



0 Kurzfassung

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

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

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



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

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

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

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

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



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

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





1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

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

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

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

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

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

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

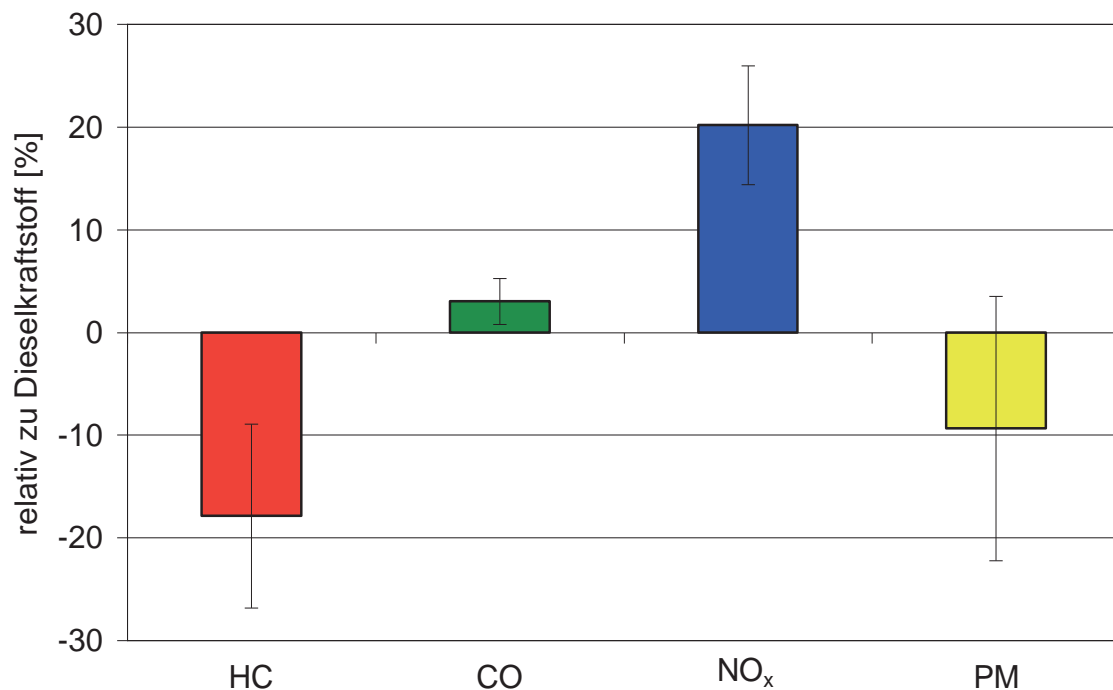


Abbildung 1: Emissionstrend von Biodiesel im Vergleich zu Dieselmotoren aus Literaturstudie (Emissionsdatenbank, 2011)

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

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

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

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

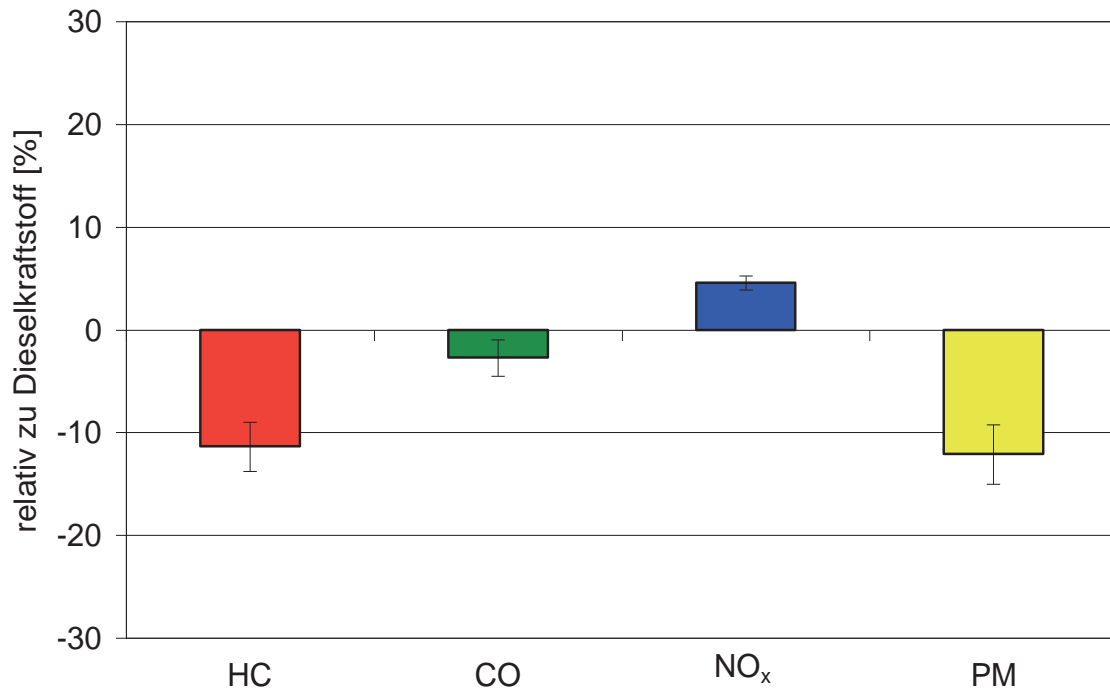


Abbildung 2: Emissionstrend von verschiedenen Biodieselblends im Vergleich mit Dieseldieselkraftstoff aus Literaturstudie (Emissionsdatenbank, 2011)

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

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

1.2 Hintergrund und Motivation

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

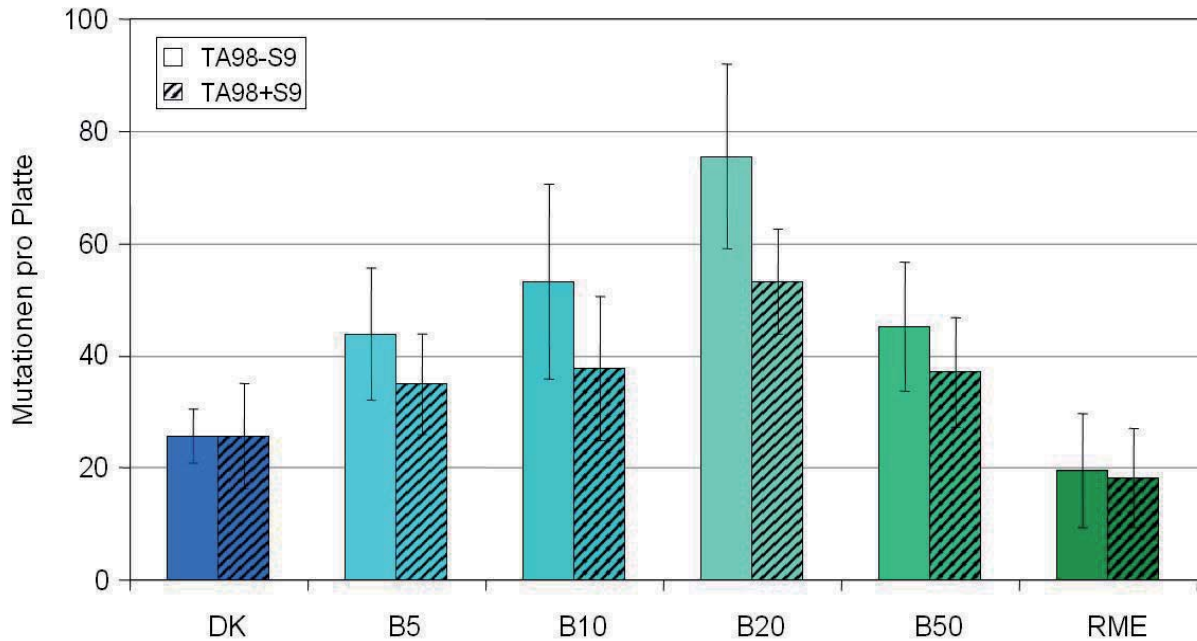


Abbildung 3: Anzahl der Mutationen aus dem Partikulat beim Einsatz von DK, RME und deren Blends (Krahl et al., 2008)

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

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

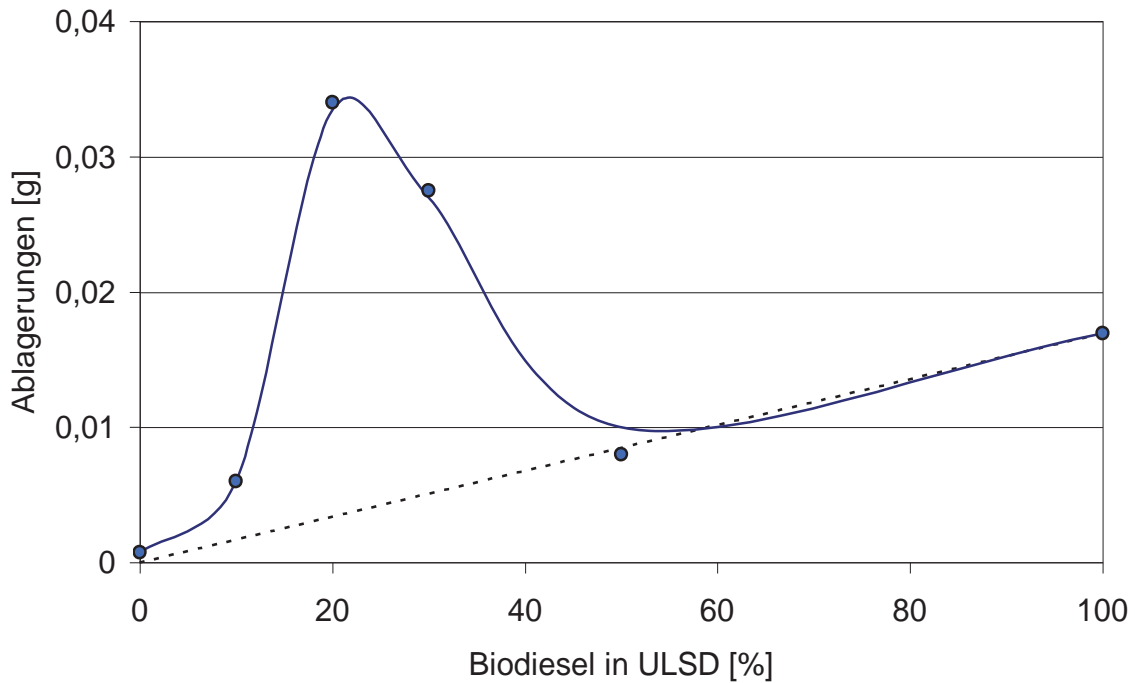


Abbildung 4: Sedimentbildung nach Fang und McCormick (2006)

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

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



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

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