

FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 27

Martin Unglert, Dieter Bockey, Jürgen Krahl
und 13 weitere Autoren

Handlungsfelder und Forschungsbedarf bei Biokraftstoffen

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



Cuvillier Verlag Göttingen

Handlungsfelder und Forschungsbedarf bei Biokraftstoffen

UFOP-Fachkommission

„Biokraftstoffe & Nachwachsende Rohstoffe“

Handlungsfelder und Forschungsbedarf bei Biokraftstoffen

Martin Unglert¹, Dieter Bockey², Christine Bofinger³, Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz⁴, Georg Fisch³, Rolf Luther⁵, Dr. Martin Müller⁶, Dr. Kevin Schaper³, Dr. Jennifer Schmitt³, Dr. Olaf Schröder¹, Dr. Ulrike Schümann⁵, Prof. Dr.-Ing. Helmut Tschöke (em.)⁷, Dr. Edgar Remmele⁸, Dr. Richard Wicht⁹, Markus Winkler¹⁰, Prof. Dr. Jürgen Krahl¹¹

¹ Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

² Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen (UFOP), Berlin

³ SGS Germany GmbH – Oil, Gas & Chemicals, Speyer

⁴ Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Universität Rostock

⁵ Fuchs Schmierstoffe GmbH, Mannheim

⁶ ERC Additiv GmbH, Buchholz

⁷ Institut für Mobile Systeme der Universität Magdeburg

⁸ Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), Straubing

⁹ Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V., Berlin

¹⁰ DEUTZ AG, Köln

¹¹ Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Lemgo

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7088-5

eISBN 978-3-7369-6088-6

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Motivation und Hintergrund.....	6
2.1	Verfügbarkeit fossiler Ressourcen	8
2.2	Erwartete Entwicklung der Mobilität	10
2.3	Antriebe und Kraftstoffe der Zukunft	12
3	Biokraftstoffe.....	14
3.1	Ausgewählte Biokraftstoffe im Überblick.....	19
3.1.1	Biodiesel – Fettsäuremethylester	19
3.1.2	Oxymethylen-Dimethylether (OME).....	20
3.1.3	Hydrogenated Vegetable Oil (HVO)	20
3.1.4	Reine Pflanzenöle	20
3.2	Bestandsaufnahme	21
3.3	Nachhaltigkeit und Akzeptanz.....	26
4	Biokraftstoffmix der Zukunft.....	27
5	(Bio)Kraftstoffe und Elektromobilität	29
6	Risiken und Herausforderungen durch Biokraftstoffe	31
6.1	Materialverträglichkeit	31
6.2	Auswirkungen auf den dieselmotorischen Gemischbildungsprozess.....	31
6.3	Auswirkungen auf den dieselmotorischen Verbrennungsprozess.....	32
6.4	Auswirkungen auf die dieselmotorische Abgasnachbehandlung	35
7	Alterung von Kraftstoffen	38
7.1	Autoxidation	39
7.2	Thermisch oxidative Alterung.....	42
7.3	Polymerisation	43
7.4	Radikalstabilität.....	44
7.5	Alterung von regenerativen Kraftstoffen.....	45
7.5.1	Fettsäuremethylester.....	45
7.5.2	HVO.....	46
7.5.3	langkettige Alkohole	47
7.5.4	OME	48

8	Polaritätseffekte.....	50
8.1	B20-Effekt	50
8.2	Interne Dieselinjektor Deposits (IDID).....	51
8.3	Polarität von synthetischen Kraftstoffen.....	51
8.4	Verbrennungsoptimierung durch Kraftstofferkennung.....	52
8.4.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	52
8.4.2	Nahinfrarotspektroskopie.....	53
8.4.3	Fluoreszenzspektroskopie.....	53
8.5	Additive und mögliche Qualitätsbeeinflussung.....	54
9	Verbrennungsoptimierung und Hybridisierung.....	56
10	Forderung an die Klimapolitik	58
11	Zukünftige Anforderung an die Biokraftstoffforschung	60

1 Einleitung

Die motorische Verbrennung von Chemikalien ist weit mehr als die Wandlung von chemischer Energie in Bewegungsenergie. Kraftstoff, Motor und Abgasnachbehandlung bilden eine Einheit mit wechselseitigen Abhängigkeiten und Optimierungspotenzialen.

Während schon Rudolf Diesel Biokraftstoffe und Pflanzenöle in seinen Motoren einsetzte, gelang der Durchbruch der Biokraftstoffe in Deutschland und in der Europäischen Union erst zur letzten Jahrhundertwende.

Hochtechnisierte Aggregate der motorischen Neuzeit erfordern heute maßgeschneiderte Kraftstoffe, die auch mit der Abgasnachbehandlung harmonisieren und zudem Nachhaltigkeitskriterien erfüllen müssen.

In Deutschland begann die Geschichte der alternativen Kraftstoffe mit dem Durchbruch des Biodiesels gegen Mitte der 1990er Jahre, der seit seinen Anfängen von der Union für Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) begleitet wird. Die UFOP bezieht seit 2005 einen Teil ihrer Expertise aus ihrer Fachkommission „Biokraftstoffe und Nachwachsende Rohstoffe“, in der Vertreter aus der Motoren-, Mineralöl-, Biokraftstoff-, Additiv- und Automotivindustrie gemeinsam mit Wissenschaftlern aus Hochschulen und Forschungseinrichtungen sowie Verbandsvertretern die Potenziale und Anforderungen an Biokraftstoffe der Zukunft erörtern, Strategien beraten und Projektvorhaben initiieren. Wenn möglich, werden gezielt Nachwuchswissenschaftler gefördert.

In den Jahren 2016 bis 2018 wurden intensiv die zukünftigen Herausforderungen an Biokraftstoffe als Reinkraftstoff und Blendkomponente aus Sicht von Wirtschaft und Wissenschaft diskutiert. Im Ergebnis ist das vorliegende Papier entstanden, das aus Sicht der UFOP-Fachkommission, den Forschungs- und Handlungsbedarf zur Sicherstellung der Forschungsförderung, einschließlich der Gewinnung des wissenschaftlichen Nachwuchses, für diesen bedeutenden Wirtschaftssektor der nächsten Jahre zusammenfasst.¹

¹ Die Ergebnisse der UFOP-Fachkommission sollen in reduzierter Form als internationaler Zeitschriftenbeitrag veröffentlicht werden.

2 Motivation und Hintergrund

Mit dem Klimaschutzabkommen von Paris stimmten die Unterzeichnerstaaten der völkerrechtlich verbindlichen Zielsetzung zu, den Anstieg der globalen Erderwärmung bis 2050 auf maximal zwei Grad Celsius zu begrenzen. Angestrebt werden soll möglichst die Begrenzung dieses Anstiegs auf maximal 1,5 Grad. Diese Zielsetzungen bedeuten zugleich, dass das globale „Gesamtbudget“ aller Klimagase noch etwa 750 Gigatonnen (für das 2-Grad-Ziel) beträgt, die global in dem verbleibenden Zeitraum noch in die Atmosphäre abgegeben werden dürfen. Global werden aktuell jährlich etwa 40 Gigatonnen Klimagase emittiert. Die Zeit wird also knapp. Grundsätzliches Ziel ist es, die schon sichtbaren Folgen des Klimawandels zu beschränken. Es ist daher die Hypothek und damit die besondere Verantwortung der Industrieländer, mit ambitionierten Maßnahmen und innovativen Technologien den Transformationsprozess beschleunigt zu begleiten. Eine zentrale Herausforderung ist bei einer im Jahr 2050 auf mehr als neun Milliarden Menschen gewachsenen Bevölkerung der steigende globale Verkehr, der insbesondere in den Schwellenländern zunimmt. Klimawissenschaftler schlagen Alarm und mahnen mit Nachdruck eine Verkehrswende an. Derzeit liegt der Anteil des Verkehrs an den globalen Klimagasemissionen bei mehr als 14 Prozent, hierzulande mit etwa 170,6 Mio. t bei ca. 19 Prozent. Je Einwohner liegt in den OECD-Staaten laut Internationalem Transport Forum (ITF) der mobilitätsbedingte CO₂-Ausstoß bei drei Tonnen je Einwohner. Vor diesem Hintergrund verpflichteten sich die Unterzeichnerstaaten des Klimaschutzabkommens spätestens im Jahr 2019/2020 verbindliche nationale Klimaschutzaktionspläne vorzulegen. Deutschland stellte den nationalen Klimaschutzplan 2050 zur Klimaschutzkonferenz in Marrakesch (COP22) im November 2016 vor. Die Bundesregierung kündigte in ihrem Koalitionsvertrag an, mit dem Klimaschutzgesetz die im Klimaschutzplan vorgegebenen sektoralen Treibhausgasziele verbindlich festzuzurren. Im Lichte dieser Herausforderungen stellt sich naturgemäß die Frage nach der Gestaltung des sogenannten Transformationsprozesses, also der Umstieg auf effiziente und bezahlbare treibhausgasneutrale alternative Kraftstoffe und Antriebe. Politik und die betroffene Wirtschaft stehen jeweils unter massivem Handlungs- bzw. Innovationsdruck.

Umstellungsprozesse, die zudem noch als Maßstab für den Erfolg das gewohnte Nachfrageverhalten der Verbraucher berühren, sind zeitraubend und müssen deshalb mit Blick auf die vielfältigen Herausforderungen der unterschiedlichen Handlungsfelder ideologiefrei und technologieoffen gestaltet sein. Der vorgegebene Zeithorizont bis 2050 macht deutlich, dass die Dekarbonisierung des globalen Verkehrs für die Zielerreichung die Weiterentwicklung vorhandener sowie die Prüfung und Nutzung innovativer Technologien erfordert. Global ist und bleibt in diesem Prozess der Verbrennungsmotor der wichtigste Antrieb. Mit Biokraftstoffen beginnt global der Prozess zur Defossilisierung der Kraftstoffe und damit des Verkehrs. Dieser Prozess wird regional durch das Potenzial der Ressourcenverfügbarkeit und durch die natio-

nal gesetzlich vorgegebenen Beimischungsvorgaben getrieben. Hier muss der Grundsatz gelten, dass ausschließlich treibhausgasoptimierte und zertifizierte nachhaltige Biomasserohstoffe bzw. Biokraftstoffe eingesetzt werden. Diese Anforderungen sehen grundsätzlich die europäische Erneuerbare Energien-Richtlinie (2009/28/EG) und die verschärfte Nachfolgerichtlinie (RED II: 2018/2001/EG) als Voraussetzung für den Marktzugang in die EU vor. Diese gesetzlichen Anforderungen müssen daher im Falle von Drittlandsimporten (Biomasserohstoff bzw. Biokraftstoff) auch außerhalb der EU nicht nur umgesetzt, sondern ambitioniert im Gleichklang weiterentwickelt und überwacht werden.

Vor allem die Zusammensetzung der Dieselkraftstoffe mit unterschiedlichen Biodieselanteilen, Biokomponenten (Hydrotreated Vegetable Oil, HVO) und Rohstoffprovenienzen entwickelt sich global gesehen zu den größten Herausforderungen für die Mineralöl- und Fahrzeugindustrie. Die Motorenentwicklung und die zunehmend komplexer werdenden Systeme für die Abgasnachbehandlung stehen hier angesichts stetig steigender und datiert vorgegebenen emissionsrechtlichen Anforderungen richtungsweisend im Mittelpunkt. Gleichzeitig wird nicht nur gesetzlich, sondern auch kundenseitig das Angebot verbrauchsreduzierter, klimafreundlicher Motoren eingefordert.

Deutschland hat mit dem nationalen Klimaschutzplan 2050 das Treibhausgasminde-
rungsziel für den Verkehrssektor für den Zeitraum bis 2030 konkret vorgegeben. Als Ergebnis der Koalitionsverhandlungen werden alle Sektorziele gesetzlich und verbindlich verankert. Mit den auf EU-Ebene ab 2021 vorgegebenen CO₂-Grenzwerten für Neufahrzeuge (Pkw: 95 g CO₂/km und leichte Nfz: 147 g CO₂/km) in Verbindung mit weiteren bereits datierten Absenkungen ist der Einstieg in die Elektrifizierung durch Hybridisierung und durch rein elektrischen Antrieb vorgegeben. Auf EU-Ebene wurde für schwere Nutzfahrzeuge eine Einigung zur CO₂ Reduktion von 15 % bis 2025 und 30 % bis 2030 beschlossen. Die prozentuale Reduktion bezieht sich auf den CO₂ Ausstoß von 2019. Die Nichterfüllung führt andernfalls zu Strafzahlungen in Milliarden Höhe, die an die EU-Kommission abzuführen sind und folglich auf nationaler Ebene für die erforderlichen Investitionen nicht mehr zur Verfügung stehen. Nicht zuletzt die Androhung einer Pönale treibt die Innovationsentwicklungen in dem für die deutsche Volkswirtschaft so bedeutenden Wirtschaftssector an.

Eine verantwortliche und vorausschauende Umweltpolitik muss hier zwischen den technologischen Herausforderungen und dem im Zeitrahmen Machbaren unterscheiden können, um das maximal erreichbare CO₂-Einsparungspotenzial bis 2030 zu erschließen.

Der Dieselskandal hat zu Unrecht den Verbrennungsmotor als Technologieträger diskreditiert. Eine unsägliche Vermischung der öffentlich getriebenen Diskussion über manipulierte Abgasnachbehandlungssysteme, Schadstoffbelastungen in Innenstädten, Fahrverbote usw. führte zu der Grundsatzfrage nach der Perspektive des Verbrennungsmotors bis hin zu einer Verbotsdiskussion.

Es bleibt unbestritten, dass emissionsrechtliche Anforderungen erfüllt werden müssen. Deshalb muss die Zukunft des Verbrennungsmotors sich daran entscheiden, mit welchen Maßnahmenkonzepten die Motoren effizienter, noch schadstoffärmer und abhängig von der Entwicklung alternativer Kraftstoffe möglichst treibhausgasneutral betrieben werden können. Hier kommt dem Potenzial der wechselseitigen Optimierung von Motor, Kraftstoff und Abgasnachbehandlung eine bedeutende Rolle zu. Die Vielfalt der dazu benötigten Kompetenzen kann nur in einem großen interdisziplinären Ansatz erfolgreich sein.

Innerstädtische Emissionsbelastungen müssen vor dem Hintergrund der gesundheitlichen Wirkungen aber vor allem auch angesichts der in Europa unterschiedlichen Messszenarien bewertet werden. Ideologische oder technologiefeindliche Ansätze sind dabei abzulehnen. Gesundheits- und Klimaschutz müssen vor dem Hintergrund der Ressourceneffizienz, der Arbeitsplatzsicherheit und sozialer Aspekte bewertet werden. Dazu tragen verlässliche motorische Technologien und klimateffiziente Kraftstoffe in erheblichem Maße bei.

Vorschnelle Fahrverbote mögen politisch in einschlägigen Kreisen opportun sein. Für viele unmittelbar und mittelbar Betroffene (Pendler, Betriebe, Kunden) sind die Folgen nicht absehbar.

In jedem Fall führt eine unsachliche Kritik an der Zukunftsfähigkeit des Verbrennungsmotors dazu, dass junge Menschen in diesem umfassenden Fachgebiet nicht mehr studieren wollen. Damit fehlen der Wirtschaft mittelfristig Nachwuchsingenieurinnen und -ingenieure, die am Wirtschaftsstandort Deutschland dringend zur Zukunftssicherung benötigt werden.

Die Autoren dieses Aufsatzes motiviert die Frage nach der Zukunftsfähigkeit des Verbrennungsmotors unter Einsatz nachhaltiger Kraftstoffe. Im Folgenden wird der Fokus auf Biokraftstoffe gelegt und dabei herausgearbeitet, welche zukünftigen Herausforderungen bestehen, damit diese einen Beitrag zur nachhaltigen Mobilität leisten können.

2.1 Verfügbarkeit fossiler Ressourcen

Zu den für Kraftstoffe wichtigen fossilen Energierohstoffen Erdöl und Erdgas formuliert die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe u. a. folgende Kernaussagen:^[1]

- Erdöl bleibt auf absehbare Zeit weltweit mit ca. 31 % die wichtigste Energiequelle (Abbildung 1: Energieverbrauch, Produktion).
- Die Versorgung gilt auch bei moderat zunehmendem Bedarf als gesichert, Reserven und Ressourcen steigen aufgrund des nichtkonventionellen Erdöls (Schieferöl- und Schwerstölreserven).
- Die für die Mineralölversorgung wichtigen konventionellen Reserven bleiben nahezu konstant.

- Neufunde konventioneller Erdöllagerstätten gehen deutlich zurück (Abbildung 2).
- Für die Versorgungssicherheit ist ein funktionierender Erdölweltmarkt unerlässlich.
- Erdgas ist der drittwichtigste Energieträger.
- Erdgas ist für viele Jahrzehnte in ausreichender Menge vorhanden, auch bei steigendem Bedarf, der mittelfristig zu erwarten ist.
- Sowohl bei Erdöl als auch bei Erdgas gehört Europa zu den größten Importeuren.

Eine mangelnde Verfügbarkeit konventioneller, fossiler Energien für Kraftstoffe ist aus geologischer Sicht nicht abzusehen und damit kein entscheidender Grund, alternative Kraftstoffe zu entwickeln. Entscheidend sind hierfür die länderspezifischen, europäischen und weltweiten CO₂-Ziele, die geforderte Schadstoffreduktion und eine geringere Importabhängigkeit.

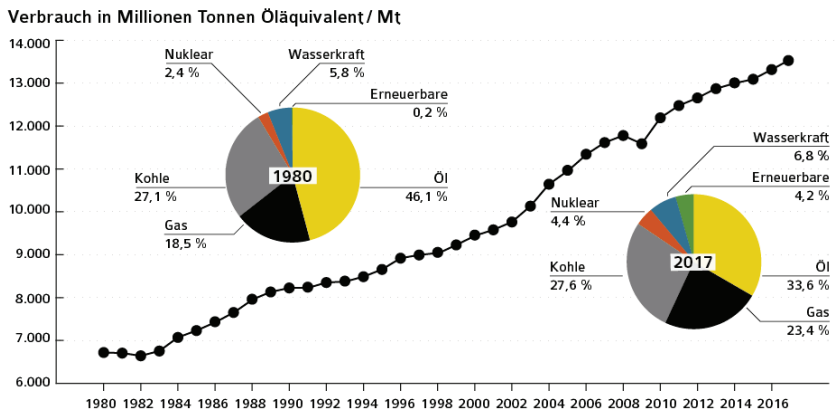


Abbildung 1: Weltweiter Primärenergieverbrauch von 1980 bis 2017 und Anteile aller Energie und Energieträger am Verbrauch der Jahre 1980 und 2017.^{[2][3]}

Die erneuerbaren Energien erreichen beim Verbrauch einen Anteil von fast 18 %, dabei sind die klassischen erneuerbaren Energien, wie biogenen Energieträger und Wasserkraft mit über 90 % dominierend. Mit knapp 10 % tragen Wind- und Sonnenenergie zur Bedarfsdeckung bei. Biokraftstoffe für den Verkehrssektor tragen zum globalen Energieverbrauch mit 0,8 % nur sehr geringfügig bei. Die Produktion hat sich allerdings seit 2004 von 30 Mrd. Liter auf 135 Mrd. Liter vervierfacht und steigt weiter an.^[1]

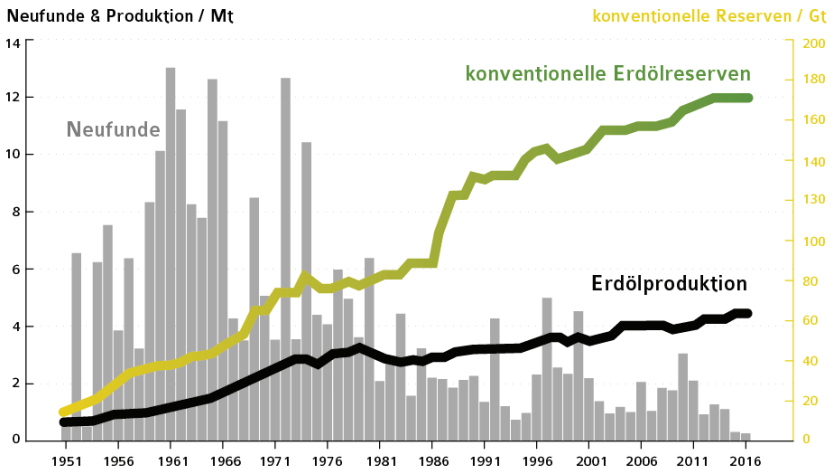


Abbildung 2: Neufunde, Erdölförderung und -reserven. ^[1]

2.2 Erwartete Entwicklung der Mobilität

Die Anzahl der Fahrzeuge (Pkw und leichten Nutzfahrzeugen (< 6 t)) wird sich in den nächsten 20 bis 25 Jahren weltweit von etwa 1 Mrd. auf etwa 2 Mrd. verdoppeln. Bei der weltweiten Produktion wird 2030 der Anteil der rein oder überwiegend (48V Hybrid) verbrennungsmotorisch angetriebenen Fahrzeuge ca. 80% betragen, insgesamt wird er Verbrennungsmotor noch bei ca. 90% der Antriebe beteiligt sein, Abbildung 3. Das Wachstum findet überwiegend in den Entwicklungs- und Schwellenländern statt. Die elektrisch angetriebenen Fahrzeuge, inklusive Hybride, werden 2040 weltweit einen Anteil von etwa 15 % am gesamten Fahrzeugbestand haben.

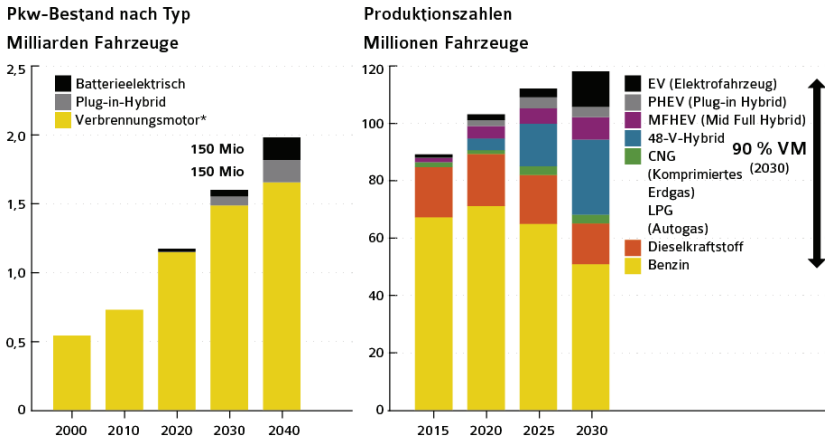


Abbildung 3: Fahrzeugbestand weltweit und Fahrzeugproduktion (Pkw und LCV).^{[4][5]}

Die Gütertransportleistung nimmt weltweit stark zu, in Deutschland wird mit einer Zunahme von 30-35% im Zeitraum zwischen 2000 und 2040 gerechnet, die überwiegend auf der Straße stattfindet, Abbildung 4.

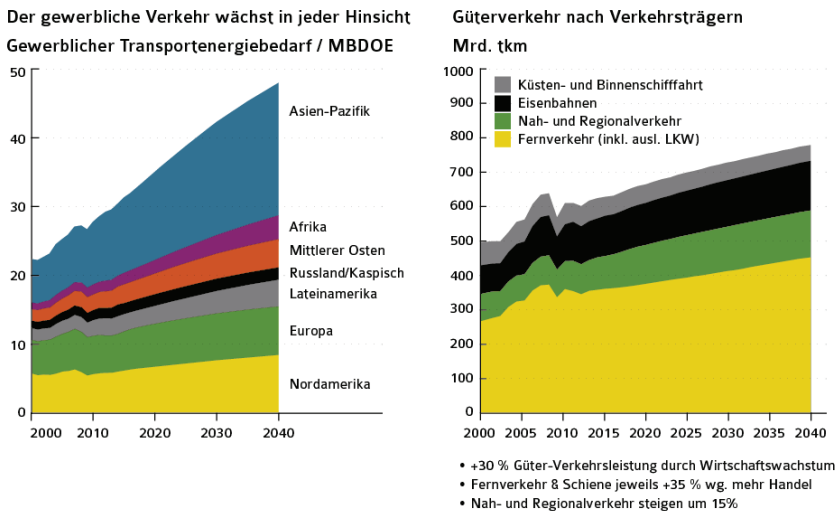


Abbildung 4: Entwicklung des Gütertransports weltweit und in Deutschland.^{[6][7]}

Insgesamt steigt deshalb die für alle Transportleistungen erforderliche Energie: besonders stark für den kommerziellen Gütertransport auf der Straße aber ebenso in den Bereichen Schifffahrt, Bahn- und Flugverkehr.

Der dafür eingesetzte Kraftstoff ist dabei nach dieser Prognose immer noch zu etwa 85% erdölbasiert. Dies ist jedoch mit den gesetzten CO₂-Zielen nicht vereinbar (Abbildung 5 rechts).

Aus diesen Daten leitet sich ab, dass mit der Elektromobilität, auch wenn die dafür erforderliche elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen gewonnen wird, eine CO₂-neutrale Mobilität bis 2050 nicht erreichbar ist.

Grundsätzlich muss jedes Antriebskonzept von der Herstellung über die Betriebsphase bis zum Recycling im Zuge eines umfassenden Life-Cycle-Assessments auf seine Klimateffizienz bewertet werden. Die heutige ausschließliche CO₂-Bewertung der Betriebsphase ist nicht ausreichend für einen Vergleich verschiedener Konzepte.

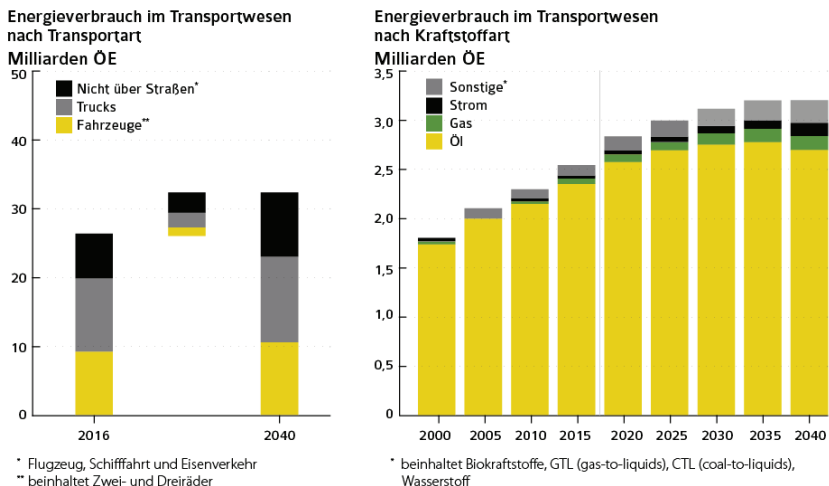


Abbildung 5: Energieverbrauch und Energiemix für den Personen- und Gütertransport.^{[4][6]}

2.3 Antriebe und Kraftstoffe der Zukunft

Die Elektrifizierung des Antriebs ist – abhängig vom Mobilitätsbedarf und der lokalen Luftqualität – eine Notwendigkeit für eine belastungsfreie Umwelt. Aber auch der Verbrennungsmotor hat ebenso seine Berechtigung. Bei der Wahl des Antriebs gibt es daher kein „entweder-oder“, sondern nur ein den Bedürfnissen und den regionalen Verhältnissen angepassten optimalen Antrieb.

Während in Großstädten und dichtbesiedelten Regionen wie z.B. Europa eine Infrastruktur für die Ladung von Batterien einigermaßen wirtschaftlich und logistisch vorstellbar ist, bleibt sie insbesondere in den Schwellen- und Entwicklungsländern noch auf lange Sicht nicht realisierbar. Hier muss auch langfristig ein verfügbarer, leicht handhabbarer sowie wirtschaftlicher und emissionsarmer Kraftstoff die Mobilität für Menschen und Güter sicherstellen. Zunächst werden das die erdölbasierten Kraftstoffe Benzin, Dieseldieselkraftstoff und Erdgas (CNG, LNG), aber auch biogene flüssige und gasförmige Kraftstoffe der sogenannten ersten und zweiten Generation sein. Mittelfristig kommen wahrscheinlich auch neue synthetische Kraftstoffe und sogenannte E-Fuels auf den Markt.

Schon aufgrund der langfristigen Verfügbarkeit der Vielzahl dieser Kraftstoffe, den Gegebenheiten der Infrastruktur und vor allem aus Wirtschaftlichkeitsaspekten wird der Verbrennungsmotor global noch Jahrzehnte die Mobilität sichern. Die Schadstoffemissionen, insbesondere die Stickoxide sind schon heute beim Otto- und Dieselmotor auf ein extrem niedriges Niveau reduzierbar. Das Problem Partikelemission ist seit der breiten Einführung des Partikelfilters etwa 2003/2004 beim Dieselantrieb und der kommenden Anwendung bei Benzinmotoren mit Direkteinspritzung gelöst.

Aufgrund des starken Wachstums der Mobilität werden in den nächsten fünf bis zehn Jahren weltweit mehr Verbrennungsmotoren pro Jahr produziert als jemals zuvor.

Geht man davon aus, dass die Elektrifizierung der Antriebe verstärkt über den Hybridantrieb erfolgt, dann wird zunächst besonders der Pkw mit Benzinmotor „elektrifiziert“. Dieselmotoren werden das Marktsegment des Güterverkehrs (Lkw, Schiff, Bahn), des Off-Road Bereiches (Land- und Baumaschinen sowie Industriemotoren) nach wie vor beherrschen und aus dem Sektor der kleinen und mittleren Pkw aus Kostengründen zurückgezogen. Grundsätzlich wird sich das Antriebskonzept jedoch, mehr als in der Vergangenheit, am Mobilitätsbedarf orientieren.

Überall dort wo schwere Güter weit zu transportieren sind und die Betriebskosten die Investitionskosten übertreffen, wird der Dieselmotor erste Wahl bleiben. Er ist der beste Kompromiss bezüglich Kosten, CO₂, Robustheit, Flexibilität, Verfügbarkeit und Schadstoffen.

3 Biokraftstoffe

Regenerative Kraftstoffe werden im Sprachgebrauch sogenannten unterschiedlichen „Generationen“ (Kraftstoffe der ersten oder zweiten Generation) zugeordnet und bestimmte Kraftstoffe werden auch als „fortschrittlich resp. advanced“ eingestuft. Bei der Einordnung in Generationen wird häufig unterstellt, dass Folgegenerationen der vorausgehenden Generation überlegen und damit „fortschrittlicher“ sind. Da keine allgemeingültige Definition der Begrifflichkeiten existiert, werden häufig unterschiedliche Bewertungskriterien für die Zuordnung der Kraftstoffe herangezogen, die letztlich zum Teil zu unterschiedlichen Zuordnungsergebnissen führen.

Verwendete Bewertungskriterien sind beispielsweise:

- die Nachhaltigkeit und ethische Unbedenklichkeit des Rohstoffs, der bei der Kraftstoffherzeugung Verwendung findet (Nahrungsmittelkonkurrenz, Flächeneffizienz, Anbaubiomasse versus Reststoff oder Überschussstrom, direkte und indirekte Landnutzungsänderung, Treibhausgasemission, etc.)
- spezifische Kraftstoffeigenschaften (z. B. maßgeschneiderte Synthesekraftstoffe für neuartige Brennverfahren)

Unter dem Dach der konventionellen Biokraftstoffe, sprich Biokraftstoffe der ersten Generation, werden die anbaubiomassebasierten Kraftstoffe wie Pflanzenöle, Biodiesel aus Pflanzenölen, hydrierte Pflanzenöle und Bioethanol zusammengefasst, die in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion stehen. Biodiesel oder Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester – FAME) wird aus den entsprechenden Pflanzenölen über eine Umesterung mit Methanol hergestellt. Dadurch entstehen bspw. Rapsölmethylester (RME), Sojaölmethylester (SME) und Palmölmethylester (PME). Glycerin fällt bei dem Prozess als Kuppelprodukt an. Hydrierte Pflanzenöle (HVO) werden durch Hydrierung von Pflanzenölen mit Wasserstoff hergestellt, wobei auch Propan (Bio-LPG) entsteht. Bioethanol wird aus Stärke oder Zucker haltigen Rohstoffen, wie Weizen, Mais, Zuckerrübe oder Zuckerrohr über einen Vergärungsprozess gewonnen.

Die fortschrittlichen Biokraftstoffe spalten sich wiederum in drei Untergruppen auf. Biokraftstoffe aus Abfall- und Reststoffen, wie Biodiesel aus Altpeisefetten (UCOME) oder Tierfetten (TME), werden bereits in großem Umfang in Deutschland und Europa eingesetzt.^[8]

Ebenso fallen Bioethanol aus Lignocellulose sowie hydrierte Altpeisefette und hydrierte freie Fettsäuren (HFFA) darunter. Auch das aus der anaeroben Zersetzung von Gülle, Stroh und Reststoffen erzeugte Biomethan fällt in diese Kategorie.

Die zweite Gruppe der fortschrittlichen Biokraftstoffe umfasst alle synthetisch produzierten Kraftstoffe. Darunter fallen überwiegend Kraftstoffe, die mittels Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden. Aus einem kohlenstoffhaltigen Rohstoff wird in

einem ersten Schritt Synthesegas hergestellt, das dann zu paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit definierter Kettenlänge weiter reagiert. Als Rohstoff können neben Kohle und Erdgas unter anderem Biomasse, landwirtschaftliche Abfälle und Holz verwendet werden. Die resultierenden Kraftstoffe, werden üblicherweise als Biomass-to-Liquid (BtL) und (Bio-)Gas-to-Liquid (GtL) bzw. mit den Oberbegriffen XtL-Kraftstoffe oder Fischer-Tropsch-Kraftstoffe bezeichnet. Die Fischer-Tropsch-Kraftstoffe (FT-Kraftstoffe) werden derzeit hauptsächlich als sogenannter Drop-in Fuel für Dieselmotoren oder Kerosin eingesetzt, obwohl eine Verwendung als Benzin prinzipiell auch möglich ist. Neben den FT-Kraftstoffen gehören auch die sogenannten E-Fuels in die Gruppe der synthetisch produzierten Kraftstoffe. Zur Herstellung von E-Fuels werden Kohlenstoffdioxid und aus regenerativem Strom gewonnener Wasserstoff verwendet, um gasförmige oder flüssige Brennstoffe zu synthetisieren. Der Prozess wird dementsprechend als Power-to-Gas (PtG) oder Power-to-Liquid (PtL) oder übergreifend als PtX bezeichnet. Auf diesem Wege lassen sich auch sauerstoffhaltige Kraftstoffe wie Dimethylether (DME) und Poly-Oxymethylenether (OME) synthetisieren. Bei diesen Kraftstoffen wird die Kohlenstoffkette jeweils durch Sauerstoffatome unterbrochen.

Als dritte Gruppe können die aus nicht landwirtschaftlichen, biologischen Ressourcen gewonnenen Biokraftstoffe genannt werden, die auch als dritte Generation Biokraftstoffe bezeichnet werden. Im speziellen sind hier Biokerosin, Biogas und Biodiesel aus Algen zu nennen, die je nach Definition auch zu den Kraftstoffen zweiter Generation gezählt werden.

Trotz der oben durchgeführten Einteilung weisen Biokraftstoffe aller Generationen signifikante Gemeinsamkeiten auf. Alle Biokraftstoffe müssen strenge Nachhaltigkeitskriterien erfüllen, um als Biokraftstoffe anerkannt und eingesetzt werden zu können. Dies hat unter anderem dazu geführt, dass nicht nur die Biokraftstoffe selbst, sondern auch die Rohstoffe für die Biokraftstoffe zertifiziert sein müssen. Auch das Potenzial zur Treibhausgaseinsparung hat sich in den letzten Jahren, gemessen an der gesetzlichen Mindestverpflichtung (35% EE-Richtlinie 2009/28/EG) auf über 80 % mehr als verdoppelt (s. Evaluations- und Erfahrungsbericht der BLE 2017⁹). Besonderes Augenmerk wird zusätzlich daraufgelegt, dass moderne Biokraftstoffe in bestehenden Anwendungen, oder nur mit leichten Anpassungen, eingesetzt werden können. Dies verkürzt die Entwicklungszeit und den finanziellen Aufwand für den Einsatz von Biokraftstoffen mit hohen Treibhausgaseinsparungen in bestehenden Anlagen. Um einen sicheren Einsatz zu gewährleisten, müssen alle Biokraftstoffe den hohen Qualitätsanforderungen der Kraftstoffindustrie und Anwender entsprechen.

Um die Qualität und Einsatzfähigkeit von Biokraftstoffen und Kraftstoffgemischen garantieren zu können, werden Anforderungen und Eigenschaften durch die Normung, festgelegt. Die Parameter und Grenzwerte beruhen dabei auf wissenschaftlichen Ergebnissen sowie Erfahrungen und Beobachtungen aus dem Feld. Die Normen werden im Regelfall auf europäischer Ebene in einem mehrstufigen Verfahren unter Ein-

beziehung aller betroffenen Kreise im Konsensprinzip erarbeitet und im Folgeprozess von den Mitgliedsstaaten in nationale Normen oder Gesetzgebungen überführt.

Die bedeutendsten Normen für den Kraftstoffbereich stellen aktuell die EN 590 zur Beschreibung der Prüfverfahren und Anforderungen von Dieselmotorkraftstoffen und die EN 228 zur Beschreibung der Prüfverfahren und Anforderungen von Ottomotorkraftstoffen dar.

Seit der ersten Einführung der EN 590 in Deutschland im Jahre 1993 unterlag die Norm mannigfaltigen Änderungen, wie z.B. der Verringerung der Schwefelgehalte oder der Einführung von Biokraftstoffkomponenten. Derzeit lässt die EN 590 eine Beimischung von maximal 7 % (V/V) FAME sowie, unter Einhaltung der Normanforderungen, die Beimischung von weiteren (nicht erdölstämmigen) paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus GtL- oder BtL-Prozessen und HVO in jeder Menge zu. Limitierender Faktor ist hierbei der untere Dichtegrenzwert, so dass ca. 26 % (V/V) paraffinischen Dieselmotorkraftstoff (HVO) und 7 % (V/V) Biodiesel im Rahmen der EN 590 mit fossilem Diesel gemischt werden kann. Ein Kraftstoff mit dieser Zusammensetzung wurde unter dem Namen „Diesel R33“ entwickelt und getestet und sein Einsatz wäre schon heute flächendeckend möglich.

Die zur Beimischung eingesetzten Biokraftstoffe unterliegen wiederum eigenen Anforderungsnormen. Die EN 14214 legt die Eigenschaften und Prüfverfahren für Fettsäuremethylester (Biodiesel) als Reinkraftstoff und Blendkomponente fest. Aufgrund unterschiedlicher Anforderungen an höhere FAME-Dieselmotorkraftstoff-Blends sind die Spezifikationen für B10 (EN 16734 – Dieselmotorkraftstoff mit einem Anteil von max. 10 % (V/V) FAME) und B20/B30 (EN 16703 – Dieselmotorkraftstoff mit einem Anteil von max. 20 % (V/V) bzw. max. 30 % (V/V) FAME) in eigenen Normen erfasst. Mit der Novellierung der ISO 8217 darf FAME außerdem im Schiffsbrennstoffbereich, in den sogenannten DF-Grades bis max. 7 % (V/V), eingesetzt werden.

Die Anforderungen an alle paraffinischen Kraftstoffe aus Synthese- oder Hydrierprozessen (BtL, GtL, HEFA), die als Dieselmotorkraftstoff eingesetzt werden, sind durch die EN 15940 definiert. Paraffinische Kraftstoffe sind jedoch vor allem für den Einsatz als Kerosin interessant, da andere Biokraftstoffe, wie Biodiesel und Bioethanol, dort nicht eingesetzt werden können. Paraffinische Kraftstoffe (HEFA) und FT-Kraftstoffe sind bereits heute als Flugkraftstoffe gemäß ASTM D165 und Def Stan 91-91 zugelassen.^[10]

Auch im Bereich Heizöl sind biogene Komponenten zugelassen. Die DIN SPEC 51603-6 beschreibt die entsprechenden Anforderungen an diese Brennstoffe. Sobald neue Kraft- und Biokraftstoffe, wie bspw. Oxymethylenether oder Pyrolyseöl, verfügbar sind, werden diese hinsichtlich ihrer technischen und sicheren Anwendbarkeit überprüft. Im zweiten Schritt müssen die zur anwendungstechnischen Sicherheit nötigen Grenzen und Parameter spezifiziert werden. So existieren derzeit Bestrebungen, OME und Pyrolyseöl über eine Anforderungsnorm zu beschreiben.

Die EN 228 gibt im Ottomotorkraftstoffbereich ähnliche Bedingungen vor. Allerdings erfolgt hier die Einteilung über die Oktanzahl des resultierenden Benzins. Als biogene Kom-

ponenten kommen verschiedene paraffinische Kraftstoffe (XtL- und PtX) sowie verschiedene Oxygenate (Ethanol, ETBE, MTBE, Methanol usw.) in Frage. Insbesondere die Beimischung von Bioethanol ist für Ottokraftstoffe von größter Bedeutung. Blends von Benzin mit max. 5 % (V/V) (E5) sowie max. 10 % (V/V) (E10) Bioethanol sind durch die EN 228 abgedeckt. Die EN 51625 (zukünftig EN 15293) beschreibt die Normanforderungen eines besonders ethanolhaltigen E85-Kraftstoffes (max. 85 % (V/V) Ethanol). Das eingesetzte Ethanol ist wiederum durch die EN 15376 beschrieben.

Im landwirtschaftlichen Raum existieren Bestrebungen zur Eigenversorgung der Fahrzeuge mit Pflanzenölkraftstoffen, die die Landwirtschaft selbst herstellen kann und die hinsichtlich des Boden- und Gewässerschutzes besonders verträglich für den Einsatz auf nicht versiegelten Flächen sind. Pflanzenöl kann in pflanzenöлтаuglichen Motoren eingesetzt werden. In Deutschland regeln die DIN 51605 und DIN 51623 die Anforderungen an Pflanzenölkraftstoff und die DIN 51605 die Anforderungen an Rapsölkraftstoff zur Verwendung in entsprechenden Motoren.

Wasserstoff findet nicht nur als Kraftstoff Anwendung, sondern wird auch im Fahrzeug über Brennstoffzellentechnologie in elektrische Energie umgewandelt. Deshalb gibt es zur Standardisierung ein Gemeinschaftsgremium von CEN (Europäisches Normungskomitee) und CENELEC (Europäisches Normungskomitee für elektrotechnische Anwendungen), das sich ausführlich mit den Eigenschaften und Anforderungen beschäftigt.

Die Normen für verschiedene Kraft- und Biokraftstoffe erzeugen einen Rahmen, der die Qualität und Sicherheit dieser nach aktuellem Stand der Technik garantiert (Tabelle 1). Gleichzeitig wird damit aber auch die bereits heute vorhandene technische Möglichkeit zum Einsatz von Biokraftstoffen beschrieben. Eine Umsetzung dieser Einsatzfähigkeit unterliegt entsprechenden politischen und ökonomischen Rahmenbedingungen.

Weitere biogene Kraftstoffpfade sind grundsätzlich möglich, wobei teilweise diese sich in den genannten Normen wie DIN EN 15940 (für BtL) oder EN 590 (R33) ein-gruppieren lassen.

Tabelle 1: Stand der Normung. ^[11]

Norm-Nummer	Titel	Ausgabe
DIN 51605	Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren – Rapsöl-kraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren	2016-01
DIN 51623	Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren – Pflanzen-ölkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren	2015-12
DIN 51625	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanolkraftstoff (E85) – Anforderung und Prüfverfahren	2008-08
DIN Spec 51603-6	Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 6: Heizöl EL A, Mindestanforderungen	2017-03
DIN EN 228	Kraftstoffe – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderun- gen und Prüfverfahren (bis E10)	2017-08
DIN EN 589	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Flüssiggas – Anforde- rungen und Prüfverfahren	2019-03
DIN EN 590	Kraftstoffe – Dieselmkraftstoff – Anforderungen und Prüf- verfahren (bis B7)	2017-10
DIN EN 15376	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanol zur Verwen- dung als Blendkomponente in Ottokraftstoff – Anforde- rungen und Prüfverfahren	2014-12
DIN EN 14214	Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Die- selmotoren und als Heizöl – Anforderungen und Prüf- verfahren	2014-06
DIN EN 15940	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Paraffinischer Dieselm- kraftstoff aus Synthese und Hydrierverfahren (HVO, GtL, CtL, BtL, PtL)	08-2018
DIN EN 16709	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselmkraftstoffmischun- gen mit hohem FAME-Anteil (B20 und B30) – Anforde- rungen und Prüfverfahren	2019-02
DIN EN 16734	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – B10 Dieselmkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren	2019-02
DIN EN 15293	Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanolkraftstoff (E85) für Kraftfahrzeuge – Anforderungen und Prüfverfahren	2018-10
DIN EN 16723-2	Erdgas und Biomethan zur Verwendung im Transport- wesen und Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz – Teil 2: Festlegung für Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge	2017-10
DIN ISO 8217	Mineralölerzeugnisse – Kraft- und Brennstoffe (Klas- se F) – Anforderungen an Schifffahrtsbrennstoffe	2018-10

3.1 Ausgewählte Biokraftstoffe im Überblick

3.1.1 Biodiesel – Fettsäuremethylester

Motiviert durch ihre relativ einfache Verfügbarkeit und Kompatibilität mit herkömmlichem Dieseldieselkraftstoff (DK) liegt in der Europäischen Union für den Einsatz von Biodiesel aus Rapsöl die längste Erfahrung vor.

Es handelt sich grundsätzlich um einfache Umsetzungsprodukte natürlicher Fette und Öle (Triglyzeride = Ester aus Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin), die vorzugsweise aus Ölpflanzen der gemäßigten Klimazonen stammen, deren Hauptkomponente im Falle von Rapsöl die Ölsäure ist. Das Glycerin wird in einer sogenannten Umesterungsreaktion durch den einfachen Alkohol Methanol ersetzt, sodass ein Fettmolekül drei Moleküle Fettsäure-Methylester (FAME) ergibt; bei dieser Reaktion wird Glycerin freigesetzt.

Biodiesel kommt in den sich ergebenden Eigenschaften dem Dieseldieselkraftstoff recht nahe und eignet sich durch beliebige Mischbarkeit mit diesem als Blendkomponente. Standardisiert in der EN DIN 14214, ist für diesen alternativen Kraftstoff eine gleichbleibend gute Kraftstoffqualität gewährleistet.

In Mitteleuropa liefert naturgemäß zumeist der Raps die Grundlage zur Umesterung (RME). Aber auch Sonnenblumenöl, Sojaöl, Palmöl (Importe) und Altspesiefett (dann als UCOME = Used Cooking Oil Methyl Ester bezeichnet) kommen zum Einsatz – teilweise als Gemische, um die Normgrenzen einzuhalten.

Biodiesel nach der DIN EN 14214 wird als Reinkraftstoff „B100“ und als Blendkomponente „Bnn“ in nn% Beimischung zu Dieseldieselkraftstoff nach der DIN EN 590 eingesetzt. Dabei muss auch der FAME als Zumischkomponente die DIN EN 14214 erfüllen.

Bei der Herstellung von Biodiesel wird bei der Umesterung von Fetten zumeist fossiles Methanol eingesetzt. Wird der Methanolanteil, der aus fossilen Quellen stammt, ebenfalls betrachtet, bleibt ein regenerativer Anteil von ca. 95 %. In der Literatur ^{[12][13][14][15][16][17]} sind eine Vielzahl an Studien zu finden, die alle Bearbeitungsschritte bei der Herstellung von Biodiesel mit Hinsicht auf CO₂ bilanzieren. Das CO₂ Einsparpotential beläuft sich demnach im Bereich zwischen 50 % bis 80 %. Bei der Herstellung von Altspesieölmethylester können sogar noch höhere Minderungspotentiale erzielt werden.^[18]

3.1.2 Oxymethylen-Dimethylether (OME)

(Poly-)Oxymethylen-dimethylether sind sauerstoffhaltige Oligomere der chemischen Struktur $\text{H}_3\text{C-O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$. Mit Wiederholfaktoren n zwischen 3 und 5 ergeben sich für Dieselkraftstoff geeignete Komponenten. OME kann – abhängig vom Anteil im Dieselkraftstoff – zur Verringerung von Rußemissionen aus Dieselmotoren beitragen.

OME können über die Schlüsselsubstanz Methanol sowohl petrochemisch aus Synthesegas als auch aus nachwachsenden Rohstoffen über eine Methanolsynthese hergestellt werden. Beispielsweise kann Methanol durch methanotrophe Bakterien enzymkatalytisch aus Methan hergestellt werden. Darüber hinaus kann Methanol aus Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Zuführung von elektrischem Strom als Umkehrung der Reaktion in Brennstoffzellen hergestellt werden. Dieser Herstellweg wird als Beispiel für "Power-to-Liquid" beschrieben, mit dem mögliche Überschussstrommengen aus regenerativer Stromerzeugung (Solar, Wind) genutzt bzw. gespeichert werden können. Die Energiebilanz dieses Prozesses ist allerdings noch nicht attraktiv. Perspektivisch sehen einige Studien die Kosten für die Herstellung von OME als potenziell vergleichbar mit der Produktion von Dieselkraftstoff an.

Der Einfluss von OME auf die Schmierung, insbesondere auch Blends von OME mit konventionellen Dieselkraftstoffen, ist noch nicht im Detail untersucht worden. Die physikalischen Eckdaten von OME deuten aber darauf hin, dass die für Biodiesel bekannte Gefahr einer dauerhaften Verdünnung des Motorenöls durch OME-Akkumulation in Betracht zu ziehen ist.

3.1.3 Hydrogenated Vegetable Oil (HVO)

Durch Vollhydrierung und Einsatz spezieller Katalysatoren (Hydrotreating mit Metall-Katalysatoren bei Temperaturen um 400°C und Wasserstoffdruck bis zu 150 bar) können aus Pflanzenölen vollgesättigte, weitgehend paraffinische Kohlenwasserstoffe hergestellt werden. Die Eigenschaften ähneln denen petrochemischer Kohlenwasserstoffe. Insbesondere ist das Verdampfungsverhalten vergleichbar. Demgemäß gibt es kaum oder nur unwesentliche Einflüsse auf das Motorenöl, seine Funktionen und seine Lebensdauer.

Die bekannteste Technologie hat der finnische Konzern Neste Oil entwickelt (NExBTL). Als Feedstock werden hier vorzugsweise Palmöl oder Reststoffe eingesetzt.

3.1.4 Reine Pflanzenöle

Reine Pflanzenöle als Kraftstoffe sind aufgrund der hohen biologischen Abbaubarkeit und geringen Ökotoxizität als Nischenmarkt in umweltsensiblen Bereichen, wie der Land- und Forstwirtschaft, anzusehen. Durch das große Engagement des TFZ Bayern^[19], ASG, Deutz AG, John Deere etc. konnte im Jahr 2006 ein großer Schritt in Richtung einer weiteren Verbreitung dieser Alternative durch die Schaffung einer

Vornorm „Kraftstoffe für pflanzenöläugliche Motoren – Rapsölkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren“ (DIN 51605) erzielt werden.

3.2 Bestandsaufnahme

Sowohl die Produktion als auch der Konsum von Biokraftstoffen (Ethanol und Biodiesel) wird im Jahr 2018 von vielen Ländern der Erde nicht nur unterstützt, sondern auch durch Mandate für Beimischungsquoten und teilweise durch steuerliche Anreize gesetzlich gefördert. Dabei ist gerade in biomasseproduzierenden Ländern eine Erhöhung der Mandate zu erkennen (Tabelle 2). Besonders aktiv sind dabei Nord- und Südamerika, große Teile Asiens einschließlich Australien und Europa, wobei die Schwerpunktsetzung deutlich variieren kann. Auch in Afrika haben bereits diverse Länder entsprechende Maßnahmen getroffen. Russland, ein Land mit großen Agrarflächen, zeigt als einer der größten Produzenten für fossile Kraft- und Brennstoffe als Kontrast zu dieser Entwicklung aktuell nur ein marginales Interesse und kann daher diesbezüglich als unbedeutend betrachtet werden (Abbildung 6, Tabelle 3).^{[20][21]}

Tabelle 2: Beimischungsmandate für Biodiesel.

Biokraftstoffmandate %	2018	2019
Indonesien	20	20 (30 wird geprüft)
Malaysia	7	10
Argentinien	8	12
Brasilien	8	10
Thailand	7	10
USA RFS Programm	5,8 Mio. t	6,3 Mio. t (2017: 6,7 Mio. t)

Quellen: F.O.Licht, Biofuel Digest, FAS, Platts

Biokraftstoffmandate (global – Stand 2018)

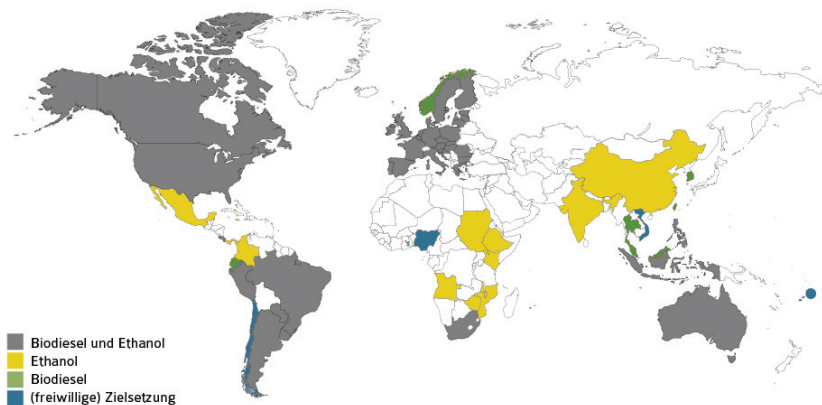


Abbildung 6: Biokraftstoffmandate (global – Stand 2018).^{[20][21]}

Mit etwa 6 % sind Biokraftstoffe in Deutschland bzw. in der Europäischen Union die bisher einzige flächendeckend spürbare Alternative zu fossilen Kraftstoffen. Der Marktzugang bzw. die maximale Beimischungshöhe sowie auch der erneuerbare Energien-Mix (Förderung der E-Mobilität) sind in den Mitgliedsstaaten der EU gesetzlich sehr unterschiedlich geregelt und erklären die großen Unterschiede innerhalb der EU 28. Diese Diversifizierung ist Folge der nationalen Ermächtigungen zur Umsetzung dieser Richtlinie im Rahmen der Kompromissfindung im Energieministerrat, also zwischen den Mitgliedsstaaten sowie dem Standpunkt des Europäischen Parlamentes (Mitentscheidungsverfahren). So beträgt der Anteil erneuerbarer Energien im Verkehr in Schweden und Finnland mehr als 20 Prozent, hingegen in Ländern wie Spanien oder Griechenland etwa 2 Prozent (2015). „Gedeckelt“ wird die Verwendung von Biodiesel und Bioethanol durch die einschlägigen Kraftstoffnormen für B7, E5 oder E10, wengleich speziell für die Verwendung in geschlossenen Nutzfahrzeugflotten auch eine B30-Norm besteht. Zudem werden vereinzelt Freigaben für B100 für Euro VI-Fahrzeuge erteilt, wenn der Flottenbetreiber diese zertifizierte Freigabe zur Kaufbedingung macht. Somit können auch mit B100 modernste Fahrzeugmotoren unter Beachtung bestimmter Wartungshinweise (Verkürzung des Motorölwechselintervalls usw.) betrieben werden. Weitere ausführlichere Daten zum deutschen und europäischen Markt finden sich in dem Bericht des Deutschen Biomasseforschungszentrums (DBFZ) „Monitoring Biokraftstoffe“ 4. Auflage.^[22]

Im Zusammenhang mit einem zunehmend globalen Trend, bei dem der für die Biokraftstoffproduktion verwendete Rohstoffmix von Feldfrüchten schrittweise auf Rest- und Abfallstoffe umgestellt wird, sieht die Neufassung der erneuerbare Energien-

Richtlinie (2018/2001/EG) verpflichtende Mindestquoten für Biokraftstoffe aus Reststoffen wie z. B. Stroh in der EU vor. So muss deren Anteil am Gesamtenergieverbrauch im Verkehr bis zum Jahr 2030 mindestens 3,5 % betragen. Jedoch kann diese Quotenvorgabe durch Doppelanrechnung des Energiegehaltes erreicht werden. Folglich halbiert sich der physische Bedarf der Biokraftstoffmenge. Damit wird das in dieser Richtlinie vorgegebene Ziel in Höhe von 14 % Anteil erneuerbare Energien mit dieser Maßnahme nur virtuell erreicht. Für den Klimaschutz wird jedoch nur ein deutlich geringerer Beitrag geleistet. Mangels bestehender Produktionskapazitäten für Biokraftstoffe aus Reststoffen sollen mit der Mehrfachanrechnung offensichtlich Investitionen angestoßen werden. Im Falle der Nichterfüllung dieser Quotenverpflichtung, die von den betroffenen Mineralölunternehmen nachzuweisen ist, drohen entsprechend empfindliche Strafzahlungen.

Als zweitgrößter Ethanol-Produzent und drittgrößter Biodiesel-Produzent hat Brasilien gesetzlich geregelt (RenovaBio Program – 2016), dass das seit März 2018 gültige Mandat für B9 im März 2019 noch einmal auf B10 erhöht wird und dann bis 2025 beibehalten werden soll. Eine gesetzlich angeordnete Testphase zu B15 (2015 – 2018) soll zeigen, ob das Mandat auch zukünftig noch weiter erhöht werden kann. Bei Ethanol bleibt das Mandat für E27 zumindest bis 2026 unverändert. Die Biodiesel-Produktion stieg in den letzten Jahren kontinuierlich an und basiert im Wesentlichen auf Sojaöl (70%) und tierischen Abfallfetten (16%). Für Ethanol zeichnen sich Anfänge einer auf Reststoffe basierenden Produktion seit 2015 ab. Ferner ermöglicht der Staat Steuererleichterungen, bei denen allerdings Palm- und Rizinusöl schlechter, aber immer noch besser als fossile Alternativen, gestellt sind.^[23]

Für China, das auf Platz neun der Biodiesel- und Platz vier der Ethanol-Hersteller liegt, bestehen zwar mit Blick auf die jeweilige Provinz große Unterschiede, es gilt aber grundsätzlich ein nationales Mandat für E10 bis 2020. Biodiesel spielt hingegen bisher lediglich eine untergeordnete Rolle. Auch China setzt sich mit dem „13th Five-Year Plan (FYP) (2016)“ große Ziele. Die Produktion für Ethanol und Biodiesel sollen bis 2020 noch einmal signifikant gesteigert werden. Ferner gibt es Bestrebungen, die auf Reststoffe basierte Ethanol-Produktion bis 2025 auf ein kommerzielles Niveau zu heben. Der aktuelle Anteil an der Produktion schwankt um 10%. Für die FAME-Produktion wird lediglich Altspeisefett (UCO – engl. Used Cooking Oil) verwendet.^[24]

Tabelle 3: Ethanol- und Biokraftstoffmandate (global – Stand 2018).^{[20][21]}

Land	Ethanol	Biodiesel	Land	Ethanol	Biodiesel
Angola	10,0	-	Thailand	-	7,0
Äthiopien	5,0	-	EU	5,0 - 10,0	7,0
Kenia *	10,0	-	Norwegen	-	3,5 / 5,0 / 7,0
Malawi	10,0	-	Kanada *	5,0 - 8,5	2,0 - 4,0
Mosambik	10,0	-	Costa Rica	7,0	20,0
Nigeria **	10,0	-	Jamaica	10,0	-
Südafrika	2,0	5,0	Mexiko	5,8	-
Sudan	5,0	-	Panama	10,0	-
Simbabwe	5,0 - 15,0	-	USA *	Siehe Abb. 8	Siehe Abb. 8
Australien *	3,0 / 7,0 / 10,0	- / 2	Argentinien	12,0	10,0
China *	10,0	-	Brasilien	27,0	9,0
Fidschi **	10,0	5,0	Chile **	5,0	5,0
Indien	5,0	-	Kolumbien *	6 / 8	8 - 9
Indonesien	3,0	20,0	Ecuador	-	5,0
Malaysia	-	7,0	Paraguay	25,0	1,0
Philippinen	10,0	2,0	Peru	7,8	2,0
Süd Korea	-	2,5	Uruguay	9,0 - 10,0	6,0
Republik China	-	1,0			

* abhängig von Bundesstaat/Provinz/Region ** (freiwillige) Zielvorgabe

Die USA sind der größte Ethanol- und zweitgrößte Biodieselproduzent. Da Regelungen stark abhängig vom jeweiligen Bundesstaat sind, können keine einheitlichen nationalen Angaben gemacht werden. E85 beziehungsweise E85 und E15 sind in diversen Staaten üblich. Bei den Biodieselmischungen findet sich nahezu das gesamte Spektrum einer möglichen Beimischung (Abbildung 7,8).

USA – Bundesstaaten (E15 und E85)

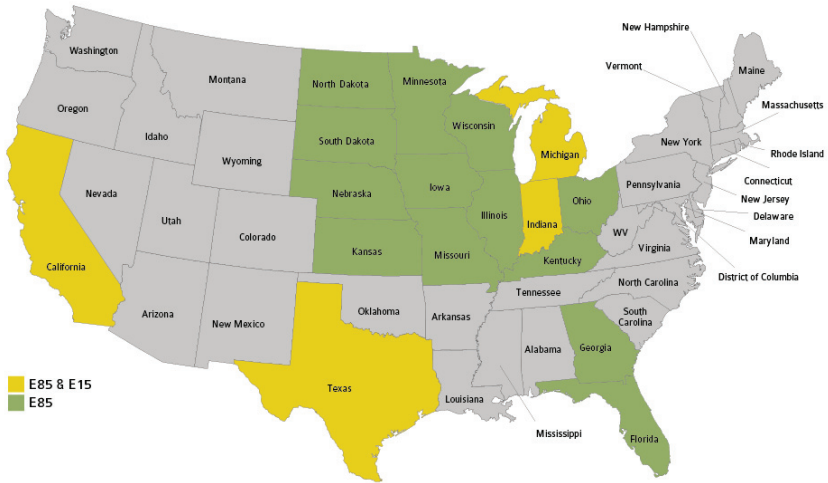


Abbildung 7: USA – Bundesstaaten (E15 und E85).^{[20][21]}

USA – Bundesstaaten (Kraftstoffmischungen mit Biodieselanteil)

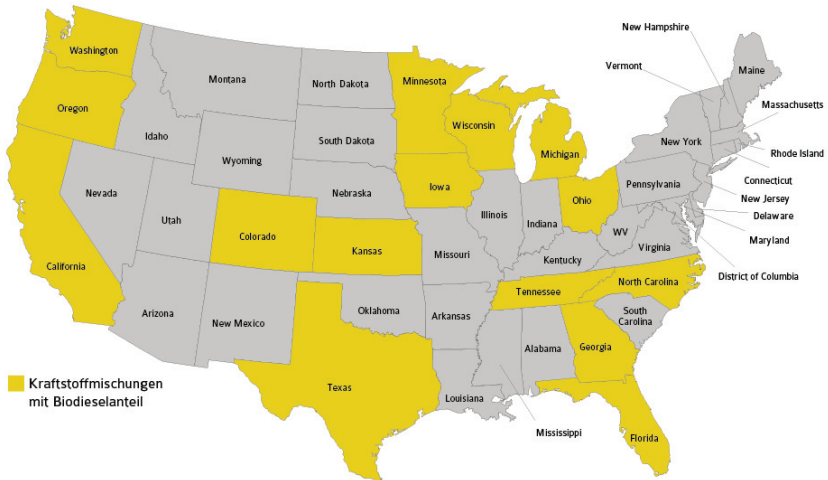


Abbildung 8: USA – Bundesstaaten (Kraftstoffmischungen mit Biodieselanteil).^{[20][21]}

3.3 Nachhaltigkeit und Akzeptanz

Biokraftstoffe werden global gehandelt und sind Gegenstand einer Akzeptanz- und Verfügbarkeitsdiskussion. Grundsätzlich ist vor diesem Hintergrund zu begrüßen, dass die EU mit der Erneuerbare Energien-Richtlinie (2009/28/EG) und der Nachfolgerichtlinie (2018/2001/EG) Mindestanforderungen an die Nachhaltigkeit, der datierten Anbauflächenherkunft und Mindestanforderungen für die Treibhausgasminderungen (mind. 50%) als Voraussetzung für den Marktzugang eingeführt hat und weiter verschärft. Die Nachfolgerichtlinie schließt auch synthetische Fischer-Tropsch-Kraftstoffe (e-Fuels) ein. Diese gesetzlichen Regelungen sind Impulsgeber für eine technologieoffene und wettbewerbsgetriebene Effizienzsteigerung der Verfahrenstechnologie, aber auch für die Erweiterung der Nachhaltigkeitsanforderungen unabhängig von der Biomasseverwendung im Rahmen der Bioökonomie- und Defossilisierungsstrategie zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Die transparente Erfüllung dieser Kriterien ist zugleich Voraussetzung für die öffentliche bzw. politische Akzeptanz. Nachhaltig produzierte Biomasse ist global in ihrer Vielfalt für viele Länder eine oder die wichtigste Energie- und Einkommensquelle. Diese Ressource ist heute global, dank Satellitentechnik „kontrollierbar“. Die nachhaltige Produktion zur Nutzung dieser Ressourcen, insbesondere der Anbaubiomasse, als alternative Kraftstoffe ist notwendig, weil dieses Biomassepotenzial in Abhängigkeit von der Versorgungssituation zeitnah dem Nahrungsmittelmarkt zugeführt werden kann, also wie ein „Angebotspuffer“ im Falle steigenden Nahrungsmittelbedarfs wirkt. Seit Jahren bestimmen jedoch strukturelle Angebotsüberschüsse und damit Preisdruck für die Landwirtschaft die globalen Agrarmärkte. Dies erklärt im Wesentlichen die stetig steigenden Biokraftstoffmandate außerhalb der Europäischen Union. Eine analoge herausfordernde Diskussion, die Nachhaltigkeitsanforderungen in den Mittelpunkt rückt, ist bei der Stromgewinnung aus Windkraft und bei der Rohstoffgewinnung für die Batterieherstellung ebenso längst im Gange.

4 Biokraftstoffmix der Zukunft

Im Herbst 2017 und ersten Halbjahr 2018 wurden Studien veröffentlicht, die die Energieversorgung und die damit verbundenen Klimagasemissionen unter Berücksichtigung des Klimawandels als Inhalt hatten. In allen Studien wird prognostiziert, dass es notwendig ist klimaneutrale Kraftstoffe – explizit strombasierte Kraftstoffe – zu nutzen, um die für das „1,5 °C-Ziel“ notwendige Reduktion von 95 % CO₂ zu erreichen.^[25,26,27,28,29] Zur Erfüllung der einer moderaten THG Reduzierung von -80% liegt der tolerierbare Anteil von fossilen Kraftstoffen zwischen 11 und 16 %.^[25]

Damit diese Kraftstoffe 2050 in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen, ist schon jetzt die Entwicklung entsprechender Herstellungsverfahren notwendig. Aktuell werden vor allem die paraffinische FT-Kraftstoffe^[30] und OME^[31] als mögliche Dieselmotorkraftstoffe der Zukunft angesehen.

Die Zusammensetzung von regenerativen Kraftstoffen unterscheidet sich jedoch stark von fossilen Kraftstoffen. Soll wegen dem überproportionalen Rußminderungspotenzials von OME dieser synthetische Kraftstoff zukünftig eingesetzt werden, müssen die Mischbarkeiten genau untersucht werden. Zur Veranschaulichung der Polarität und daraus abgeleitet eine Einschätzung der Löslichkeit basierend auf den Hansenparametern, ist eine Übersicht an Kraftstoffen in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Hansenparameter zur Beschreibung der Löslichkeit von ausgewählten Kraftstoffen.

Kraftstoff	δD	δP	δH
HVO	17	0	0
OME	16,5	7,2	4,1
Biodiesel	16,7	5,5	3,0
Toluol	18	1,4	2,0
Dieselmotorkraftstoff	16,3	4,2	3,0

Die Hansenparameter beschreiben den Einfluss von unpolaren Van-der-Waals Wechselwirkungen, polaren Dipol-Dipol Wechselwirkungen und den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Mischbarkeit. Mit dem Grundsatz „Gleiches löst sich in Gleichem“ zeigt sich ein großer Unterschied zwischen HVO und OME in den Beiträgen der polaren und Wasserstoffbrückenbeiträgen auf die Löslichkeit. Mischen sich HVO und OME noch bei Raumtemperatur, so wurde bereits ab 10 °C eine Entmischung festgestellt. Durch die großen Unterschiede allein in der Dichte von HVO und OME führt eine Entmischung im Tank unweigerlich zu Motorschäden. Die HVO/OME Mischung stellt jedoch eine maximale Polaritätsdifferenz dar. Werden Mi-

schungen von fossilen Kraftstoffen mit höheren Beimischungen an regenerativen Kraftstoffen betrachtet, so zeigt sich in Übereinstimmung Tabelle 4 eine gute Mischbarkeit mit allen Kraftstoffen. Beispielsweise zeigten Untersuchungen zur Beimischung von maximal 30 % OME zu fossilem Dieselmotorkraftstoff eine unproblematische Substitution. Dies ist auf die Mischbarkeit von aromatischen Verbindungen zurückzuführen, die zwischen unpolaren n- und iso-Alkanen und polaren Verbindungen wie OME liegt. Eine Erhöhung des regenerativen Anteils ist aus Sicht der Mischbarkeit bei ausreichender Aromatenkonzentration unproblematisch.

Soll jedoch in der Zukunft eine hohe Substitution von fossilem Kraftstoff erfolgen, müssen die Polaritätsdifferenzen genau betrachtet werden. Die großen Polaritätsunterschiede von HVO und OME ergeben eine stark temperaturabhängige Mischbarkeit, die unter anderem durch Biodiesel mit seinem amphiphilen Aufbau verbessert werden kann. Die amphiphilen Eigenschaften resultieren aus der polaren funktionellen Estergruppe und dem unpolaren Rest. So kann durch eine Zugabe von 10 % Biodiesel eine Reduktion der Entmischungstemperatur von 10 °C bei einer HVO/OME Mischung auf -15 °C erfolgen. Mittels der Hansenparameter kann dies im Vorfeld abgeschätzt werden.

Durch die unterschiedlichen Polaritäten der regenerativen Kraftstoffe wird eine Optimierung ermöglicht, um die Sedimentation der Alterungsprodukte zu vermeiden. Durch Beimischung von OME kann die Polarität der Kraftstoffmischungen so gewählt werden, dass die Alterungsprodukte in Lösung gehalten werden. Bei steigendem Biodieselanteil muss die Polarität des Kraftstoffmixes entsprechend höher eingestellt werden, weil die Oxidationsprodukte der Alterung von Biodiesel eine starke Zunahme der Polarität mit sich bringen. Günstige Kraftstoffformulierungen aus regenerativen Kraftstoffen bedingen ein Gleichgewicht aus guter Mischbarkeit (bis -20°C) und geringen oder unterdrückter Sedimentation.

5 (Bio)Kraftstoffe und Elektromobilität

In der Gegenwärtigen politischen Diskussion wird der Elektromobilität der Vorrang gegenüber der Mobilität mit Verbrennungsmotoren gegeben. In Deutschland bzw. der EU wird die CO₂-Emission dieser Fahrzeuge mit 0 g/km auf den Flottendurchschnitt angerechnet. So wird vordergründig suggeriert, dass diese Form der Mobilität der Königsweg für zukünftige Mobilität sein wird. Dabei werden jedoch zwei wesentliche Punkte außer Acht gelassen: Zum einem die Emissionen bei der Herstellung der Elektrizität und zum anderen die Bereitstellung der Energie beim Abnehmer (Fahrzeug).

Der Strommix in Deutschland besteht aus regenerativen (Wind, Solar, Wasser) und fossilen (Gas, Öl, Kohle, Uran) Anteilen in veränderlichen Mengenverhältnissen. So kann der regenerative Anteil schon heute bei sonnigem und windigem Wetter bis zu 80 Prozent betragen (Vergleiche www.electricitymap.org). Andererseits kann bei Windstille der regenerative Anteil nachts auch unter 10 Prozent fallen. Würde derzeit die Elektromobilität massiv erhöht werden, müsste die dazu notwendige Energie aus Kohlekraftwerken bereitgestellt werden, da durch das Einspeisegesetz dem Strom aus erneuerbaren Quellen Vorrang gegeben und dieser bereits vollständig eingespeist und verbraucht wird. Aber auch wenn der mittlere Energiemix betrachtet würde, liegt die CO₂-Emissionen immer noch in der Größenordnung der Emissionen, die ein Verbrennungsmotor verursacht (UBA, 2016). Für die Zukunft ist jedoch anzunehmen, dass die Emissionen bei der Stromerzeugung insbesondere durch den weiteren Ausbau der Solarenergie deutlich abnehmen werden bzw. müssen, denn Deutschland hat sich zum Ziel gesetzt, dass der Anteil erneuerbarer Energien am Stromverbrauch in 2030 mindestens 65% beträgt.

Mit dem Ausbau der erneuerbaren Energien treten jedoch weitere Probleme auf. Das Stromnetz ist zurzeit immer noch auf die Erzeugung des Stroms in Großkraftwerken ausgelegt. Die erneuerbaren Energien werden dagegen dezentral erzeugt und liefern eine stark fluktuierende Menge an Strom. Dazu kommt weiterhin die Auslastung des Stromnetzes bei der Verteilung. So können in manchen Versorgungsgebieten keine Schnellladestationen aufgrund der Infrastruktur angeboten werden. Daher sind starke Forschungsaktivitäten zu diesen Problemen zu verzeichnen. Bis 2030 ist aber nicht abzusehen, dass der Netzausbau schnell genug erfolgen kann und dass Speichermöglichkeiten des fluktuierenden Stromangebots in ausreichenden Mengen installiert werden können.

Als drittes Problem kommt die Batterietechnik hinzu. Bisher sind sowohl die Speicherdichten sowohl volumen- und massebezogen zu niedrig als auch die Ladezeiten zu lang, um dem Mobilitätsbedürfnis der heutigen Nutzer Rechnung zu tragen. Diese Nachteile sind auf Verbraucherseite die größten Hinderungsgründe.

Eine Möglichkeit, diese Probleme zu beheben, ist die Erzeugung von Kraftstoffen aus CO₂ und elektrischer Überschussenergie (PtL, Power to Liquid-Kraftstoffen), an der ebenfalls intensiv geforscht wird. Hier muss allerdings mit Wirkungsgradverlusten gegenüber dem Batteriebetrieb gerechnet werden. Der Vorteil besteht darin, dass E-Fuels kompatibel zur bestehenden Fahrzeugflotte und zur Infrastruktur sind und mit ihnen die Möglichkeit besteht, dass die erzeugte Energie über lange Zeit auch gespeichert werden kann.

Die Forschung und Einführung von E-Fuels ist vorrangig ein „Projekt“ der Industrieländer, die über die entsprechenden finanziellen Ressourcen verfügen, um entsprechende Entwicklungskonzepte zu fördern. Das gilt vor allem für die Errichtung von Großanlagen, bei denen die Überwindung des „first-mover“-Problems eine wichtige Rolle spielt.

6 Risiken und Herausforderungen durch Biokraftstoffe

6.1 Materialverträglichkeit

Durch die Vielzahl an möglichen regenerativen Kraftstoffen ergeben sich neue Anforderungen an kraftstoffführenden Komponenten. Auf der einen Seite müssen kraftstoffführende Kunststoffleitungen und Dichtungen gegenüber den eingesetzten Kraftstoffen beständig sein. Hierbei sind zum Beispiel bei flüssigen Kraftstoffen Materialunverträglichkeiten gegenüber OME und Tetrahydrofurfurylalkohol^[32] bekannt. Bei gasförmigen Kraftstoffen wurden beispielsweise Materialunverträglichkeiten zwischen Dimethylether und konventionellen Fluorcarbonkautschuk (FKM) Dichtungen gefunden, so dass für den Einsatz neuartiger Kraftstoffe sehr oft geeignete und kostengünstige Dichtungsmaterialien entwickelt werden müssen.

Neben kraftstoffführenden Schläuchen und Dichtungen stehen die Kraftstoffe auch mit Metallbauteilen und Aktuatoren wie Regelventilen und Kraftstoffinjektoren in direktem Kontakt. Auch bei Kraftstoff-Metall-Kontakten muss eine mögliche gegenseitige Beeinflussung berücksichtigt werden. Auf der einen Seite können Kraftstoffe und deren Alterungsprodukte metallische Oberflächen angreifen und zu lokalen Korrosionen führen, die die Dauerhaltbarkeit und/oder die Funktionalität der Bauteile negativ beeinflussen kann. Auf der anderen Seite können Kraftstoffalterungsprozesse an (bunt-)metallischen Oberflächen beschleunigt werden, so dass sowohl an alterungsbeständigen Kraftstoffen als auch an kraftstoffbeständigen Bauteilen geforscht werden muss.

In Bezug auf den Kontakt zwischen Kraftstoff und Aktuatoren ist zu beachten, dass einige Bauteile wie zum Beispiel dieselmotorische Injektoren an bewegten Bauteilen durch den Dieselmotorkraftstoff geschmiert werden. Wenn an dieser Stelle Kraftstoffe mit verringerten Schmiereigenschaften verwendet werden, müssen die Schmiereigenschaften der Kraftstoffe entweder durch beigemischte Additive angepasst werden oder die Bauteilschmierungen durch konstruktive Änderungen der Bauteile (zum Beispiel durch eine externe Ölschmierung) gewährleistet werden.

6.2 Auswirkungen auf den dieselmotorischen Gemischbildungsprozess

Bei der konventionellen dieselmotorischen Verbrennung wird der Kraftstoff gegen Ende der Kompression unter Zündbedingungen in den Brennraum eingespritzt, so dass die dieselmotorische Einspritzung und Verbrennung gleichzeitig ablaufen. Das Resultat dieser gleichzeitigen Gemischbildung und Verbrennung sind unter Standardbedingungen hohe Rußbildungstendenzen, die zu einem hohen Aufwand bei der Abgasnachbehandlung führen können. An dieser Stelle bieten dieselmotorische Alternativkraftstoffe sehr große Entwicklungspotenziale.

Zu Anfang des Gemischbildungsprozess überwiegen bei der Kraftstoffeinspritzung zunächst hydrodynamische und aerodynamische Effekte. Der Kraftstoff wird bei der konventionellen dieselmotorischen Verbrennung im Allgemeinen unter hohem Druck durch einen Mehrlochinjektor flüssig in den Brennraum eingespritzt. Die einzelnen Kraftstoffstrahlen, die aus der Mehrlochdüse in den Brennraum eintreten, interagieren im Brennraum mit der komprimierten Luft, so dass die einzelnen Kraftstoffstrahlen aufbrechen und zerstäuben. Aus diesem Zerstäubungsprozess entstehen einzelne Kraftstofftropfen, auf die stabilisierende Oberflächenspannungskräfte und destabilisierende Luftwiderstandskräfte wirken. Hierbei ist die Destabilisierung von großen Tropfen von Vorteil, da viele kleine Tropfen eine wesentlich größere Kontaktfläche zur umgebenden Luft haben als wenige große Tropfen. Aus diesem Grund können an dieser Stelle angepasste Kraftstoffeigenschaften dazu genutzt werden, die stabilisierenden Oberflächenspannungskräfte anzupassen und damit den Gemischbildungsprozess zu verbessern. Bei der Nutzung gasförmiger Kraftstoffe ist der Effekt angepasster Oberflächenspannungskräfte offensichtlich nicht anwendbar. Bei gasförmigen Kraftstoffen müssen dabei bei dieser Stelle aber Nachteile aufgrund der fehlenden innermotorischen Verdampfungsenthalpie berücksichtigt werden, da bei flüssigen Kraftstoffen der Phasenwechsel von der flüssigen zur gasförmigen Phase zu einer innermotorischen Kühlung genutzt werden kann.

6.3 Auswirkungen auf den dieselmotorischen Verbrennungsprozess

Nachdem sich der eingespritzte Kraftstoff mit der Brennraumluft vermischt, kann es bei der dieselmotorischen Verbrennung lokal zu Selbstzündungseffekten kommen, sofern lokal Selbstzündbedingungen erzielt werden. Als Resultat der gleichzeitig stattfindenden Einspritzung und Zündung bilden sich an den einzelnen Strahlen der Einspritzung teilvorgemischte Verbrennungsreaktionszonen aus. Die verbrennungskinetischen Reaktionen innerhalb dieser Flamme hängen maßgeblich von den lokalen Gas-Zuständen im Brennraum und dem verbrennenden Kraftstoff ab. An dieser Stelle ergeben sich die wirklich großen Kraftstoffoptimierungspotenziale.

Durch eine Anpassung der Kraftstoffeigenschaften bezüglich Zündwilligkeit, molekularer Sauerstoffkonzentration, Kettenlänge intermolekularer Bindungsstrukturen u.Ä., kann auf die verbrennungskinetischen Prozesse während der Verbrennung direkt Einfluss genommen werden. Hierbei können zum Beispiel sauerstoffhaltige Kraftstoffmoleküle dazu genutzt werden, die initiale Rußbildung im Brennraum zu reduzieren. Zum weiteren können intermolekulare Bindungsstrukturen zur Anpassung der Selbstzündwilligkeit genutzt werden, wobei eine teilweise reduzierte Selbstzündneigung zu einer verlängerten Zündverzugszeit und damit zu mehr Zeit für eine Luftermischung (Gemischbildung) genutzt werden kann. Ein wichtiger Sekundäreffekt der reduzierten Rußbildung sind dabei Vorteile bezüglich der innermotorischen Stickoxidbildung, die vorrangig bei der Rußoxidation stattfindet (dieselmotorischer Ruß-

NO_x- Trade-off). Da viele alternative Dieselkraftstoffe die initiale Rußbildung verringern und gegebenenfalls komplett vermeiden können, haben alternative Dieselkraftstoffe das Potenzial, den dieselmotorischen Ruß-NO_x-Trade-off zu verringern und ggf. komplett zu umgehen. Daraus ergibt das Potenzial, eine dieselmotorische Verbrennung mit sehr geringen Ruß- und NO_x-Emissionen zu betreiben, was zu signifikanten Einsparungen bei der dieselmotorischen Abgasnachbehandlung genutzt werden kann. Aus diesem Grund bietet die Weiterentwicklung dieselmotorischer Alternativkraftstoffe ein sehr großes Potenzial, einen kostengünstigen, effizienten und nachhaltigen Beitrag zur Mobilität leisten zu können, sofern die Kraftstoffe aus nachhaltigen regenerativen Energiequellen erzeugt werden. Die Wirtschaftlichkeit neuer Kraftstoffe ist jedoch meist nicht von Anfang an gegeben, sondern sie bedarf in der Regel des verfahrenstechnischen Upscalings der Produktionsanlagen und der Optimierung der chemischen Konversionsprozesse. Als Beispiel ist die Metathese^{[33][34]} oder die Herstellung von Solketal^[35] zu nennen.

Herausforderungen ergeben sich bei der Verbrennung neuartiger Kraftstoffe durch teilweise notwendige Anpassungen im Motorbetrieb oder der Motorgeometrie. Bei Anpassungen im Motorbetrieb kann es unter ungünstigen Bedingungen zum verstärkten Eintrag von Kraftstoff in das Motoröl kommen, wenn keine weiteren Vorsichtsmaßnahmen appliziert werden. Ölverdünnung durch Kraftstoffeintrag wird auch bei fossilem Dieselkraftstoff-Betrieb beobachtet. Nur zeigt fossiler Dieselkraftstoff gegenüber Biodiesel einen deutlich niedrigeren Siedebereich. Durch die Beimischung von fossilem Dieselkraftstoff bzw. Biodiesel zum Motoröl ist eine fast gleiche Abnahme der Viskosität zu beobachten. Das Problem der zumeist hochsiedenden FAME-Komponenten besteht in ihrer Akkumulation im Motoröl ohne destillativer Entfernungsmöglichkeit, d.h. in der dauerhaften Verdünnung des Motoröls durch FAME.

Der Unterschied zu fossilem Kraftstoff beruht auf zwei Ursachen:

1. Die Kriechfähigkeit von Esterölen ist, gegenüber äquiviskosen Kohlenwasserstoffen, allgemein stark ausgeprägt. Dies führt zu einem größeren Eintrag von unverbranntem FAME ins Motoröl.
2. Aufgrund der höheren Siedetemperaturen (Siedeverlauf) von FAME gegenüber Dieselkraftstoff verbleiben die ins Motoröl gelangten FAME-Anteile im Schmierstoff und führen zu einer dauerhaften Verdünnung. Abbildung 9 zeigt die Siedeverläufe verschiedener Dieselkraftstoffe.^[36] Motoröl kann im Bereich der Kolbenringe und Zylinderbereich 300 °C und mehr erreichen.^[37] Bei fossilem Dieselkraftstoff liegen bei 325 °C noch 11% unverdampfter Anteil vor, wohingegen Biodiesel erst über 325 °C das Sieden beginnt. Demnach verbleiben 100 % des eingetragenen Biodiesels im Motoröl. Bei fossilem Dieselkraftstoff verweilen lediglich 11 % bei einer Temperatur von 325 °C. Durch Anpassung der Motorsteuerung können diese Effekte zum Beispiel durch die Applikation von Mehrfacheinspritzungen verringert werden.^{[38][39]}

Der Kraftstoffeintrag bringt neben der Ölverdünnung zusätzlich eine verstärkte Ölalterung mit sich. Dabei hat die Kraftstoffqualität den größten Einfluss.^[40] Bei regenerativen Kraftstoffen wie zum Beispiel Biodiesel führen die mehrfach ungesättigten FAME

zu einer verstärkten Alterung, ausgelöst durch die hohe Radikalstabilität der allylischen und bisallylischen CH-Bindungen im Molekül. Im fossilen Kraftstoff ist es der Anteil an Alkylaromaten, der die höchste Radikalstabilität aufweist und die Alterung stark beeinflusst. Die Alterung wird unterschieden in:

Oxidativer Alterung, d.h. Reaktionen mit Luftsauerstoff, bei der organische, öllösliche, oft kurzkettenige und damit relativ starke Säuren entstehen und

thermischer Alterung, die durch Bildung von hochmolekularen Strukturen zu einem erheblichen Viskositätsanstieg bis hin zu Verharzungen führt (Polymerisation).

In der Praxis treten beide Prozesse gemeinsam auf. Die Oxidation von Ölen kann durch sog. Antioxidantien vermieden oder verringert werden, allerdings ist eingetragener FAME-Kraftstoff besonders anfällig für oxidative, thermische und auch hydrolytische Alterung. Über die Alterungsdauer führen die oxidativen und thermischen initiierten Reaktionen zu einem Anstieg der Viskosität und zur Verminderung der Schmierfähigkeit.

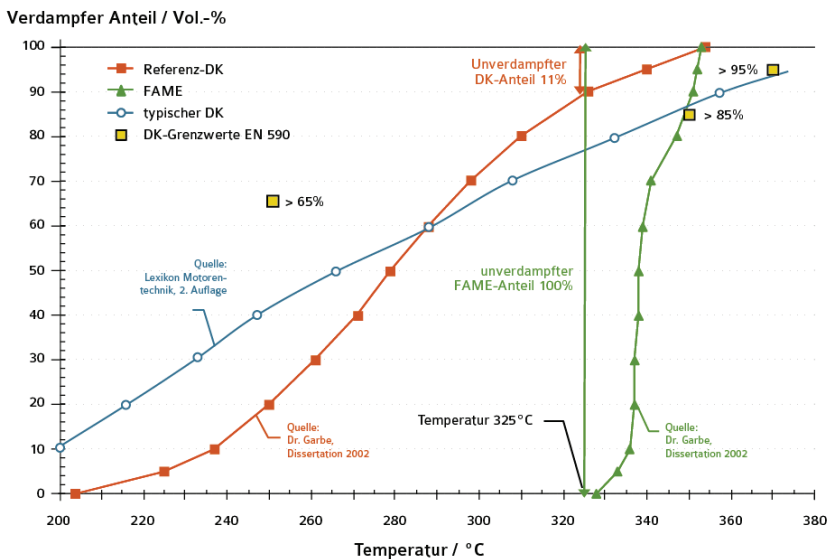


Abbildung 9: Siedeverläufe verschiedener Dieselmotorkraftstoffe.^[36]

In Bezug auf das motorische Potenzial muss bei neuartigen Kraftstoffen darüber hinaus auf eine Verträglichkeit mit aktuell im Markt befindlichen Fahrzeugen geachtet werden. Diese so genannte drop-in Fähigkeit kann die möglichen Kraftstoffmodifikationen und damit die theoretisch möglichen Entwicklungspotenziale mindern oder einschränken. Um maximale nachhaltige Mobilität zu gewährleisten, ist es daher ent-

scheidend, bereits heute an aufeinander abgestimmten Kraftstoffen und Motorkonzepten zu forschen. Sobald neu entwickelte Konzepte wirtschaftliche Vorteile wie zum Beispiel deutlich vergünstigte Abgasnachbehandlungssysteme aufweisen können, bestehen realistische Chancen einer wirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit. Welches Entwicklungspotenzial zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften insbesondere bei Biodiesel (Absenkung der Siedekurve) besteht, konnten Schröder et al zeigen, indem mittels Metathese die Kettenlänge von FAME gekürzt wurde.^[34]

6.4 Auswirkungen auf die dieselmotorische Abgasnachbehandlung

Der Einsatz von Biokraftstoffen hat neben der Ölverdünnung auch Auswirkungen auf die Emissionsbildung. Der Einsatz von Biodiesel bietet nicht nur die Möglichkeit, Klimagase zu mindern, sondern er ermöglicht auch, lokal Emissionen zu reduzieren. Die größten chemischen Unterschiede von Biodiesel zu fossilem Dieselkraftstoff sind die langkettigen unverzweigten Moleküle nahezu gleicher Kettenlänge, die Schwefel- und Aromatenfreiheit und der Sauerstoffanteil. Diese chemischen Unterschiede führen zu Änderung im Verbrennungsverhalten und damit auch zu anderen Abgasemissionen.

Ein relativer Vergleich der Emissionen von Biodiesel gegenüber fossilem Dieselkraftstoff ist in Abbildung 10 dargestellt.^{[41][40]} Für die Abbildungen wurden nur Quellen verwendet, in denen Biodieselmotoren mit fossilem Dieselkraftstoff in einer standardisierten Testprozedur verglichen wurden. Im Durchschnitt der ausgewerteten Emissionen ist eine Verringerung der Kohlenwasserstoffemissionen von -36 %, der Kohlenstoffmonoxidemissionen von -25 % und der Partikelmasse von -31 % zu beobachten. Durch thermische Effekte bei der Verbrennung von Biodiesel im Brennraum nehmen die NO_x-Emissionen um 13 % gegenüber fossilem Dieselkraftstoff zu, obwohl der Energiegehalt von Biodiesel um etwa diesen Betrag unter dem von Dieselkraftstoff liegt. Auch bei Verwendung von Biodieselblends mit fossilem Dieselkraftstoff sind der Operationsmodus, das Design des Motors und die Art der Injektion wichtige Einflussgrößen, die die Höhe der Emissionen beeinflussen.^[42]

Die chemische Zusammensetzung von Biodiesel bzw. dessen Fettsäuremuster hat ebenfalls Einfluss auf die Emissionen. Stark gesättigte Fettsäuremethylester haben eine höhere Cetanzahl verglichen mit ungesättigten FAME. Die höhere Cetanzahl führt zu einem kürzeren Zündverzögerung und einer kürzeren Vorheizzeit, was in niedrigere Zylindertemperatur resultiert. Die niedrigere Temperatur bedeutet, dass gesättigte FAME weniger NO_x emittieren.^[40]

Die Verwendung von hydriertem Pflanzenöl (HVO) zeigt einen ähnlichen Emissionstrend wie Biodiesel. In Abbildung 11 sind die Emissionen von HVO-Blends, als auch reinem HVO, in Relation zu Dieselkraftstoff dargestellt. Der Gehalt an HVO im Kraftstoff nimmt dabei auf der X-Achse zu (Abbildung 11).

Die limitierten Emissionen wurden sowohl an leichten Personenkraftwagen im neuen europäischen Fahrzyklus (NEFZ) als auch an Nutzfahrzeugmotoren gemessen.

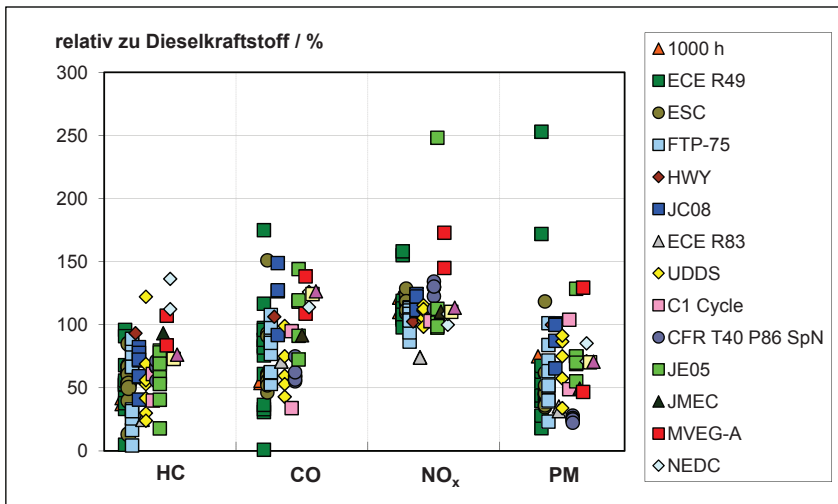


Abbildung 10: Limitierte Emissionen von Biodiesel im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff^{[41][43-64]}

Durch den Einsatz von HVO nehmen die Emissionen an Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenmonoxid (CO) und die Partikelmasse (PM), relativ zu Dieseldieselkraftstoff, deutlich ab. Die Abnahme korreliert hierbei mit dem HVO-Gehalt im Kraftstoff. Je mehr HVO beigemischt wird, desto größer ist der beobachtete Effekt (Abbildung 11).

Hingegen zeigen die Stickoxidemissionen einen uneinheitlichen Trend. Im NEFZ nehmen die Emissionen durch HVO um ca. 10 % zu (Abbildung 11, NEDC). Im Gegensatz hierzu nehmen die NO_x-Emissionen bei Nutzfahrzeugmotoren um ca. 10 % ab (Abbildung 11, alle ohne NEDC, UDC, EUDC und UDDS).

Durch den verstärkten Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen, die beispielsweise aktiv auf höhere NO_x-Schadstoffkonzentrationen reagieren, nimmt der Einfluss des Kraftstoffs auf das Emissionsverhalten des Motors zukünftig eher ab.

relativ zu Dieselkraftstoff / %

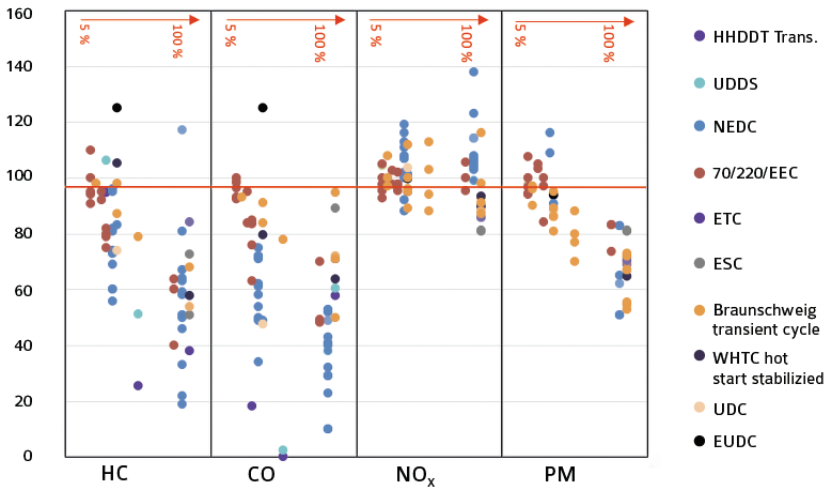


Abbildung 11: Relative Veränderung der limitierten Emissionen bei unterschiedlicher Beimischung von HVO zu fossilem Dieselkraftstoff.^{[65][66][67][68][69][70][71]}

Alternative Dieselkraftstoffe mit hohem Sauerstoffanteil und möglichst wenigen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen bieten das Potenzial deutlich vereinfachter Abgasnachbehandlungssysteme für Partikel und NO_x Emissionen. Trotzdem bestehen auch im Bereich der Abgasnachbehandlung technische Herausforderungen, wie zum Beispiel, dass unverbrannte Kohlenwasserstoffe den Brennraum verlassen könnten. Hierbei muss weiterhin an der Entwicklung moderner und angepasster Katalysatorsysteme geforscht und entwickelt werden, um unverbrannte Kohlenwasserstoffe neuartiger Kraftstoffe effizient oxidieren zu können. Darüber hinaus ist zu beachten, dass aktuelle Abgasgesetzgebungen nur einen Teil der theoretisch möglichen Emissionen reglementieren, diese Gesetzgebungen in Zukunft aber deutlich strenger werden könnten. Vor diesem Hintergrund müssen alternative Kraftstoffe und Brennverfahren auch in Bezug auf zukünftige Gesetzgebungen stetig weiterentwickelt und verbessert werden.

7 Alterung von Kraftstoffen

Die Alterung von organischen Verbindungen ist die Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften über die Zeit. Alterungsprozesse lassen sich unter anderem durch erhöhte Temperatur, hohen Sauerstoffeintrag, Katalysatoren wie Kupfer und Lichteinstrahlung induzieren. Alterungsprodukte wie Wasser und Säuren führen wiederum zu einer verstärkten Alterung, wobei diese als Katalysatoren die Reaktion beeinflussen. In der DIN EN 14112 und DIN EN 15751 ist die Kraftstoffalterung bei Biodieselumischung durch die Oxidationsstabilität definiert. Diese muss mindestens 20 Stunden betragen und wird durch die Rancimatmethode ermittelt. Dafür werden 7,5 g der Kraftstoffprobe bei 110 °C mit 10 L pro Stunde Luft durchströmt. Die Luft wird nach Durchtritt durch die Probe in destilliertes Wasser geleitet. Durch Messung der Leitfähigkeit des Wassers werden leichtflüchtige Bestandteile des Kraftstoffs bzw. leichtflüchtige Alterungsprodukte detektiert. Sind die Additive vollständig aufgebraucht, zeigt sich das durch eine erhöhte Zunahme der Leitfähigkeit. Die verstrichene Zeit bis zur starken Leitfähigkeitsänderung markiert dabei die Oxidationsstabilität.

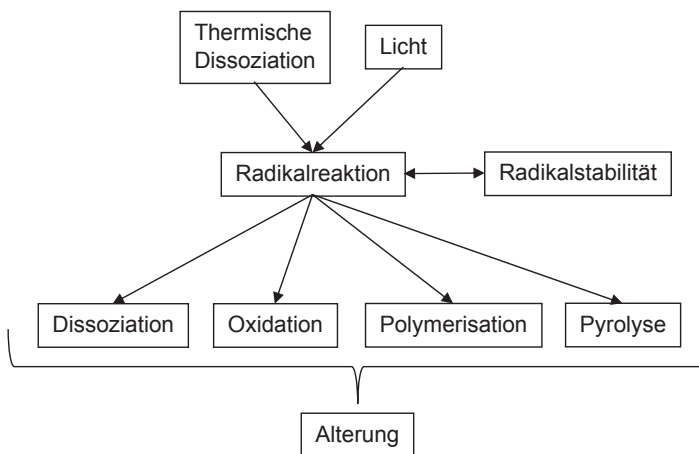


Abbildung 12: Übersicht zur Alterung von organischen Verbindungen.

Für die Inhibierung der Alterung von Biodiesel ist es essentiell die Reaktionsmechanismen im Detail aufzuklären und Reaktionsprodukte zu identifizieren. In der Literatur sind bislang lediglich kurzkettenige Reaktionsprodukte mittels Gaschromatographie mit angeschlossenen Massenspektrometer (GC-MS) identifiziert worden. Da jedoch eine gaschromatographische Untersuchung von langkettigen Reaktionsprodukten nicht möglich ist, existieren keine Erkenntnisse über die Bildung von Oligomeren.

Ausschlaggebend für die Bemühungen zur Aufklärung der Reaktionsprodukte ist die Tatsache, dass die Wirkung von Antioxidantien je nach Zusammensetzung des Kraftstoffes stark variieren. So wurde gezeigt, dass der unterschiedliche Gehalt an doppelt und dreifach ungesättigten Fettsäuremethylestern Auswirkungen auf die Effizienz der Inhibierung durch Antioxidantien zeigt.^[72]

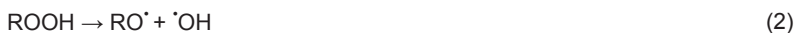
Die Kraftstoffalterung lässt sich in verschiedene Aspekte unterteilen (Abbildung 12), die im Folgenden genauer beschrieben werden.

7.1 Autoxidation

Wird eine chemische Verbindung langsam durch Luftsauerstoff oxidiert, so wird dies als Autoxidation bezeichnet. Dieser Vorgang läuft autokatalytisch ab und führt unter anderem zur Bildung von Hydroperoxidien. Einige Beispiele von Autoxidationsreaktionen aus dem Alltag sind die Bildung von Essigsäure aus Alkoholen, das Ausbleichen von Farben, das Ranzig werden von Fetten und die Braunfärbung von angeschnittenen Äpfeln.

Der Prozess der Autoxidation kann in drei Phasen unterteilt werden. Die erste Phase wird als Startreaktion bezeichnet, in der eine Initiierung einer homolytischen Bindungsspaltung erfolgt. Wenn sich in der Startreaktion Radikale gebildet haben, beschreibt die Kettenfortpflanzung die Weiterreaktion unter erneuter Bildung eines Radikals. Zum Kettenabbruch kommt es wenn zwei Radikale miteinander stabile Produkte bilden.^[72]

Startreaktion:



Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:



Durch die Reaktion mit Luftsauerstoff können zum einen Radikale induziert werden und um andern können bestehende Radikale mit Sauerstoff unter der Bildung von Peroxiden reagieren. Peroxide stellen bei der Alterung wichtige Intermediate dar. Die

vielfältigen Reaktionen der Hydroperoxide wurden durch gaschromatographische Untersuchungen von Frankel et al. durchgeführt.^[73]

Die untersuchten Hydroperoxide wurden bei der Autooxidation von Linolensäuremethylester durch chromatographische Aufreinigung erhalten. Diese wurden direkt am Injektionsport der GC-MS bei 200 °C thermisch gespalten, wobei die thermischen Spaltprodukte durch Massenspektroskopie identifiziert wurden. In Tabelle 5 sind die sechs untersuchten Hydroperoxide mit ihren jeweils erhaltenen thermischen Zersetzungsprodukten aufgelistet.

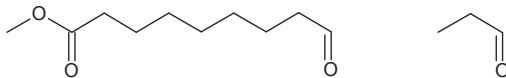










Abbildung 13: Strukturformel von Methyl-9-oxononanoat (links) und Propanal (rechts).

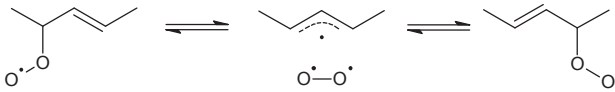
Die Reaktion von Hydroperoxiden kann durch verschiedene Reaktionen beschrieben werden. Einige der ablaufenden Reaktionen sind in Abbildung 14 angegeben. Die mit der größten Häufigkeit von Frankel et al.^[73] gefundenen Abbauprodukte sind Methyl-9-oxononanoat und Propanal, die durch Bindungsspaltung, initiiert durch eine Reaktion eines Hydroxyradikals in α -Position zur Hydroperoxidgruppe, gebildet werden. Neben diesen Abbauprodukten konnten weitere Verbindungen identifiziert werden. Darunter einige Aldehyde, die bei weiterer Alterung als Intermediate weitere Alterungsprodukte durch Folgereaktionen bilden können.

Für die initiale Bildung von Hydroperoxiden muss zu Beginn durch thermische Dissoziation oder Einstrahlung von Licht ein Radikal gebildet werden. Dieses kann dann im nächsten Schritt mit Sauerstoff unter Bildung der Peroxyde reagieren. Sauerstoff selbst ist nicht in der Lage die Startreaktion in Gang zu setzen. Die aus Hydroperoxiden erhaltenen Produkte können dann eine ganze Reihe weiterer Alterungsintermediate oder Alterungsprodukte bilden.

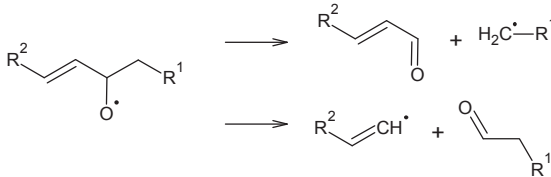
Tabelle 5: Gaschromatographische Untersuchung der Spaltprodukte von Hydroperoxiden durch thermische Zersetzung bei 200 °C.[3]

Flüchtige Verbindungen								
Acetaldehyd	0.6	0.1	0.9	1.9	0.2	0.3	0.3	0.3
Ethan	1.0	0.4	1.0	4.8	1.2	0.9	0.9	0.9
Aceton	3.1	4.3	3.8	2.1	5.8	3.1	3.1	3.1
Propanal	19.4	24.7	24.7	2.1	19.9	26.0	26.0	26.0
Butanal	0.6	0.6	1.2	2.1	2.4	2.0	2.0	2.0
2-Butanal	1.8	2.0	2.1	29.1	1.7	1.6	1.6	1.6
1,4-Hexadien			0.9	1.9	3.3			
2,4-Hexadien			0.6	1.0	0.4			
Methylhexanoat		0.2	0.7	0.1	0.3			
Butylfuran								
2-Heptanal					0.7			
2,4-Heptanoat	0.2	1.3	4.6	0.7	1.2	5.5	5.5	5.5
Methylheptanoat	0.1	1.0	1.9	0.9	1.0	0.2	0.2	0.2
Methyl-8-oxooctanoat	7.8	0.8	3.5	10.0	10.0	2.5	2.5	2.5
Methyl-9-oxononanoat	0.6	1.9	3.0	1.8	2.6	0.3	0.3	0.3
Methyl-10-oxodecanoat	38.8	2.2	7.1	9.2	9.8	30.3	30.3	30.3
Methyl-10oxo-8-decanoat	0.6	0.3	6.1	0.8	1.0	2.0	2.0	2.0
Methyl-10oxo-8-decanoat	2.7	40.9	35.6	5.1	5.0	2.0	2.0	2.0
Methylfuran-2-oxoat				7.0	6.5	1.2	1.2	1.2
Methyl-11-oxo-9-undecanoat	4.1	4.4	5.5	7.0	6.5	0.9	0.9	0.9
Methyl-12-oxo-8,10-dodecadienoat			3.7					
Methyl-13-oxo-9,11-tridecadienoat				7.8	5.5	1.8	1.8	1.8
Nicht identifiziert	19.2	14.9	17.8	10.8	13.9	13.6	13.6	13.6

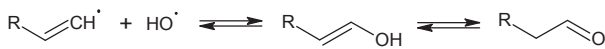
Thermische Umlagerung von Hydroperoxiden



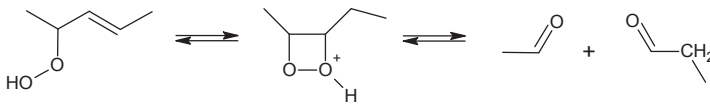
Betasplattung



Keto-Enol-Tautomerie



Hock-Splattung



Intramolekulare Radikalreaktion

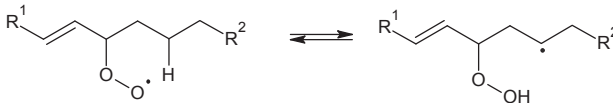


Abbildung 14: Auswahl an möglichen Reaktionen, die durch Autoxidation ablaufen können.^[74]

7.2 Thermisch oxidative Alterung

Die Autoxidation ist temperaturabhängig. Die Alterung von Substanzen ist somit ein Zusammenspiel aus Radikalstabilität und Temperatur. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) unterliegt entsprechend der Arrhenius Gleichungen einer linearen Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Wobei R die universelle Gaskonstante, E_a die Aktivierungsenergie, T die Temperatur in Kelvin und A eine empirische Konstante, in die verschiedene Wahrscheinlichkeitsparameter und Schwingungskonstanten von Molekülen eingehen, darstellen.^[75] Durch Temperaturerhöhung wird eine stärkere Dissoziation und eine Bindungsschwächung bedingt, wodurch es leichter zur homolytischen Bindungsspaltung kommt.

7.3 Polymerisation

Die Bildung von Radikalen führt nicht nur zur Oxidation, sondern kann unter geeigneten Bedingungen zur Polymerisation führen. Hierbei reagieren Radikale und Verbindungen (z.B. mit C-C Doppelbindungen) ohne Beteiligung von Sauerstoff und bilden Dimere, Trimere oder Oligomere. Dabei können auch bereits oxidierte Produkte Bausteine der Oligomere darstellen. Für die Polymerisation müssen einige grundlegende Voraussetzungen erfüllt sein. Für freiwillig ablaufende Prozesse muss die Gibbs-Energie der Reaktionsprodukte kleiner sein als die Gibbs-Energie der Edukte. Die Gibbs-Energie ist entsprechend Gleichung 10 definiert.

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \cdot \Delta S_p \quad (10)$$

Die Gibbs-Energie eines Systems (ΔG_p) ergibt sich aus dessen Enthalpie (ΔH_p) und der Verringerung durch das Produkt der Entropie des Systems (ΔS_p) mit der absoluten Temperatur. Eine Polymerisation bedeutet eine Entropieerniedrigung, da aus einer oder mehrerer Edukte ein großes Molekül entsteht. Für eine freiwillig ablaufende Reaktion ($\Delta G_p < 0$) muss ΔH_p kleiner als $T \cdot \Delta S_p$ sein. Das bedeutet, dass die Entropieerniedrigung durch die Bildung von energetisch günstigen Verbindungen kompensiert werden muss.

Für eine Polymerisation muss weiterhin gelten, dass eine schnelle Reaktion zwischen den Edukten vorliegt. Außerdem müssen Konkurrenzreaktionen der Edukte zu anderen Verbindungen ausbleiben. Demzufolge führt erst eine erhebliche Temperatureinwirkung unter geringer Konzentration von Luftsauerstoff (Vermeidung von Oxidationsreaktionen) zur Bildung von Oligomeren. Die Polymerisation wird je nach kinetischem Verlauf in Kettenwachstumsreaktion (Polymerkette trägt reaktionsaktivierende Funktionalität) und Stufenwachstumsreaktion (Monomere weisen mindestens zwei funktionelle Gruppen auf) eingeteilt. Die weitere Unterscheidung erfolgt nach ablaufendem Mechanismus (Abbildung 15).

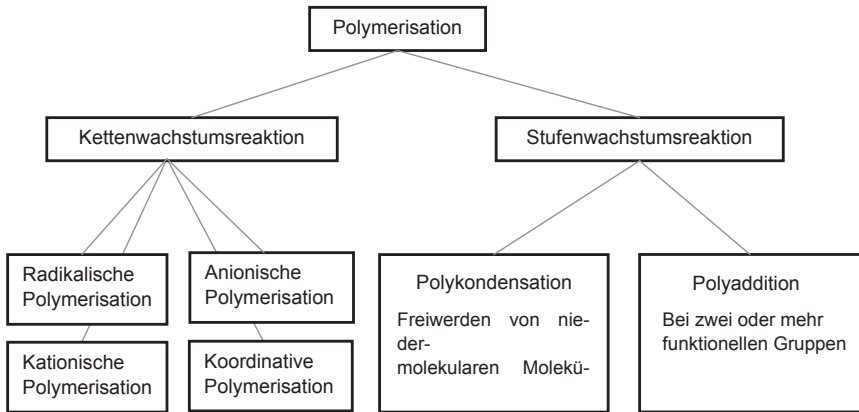


Abbildung 15: Klassifizierung der Polymersynthese nach Reaktionstyp.

Resonanzstabilisierte und sterisch gehinderte Radikale, wie sie die Antioxidantien darstellen, starten die Polymerisation nicht. Die Alterung von Kraftstoffen unterliegt dem Einfluss einer Vielzahl von Reaktionen. So stellen Hydroperoxide, die bei der Autoxidation entstehen, bei erhöhter Temperatur sehr gute Radikalbildner dar (thermische Radikalbildung). Außerdem können durch Reaktionen wie die β -Spaltung zur Elimination von Ethen und zur Bildung von Sekundärradikalen führen (Abbildung 16). Dadurch erfolgt ein Kettenabbau um zwei Kohlenstoffe unter der Bildung eines weiteren Alkylradikals.

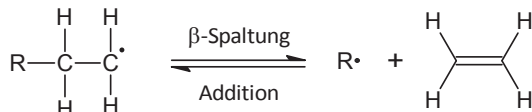


Abbildung 16: β -Spaltung von Alkylradikalen.^[74]

7.4 Radikalstabilität

Die Bildung von Radikalen hängt maßgeblich von der Stabilisierung ab. Je stabiler ein Radikal, desto leichter wird es gebildet, umso stärker verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Radikale. Die Stabilität wird durch Mesomerie (Delokalisation), Substituenteneffekte (Hyperkonjugation), sterische Effekte und von der Reaktivität des Radikalzentrums beeinflusst. Außerdem hat das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Stabilisierung der gebildeten Edukte wie auch Produkte (Dimere) oder kann selbst mit dem Radikal reagieren. In Abbildung 18 ist die zunehmende Stabilität ausgewählter organischer Radikale aufgezeigt. Diese nimmt von primären

über sekundär hin zu tertiären Alkylradikalen zu (Abbildung 18). Ursächlich ist die durch die Methylgruppe bedingte Hyperkonjugation der Bindungselektronen der C–H Bindung in das halb besetzte sp^2 Hybridorbital. Aryl- und Benzylradikale weisen durch Mesomerie eine deutlich höhere Stabilität auf (Abbildung 19).

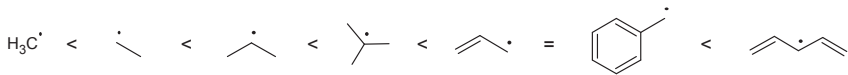


Abbildung 17: Radikalstabilität.^[76;77;78]

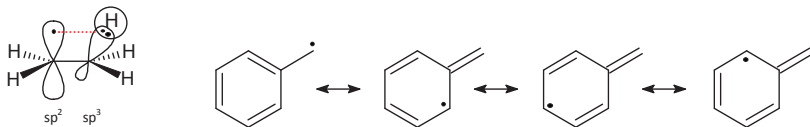


Abbildung 18: Hyperkonjugation und Resonanzstabilisierung.^{[79][80]}

7.5 Alterung von regenerativen Kraftstoffen

7.5.1 Fettsäuremethylester

Biodiesel besteht hauptsächlich aus Methylestern, die durch Umesterung von Pflanzenölen oder tierischen Fetten mit Methanol gewonnen werden. Je nach verwendetem Pflanzenöl weist Biodiesel ein unterschiedliches Muster von Fettsäuremethylestern auf. Die Zusammensetzungen ausgewählter Öle und Fette sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Für die Anfälligkeit zur Alterung ist maßgeblich der Anteil an ungesättigten Fettsäuren verantwortlich, da diese allylische und bisallylische Positionen aufweisen und zur Bildung von gut stabilisierten Radikalen führt. Somit stellt bei Dieselloststoff der Biodieselanteil den Startpunkt der Kraftstoffalterung da.

Die Kraftstoffalterung kann in Autoxidation und Polymerisation unterschieden werden. Beiden Reaktionen gemeinsam geht eine initiale Radikalbildung voraus, wesentlich beeinflusst von der Radikalstabilität. Neben Alkylbenzolen stellen die doppelt und dreifach ungesättigten Fettsäuremethylester, nach homolytischer Spaltung einer CH-Bindung, die stabilsten Radikale dar. Durch Reaktion der Radikale mit Luftsauerstoff bilden sich Hydroperoxide. Die gebildeten Hydroperoxide können durch eine Vielzahl möglicher Reaktionen weiterreagieren. Durch die Reaktion mit Luftsauerstoff wird der Kraftstoff oxidiert. Dies führt zu einer erhöhten Polarität und der damit verbundenen Ausbildung von Wasserstoffbrücken, was wiederum in einer erhöhten Viskosität resultiert. Durch die Polaritätsänderung verändert sich entsprechend die Löslichkeit der Oxidationsprodukte. Bei zu starker Oxidation führt die Bildung von Alte-

rungsprodukten zur Sedimentation bzw. zur Bildung einer zweiten Phase, die unter anderem aus Wasser besteht, dass bei Oxidations- und Polymerisationsreaktionen entstanden ist. Zur Sedimentation kommt es dann, wenn die Polaritätsdifferenz zwischen Alterungsprodukten und Kraftstoffmatrix durch Autoxidation zu groß wird. Bei Fettsäuremethylester bilden sich während der Alterung freie Fettsäuren, die einen Anstieg des pH-Wertes über die Alterungsdauer bedingen, der wiederum Reaktionen katalysiert.

Tabelle 6: Fettsäurezusammensetzung für unterschiedliche Öle und Fette.^[81]

Öl	Fettsäurezusammensetzung [%]								
	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Canolaöl				1.5–6	1–2.5	52–67	16–31	6–14	1–2
Maisöl			0–0.3	7–17	1–3	20–43	39–63	0.5–1.5	
Leinöl				6–7	3–5	13–37	5–23	26–60	
Olivenöl		0–1.3	7–20	0.5–5	55–85	4–21			
Palmöl	0–0.4	0.5–2.4	32–48	3.5–6.3	36–53	6–12			
Erdnussöl			0–0.5	6–14	2–6	36–67	13–43		0–0.3
Rapsöl			0–1.5	1–6	0.5–3.5	8–60	9.5–23	1–13	5–64
Distelöl				5.3–8	2–3	8–23	68–83		
Sojaöl				2–13	2–6	8–31	49–57	2–11	0–0.3
Sonnenblumenöl				3.5–7.6	1.3–6.5	14–43	44–74		
Rindertalg			2–7	25–37	9.5–34	14–50	26–50		

7.5.2 HVO

HVO besteht je nach Herstellungsmethode aus einer Mischung verschiedener n- und iso-Alkanen. Alkane weisen generell eine sehr geringe Reaktivität auf, da die CH und CC Bindungen eine hohe Bindungsdissoziationsenergie besitzen. Außerdem haben Alkane keine funktionellen Gruppen, die eine Reaktion eingehen könnten. Allerdings können Alkane Redoxreaktionen eingehen. Bei Alkanen liegt der Kohlenstoff in den Oxidationstufen –II ($-\text{CH}_2-$), –III ($-\text{CH}_3$) und –IV (CH_4) vor, das bedeutet im reduzierten Zustand. Durch thermische Dissoziation der CH-Bindungen kann durch Reaktion mit Luftsauerstoff der Kohlenstoff oxidiert werden. Die Radikalbildung hängt stark von der Radikalstabilität ab. N-Alkane können primäre ($\bullet\text{CH}_2\text{R}$) und sekundäre Radikale ($\bullet\text{CHR}_2$) bilden, wohingegen iso-Alkane besser stabilisierte tertiäre Radikale ($\bullet\text{CR}_3$) bilden können. Das bedeutet, dass HVO mit höherem iso-Alkananteil stärker altern, bzw. leichter Radikale ausbilden können. Außerdem tritt bei stark verzweigten iso-Alkanen eine sterische Spannung im Molekül auf, die durch räumliche Nähe von Alkylgruppen resultiert. Diese Moleküle sind dadurch wesentlich reaktiver.

7.5.3 Langkettige Alkohole

Die Alterung von Alkoholen ist maßgeblich durch den Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms bedingt. Alkohole werden in primär (HO-CH_3), sekundär ($\text{HO-CH}(\text{CH}_3)_2$) und tertiär ($\text{HO-C}(\text{CH}_3)_3$) unterschieden. Durch den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe erhöht sich die Elektronendichte der OH-Bindung von primären, über sekundäre hin zu den tertiären Alkoholen. Eine erhöhte Elektronendichte bedingt eine leichtere Abspaltung des Protons der Alkoholgruppe. Zudem wirkt sich die erhöhte Elektronendichte auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken aus. Die Löslichkeit setzt sich aus den Wasserstoffbrückenbindungen und der hohen Polarität der Alkoholgruppe zusammen. Mit steigender Kettenlänge erhöht sich der Einfluss der unpolaren (lipophilen) Alkylkette wodurch die Mischbarkeit mit polaren (hydrophilen) Verbindungen sinkt. Durch die hohe Polarität können Alkohole in Mischungen mit Kraftstoff polare Alterungsprodukte in Lösung halten. Durch die zwei freien Elektronenpaare am Sauerstoff kann die Alkoholgruppe eine Vielzahl an Reaktionen eingehen (Abbildung 19). Alkohole können als Nucleophil oder als Base fungieren. Durch Protonierung der OH-Gruppe entstehen Alkyloxoniumionen, die nucleophile Substitutionsreaktionen eingehen können.

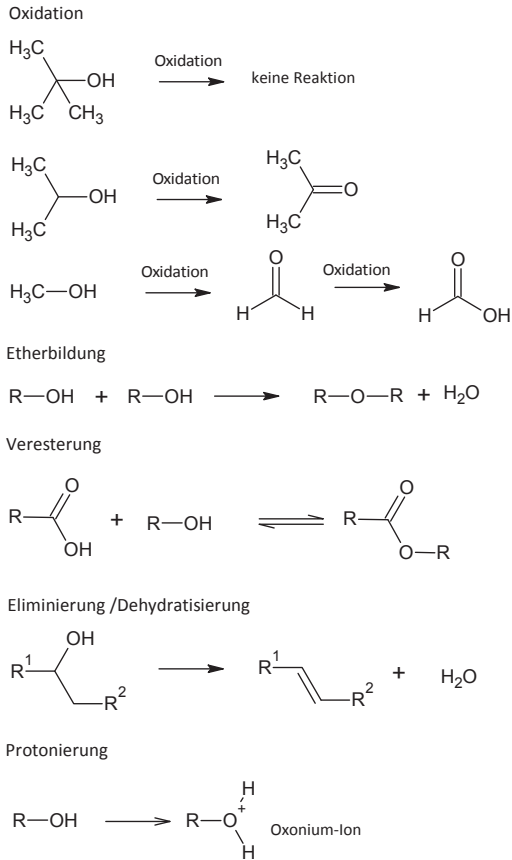
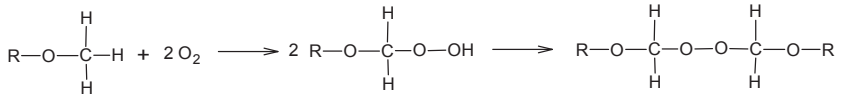


Abbildung 19: Reaktionen von Alkoholen.^[82]

7.5.4 OME

OME ist ein Polyether, der bei Anwendung als Dieselsatz in der Regel als OME n=3 bis 5 vorliegt. Die Zersetzung kann durch thermische Dissoziation der CH-Bindung und anschließender Reaktion mit Sauerstoff erfolgen (Autoxidation). Dabei bilden sich Hydroperoxide, die durch Weiterreaktion zu Etherperoxiden führt (Abbildung 20). Die Bildung von Hydroperoxiden kann außerdem durch Lichteinstrahlung ausgelöst werden. Eine weitere Abbaureaktion stellt die Protonierung der Ethergruppe dar. Ether sind relativ stabile Verbindungen, die nur im sauren Milieu Reaktionen eingehen können.

Bildung von Etherhydroperoxiden



Protonierung

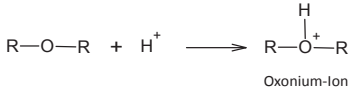


Abbildung 20: Etherhydroperoxybildung und Protonierung von Ether.^[82]

Das gebildete Oxonium-Ion kann dann durch Nucleophile angegriffen werden. Die Synthese von OME ist eine Gleichgewichtsreaktion, die durch Säure katalysiert wird (Abbildung 21). Im sauren Milieu wird die Rückreaktion begünstigt, wodurch Formaldehyd entsteht, das zu Paraformaldehyd polymerisieren kann. Bei OME in Reinform und unter Lichtausschluss handelt es sich um einen äußerst stabilen Kraftstoff. Erst in Kombination mit Verbindungen, die während der Alterung vermehrt Säuren bilden (z.B. Biodiesel und HVO), verliert OME an Alterungsbeständigkeit.

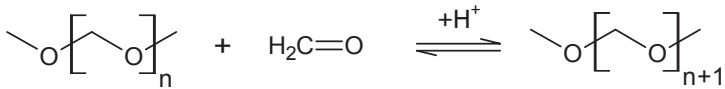


Abbildung 21: Synthese von OME.^[83]

8 Polaritätseffekte

Die Polarität von Kraftstoffen sowie von Alterungsprodukten, die bei der thermoxidativen Alterung von Kraftstoffen gebildet werden, haben eine Reihe von Einflüssen auf Mischbarkeit, Löslichkeit und Toxizität.

8.1 B20-Effekt

Die Oxidation von Kraftstoffen, sowohl fossil wie auch synthetisch, bewirkt eine Zunahme der Polarität. Bei fortschreitender Alterung bilden sich polare Ablagerungsprodukte. Die Menge an Alterungsprodukten, die sich in der Kraftstoffmatrix lösen kann, ist abhängig von deren Polarität. Fang und McCormick^[84] berichteten, dass es einen nichtlinearen Verlauf bei der Bildung von Ablagerungen gibt, wenn Schrittweise der Biodieselanteil im fossilen Dieselkraftstoff erhöht wird. Gefunden wurde ein Maximum der Ablagerungsbildung bei einem Anteil von ca. 20 % Biodiesel im fossilen Kraftstoff (B20). Bei steigendem Biodieselanteil erhöht sich die Polarität der Kraftstoffmatrix, sodass die gebildeten polaren Alterungsprodukte in Lösung gehalten werden. Bei kleineren Biodieselbeimischungen ist die Menge an gebildeten polaren Alterungsprodukten kleiner. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der fossilen Komponente verschiebt sich das Maximum der Ablagerungsbildung. So berichtet Eskiner et al. von einem Maximum der Ablagerungsbildung bei B15.^[85]

Durch den Biodieselanteil wird nicht nur die Sedimentation beeinflusst. Entsprechend der Menge der Ablagerungen konnte eine interdisziplinäre Forschergruppe aus dem Thünen-Institut Braunschweig, dem Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg und dem Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Ruhr-Universität Bochum erstmals^{[86][87][88]} von einem signifikanten Anstieg der Mutagenität der Emissionen bei Dieselkraftstoff-Biodieselblends berichten, die bei B20 ebenfalls ein Maximum aufweist. Analog zu den Ablagerungsbildungen nimmt die Mutagenität ab einer Zusammensetzung B20 hin zu reinem RME ab und erreicht bei reinem RME einen geringeren Wert als bei reinem Dieselkraftstoff. Insgesamt können die Ähnlichkeiten der Ergebnisse vermuten lassen, dass ein Zusammenhang zwischen der Bildung von Ablagerungen und der gesteigerten Mutagenität der Emissionen besteht. Die interdisziplinäre Forschungsgruppe prägte die Begrifflichkeit „B20-Effekt“ und entwickelte daraus weitere Forschungsarbeiten zum Themenkreis der Polarität von Kraftstoffen. Die Hypothese für den Zusammenhang lautet, dass alterungsbedingte Oligomere schlechter in die Gasphase übertreten und somit eher zur Pyrolyse neigen als ungealterter Kraftstoff. Untersuchungen an Triglyceriden stärkten diese Annahme.^[89]

8.2 Interne Dieselinjektor Deposits (IDID)

Die Einführung schärfer werdender Emissionsgesetze erfordert eine stetige Weiterentwicklung der dieselmotorischen Brennverfahren und parallel eine Weiterentwicklung der eingesetzten Kraftstoffe. Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen in Injektoren oder anderen Bauteilen, verursacht durch Kraftstoffkomponenten sind kein neues Phänomen. Aufgrund der gestiegenen Sensitivität moderner Injektoren, der zunehmenden Kraftstoffvielfalt und dem Einsatz unterschiedlicher Blendkraftstoffe in Dieselmotoren muss der Ablagerungsproblematik zukünftig erhöhte Aufmerksamkeit entgegengebracht werden. Interne Dieselinjektor Deposits (IDID) können eine Vielzahl von Ursachen haben. Sie werden u. a. durch polare Kraftstoffalterungsprodukte, bestimmte Additive (Dodecyl succinic acid) und Verunreinigungen (Seifenbildner) verursacht. Insbesondere höhere Einspritzdrücke sowie die damit verbundenen höheren Systemtemperaturen stellen hohe Anforderungen an die thermisch-oxidative Kraftstoffstabilität sowie Additivbeständigkeit. Bei variierenden Kraftstoffpolaritäten muss eine ausreichende Löslichkeit aller Kraftstoffkomponenten sowie der eingesetzten Additive sichergestellt werden.^[90]

Wesentliche Einflussfaktoren zur Minderung von Belagsbildung sind eine optimale Kraftstoffpolarität (z.B. einstellbar durch FAME-Komponenten) und ein möglichst geringer Gehalt an aromatischen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.

Um kritische Kraftstoffzusammensetzungen bereits im Vorfeld zuverlässig und kostengünstig erkennen zu können, ist die Entwicklung neuer Analysenmethoden und ggf. die Aufnahme zusätzlicher Kraftstoffparameter in die Kraftstoffspezifikationen erforderlich. So kann beispielweise durch einen neu entwickelten „Diesel Deposit Formation Test“ (DDFT) zur Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Dieseldieselkraftstoffen in Abhängigkeit der Temperatur ein „Pre-screening“ von Kraftstoffen ermöglicht werden. Der Test bietet zusätzlich Potential für Stabilitäts-, Kompatibilitäts- und Wirksamkeitstests von Kraftstoffadditiven.^[91]

Weiterhin ist zu prüfen wie sinnvoll bzw. aussagekräftig ein Parameter „Polare Komponenten“ für Dieseldieselkraftstoffe wäre und ob dieser mit der Belagsbildung in Einspritzkomponenten korreliert.

8.3 Polarität von synthetischen Kraftstoffen

Um das Klimaschutzziel im Verkehr 2030 erfüllen zu können, werden verschiedene Strategien verfolgt und gefördert. Zurzeit bestimmen neben Effizienzsteigerungen und der Einsatz von voll- und teilelektrischem Antrieb (Hybridisierung) vor allem möglichst CO₂-neutrale Biokraftstoffe die Strategie für eine möglichst zeitnahe Defossilisierung des Verkehrs. Bedingt durch die zunehmend unpolare Zusammensetzung der Kraftstoffe und längere Standzeiten der Kraftstoffgemische im Fahrzeugtank erfordert die Vermeidung von negativen Wechselwirkungseffekten eine Intensivierung der systematischen Forschung in diesem Forschungsfeld. Gemessen an der

globalen Bedeutung stellt besonders Biodiesel als polare Komponente in unterschiedlichen Beimischungsanteilen die Kraftstoffqualitätsentwicklung und -sicherung vor besondere Herausforderungen. Allerdings nimmt der Anteil unpolarer Biokraftstoffe, wie Hydriertes Pflanzenöl (HVO) und längerfristig strombasierte regenerative Kraftstoffe (Power-to-Liquid) zu. Herausfordernd kommt hinzu, dass sich infolge der zunehmenden Hybridisierung der Antriebe die Verweilzeiten der Kraftstoffgemische im Fahrzeugtank verlängern und polare Alterungsprodukte die Polarität der Kraftstoffe erhöhen. Eine vergleichbare Polaritätserhöhung bewirkt der synthetische PtX-Kraftstoff OME. Dieser bewirkt durch die im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen höhere Polarität Herausforderungen bei der Mischbarkeit. Hohe Polaritätsunterschiede zwischen HVO und OME resultieren in einer Mischungslücke bei einer Beimischung von 30 bis 70 % OME zu HVO. Eine zentrale Bedeutung nimmt in diesem Zusammenhang eine Beimischung von Biodiesel ein, der eine Sicherstellung der Schmierfähigkeit gewährt und zukünftig auch als Lösungsvermittler in Kraftstoffen vorteilhaft eingesetzt werden kann. Die Rolle des Lösungsvermittlers beruht dabei auf der Polarität, die zwischen HVO und OME liegt, und dem amphiphilen Aufbau der FAME. Vor diesem Hintergrund muss die systematische Forschung vorausschauend intensiviert werden, um die Funktionalität der unterschiedlichen Kraftstoffgemische bestenfalls im laufenden Fahrzeugbetrieb zu prüfen bzw. bei der Herstellung möglichst optimal zu kombinieren.

8.4 Verbrennungsoptimierung durch Kraftstofferkennung

Die Vielzahl an Kraftstoffen und Kraftstoffzusammensetzungen stellen die Automobilhersteller vor neue Herausforderungen, die Motoren optimal zu applizieren. Verschärft wird dies im Hinblick auf zukünftig strengere Emissionsvorgaben. Die Erkennung der Kraftstoffzusammensetzung bietet eine Möglichkeit, das Motormanagement optimal auf den jeweils vorhandenen Kraftstoff zu optimieren. Daher werden nachfolgend Sensoren vorgestellt, die durch unterschiedliche Messverfahren verschiedene Kraftstoffparameter erfassen können.

8.4.1 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

In Plug-in-Hybridfahrzeugen ist für den rein elektrisch genutzten Anwendungsfall von einer längeren Verweilzeit der Kraftstoffe im Tank auszugehen, als das bislang bei reinen Verbrennungsmotorfahrzeugen der Fall ist. Durch Alterungsprozesse kann es zur Bildung von polaren hochmolekularen Alterungsprodukten kommen. Die dielektrische Relaxationsspektroskopie kann durch die Messung der relativen Permittivität die Polaritätsänderung aufzeigen und die von Oligomeren hervorgerufenen Polarisationsverluste im Imaginärteil der komplexen Permittivität detektieren. Dadurch kann der Alterungsgrad eines Kraftstoffs bestimmt werden. In Abbildung 22 ist die Zunahme der relativen Permittivität für UCOME exemplarisch für die Erkennung der Alte-

nung dargestellt. Die relative Permittivität zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Polarität und Alterungsgrad.

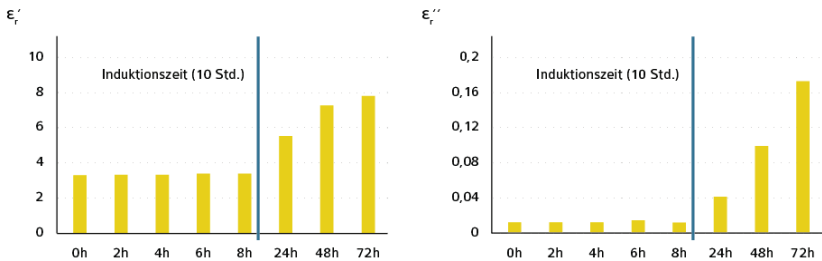


Abbildung 22: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) von thermooxidativ gealtertem UCOME bei 100 kHz und 25 °C (Alterung im Rancimat bei 110°C) Die ermittelte Induktionszeit von UCOME beträgt 10 h).

8.4.2 Nahinfrarotspektroskopie

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) umfasst den Wellenlängenbereich von 750 bis 2500 nm und erfasst die Obertöne und Kombinationsschwingungen der Molekülgruppen von IR-aktiven Molekülen. So können Kraftstoffe anhand der funktionalen Gruppen ihrer Einzelkomponenten kategorisiert werden. Es ist zum Beispiel möglich, den Aromatengehalt, Estergehalt und Isomerisierungsgrad zu erkennen, um das Motormanagement entsprechend anzupassen^{[92][93]}. Weitere Parameter wie Dichte, Heizwert und Viskosität, die Einfluss auf die motorische Verbrennung haben, können ebenfalls bestimmt werden.^[94]

8.4.3 Fluoreszenzspektroskopie

Durch Anregung mit Licht im UV-Bereich werden Valenzelektronen aus besetzten Molekülorbitalen von nichtbindenden und π -Elektronen in angeregte Singulettzustände energetisch angehoben. Durch zunächst nicht-radiative Übergänge aus höheren Vibrationszuständen erfolgt aus dem ersten angeregten Singulettzustand die Relaxation der Elektronen, unter Aussendung von Fluoreszenzlicht, in den Grundzustand. Das Potential der Fluoreszenzspektroskopie liegt in der Detektierung kleinster Beimischungen. Somit können fluoreszierende Additive im ppm Bereich identifiziert werden. Durch eine Datenbank gestützte Auswertung ist es möglich, Kraftstoffe verschiedener Hersteller zu unterscheiden (Abbildung 23). Durch den Verbrauch von Antioxidantien während der Induktionsphase und die Bildung von Alterungsprodukten kann ebenfalls der Alterungsgrad durch Fluoreszenz verfolgt werden.

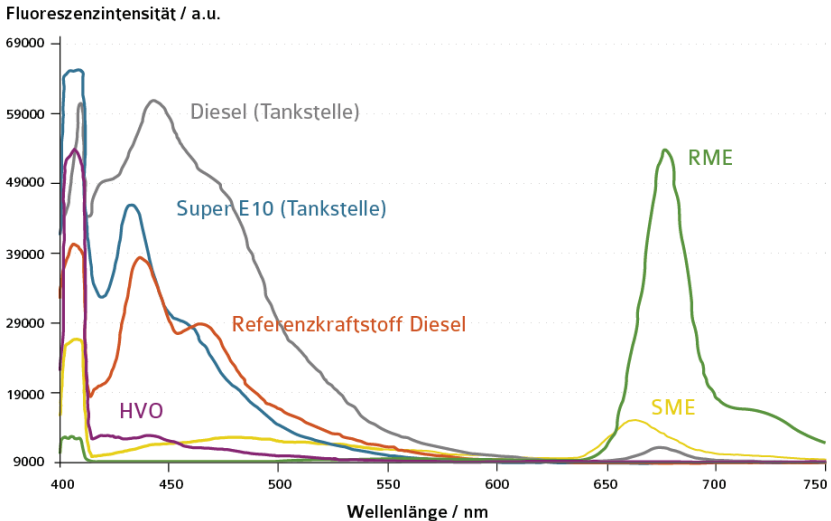


Abbildung 23: Fluoreszenzspektren verschiedener fossiler und Biokraftstoffe
($\lambda_{\text{Anregung}} = 405 \text{ nm}$).

Insgesamt bieten diese drei Sensorprinzipien eine teilweise redundante Möglichkeit der Kraftstofferkennung. An der Umsetzung eines solchen Sensors wird derzeit am TAC der Hochschule Coburg gearbeitet.

8.5 Additive und mögliche Qualitätsbeeinflussung

Neben Kriterien wie Nachhaltigkeit, Minderungspotential oder Herstellungskosten nimmt auch das chemisch-physikalische Verhalten der modernen Kraftstoffe hinsichtlich ihrer technischen Eignung eine wesentliche Rolle ein.^[95]

Die vorgestellten Biokraftstoffe decken hierbei ein bisher unerreicht breites Spektrum hinsichtlich ihres Lösungsverhaltens (Polarität/Polarisierbarkeit), ihres Kälteverhaltens, ihrer Mischbarkeit untereinander, ihrer Stabilität, Schmierfähigkeit und vieler weiterer chemisch-physikalische Eigenschaften ab.

So steht z.B. im Mitteldestillatbereich dem unpolaren paraffinischen HVO ein hochpolares OME gegenüber; Biodiesel und mineralölbasischer Diesel nehmen zwischen diesen beiden Extremen (bezüglich ihrer Polarität) jeweils eine Zwischenstellung ein. Bei Benzin verhält es sich – mit den Extremen paraffinischer XtL-Fractionen und dem polaren Ethanol sowie dem dazwischenliegenden mineralölstämmigen Benzin – ähnlich.

Die in den jeweiligen Normen sowie in der „World Wide Fuel Charter“ (WWFC)^[95] geforderten Kraftstoffeigenschaften müssen hierbei allerdings in jedem Falle gewährleistet sein. Auch die Anforderung, als „Drop-In-Fuel“ mit bestehenden (oder zu erwartenden) Kraftstoffqualitäten in weiten Konzentrationsbereichen kompatibel zu bleiben muss erfüllt sein, wenn ein signifikanter Anwendungsbereich im Kraftstoffmix erreicht werden soll.

Diese Art Herausforderungen sind allerdings in der Geschichte der Kraftstoffentwicklung nicht neu. In den letzten 100 Jahren haben sich die gesundheitlichen, umweltrechtlichen und technischen Eigenschaften der Kraftstoffe immer wieder verändert. Durch Zusatz von eigenschaftsverändernden Additiven bestand immer die Möglichkeit, die Eignung der Kraftstoffe (wieder-) herzustellen. Beginnend mit Zündwilligkeitsverbesserern und Additiven zur Gewährleistung der Klopfestigkeit vor etwa 100 Jahren wurden kontinuierlich neue Additive – Antioxidantien, Stabilisatoren, Schmierfähigkeitsverbesserer, Belagsminderer, Korrosionsschutzmittel und viele andere Wirkstoffe – entwickelt, die in Konzentrationen von wenigen ppm die gewünschten Eigenschaften der Kraftstoffe zu gewährleisten in der Lage sind.^[96]

Auch die regenerativen Kraftstoffqualitäten müssen die Anforderungen der technischen Eignung sowie der Mischbarkeit untereinander gewährleisten und werden in dieser Hinsicht bereits heute detailliert untersucht^[97]. Viele Forschungsvorhaben konzentrieren sich auf diese Aspekte der Kraftstoffentwicklung und haben bereits zahlreiche Strategien der Produkteinstellung entwickelt^[98]. Anwendungstechnische Probleme lassen sich hierbei meist durch geeignete Additivierungskonzepte umgehen.

Diesel R33 ist ein Beispiel dafür, wie Mischungen vollständig unpolarisierbarer Stoffe (HVO) mit stark polarem Biodiesel in mineralölstämmigem Dieselmotorkraftstoff in Verbindung mit geeigneten Additiven zu einem stabilen „Performance-Kraftstoff“ vereint werden können, sich sogar mit ihren jeweils positiven Eigenschaften einander ergänzen.

9 Verbrennungsoptimierung und Hybridisierung

Verbrennungsmotorische Antriebskomponenten werden mit der Verwendung regenerativ erzeugter Kraftstoffe wichtige Beiträge für nachhaltige Mobilitätskonzepte der Zukunft liefern können. Auf der einen Seite bieten chemisch gebundene Energieträger hohe Energiedichten, schnelles Nachtanken und hohe Reichweiten. Auf der anderen Seite ermöglicht die Anpassung und Optimierung der Kraftstoffeigenschaften neue Parameter in der Motorenentwicklung. Besonders vielversprechend sind hierbei Entwicklungen zur Verringerung bzw. Vermeidung der konzeptionellen Schwachstellen der diesel- und ottomotorischen Brennverfahren, da hierbei große Emissions- bzw. Wirkungsgradvorteile erzielt werden können.^[99] Auf der Seite der Dieselmotoren ist hierbei die Verringerung bzw. Vermeidung der innermotorischen Rußbildung von großem Interesse, da eine gute innermotorische Rußoxidation mit einer hohen Stickoxidbildung NO_x -Bildung verbunden ist. Dieser so genannte Ruß- NO_x Trade-off kann umgangen werden, wenn die initiale Rußbildung verringert bzw. vermieden wird. Auf der Seite der Ottomotoren sind die ungewollten Selbstzündungen im unverbrannten Gemisch (Klopfen und/oder Vorentflammungen) ein technisches Problem, das vor allem im höheren Lastbereich zu Wirkungsgradnachteilen und erhöhten Emissionen führen kann. An dieser Stelle bieten alternative Kraftstoffe die Möglichkeit, die ungewollten Selbstzündungen im unverbrannten Gemisch zu vermeiden und damit die Emissions- und Wirkungsgradnachteile zu umgehen.

Bei der Markteinführung alternativer Kraftstoffe ist davon auszugehen, dass zwei Phasen ablaufen. In der ersten Phase werden alternative Kraftstoffe mit aktuell im Markt befindlichen Fahrzeugmotoren kompatibel sein müssen. Diese so genannten „Drop-in-Fähigkeit“ führt aber dazu, dass sich die Eigenschaften der ersten alternativen Kraftstoffe nicht signifikant von den Eigenschaften aktuell konventioneller Kraftstoffe unterscheiden können. Diese Vergleichbarkeit limitiert aber auch das Potential der Kraftstoffe in Bezug auf Brennverfahrenverbesserungen. Da für die Entwicklung nachhaltiger Mobilitätskonzepte aber jeder Wirkungsgrad- und Emissionsvorteil wichtig sein wird, besteht der Bedarf weitere Potentiale zu entwickeln.

Für eine zweite Generation alternativer Kraftstoffe ist es möglich, Kraftstoffe und Brennverfahren auf den Markt zu bringen, die so aufeinander abgestimmt sind, dass minimale Emissionen, möglichst hohe Wirkungsgrade oder möglichst geringe Systemkosten entstehen. Eine vielversprechende Technologie stellen hierbei teilvorge-mischte Dieselmotorenverfahren wie das NADI, Unibus oder modulate kinetics Brennverfahren dar, die durch Nutzung alternativer Kraftstoffe, Anpassung des Motor-designs und der Motorkalibration die innermotorische Rußbildung in einzelnen Betriebspunkten komplett vermeiden können. Da diese rußfreie Verbrennung auch bei niedrigen NO_x Rohemissionswerten erzielt werden kann, kann die komplette Abgasnachbehandlung in diesen Betriebspunkten durch einen Oxidationskatalysator realisiert werden. Bevor die Abgasnachbehandlungssysteme für Ruß- und NO_x Emissio-

nen aber vereinfacht bzw. weggelassen werden können, muss sichergestellt sein, dass die innermotorische Rußbildung in weiten Teilen des Motorkennfelds sicher vermieden werden kann. Hierbei hilft aber die Nutzung hybridisierter Antriebskonzepte, bei denen der Verbrennungsmotor phlegmatisiert wird und somit der technisch relevante Kennfeldbereich deutlich verkleinert werden kann. Sobald dies gelingt, hätten teilvorgemischte Dieselmotorenverfahren in hybridisierten Antriebskonzepten aber den wirtschaftlichen Vorteil, mit stark vereinfachten Abgasnachbehandlungssystemen funktionieren zu können, was den nötigen finanziellen Anreiz für die Einführung einer zweiten Generation alternativer Kraftstoffe bieten kann.^[100]

10 Forderung an die Klimapolitik

Mit Blick auf die Klimaschutzpolitische Zielvorgabe 2030 bzw. 2050 besteht ein hoher Zeitdruck, die Treibhausgasminderungsziele zu erfüllen. Nachhaltige und treibhausgasreduzierte Biokraftstoffe aus Anbaubiomasse sind heute global verfügbar und damit der Einstieg in eine Entwicklungsstrategie, die schließlich mittel- bis langfristig darauf hinausläuft, fossile Kraftstoffe und Biokraftstoffe aus Anbaubiomasse durch andere Alternativen wie Biokraftstoffe aus Abfall- und Reststoffen, E-Mobilität und synthetische erneuerbare Kraftstoffe abzulösen. Für die evolutionäre Entwicklung dieser Optionen bedarf es noch eines Zeitraums, der im Hinblick auf die zukünftige Marktbedeutung noch nicht vorhersehbar ist. Diese Alternativen sind auf Jahre hinaus nicht wettbewerbsfähig und bedürfen einer noch nicht abschätzbaren öffentlichen Förderung für den Infrastrukturaufbau (Ladesäulen, Verteilernetze), Investitionsförderungen, Umstellungs- bzw. Investitionsanreize usw. Bei diesen Alternativen ist heute noch vielfach die Rede von Forschungsbedarf und Projektentwicklung. Zur Gewährleistung der Klimaszutzziele in 2030 bzw. 2050 muss die Politik jedoch die Handlungsfelder für Förderungen differenzieren. Im Sinne der gesetzlich datiert vorgegebenen Klimaschutzzieleerfüllung kann es sich die Politik nicht leisten, bestehende Optionen aus dem Markt zuzunehmen, wenn noch nicht abschätzbar ist, welche Fortschritte mit einem technologieoffenen Ansatz erzielt werden können.

Die Zielerreichung 2030 ist an dem jetzt Machbaren auszurichten. Gerade jetzt darf daher die Motoren- und Kraftstoffentwicklung nicht vernachlässigt werden. Im Gegenteil, mit der Hybridisierung der Antriebe erfolgt der Einstieg in die Elektrifizierung, die jedoch physikalisch bei schweren Nutzfahrzeugen und off-road Maschinen (Bau- und Landwirtschaft) an Grenzen stößt. Bundesweit bzw. EU-weit bspw. eine Infrastruktur für Oberleitungen zu schaffen ist voraussichtlich, gemessen an dem Zeithorizont (Planungs- und Bauverfahren), nicht realisierbar. Zudem sind der Schiffsverkehr und Flugverkehr auf flüssige erneuerbare Kraftstoffe angewiesen.

In den Fokus muss daher auch die Verbrauchsreduzierung rücken. Es müssen als Ergebnis der motortechnischen Entwicklung noch mögliche Einsparreserven gehoben werden, um die bestehenden biogenen Kraftstoffsubstitutionspotenziale, gemessen am immer noch steigenden Gesamtkraftstoffbedarf, zu mindern.

Mit der Neufassung der Erneuerbare Energien-Richtlinie (REDII) werden die Treibhausgasminderungsvorgaben für Biokraftstoffe als Voraussetzung für den Marktzugang weiter erhöht. Die THG-Minderungseffizienz der Biokraftstoffe kann mit dem Ziel eines rohstoff- und technologieoffenen Wettbewerbs kurzfristig steigen und könnte verstärkt werden, wenn EU-weit eine Treibhausgasminderungspflicht nach deutschem Modell mit stetig steigenden Quotenvorgaben eingeführt würde, die diesen Wettbewerb ohne „Substitutionseffekte“ antreibt. Es macht umweltpolitisch wenig Sinn, wenn das Abfallölaufkommen ausschließlich dorthin verbracht wird, wo die profitabelste Förderkulisse in der EU gegeben ist und diese Rohstoffe sogar aus Dritt-

ländern importiert werden, die diese Rohstoffe selbst bspw. für die Biokraftstoffproduktion benötigen. Infolge der THG-Minderungspflicht erhöhte sich in Deutschland die THG-Minderung der Biokraftstoffe auf durchschnittlich 81 Prozent gegenüber dem fossilen Kraftstoff.^[101]

Durch einen technologie- und rohstoffoffenen Wettbewerb würde zugleich die standortangepasste und effizienteste Technologie für die Gewinnung alternativer Kraftstoffe oder auch für die Verwendung von erneuerbarem Strom gefördert. Die deutsche und europäische Politik ist gefordert, diese Entwicklung durch entsprechende Förderpolitikmaßnahmen zu begleiten, die zugleich eine beschleunigte Infrastrukturentwicklung (z. B. Ladestationen), insbesondere in ärmeren Ländern der EU zum Ziel haben muss.

11 Zukünftige Anforderung an die Biokraftstoffforschung

Sowohl die weltweite Produktion als auch der Konsum von Biokraftstoffen (Ethanol und Biodiesel) werden im Jahr 2018 von vielen Ländern der Erde nicht nur ideell unterstützt, sondern auch durch Mandate für Beimischungsquoten und teilweise durch steuerliche Anreize gesetzlich gefördert. In diesem Zusammenhang besteht zwar der globale Trend die Biokraftstoffproduktion auf Rest- und Abfallstoffe zu erweitern, jedoch bilden die traditionellen Rohstoffe wie Pflanzenöle, Zucker und Stärke die mit Abstand wichtigste Rohstoffgrundlage für die beginnende globale Defossilisierung des Verkehrs. Die vor allem in Deutschland durchgeführten Projektvorhaben im Bereich der Biokraftstoffforschung sind daher eine wichtige wissenschaftliche Informationsquelle für den internationalen Erfahrungsaustausch und zur Vermeidung der Doppelforschung. Eine strategische Förderung im Sinne einer vorausschauenden Forschungsbegleitung findet jedoch nicht statt. Ziel muss es sein, bestehende Rohstoffoptionen wie Biodiesel aus Pflanzenölen und auch Pflanzenölkraftstoff aus der dezentralen Verarbeitung zu fördern, weil hiermit einhergehend auch eine regionale Wertschöpfung geschaffen wird.

Dieser Ansatz führt auch zu mehr Akzeptanz in der Öffentlichkeit. So war der Einsatz von Rapsölkraftstoff in Dieselmotoren in der Vergangenheit Gegenstand von mehreren Untersuchungen und der erfolgreiche Einsatz konnte in Verbindung mit verschiedenen durchgeführten Modifikationen am Kraftstoff- und Motorsystem aufgezeigt werden. In Verbindung mit neuen Dieselmotoren, die durch moderne Systeme der Hochdruckeinspritzung und Abgasnachbehandlung gekennzeichnet sind, wurden im Vergleich zu fossilem Dieselmotorkraftstoff oder FAME, mit Rapsölkraftstoff noch wenige Forschungsarbeiten durchgeführt. Für die Optimierung von pflanzenöltauglichen Motoren für Rapsöl- und Pflanzenölkraftstoff sind daher tiefergehende Informationen zum Verhalten im Kraftstoffsystem, bei der Gemischaufbereitung bei der Einspritzung, zum Zünd- und Verbrennungsverhalten, zum Verhalten in Abgasnachbehandlungssystemen, zum Emissionsverhalten (auch im realen Betrieb) und zur Dauerhaltbarkeit nötig. Für die Typengenehmigung müssen schließlich die erforderlichen und zunehmend verschärften gesetzlichen Anforderungen im Emissionsrecht erfüllt werden.

Analoge Anforderungen und Forschungsfragen stellen sich ebenfalls bei Biodiesel mit unterschiedlichen Fettsäurezusammensetzungen, Kettenlängen und Beimischungsanteilen zu fossilen oder auch erneuerbaren aliphatischen Kraftstoffen. Mögliche Wechselwirkungseffekte können die Einsetzbarkeit verhindern. Die große Vielzahl an möglichen synthetischen erneuerbaren Kraftstoffen macht es erforderlich, an optimalen Beimischungsanteilen zu forschen, um eine bestmögliche Synergie der jeweiligen Vorteile der einzelnen Biokraftstoffe in einer Mehrkomponentenmischung zu gewährleisten. Die Polaritätsunterschiede der Biokraftstoffe erfordern die Untersuchung der Mischbarkeit und den Einsatz von zum Beispiel amphiphilen Kraftstoffen

wie Biodiesel als Lösungsvermittler. In diesem Zusammenhang müssen die Biokraftstoffmischungen aber auch die reinen Kraftstoffe hinsichtlich ihrer spezifischen Eigenschaften untersucht werden, um neben dem Ersatz von fossilen Kraftstoffen weitere spezifische Kraftstoffeigenschaften zielgerichtet ausnutzen zu können. Als Beispiele wären hier der Einsatz von biologisch abbaubaren Kraftstoffen im umweltsensiblen Bereich und der Einsatz von kältestabilen Kraftstoffen in der Luftfahrt zu nennen.

Zudem stellt sich die Frage, ob und wie Biodiesel im Sinne der verbesserten Mischbarkeit mit fossilen und synthetischen Kraftstoffen chemisch optimiert werden kann. Ziel ist die Verbesserung des Siedeverlaufs durch Optimierung der Kettenlänge beispielsweise mittels Metathese. Zu prüfen ist an dieser Stelle auch die Frage, ob eine destillative Auftrennung der Fettsäuren entsprechend der Kettenlänge in diesem Sinne ein weiterer Ansatz darstellt. Beispielsweise lassen sich natürliche Fettsäureverteilungen nach Umesterung auf den Einfachalkohol Methanol destillativ auftrennen. Es können somit Fraktionen unterschiedlicher Kettenlängen dargestellt werden. Können FAME mit einer, zwei oder drei Doppelbindungen destillativ getrennt werden, bietet sich eventuell die Möglichkeit die unterschiedlichen Lösungseigenschaften gezielt auszunutzen und somit Mischungslücken bei der Kombination mit synthetischen Kraftstoffen zu vermeiden. Dies entspricht der großtechnischen Destillation von reinen Fettsäuren nach Fettspaltung. In Erweiterung dieses Gedankens wäre eine „Chemie auf Basis von Methylestern“ vorstellbar.

Es ist in den vergangenen Jahrzehnten eine große Vielzahl von Modifikationen an der Fettsäurekette beschrieben worden, beispielsweise Selektivhydrierung, Dimerisierung, Co-Oligomerisierung, Friedel-Crafts-Alkylierung oder -Acylierung, En-Reaktion, radikalische Addition, Epoxidation, Oxidative Spaltung/Ozonolyse, Cyclopropanierung, Metathese und weitere. Es ist zu prüfen, welche dieser Reaktionswege auch auf die Methylester dieser Fettsäuren anwendbar sind. Die daraus entstehenden Reaktionsprodukte, modifizierte Fettsäuremethylester, lassen sich abschließend auf andere Alkohole umestern. Dadurch könnten Basisöle beispielsweise für Hochleistungsschmierstoffe synthetisiert werden.

Auf diese Weise würden heutige, ausschließlich auf die kontinuierliche FAME-Produktion optimierte Anlagen zu Bio-Raffinerien mit einem vielfältigen Spektrum an Produkten weiterentwickelt werden. Neben der Herstellung von Kraftstoffen bietet dieses Konzept auch die Möglichkeit der stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe.

Diese neuen Produkte aber primär neue synthetische Kraftstoffe bzw. Gemische weisen funktionelle Gruppen auf, die im fossilen Kraftstoff nicht vorkommen. Kraftstoffe wie Dimethylether oder OME zeigen durch die Ethergruppe deutlich andere Lösungseigenschaften, was einen erheblichen Forschungsbedarf an die Materialverträglichkeit von kraftstoffführenden Bauteilen stellt.

Hinzu kommt die Prüfung der Funktionalität der eingesetzten Kraftstoffadditive. Hinsichtlich einer zunehmenden Anzahl an Plug-in Hybriden, die Vorteile von verbren-

nungsmotorischer und elektrischer Antriebsart vereinen, muss einer längeren Verweilzeit von Kraftstoffen im Tank Rechnung getragen werden und an neuen Additiven zur Verbesserung der Oxidationsstabilität insbesondere von biogenen und synthetischen Kraftstoffen geforscht werden.

Die Motoren, Abgasnachbehandlungssysteme und Motorenkomponenten müssen für Biokraftstoffe und Biokraftstoffblends als Grundlage für eine Markteinführung (z.B. Untersuchungen zur Ablagerungsbildung in Injektoren und Maßnahmen, um diese zu vermeiden) im Betrieb auf Dauerbelastung untersucht werden. Dabei müssen weiterhin die Motoren und das Abgasnachbehandlungssystem für Biokraftstoffe und Biokraftstoffblends mit dem Ziel der Verbesserung von Effizienz und Schadstoffausstoß optimiert werden, um zukünftig steigende Anforderungen der Abgasnormen zu erfüllen.

Der Eintrag biogener Kraftstoffe ins Schmieröl führt aus unterschiedlichen Gründen häufig zu einer Verkürzung der empfohlenen Ölwechselintervalle. Zur Vermeidung von unnötigen, frühzeitigen Ölwechseln wären Ölzustandssensoren notwendig, die die spezifische Belastung des Motoröls laufend im Betrieb erfassen, wesentliche Informationen zum Zustand des Öls an den Betreiber weitergeben und rechtzeitig vor einer Überschreitung wichtiger Grenzwerte warnen. Ölwechselintervalle können dann eher bedarfsgerecht festgelegt werden. Es bleibt festzuhalten, dass der ganz überwiegende Anteil der berichteten Schmierstoffprobleme bei Einsatz biogener Kraftstoffe durch die Kraftstoffqualität herrührt – damit ist klar, dass der (weiteren) Standardisierung der „neuen“ Kraftstoffe besondere Bedeutung zukommt.

Hinsichtlich einer zukünftigen Verschärfung der Abgasrichtlinien in Euro 7 müssen frühzeitig Lösungen gefunden werden, um die Emissionen weiter zu reduzieren. Der Wirkungsgrad moderner Motoren ist bereits nahe an der oberen Grenze des physikalisch Möglichen. Optimierungspotential besteht im Zusammenspiel von Motor und Kraftstoff. Wenn die Kraftstoffparameter über eine Sensorik ermittelt werden können, kann durch ein geeignetes Motormanagement die Verbrennung optimiert werden. Hier spielt nicht nur die Entwicklung der Sensorik eine wichtige Rolle, sondern auch die Anpassung der Motorparameter speziell auf die Kraftstoffe. Für die Quotenerhöhung von Biokomponenten im Kraftstoff spielt eine Erkennung der Bestandteile eine besondere Rolle, da diese nur durch eine Vielzahl unterschiedlicher Rohstoffquellen und damit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung realisiert werden kann.

Zu guter Letzt ist es neben der wissenschaftlichen Forschung auch erforderlich, den Bereich der gesellschaftlichen Kommunikation nicht zu vernachlässigen, um Ursachen für die fehlende Akzeptanz von Biokraftstoffen (vor allem der ersten Generation) systematisch zu ergründen und Maßnahmen gegen diese Vorbehalte für alle Biokraftstoffgenerationen ergreifen zu können. Neue technische Entwicklungen bedürfen einer ideologiefreien, verständlichen und erklärenden Begleitung in der Öffentlichkeit, damit die Gesellschaft und auch die Politik den Wandel nachvollziehen kann und sich ihm nicht abwehrend in den Weg stellt. Dabei kommt dem Wissenschaftsdialog eine besonders wichtige Rolle zu.

Nach wie vor sind die Themen Klima- und Ressourcenschutz gesellschaftlich positiv besetzt und können insbesondere bei Biokraftstoffen mit Emissionsfragen gekoppelt werden. Das Ausrollen nachhaltiger Innenstadtkraftstoffe wie z.B. Diesel R33 zeigte deutlich das große Potenzial des Wissenschaftsdialogs. Dieser muss nun vordringlich ausgebaut werden, damit der Verbrennungsmotor in Verbindung mit zukunftsfähigen Kraftstoffen technisch und gesellschaftlich Akzeptanz und Zukunft findet.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. BGR Energiestudie 2017-Daten und Entwicklungen der deutschen und globalen Energieversorgung; 2017 184 p.; Hannover.
- [2] BP Statistical Review of World Energy 2018; <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- [3] BP Energy Outlook: 2019 edition; <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html>.
- [4] T. Wolny, BP Energie Informationsdienst, Hamburg (2018).
- [5] G. Avollo et al. Continental, 38. Int. Wiener Motorensymposium (2017).
- [6] ExxonMobile, Outlook for Energy: A View to 2040, (2018).
- [7] K. Torp, Energie Informationsdienst, Hamburg (2018).
- [8] BLE Bericht 2016 https://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/DE/Klima-Energie/Nachhaltige-Biomasseherstellung/Evaluationsbericht_2016.pdf?__blob=publicationFile&v=3
- [9] The Federal Office of Agriculture and Food. Evaluation and Progress Report 2107; https://www.ble.de/EN/Topics/Climate-Energy/Sustainable-Biomass-Production/Information-Materials/information-materials_node.html.
- [10] A. Zschocke, Biokerosin im Luftverkehr – ein Überblick; [http://gelhfrankfurt.de/PDF%20DATEIEN/2015-11-13%20%20C3%9Cberblick%20Biokerosin %20im%20Luftverkehr.pdf](http://gelhfrankfurt.de/PDF%20DATEIEN/2015-11-13%20%20C3%9Cberblick%20Biokerosin%20im%20Luftverkehr.pdf).
- [11] Beuth publishing DIN Available from <https://www.beuth.de>.
- [12] AK. Agarwal, Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, Progr Energy Combust Sci 2007,33, 233–71.
- [13] Ministerio de Medio Ambiente, Ministerio de Educacion y Ciencia, Ciemat. Analisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte.

Fase II: Analisis de Ciclo de Vida Comparativo de Biodiesel y Diesel, Spain, 2006.

- [14] Beer T, Grant T, Morgan G, Lapszewicz J, Anyon P, Edwards J, et al. Comparison of transport fuels. Final report (Ev45a/2/F3c) to the Australian Greenhouse Office on the Stage 2 study of life-cycle emissions analysis of alternative fuels for heavy vehicles, Australia, 2001.
- [15] Toyota Motor Corporation. Well-to-wheel analysis of greenhouse gas emissions of automotive fuels in the Japanese context, 2006. Available on line: <http://www.mizuho-ir.co.jp/english/knowledge/documents/wtwghg041130.pdf>.
- [16] EUCAR, JRC, CONCAWE. Well-to-wheel analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. 2007. Available on line: http://ies.jrc.ec.europa.eu/media/scripts/getfile.phpfile=fileadmin/H04/Well_to_Wheels/slides/WTW_010307.pdf.
- [17] O. van Vliet, A. Faaij, W. Turkenburg, Fischer–Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis, Energy Conversion and Management, 2009, 50, 855–876.
- [18] M. Lapuerta, O. Armas, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, Rodriguez-Fernandez, Progr Energy Combust Sci, 2008, 34, 198–223.
- [19] Remmele, E.: Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff – Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation: Technische Universität München, 2002
- [20] BiofuelsDigest, Biofuels Mandates Around the World 2018, <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/01/01/biofuels-mandates-around-the-world-2018/>.
- [21] USDA Foreign Agricultural Service, Biofuels Annual – Russian Federation, 2017, Available from: https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_Moscow_Russian%20Federation_6-9-2017.pdf.
- [22] K. Naumann, J. Schröder, F. Müller-Langer, et al. Deutsches Biomasseforschungszentrum, Monitoring Biokraftstoffsektor, 2019, Available from https://www.ufop.de/files/8515/4876/9989/DBFZ_Report_11_4.pdf.
- [23] S. Barros, Biofuels Annual, Sao Paulo ATO Brazil 9-15-2017, Available from https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_Sao%20Paulo%20ATO_Brazil_9-15-2017.pdf.

- [24] G. Kim, China Biofuels Annual 2018, Beijing China, Available from https://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_Beijing_China%20-%20Peoples%20Republic%20of_7-25-2018.pdf.
- [25] E-Fuels Study. The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU, Siegemund, S., Schmidt, P., Trommler, M., Kolb, O., Zinnecker, V., Weindorf, W., Zittel, W., Raksha, T. u. Zerhusen, J., Berlin 2017
- [26] Renewables in Transport 2050. Kraftstoffstudie II, Schmidt, P., Zittel, W., Weindorf, W. u. Raksha, T., 2016.
- [27] Status und Perspektiven flüssiger Energieträger in der Energiewende. Eine Studie der Prognos AG, des Fraunhofer-Instituts für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT und des Deutschen Biomasseforschungszentrums DBFZ, Maur, A. auf der, Dambeck, H., Hobohm, J., Kemmler, A., Koziel, S., Kreidelmeyer, S., Piégsa, A., Wendring, P., Meyer, B., Apfelbacher, A., Dotzauer, M. u. Zech, K., Berlin, Maxhütte, Leipzig 2018.
- [28] dena-Leitstudie Integrierte Energiewende. Impulse für die Gestaltung des Energiesystems bis 2050, Deutsche Energie-Agentur GmbH, Berlin 2018.
- [29] Klimapfade für Deutschland, Gerbert, P., Herhold, P., Burchardt, J., Schönberger, S., Rechenmacher, F., Almut Kirchner, Andreas Kemmler u. Wunsch, M., 2018.
- [30] van Vliet, O. P.R., Faaij, A. P.C. u. Turkenburg, W. C.: Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective. A carbon, energy flow and cost analysis. Energy Conversion and Management 50 (2009) 4, S. 855–876.
- [31] Härtl, M., Gaukel, K., Pélerin, D. u. Wachtmeister, G.: Oxymethylenether als potenziell CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren. MTZ 78 (2017) 2, S. 52–58.
- [32] M. A. Reddemann, Mikroskopische Analyse des Zerfalls motorischer Sprühstrahlen, Dissertation, RWTH Aachen University, 2015.
- [33] A. Munack et al., Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese, Projektbericht, 2012. https://www.ufop.de/files/7213/6756/6666/2012__Abschlussbericht_Abs_Siedekurve_Metathese.pdf
- [34] O. Schröder, C. Papst, A. Munack, J. Krahl, Absenkung der Siedelinie von Biodiesel mittels Metathese, MTZ 77 (2016) 2, S. 68–75.

- [35] M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu, Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56, 1022–1031.
- [36] T. Garbe, Senkung der Emissionen eines Pkw mit direkt einspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation: University of Hanover, 2002.
- [37] W.J. Bartz; Einführung in die Tribologie und Schmierungstechnik; Tribologie–Schmierstoffe–Anwendungen; Expert Verlag, Renningen, 2010.
- [38] H. Tschöke, G. Braungarten, U. Patze; Abschlussbericht zum Forschungsprojekt: UFOP-Nr. 540/093, Optimierung der motorinternen späten Nacheinspritzung im Regenerationsmodus eines Pkw-Dieselmotors zur Verringerung der Ölverdünnung bei Betrieb mit den Mischkraftstoffen B7, B10 und B30; 2010. https://www.ufop.de/files/8813/3907/4599/UFOP_Schrift_Oelverduennung_031210.pdf
- [39] Krahl, J., Munack, A., Tschöke, H.: Alternative Dieselmotoren; in: Handbuch Dieselmotoren (Hrsg.: Tschöke, H., Mollenhauer, K., Maier, R.), S. 145-170, 2018.
- [40] M. Johansson, J. Yang, R. Ochoterena, S. Gjirja, I. Denbratt, NOx and soot emissions trends for RME, SME and PME fuels using engine and spray experiments in combination with simulations. *Fuel* 106, 293–302 (2013).
- [41] P. Aakko, M. Westerholm, N.O. Nylund, M. Moisio, M. Marjamäkki, T. Mäkelä, R. Hillamo, IEA/AMF Annex XIII: Emissions Performance of Selected Biodiesel Fuels – VTT’s Contribution. Research Report, ENE5/33/2000, Espoo, Finland (2000).
- [42] O. Schröder, A. Munack, J. Schaak, C. Papst, L. Schmidt, J. Bünger, J. Krahl, Influence of the fatty acid spectrum of vegetable oil methyl esters as pure fuel and blends on the emissions from diesel engines. VDI Report 2124: 329-334 (2011).
- [43] M. Nikanjam, J. Rutherford, D. Byrne, E.J. Lyford-Pike, Y. Bartolli, Performance and Emission of Diesel and Alternative Diesel Fuels in a Modern Heavy-Duty Vehicle; SAEinternal-Technical Paper 2009-01-2649.
- [44] C.A. Sharp, S.A. Howell, J. Jobe; The effect of biodiesel fuels on transient emissions from modern diesel engines, Part I. Regulated emissions and Performance; SAEinternal-Technical Paper 2000-01-1967.

- [45] P. Bielaczyc, A. Szczotka, P. Gizynski, I. Bedyk; The Effect of Pure RME and Biodiesel Blends with High RME Content on Exhaust Emissions from a Light Duty Diesel Engine; SAE Internal-Technical Paper 2009-01-2653.
- [46] F.E.B Nigro, M.A. Trielli, C.M. da Costa, Emission Characteristics of a Diesel Engine Operating with Biodiesel and Blends; SAE Paper 2007-01-2635.
- [47] M. Kousoulidou, G. Fontaras, L. Ntziachristos, Z. Samaras; Evaluation of Biodiesel Blends on the Performance and Emissions of a Common-Rail Light-Duty Engine and Vehicle. SAE Internal-Technical Paper 2009-01-0692.
- [48] J.M. Luján, V. Bermúdez, B. Tormos, B. Pla; Comparative analysis of a DI diesel engine fuelled with biodiesel blends during the European MVEG-A cycle: Performance and emissions (II). *Biomass and Bioenergy* 33, S. 948–956.
- [49] G. Knothe, C.A. Sharp, T.W. Ryan; Exhaust Gas Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Nat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine; *Energy & Fuels* 2006, 20, 403–408.
- [50] J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schröder, J. Büniger; Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodieselblends; SAE Paper 2008-01-2508.
- [51] G. Fontaras, G. Karavalakis, M. Kousoulidou, T. Tzamkiozis, L. Ntziachristos, E. Bakeas, S. Stournas, Z. Samaras; Effects of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles; *Fuel* 2009, 88, 1608-1617.
- [52] C.A. Sharp, T.W. Ryan, G. Knothe; Heavy-Duty Diesel Engine Emissions Tests Using Special Biodiesel Fuels, SAE Paper 2005-01-3671.
- [53] R.L. McCormick, C.J. Tennant, P.R. Hayes, S. Black, J. Ireland, T. McDaniel, A. Williams, M. Frailey, C.A. Sharp; Regulated Emissions from Biodiesel Tested in Heavy-Duty Engines Meeting 2004 Emission Standards. SAE Technical Paper 2005-01-2200.
- [54] S.S. Wirawan, A.H. Tambunan, M. Djamin, H. Nabetani; The Effect of Palm Biodiesel Fuel on the Performance and Emissions of the Automotive Diesel Engine. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*. Manuscript EE 07 005. Vol X April, 2008.
- [55] M. Hasegawa, Y. Sakurai, Y. Kobayashi, N. Oyama, M. Sekimoto, H. Watanabe, Effects of Fuel Properties (Content of FAME or GtL) on Diesel Emissions under Various Driving Modes; SAE Technical Paper 2007-01-4041.

- [56] D. Kawano, H. Ishii, Y. Goto; Effect of Biodiesel Blending on Emission Characteristics of Modern Diesel Engine; SAE Technical Paper 2008-01-2384.
- [57] A. Munack, N. Grope, O. Schröder, Y. Ruschel, J. Krahl; Abschlussbericht „Messung ultrafeiner Partikel im Abgas von Dieselmotoren beim Betrieb mit Biodiesel“ 2007.
https://www.agqm-biodiesel.de/application/files/5313/2869/8912/Bericht_Feinstpartikel_dt-engl.pdf
- [58] Y. Ruschel, A. Munack, S. Schwarz, J. Büniger, J. Krahl; Abschlussbericht „Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4- Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel“ 2005.
https://www.ufop.de/files/1013/3918/4163/Abschlussbericht_SCR-final.pdf
- [59] J. Krahl, A. Munack, O. Schröder, H. Stein, L. Herbst, A. Kaufmann, J. Büniger; The Influence of Fuel Design on the Exhaust Gas Emissions and Health Effects. SAE Technical Paper 2005-01-3772.
- [60] H. May, U. Hattingen, P. Klee, M. Spitz; Vergleichende Emissionsuntersuchungen im Betrieb verschiedener Dieselmotoren mit Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester, Motorische Zeitschrift 8, S.42–52.
- [61] T. Bouche, M. Hinz, R. Pittermann, M. Herrmann; Optimising Tractor CI Engines for Biodiesel Operation; SAE Technical Paper 2000-01-1969.
- [62] L. Schumacher, S.C. Borgelt, W.G. Hires, W. Wetherell, A. Nevils; 100000 Miles of Fueling 5.9L Cummins Engines with 100 % Biodiesel. SAE Technical Paper 962233, 1996.
- [63] M.S. Graboski, J.D. Ross, R.L. McCormick, Transient Emissions from No.2 Diesel and Biodiesel Blends in a DDC Series 60 Engine. SAE Technical Paper 961166, 1996.
- [64] C.L Peterson, J.S. Taberski, J.C Thompson, C.L. Chase; The effect of biodiesel feedstock on regulated emissions in chassis dynamometer tests of pickup truck; Trans Asae 43, S. 1371–1381.
- [65] K. Erkkilä, N.O. Nylund, T. Hulkkonen, A. Tilli, S. Mikkonen, P. Saikkonen, et al. Emission performance of paraffinic HVO diesel fuel in heavy duty vehicles. In: SAE Technical Paper (2011-01-1966). DOI: 10.4271/2011-01-1966 (2011).
- [66] G. Karavalakis, Y. Jiang, J. Yang, T. Durbin, J. Nuottimäki, K. Lehto, Emissions and Fuel Economy Evaluation from Two Current Technology Heavy-

- Duty Trucks Operated on HVO and FAME Blends. In: SAE Int. J. Fuels Lubr. 9 (1), P. 177 190 (2016). DOI: 10.4271/2016-01-0876.
- [67] M. Kuronen, S. Mikkonen, Hydrotreated vegetable oil as fuel for heavy duty diesel engines. SAE 2007-01-4031 (2007). DOI: 10.4271/2007-01-4031.
- [68] C. Pabst, Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung. Dissertation (in German). Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig (2014).
- [69] A. Prokopowicz, M. Zaciera, A. Sobczak, P. Bielaczyc, J. Woodburn, The effects of neat biodiesel and biodiesel and HVO blends in diesel fuel on exhaust emissions from a light duty vehicle with a diesel engine. Environmental Science & Technology 49 (12), P. 7473 7482 (2015). DOI: 10.1021/acs.est.5b00648.
- [70] A. Singer, O. Schröder, C. Pabst, A. Munack, J. Bünger, W. Ruck, J. Krahl, Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars. Fuel 153, 595 603 (2015). DOI: 10.1016/j.fuel.2015.03.050.
- [71] Rantanen L, Linnalla R. (2005) NExBTL – biodiesel fuel of the second generation. SAE technical paper 2005-01-3771
- [72] K. Ingold, Inhibition of the Autoxidation of Organic Substances in the Liquid Phase, Chem. Rev. 1961, 61, 563–589.
- [73] E.N. Frankel, W.E. Neff, E. Selke, Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. IX. Homolytic vs. Heterolytic cleavage of primary and secondary oxidation products Lipids, 1984, 19, 790–800.
- [74] E.N. Frankel, Volatile Lipid Oxidation Products, Prog. Lipid Res, 1982, 22, 1–33.
- [75] K. Waterman, R. Adami, Accelerated aging: Prediction of chemical stability of pharmaceuticals International Journal of Pharmaceutics, 2005, 293, 101–125.
- [76] J. Hioe, H. Zipse, Radical stability and its role in synthesis and catalysis Org. Biomol. Chem. 2010, 8, 3609-3617.
- [77] K. Herwig, P. Lorenz, C. Rüchardt, Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 5. Reaktionen von Tetraaminoäthylenen mit Lactamen und Imiden, Chemische Berichte, 1975, 108, 214-224.

- [78] A. Gansäuer, Radicals in Synthesis I – Methods and Mechanisms, Springer, Berlin Heidelberg, 2006, 163.
- [79] F. Becker, Hyperkonjugation, Angew. Chem. 1953, 4, 97-107.
- [80] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, Organische Chemie, 7. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016.
- [81] G. Knothe, J. VanGerpen, J. Krahl, The biodiesel handbook, Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005.
- [82] H.P. Latscha, U. Kazmaier, H.A. Klein, Organische Chemie, 7. Auflage, Heidelberg 2016.
- [83] J. Burger, M. Siegert, E. Ströfer, H. Hasse, Poly(oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts, Fuel 89 (2010), 3315-3319.
- [84] Fang HL, McCormick RL. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. SAE technical paper 2006-01-3300; 2006.
- [85] M.Eskiner, F. Ammer, D. Then, J. Staufenbiel, M. Rossner, O.Schröder, J. Krahl; Novel concepts for onboard determination of fuel quality in plug-in hybrid cars. Fuel 2017, 209, 224–231.
- [86] J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schröder, J. Büniger, Exhaust gas emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends. SAE Technical Paper 2008-01-2508, S. 1-7, 2008.
- [87] O. Schröder, J. Büniger, A. Munack, G. Knothe, J. Krahl, (2013) Exhaust emissions and mutagenic effects of diesel fuel, biodiesel and biodiesel blends, Fuel 103, 414-420 doi:10.1016/j.fuel.2012.08.050.
- [88] J. Büniger, J. Krahl, A. Munack; Health hazards from biodiesel blends, Inform: International News on Fats, Oils, and Related Materials, H.September (2009), 560–562.
- [89] J. Büniger, J. Krahl, A. Munack, Y. Ruschel, O. Schröder, B. Emmert, G. Westphal, M. Müller, E. Hallier, T. Brüning; Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel, Arch Toxicol, 2007, 81, 599–603.
- [90] B. Buchholz, U. Schümann, C. Fink, R. Junk, M. Nowotny, Ablagerungen in Common Rail Injektoren – Kraftstoffseitige und konstruktive Vermeidungsstra-

tegien – Vorhaben 1186, FVV-Frühjahrstagung 2017, Tagungsband FVV-Heft R578, Bad Neuenahr, März 2017.

- [91] S. Berndt, U. Schümann, T. Sadlowski, B. Buchholz, Entwicklung eines Labortests für die Belagsbildungsneigung von Dieselmotoren, ATZ offhighway 01/2018, 11th volume, P. 57-61.
- [92] J. Fournel, A. Lunati, Innovative on Board Optical Sensor Dedicated to Measure Water, Alcohols and Ethers Content in Biofuels for Flexfuel Engine Optimization. SAE (2008-01-2451) (2008).
- [93] J. Fournel, A. Lunati, J.B. Dementhon, Optimization of internal combustion processes using an on-board fuel micro analyzer. SAE (2007-01-1830) (2008).
- [94] P. Biber, In-vehicle fuel quality sensing – State of technology and target applications. 11th International Conference Exhaust Systems CTI Stuttgart (11th International Conference Exhaust Systems)(2013).
- [95] World Wide Fuel Charter 2013; ACEA, Alliance, EMA, JAMA; 5th edition; September 2013.
https://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf
- [96] ATC document “Fuel Additives Use and Benefits“: ATC; Doc. 113; 2013.
- [97] S. Crusius, M. Müller, H. Stein Oxy-methylen-di-methylether (OMDME or OME_x) as an alternative for diesel fuel: properties, additivation and first engine tests; 11th Int. Coll. Fuels; Stuttgart (2017).
- [98] Kopernikus, P2X: Exploration, Validation and Implementation of „Power-to-X“ Concepts, <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/power-to-x>.
- [99] S. Kimura, H. Ogawa, Y. Matsui, Y. Enomoto, Int. J. Engine Research, 2002, 3, 249–259.
- [100] M. Yao, Z. Zheng, H. Liu, Progress in Energy and Combustion Science. 2009, 35, 398–437.
- [101] Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung; Evaluations- und Erfahrungsbericht für das Jahr 2017; Bonn 2018.



FUELS JOINT RESEARCH GROUP

INTERDISZIPLINÄRE KRAFTSTOFF-
FORSCHUNG
FÜR DIE MOBILITÄT DER ZUKUNFT.

Technologietransferzentrum Auto-
motive der Hochschule Coburg (TAC)

Technische Hochschule Ostwestfalen-
Lippe (TH OWL)

Thünen-Institut für Agrartechnologie,
Braunschweig

Institut für Verbrennungskraftma-
schinen (ivb)
der TU Braunschweig

Institut für Prävention und Arbeits-
medizin der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung, Institut der Ruhr-
Universität Bochum (IPA)

TACACADEMY

Der vorliegende Bericht ist das mehrjährige Arbeitsergebnis der UFOP Fachkommission „Biokraftstoffe & Nachwachsende Rohstoffe“ zu aktuellen und zukünftigen Handlungsfeldern der Biokraftstoffe, die angesichts des Klimawandels von großer Bedeutung sind.

Die Fachkommission unterstützt die UFOP in allen Fragen zur Biokraftstoffforschung unter besonderer Berücksichtigung von Biokraftstoffen aus Rapsöl. Das Gremium ist beratend tätig und setzt sich aus Experten der wissenschaftlichen Forschung, der Fahrzeug- und Mineralölindustrie sowie Fachverbänden zusammen. Die Fachkommission initiiert Forschungsvorhaben, die von der UFOP oder in Kooperation mit weiteren Institutionen gefördert werden. Die Forschungsberichte sind unter www.ufop.de veröffentlicht.

ufop



Cuvillier Verlag Göttingen



ISBN 978-3-7369-7088-5



9 783736 970885