1 Kurzfassung

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

2 Motivation

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

2.1 Exposition 2015

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

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

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

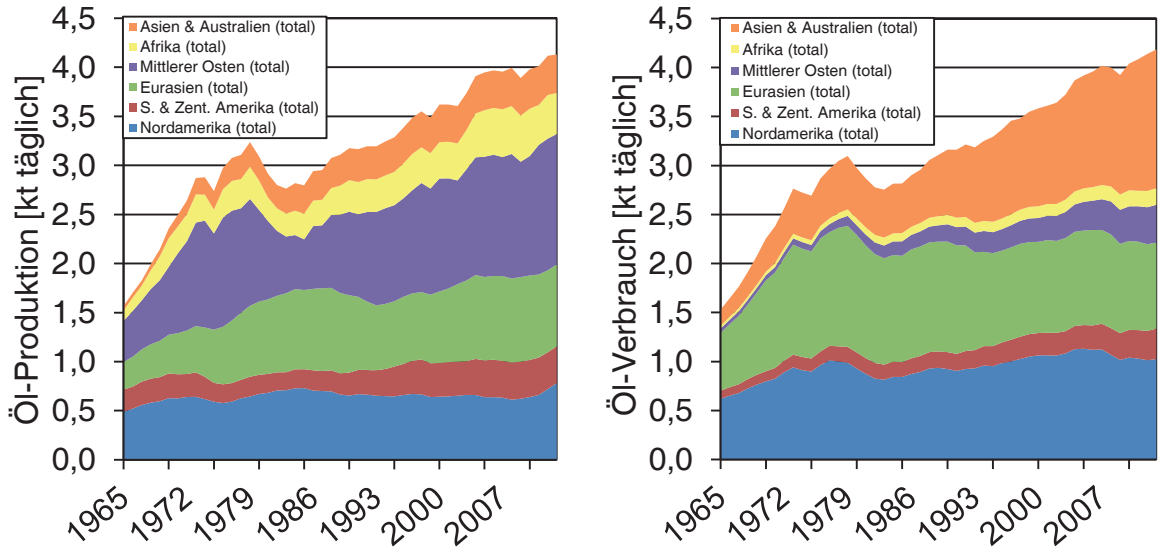

Abbildung 2.1-1: Öl-Produktion in Vergleich zum Öl-Verbrauch nach Regionen im Zeitraum von 1965 bis 2013 (BP, 2014a)

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

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

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

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

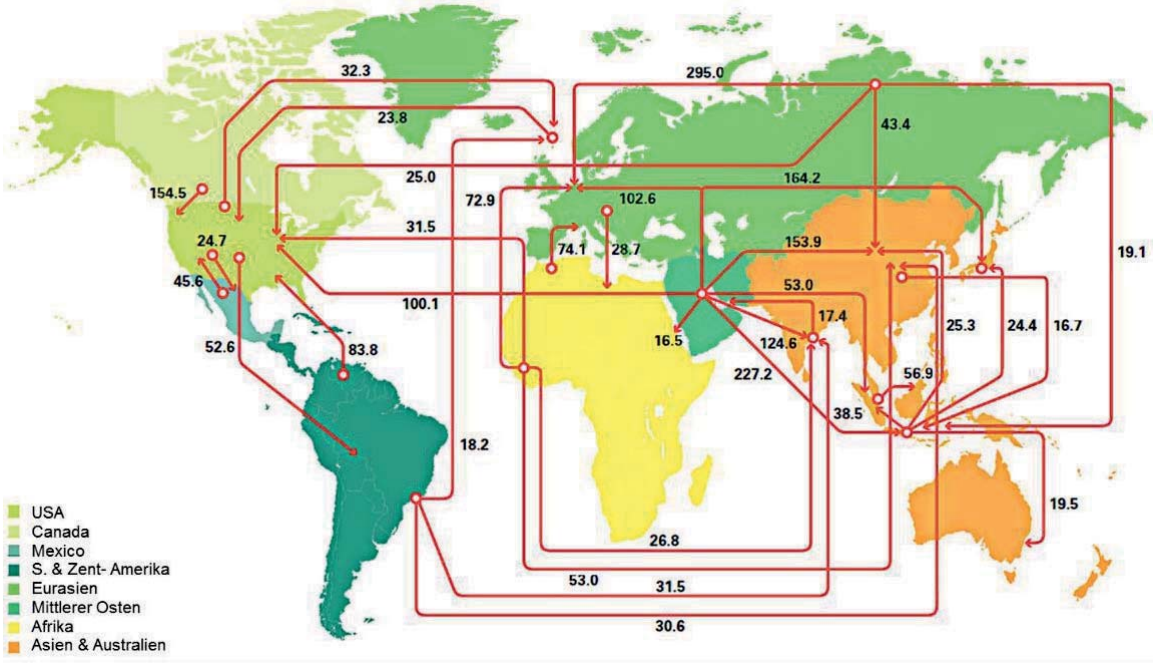

Abbildung 2.1-2: Haupthandelsruten für Rohöl weltweit in Millionen Tonnen (BP, 2014b)

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

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

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

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

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

Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern wird gebundenes Kohlenstoffdioxid (CO_2) wieder frei. Nach Wasserdampf hat Kohlenstoffdioxid den größten Anteil am Treibhauseffekt.

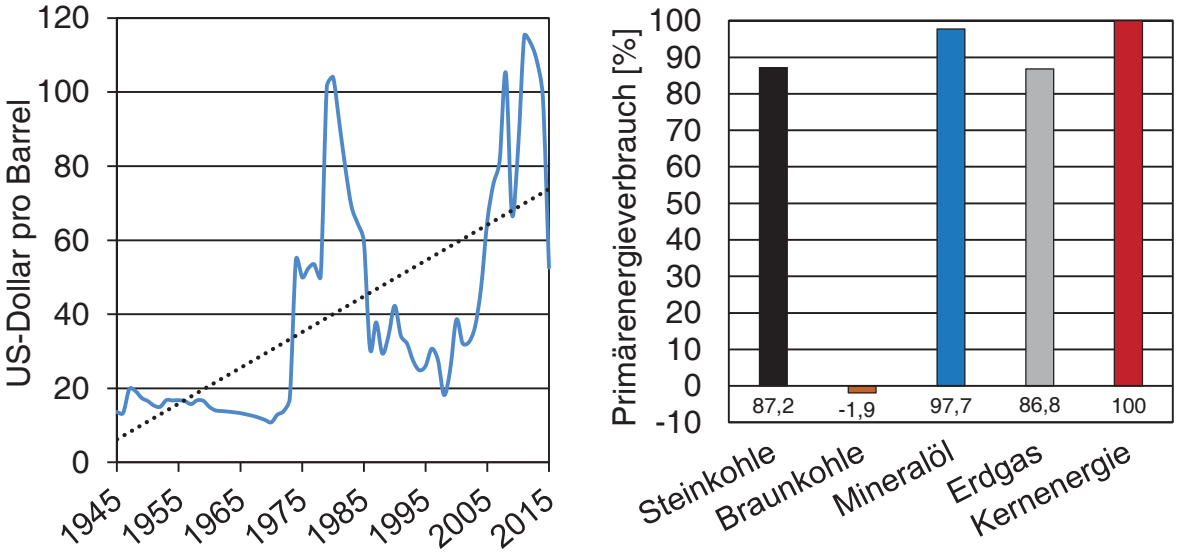

Abbildung 2.1-3: Rohölpreisentwicklung im Zeitraum von 1945 bis 2015 (links); Importabhängigkeit in Bezug zum Primärenergieverbrauch von Energieträgern (rechts)

Lange Zeit hat die Fraktion der Klimaskeptiker diese Auswirkung mit dem Argument bestritten, dass die Menschheit nicht einen so großen Einfluss auf den Planeten ausüben könne. Spätestens mit der Auswirkung von FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) auf die Ozonschicht wurde jedoch das Gegenteil bewiesen. Auch Argumente, wie eine wesentlich stärkere Beteiligung an den CO_2-Emissionen durch Vulkane (Hards, 2005; Mörner und Etiope, 2002) oder ein Anstieg der globalen Erwärmung durch eine erhöhte Sonnenaktivität (Usoskin et al., 2005), konnten widerlegt werden, da keine Zunahme der vulkanischen Aktivität im entsprechenden Zeitraum festgestellt werden kann und die solare Aktivität sogar eine entsprechende Entwicklung leicht kompensieren konnte (klimafakten.de, 2014).

Die Menschheit hat innerhalb sehr kurzer Zeit große Mengen an Kohlenstoff basierten Energieträgern verbrannt. Allein der industrielle Aufschwung im asiatischen Raum hat die CO_2-Emission seit 1979 mehr als verdoppelt (BP, 2014a) (Abbildung 2.1-4). Diese Entwicklung kombiniert mit der bisher durchgeführten Brandrodung von Regenwaldgebieten (bpb, 2010; Lippelt, 2010) kann nur den Schluss zulassen, dass die Auswirkungen signifikant sind und dass, wenn der Trend weiter anhält, die Durchschnittstemperaturen weiter steigen (IPCC, 2013a). Berücksichtigt werden muss auch der Anstieg der anthropogenen und indirekten Methanfreisetzung bei dieser Entwicklung. Auch wenn gegenüber Kohlenstoffdioxid der Anteil an Methan mit bis zu 2 ppm in der Atmosphäre gering ist, so ist es 25-mal wirksamer und trägt daher mit

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

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

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

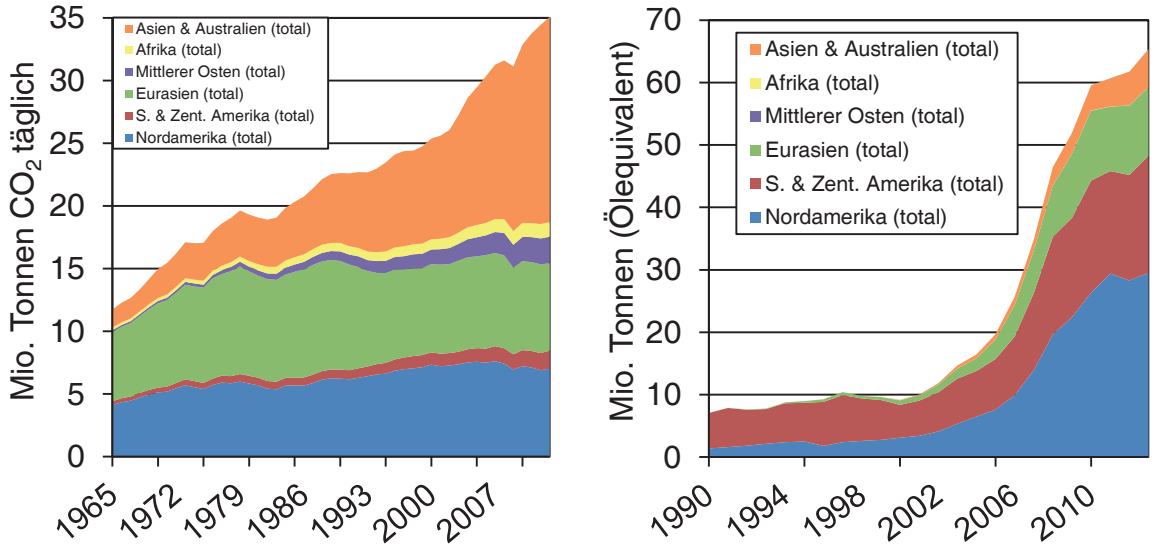

Abbildung 2.1-4: CO_2-Ausstoß nach Regionen im Zeitraum von 1965 bis 2013 (links); Biokraftstoffproduktion nach Regionen im Zeitraum 1990 bis 2013 (rechts) (BP, 2014a)

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

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

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

Auf dem Gebiet alternativer Kraftstoffe sind Biokraftstoffe eine naheliegende Lösung. Hierfür wird pflanzliches bzw. tierisches Material in Kraftstoff umgewandelt. Bei der Verbrennung entsteht dann lediglich wieder das beim Wachstum gebundene CO_2. Kohlenstoffdioxid ist jedoch bei der Verbrennung nicht das einzige Problem. Stickoxide (NO_X) und Schwefeldioxid (SO_2) sind gesundheitsschädlich und Verursacher von saurem Regen. Kohlenstoffmonoxid (CO) ist als giftig eingestuft. Fraktionen unvollständig verbrannter Kohlenwasserstoffe sind gesundheitsschädlich, krebserregend und können auch als Ozonvorläufersubstanzen wirken. Hinzu kommen Feinstaubpartikel, die selbst gesundheitsschädlich sind, aber auch als Trägersubstanz wirken können. Mit der Entschwefelung von Dieselkraftstoff wurde bereits ein wesentlicher Beitrag zur besseren Umweltverträglichkeit geleistet. Um eine Reduzierung des Kohlenstoffdioxids und der genannten schädlichen Emittenten zu bewirken, wurden insbesondere für Person- und Nutzkraftfahrzeuge per Gesetz Grenzwerte für Kohlenstoffdioxid erlassen und immer schärfere Abgasnormen eingeführt. Wobei es allerdings viele regionale und nationale Unterschiede gibt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ist weitestgehend unbekannt und daher Gegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Ein großes Potenzial liegt auch in dem Recyceln von Altspeisefetten (DBFZ, 2013). Dennoch stellt diese Variante lediglich eine gute Ergänzung im Spektrum der Biokraftstoffe dar, da ihre Produktionsmenge begrenzt ist. Vielversprechend sind ferner Biokraftstoffe (HVO) aus Algenöl (Lamperter, 2010) und insbesondere die direkte CO_2-Fixierung mit regenerativer Energie (Bilfinger, 2014). Beide Varianten existieren bereits in erweiterten Pilotanlagen. Um jedoch hier große Fortschritte erzielen zu können, fehlen nationale und internationale Anstrengungen, wie sie schon einmal für die Etablierung der Kernenergie eingesetzt wurden (FÖS, 2010). Mit dem Kraftstoff Diesel R33, der 26 Vol.-% HVO und 7 Vol.-% FAME beinhaltet und auch bereits auf Algen- und Hefeöl basiertes HVO sowie FAME aus Altspeisefetten berücksichtigt, konnte bereits die Einsatzfähigkeit eines gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 geeigneten Kraftstoffs mit hohem regenerativen Anteil an der Tankstelle erfolgreich erprobt werden (Götz et al., 2015), was dazu beiträgt, entsprechende Investitionen für dieses Segment in Zukunft zu rechtfertigen.

Aktuelle und zukünftige Kraftstoffe werden seit 2011 gemäß ihrer Treibhausgas-Emissionen (THG) bewertet (FNR, 2014b) (Abbildung 2.1-5). Hierbei handelt es sich um Ziele zur Einsparung von CO_2-Emissionen gegenüber fossilem Kraftstoff, die im Lauf der Zeit immer wieder angehoben werden sollen. Einbezogen werden auch Anteile durch Anbau, Transport und Verarbeitung, so dass auch in diesen Bereichen die Industrie zu einer permanenten Effizienzsteigerung angehalten ist.

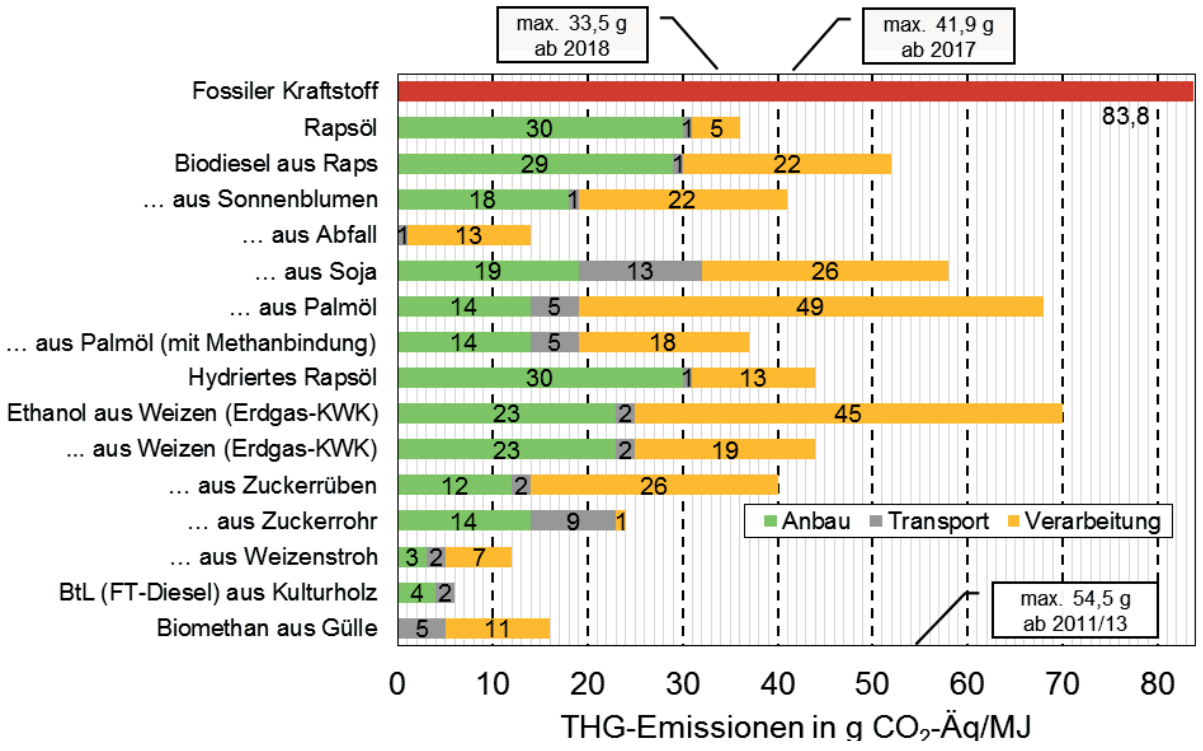

Abbildung 2.1-5: THG-Emissionen der einzelnen Biokraftstoffkonzepte mit Unterteilung in Anbau (grün), Transport (grau) und Verarbeitung (gelb) im Vergleich zu fossilem Kraftstoff und unter Angabe von Zielen bis 2018 (FNR, 2014b)

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

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

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

3 Zielsetzung

Die begrenzten Ressourcen fossiler Energieträger und die Klimafolgen der bei ihrer Verbrennung freigesetzten Treibhausgase verlangen nach alternativen, erneuerbaren und CO_2-neutralen Kraftstoffen. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass Verbrennungsmotoren auch bei Verwendung biogener Kraftstoffe die strengen Abgasnormen erfüllen und keinen erhöhten Verschleiß zeigen. Dies stellt bei biogenen Kraftstoffen aufgrund der Vielzahl der verwendeten Rohstoffquellen, Herstellungsverfahren und natürlichen Schwankungen der Rohstoffe bezüglich des Gehalts an den einzelnen Inhaltsstoffen eine besondere Herausforderung dar. Es ist daher von großer ökonomischer und ökologischer Bedeutung, entsprechend geeignete Kraftstoffblends mit einem hohen regenerativen Anteil für Dieselmotoren zu definieren. Um dieses Ziel zu erreichen, liegt der Fokus dieser Arbeit im Wesentlichen auf Untersuchungen zur Einsatzfähigkeit neuartiger Substanzklassen, wie den Fusel- und Fettalkoholen unter Einbeziehung der Citratester als Kraftstoffkomponenten in Multikomponentenblends.

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

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

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

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

4 Dieselkraftstoffforschung: Theorie, Material und Methoden

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

4.1 Kraftstoffanalytik

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

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

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

Kennwert	**Einheit**	**Anforderungen nach Norm**	**hauptsächlicher Einfluss auf den Fahrbetrieb**
Dichte bei 15 °C	kg/m³	820 – 845	Abgas, Verbrauch, Leistung
Zündwilligkeit			Verbrennungsverhalten, Startverhalten, Abgas- und Geräuschemissionen
Cetanzahl		min. 51,0	
Cetanindex		min. 46,0	
Destillation			Abgas, Ablagerungsbildung
bei 250 °C	% (v/v)	< 65	
bei 350 °C	% (v/v)	min. 85	
95%-Punkt	*°C*	max. 360	
Viskosität (40 °C)	mm² / s	2,00 – 4,50	Schmierung
Flammpunkt	°C	über 55	Sicherheit, Schmierung
Filtrierbarkeit (CFPP)			Betrieb bei niedrigen Temperaturen
+ 15.04. – 30.09.	°C	max. 0	
+ 01.10. – 15.11.	°C	max. -10	
+ 16.11. – 28.(29).02.	°C	max. -15	
+ 01.03. – 14.04.	°C	max. -20	
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 10,0	Korrosion, „Partikel"-Emissionen
Koksrückstand	% (m/m)	max. 0,30	Rückstände im Brennraum
Aschegehalt	% (m/m)	max. 0,01	Rückstände im Brennraum
Wassergehalt	mg/kg	max. 200	Korrosion
PAK	% (m/m)	max. 11	Emissionen
Schmierfähigkeit (HFRR-Wert) bei 60 °C	µm	max. 460	Verschleiß
FAME-Anteil	% (v/v)	max. 7 (B7)	Verschleiß, Lagerfähigkeit, Korrosion
Oxidationsstabilität	[h]	min. 20	Ablagerungsbildung, Düsensauberkeit

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

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

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

Tabelle 4.1-2: Parameterauswahl für die Kraftstoffanalytik

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

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

4.1.1 Mischbarkeit und COSMO

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

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

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

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

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

4.1.2 Dichte und kinematische Viskosität

Sowohl die Dichte bei 15 °C als auch die kinematische Viskosität bei 40 °C sind Kenngrößen der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590. In Bezug zum Dieselkraftstoff kommt es zum Anstieg des Energiegehalts mit zunehmender Dichte je Volumeneinheit. Mit zunehmender Dichte erhöht sich folglich auch die dem Motor zugeführte Energie und damit auch die durch ihn abgegebene Leistung. Dies hätte aber auch unter Volllastbedingungen ein fetteres Kraftstoff-Luft-Gemisch zur Folge, wodurch auch eine höhere Partikelmasse emittiert würde. Mit abnehmender Dichte würde hingegen der Kraftstoffverbrauch steigen. Bei Kraftstoffkomponenten mit hoher Dichte, die bedingt durch einen zusätzlich großen Heteroatomanteil einen generell geringeren Energiegehalt aufweisen, verstärkt sich jedoch der negative Effekt zusätzlich. Um beide negativen Auswirkungen zu vermeiden, sieht die Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 einen sehr engen Toleranzbereich für die Dichte (820 - 845 kg/m³) vor. Dieses Kriterium sorgt auch bei der Herstellung von Dieselkraftstoff für den Ausschluss schwerer Crackkomponenten, wodurch die Verfügbarkeit eingeschränkt ist und die Herstellungskosten steigen. Ein möglicher Weg zur Aufweichung dieses Kriteriums ist ein fahrzeugseitiger Einbau eines Dichte-Sensors, mit dem die Kraftstoffdosierung entsprechend angepasst werden könnte (www.aral.de, 2010).

Die Viskosität wird auch innere Reibung oder Zähigkeit genannt. Ihr Toleranzbereich (2,0 - 4,5 mm²/s) ist gemäß DIN EN 590 nicht so eng gefasst und stellt daher keine vergleichbare Hürde für die Kraftstoffentwicklung dar. Die Grenzwerte ergeben sich sowohl bezüglich der Gewährleistung einer ausreichenden Schmierung der gleitenden Teile der Einspritzanlage als auch aufgrund der Notwendigkeit der Begrenzung der durch die Hochdruckpumpe aufgenommene Leistung und einer genauen zeitlichen Vorgabe des Einspritzverhaltens. Eine zu hohe Viskosität würde einen stark erhöhten Druck im Einspritzsystem bedingen. Des Weiteren würde aufgrund der damit verbundenen steigenden Tröpfchengröße für den eingespritzten Kraftstoff eine schlechte Gemischbildung in der Brennkammer resultieren. Dadurch würde die Effizienz der Kraftstoffausnutzung sinken, was wiederum eine geringe Leistung und die Zunahme von Rußemissionen zur Folge hätte. Da die Viskosität im Allgemeinen mit steigender Dichte zunimmt, existiert ein direkter Zusammenhang der physikalischen Parameter.

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

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

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

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

4.1.3 Kältestabilität (CFPP-Wert, Cloudpoint und Kältewechseltest)

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

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