Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 5, Abbildung 6). In den dargestellten Abbildungen ist der Vergleich der B10-Blends mit unterschiedlichen Alkoholbeimischungen zu erkennen.

Die Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen deutlich, dass im Verlauf der Alterung bei beiden B10-Blends mit 1,3-Propandiolbeimischung eine Entfärbung aufgrund des Abbaus natürlicher Antioxidantien stattfindet. Diese im Biodiesel enthaltenen Antioxidantien sind Karotinoide und Tocopherole und gelten als oxidationsstabilisierend (Munack, et. al 2012). Bei der 4 % (V/V)-Probe (Abbildung 3) entsteht eine Entfärbung nach ca. 32 Stunden (rot markierter Bereich in Abbildung 3) und bei 6 % (V/V)-Probe (Abbildung 4) nach 44 Stunden. Diese Entfärbung hält 24 Stunden an, bevor sich die Lösung anschließend wieder gelblich verfärbt. Es findet demnach ein sogenannter Bathochromer-Effekt statt. Als bathochromer Effekt wird eine Wellenlängenverschiebung in einen langwelligeren, energieärmeren Bereich bezeichnet (Knorr, 2013).

Bei der 6 % (V/V)-Beimischung setzt die Entfärbung zeitversetzt ein, was auf den höheren Volumen pro Prozent-Anteil zurückzuführen ist.

Zudem ist in den 80 Stunden-Proben der 1,3-Propandiol-Alterungen die Bildung eines dunkelbraunen Absatzes zu erkennen. Dies sind Präzipitate, die aus Oligomeren bestehen. Nach dem visuellen Vergleich zeigte sich eine geringere Ablagerung in der 6 % (V/V)-Probe als bei 4 % (V/V).



Abbildung 3: Optischer Alterungsverlauf von B10 + 4 % 1,3-Propandiol (Temperatur: 110 °C, Luftfluss: 200 mL/min, Dauer: 80 Stunden)



Abbildung 4: Optischer Alterungsverlauf von B10 + 6 % 1,3-Propandiol (Temperatur: 110 °C, Luftfluss: 200 mL/min, Dauer: 80 Stunden)

Im Vergleich zu 1,3-Propandiol zeigt sich bei beiden 1-Octanol-Beimischungen (4 % und 6 %) ein visuell identischer Alterungsverlauf (Abbildung 5, Abbildung 6). Aus der Abbildung 5 ist sichtbar, dass sich über den kompletten Alterungszeitraum von 80 Stunden weder eine Bildung von Präzipitaten noch eine Entfärbung stattfand. Das gleiche Verhalten konnte bei der 6 % 1-Octanol-Beimischung ebenfalls beobachtet werden.



Abbildung 5: Optischer Alterungsverlauf von B10 + 4 % 1-Octanol (Temperatur: 110 °C, Luftfluss: 200 mL/min, Dauer: 80 Stunden)



Abbildung 6: Optischer Alterungsverlauf von B10 + 6% 1-Octanol (Temperatur: 110 °C, Luftfluss: 200 mL/min, Dauer: 80 Stunden)

#### Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR)

Mithilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie - (FT-IR) wurde eine weitere analytische Untersuchung der Alterungsprozesse vorgenommen.

Das gezeigte Spektrum zeigt die FT-IR-Messung eines B10-Blends mit 4 % (V/V)-Propandiol (Abbildung 7). Die Ergebnisse belegen, dass sich messbare Unterschiede zwischen der ungealterten (0 h) und der gealterten (80 h) Probe feststellen ließen. Bei der ungealterten Probe sind im Bereich von  $2900\text{ cm}^{-1}$  die CH-Schwingungen sowie die CO-Bande bei einer Wellenlänge von  $1700\text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennbar. Wird nun die gealterte Probe zum Vergleich herangezogen, so ist ein Anstieg der OH-Bande ( $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ) und eine Aufweitung des CO-Peaks bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die entstandene  $\text{CO}_2$ -Bande ( $2300\text{ cm}^{-1}$ ) erklärt sich durch die Tatsache, dass sich zum Zeitpunkt der Messung viele Menschen im Raum aufhielten und es demnach zu einem Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atemluft kam, die in der Messung wiederzufinden ist. Dies zeigen ebenfalls die folgenden Spektren, weshalb es nicht weiter in Betracht gezogen wird. Die Basislinie stieg im Verlauf der Alterung im Fingerprintbereich ebenfalls an.



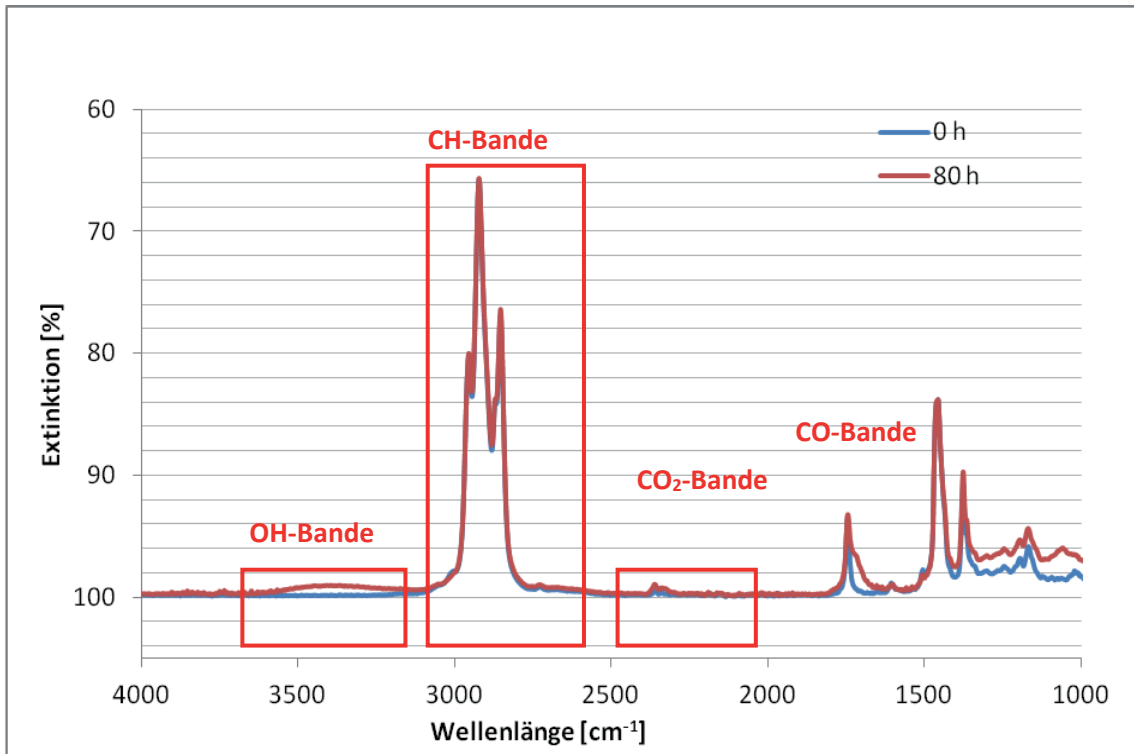


Abbildung 7: FT-IR-Spektrum von B10 + 4 % (V/V)-Propandiol der 0 und 80 Stunden-Probe

Das Spektrum des 6 % (V/V)-Propandiol-Blends zeigte ebenfalls eine Anhebung der OH-Bande (3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) auf 99 % der gealterten Probe (80 h) an (Abbildung 8). Sowohl die Aufweitung des CO-Peaks bei 1700  $\text{cm}^{-1}$  um 35  $\text{cm}^{-1}$ , als auch die Anhebung der Basislinie im Fingerprintbereich um 2 %, zeigten bei visuellem Vergleich eine weniger starke Differenz des Verlauf zwischen der 0- und 80-Stunden-Probe als in der 4 % (V/V)-Probe.

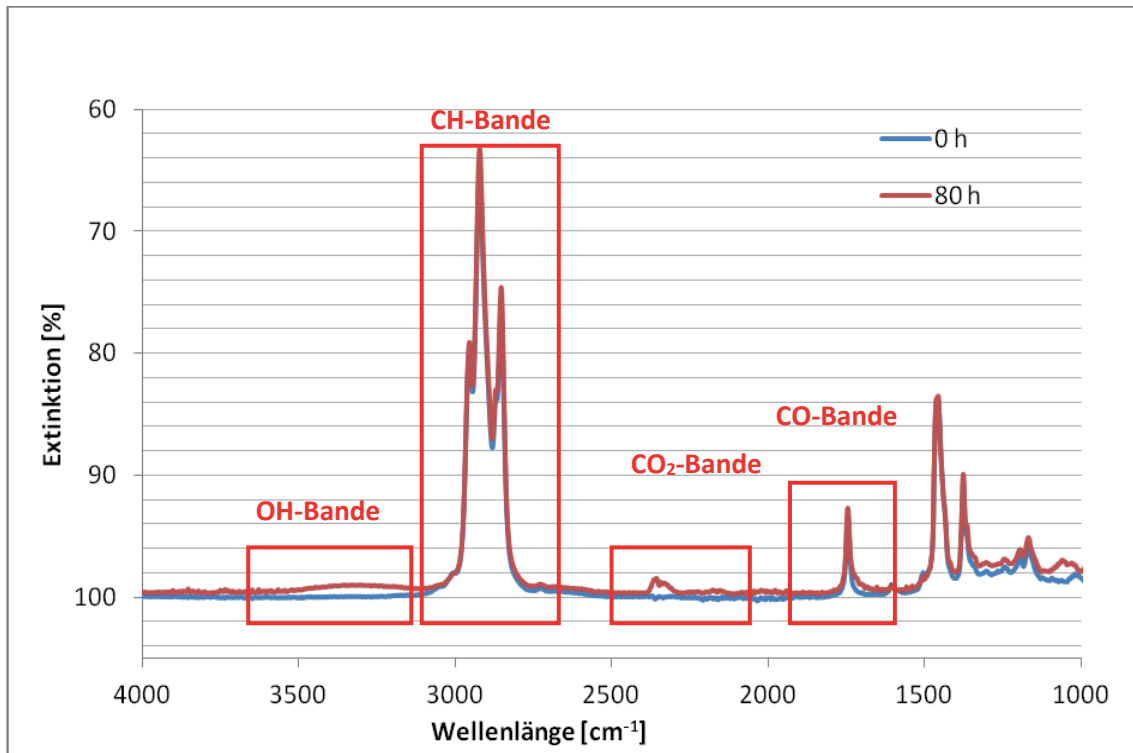


Abbildung 8: FT-IR-Spektrum von B10 + 6 % (V/V)-Propandiol der 0 und 80 Stunden-Probe

In der Darstellung des 4 % (V/V)-Octanol-Blends, waren im Vergleich der ungealterten (0 h) und gealterten (80 h) Probe keine Anhebungen der OH-Bande ( $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ) und der Basislinie des Fingerprintbereichs (Abbildung 9) festzustellen. Zudem kommt es zu keiner Aufweitung des CO-Peaks ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ).

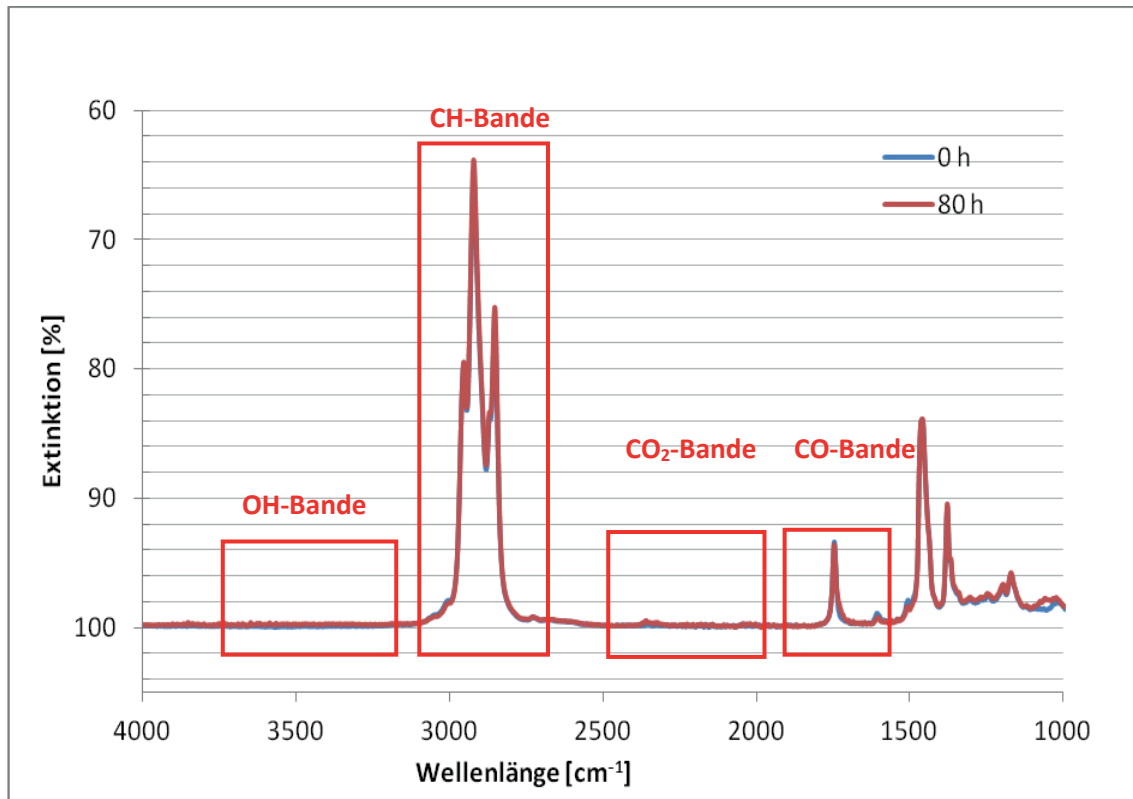


Abbildung 9: FT-IR-Spektrum von B10 + 4% (V/V)-Octanol der 0- und 80 Stunden-Probe

Weiterhin ist auch im 6 % (V/V)-Octanol-Blend weder eine Anhebung der OH-Bande ( $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ) noch der Basislinie im Fingerprintbereich zu erkennen (Abbildung 10). Eine Aufweitung des CO-Peaks ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) fand ebenfalls nicht statt.

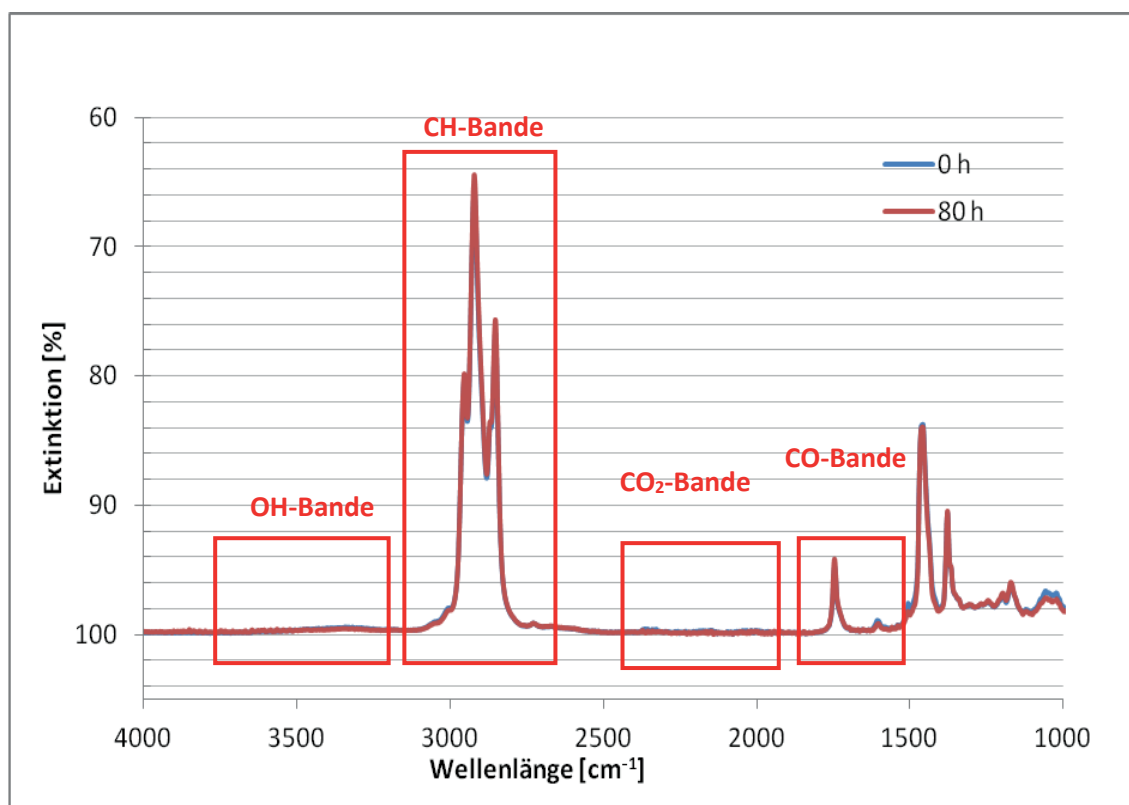


Abbildung 10: FT-IR-Spektrum von B10 + 6 % (V/V)-Octanol der 0- und 80 Stunden-Probe

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Um einen Vergleich der Molekülgrößen zu erhalten, wurden Gel-Permeations-Chromatographie-Messungen (kurz GPC) mit dem Gerät des Typs Agilent 1260 Infinity Quaternary LC System mit einem Brechzahlindex-Detektor (RI-Detektor; Agilent 1260 Infinity Refractive Index Detector) durchgeführt. Hierfür wurde ein Polyethylenglycolstandard in THF (Tetrahydrofuran) mit einem Messbereich von 194 Da bis 21300 Da verwendet. Die Trennung erfolgte über drei Polystyrol-Säulen (3 x 30 cm PSS SDV), die je eine Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  besitzen. Die Porositäten der drei Säulen betragen 50  $\text{\AA}$ , 100  $\text{\AA}$  bzw. 1000  $\text{\AA}$ . Weitere Parameter des GPC-Systems wurden wie folgt eingestellt.

Die Temperatur des RI-Detektors und der Säulen betrug 45  $^{\circ}\text{C}$ . Das Injektionsvolumen betrug 100  $\mu\text{L}$  mit einer Durchflussrate von 0,5 mL/min. Als mobile Phase wurde Tetrahydrofuran (THF) von Fa. AppliChem mit einer Reinheit von 99,8 % verwendet. Zur Vorbereitung wurden die Proben auf eine Konzentration von 100 mg des Analyten/mL THF verdünnt.

Bei den Ergebnissen des 4 % (V/V)-Propandiol-Blends ist im niedermolekularen Bereich ein Abbau flüchtiger Komponenten zu erkennen (Abbildung 11). Die Aufweitung des C18-Peaks bei 380 Da ist ein Artefakt der Verflüchtigung der niedermolekularen Bestandteile.

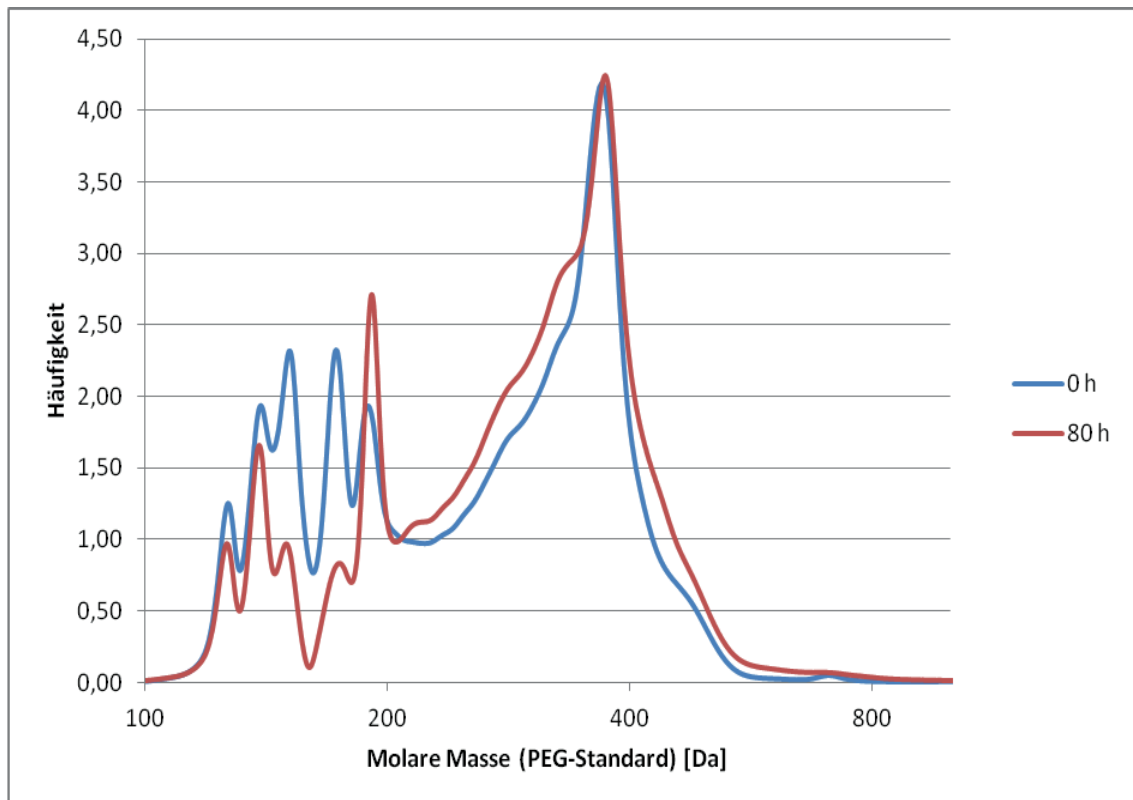


Abbildung 11: GPC-Chromatogramm (Molekülgrößentrennung) von B10 + 4 % (V/V) Propandiol der 0- und 80-Stunden-Probe,

Bei einer Vergrößerung des Bereiches von 400-1600 Da wurde deutlich, dass die relative Häufigkeit nach der Molekülgrößentrennung an höhermolekularen Bestandteilen in der ungealterten (0 h) im Vergleich zur gealterten (80 h) Probe ansteigt. Dies ist auf die Bildung von Präzipitaten (Oligomere) zurückzuführen. Diese Erscheinung tritt sowohl bei der 4 % (V/V)-Probe (Abbildung 12) als auch bei der 6 % (V/V)-Probe (Abbildung 13) auf.

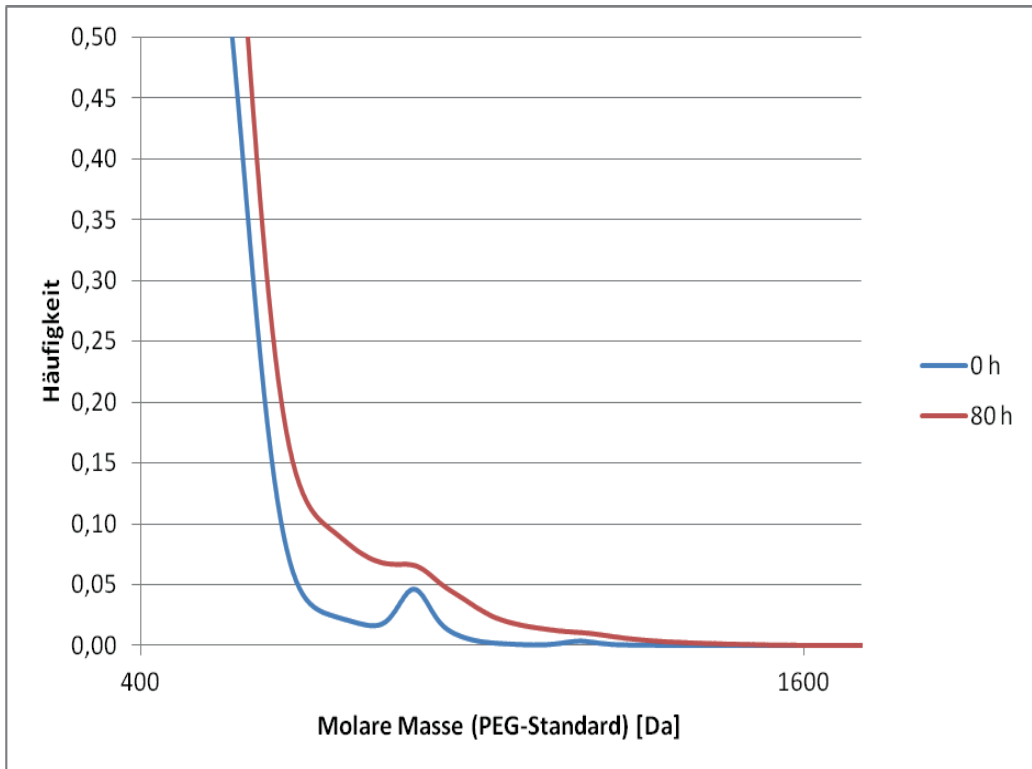


Abbildung 12: GPC-Chromatogramm (Molekülgrößentrennung) von B10 + 4 % (V/V) Propandiol der 0- und 80-Stunden-Probe

Bei einer Vergrößerung des Bereiches von 400-1600 Da zeigte sich, dass die relative Häufigkeit an höhermolekularen Bestandteilen in der ungealterten Probe (0 h) sehr gering ist. Im Vergleich zur gealterten (80 h) Probe stieg der Anteil der höhermolekularen Moleküle an. Dies ist auf die Bildung von Präzipitaten (Oligomere) zurückzuführen.

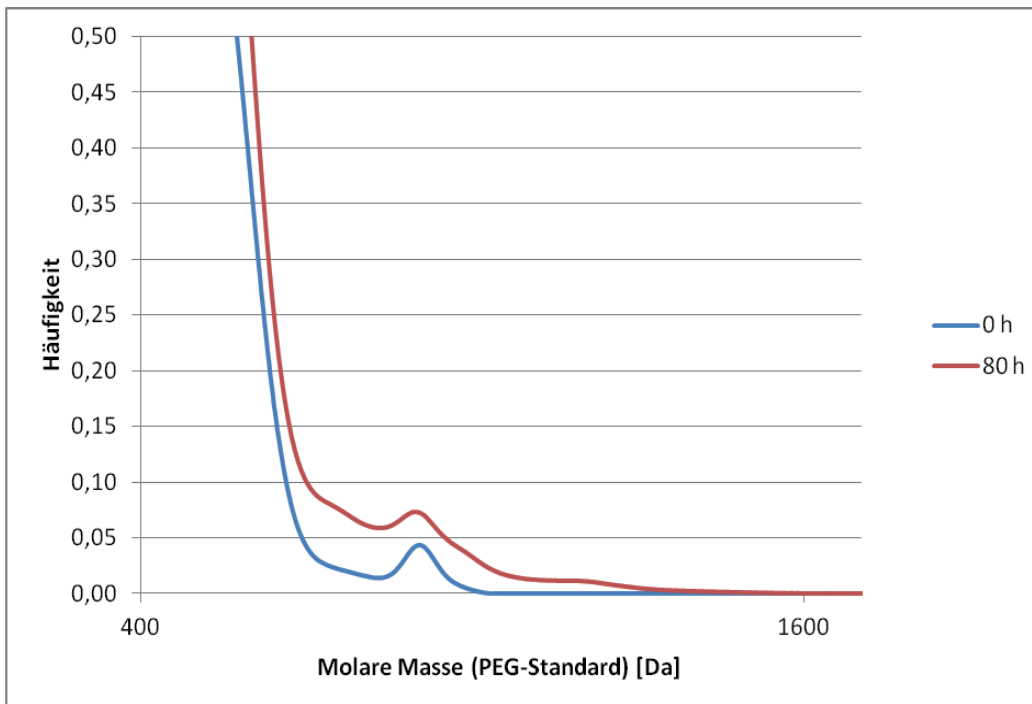


Abbildung 13: GPC-Chromatogramm (Molekülgrößentrennung) von B10 + 6 % (V/V) Propandiol der 0- und 80-Stunden-Probe

Bei der Betrachtung des höhermolekularen Bereiches des B10-Blends mit einer Beimischung von 4 % 1-Octanol, ist kaum ein Unterschied zwischen der ungealterten (0 h) und gealterten (80 h) Probe erkennbar (Abbildung 14, Abbildung 15). Hieraus ist zu schließen, dass sich im Laufe des Alterungsprozesses keine Präzipitate gebildet haben.

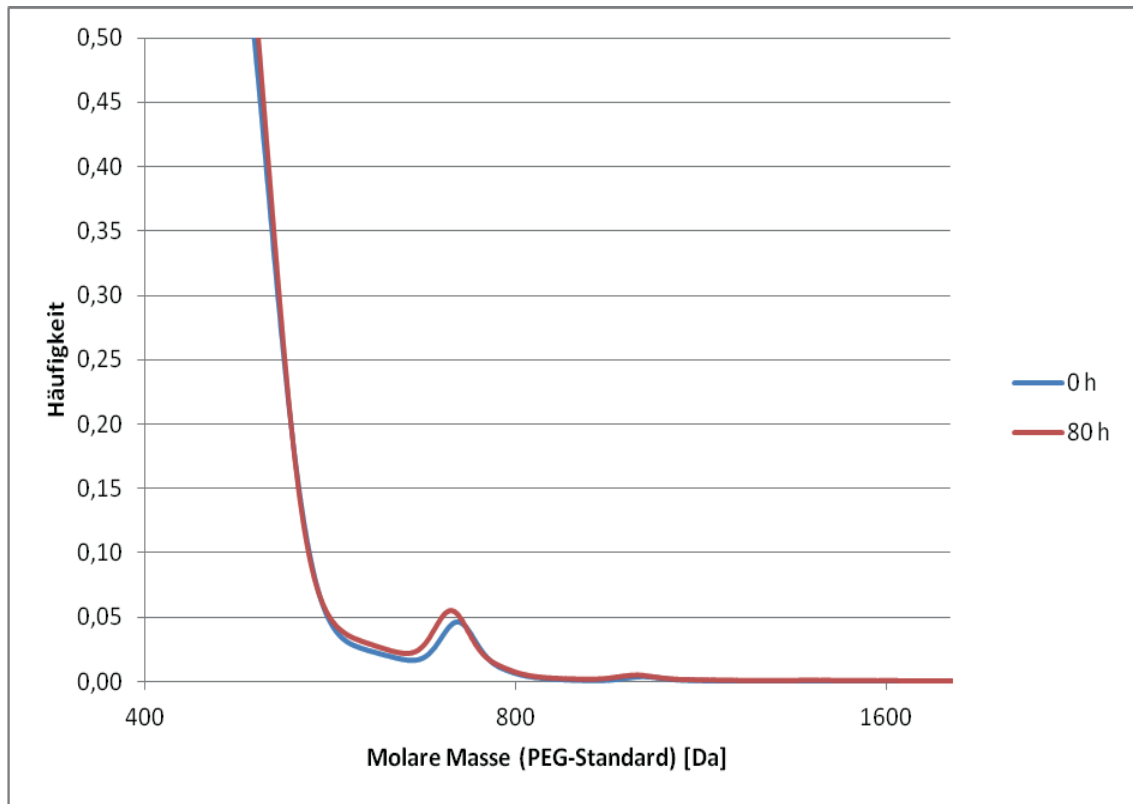


Abbildung 14: GPC-Chromatogramm (Molekülgrößentrennung) von B10 + 4 % (V/V) Octanol der 0- und 80-Stunden-Probe

Im höhermolekularen Bereiches des B10-Blends nach Molekülgrößentrennung mit einer Beimischung von 6 % 1-Octanol ist kaum ein Unterschied zwischen der ungealterten (0 h) und gealterten (80 h) Probe erkennbar (Abbildung 14, Abbildung 15). Dies bedeutet, dass sich im Laufe des Alterungsprozesses keine Präzipitate gebildet haben.

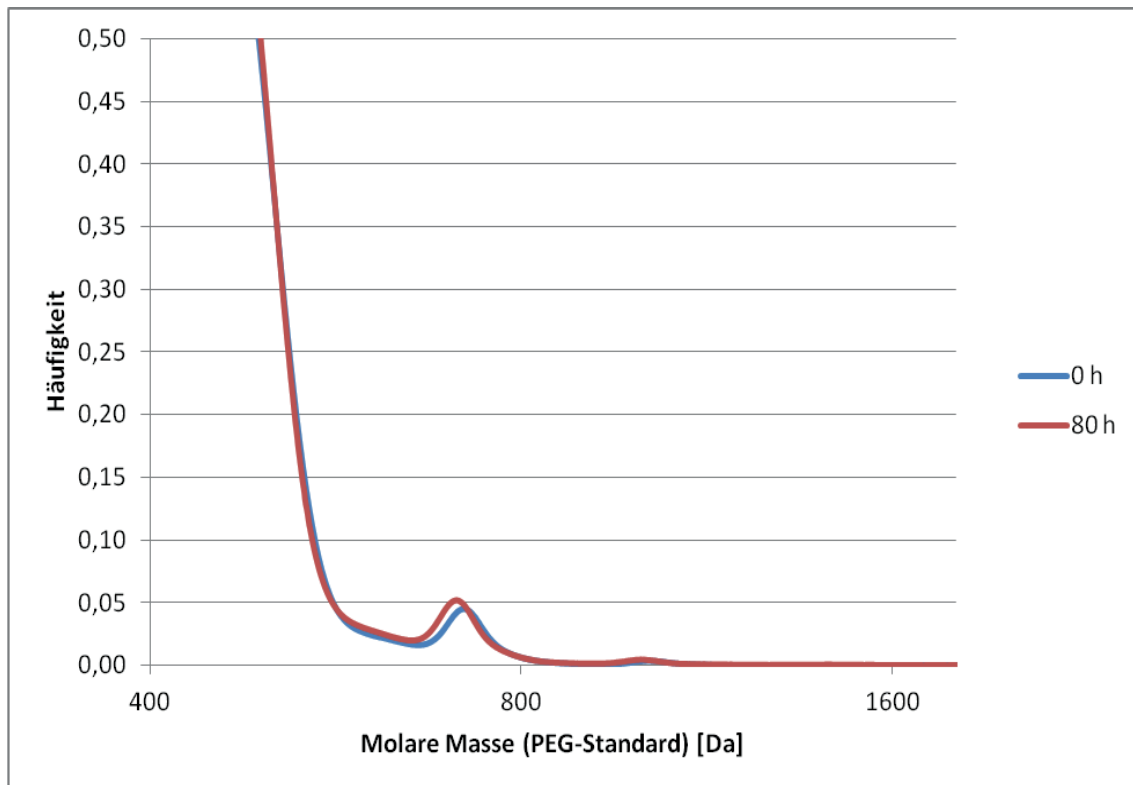


Abbildung 15: GPC-Chromatogramm (Molekülgrößentrennung) von B10 + 6 % (V/V) Octanol der 0- und 80-Stunden-Probe

### Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der erhaltenen visuellen und analytischen Ergebnisse wurde die unterstützende Wirkung des 1-Octanols zur Lösung und Verhinderung der Präzipitatbildung bestätigt. Im Falle des 1,3-Propandiol zeigt sich deutlich, dass sich dieser nicht für den Einsatz als Lösungsvermittler im Bereich der Biodiesel-Dieselmotorkraftstoff-Blends geeignet ist. Sowohl die optisch starke Verfärbung als auch ein Anstieg des höhermolekularen Bereichs in der GPC weisen auf Oligomerbildung hin.

### Literverzeichnis

Europäische Parlament und Rat (10/10/2011). *Kraftstoff für Kraftfahrzeuge - Dieselmotorkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren*. DIN EN 590:2011-10. Source: Perinorm-Anwendung.

Europäische Parlament und Rat (10/10/2011). *Kraftstoff für Kraftfahrzeuge – Kraftstoff Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieselmotorkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren)*. DIN EN 15751:2012. Source: Perinorm-Anwendung.

Götz, K. (2013). *Interactions between fuel molecules from conventional diesel fuel with biodiesel*. Masterarbeit. Coburg,.



Knorr, M. (2013). *Untersuchungen zur Ausprägung des bathochromen Effekts bei der Zugabe von Hydraziden zu Kraftstoff*. Diplomarbeit. Coburg.

Munack, P. D.-., Petchatnikov, D. M., Schmidt, D.-. L., & Krahl, P. D. (2009). *Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkung zwischen Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff bei Blends*. Abschlussbericht. Braunschweig und Coburg.

Munack, P. D.-., Petchatnikov, D. M., Schmidt, D.-. L., & Krahl, P. D. (2011). *Untersuchung biodieselspezifischer Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten*. Abschlussbericht. Braunschweig und Coburg.





# Abgase und deren Wirkung

## Optimierung des Probenahmesystems für mutagene Abgasbestandteile

Barbara Fey

Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

barbara.fey@ti.bund.de

### Probenahmesystem für mutagene Abgasbestandteile Aufbau des Probenahmesystems

Die Arbeitsgruppe Biokraftstoffe am Thünen-Institut in Braunschweig beschäftigt sich u.a. mit der Ermittlung und Bewertung von umwelt- und gesundheitsgefährdenden Stoffe im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen.

Das Probenahmesystem für mutagene Abgasbestandteile ist in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 3872 Blatt 1 aufgebaut (Abbildung 1). Das Abgas wird zunächst durch eine Kühlstrecke geleitet, um gasförmige Abgasbestandteile auszufrieren. Die Kühlstrecke setzt sich zusammen aus einem Dimrothkühler und einem Intensivkühler mit einer Mantellänge von jeweils 40 cm. Die Kühlwassertemperatur beträgt  $-18\text{ °C}$ . Nach der Probenahme werden die gesammelten Stoffe mit 100 mL Methanol in einen Rundkolben gespült.

Die partikelgebundenen Schadstoffe werden auf PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern gesammelt. Der Probenahme-volumenstrom beträgt 25 L/min.



**Abbildung 1**  
**Probenahmesystem für**  
**mutagene**  
**Abgasbestandteile**

### Methoden zur Analyse und Bewertung der Mutagenität des Abgases

Für die Bewertung der mutagenen Wirkung des Abgases können verschiedene Verfahren angewendet werden:

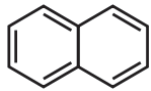
Wirkuntersuchungen (Ames-Test)

Chemische Analytik von Substanzen mit mutagener Wirkung (PAK, Nitro-PAK)

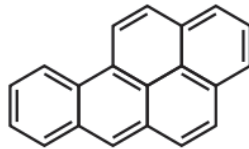
Der Ames-Test ist ein In-vitro-Testverfahren an *Salmonella typhimurium*-Bakterien. Bei dem Test werden die Extrakte der gesammelten Abgasproben mit den Bakterienstämmen TA 98 und TA 100 in

Kontakt gebracht. Die Bakterien können auf dem verwendeten Nährmedium nur wachsen, wenn es zu einer Mutation im Erbgut gekommen ist. Je mehr Bakterienstämme nach dem Bebrüten gewachsen sind, desto mutagener ist die untersuchte Abgasprobe.

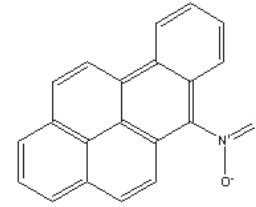
**Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)** sind organische Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen. Sie entstehen als Intermediate bzw. Nebenprodukte der Rußbildung (Acetylen- und Radikalhypothese). Nitro-PAK sind PAK mit einer oder mehreren Nitro-Gruppen.



Naphthalin



Benzo[a]pyren



6-Nitro-Benzo[a]pyren

**Abbildung 2 Beispiele für PAK und Nitro-PAK**

### Angestrebte Optimierungen des Probenahmesystems

Für zukünftige Projekte soll ein Probenahmesystem entwickelt werden, das die Probenahme mit einem höheren Volumenstrom ermöglicht. Hierfür gibt es zwei wesentliche Anwendungen:

Mit dem derzeit verwendeten Probenahmesystem wird i.d.R. aus dem Rohabgas beprobt, da bei der Probenahme aus dem Verdünnungstunnel nicht genug Abgas gesammelt werden würde. Da mit einem konstanten Volumenstrom beprobt wird, verschiebt sich bei einem Testzyklus die Gewichtung zugunsten der Leerlauf- und Schwachlastpunkte. Durch den angestrebten höheren Abgasvolumenstrom ist auch die Probenahme aus dem Verdünnungstunnel möglich.

LKW-Motoren geben einen deutlich größeren Abgasvolumenstrom aus als PKW-Motoren, deshalb besteht hier die Möglichkeit, mit einem deutlich größeren Abgasvolumenstrom zu beproben, um auch bei den relativ sauberen modernen Motoren genug mutagene Abgasbestandteile für die Analyse sammeln zu können.

Eine wichtige Randbedingung dieser Optimierungen ist die Praxistauglichkeit. Das Probenahmesystem soll auf verschiedenen Prüfständen aufgebaut werden, d.h. die Bauteile müssen leicht zu transportieren sein. Außerdem sollen die verwendeten Glasbauteile möglichst gut zu reinigen sein, um die Blindwerte gering zu halten.

### Ergebnisse von Voruntersuchungen

#### Messung der Austrittstemperatur aus der Kühlstrecke

Zunächst wurde untersucht, wie groß der Einfluss der Strömungsverhältnisse in den Wärmetauschern auf die Sammeleffizienz der PAK ist. Um die Wärmeübertragung mit möglichst wenig Aufwand bewerten zu können, wurde an einem Sommertag (Außentemperatur 25 – 26 °C) Umgebungsluft durch die Kühlstrecke gezogen. Hierbei wurden folgende Austrittstemperaturen ermittelt:

**Tabelle 1 Austrittstemperaturen bei verschiedenen Probenahmestromen**

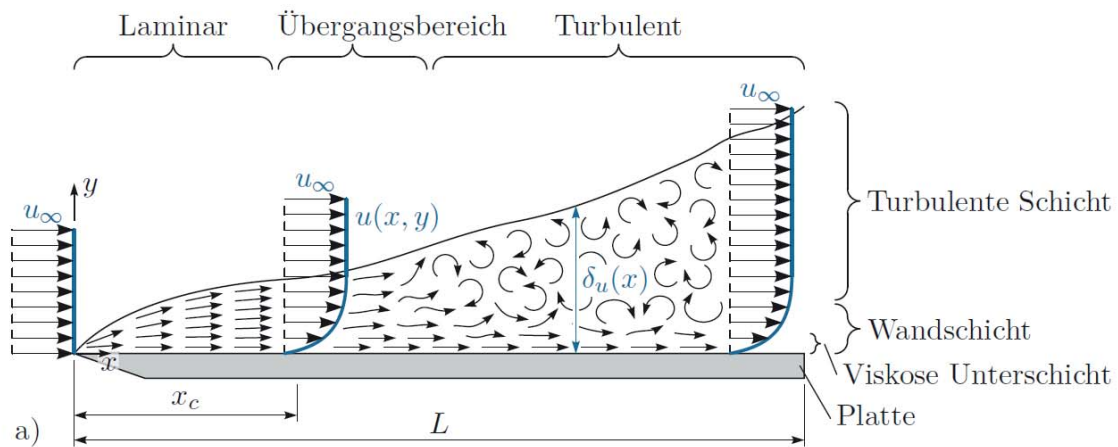
Probenahmestrom	Austrittstemperatur	Bewertung PAK-Ergebnisse
10 L/min	+ 2,63 °C	Schlechteste Sammeleffizienz
25 L/min	- 0,25 °C	Beste Sammeleffizienz
50 L/min	- 4,20 °C	Hier besteht Forschungsbedarf

Auffällig ist, dass das Gas bei einem Probenahmestrom von 50 L/min am stärksten abgekühlt wird, obwohl sich das Gas hier am kürzesten im Wärmetauscher aufhält. Dies ist auf die deutlich bessere Wärmeübertragung bei einer turbulenten Strömung zurückzuführen.

**Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die Wärmeübertragung**

Abbildung 3 zeigt die Ausbildung des Geschwindigkeitsprofils  $u(x,y)$  an einer ebenen Platte. An der Platte gilt die Haftbedingung, deshalb ist die Strömungsgeschwindigkeit gleich Null. Dies führt dazu, dass die Strömungsgeschwindigkeiten in der Nähe der Platte geringer sind, hierdurch kommt es zur Ausbildung einer laminaren Unterschicht. Weiter entfernt von der Platte sind die Strömungsgeschwindigkeiten höher, deshalb stellt sich hier eine turbulente Strömung ein. Das Strömungsgeschwindigkeitsprofil  $u$  benötigt die Strecke  $x_c$ , bis es vollständig ausgebildet ist.

In einer turbulenten Strömung wird die Wärme sowohl durch Wärmeleitung als auch durch Konvektion übertragen. In der laminaren Unterschicht wird die Wärme aufgrund der fehlenden Turbulenzen nur durch Wärmeleitung übertragen, deshalb stellt die laminare Unterschicht eine thermische Grenzschicht dar.



**Abbildung 3 Ausbildung eines Strömungsprofils an einer ebenen Platte. Quelle: A. Kugi et al., Institut für Automatisierungs- und Regelungstechnik, TU Wien, Vorlesung und Übung Modellbildung (SS 2013)**

Abbildung 4 zeigt, dass die Wärmeübertragung im Wesentlichen von der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Fluiden, der Dicke der thermischen Grenzschichten und der Glaswand, der Wärmeleitfähigkeit der Glaswand und den Stoffeigenschaften der beteiligten Fluide abhängt.

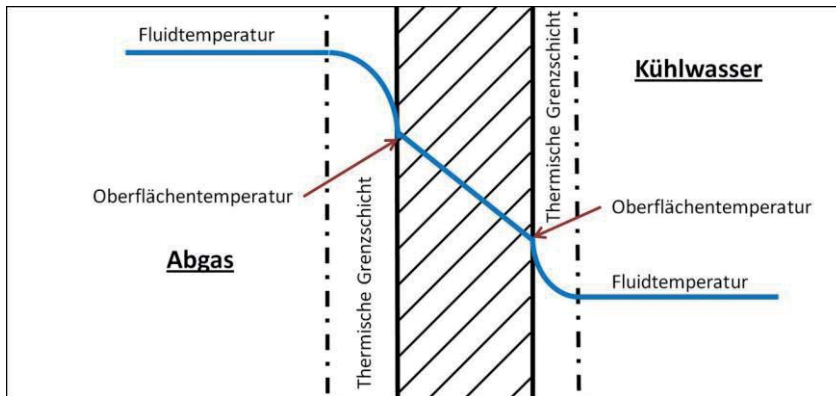


Abbildung 4 Wärmeübertragung durch eine Glaswand

PAK-Sammeleffizienz bei verschiedenen Probenahmeflussströmen

Für die Voruntersuchungen wurde der Farymann Einzylinder-Prüfmotor verwendet; die technischen Daten des Motors sind in Tabelle 2 zu finden. Damit die ausgegebene Abgasmenge ausreicht, wurde ein Punkt mit hoher Drehzahl gewählt. Die Last wurde relativ gering gewählt, um ein möglichst partikelarmes Abgas zu erhalten, da der Farymann-Prüfmotor im Vergleich zu modernen Motoren relativ viele Partikel emittiert.

Tabelle 2 Technische Daten des Farymann-Einzylinder Prüfmotors

	Drehzahl	Drehmoment	Leistung
<b>Maximal</b>	3600 min <sup>-1</sup>	15,3 Nm	5,2 kW
<b>Gewählter Betriebspunkt</b>	3000 min <sup>-1</sup>	1,7 Nm	0,53 kW

Die Probenahmezeit betrug jeweils 5 min für die Volumenströme von 10 und 25 L/min. Beim Volumenstrom von 50 L/min wurde die Probenahmezeit auf 2 min verkürzt, da die Proben sonst zu stark verschmutzt waren. Um die Messwerte leichter vergleichen zu können, werden die PAK-Analyseergebnisse unter Berücksichtigung des Volumenstroms und der Probenahmezeit normiert. Die PAK-Analyseergebnisse bei einem Volumenstrom von 25 L/min werden in Abbildung 5 als 100 % dargestellt.

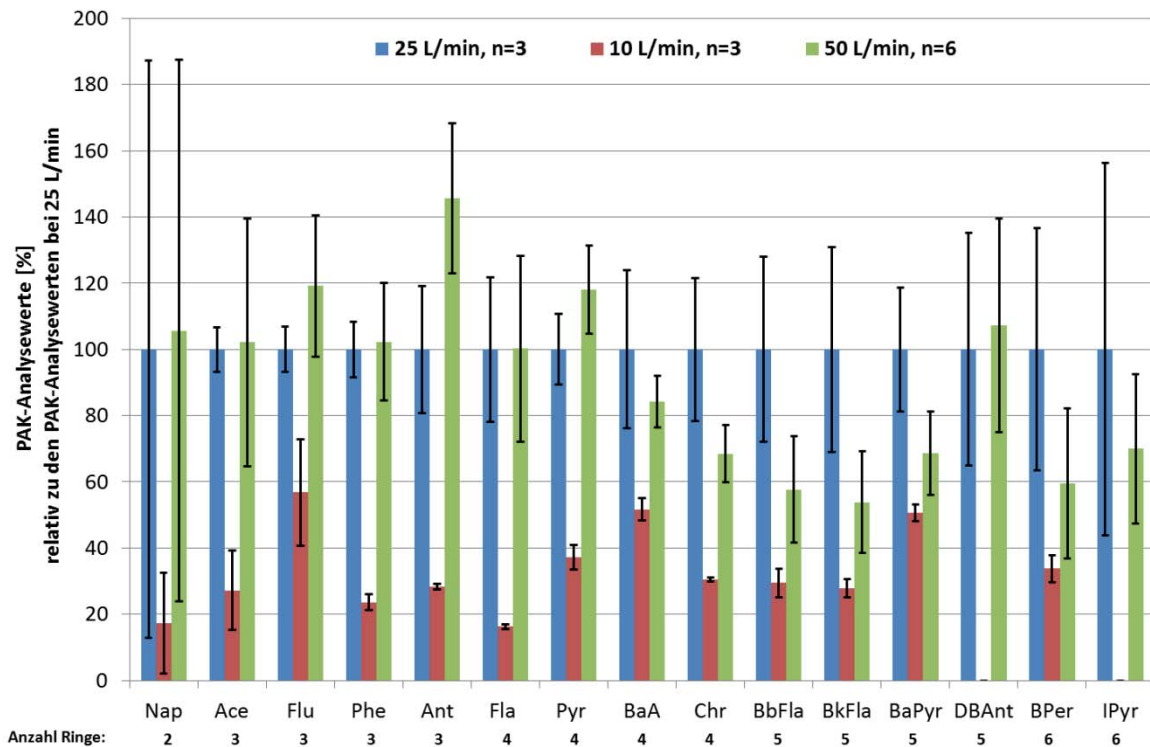


Abbildung 5 PAK-Nachweiseffizienz der Kondensatproben bei verschiedenen Volumenströmen

Es ist deutlich zu erkennen, dass die PAK-Nachweiseffizienz in den Kondensatproben bei einem Volumenstrom von 10 L/min am geringsten ist. Dies ist durch die schlechtere Wärmeübertragung aufgrund der Strömungsverhältnisse zu erklären.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei dem Volumenstrom von 50 L/min. Hier traten einige Abweichungen bei Messergebnissen auf, für die noch keine zufriedenstellende Erklärung gefunden wurde. Aus diesem Grund sollen die Vorgänge in den Wärmetauschern mit Hilfe der numerischen Strömungssimulation näher untersucht werden.

### Numerische Strömungssimulation

Die Vorgänge in den Wärmetauschern können mit einem System von Differenzialgleichungen beschrieben werden:

Energieerhaltung (1. Hauptsatz der Thermodynamik, Fouriersche Wärmeleitungsgleichung)

Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung)

Impulserhaltung (Kräftegleichgewicht)

Thermische und kalorische Zustandsgleichungen

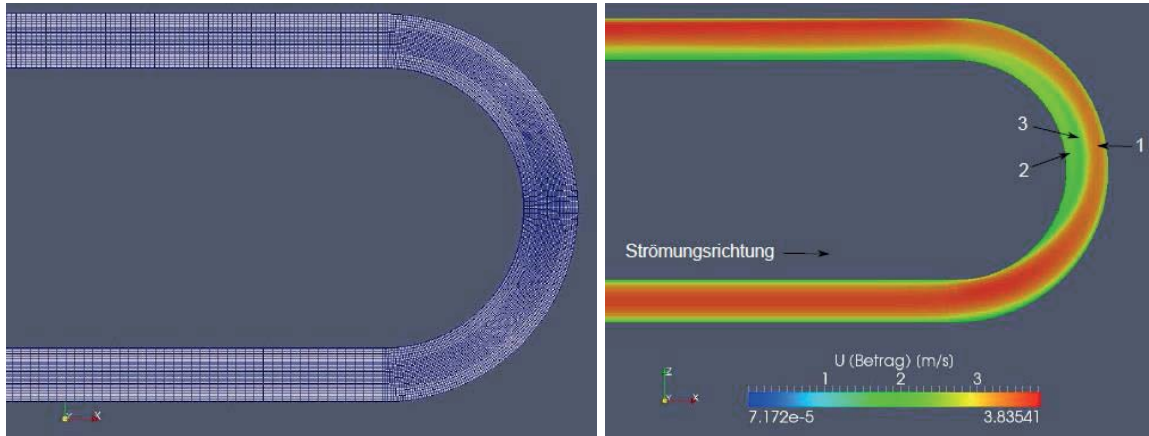
Analytische Lösungen sind i. A. nur für stark vereinfachte Strömungsprobleme möglich, deshalb soll für die Berechnung die numerische Strömungssimulation verwendet werden.

### Einblick in die Durchführung einer Strömungssimulation

Zunächst wird die Geometrie des Kühlers mit Hilfe eines CAD-Programmes gezeichnet und es wird ein Rechengitter erzeugt. Anschließend müssen zahlreiche Berechnungsparameter gewählt werden,

hierzu zählen beispielsweise die Randbedingungen, das Turbulenzmodell und der Algorithmus zum Lösen der Differenzialgleichungen. Nach der Berechnung müssen die Ergebnisse noch dargestellt und ausgewertet werden.

Für die Strömungsberechnungen soll das Programm OpenFOAM verwendet werden. Abbildung 6 zeigt exemplarisch die Berechnung eines Geschwindigkeitsprofils in einem U-Rohr-Wärmetauscher einer Geothermieanlage.



**Abbildung 6 Rechengitter und Geschwindigkeitsprofil in einem U-Rohr-Wärmetauscher. Quelle: Thomas Graef, Simulation der Strömungsvorgänge in Rohrbündel-Wärmetauschern von Geothermieanlagen anhand charakteristischer Teil-Geometrien, Bachelorarbeit, KIT, 2011**

### Vorteile der numerischen Strömungssimulation

Mit Hilfe der numerischen Strömungssimulation können zahlreiche verschiedene Geometrien von Wärmetauschern berechnet und bewertet werden. Hierdurch können Versuche eingespart werden, da nur wenige Wärmetauscher tatsächlich gefertigt und getestet werden können.

Durch die Temperaturmessungen kann momentan nur die Austrittstemperatur aus der Kühlstrecke bestimmt werden. Temperaturmessungen im Wärmetauscher sind schwierig durchzuführen, da die Messensoren so angebracht werden müssen, dass die Ausbildung der laminaren Grenzschicht nicht gestört wird. Außerdem müssen die Sensoren relativ schnell ein konstantes Signal ausgeben, da es bei Temperaturen von  $-18\text{ °C}$  zu einer Eisbildung und damit zu einer Veränderung der Strömungsverhältnisse in der Kühlstrecke kommt.

Die numerische Strömungssimulation liefert Informationen zu Temperaturen, Drücken und Strömungsgeschwindigkeiten im Kühler. Aus den gewonnenen Daten kann möglicherweise auch das Verhalten von Partikeln vorhergesagt werden.

### Ausblick

Bei verschiedenen Wärmetauschern sollen Temperatur- und PAK-Messungen durchgeführt werden. Außerdem sollen für die verwendeten Wärmetauscher mit Hilfe der numerischen Strömungssimulation die Temperaturen, Drücke und Strömungsgeschwindigkeiten berechnet werden. Anhand der Ergebnisse soll die Abhängigkeit der PAK-Sammeleffizienz von verschiedenen Strömungsgrößen bewertet werden. Die gewonnenen Daten sollen für das Design einer neuen Kühlstrecke genutzt werden, die die Probenahme mit einem deutlich größeren Abgasvolumenstrom erlaubt.



## Chemische Analyse von Sedimenten aus der Lagerung von Heizöl-Blends

Stefanie Kerkering

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität  
Münster, Corrensstraße 30, 48149 Münster. E-mail: [stefanie.kerkering@uni-muenster.de](mailto:stefanie.kerkering@uni-muenster.de)

### Abstract

The formation of deposits in fossil and biogenic heating oils as well as in their blends is a well-known problem since they can cause economic losses through plugging filters and nozzles in heating systems. Since it is not well understood how the different biogenic and fossil compounds interact to form sediments, we initiated a study of this topic. A pure biodiesel and a blend (a commercial heating oil and 10 % biodiesel) were stored for up to 24 months in open vessels at 40 °C. A sediment was formed in the blend after 16 months. Infrared spectrometry and gel permeation chromatography were used to investigate the oxidation products in the liquid phase and mass spectrometry for the sediment. Oxidized monomers of fatty acid methyl esters as well as dimers were formed in both biodiesel and blend. In the former, trimers and higher oligomers appeared as well. For the first time cross-coupling products between biogenic and fossil compounds were detected in the sediment of the blend.

### Einleitung

Erneuerbare Energiequellen werden immer wichtiger, um eine stärkere Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu erreichen. Pflanzliche und tierische Fette und deren Methylester werden zu Heizölen und Diesel-Kraftstoffen beigemischt. Diese Mischungen, sogenannte Blends, zeigen jedoch häufig eine geringe Stabilität gegenüber Oxidation als rein fossile Brennstoffe. Die Aufnahme von Sauerstoff in die ungesättigten Fettsäuremethylester (FAME) führt zu einer erhöhten Polarität der Produkte und somit zur Bildung von Sedimenten in der unpolaren Matrix. Dies kann zur Verlegung von Filtern und Düsen in Heizungssystemen führen mit anschließendem Ausfall der Anlage. Auch fossile Bestandteile stehen in Verdacht, an der Sedimentbildung beteiligt zu sein. Die oxidative Kopplung von Phenolen durch die Beteiligung elektronenreicher stickstoffhaltiger Verbindungen wird als ein wichtiger Schritt in der Bildung von Sedimenten vorgeschlagen [1]. Allerdings ist die Abhängigkeit der Oxidationsstabilität von der Zusammensetzung des Brennstoffgemischs nicht verstanden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Bildung von Sedimenten aufzuklären und Substanzen zu identifizieren, die eine Vorhersage der Stabilität der Blends ermöglichen. Dazu werden ein Biodiesel und ein Blend aus einem Biodiesel und einem fossilen Heizöl über einen Zeitraum von bis zu 24 Monaten gelagert und mittels Infrarotspektrometrie (IR), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) untersucht.





## Materialien und Methoden

### Langzeitlagerung von Brennstoffen

Ein reiner Biodiesel (B6) und ein Blend (B3) aus Biodiesel und Heizöl Extra Leicht (Tabelle 1) wurden über zwölf Monate (purer Biodiesel) bzw. 24 Monate (Blend) in offenen Glasgefäßen in einem Heizschrank bei 40 °C gelagert. Alle sechs Wochen erfolgte eine Entnahme und die Brennstoffe wurden auf Veränderungen in der Zusammensetzung untersucht.

Tabelle 1: Biodiesel und Blends der Langzeitlagerung.

Bezeichnung	Inhalt
B1	Heizöl A
B2	Heizöl B
<b>B3</b>	<b>Heizöl A + 10 % (m/m) FAME 2</b>
B4	Heizöl B + 10 % (m/m) FAME 2
B5	FAME 2 (70 % RME + 30 % SME)
<b>B6</b>	<b>FAME 1 (100 % RME)</b>

RME, SME = Biodiesel aus Rapsöl bzw. Sojaöl; die hier behandelten Brennstoffe sind fett dargestellt

### Infrarotspektrometrie (IR)

Die unverdünnten Proben wurden in einem Probenträger mit Bariumfluorid-Fenster gemessen. Verwendet wurde ein Bruker Vector 22 Spektrometer.

### Massenspektrometrische Untersuchung des Sediments

Das Sediment wurde mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (Thermo Fisher, Orbitrap LTQ XL) untersucht.

### Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Circa 100 mg der Probe wurden in 1 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die Lösung wurde mittels PSS SECurity GPC System, gekoppelt mit Brechungsindex-Detektor (Agilent Infinity 1260 RID), untersucht. Eine Kombination von einer Vorsäule mit 5 cm Länge und drei Säulen desselben Typs (PSS SDV 100Å 5µm) mit jeweils einer Länge von 30 cm wurde eingesetzt. THF wurde als mobile Phase (0,7 mL/min) verwendet. Die Zuordnung des Elutionsvolumens zur molaren Masse erfolgte durch eine Kalibration mit Polyethylenglycolen (194-16.100 Da).

### Ergebnisse und Diskussion

Der Biodiesel zeigte keine Sedimentbildung. Im Blend B3 jedoch entstand nach einer Lagerdauer von 16,5 Monaten ein Sediment. Mithilfe der IR wurde überprüft, ob die Sedimentbildung auch von Veränderungen in der Zusammensetzung der Brennstoffe begleitet war. Der rein biogene Brennstoff (nicht abgebildet) zeigt einen permanenten Anstieg der Banden einiger funktioneller Gruppen, wie der Carbonyl- und Alkohol-Bande sowie einen Anstieg der *trans*-Doppelbindungen bei gleichzeitiger Abnahme der natürlich vorkommenden *cis*-Doppelbindungen.

Anders sieht es in den IR-Spektren des Blends B3 aus (Abbildung 1).

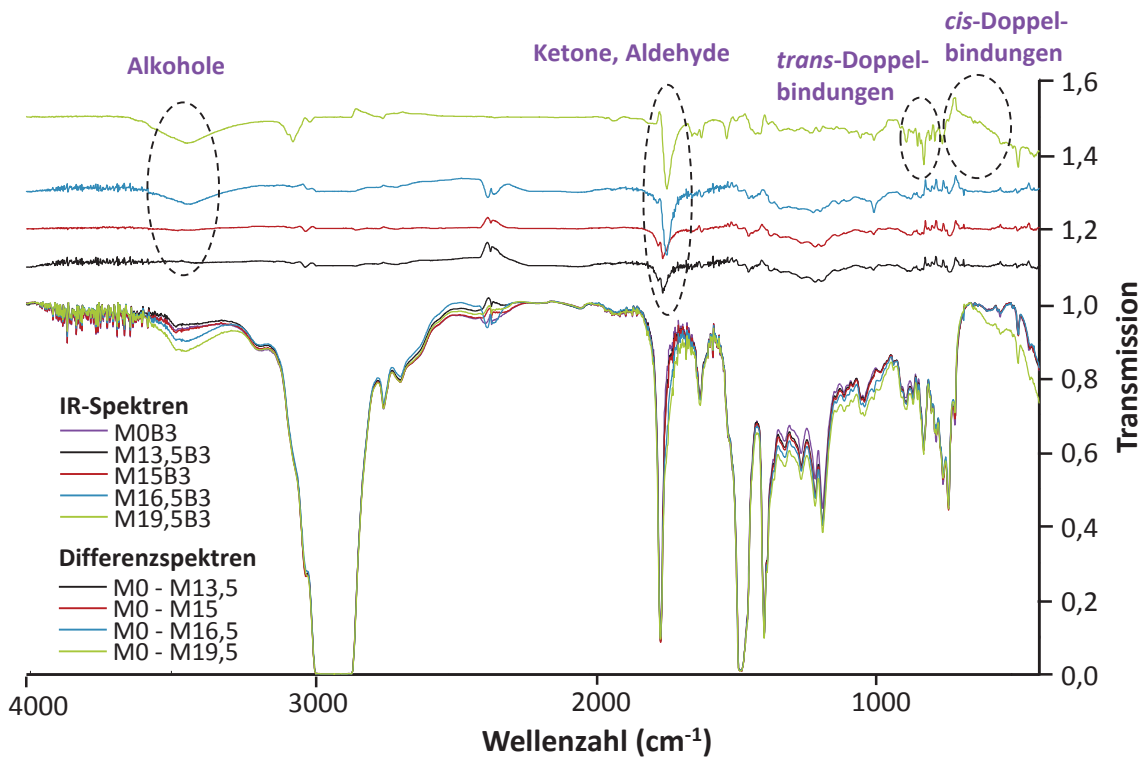


Abbildung 1: IR-Spektren und Differenzspektren des Blends B3.

Zunächst ist der Blend B3 über einen langen Zeitraum stabil aber Verluste der leichtflüchtigen aromatischen Verbindungen (ca.  $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) sind sichtbar. Mit Einsetzen der Sedimentbildung nach 16,5 Monaten sind auch Veränderungen in den IR-Spektren zu beobachten. Ein Anstieg der Alkohol- (ca.  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) und Aldehyd-/Ketogruppen (ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) ist zu sehen, gefolgt von einer Abnahme der *cis*-Doppelbindungen bei gleichzeitigem Anstieg der *trans*-Doppelbindungen, was auf reaktionsbedingte Isomerisierungen der Doppelbindungen durch Oxidation zurückzuführen ist.

#### Gel-Permeations-Chromatographie

Nach 16,5 Monaten Alterung gibt es Unterschiede bei der Molmassenverteilungen des Blends B3 und des reinen Biodiesels (Abbildung 2). So nimmt der Anteil der ursprünglichen FAME-Monomere ab, gleichzeitig steigt der Anteil an oxidierten Monomeren und Dimeren. Die Sedimentbildung könnte dadurch zu erklären sein, dass der Anteil polarer Verbindungen im Brennstoff ansteigt und diese ab einer gewissen Menge nicht mehr in der größtenteils unpolaren Matrix des Blends löslich sind.

Im reinen Biodiesel ist, auch in den IR-Spektren, ein kontinuierlicher Anstieg der oxidierten Monomere, der Dimere, der Trimere sowie weiterer Oligomere zu erkennen. Der Grund, warum hier jedoch keine Sedimente gebildet werden, könnte sein, dass der biogene Brennstoff aufgrund der Fettsäuremethylester polarer ist als der Blend und die Oxidationsprodukte noch in der Matrix löslich sind.

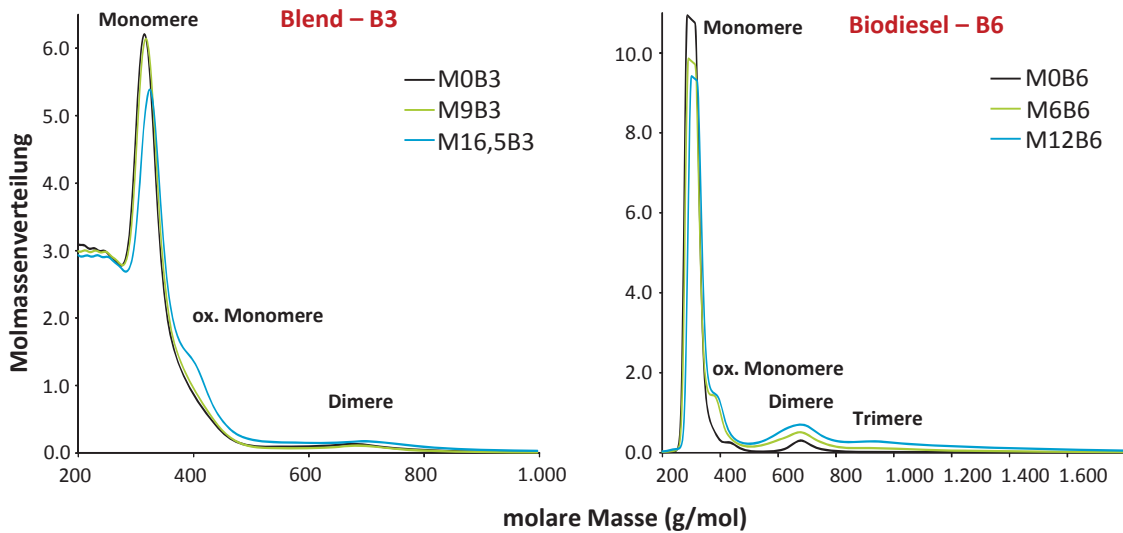


Abbildung 2: GPC-Messungen des Blends B3 (links) und Biodiesels B6 (rechts); M = Lagerdauer in Monaten, Bx = Art des Brennstoffes.

#### Massenspektrometrische Untersuchung des Sediments

Diese Ergebnisse scheinen zu zeigen, dass ausschließlich die biogenen Komponenten an den Sedimenten beteiligt wären. Weitergehende Arbeiten zeigen jedoch, dass auch fossile Komponenten Kopplungsprodukte bilden, die in Sedimenten aus fossilen Brennstoffen nachgewiesen werden können. Daher wurde das Sediment aus dem Blend B3 mittels Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie untersucht. Das Oribtrap Massenspektrometer erlaubt es, aus den erhaltenen Masse-zu-Ladungsverhältnissen Summenformeln zu erhalten, mit denen eine wahrscheinliche Zusammensetzung der Verbindungen aus den Einzelkomponenten der Brennstoffe erschlossen werden kann.

In Abbildung 3 ist ein Ausschnitt aus dem Massenspektrum dargestellt. Dimere aus den Fettsäuremethylestern zeigen sich (gelb unterlegt), die aus einem FAME-Molekül bestehen, bei dem die Kette erhalten geblieben ist und einem FAME-Molekül, bei dem die Kette an Position neun oder zwölf gespalten wurde. Verbindungen mit bis zu sieben weiteren Sauerstoffatomen konnten nachgewiesen werden. Interessanter jedoch sind die Kopplungsprodukte aus Fettsäuremethylestern und stickstoffhaltigen Verbindungen. Eine mögliche Struktur könnte so aussehen, wie sie in blau unterlegt abgebildet ist.

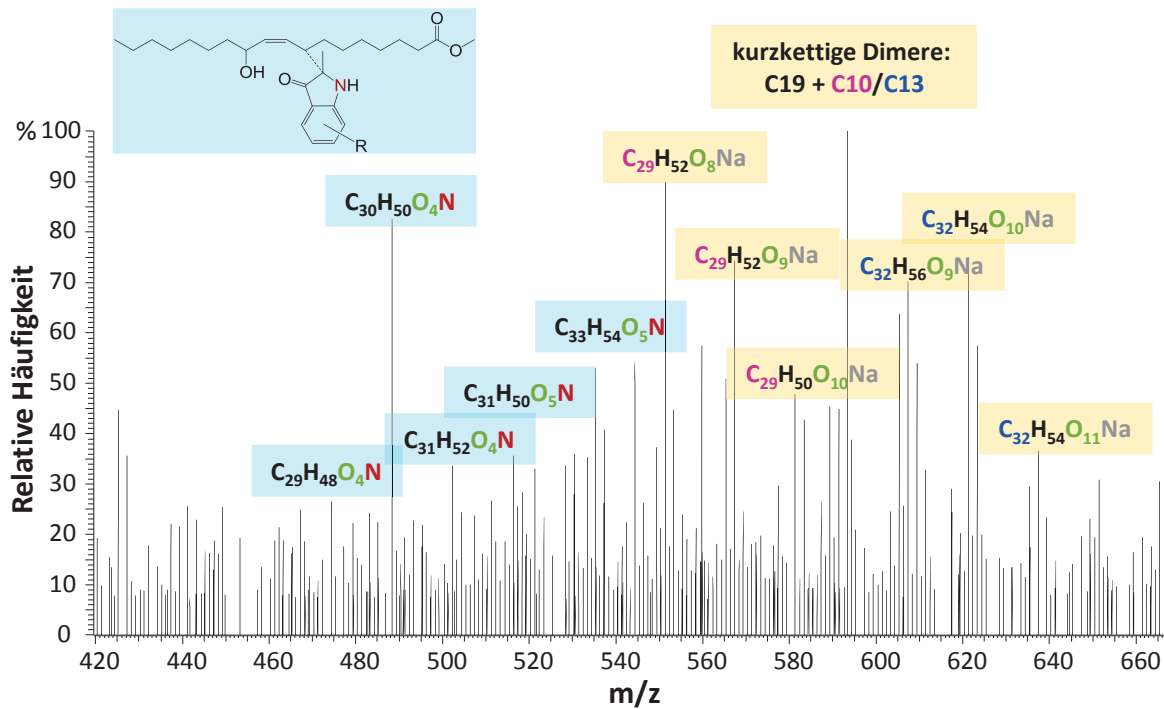


Abbildung 3: ESI-Massenspektrum (pos. Modus) des Sediments des Blends B3; R = unterschiedliche Alkylreste.

Somit konnte zum ersten Mal eine Beteiligung von fossilen Komponenten an der Sedimentbildung gezeigt werden.

### Zusammenfassung

Durch die analytisch-chemischen Untersuchungen eines Biodiesels und eines Blends konnte die Bildung von Oxidationsprodukten in den Brennstoffen nachvollzogen werden. Im Biodiesel B6 waren kontinuierliche Veränderungen in der Zusammensetzung (IR, Gel-Permeations-Chromatographie) feststellbar. Der Blend B3 hingegen zeigte erst dann Veränderungen (IR, Molmassenverteilung), als auch optisch die Sedimentbildung zu erkennen war. In beiden Brennstoffen wurde ein Anstieg oxidierter FAME-Monomere und Dimere beobachtet. Hochoxydierte Monomere und Dimere wurden nachgewiesen. Im Biodiesel entstanden außerdem Trimere und höhere Oligomere. Dennoch entstand kein Sediment, was auf die bessere Löslichkeit der oxidierten Verbindungen in der polareren Matrix des Biodiesels gegenüber dem Blend zurückzuführen ist.

Die interessanteste Entdeckung konnte durch die massenspektrometrische Untersuchung des Sediments gemacht werden, indem die erste bekannte Bildung von Kopplungsprodukten aus Stickstoffverbindungen und Fettsäuremethylestern gezeigt wurde.

### Literatur

[1] Beaver, B.; Gao, L.; Burgess-Clifford, C.; Sobkowiak, M., *Energy & Fuels*. **2005**, 19, 4, 1574-1579.





## Dieselmotoremissionen und ihre biologischen Effekte - Ein Überblick aus 20 Jahren eigener Studien

Jürgen Bünger<sup>1,4</sup>, Götz Westphal<sup>1</sup>, Thomas Brüning<sup>1</sup>, Olaf Schröder<sup>2</sup>, Axel Munack<sup>3,4</sup>, Jürgen Krahl<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA)

<sup>2</sup> Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

<sup>3</sup> Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig

<sup>4</sup> Fuels Joint Research Group, [www.fuels-jrg.de](http://www.fuels-jrg.de)

### Abstract

Weltweit sind ein Großteil der Bevölkerung und insbesondere Beschäftigte an zahlreichen Arbeitsplätzen durch Dieselmotoremissionen (DME) exponiert. DME sollen zu verschiedenen Gesundheitsrisiken der Atemwege und der Lunge sowie des Herz-Kreislauf-Systems beitragen. Aus arbeitsmedizinisch-epidemiologischen Studien geht hervor, dass akute und chronische Effekte von DME vor allem mit hohen Partikelexpositionen assoziiert sind. Im Jahr 2012 wurden DME von der International Agency for Research on Cancer (IARC), einer Tochterorganisation der WHO als mutagen und humankanzerogen eingestuft.

In unserem interdisziplinären Forschungsverbund aus Ingenieuren, Chemikern, Biologen und Ärzten (Fuel Joint Research Group, FJRG) werden seit über zwei Jahrzehnten DME und ihre biologischen Effekte untersucht. Aus 32 Projekten wurden die Daten der DME zu gesetzlich limitierten Komponenten und biologischen Effekten zusammengestellt und im Zeitverlauf analysiert.

Die Resultate der letzten 20 Jahre zeigen, dass in DME aus Pkw und Lkw die gesetzlich regulierten Abgasbestandteile Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und Partikelmasse (PM) bedeutend abgesenkt wurden. Das gleiche gilt auch für die Mutagenität der DME als Surrogatmarker der krebsauslösenden Wirkungen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass die Gesundheitsrisiken durch DME für die Allgemeinbevölkerung und an Arbeitsplätzen im Transportwesen stark verringert wurden. In anderen Arbeitsbereichen, vor allem beim Betrieb von Dieselmotoren unter Dach und unter Tage, muss dieses niedrige Emissionsniveau noch erreicht werden.

Ob auf dem derzeit technisch machbaren sehr niedrigen Emissionsniveau noch ein erhöhtes Risiko durch DME am Arbeitsplatz oder für die Allgemeinbevölkerung existiert, ist nach der vorliegenden Datenlage noch nicht sicher abschätzbar.

Zur Risikobewertung und im Sinne der Prävention müssen neue Technologien und Kraftstoffe durch Emissionsmessungen und toxikologische Screening-Tests zeitnah hinsichtlich der zu erwartenden Emissionen und Risiken untersucht werden.

## Einleitung

Durch Immissionen aus dem Straßenverkehr und anderen Quellen ist ein Großteil der Bevölkerung durch DME belastet. Auch Beschäftigte an zahlreichen Arbeitsplätzen z.B. im Bau- oder Transportgewerbe sind gegenüber DME exponiert. Besonders hoch sind die Belastungen bei Betrieb von Dieselmotoren in Gebäuden und unter Tage. DME sollen zu verschiedenen kardiovaskulären und pulmonalen Gesundheitsrisiken beitragen. Aus arbeitsmedizinisch-epidemiologischen Studien geht hervor, dass akute und chronische Effekte von DME vor allem mit den Partikelemissionen assoziiert sind. Aktuell wurden DME von der International Agency for Research on Cancer (IARC), einer Tochterorganisation der WHO, als mutagen und humankanzergen eingestuft (Benbrahim-Tallaa et al. 2012). Diese Einstufung beruht auf Studien, denen Expositionen am Arbeitsplatz aus den 1950er bis 1980er Jahren zugrunde liegen. Wegen der inzwischen sehr stark reduzierten Emissionen moderner Dieselmotoren, aber auch aus verschiedenen anderen Gründen, wurde die Entscheidung der IARC kritisiert (Crump et Landingham 2012, Gamble et al. 2012, McClellan et al. 2012). Die Reduktion der Partikelmassenemissionen aus Dieselmotoren seit den 1970er Jahren zeigt die Abbildung 1.

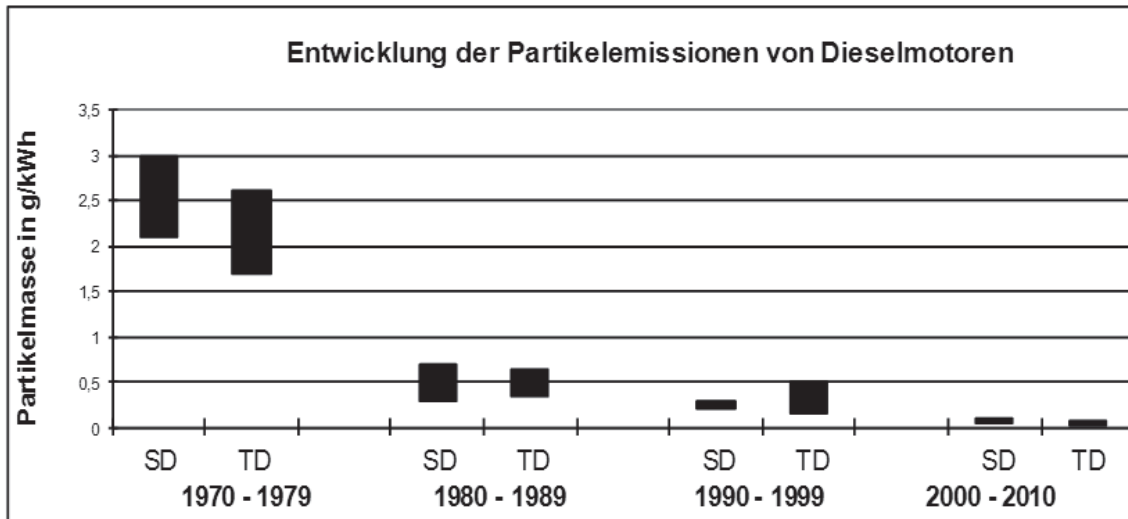


Abbildung 1 Reduktion der Partikelmassenemissionen aus Dieselmotoren (SD = Saugmotor, TD = Turbomotor) seit den 1970er Jahren.

Seit 1992 werden die zulässigen Dieselabgaskonzentrationen von Neufahrzeugen in der EU reglementiert und die zulässigen Emissionen seitdem immer weiter reduziert. Tabelle 1 zeigt die Verminderung der Werte für Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>), Partikelmasse (PM) für Lkw. Die Absenkung der Grenzwerte für Pkw war ähnlich groß.

Tabelle 1 Absenkung der in der EU zulässigen Emissionen für CO, HC, NO<sub>x</sub> und PM am Beispiel der Lkw im Zeitraum 1992 bis 2013.



Norm	Motorenprüfstand							Faktor der Absenkung
	Euro I	Euro II	Euro II	Euro III	Euro IV	Euro V	Euro VI	
Typprüfung	1/1992	10/1996	10/1998	10/2000	10/2005	10/2008	01/2013	
Testzyklus	ESC R-49	ESC R-49	ESC R-49	ESC	ESC	ESC	WHSC	
<b>CO</b>	4,5	4,0	4,0	2,1	1,5	1,5	1,5	<b>3</b>
<b>HC</b>	1,1	1,1	1,1	0,66	0,46	0,46	0,13	<b>8,5</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	8,0	7,0	7,0	5,0	3,5	2,0	0,40	<b>20</b>
<b>PM</b>	0,612	0,25	0,15	0,10	0,02	0,02	0,01	<b>61,2</b>

Parallel zu großen Anstrengungen der Hersteller von Dieselmotoren und -fahrzeugen, diese Grenzwerte einzuhalten, wurden auch die Kraftstoffe verbessert (z.B. Senkung des Schwefelgehaltes von normalem Dieselmotorkraftstoff (DK) von >500 ppm auf <10 ppm) und es wurden neue biogene (z.B. Rapsölmethylester, RME, Biodiesel) und mineralölbasierte Kraftstoffe (z.B. Gas to Liquid, GtL) entwickelt. Wie weit moderne Motoren, Kraftstoffe und Abgasnachbehandlungssysteme die Emissionen von Dieselfahrzeugen reduziert haben, ist aktuell Gegenstand wissenschaftlicher Diskussion. Um die Datenlage in dieser Frage zu verbreitern, wurden die Ergebnisse der Studien unserer Arbeitsgruppe aus dem Zeitraum 1993 bis 2012 vergleichend ausgewertet.

## Materialien und Methoden

In unserem interdisziplinären Forschungsverbund aus Ingenieuren, Chemikern, Biologen und Ärzten (Fuels Joint Research Group, FJRG) werden seit zwei Jahrzehnten Dieselmotoremissionen (DME) und ihre biologischen Effekte untersucht. Aus 32 Projekten wurden die Daten der DME zu gesetzlich limitierten Komponenten und biologischen Effekten zusammengestellt und im Zeitverlauf analysiert. Getrennt nach biogener oder fossiler Herkunft der Kraftstoffe wurden die Ergebnisse für Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO<sub>x</sub>), Partikelmasse (PM) und Mutagenität der DME aus der Verbrennung von Pkw und Lkw-Motoren ausgewertet und dargestellt. Die Mutation ist der erste Schritt der Krebsentstehung. Daher ist die Bestimmung mutagener Effekte der DME ein Surrogatmarker für das krebserregende Potenzial der Emissionen.

## Ergebnisse und Diskussion

Für alle genannten Emissionskomponenten zeigte sich im Zeitverlauf eine Reduktion der Emissionen (Bünger et al. 2000, Bünger et al. 2012). Zur Reduktion trugen sowohl die modernen Motoren als auch die weiter- bzw. neuentwickelten Kraftstoffe und insbesondere die Abgasnachbehandlung mittels Dieseloxydationskatalysator (DOC), Dieselpartikelfilter (DPF) oder selektiver katalytischer Reduktion (SCR) bei.

Mit DOC wurde CO auf weniger als 0,01 g/kWh und HC auf unter 0,0005 g/kWh abgesenkt. Insgesamt lagen die Werte im Zeitverlauf immer weit unter den zulässigen EU-Grenzwerten. Beide



Abgaskomponenten sollten unter den aktuellen Expositionsbedingungen am Arbeitsplatz kein Gesundheitsrisiko mehr darstellen.

Die NO<sub>x</sub>-Reduktion betrug etwa 75% und wurde durch den Einsatz von SCR-Systemen auf über 95% gesteigert. Allerdings lagen die Emissionen für die fossilen Kraftstoffe jeweils nur knapp unter dem Limit für NO<sub>x</sub>. Bei den Biodieselmotoren überschritten die Emissionen den Grenzwert um bis zu 25%. Stickoxide sind ein Sammelbegriff für Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>). Letzteres besitzt eine Reizwirkung auf die Atemwege. Obwohl eine Übersichtsarbeit experimenteller und epidemiologischer Studien eindeutige akute Effekte bei Gesunden erst ab 400 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> und bei Patienten mit leichtem Asthma oberhalb von 200 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> ergab und die Datenlage zur Ableitung eines Jahresmittelwertes nicht ausreichte, wurde aus umweltmedizinischer Sicht empfohlen, einen jährlichen Mittelwert von 20 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> in der Außenluft einzuhalten (Kraft et al. 2005). Auch ein systematischer Review aller experimentellen und epidemiologischen Arbeiten aus dem Zeitraum 2002 bis 2006 ergab keine ausreichende Evidenz für einen Grenzwert in dieser Höhe (Latzka et al. 2009). In der EU gilt für die Außenluft ein 1h-Wert von 200 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> und ein Jahresmittelwert von 40 µg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Für NO<sub>2</sub> gibt es zurzeit in Deutschland keinen gültigen Arbeitsplatzgrenzwert, die MAK-Kommission der DFG hat aber 0,95 mg/m<sup>3</sup> (0,5 ppm) vorgeschlagen. In Österreich beträgt der Grenzwert 6 mg/m<sup>3</sup> (3 ppm).

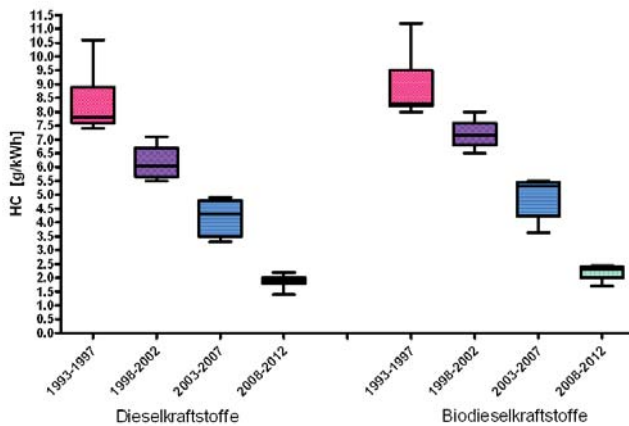


Abbildung 2 Reduktion der Stickoxide im Diesellabgas ohne Abgasnachbehandlung.

Die PM-Reduktion seit 1993 betrug bis zu 90% ohne und bis zu 99,9% mit DPF (Abbildung 3). Da der größte Teil der mutagenen PAH an Partikel gebunden ist, resultierte auch eine Minderung mutagener Effekte (Abbildung 4).

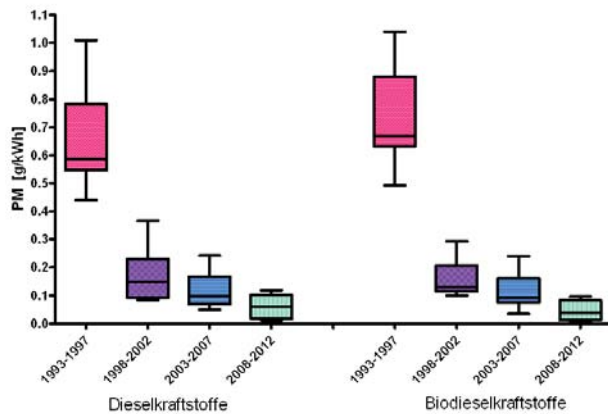


Abbildung 3 Reduktion der Partikelmasse im Dieselaabgas im Zeitverlauf.

Da nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Erkenntnisstand die Partikel die wesentlichen Effekte der DME verursachen, bedeutet deren Reduktion mit hoher Wahrscheinlichkeit, dass auch gesundheitliche Risiken entsprechend abgesenkt wurden. Eine anhaltende Diskussion betrifft die ultrafeinen Nanopartikel, deren gesundheitliche Bedeutung größer sein und deren Zahl nicht wesentlich vermindert sein soll. Für diese Hypothesen fehlen aber bislang stichhaltige wissenschaftliche Beweise. Unsere Messungen von Partikelanzahl- und Partikelgrößenverteilungen zeigen im Zeitverlauf eine Abnahme bei modernen Motoren. Darüber hinaus halten DPF auch ultrafeine Partikel zurück, wenn auch die Effektivität geringer als für größere Partikel ist.

Die insbesondere für DK in den ersten Studien (Stalder et al. 1993) beobachtete hohe Mutagenität sank über die zwei Jahrzehnte relativ kontinuierlich ab (Abbildung 4). Bei Pkw mit Euro 5- und Euro 6 Zertifizierung und einem Lkw mit Euro VI Standard war die Mutagenität in dem durchgehend seit 1993 verwendeten Standard-Protokoll des bakteriellen Rückmutationstestes gegenüber der Spontanmutationsrate nicht mehr signifikant erhöht.

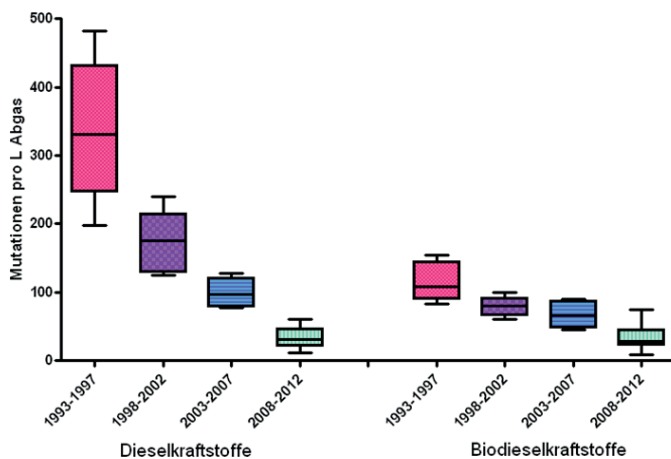


Abbildung 4 Reduktion der mutagenen Effekte von Dieselaabgas im Zeitverlauf.

In einigen Kraftstoffprojekten wurden allerdings unerwartet hohe mutagene Effekte beobachtet, obwohl die gesetzlich limitierten Emissionen für diese Kraftstoffe keine oder nur geringe Auffälligkeiten ergaben. So wiesen die Abgaspartikulate von Rapsöl wie schon 1993 (Stalder et al. 1993) auch in einem modernen Lkw-Motor eine stark erhöhte Mutagenität auf (Bünger et al. 2007).



Mischkraftstoffe (80% DK, 20% RME) führten in einem Versuchsmotor (Euro 0) und 2 verschiedenen Lkw-Motoren (Euro III und Euro IV) ebenfalls zu einem Anstieg der mutagenen Effekte der Partikelemissionen. Die Ursache könnte die Bildung von Oligomeren aus den Kraftstoffkomponenten sein (Schröder et al. 2013).

## Zusammenfassung und Ausblick

In den letzten Jahren wurden DME aus Pkw und Lkw und das damit verbundene Gesundheitsrisiko bedeutend abgesenkt. In allen anderen Arbeitsbereichen, vor allem beim Betrieb von Dieselmotoren in Gebäuden und unter Tage muss dieses niedrige Emissionsniveau auch erreicht werden (Minimierungsgebot).

Ob auf dem derzeit erreichbaren niedrigen Niveau noch ein erhöhtes Risiko durch diese DME am Arbeitsplatz oder für die Allgemeinbevölkerung existiert, ist nach der vorliegenden Datenlage nicht sicher abschätzbar.

Zur Risikobewertung und im Sinne der Prävention müssen neue Technologien und Kraftstoffe durch Emissionsmessungen und Kurzzeit-Screening-Tests zeitnah hinsichtlich der zu erwartenden Emissionen und Risiken untersucht werden. Aus diesem Grunde ist die FJR in aktuelle Projekte namhafter Automobil- und Kraftstoffhersteller eingebunden, da in der Vergangenheit in einigen Studien unerwartete mutagene Effekte neuer Kraftstoffe bzw. Mischkraftstoffe (Blends) auftraten, die aus der Messung der gesetzlich limitierten Emissionen von CO, HC, NO<sub>x</sub> und PM nicht erkennbar waren (Bünger et al. 2007, Schröder et al. 2013).

## Literatur

Benbrahim-Tallaa L, Baan RA, Grosse Y, Lauby-Secretan B, El Ghissassi F, Bouvard V, Guha N, Loomis D, Straif K, International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group: Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. *Lancet Oncol* 13, 663 – 664 (2012).

Bünger J, Krahl J, Munack A, Ruschel Y, Schröder O, Emmert B, Westphal G, Müller M, Hallier E, Brüning T: Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. *Arch Toxicol* 81, 599 – 603 (2007).

Bünger J, Krahl J, Schröder O, Schmidt L, Westphal GA: Potential hazards associated with combustion of bio-derived versus petroleum-derived diesel fuel. *Crit Rev Toxicol* 42,732-750 (2012).

Bünger J, Müller MM, Krahl J, Baum K, Weigel A, Hallier E, Schulz TG: Mutagenicity of diesel engine particles from two fossil and two plant oil fuels. *Mutagenesis* 15, 391-397 (2000).

Crump K, van Landingham C: Evaluation of an exposure assessment used in epidemiological studies of diesel exhaust and lung cancer in underground mines. *Crit Rev Toxicol* 42, 599-612 (2012).

Gamble JF, Nicolich MJ, Boffetta P: Lung cancer and diesel exhaust: an updated critical review of the occupational epidemiology literature. *Crit Rev Toxicol* 42, 549-598 (2012).



Kraft M, Eikmann T, Kappos A, Künzli N, Rapp R, Schneider K, Seitz H, Voss JU, Wichmann E: The German view: effects of nitrogen dioxide on human health—derivation of health-related short-term and long-term values. *Int J Hyg Environ Health* 208, 305–318 (2005).

Latza U, Gerdes S, Baur X: Effects of nitrogen dioxide on human health: systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006. *Int J Hyg Environ Health* 212, 271-287 (2009).

McClellan RO, Hesterberg TW, Wall JC: Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology. *Regul Toxicol Pharmacol* 63, 225-58 (2012).

Schröder O, Bünger J, Munack A, Knothe G, Krahl J: Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. *Fuel* 103, 414-420 (2013).

Stalder K, Gerhard V, Frohmann H, Krahl J: Zytotoxizität und Mutagenität von Dieselruß bei Verwendung von Rapsmethylester als Kraftstoff. In: Triebig G, Stelzer O (Hrsg.) *Verh Dt Ges Arbeitsmed* 33, Gentner Verlag, Stuttgart, 75-78 (1993).





