



Jürgen Binger (Herausgeber)  
Peter Eilts (Herausgeber)  
Jürgen Krahl (Herausgeber)  
Axel Munack (Herausgeber)

## **Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6325>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# 1 Kurzfassung

Im Rahmen des vorliegenden Projekts wurde Rapsölmethylester (RME) durch eine Metathese-reaktion an Dieselkraftstoff (DK) angepasst. Diese Anpassung bezog sich insbesondere auf das Siedeverhalten. Der daraus resultierende Kraftstoff war dem Dieselkraftstoff in Bezug auf seine Siedelage sehr ähnlich. Nach wie vor enthielten die Metathesekraftstoffe jedoch die schon im Biodiesel vorhandenen Estergruppen. Im Verlauf des Projektes wurden zwölf verschiedene Metathese-produkte erzeugt und auf ihre Eigenschaften und die aus der motorischen Verbrennung resultierenden Abgasemissionen untersucht.

Die Veränderung von Biodieselmolekülen durch Metathese erwies sich als Designinstrument für die Anpassung der Siedelage eines Kraftstoffs als äußerst wirksam. Aus Rapsölmethylester, der zu großen Teilen aus Öl-, Linol- und Linolensäure besteht, ließ sich durch die Umsetzung an Katalysatoren mit Hilfe der Metathesereaktion und des Einsatzes von 1-Hexen eine Variation der Kettenlänge, die die Siedelinie des erzeugten Kraftstoffs deutlich beeinflusste, erreichen. Auf diese Art und Weise konnte das Siedeverhalten des RME über einen großen Bereich hinweg dem des DK angenähert werden. Durch eine Variation der Katalysatoren und des Verhältnisses von Biodiesel zu 1-Hexen ließen sich sehr unterschiedliche Produkte erzeugen. Einige davon waren als 20%-Blend mit Dieselkraftstoff anhand der Siedelinie kaum noch von DK zu unterscheiden.

Mit den neu erzeugten Kraftstoffproben erfolgten Untersuchungen zur Mischbarkeit mit anderen Kraftstoffen und mit Motoröl. Bei der Mischung mit weiteren Kraftstoffkomponenten wie DK und HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) traten keinerlei Probleme auf. Bei Beimischung von gealtertem RME kam es jedoch, wie schon bei Krahl et al., 2011 beschrieben, zu einer Ausbildung von Trübungen, was nicht auf die Metatheseprodukte zurückzuführen war. Auch beim Verhalten im Motoröl traten bei Temperaturen von  $-18^{\circ}\text{C}$  bzw.  $90^{\circ}\text{C}$  und einer Lagerung von 24 Stunden keinerlei Probleme, wie z.B. die Bildung von Präzipitaten, auf.

Zusätzlich zum Verhalten gegenüber anderen Betriebsstoffen wurden auch erste Untersuchungen zur Materialverträglichkeit an zwei ausgewählten Polymeren durchgeführt. Die biodieselbeständigen Materialien PA 66 (Polyamid) und HDPE Lupolen 4261 (High Density Polyethylene) waren auch beständig gegen den Metathesekraftstoff (MA). Das Quellverhalten lag in der Größenordnung von RME. Die Massenzunahme von HDPE war in Metathesekraftstoff und RME sogar deutlich geringer als in DK. Für PA nahm die Masse der Proben bei einer Lagerung von sieben Tagen bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Kraftstoff um knapp 10% zu. Bei Auslagerung von HDPE war die Massenzunahme mit unter 0,1% noch deutlich geringer. Im Zugversuch ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben, die in den verschiedenen Kraftstoffen gelagert worden waren. Der Elastizitäts-



modul der PA-Proben lag bei rund 2000 MPa und für HDPE bei rund 500 MPa. Auch die Zugfestigkeit lag mit ungefähr 60 MPa für PA und 25 MPa für HDPE bei allen Proben in einer Größenordnung. Die ersten Untersuchungen ließen somit keine Nachteile bei der Materialverträglichkeit von Kunststoffen und Metathesekraftstoff erwarten. Auch die Korrosionswirkung auf Kupfer lag im Rahmen der aktuellen Diesekraftstoffnorm (Tabelle 5-4).

Neben der Bestimmung dieser grundlegenden Kraftstoffeigenschaften erfolgten auch Abgasanalysen bei Motorbetrieb mit Blends aus 80% fossilem Diesekraftstoff und 20% Metathesekomponente. Die ersten Messungen wurden am Einzylinder-Versuchsmotor durchgeführt. Bei den Untersuchungen ergaben sich nur selten signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Metatheseprodukten. Anhand einer Matrix, die sowohl die limitierten Emissionen als auch die Siedelage und den Biodieselanteil betrachtet, wurden zwei der verglichenen Kraftstoffe für weitere Arbeiten ausgewählt. Eine noch umfangreichere Beprobung erfolgte am Nutzfahrzeugmotor OM 904 LA und eine Bewertung des Emissions- und Brennverhaltens an einem AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28.

Im Rahmen der Emissionsbewertung am OM 904 LA wurden neben den limitierten Abgaskomponenten  $\text{NO}_x$ , PM, HC und CO auch die nicht limitierten Komponenten Ammoniak, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Carbonyle, Mutagenität und die Teilchengrößenverteilung untersucht. Als Vergleichskraftstoffe fanden DK und RME Verwendung. Die beiden untersuchten Metathesekraftstoffe standen aufgrund ihres Blendverhältnisses im direkten Vergleich zu einem B20-Blend aus den beiden Vergleichskraftstoffen.

Im Betrieb mit Metathesekraftstoffblends zeigten die Emissionen des OM 904 LA nur sehr geringe Abweichungen zu dem B20. Die Stickoxidemissionen waren für RME deutlich höher als für DK und auch die Mischkraftstoffe mit RME- bzw. Metatheseanteil zeigten einen leichten Anstieg. Entgegengesetzt verhielt es sich für die Partikelmasse, wo der Einsatz von RME zu einem Rückgang um 25% führte. Dieser Trend ließ sich jedoch für die Blends nicht erkennen. Sie lagen bei der Partikelmasse in der Größenordnung von DK bei 0,01 g/kWh. Bei Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid zeigte sich für RME ebenfalls ein signifikanter Rückgang der Emissionen. Für die Mischungen war eine Abnahme nur bei den HC-Emissionen zu finden. Bei den Kohlenmonoxidemissionen zeigte eine der Metathesekomponenten leichte Vorteile, da hier kein Anstieg der CO-Emissionen bezogen auf DK, wie bei den anderen Blends, zu erkennen war. Fast alle limitierten Emissionen lagen aber innerhalb der Euro IV-Norm, die für den Motor vorgesehen ist. Für vier der fünf verwendeten Kraftstoffe wurden alle Vorgaben erreicht. Lediglich die Stickoxidemissionen des RME überschritten den Grenzwert von 3,5 g/kWh leicht.

Ein kleiner Unterschied ergab sich bei der Teilchengrößenverteilung. Hier zeigten die Metathesekraftstoffe bezogen auf den B20-Blend eine leichte Erhöhung der Partikelanzahl im Größenbereich



von 28 nm bis 1000 nm. Im größeren Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  lagen dann die Werte für B20 deutlich höher. Auch für die weiteren untersuchten nicht limitierten Abgaskomponenten fanden sich nur geringe Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoff-Blends und B20. So lagen auch die Carbonyle in der gleichen Größenordnung und es ließen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen ermitteln. Bezüglich der Mutagenität wurde deutlich, dass der Einsatz eines SCR-Katalysators zu so geringen Emissionen von mutagenen Stoffen führte, dass lediglich mit DK noch leichte mutagene Tendenzen in den Emissionen zu messen waren.

Die Untersuchungen der Metathesekraftstoffe am AVL Einzylinder-Forschungsmotor auf Basis MAN D28 zeigten hinsichtlich des Verbrennungs- und Emissionsverhaltens im Rahmen der Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Messtechnik keine gravierenden Unterschiede gegenüber den Vergleichskraftstoffen. Für die limitierten Emissionen fanden sich für PM, HC und CO leichte Vorteile der Metathesekraftstoffblends gegenüber DK. Für die Stickoxidemissionen war das Verhalten genau entgegengesetzt.

Zusammenfassend lassen sich im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen keine Anhaltspunkte finden, die einer Eignung der Metathesekraftstoffe für die motorische Verbrennung entgegenstehen.



## 2 Einleitung

Schon lange ist die Erhöhung der regenerativen Bestandteile im Kraftstoff genau wie die Reduzierung von Emissionen bei Kraftfahrzeugen von großem Interesse. Um den Anteil der regenerativen Energien zu erhöhen und die Abhängigkeit vom Erdöl zu verringern, besteht von Seiten der Politik ein großes Interesse an der Beimischung von biogenen Komponenten zum fossilen Kraftstoff. Der Dieselmotorkraftstoff erreicht aktuell eine Quote von 7% (BioKraftQuG, 2006). Von der europäischen Union ist für das Jahr 2020 ein regenerativer Energieanteil am Transportsektor von 10% vorgeschrieben (EG Richtlinie 2009/28).

Auch die Verschärfung der Emissionsgrenzwerte stellt laufend höhere Anforderungen an die Fahrzeughersteller und insbesondere auch an die Qualität der verwendeten Kraftstoffe. Die derzeit überwiegend verwendete Beimischkomponente für Dieselmotorkraftstoffe ist Biodiesel. Er ist jedoch in seiner heutigen Form für moderne Pkw-Motoren nicht optimal geeignet. Ein wesentlicher Grund dafür ist sein Siedeverhalten, das beispielsweise zu Problemen wie Ölverdünnung durch Eintrag von Kraftstoff ins Motoröl insbesondere bei Nacheinspritzung zur Regeneration von Partikelfiltern führt (Tschöke et al., 2008). Der im Motoröl enthaltene Biodiesel kann dann Oligomere und Polymere bilden, die sich als Ölschlamm ablagern. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Projekt das Siedeverhalten von Biodiesel so verändert, dass der Kraftstoff aufgrund seiner niedrigeren Siedelage leichter aus dem Motoröl abdampfen kann. Um diese Anpassung der Siedelinien an den fossilen Dieselmotorkraftstoff zu erreichen wurde Rapsölmethylester sowohl mit Selbst- als auch mit Kreuzmetathese in seinen Eigenschaften verändert. Im Einzelnen sollten neue Kraftstoffe durch homogen und heterogen katalysierte Kreuzmetathese von Fettsäuremethylestern mit linearen Olefinen hergestellt werden, die im Motorbetrieb ein dem fossilen Dieselmotorkraftstoff ähnliches Verhalten zeigen ohne einer Ölverdünnung und Ölschlammablagern Vorschub zu leisten. Diese Möglichkeiten des Kraftstoffdesigns könnten die Grundlagen für eine deutliche Erhöhung der regenerativen Anteile im Dieselmotorkraftstoff bilden ohne negative Auswirkungen auf den Motor zu erzeugen. Somit könnte die Nutzung von Pflanzenölen und Biodiesel als Kraftstoff ausgeweitet werden.

Um das Verhalten der veränderten Kraftstoffe bewerten zu können, sind sowohl Analysen der Siedelage als auch eine Bewertung der Emissionen im Motorbetrieb erforderlich. Das Emissionsverhalten kann dabei nicht allein durch die Bestimmung der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten Stickoxide, Partikelmasse, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe beschrieben werden. Messungen der gesetzlich nicht limitierten Komponenten sind für eine Abschätzung des Emissionsverhaltens und daraus eventuell resultierender Risiken ebenso notwendig, da sie, wie im Fall der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der Mutagenität im Ames-Test, Hinweise zur Gesundheitsrelevanz von Dieselmotoremissionen liefern. Diese ist aus den gesetzlich limitierten



Komponenten nicht abzuleiten. Außerdem ist ebenfalls eine Betrachtung der Partikelanzahl und der Ammoniakemissionen erforderlich, da diese zukünftig zu den limitierten Bestandteilen gehören werden (EG Verordnung Nr. 582/2011).

Zusammenfassend zeigt das Projekt einen zukunftsfähigen Entwicklungsansatz für Kraftstoffe auf, da das Kraftstoffdesign von Beginn an durch motorische und abgasanalytische Versuche begleitet wurde.