

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

**Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung  
der Wechselwirkungen zwischen  
Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends**

Projektnummer 7-TA-VDB

Projektlaufzeit: 01.03.2008 – 31.08.2009

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Axel Munack<sup>1</sup>  
Beteiligte Mitarbeiter: Dr. Michael Petchatnikov<sup>1</sup>  
Dipl.-Chem. Lasse Schmidt<sup>1</sup>  
Prof. Dr. Jürgen Krahl<sup>2</sup>

Gefördert durch den VDB Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V.

Braunschweig und Coburg im November 2009

---

<sup>1</sup> Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

<sup>2</sup> Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, Coburg



# Inhalt

Inhalt.....	2
Abkürzungen.....	3
1 Zusammenfassung.....	4
2 Einleitung .....	4
3 Theorie und Methoden.....	8
3.1 Permittivitätsmessungen .....	8
3.2 Strahlungsinduzierte Oxidation .....	8
3.2.1 Sonnenlichtversuche .....	10
3.2.2 UV-induzierte Oxidation.....	11
3.3 Thermooxidation .....	12
3.4 Oligomerisierung bei RME-Oxidation.....	13
3.4.1 Bestimmung der Oligomere mittels UV-Vis-Spektroskopie.....	14
3.5 Emissionen im Motorbetrieb von oxidiertem RME .....	15
4 Ergebnisse.....	17
4.1 Permittivitätsmessungen .....	17
4.2 Sonnenlichtversuche .....	19
4.3 UV-induzierte Oxidation.....	23
4.4 Thermooxidation .....	25
4.5 Oligomerisierung .....	29
4.5.1 Sonnenlichtversuche .....	29
4.5.2 Bestimmung der Oligomere mittels UV-Vis-Spektroskopie.....	30
4.5.3 Mischungen mit verschiedenen Kraftstoffen .....	31
4.5.4 Untersuchung der Oligomere.....	36
4.6 Emissionen im Motorbetrieb mit oxidiertem RME.....	41
5 Abhilfemaßnahmen zur Sedimentbildung .....	46
6 Literatur .....	50
A Anhang .....	52
A.1 Sonnenlichtversuche .....	52
A.2 Kraftstoffanalysen.....	54

# Abkürzungen

B20	Dieselmkraftstoffblend mit 20 Vol-% Biodieselanteil
BtL	Biomass-to-Liquid Kraftstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
DK	Dieselmkraftstoff
$\epsilon_r'$	Realteil der komplexwertigen relativen Permittivität (Permittivitätszahl)
E	Extinktion
EHN	2-Ethylhexylnitrat
ELPI	Electronical Low Pressure Impactor
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
GtL	Gas-to-Liquid Kraftstoff
HC	Kohlenwasserstoffe
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
LME	Leinölmethylester
MK1	Bezeichnung für einen schwefelarmen Dieselmkraftstoff ("Schwedendiesel")
MS	Massenspektrometrie
NDIR	Nichtdispersives Infrarotlicht
NO <sub>x</sub>	Stickstoffoxide
PM	Partikelmasse
PTFE	Polytetrafluorethylen
RME	Rapsölmethylester
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
UV-Vis	Ultraviolett-Sichtbares Licht

# **1 Zusammenfassung**

Zur Einhaltung der Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Europäischen Rats der Union bis zum Jahr 2020 10 % des Kraftstoffverbrauchs aus alternativen Energieträgern stammen zu lassen, ist es unter anderem vorgesehen, Mischungen von fossilen mit biogenen Kraftstoffen einzusetzen. Diverse Arbeiten berichten jedoch von teilweise erheblichen Problemen beim Einsatz dieser Mischungen von Dieselmotoren mit Biodiesel. Insbesondere führen dabei die oxidativen Abbauprodukte der Pflanzenölmethylester im Biodiesel zu verstärkter Sedimentbildung in den Mischkraftstoffen. Ein erhöhter Verschleiß von Motorteilen sowie veränderte Emissionen waren bei dessen Einsatz zu erwarten.

Die Wechselwirkung zwischen Dieselmotoren und Biodiesel in Blends wurde in dieser Arbeit spektroskopisch untersucht. Es konnte neben der oxidativen Alterung verschiedener Dieselmotoren-Biodieselblends auch die Sedimentbildung mittels FTIR- und UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Weiter wurden die Bedingungen für die Sedimentbildung in Kraftstoffmischungen genauer betrachtet und Abhilfemaßnahmen entwickelt. Im motorischen Einsatz wurden schließlich verschiedene Blends hinsichtlich ihrer Emissionen in einem LKW-Dieselmotor untersucht.

Es konnte ein Zusammenhang gefunden werden zwischen dem Abbau von Antioxidanten im RME und der Bildung von Oxidationsprodukten. Desweiteren traten bei sehr unpolaren Dieselmotorenkomponenten wie GtL und HVO in Blends mit gealtertem RME verstärkt Oligomere des RME als Sedimente auf. Als Abhilfemaßnahme gegen die Sedimentbildung konnten Alkohole zur Lösung der Oligomere gefunden werden. Motorläufe mit Blends mit und ohne Alkohol zeigten keine signifikanten Unterschiede bei den Emissionen.

# **2 Einleitung**

Angesichts der zunehmenden Sorge um eine umweltfreundliche Energieversorgung ist die stärkere Verwendung von Biokraftstoffen im Verkehrssektor ein vorrangiges Ziel auf der politischen Tagesordnung der Europäischen Union. Biokraftstoffe stellen heute die einzige Möglichkeit dar, um im Verkehrssektor die Abhängigkeit vom Erdöl signifikant zu verringern. Das EU-Parlament und der Europäische Rat der Union haben im April 2009 festgelegt, dass 10 % des Kraftstoff-

verbrauchs im Jahr 2020 aus alternativen Energieträgern stammen soll (Richtlinie 2009/28/EG). Dieser Anteil kann unter anderem durch die Mischung von fossilem Kraftstoff mit Biokraftstoff erreicht werden. Die bestehenden Normen für Kraftstoffe sollen zur Vermeidung von motorischen Problemen dabei möglichst eingehalten werden. Der Einsatz von Mischungen aus Kraftstoffen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften ist in dieser Hinsicht jedoch nicht unproblematisch. In der Arbeit von Fang et al. (2006) wurde von einem nicht linearen Zusammenhang der Sedimentbildung bei Mischungen von Dieseldieselkraftstoff mit Biodiesel berichtet. Der Sedimentgehalt bei den Mischungen B20 und B30 (80/20 Vol-% Dieseldieselkraftstoff/Biodiesel bzw. 70/30 Vol-% Dieseldieselkraftstoff/Biodiesel) überstieg deutlich die Kraftstoffnorm und war teilweise um den Faktor 5 größer als bei einem linearen Zusammenhang erwartet. Fang et al. identifizierten die Sedimente als oxidative Abbauprodukte des Biodiesels. Frische Blends bis 20% Biodiesel (B20) erfüllen die Norm EN590 für Dieseldieselkraftstoffe. Doch in der Praxis stehen bei längerer Lagerung von Blends die erhöhte Trübung und Sedimentbildung dem Ziel einer höheren Biodieselbeimischung entgegen (Abbildung 1).

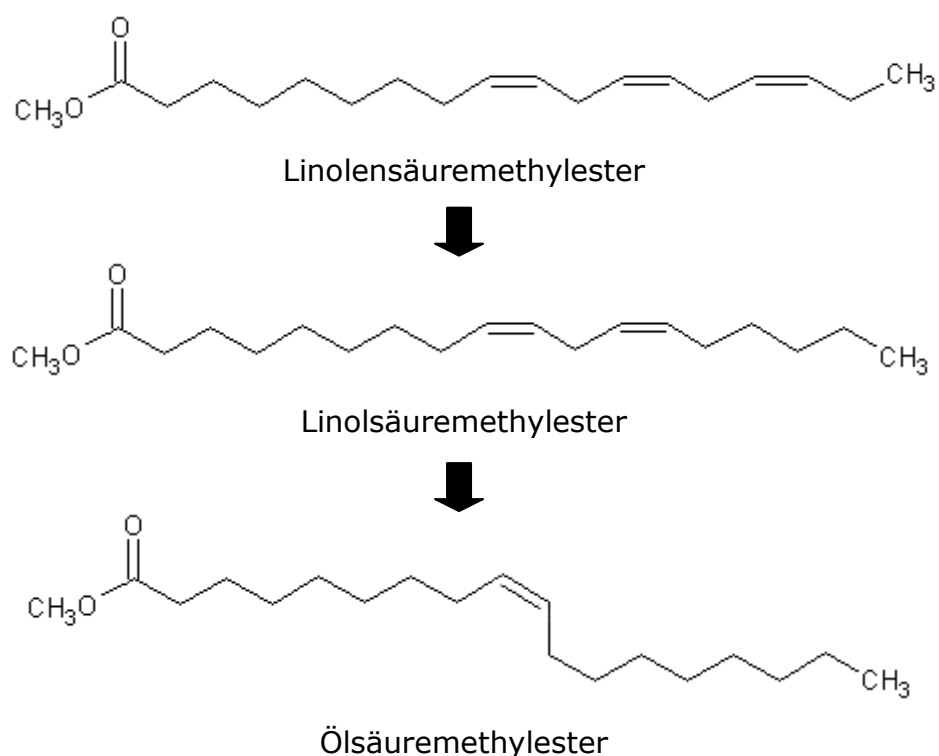


**Abbildung 1: B20-Probe, ca. 2 Jahre in einem Edeltank gelagert**

In der Folge der Bildung solcher Abbauprodukte wurde von Terry et al. (2006) ein erhöhter Verschleiß von Treibstoffpumpen und Injektoren durch Korrosion und Ablagerung im Motorbetrieb festgestellt.

Die Stabilität von Blends bis B20 ist nach Terry et al. (2006) von der Stabilität des Biodiesels abhängig und unabhängig von der Stabilität des Dieselkraftstoffanteils sowie vom Aromaten- oder Schwefelgehalt. Die Stabilität des Biodiesels wiederum hängt von mehreren Faktoren ab. Wichtig ist die Anzahl und Position der Doppelbindungen im Fettsäurealkylester (Cosgrove et al., 1987). Gesättigte Ester sind relativ stabil gegen Oxidation, stark ungesättigte, wie Leinöl-, Altfett- und Tierfettmethylester, sind weniger stabil.

Für C18-Ester kann beispielsweise folgende Reihenfolge der Oxidationsstabilität erstellt werden (Oxidationsstabilität nimmt von oben nach unten zu):



Die Oxidationsstabilität korreliert dabei nicht mit der Gesamtanzahl von Doppelbindungen, sondern mit der Anzahl der Bis-allyl-Gruppen (Methylengruppen zwischen zwei Gruppen mit Doppelbindung) (Knothe, 2002). Ein erhöhtes Maß an unkonvertierten oder teilweise konvertierten Glyceriden, so wie auch freiem Gly-

cerin und Wasser, ruft eine höhere Neigung zur Bildung von Ablagerungen im Betrieb und bei Lagerung von Biodiesel hervor (McCormick et al., 2006; Fang et al., 2004). Wasser und gelöste Metallionen wie Eisen und Kupfer beschleunigen die Oxidation von Biodiesel durch die metallkatalysierte Spaltung in Peroxide (Knothe et al., 2003). Die Anwesenheit von natürlichen oder beigemischten künstlichen Antioxidanten erhöht dagegen die Oxidationsstabilität.

Die aktuelle Norm für Biodiesel in Europa EN14214 beinhaltet die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Biodiesel nach EN14112, den sogenannten Rancimat-Test. Hierbei wird die Induktionsperiode der Bildung von flüchtiger Säure bei 110°C gemessen. Die flüchtige Säure wird dabei von der Wasserlösung adsorbiert und qualitativ nach der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Diese Methode wurde vielfach kritisiert, weil nicht-flüchtige organische Säuren und weitere hochmolekulare Oxidationsprodukte dabei nicht erfasst werden können und somit die Messungen ungenau machen. Bei einer alternativen Messmethode wird die Sedimentbildung bei oxidationsbeschleunigten Bedingungen gemessen. Zur Beschleunigung werden die Temperatur erhöht und wie bei Fang et al. (2006) chemische Initiatoren wie 2-Ethylhexylnitrat (EHN) zugegeben. Die sich bildenden Sedimente sind polare Oligomere, die ausfallen wenn sie ein gewisses Molekulargewicht erreicht haben. Diese Oxidationsprodukte sind nur teilweise in der Ausgangssubstanz löslich.

Am deutlichsten ist der Effekt bei Mischungen von oligomerhaltigem Biodiesel mit unpolaren Medien zu erkennen. Fang et al. (2006) erzielten ihre Ergebnisse bei Mischungen von Biodiesel mit niedriger Oxidationsstabilität (17 mg/100 mL nach ASTM D2274) mit stark unpolarem Dieselkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt (<15 ppm).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen die Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends zu ergründen. Außerdem soll die Oligomerisierung mittels UV- und FTIR- Spektroskopie geklärt werden, um daraus im zweiten Schritt Abhilfemaßnahmen abzuleiten. Des Weiteren wurde in Ansätzen die Auswirkung von Kraftstoffalterungen auf den Motorbetrieb und die Motoremissionen untersucht.



## **3 Theorie und Methoden**

### **3.1 Permittivitätsmessungen**

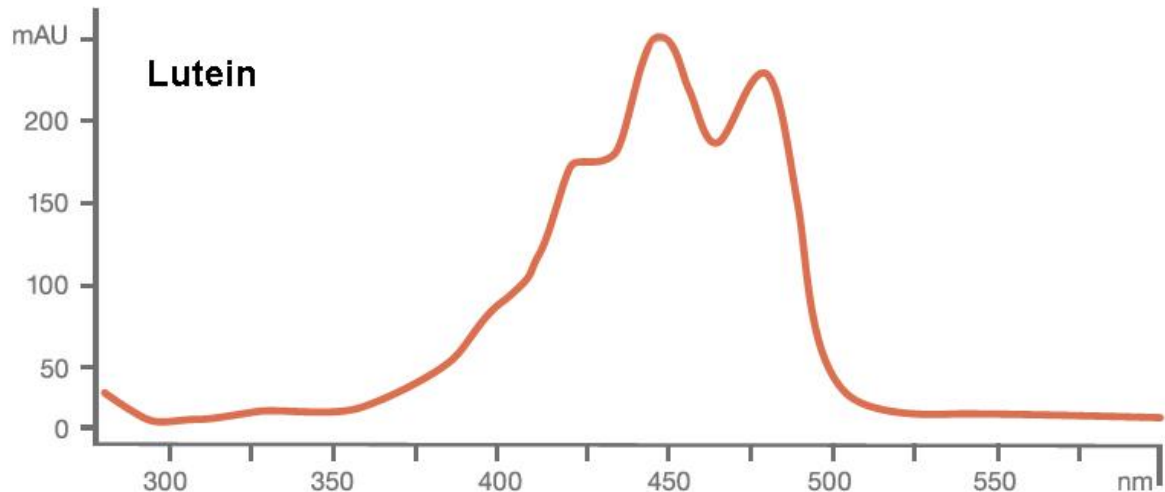
Die Ergebnisse von Fang et al. (2006) legten die Vermutung nahe, der erwähnte antagonistische B20-Effekt könnte mit nichtlinearen Effekten der Polarität bei Dieselkraftstoff-Biodiesel-Mischungen zusammenhängen.

Für die Untersuchungen wurden die dielektrischen Konstanten (im folgenden als Permittivität bezeichnet) von mehreren Kraftstoffen und Kraftstoffmischungen gemessen. Die gemessene Permittivitätszahl  $\epsilon_r'$  gibt Aufschluss über die Polarität eines Stoffes. Mit einem Transmission/Reflection Analyzer Agilent 8753ET wurde die Permittivitätszahl von 200 mL Kraftstoffprobe bei 1,5 bis 3 GHz gemessen. Zuvor wurde die Probe eine Stunde im Thermostat Julabo F25 bei 20 °C temperiert. Der Zielwert wurde aus dem Mittelwert der Messwerte bei 2,7 bis 3,0 GHz gebildet, da in diesem Frequenzbereich die Schwankungen am geringsten waren. Gemessen wurden frischer Rapsölmethylester (RME) (Analyse siehe Anhang A.2; RME 5) und unter Einfluss von Sonnenlicht innerhalb von 1 Jahr gealterte B0 bis B100 Proben. Außerdem wurde die Permittivitätszahl von schwefelarmem Dieselkraftstoff (MK1), Hydriertem Pflanzenöl (HVO), Gas-to-Liquid-Kraftstoff (GtL) (Analyse siehe Anhang A.2; GtL Shell), Referenzdieselmkraftstoff (Analyse siehe Anhang A.2; DK 7), Shell V-Power, Aral Ultimate und einer Mischung aus gealtertem RME und GtL bestimmt.

### **3.2 Strahlungsinduzierte Oxidation**

Kaltgepresstes unraffiniertes Rapsöl enthält neben Tocopherolen auch Farbstoffe wie Carotinoide (Patterson, 1989). Als Tocopherole werden vier bestimmte Formen des Vitamin E bezeichnet, die wie die Carotinoide eine antioxidative Wirkung haben. In RME aus nicht raffiniertem Rapsöl sind diese antioxidativen Stoffgruppen ebenfalls anwesend (Fröhlich, 2005).

Typisch für Carotinoide sind UV-Vis-Spektren mit einem Hauptmaximum bei 430 bis 480 nm, flankiert von einem kleineren Maximum bei höherer Wellenlänge und einer Schulter bei tieferer Wellenlänge (Belitz et al., 2001) (vgl. Abbildung 2).



**Abbildung 2: UV-Vis-Spektrum von dem Carotinoid Lutein**

Alle gemessenen RME-Proben, außer der Probe von Monsanto (Raps gentechnisch modifiziert), hatten Absorptionsmaxima von ca. 428, 453 und 481 nm sowie bei 667 nm (vgl. Tabelle 1).

**Tabelle 1: UV-Vis-Maxima verschiedener Carotinoide in 95 % Ethanol**

Carotinoid	Wellenlänge [nm]		
	Maximum	Hauptmaximum	Maximum
β-Carotin	425	450	476
Zeaxanthin	428	450	478
Lutein	422	445	474
Antheraxanthin	422	445	472
Violaxanthin	417	443	471
Neoxanthin	415	438	467
Lycopin	444	472	502

Die antioxidative Wirkung von β-Carotin in Kombination mit γ-Tocopherol auf Pflanzenöle wurde 1998 von Henry berichtet (Henry et al., 1998).

Fröhlich (2005) untersuchte die Auswirkungen der Zugabe der natürlichen Antioxidanten α-, γ- und δ-Tocopherole und der Carotinoide Carotin und Astaxantin auf die oxidative Stabilität von Methylestern in Biodieselqualität. Als Kriterium der Alterung wurde die Erhöhung der Viskosität bei Lagerung der Probe an Luft bei 65 °C herangezogen. Alle drei Tocopherole stabilisieren den Biodiesel in der

Reihenfolge  $\gamma \gg \delta > \alpha$ . Die Zugabe von Carotin und Astaxantin hatte keinen Effekt auf die Stabilität. Allerdings wurde eine gute Übereinstimmung der Deaktivierungszeit der Carotinoide mit der Deaktivierungszeit von  $\gamma$ -Tocopherol gefunden. Das bedeutet, dass die über UV-Vis-Spektroskopie leicht messbare Deaktivierung der Carotinoide für den Verlauf der oxidativen Stabilität von RME herangezogen werden kann.

Die Extinktion  $E$  bei 480 nm kann als relatives Maß für die Carotinoidkonzentration  $c$  herangezogen werden. Für eine grobe Berechnung kann ein Extinktionskoeffizient von  $\varepsilon_{480} = 200 \frac{L}{mol \cdot cm}$  in die Extinktionsgleichung (1) eingesetzt werden (Schöpfer, 2006).

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

$E$  = Extinktion [-]

$\varepsilon$  = Extinktionskoeffizient  $[\frac{L}{mol \cdot cm}]$

$c$  = Konzentration  $[\frac{mol}{L}]$

$d$  = Weglänge (Küvettenbreite) [ $cm$ ]

Eine Spektrenänderung wurde bei allen Versuchen als Indiz für den Verbrauch der ganzen Gruppe der Carotinoide gewertet. Durch die spektralen Änderungen im UV-Vis-Bereich konnte der natürliche Alterungsschutz des RME beobachtet werden. Diese Methode wurde als Äquivalent zum Rancimat-Test herangezogen, da sie schneller und preiswerter angewendet werden kann.

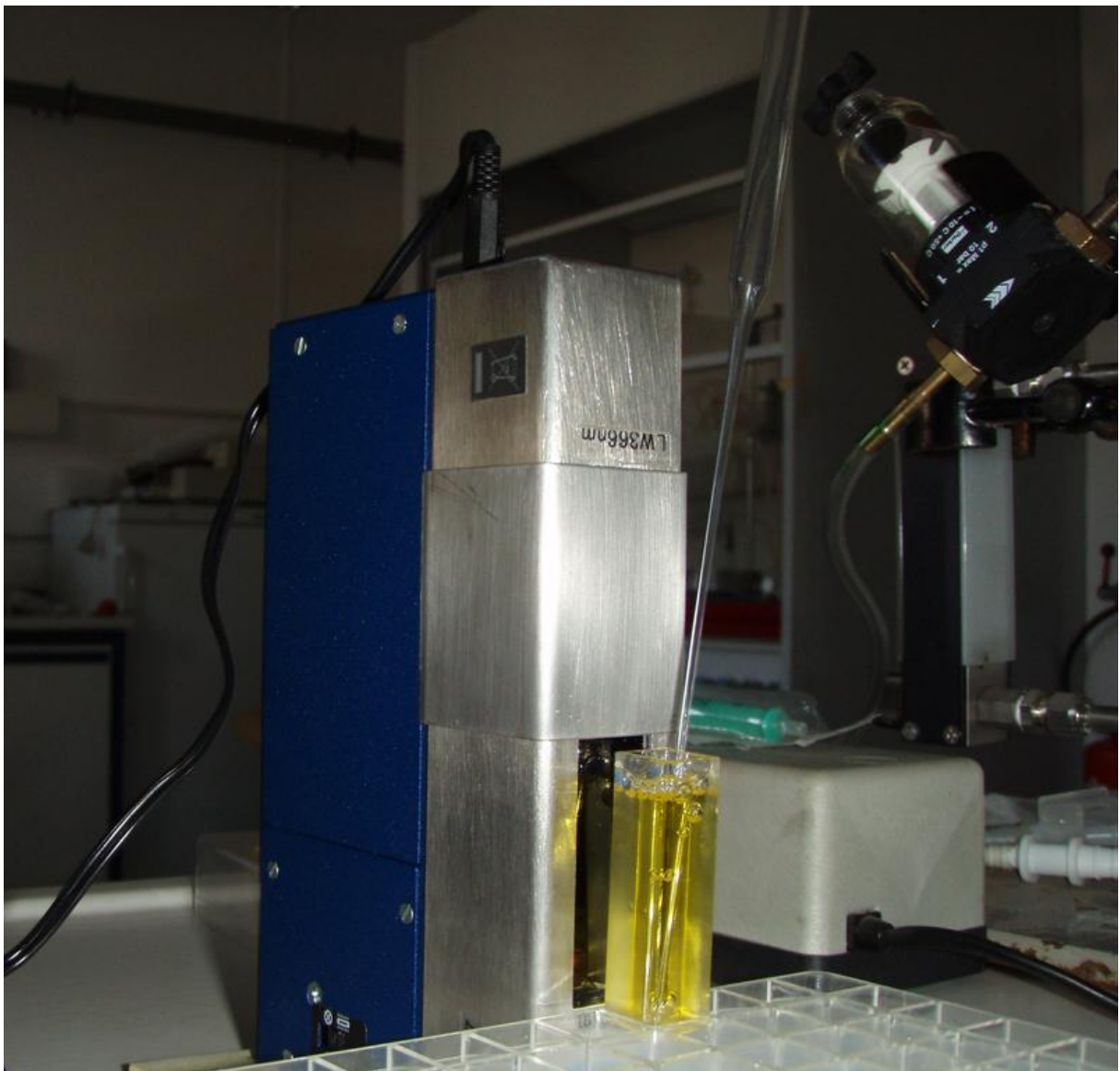
### 3.2.1 Sonnenlichtversuche

Der Einfluss von Sonnenlicht auf die Alterung von RME-Dieselmischungen wurde in Dauerversuchen untersucht. Mischungen von RME verschiedenen Alters mit frischem Dieselmischungsstoff von B0 bis B100 wurden hergestellt und über 9 Wochen auf einer Fensterbank dem Sonnenlicht ausgesetzt. In regelmäßigen Abständen wurden mit einem UV-Vis-Spektrometer Dr. Lange CADAS100 Spektren der Proben aufgenommen.

### 3.2.2 UV-induzierte Oxidation

Mit speziellen UV-Lampen wurde eine Sonnenbestrahlung von RME simuliert und dabei eine normierte Induktion gewährleistet. Die Oxidation läuft dabei um den Faktor 100-200 schneller als natürlich ab.

Die RME-Proben (Analyse siehe Anhang A.2; RME 5) wurden von einer Benda UV-Handlampe B-4 mit wechselbaren Wellenlängen von 256 oder 366 nm in einer 0,5 und 1 cm QS-Küvette von Hellma bestrahlt. Für einige Versuche wurde über eine dünne Kapillare Luft in die Küvette eingeblasen (Abbildung 3).



**Abbildung 3: Benda B4 UV-Induktion mit Lufteinblasung**

Die UV-Intensität wurde mit dem UV-Messgerät UV-1 von Voltcraft gemessen. Durch Variation des Abstands von der Küvette zur Lampe wurde bei allen Versuchen die Intensität gleich gehalten (Faktor 4 des UV-Messgeräts).

Für die Bestrahlung in breiten spektralen Bereichen inklusive UV wurde eine Schwarzlicht-Lampe UV Spot 25 W von Eurolite verwendet (Abbildung 4).



**Abbildung 4: UV-Induktion mit Eurolite; UV-Messgerät**

Die bestrahlte Probe wurde mit einem UV-Vis-Spektrometer Dr. Lange CADAS100 stündlich vermessen.

### ***3.3 Thermooxidation***

In Anlehnung an den Rancimattest wurden 200 mL RME (Analyse siehe Anhang A.2; RME 5) in einem 250 mL Zweihalsrundkolben mit einer externen elektrischen Heizung auf 110 bzw. 140 °C schnell erwärmt. Anschließend wurde ca. 200 mL/min Luft eingeblasen. Die entstehenden flüchtigen Säuren wurden in einer Falle mit 200 mL Wasser und 10 Tropfen Phenolphthalein gefangen. Stündlich wurde aus einer 50 mL Bürette mit 0,2 M NaOH titriert. Ebenfalls zum Einsatz kam ein Portamess 913 Cond der Firma Knick zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Wasserlösung in der Falle.

Der Reaktionsverlauf wurde durch periodische Probenahmen begleitet. Dabei wurden UV-Vis- und Transmissions-FTIR-Spektren vermessen und es wurde die Säurezahl nach EN 14104 bestimmt.

Die Transmissions-FTIR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Nicolet, Typ Magna IR 550 mit DTGS-Detektor und Durchfluss-Küvette mit KBr-Fenster mit einer Schichtdicke von 1 mm durchgeführt.

Zusätzlich wurden GC- und GC-MS-Analysen von der HS Coburg durchgeführt.

### **3.4 Oligomerisierung bei RME-Oxidation**

Für ein tieferes Verständnis des Oxidationsverlaufs in Verbindung mit einer Oligomerbildung waren kinetische Untersuchungen mit paralleler Durchführung von mehreren Analysen wie UV-Vis, FTIR, GC, Gravimetrie und Ermittlung der Säurezahl notwendig. Zunächst wurden größere Volumina von RME (Analyse siehe Anhang A.2; RME 5) mittels Thermooxidation oxidiert (mindestens 250 bis 500 mL). Ab einem gewissen Grad der Oxidation beginnt die Oligomerbildung. Bis auf die Filtration und die anschließende gravimetrische Auswertung stehen keine instrumentellen Methoden zur Oligommessung zur Verfügung. Die Gravimetrie hat den deutlichen Nachteil, nur ungelöste Oligomere (Sedimente) bestimmen zu können. Die gesamte Konzentration, inklusive der gelösten Oligomere, bleibt damit unbekannt. In reinem RME (mittelpolar, relative Permittivität von ca. 3,8) sind entstehende Oligomere gut löslich, sodass bei 110 °C bzw. bei 140 °C und 10 Stunden Oxidation die Flüssigkeit homogen bleibt. Selbst bei 20 °C konnte keine Veränderung des Zustands beobachtet werden.

Es wurden gravimetrische Analysen in Anlehnung an die Norm EN 12662 zur Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten gemacht. Es handelt sich um eine speziell für die Oligommessungen modifizierte Methode, die berücksichtigt, dass die teils in unpolaren und mittelpolaren Lösungsmitteln löslichen Oligomere korrekt gemessen werden können. Die Filtration wurde bei 20 °C bzw. bei 40 °C per Vakuum-Filtration durchgeführt. Durch das Anlegen des Vakuums kann eine Probe von 50 mL innerhalb von ca. 5 Minuten filtriert werden. Die Filter bestanden aus regenerierter Cellulose (RC) und hatten Porengrößen von 0,45 µm und 0,8 µm.

Nach der Filtration wurde der Filter kurz und vorsichtig mit 2 bis 3 mL n-Hexan gespült. Dieser Vorgang musste kurz und schnell durchgeführt werden,

damit am Filter hängengebliebene Oligomere nicht in die Spüllösung gespült werden.

Die Biodiesel-Norm EN 14214 erlaubt eine Gesamtverschmutzung nach EN 12662 von bis zu 24 mg/kg.

Die Messungen erfolgten an mehreren Proben von frischem und oxidiertem RME, sowie deren Gemischen mit kommerziellen Dieselkraftstoffen (bezogen von Shell- und Aral- Tankstellen in Braunschweig).

### **3.4.1 Bestimmung der Oligomere mittels UV-Vis-Spektroskopie**

Methoden zur quantitativen Bestimmung der Oligomere in oxidiertem Biodiesel sind uns bis heute nicht bekannt. Dinkov et al. (2009) zeigen eine Möglichkeit, oxidierten Biodiesel mit unpolarem Kohlenwasserstoff zu mischen und die ausfallenden Sedimente mittels Gravimetrie zu bestimmen. Als unpolarer Kohlenwasserstoff kann beispielsweise n-Hexan oder iso-Oktan verwendet werden. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit zur quantitativen Bestimmung der Oligomere angewendet. Es wurde stets darauf geachtet, die Gemische möglichst schnell zu filtrieren, da die Oligomere aus reinen Kohlenwasserstoffen schnell sedimentieren und an den Wänden und dem Boden des Gefäßes haften. Da die Gemische über eine gewisse Zeit temperiert werden, sind Schwankungen und systematische Fehler allerdings absehbar.

Eine rein instrumentelle Methode der Bestimmung von Oligomeren wird von Ogawa et al. (2008) mit der Electrospray-ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) eingesetzt. Ein Nachteil solcher Geräte ist jedoch der hohe Preis.

Daher haben wir eine schnelle und einfache Methode der quantitativen Bestimmung der Oligomere mittels UV-Vis-Spektroskopie entwickelt. Die Probe des oxidierten Biodiesels wird mit einem Kraftstoff gemischt und ca. 10 Minuten bei 20 °C temperiert. Anschließend wird von dieser Mischung ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Dabei wurde teilweise das ganze Spektrum oder nur eine Extinktion bei 850 nm aufgenommen. Die Messung ist theoretisch mit jedem kompakten Vis-Spektrometer möglich.

Von einigen Kraftstoffmischungen wurde ein Filter Blocking Tendency Test nach IP 387 von der Firma ASG-Analytik vorgenommen.

### **3.5 Emissionen im Motorbetrieb von oxidiertem RME**

Es ist von besonderer Bedeutung, die Motoremissionen bei der Verwendung von oxidiertem Biodiesel und dessen Blends als Kraftstoff zu untersuchen. Für Motorversuche wurden ca. 300 L oxidiertes Biodiesel hergestellt. RME (Analyse siehe Anhang A.2; RME 5) wurde dabei in einem geschlossenen Gefäß von 20 L Volumen und externer Heizung sowie unter Zufuhr von gereinigter Luft innerhalb von 40 Stunden bei 110 °C oxidiert.

Dieser oxidierte Biodiesel wurde mit Referenzdieselmotorkraftstoff DK (Analyse siehe Anhang A.2; DK 7) vermischt. Teilweise erfolgten auch Zugaben von 2 Vol-% der Alkohole Ethanol und/oder Butanol. Während des Motorlaufs wurden die Kraftstoffmischungen ständig umgewälzt, um Sedimentausfall am Tankboden zu vermeiden.

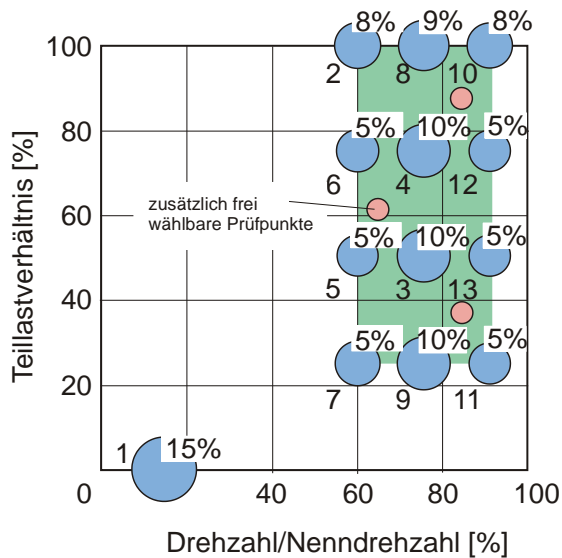
Die Untersuchungen wurden an einem Mercedes-Benz Motor OM 906 LA mit Turbolader und Ladeluftkühlung durchgeführt (Tabelle 2).

**Tabelle 2: Technische Daten des Prüfmotors OM 906 LA**

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	6
Hubvolumen	6370 cm <sup>3</sup>
Nenndrehzahl	2300 min <sup>-1</sup>
Nennleistung	205 kW
Maximales Drehmoment	1100 Nm bei 1300 min <sup>-1</sup>
Abgasnorm	Euro III

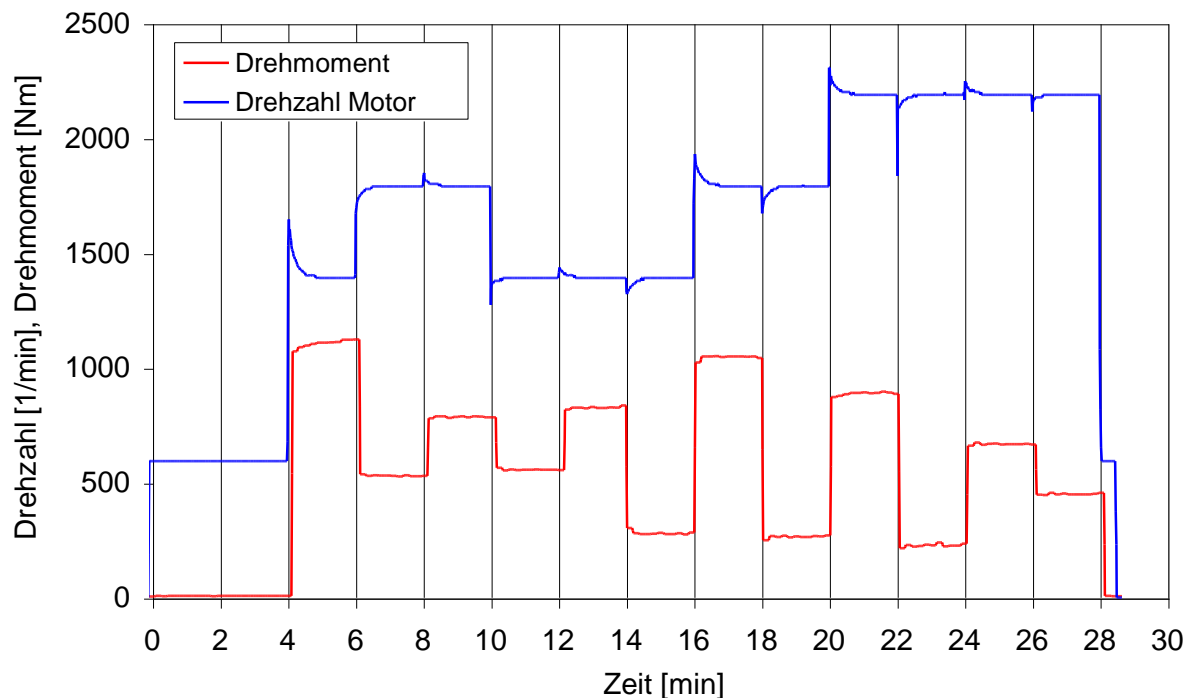
Sämtliche Testläufe wurden nach Vorschrift des ESC-Testzyklusses (European Stationary Cycle) durchgeführt. Die Motorlasten wurden mit Hilfe einer regelbaren Wirbelstrombremse automatisch angefahren. In Abbildung 6 sind die vorgegebenen Drehmomente und Drehzahlen bezogen auf die maximale Last bzw. auf die Nenndrehzahl grafisch dargestellt.





**Abbildung 5: ESC-Testzyklus**

Der zeitliche Verlauf ist durch die Nummerierung der einzelnen Punkte angegeben. Die Wichtung ist jeweils oberhalb der jeweiligen Betriebspunkte aufgeführt. Abbildung 6 zeigt den tatsächlichen Verlauf am Emissionsprüfstand des Instituts nach Umsetzung der Vorgaben aus Abbildung 5.



**Abbildung 6: Tatsächliche Drehzahl- und Drehmomentverläufe (ESC-Test)**

Die Kohlenwasserstoffe (HC) wurden mittels eines Flammenionisations-Detektors (FID) ermittelt. Eine konstant auf 190 °C beheizte Leitung führte das heiße und zuvor gefilterte Abgas dem HC-Analysator zu.

Der CO-Gehalt wurde mit einem Gasanalysator der Firma Multor 710 (Firma Maihak) analysiert. Dieses Gerät arbeitet nach dem nichtdispersiven Infrarotlicht Verfahren (NDIR-Verfahren).

Die Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) wurden mit einem Chemilumineszenzdetektor der Firma EcoPhysics (CLD 700 EL ht) analysiert.

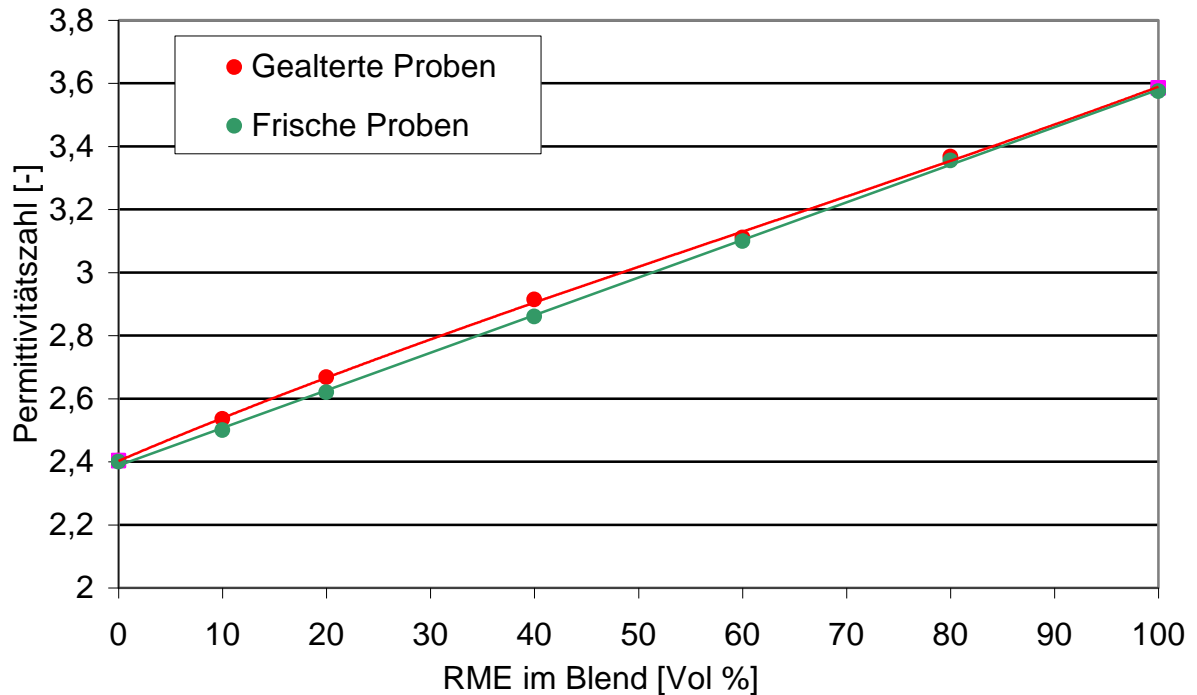
Die Probenahme zur Partikelmassebestimmung (PM) erfolgte an einem Abgasteilstromverdünnungstunnel, der das Abgas verdünnt und auf unter  $51,7\text{ °C}$  abkühlt. Die Partikel wurden auf einem zweistufigen Filter gesammelt, indem ein Teilstrom aus dem verdünnten Abgas entnommen und über die Filter geleitet wurde. Mit Hilfe eines Massendurchflussreglers wurde hierbei ein definierter Volumenstrom eingestellt. Bei den Filtern handelte es sich um PTFE-beschichtete Glasfaserfilter, deren gravimetrische Analyse per Mikrogrammwaage M5P-000V001 der Firma Sartorius erfolgte.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte nach der Probenahme über eine Mehrlochsonde am Ende des Abgasverdünnungstunnels durch ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) System der Firma TSI. Die damit gemessenen Partikelgrößenklassen haben einen elektrischen Mobilitätsdurchmesser von 10 bis 300 nm. Der elektrische Mobilitätsdurchmesser wird durch Dichte, Form und elektrische Eigenschaften bestimmt und muss nicht mit dem physikalischen Durchmesser identisch sein. Der Partikelgrößenbereich von 30 nm bis  $10\text{ }\mu\text{m}$  wurde mit dem Electronical Low Pressure Impactor (ELPI), einem Echtzeit-Partikelmessgerät der Firma Dekati, gemessen.

## **4 Ergebnisse**

### **4.1 Permittivitätsmessungen**

Mischungen von frischem RME mit Referenzdieselmotorenkraftstoff zeigen einen linearen Verlauf der relativen Permittivität  $\epsilon_r'$  in Abhängigkeit des Beimischvolumens. Bei den unter Einfluss von Sonnenlicht gealterten Proben (B0 bis B60) lassen sich geringe Abweichungen von der Linearität beobachten (Abbildung 7).



**Abbildung 7: Permittivitätszahl frischer sowie unter Einfluss von Sonnenlicht gealterter Proben von RME-Dieselmkraftstoff-Mischungen bei 20 °C**

Ein Maximum bei B20 wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Demnach sind keine nichtlinearen Polaritätseffekte für den B20-Effekt verantwortlich. Die Alterung der Proben unter Sonnenlicht führt jedoch zur unwesentlichen Erhöhung der Polarität ( $\Delta\epsilon_r' < 0,05$ ), weil sich polare Oxidationsprodukte bilden. Bei der höher oxidierenden Thermooxidation von RME steigt die relative Permittivität allerdings schon um 0,13 Einheiten (Tabelle 3). Mineralischer schwefelarmer Dieselmkraftstoff sowie kommerzielle Mischungen wie Shell V-Power (laut Hersteller mit 7% GtL-Zugabe) und Aral Ultimate wiesen relative Permittivitäten von ca. 2,60 bzw. 2,45 auf. Rein synthetische Kraftstoffe wie GtL und HVO sind weniger polar ( $\epsilon_r' = 2,45$  bis  $2,50$ ), weil sie deutlich weniger ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten enthalten. RME ist von den untersuchten Kraftstoffen am polarsten ( $\epsilon_r' = 3,7$  bis  $3,8$ ). Bei der Mischung von oxidiertem RME, sowohl mit schwefelarmen Dieselmkraftstoff als auch mit synthetischen Kraftstoffen, ist die Permittivität mit geringen Abweichungen linear vom RME-Anteil abhängig.

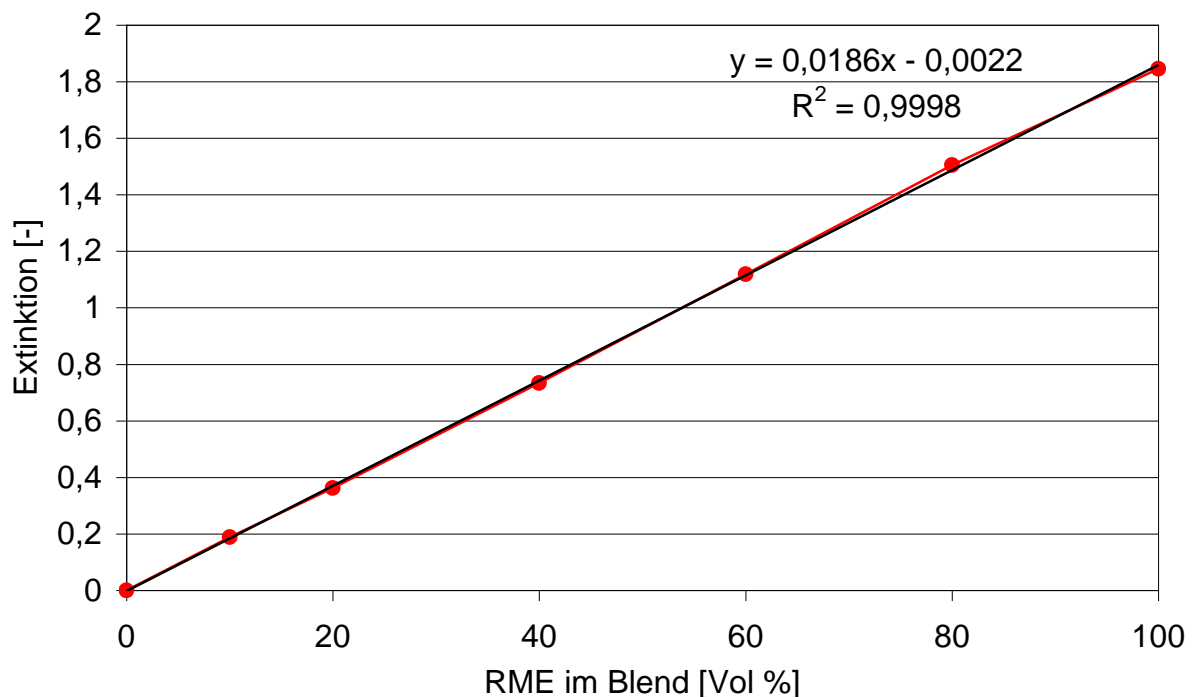
**Tabelle 3: Relative Permittivität von Dieselkraftstoffen und Blends bei 20 °C**

Kraftstoff	relative Permittivität $\epsilon_r'$
RME	3,754
RME (thermooxidiert)	3,882
MK1	2,491
HVO	2,457
GtL Shell	2,441
DK	2,588
Shell V-Power	2,606
Aral Ultimate	2,456
B10 <sup>1</sup>	2,473

<sup>1</sup> 90 Vol-% GtL Shell + 10 Vol-% thermooxidierter RME

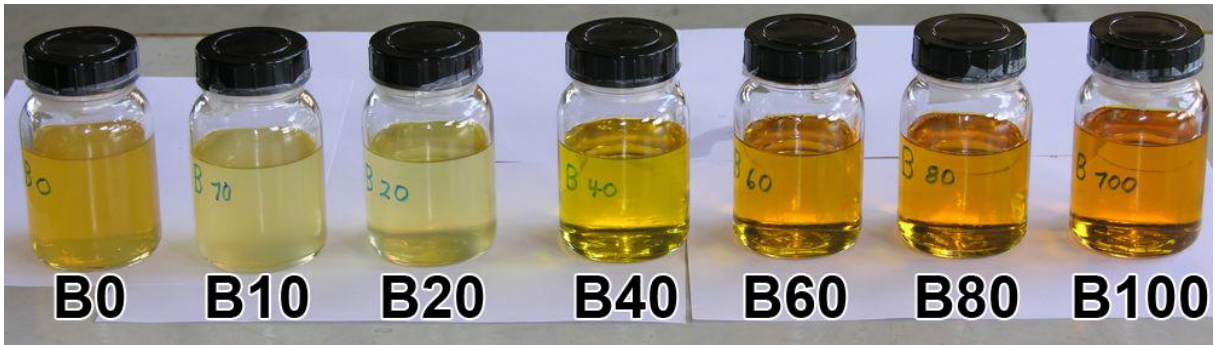
## 4.2 Sonnenlichtversuche

Bei der Erhöhung der Konzentration von RME im Blend erhöhte sich auch die Absorption im sichtbaren Bereich. Abbildung 8 zeigt diesen linearen Zusammenhang bei 500 nm.



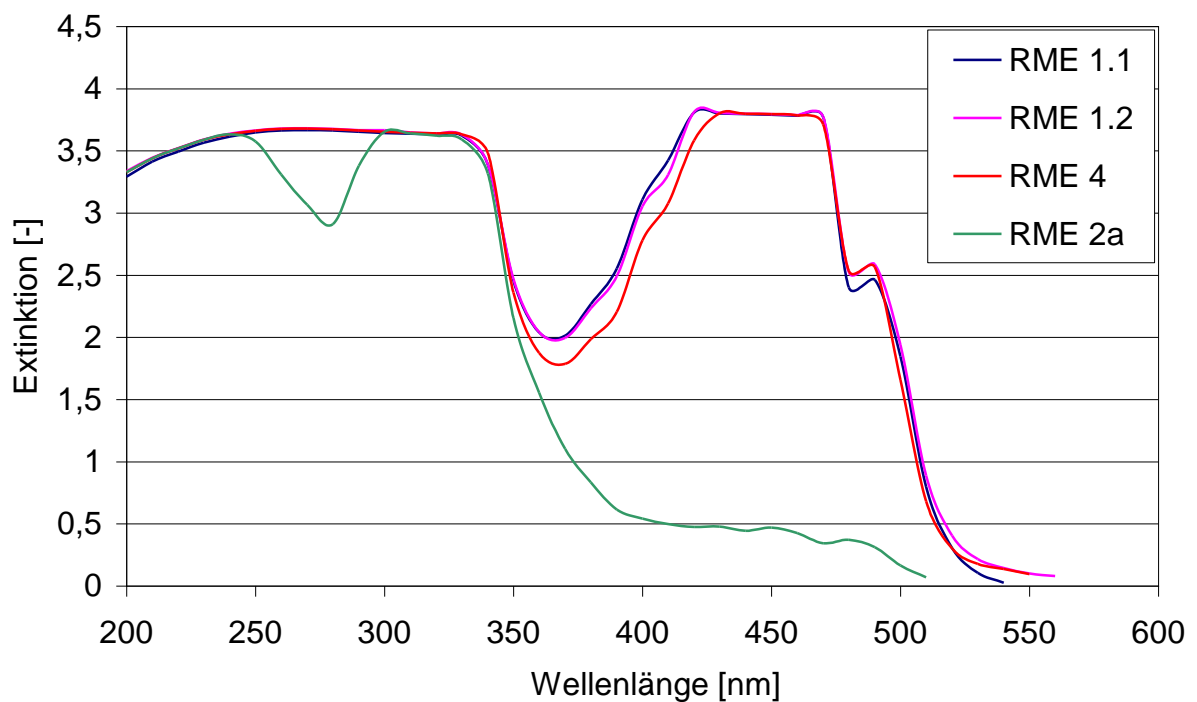
**Abbildung 8: Extinktionen von B0 bis B100 bei 500 nm, Weglänge 1 cm**

Sichtbare Trübungen und Schlieren wurden je nach RME nach 4 bis 6 (Datensatz 1) bzw. nach 8 Wochen (Datensatz 2) oder sogar nach 3 Wochen (Datensatz 3) beobachtet. In der Abbildung 9 sind die Proben B10 und B20 getrübt.



**Abbildung 9: Sonnenlichtversuche**

Die Alterung zeigt in allen 3 Datensätzen die gleiche Tendenz. B10- und B20-Gemische sind besonders instabil und zeigen am schnellsten Trübungen und Schlieren. Die Alterung im Datensatz 1 verlief ca. doppelt so schnell wie im Datensatz 2, trotz sehr ähnlicher anfänglicher UV-Vis-Spektren. Abbildung 10 zeigt die UV-Vis-Spektren der RME-Proben vor dem Sonnenlichtversuch.



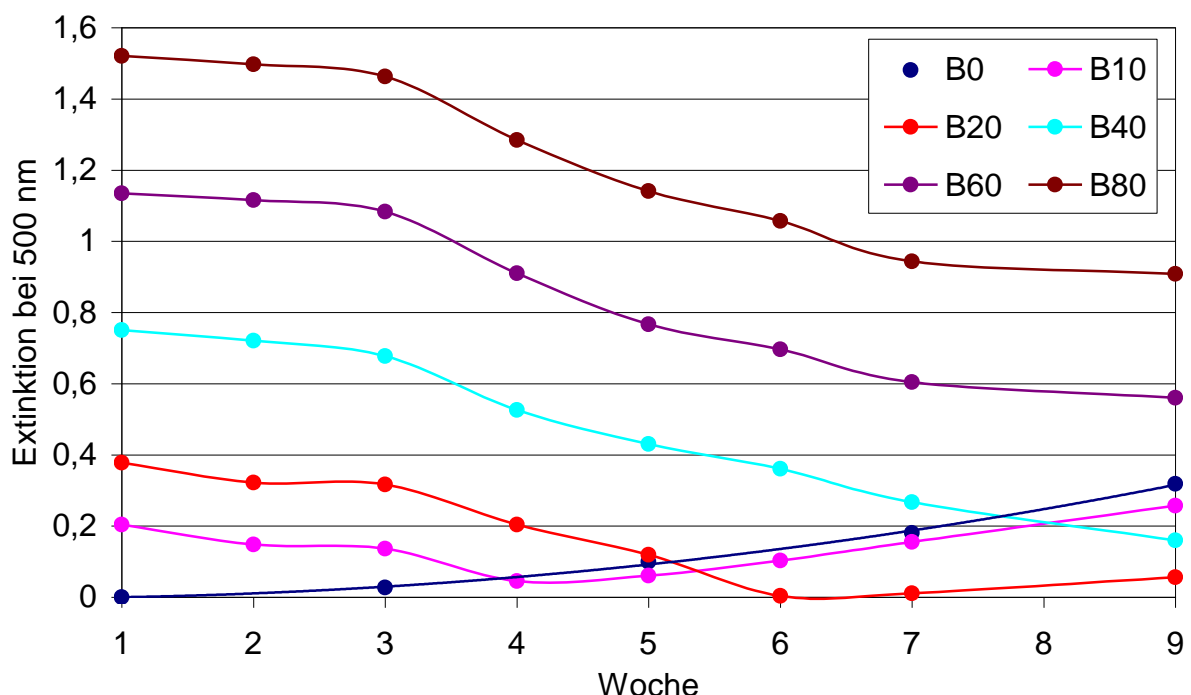
**Abbildung 10: UV-Vis-Spektren von RME-Proben, Weglänge 4 cm**

Das Spektrum von RME 2a aus dem Datensatz 3 unterscheidet sich deutlich von dem des RME 4 und dem des RME 1.1 und RME 1.2. RME 4 wurde in den Versuchen zu Datensatz 1 und 2 eingesetzt. RME 1.1 und 1.2 sind die B100-Proben aus den Versuchen zu Datensatz 1 und 2. Es fällt auf, dass die Extinktion für RME 2a bei 430 bis 470 nm um den Faktor 8 geringer ist (Abbildung 10). Bei den Sonnenlichtversuchen trübte sich RME 2a am schnellsten. Vermutlich sind im

RME 2a die natürlichen Antioxidanten fast vollständig durch oxidative Alterung verbraucht, sodass sich schneller Oligomere bilden können.

Es muss erwähnt werden, dass die Sonneneinstrahlung je nach Jahreszeit unterschiedlich war. Ein direkter Vergleich dieser Proben ist somit nicht sinnvoll. Außerdem wurde vermutet, dass die Proben unterschiedliche Mengen von natürlichen Antioxidanten wie Tocopherole enthalten, die nur in kurzem UV-Bereich absorbieren und aus den UV-Vis-Spektren nicht berechenbar sind.

Die oben erwähnte Vermutung, dass die Geschwindigkeit der Trübung mit dem Verbrauch der Antioxidanten zusammenhängt, konnte durch Versuche bestätigt werden. Die Bildung von Oligomeren in Form von Schlieren und Trübungen beginnt erst, wenn im UV-Vis-Spektrum die Carotinoide Extinktionen bei 500 nm ein Minimum durchlaufen haben. Der Anstieg der 500 nm-Extinktion nach dem Minimum ist dem Anstieg der Extinktion über den gesamten Spektralbereich geschuldet, wenn die Probe sich trübt. Abbildung 11 zeigt diesen beschriebenen Verlauf für B0 bis B80. Die B10- und B20-Probe durchlaufen nach 4 bzw. 6 Wochen das Minimum. Anschließend trübt sich die Probe und die Extinktion steigt langsam wieder.

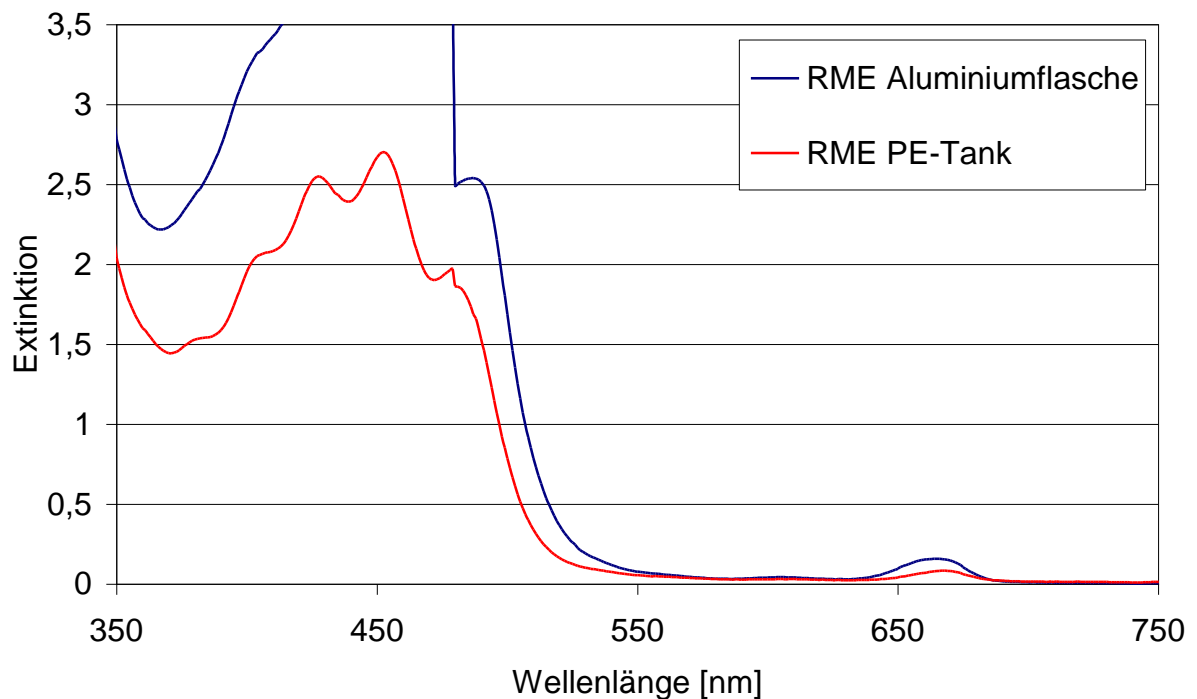


**Abbildung 11: 500 nm-Extinktionen von B0 bis B80**

Die Zeitverläufe für die Extinktion bei 500 nm verhalten sich bezüglich des RME-Anteils zunächst nahezu linear und verlaufen parallel zueinander. Außerdem lassen sich die Carotinoide offensichtlich bis zum vollen Verbrauch oxidieren. Die

Oxidation der Carotinoide verläuft demnach nach nullter Reaktionsordnung. Diese Tendenz ist wichtig, da gerade nach dem Verbrauch von Antioxidanten die oxidative Alterung von RME und die Bildung der Oligomere beginnt. Gemische wie B5, B10 und B20 sind dabei besonders anfällig, da sie weniger Antioxidanten enthalten, und deren Konzentration schneller auf null sinkt.

Im Zuge der Sonnenlichtversuche wurden auch UV-Vis-Messungen von RME-Proben durchgeführt, die bei verschiedenen Bedingungen 2 Jahre gelagert wurden. Die Konzentration der Carotinoide bei der Lagerung in einer verschlossenen Aluminiumflasche blieb unverändert bei ca. 20 mg/L. Im teils verschlossenen, halbvollen PE-Tank mit teilweiser Luft- und Licht-Exposition wurde eine verminderte Konzentration der Carotinoide um den Faktor 1,5 ermittelt (Abbildung 12).

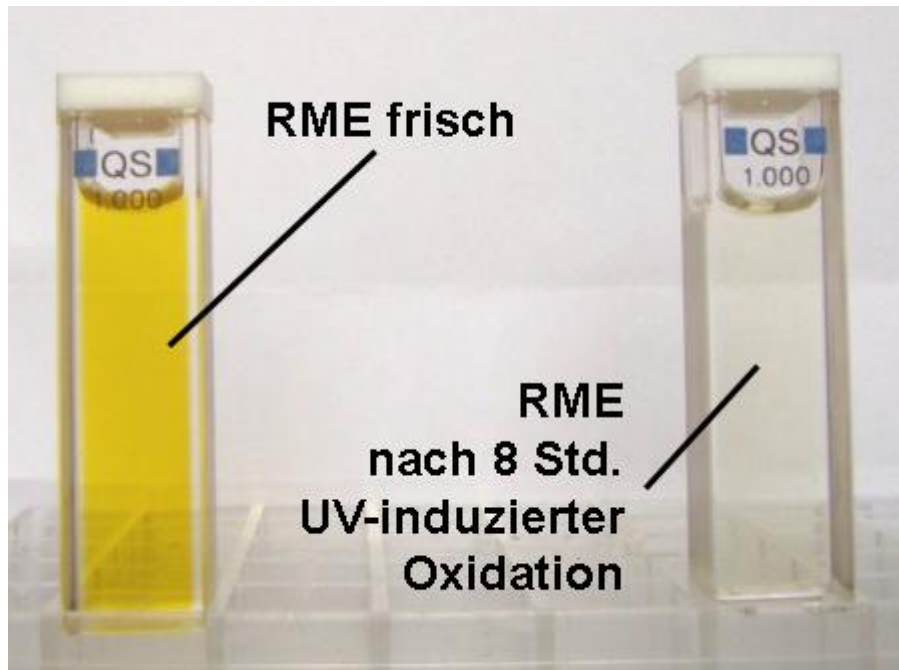


**Abbildung 12: RME-Proben nach 2 Jahren Lagerung**

Andere Biodiesel wie z.B. Sojaölmethylester (SME) enthalten keine Carotinoide sondern vermutlich andere Antioxidanten wie Tocopherole. UV-Vis-Messungen sind in diesem Fall jedoch nicht möglich, da die Spektren dieser Stoffe von störenden Absorptionen im kurzen UV-Bereich überlagert sind. In diesem Fall ist eine HPLC-Analyse wie bei Fröhlich (2005) möglich.

### 4.3 UV-induzierte Oxidation

Nach ca. 8 bis 10 Stunden UV-induzierter Oxidation waren die RME-Proben entfärbt und die natürlichen Farbstoffe bzw. Antioxidanten, die Carotinoide, verbraucht (Abbildung 13).



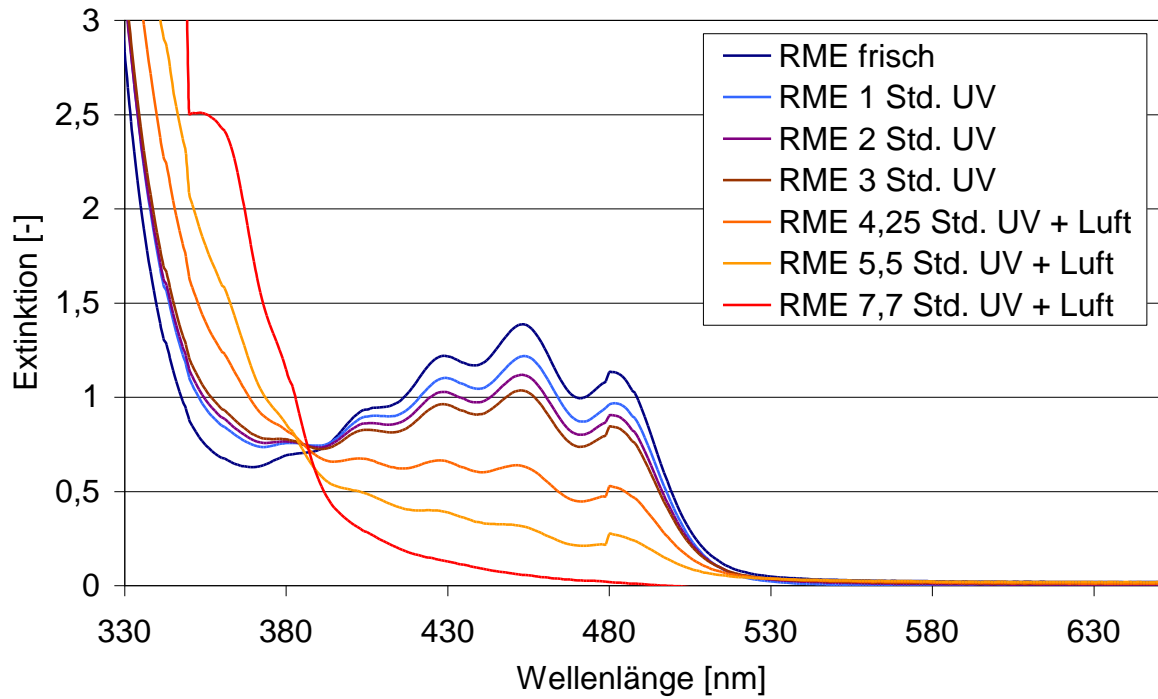
**Abbildung 13: Entfärbung des RME nach 8 Stunden UV-Luft-Oxidation**

Die UV-Vis-Änderungen der RME-Proben nach induzierter Oxidation in einer 1 cm Küvette bei einem Bestrahlungsfaktor 4 bei 256 nm und Luftzufuhr ab der dritten Stunde sind in Abbildung 14 dargestellt.

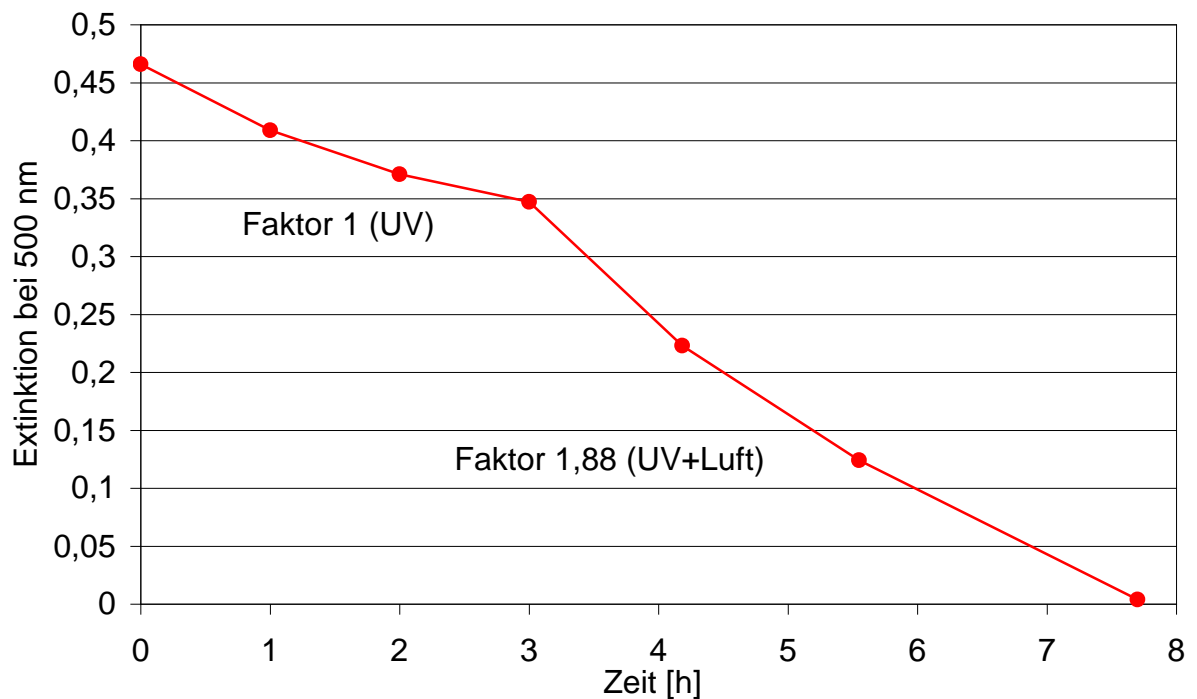
Die Zufuhr von Luft beschleunigte die Oxidation dabei ca. um den Faktor 2 (Abbildung 15).

Der Versuch, 200 mL RME in einem 250 mL Quarzkolben mit einer Schwarzlicht-Lampe UV Spot 25 W zu bestrahlen, schlug fehl. Die Oxidation verlief wider Erwarten sehr langsam. Vermutlich war die Strahlungsintensität nicht hoch genug, um bei der Schichtdicke des Kolbens eine schnelle Oxidation zu erreichen. Die Carotinoide im RME dienten dabei womöglich zusätzlich als Lichtschutzfilter, da sie stark im sichtbaren Bereich absorbieren.





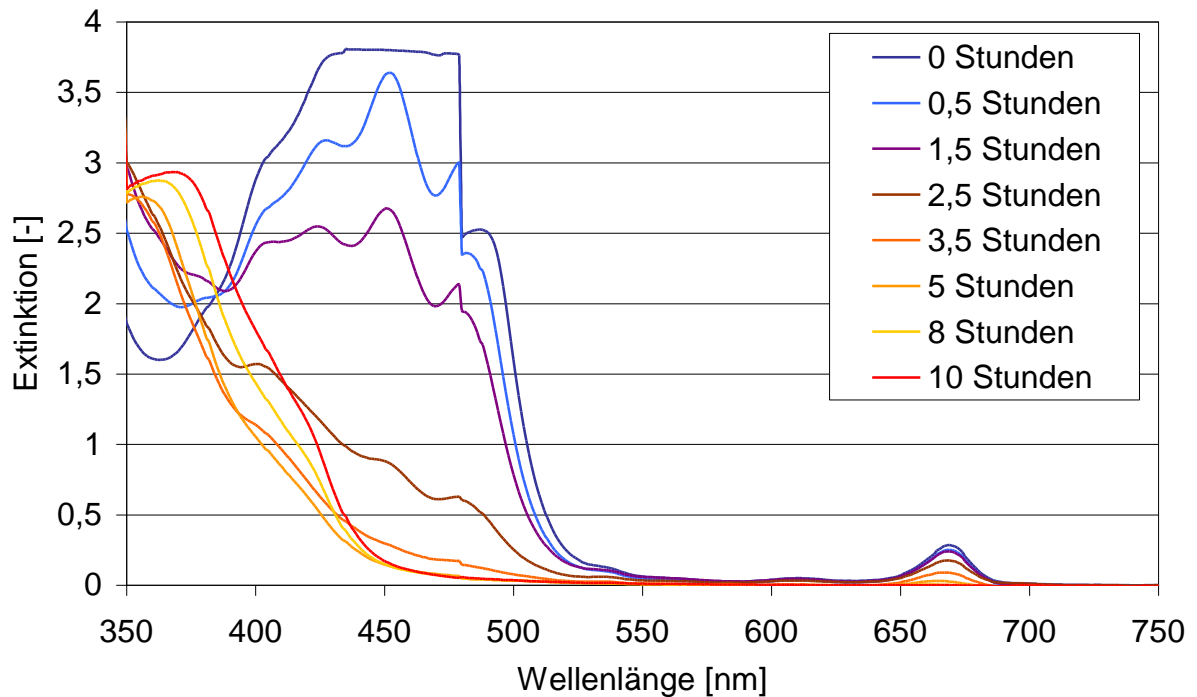
**Abbildung 14: UV-Vis Spektrum der UV-Luft-induzierten Oxidation von RME**



**Abbildung 15: UV-Luft-induzierte Oxidation von RME; Einfluss der Luftzufuhr**

## 4.4 Thermooxidation

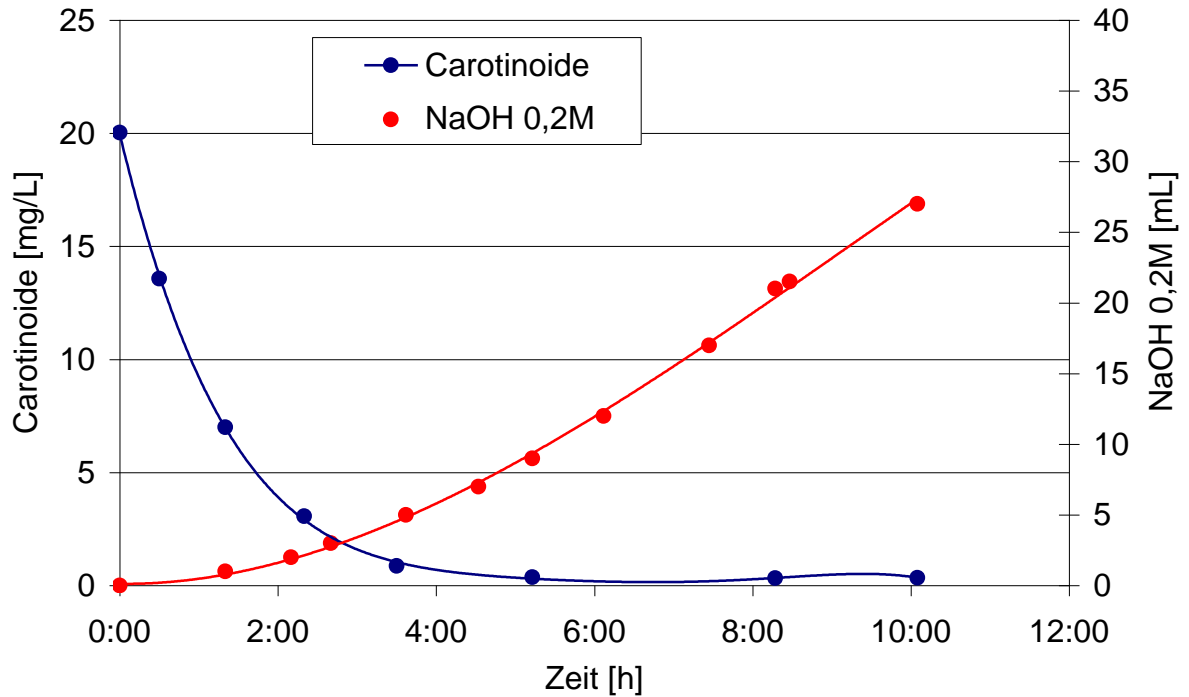
Der typische Reaktionsverlauf bei einer Thermooxidation ist mit einem UV-Vis-Spektrum in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16: Reaktionsverlauf einer Thermooxidation von RME; UV-Vis-Spektrum**

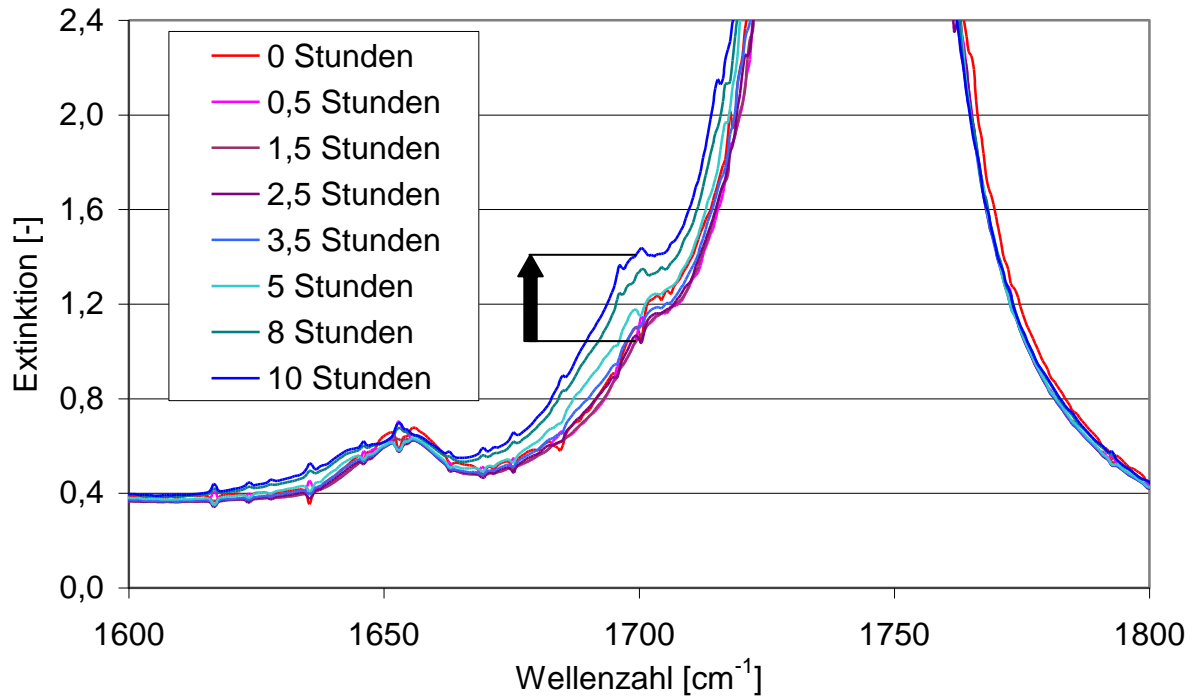
Der Verbrauch der Carotinoide mit Maxima bei ca. 425, 450 und 476 nm ist deutlich zu erkennen. Die verschiedenen RME-Proben (Lieferung von 2005-2008, Ölmühle Leer, Hamburg) haben mit 20 bis 21 mg/L ungefähr die gleiche Ausgangskonzentration von Carotinoiden. Bei 140 °C wurden die anfänglichen 20 mg/L innerhalb von ca. 4-5 Stunden verbraucht. Nach dieser Zeit lässt sich im UV-Vis-Spektrum ein mäßiger Anstieg der Extinktion bei 350 bis 400 nm erkennen, was vermutlich auf die Bildung von Oxidationsprodukten hinweist.

Abbildung 17 zeigt den Verlauf des Carotinoidenabbaus im Vergleich mit der Bildung von flüchtigen Säuren. Die Konzentration der Carotinoide wurde aus der Extinktion bei 500 nm ermittelt. Die Bildung von flüchtigen Säuren wurde per Titration mit 0,2 M NaOH ermittelt. Es ist zu erkennen, dass bereits ab einer Carotinoidkonzentration von ca. 10 mg/L die Bildung von flüchtigen Säuren beginnt.



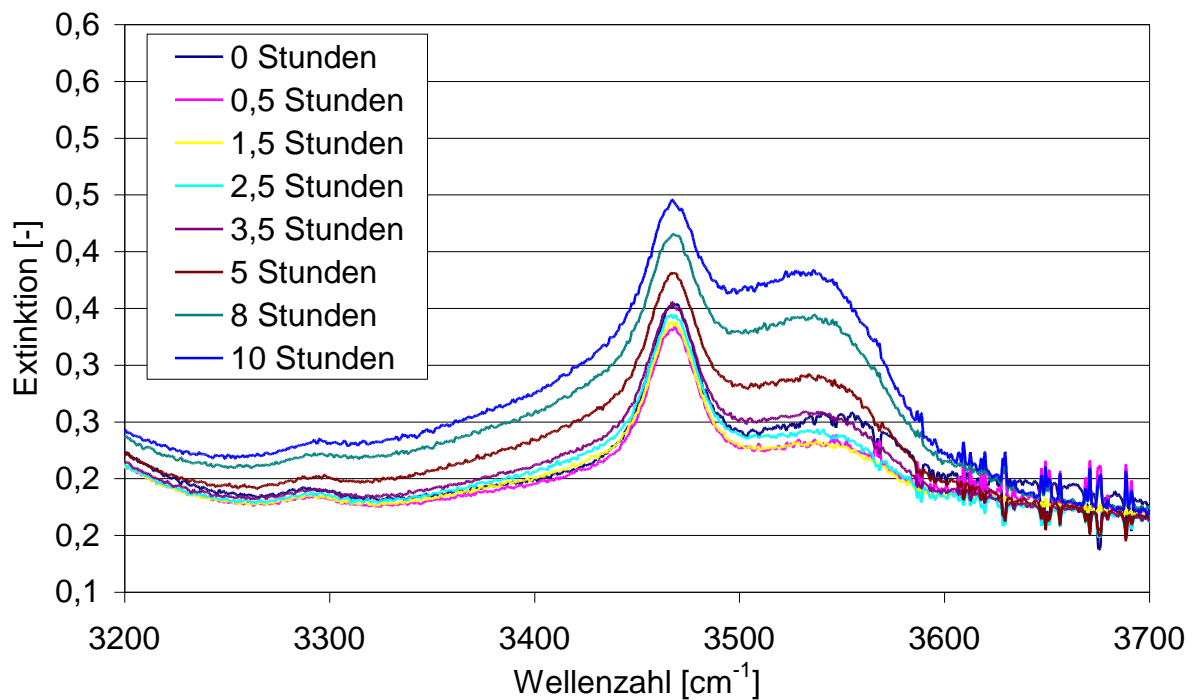
**Abbildung 17: Carotinoidenabbau und Bildung flüchtiger Säuren bei Thermooxidation**

In Abbildung 18 ist der Verlauf einer Thermooxidation im FTIR-Spektrum zu sehen. Bei Wellenzahlen zwischen  $1715$  bis  $1690\text{ cm}^{-1}$  ist der Anstieg einer Carbonylabsorption zu erkennen (Pfeil). Mit zunehmender Alterung steigt demnach die Konzentration von Carbonsäuren, Aldehyden und Ketonen im RME. Diese Stoffe gelten wie auch Oligomere als sekundäre Oxidationsprodukte von Fettsäureestern (Waynick, 2005). Ein ähnlicher Verlauf wurde auch von Fang et al. (2006) beobachtet.

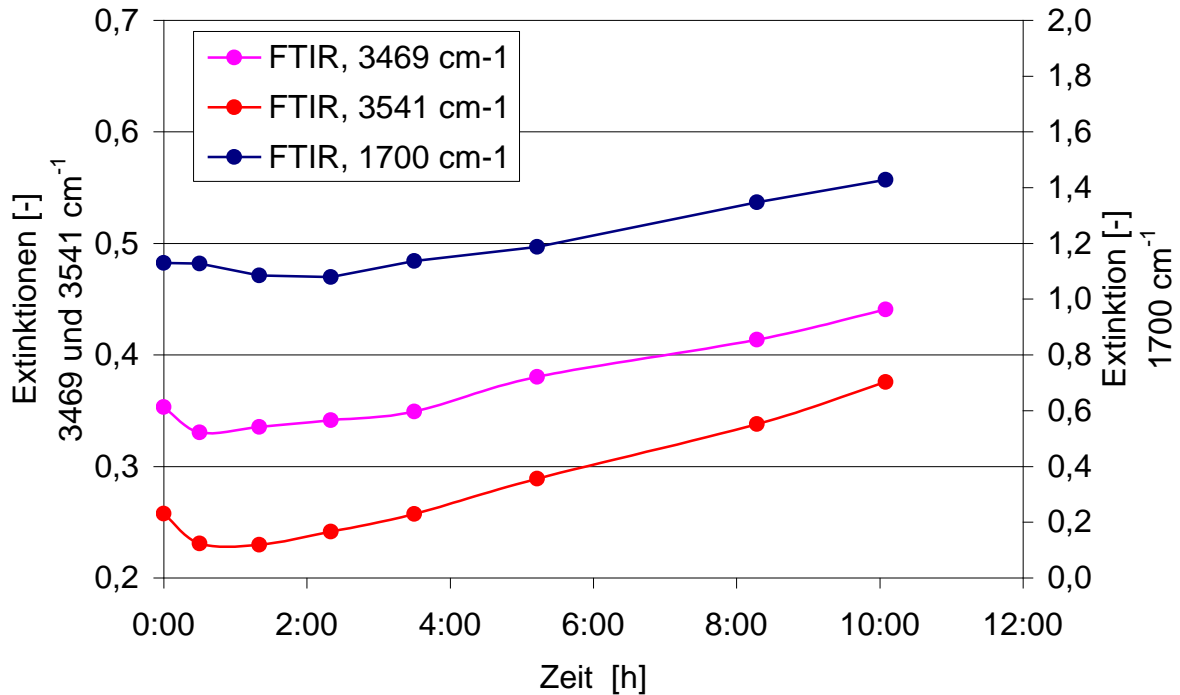


**Abbildung 18: FTIR-Spektren einer Thermooxidation von RME; 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$**

Im Wellenzahlbereich von 3100 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich in Abbildung 19 zwei Maxima bei 3531  $\text{cm}^{-1}$  und 3462  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Diese Maxima repräsentieren die Hydroxyabsorption von Carbonsäuren, die im Verlauf der Thermooxidation gebildet werden.



**Abbildung 19: FTIR-Spektren einer Thermooxidation von RME; 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$**



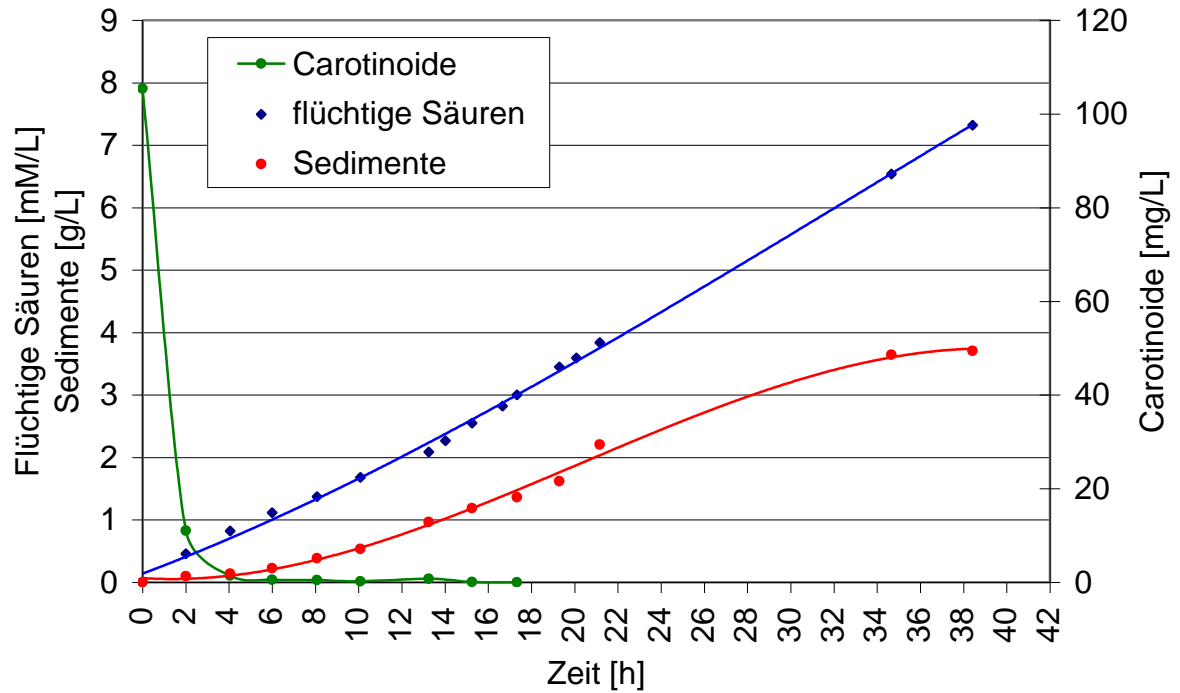
**Abbildung 20: Vergleich der Maxima der FTIR-Spektren**

Der Vergleich der oben erwähnten Maxima zeigt den zeitlichen Zusammenhang zwischen Carbonylabsorption und Hydroxyabsorption bei der Thermooxidation. Aus Abbildung 20 wird deutlich, dass diese Absorptionen zeitgleich auftreten und einen sehr ähnlichen Verlauf haben. Daraus lässt sich vermuten, dass es sich bei den im FTIR-Spektrum sichtbaren Oxidationsprodukten ausschließlich um Carbonsäuren handeln könnte.

Abbildung 21 zeigt den Verlauf einer Thermooxidation anhand der Bildung flüchtiger Säuren und Oligomere sowie des Abbaus von Carotinoiden.

Es ist erkennen, dass ein relativ schneller quantitativer Verbrauch von Carotinoiden innerhalb von 4 Stunden stattfindet. Daran anschließend beginnt die Bildung der Oligomere nach ca. 4 Stunden. Die Bildung flüchtiger Säuren verläuft nahezu linear und unabhängig von den anderen Verläufen.

Das thermooxidierte RME sollte per GC-MS untersucht werden. Da jedoch sowohl hochpolare Fettsäuren als auch hochmolekulare Oligomere selbst bei Ofentemperaturen bis 350 °C den Detektor nicht erreichen konnten, schlugen diese Messungen fehl.



**Abbildung 21: Bildung von flüchtigen Säuren und Sedimenten sowie Abbau der Carotinoide während der Thermooxidation**

## 4.5 Oligomerisierung

### 4.5.1 Sonnenlichtversuche

Tabelle 4 zeigt die gravimetrischen Messungen der 9 Wochen alten Proben aus dem Datensatz 2 (siehe Anhang).

**Tabelle 4: Gravimetrische Gesamtverschmutzungsmessungen der Sonnenlichtversuche; Datensatz 2; 9 Wochen**

Probe	Gesamtverschmutzung [mg/100 g]
B0	0,446
B10	9,326
B20	0,366
B40	1,354
B60	0,371
B80	2,309
B100	0,354

B10 hat mit 9,3 mg/100 g deutlich die Norm von 2,4 mg/100 g überschritten. Ein linearer Effekt der Gesamtverschmutzung in Abhängigkeit des Biodieselanteils ist, ebenso wie ein antagonistischer Effekt, nicht zu erkennen.

#### 4.5.2 Bestimmung der Oligomere mittels UV-Vis-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Sedimentmasse in trüben Blends wurde ein Vergleich von Gravimetrie und UV-Vis-Spektroskopie grafisch dargestellt. Hierfür wurden Mischungen von B1 bis B30 aus GtL Shell und gealtertem RME hergestellt und vermessen. In Abbildung 22 ist die Sedimentmasse gegenüber der Extinktion bei 850 nm aufgetragen.

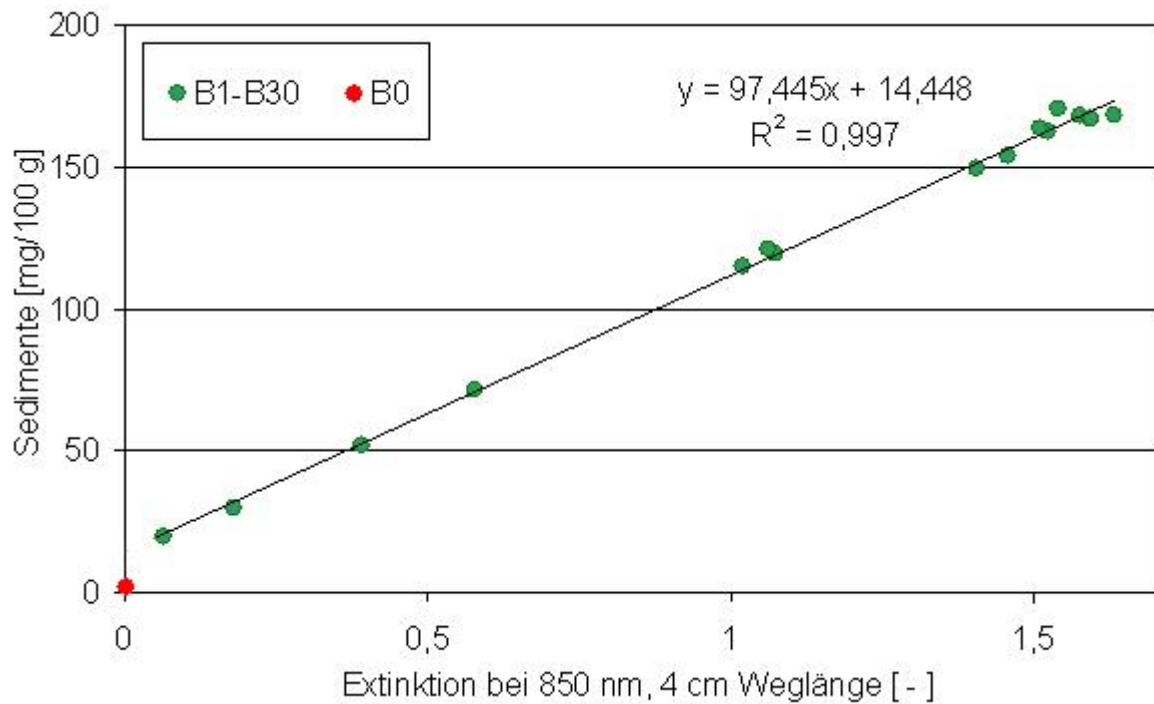


Abbildung 22: Vergleich von Gravimetrie und UV-Vis-Spektroskopie

Es ist ein affiner Verlauf (linear + Offset) bei den Mischungen zu erkennen. Der Reinstoff B0 fällt aus diesem Zusammenhang heraus. Mit Hilfe der Geradengleichung (2) kann in dem Extinktionsbereich von 0,06 bis 1,63 die Sedimentmasse bestimmt werden.

$$O = 97,446 \cdot E_{850} + 14,448 \quad (2)$$

O = Konzentration der Oligomere im Biodiesel [  $\frac{mg}{100 g}$  ]

$E_{850}$  = Extinktion bei 850 nm mit einer Weglänge von 4 cm

Die Extinktionen sollten für genauere Ergebnisse allerdings im Bereich von 0,2 bis 1,0 liegen, da bei höheren Konzentrationen eventuell das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr gilt. Durch zusätzliches Verdünnen der Mischung können die Extinktionen auf diesen Bereich eingestellt werden.

Mit Hilfe der oben genannten Methode ist es möglich, relativ schnell die Konzentration von Oligomeren in trüben Mischungen bestehend aus RME und GtL zu ermitteln.

#### 4.5.3 Mischungen mit verschiedenen Kraftstoffen

Es wurden B2- bis B30-Mischungen von thermooxidiertem RME mit handelsüblichen Kraftstoffen wie Aral Ultimate bzw. Shell V-Power vermessen. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen.

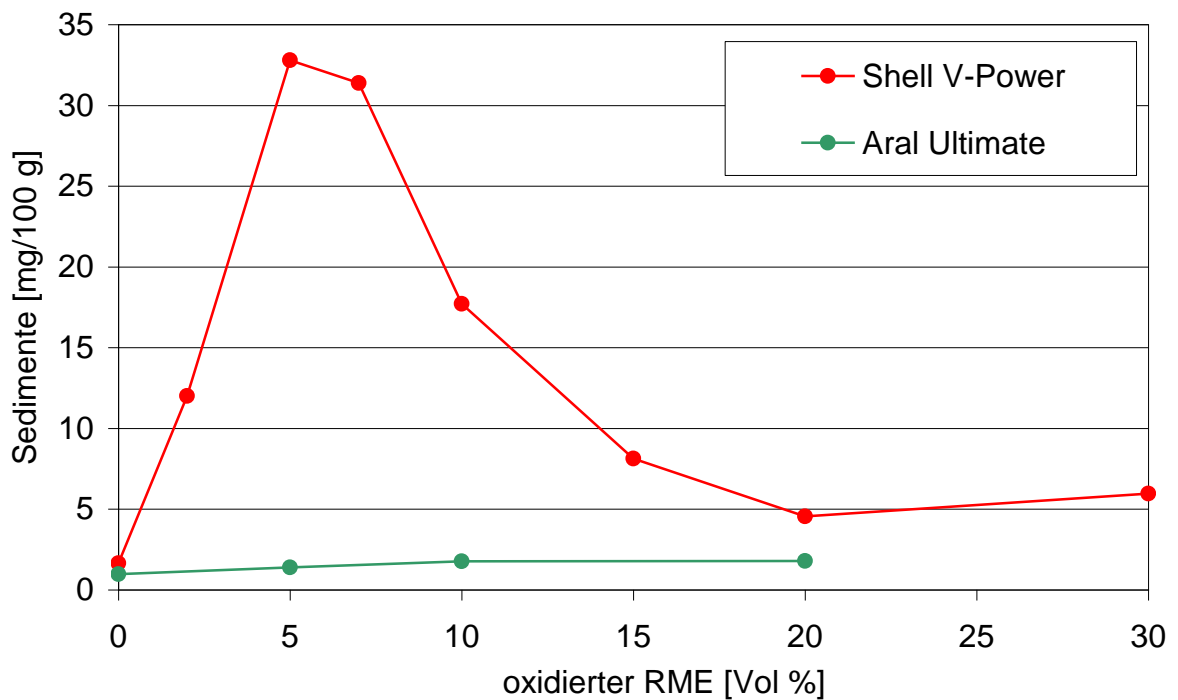
**Tabelle 5: Gravimetrische Gesamtverschmutzungsmessungen von RME-Mischungen mit handelsüblichen Kraftstoffen**

Mischungen	Aral Ultimate [mg/100 g]	Shell V-Power [mg/100 g]
B0	1,559	1,643
B2	-	12,01
B5	-	32,802
B7	-	31,39
B10	1,762	17,707
B15	-	8,12
B20	1,79	4,542
B30	-	5,959
B100	3,2	3,2

Die Ergebnisse der Mischungen mit Aral Ultimate lagen im Rahmen der Norm. In den B5- bis B20-Gemischen mit Shell V-Power waren deutliche Trübungen sichtbar. Die Norm zur Gesamtverschmutzung wurde bei B5 und B7 um den Faktor 8 überschritten. Ähnliche Werte von ca.  $30 \frac{mg}{100 g}$  sind auch bei den Versuchen von



Fang und McCormick (Fang et al., 2006) mit B20-Mischungen allerdings mit SME als FAME erreicht worden.



**Abbildung 23: Sedimente bei Mischungen von oxidiertem RME mit kommerziellen Kraftstoffen**

Abbildung 23 zeigt die Ergebnisse aus Tabelle 5. Der Verlauf der Gesamtverschmutzung von Shell V-Power-Mischungen erinnert stark an den Verlauf der Messungen von Fang et al. (2006). Möglicherweise wurden in deren Versuchen Kraftstoffe eingesetzt, deren Eigenschaften einen solchen Effekt im Zusammenspiel mit oxidiertem FAME bewirken.

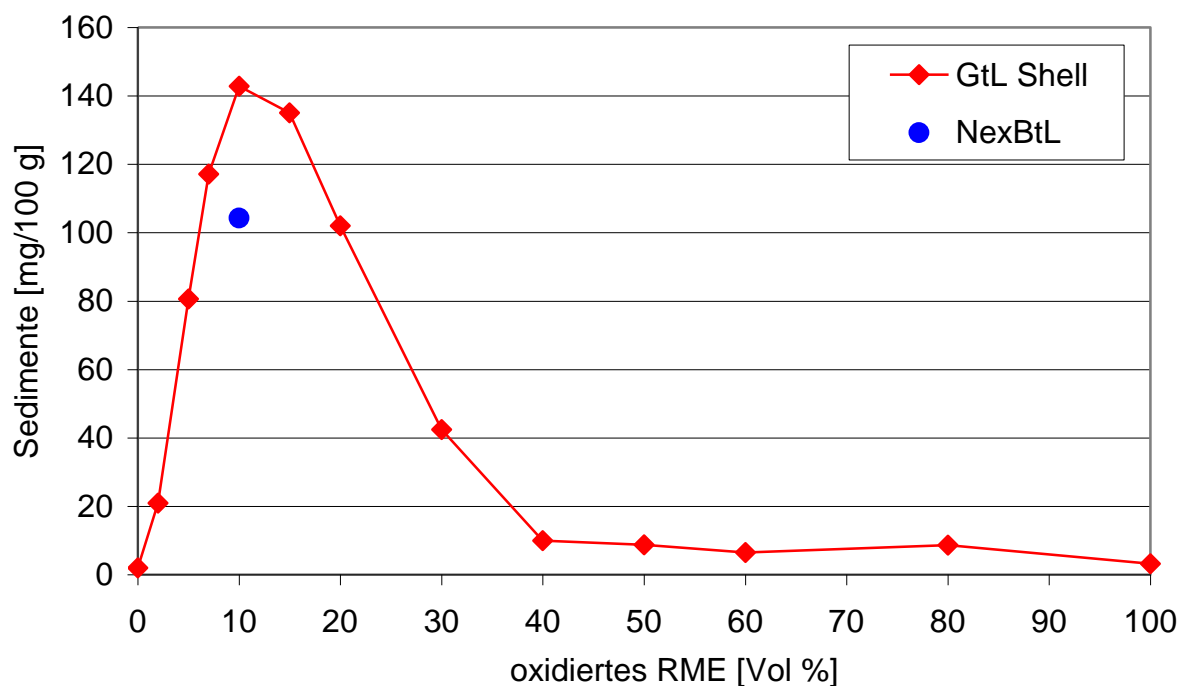
Aus dem Gemisch mit Shell V-Power fallen die Trübungen als Sedimente aus, während die Gemische mit Aral Ultimate stets homogen blieben. Die Permittivität von Aral Ultimate ist jedoch um 0,15 Einheiten geringer als die von Shell V-Power. Eine Erklärung für die unterschiedliche Sedimentbildung ist demnach nicht in der Polarität zu finden.

Es wird vermutet, dass oben beschriebener Effekt eine Folge der Anwesenheit synthetischer, stark unpolarer Komponenten im Shell V-Power sein könnte. Möglich ist auch der Einfluss eines Additivs.

Es wurde jeweils die Sedimentbildung von RME-Mischungen mit einem GtL-Kraftstoff und einem Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) mit dem Namen NexBtL untersucht.

In den Mischserien von oxidiertem RME mit reinem GtL wurden hohe Konzentrationen von ungelösten Oligomeren gemessen. Das Maximum lag bei ca.  $140 \frac{mg}{100 g}$  für B10 und B15, und überschritt dabei die Norm um den Faktor 60.

Mit dem ebenfalls synthetischen Kraftstoff HVO wurden mit  $104 \frac{mg}{100 g}$  Sedi-mentmassen in der gleichen Größenordnung gemessen. Vermutlich ist dies die Folge ähnlicher chemischer Zusammensetzung von GtL und HVO. Abbildung 24 zeigt die Gesamtverschmutzung über dem oxidierten RME-Anteil aufgetragen. Die Gesamtverschmutzung zeigt ein deutliches Maximum bei den B10- bis B20-Mischungen.



**Abbildung 24: Sedimentbildung bei der Mischung von oxidiertem RME mit synthetischen Kraftstoffen**

Die Konzentration von unlöslichen Oligomeren in Gemischen aus oxidiertem RME mit GtL bzw. NexBtL ist davon abhängig, wie stark der RME zuvor oxidiert ist. Es wurde festgestellt, dass sich bei Oligomerkonzentrationen im RME von unter

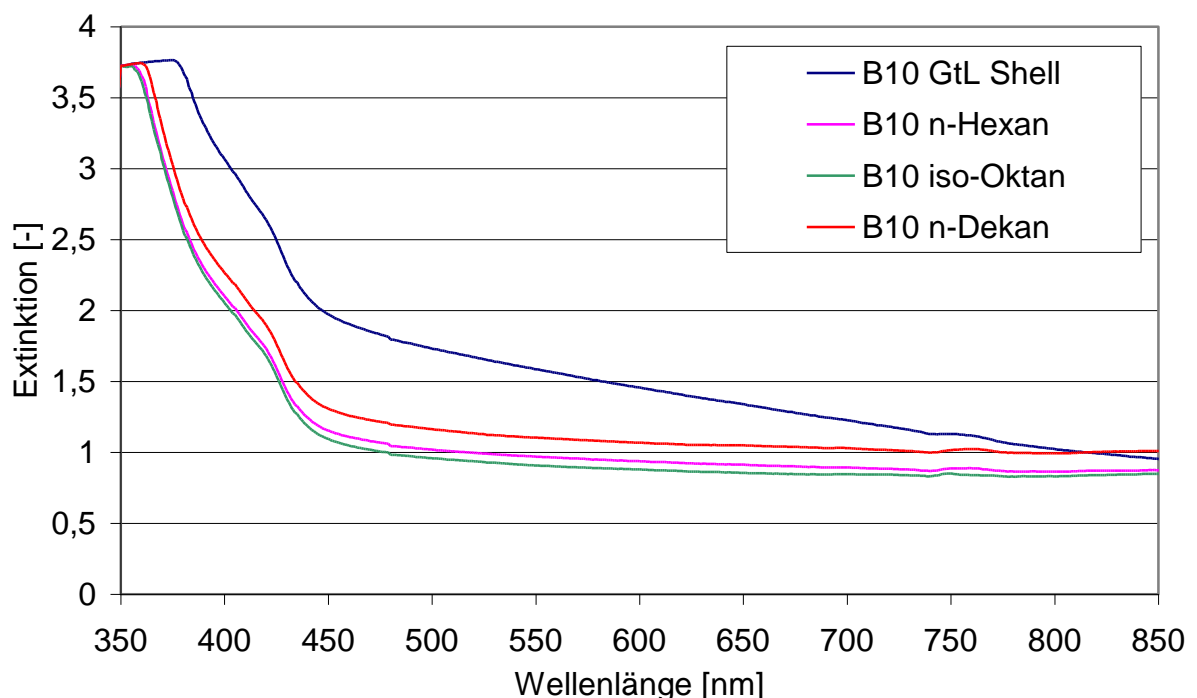
10  $\frac{mg}{100 g}$  keine Trübung bzw. Sedimentbildung bei Mischungen zeigt. Durch Zu-

gabe von weiterem Biodiesel klaren trübe Blends wieder auf, da die Sedimente bzw. Trübungen relativ gut in RME löslich sind. Daraus ergibt sich, dass bei höheren RME-Anteilen in Blends alle Sedimente wieder gelöst sind.

Die Lage des Maximums der Sedimentbildung ist nicht konstant. Fang et al. (2006) berichteten von einem Maximum bei B20. Bei unseren Untersuchungen mit Shell V-Power lag es bei B5 bis B7, mit GtL Shell bei B10 bis B15 und mit n-Dekan bei B12. Es zeigt sich, dass die Lage des Maximums zum Teil von der Polarität und von der Zusammensetzung des Dieselkraftstoffanteils beeinflusst wird.

Es wurden Gemische aus oxidiertem RME mit n- und iso-Alkanen von C6 bis C12 untersucht. Dabei wurden ebenfalls intensive Trübungen beobachtet. Demnach können sich Sedimente in Mischungen mit oxidiertem RME vermutlich mit jedem nichtpolaren Lösungsmittel bilden.

Abbildung 25 zeigt die Extinktionen von B10-Mischungen mit verschiedenen Komponenten.



**Abbildung 25: Extinktionen von verschiedenen B10-Mischungen**

Kommerzielle Dieselkraftstoffe verschiedener Herkunft unterscheiden sich hauptsächlich in der chemischen Zusammensetzung sowie damit einhergehend in dem Schwefelgehalt und dem Aromatengehalt. Ein eher geringer Unterschied besteht

in der Polarität. Es hat sich jedoch gezeigt, dass selbst kleine Unterschiede beim Mischen mit Biodiesel Auswirkungen haben können. Tabelle 6 zeigt verschiedene Kraftstoffe, die mit gealtertem RME gemischt wurden.

**Tabelle 6: Untersuchungen verschiedener Kraftstoffe bei Mischung mit 10% gealtertem RME**

Kraftstoff	Lieferdatum	Schwefel im DK-Anteil [mg/kg]	Aromaten im DK-Anteil [% (m/m)]	Extinktion des B10-Blends 850 nm
DK7	08.10.2008	1,6	23,4	0,528
DK6	13.02.2008	0,8	24,3	0,614
DK5	25.10.2006	<1	28,2	0,562
DK4	24.01.2008	6,3		0,725
DK3	05.04.2006	1,2	20,4	0,614
Aral Ultimate	01.04.2008			1,151
Shell V-Power	21.02.2008	7,9		
Aral Ultimate	21.02.2008	1,2		
Shell V-Power	17.04.2007	5,4		1,061
Aral Ultimate	09.10.2006	2,9		1,127
Shell V-Power	09.10.2006	6,5		1,302
Cutec GtL 1	17.03.2005	0,5		
Aral Ultimate	10.11.2004	1		
Shell V-Power	10.11.2004	5,9		
DK2	30.09.2004	3	24,8	
DK1	05.09.2003	35	19,9	0,822
MK1-1	01.10.2001		4,2	1,355
MK1-2	01.10.2001	2	5,5	1,355
HVO		0	0	2,237
HVO + 10% Xylol			10	1,93
B7 <sup>1</sup> + 3% HVO				1,068
GtL Shell		0	0	2,13

<sup>1</sup> B7 aus GtL Shell und gealtertem RME

Trotz sehr geringer Unterschiede in der Permittivität der Kraftstoffe zeigten sich deutliche Unterschiede in der Löslichkeit der oxidativen Oligomere. Zudem wurde eine Korrelation mit dem Schwefelgehalt, sowie mit dem Aromatengehalt des Dieselkraftstoffanteils gefunden. Die Zugabe von 10% der aromatischen Verbindung Xylol zum HVO konnte die Sedimentbildung allerdings nur um ca. 10% mindern.

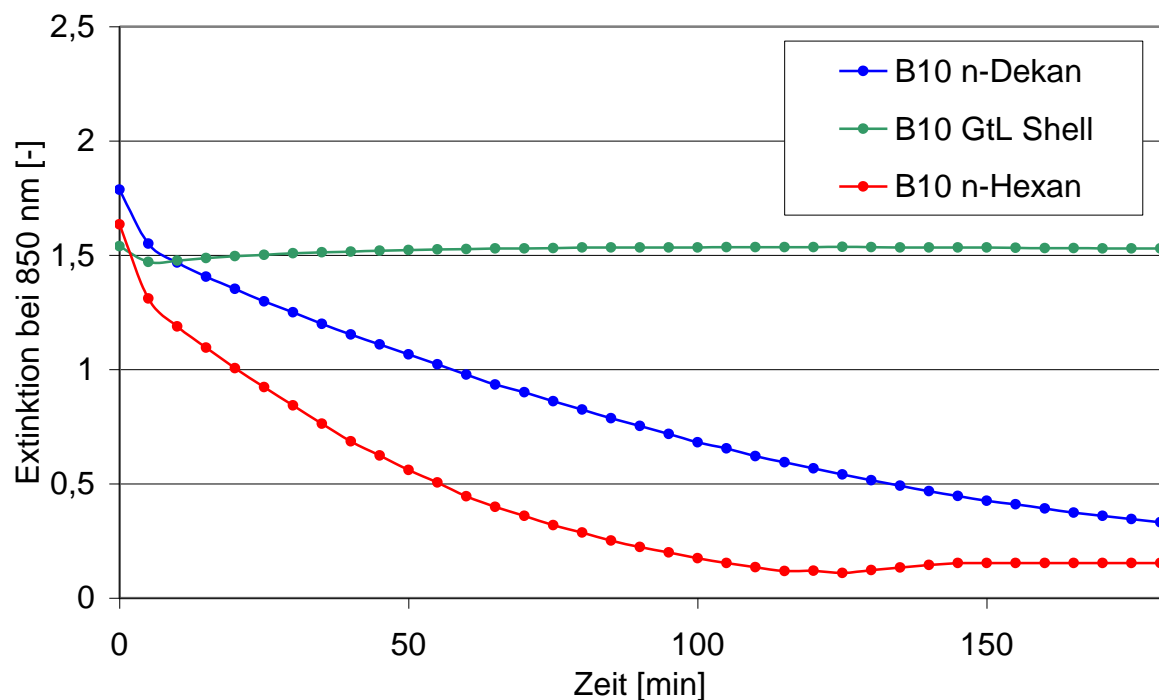
Die absolut aromaten- und schwefelfreien synthetischen Kraftstoffe GtL Shell und HVO sind extrem unpolar. Bei Mischungen mit diesen Kraftstoffen mit oxidiertem RME fallen beinahe 100% der im RME enthaltenen Oligomere als Sedimente aus. Im Gemisch mit normalem Dieselkraftstoff dagegen lagen ca. 60 bis 70% der Oligomere in gelöster Form vor. Die Zugabe von 3% HVO zum Dieselkraftstoff erhöhte die Sedimentbildung um den Faktor 2.

Bei wenig oxidiertem Biodiesel, wie er unter Realbedingungen zu erwarten ist, sind die Sedimentbildungen nur im Gemisch mit GtL bzw. HVO und BtL zu erwarten. Herkömmliche Dieselkraftstoffe werden immer sedimentfrei bleiben.

Eine besonders hohe Gefahr der Sedimentbildung und der damit einhergehenden Kraftstofffilterverstopfung wird beim Mischen von oxidationsunstabilen Biodieselsorten wie beispielsweise Leinölmethylester mit künstlichen Kraftstoffen wie GtL, HVO oder BtL erwartet.

#### 4.5.4 Untersuchung der Oligomere

Zur Einschätzung des Oligomergehalts wurde ein UV-Vis-Spektrum bei einer Wellenlänge von 850 nm herangezogen, da dort neben den ungelösten Oligomeren keine störenden Absorptionen auftreten. Abbildung 26 zeigt die Extinktion von B10-Mischungen bei 850 nm.



**Abbildung 26: Spektroskopische Verfolgung der Sedimentierung verschiedener B10-Mischungen**

Es wurden Unterschiede bei der Sedimentierung der Trübungen zwischen synthetischen Kraftstoffen und n-Alkanen gefunden. Im GtL Shell bleiben die Trübungen über längere Zeit stabil. Erst nach ca. 1 Woche bei 20 °C sammeln sich Sedimente auf dem Boden des Gefäßes in Form von gelblich viskosen Tröpfchen. Aus n-Hexan und n-Dekan fallen die Sedimente schon innerhalb von ca. zwei Stunden aus. Diese Sedimente bilden gelbliche viskose Tröpfchen, die sich auf dem Boden und an den Wänden des Glases sammeln, wie Abbildung 27 zeigt.



**Abbildung 27: Sedimente aus B10 mit n-Hexan**

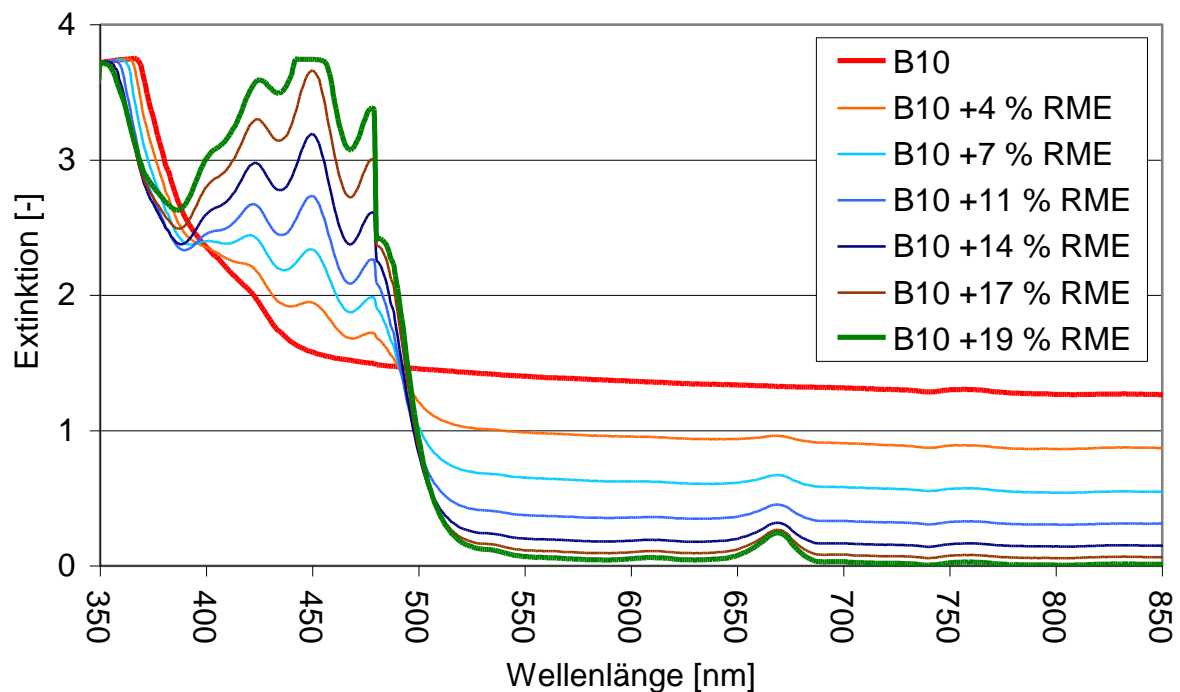
Es lässt sich vermuten, dass im GtL Shell Zusatzstoffe sind, die Schmutz und Partikel sowie eben auch Sedimente in Schwebelage halten.

Die Sedimente aus der B10-Mischung von oxidiertem RME und n-Hexan wurden zweimal mit n-Hexan gereinigt und bei 80 °C in einem Trockenschrank getrock-

net. Die so erhaltenen Oligomere sind viskos, haben einen unangenehmen Geruch und die Farbe ist leicht gelblich.

Die Oligomere sind gut in mittelpolaren Lösungsmitteln wie  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  löslich, was bedeutet, dass sie ein Gemisch aus polaren oder mittelpolaren Verbindungen sind.

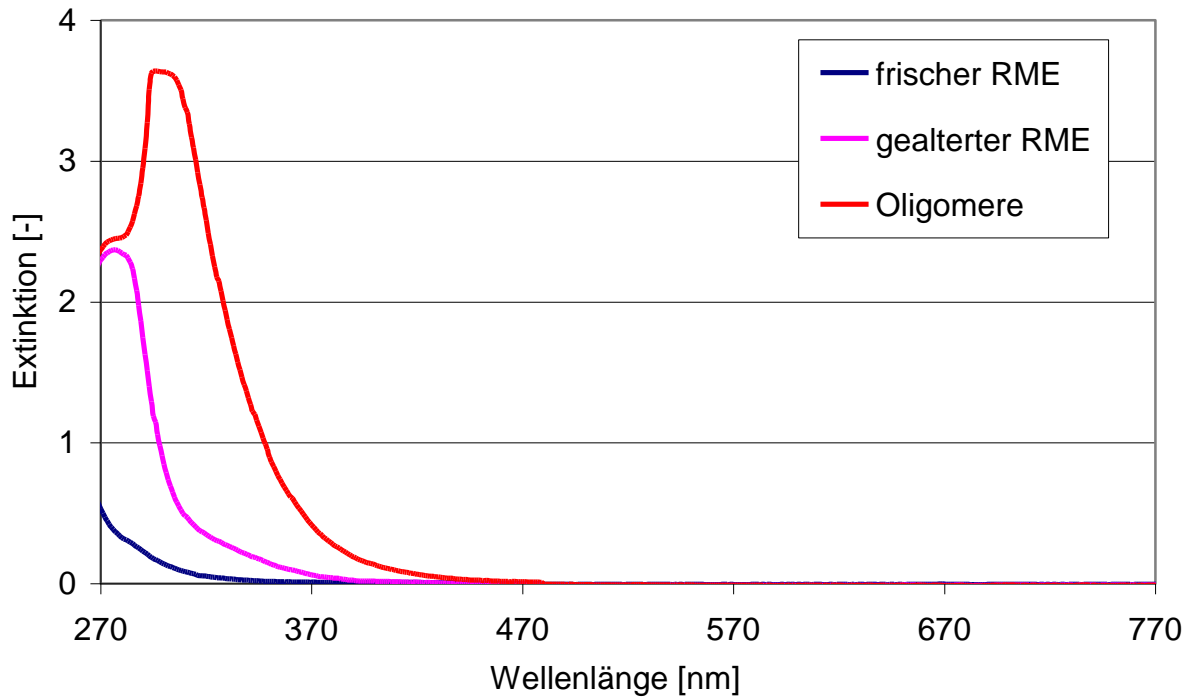
In Abbildung 28 sind die spektralen Verläufe im UV-Vis-Spektrum bei RME-Zugabe zu einer B10-Mischung aus gealtertem RME und GtL Shell dargestellt. Die Extinktion sinkt bei RME Zugabe im weiten spektralen Bereich, was auf das Lösen der Trübungen zurückzuführen ist. Im kurzen spektralen Bereich steigt die Extinktion hingegen, was auf die im frischen zugegebenen RME enthaltenen Carotinoide schließen lässt.



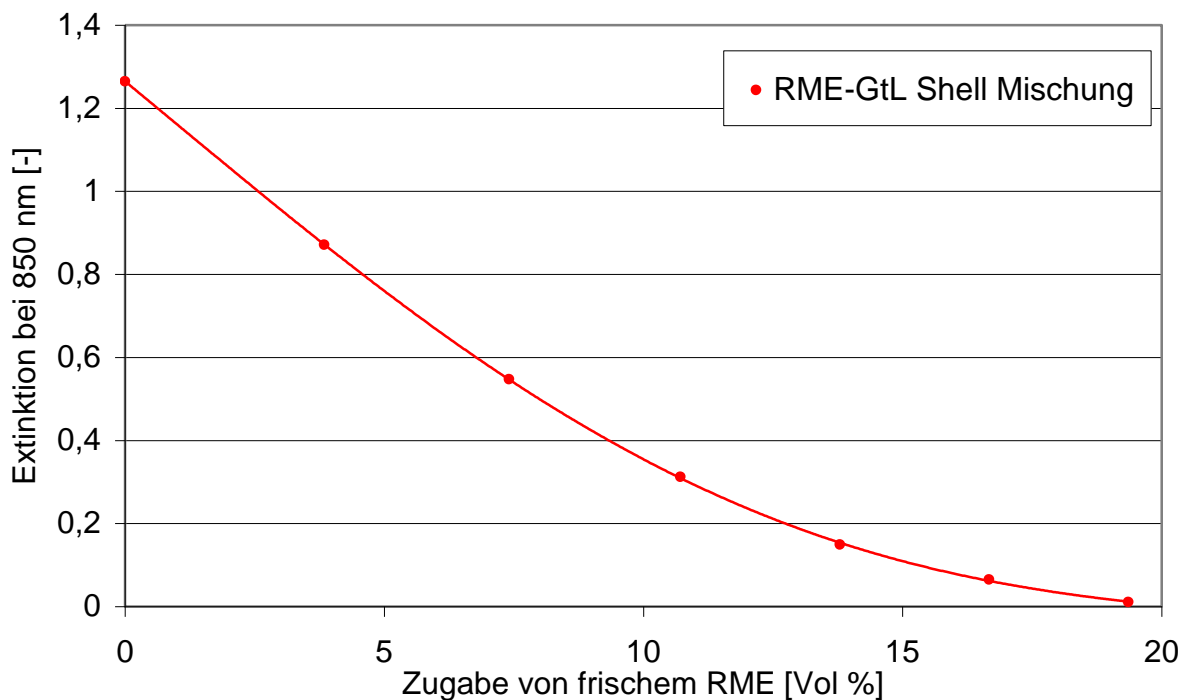
**Abbildung 28: Spektraler Verlauf bei RME-Zugabe zu trüber B10-Mischung**

Bei Zugabe von 20% frischem RME lösten sich die Trübungen komplett auf, was auch aus Abbildung 29 hervorgeht.

Zur genaueren Untersuchung der Oligomere wurde eine 1 %ige Oligomerlösung in  $\text{CCl}_4$  mit UV-Vis und FTIR-Spektroskopie vermessen. Die Oligomere wiesen dabei im Vergleich zum frischen und zum oxidierten RME eine viel stärkere Absorption im kurzen UV-Vis-Bereich auf, wie Abbildung 30 zeigt. Vom frischen sowie vom gealterten RME wurden jeweils 1 %ige Lösungen in  $\text{CCl}_4$  vermessen.



**Abbildung 29: Extinktion bei 850 nm bei Mischungen von gealtertem RME und GtL Shell bei Zugabe von frischem RME**

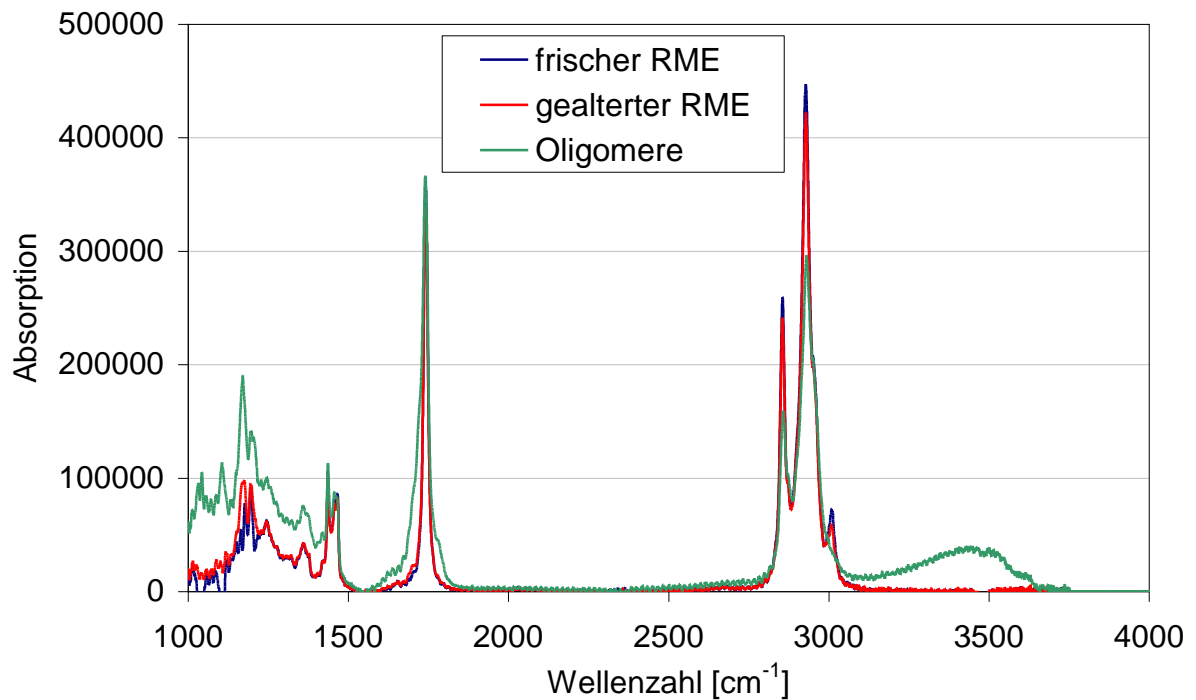


**Abbildung 30: Extinktionen von frischem RME, gealtertem RME und Oligomeren**

Die erhöhte Absorption von oxidiertem RME im Vergleich zum frischen RME wird vermutlich von der erhöhten Konzentration der Oligomere verursacht.



Von den oben genannten Lösungen wurden FTIR-Spektren mit einer Durchflussküvette mit KBr-Fenster vermessen. Die Schichtdicke des Fensters betrug 1 mm. Abbildung 31 zeigt die Spektren der Lösungen.



**Abbildung 31: FTIR-Spektren von frischem RME, gealtertem RME und Oligomeren**

Es ist ein weitgehend ähnlicher Verlauf zu erkennen. Die Oligomere zeigen in bestimmten Bereichen Unterschiede zum frischen und oxidierten RME auf. Die auffälligsten sind ein sehr breiter Peak mit dem Maximum von ca. 3540 cm<sup>-1</sup>, welcher auf Carbonsäuren schließen lässt, sowie eine erhöhte Absorption bei ca. 1783 cm<sup>-1</sup> und bei ca. 1710 cm<sup>-1</sup>. Letztere kann Aldehyden und Ketonen zugeschrieben werden, die in diesem Bereich absorbieren.

Lösungen von Oligomeren in CCl<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH wurden mit einem GC-FID sowie mit einem GC-MS der Hochschule Coburg untersucht. Trotz Variation mehrerer Bedingungen wie Ofentemperatur und Trägergasdruck wurden keine hochmolekularen Verbindungen bzw. schweren Ionen detektiert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die polaren Oligomere mit ihren mindestens doppelt so hohen Molekulargewichten wie RME den Detektor nicht erreichen konnten. Weiterhin könnten sie sich bei höherer Ofentemperatur in kleinere Fragmente spalten.

Ogawa et al. (2008) haben oxidative Oligomere als Hochmolekularfraktion mit Gelpermeationschromatographie aus oxidiertem FAME fraktioniert, und diese mit mehreren instrumentellen Methoden untersucht. Besonders informativ hat sich

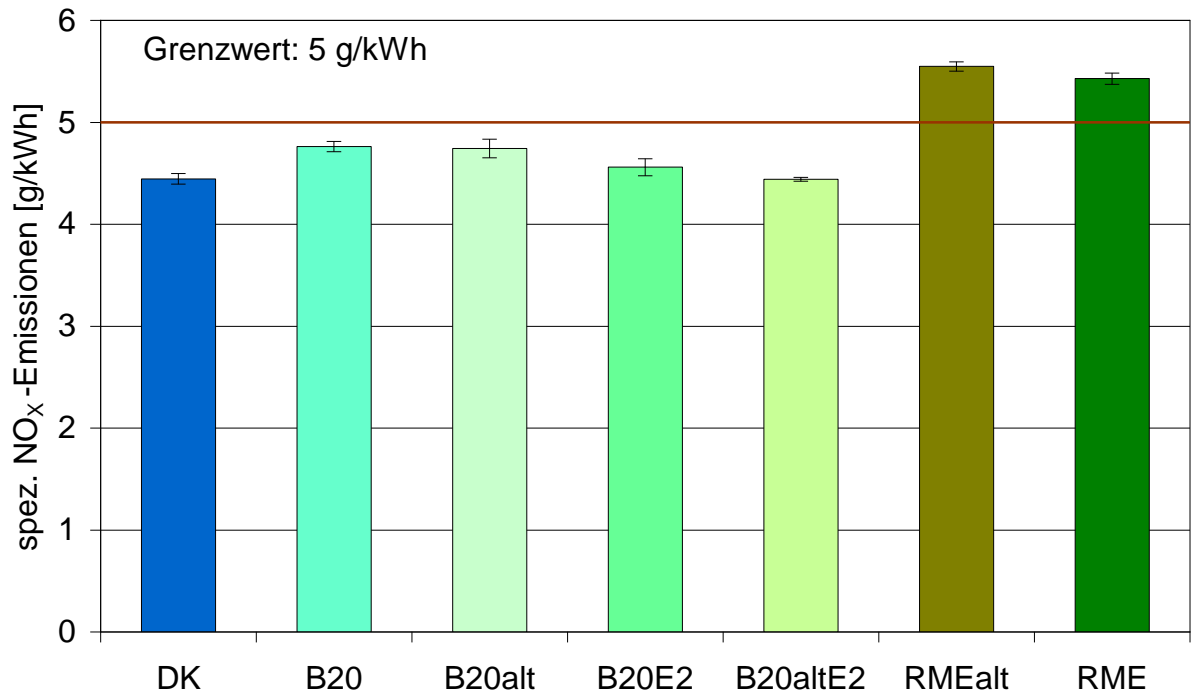
dabei die Elektronenspray-Ionisation-MS (ESI-MS) erwiesen. Es wurden damit Molekulargewichte und Strukturen bestimmt. Dabei erwiesen sich bedeutende Teile des Oligomergemischs als RME-Dimere C34 bis C38. Theoretisch sollten sich solche Dimere auch mit einem GC analysieren lassen. Thermisch labile Substanzen spalten sich jedoch bei höheren Ofentemperaturen, wie sie bei unseren GCs nötig sind, in kleinere Fragmente auf.

#### **4.6 Emissionen im Motorbetrieb mit oxidiertem RME**

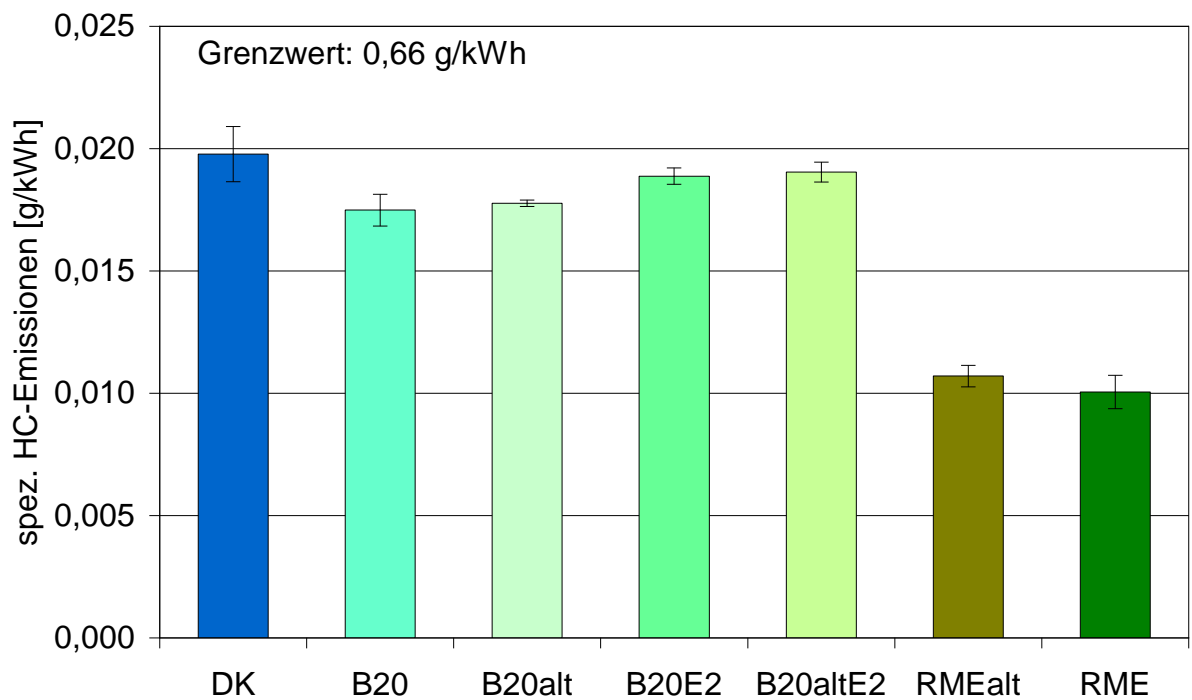
Es wurden Emissionsmessungen von oxidiertem RME und seinen Mischungen im Motorbetrieb vorgenommen. Dabei wurden die limitierten Abgaskomponenten HC, CO, NO<sub>x</sub> und PM ebenso wie nicht limitierte Komponenten PAK und Partikelgrößenverteilung ermittelt.

Folgende Abbildungen 32 bis 37 zeigen die ermittelten limitierten Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe vergleichend auf. Es wurde erwartet, dass gealterter Kraftstoff bzw. Mischungen mit gealtertem Kraftstoff eine Auswirkung auf die Verbrennung im Motor haben würden. Durch die Veränderung der Molekülstruktur bei der Alterung von Kraftstoffen und der Sedimentierung von Oligomeren in Mischungen wurde folglich ein verändertes Emissionsverhalten erwartet. Die Zugabe von 2% Ethanol sollte eventuell auftretende ungünstige Emissionen durch Lösen der Oligomere verhindern.

Abbildung 32 zeigt die spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Es ist zu erkennen, dass RME und RMEalt über dem Grenzwert von 5 g/kWh liegen. RMEalt zeigt im Vergleich zu RME etwas höhere spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen. B20 und B20alt unterscheiden sich untereinander nicht signifikant. Die Zugabe von 2% Ethanol bewirkte sowohl bei B20E2 als auch bei B20altE2 eine Verringerung der spezifischen NO<sub>x</sub>-Emissionen auf das Niveau von DK. B20altE2 wies dabei die geringsten NO<sub>x</sub>-Emissionen auf.



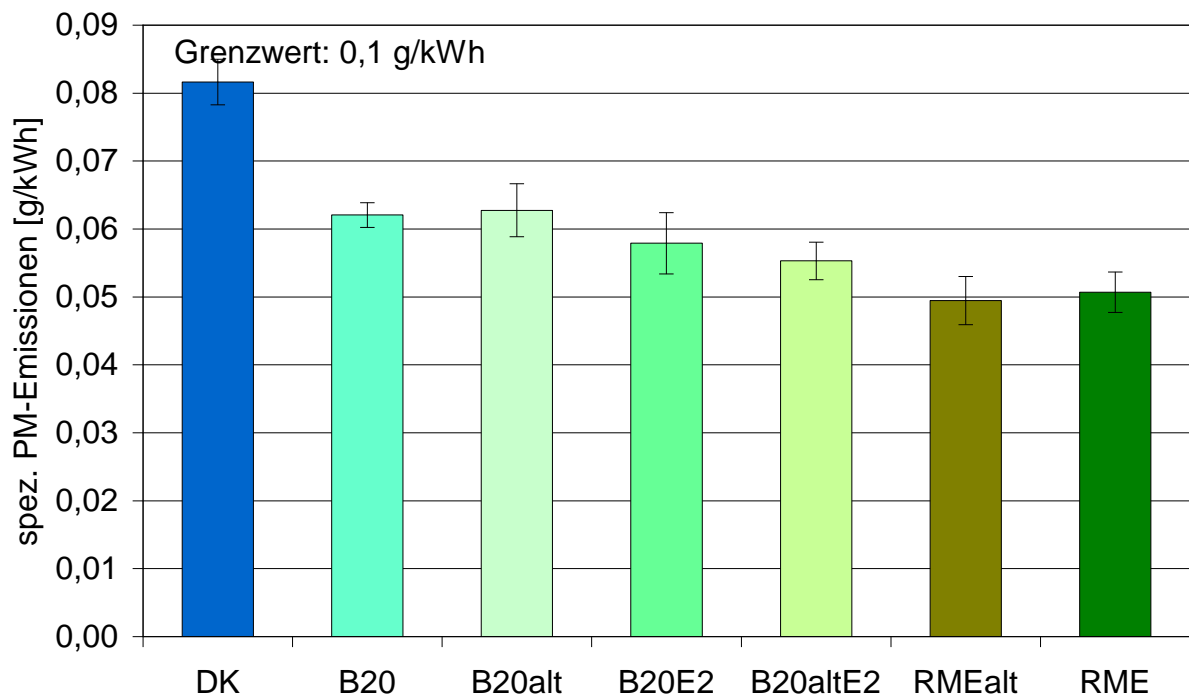
**Abbildung 32: Spezifische NO<sub>x</sub>-Emissionen**



**Abbildung 33: Spezifische HC-Emissionen**

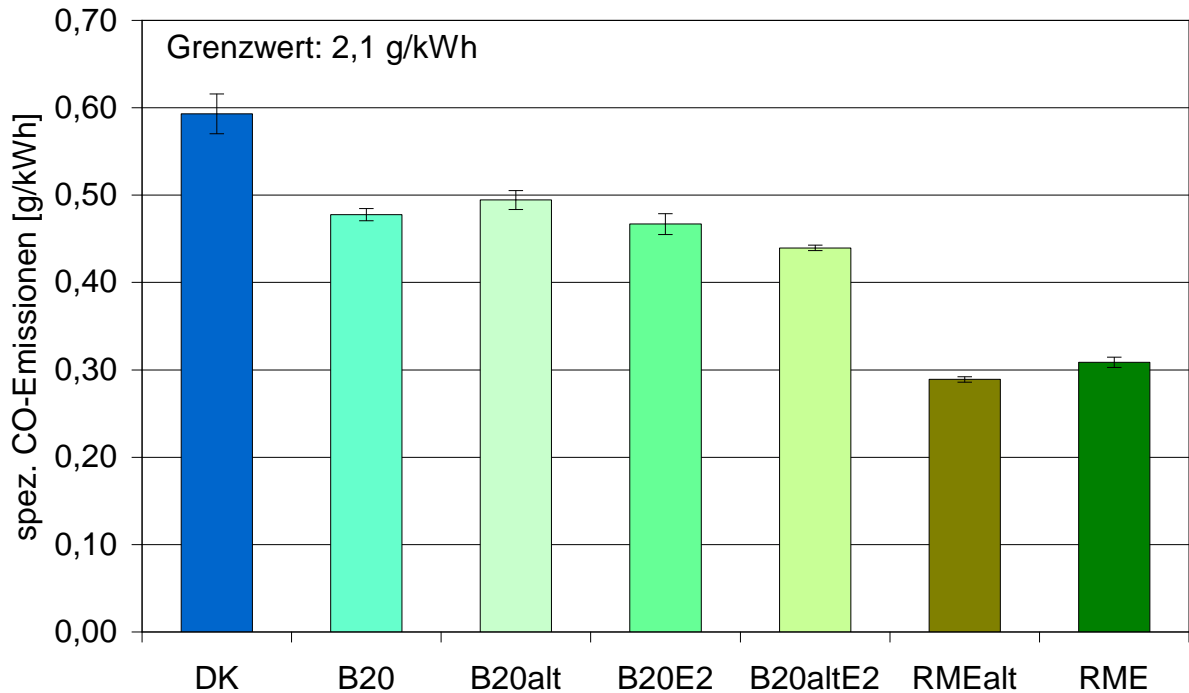
Abbildung 33 zeigt die spezifischen HC-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Alle Kraftstoffe unterschreiten den Grenzwert von 0,66 g/kWh. DK weist die höchsten und RME sowie RMEalt die niedrigsten HC-Emissionen auf.

Die Unterschiede zwischen RMEalt und RME liegen im Bereich der Toleranzen. Zwischen B20 und B20alt sowie zwischen B20E2 und B20altE2 sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die mit Ethanol versetzten Kraftstoffe weisen höhere HC-Emissionen auf als die ethanolfreien Vergleichskraftstoffe.



**Abbildung 34: Spezifische PM-Emissionen**

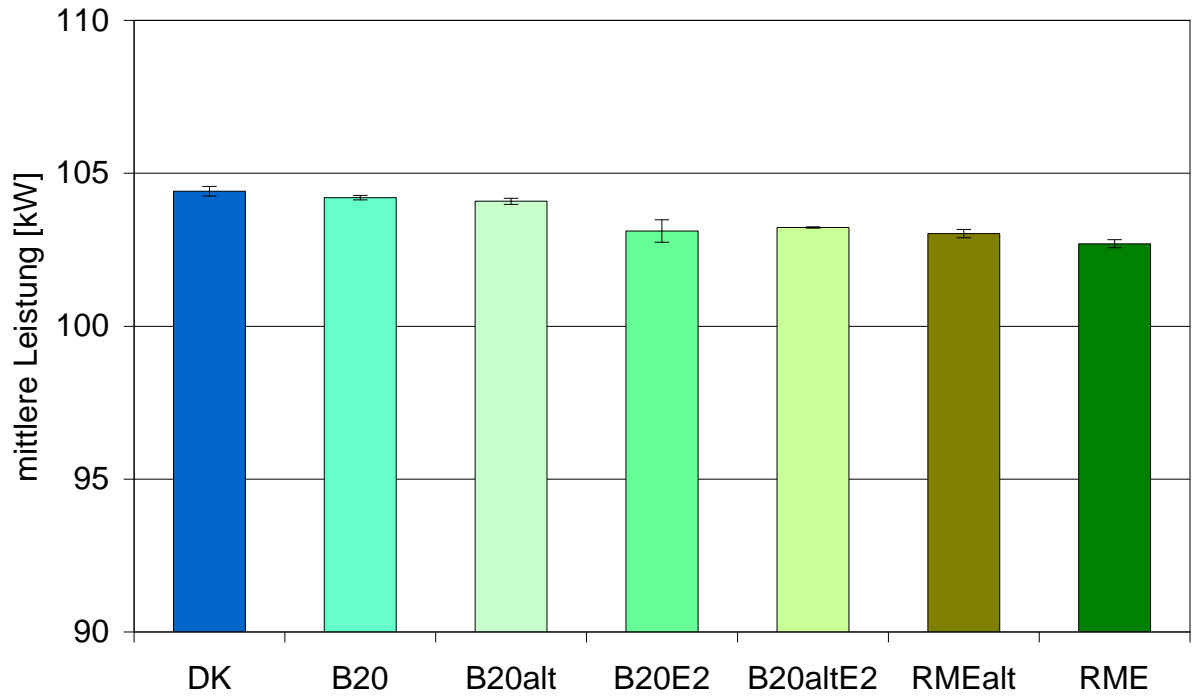
Abbildung 34 zeigt die spezifischen PM-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Der Grenzwert von 0,1 g/kWh wird von keinem Kraftstoff überschritten. RMEalt und RME zeigen die geringsten PM-Emissionen, wohingegen DK die höchsten zeigt. Die Unterschiede von B20 und B20alt sowie B20E2 und B20altE2 liegen im Bereich der Toleranzen. Die mit Ethanol versetzten Kraftstoffe zeigen niedrigere PM-Emissionen als die ethanolfreien.



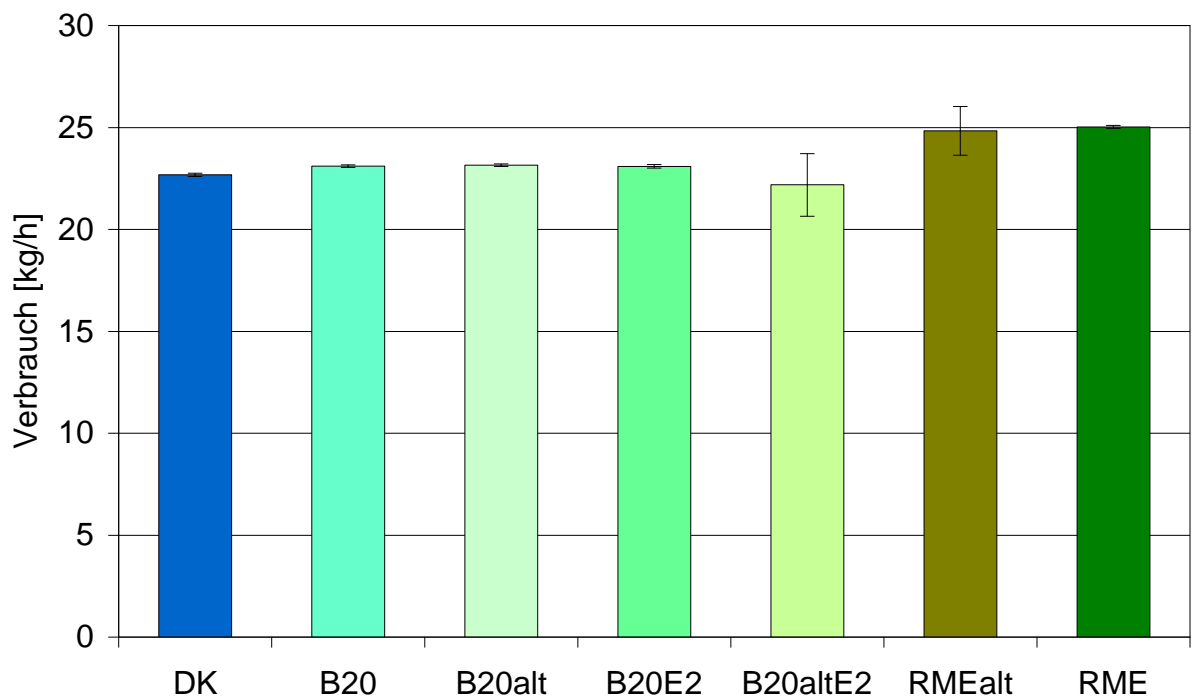
**Abbildung 35: Spezifische CO-Emissionen**

Abbildung 35 zeigt die spezifischen CO-Emissionen der verschiedenen Kraftstoffe bzw. Mischungen. Alle Kraftstoffe liegen mit den Emissionen unterhalb des Grenzwertes von 2,1 g/kWh. Wie bei den PM-Emissionen zeigt DK auch bei den CO-Emissionen die höchsten Emissionen. Bei RMEalt entstehen die niedrigsten CO-Emissionen. RME zeigt geringfügig höhere Emissionen als RMEalt. Bei den Mischungen weist B20alt höhere CO-Emissionen auf als B20. Beide zeigen höhere Emissionen als B20E2 und B20altE2. B20altE2 hat im Vergleich zu B20E2 die niedrigeren CO-Emissionen.

Abbildung 36 zeigt die mittlere Leistung des Motors bei verschiedenen Kraftstoffen bzw. Mischungen. Die mittlere Leistung des Motors liegt bei allen Kraftstoffen zwischen 102 und 105 kW. DK zeigt die höchste mittlere Leistung, während RME die niedrigste aufweist. B20 und B20alt liegen im Bereich von DK, während B20E2, B20altE2 und RMEalt im Bereich von RME liegen.



**Abbildung 36: Mittlere Leistung**



**Abbildung 37: Verbrauch**

Abbildung 37 zeigt den Verbrauch des Motors bei verschiedenen Kraftstoffen bzw. Mischungen. RME weist den höchsten Verbrauch auf und liegt damit nahezu

gleich mit RMEalt. Alle anderen Kraftstoffe haben einen niedrigeren Verbrauch und liegen in etwa auf gleichem Niveau.

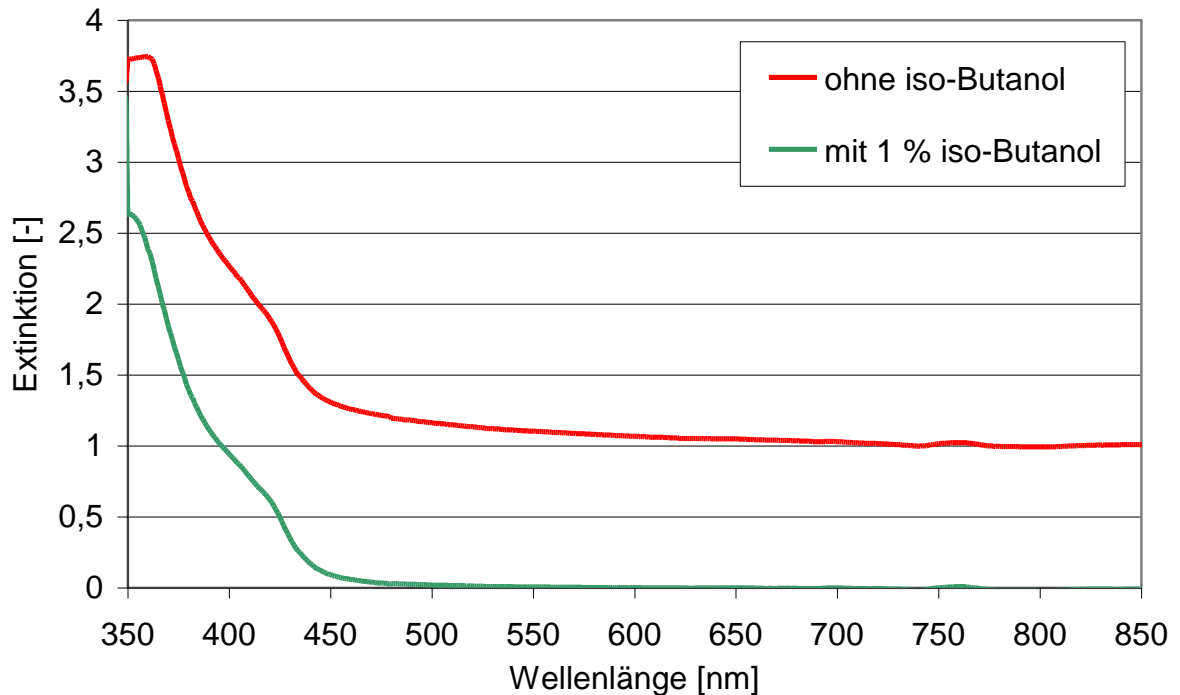
Die Emissionsuntersuchungen am Dieselmotor zeigten keine Auffälligkeiten beim Betrieb mit gealtertem RME bzw. Mischungen mit gealtertem RME. Es wird vermutet, dass der Einsatz moderner Dieselmotorkraftstofffilter mit geringer Porengröße das Eindringen der Sedimente der gealterten Kraftstoffe in den Brennraum verhindert. Möglich ist auch, dass aufgrund der geringen Menge der Alterungsprodukte keine Auswirkung auf die Emissionen zu erkennen ist.

## **5 Abhilfemaßnahmen zur Sedimentbildung**

Die auftretenden Oligomere sind polarer als RME und sind dementsprechend gut in polaren sowie mittelpolaren Substanzen löslich. Für den Kraftstoffsektor ist die Gruppe der Alkohole eine Perspektive zur Lösung der Oligomere in Blends. Besonders geeignet sind Ethanol und n-Butanol, da diese aus nachwachsenden Rohstoffen in großen Mengen produzierbar und in großen Bereichen gut mischbar mit RME und Dieselmotorkraftstoff sind. Es ist denkbar, kleinere Zugaben von Alkoholen zu B5 und B7-Kraftstoffen durchzuführen, um den Kraftstoff trotz oxidierten Biodieselanteils homogen zu halten. Dadurch kann z.B. eine Filterverstopfung mit Sedimenten vermieden werden.

Bei Lösungsversuchen wurden C1- bis C10-Alkohole getestet. Zugaben bis 2% erwiesen sich dabei als völlig ausreichend. Je polarer der Alkohol ist, desto weniger Zugabe war nötig, um die Sedimente zu lösen. Methanol erwies sich wegen der schlechten Mischbarkeit mit dem Dieselmotorkraftstoffanteil in diesen Versuchen als nicht geeignet.

Die Gemische mit Zugaben von Alkoholen wurden mit dem UV-Vis-Spektrometer vermessen. Abbildung 38 zeigt die UV-Vis-Spektren von B10-Mischungen mit n-Dekan mit und ohne 1 %iger Beimischung von iso-Butanol bei einer Küvettenlänge von 4 cm.



**Abbildung 38: Spektraler Vergleich von B10-Mischungen mit n-Dekan mit und ohne iso-Butanol Beimischung; Küvette 4 cm**

Nach der Zugabe von 1 bis 2% Alkohol wurden die Trübungen schnell gelöst. Die Absorption der Trübung ist im ganzen spektralen Bereich beinahe konstant. Nach der Alkoholzugabe fällt die Absorption im Bereich von 600 bis 900 nm auf 0. Als bestes Lösungsmittel für die Sedimente erwies sich Ethanol. Tabelle 7 zeigt die ungefähren Wirkungsgrade weiterer Stoffe bei der Lösung der Sedimente relativ zu Ethanol. Der relative Wirkungsgrad wurde ermittelt aus:

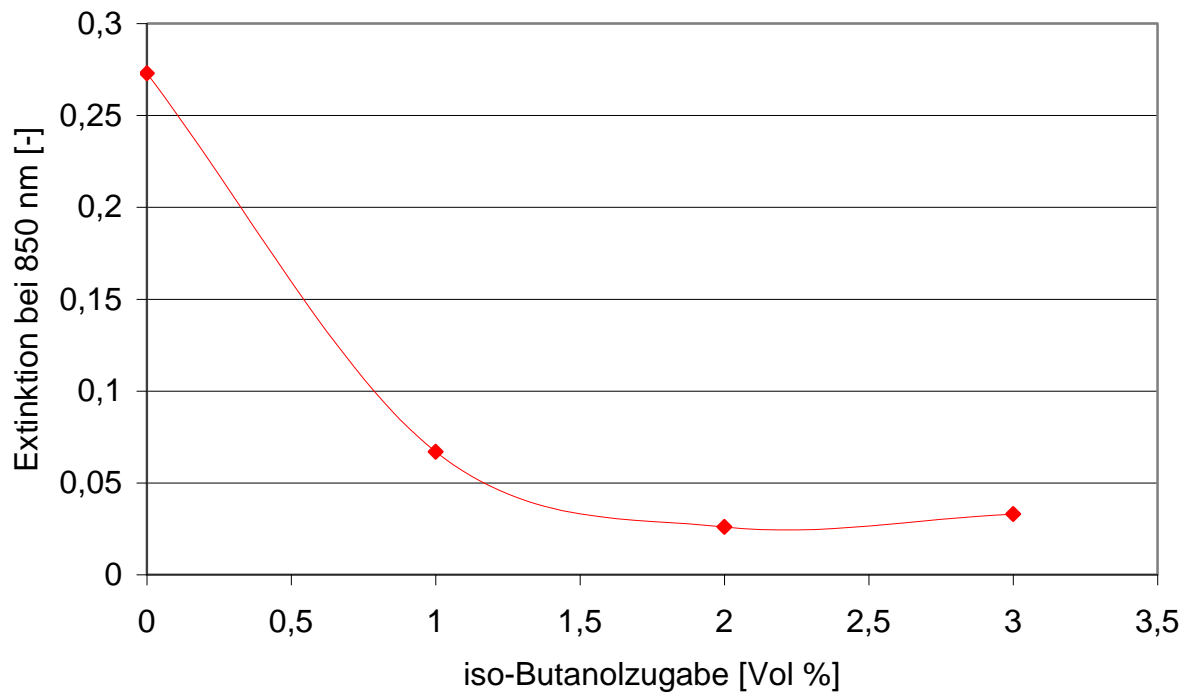
$$\text{relativer Wirkungsgrad} = \frac{\text{Extinktion ohne Alkohol} - \text{Extinktion mit Alkohol}}{\text{Extinktion ohne Alkohol}}$$

**Tabelle 7: Relativer Wirkungsgrad polarer Lösungsmittel beim Lösen der Sedimente**

Lösungsmittel	relativer Wirkungsgrad
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Ethanol)	1
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (Butanol)	0,98
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH (Octanol)	0,98
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (Aceton)	0,87
DEE (Diethylether)	0,36
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (Toluol)	0,13



Bei stark oxidiertem Biodiesel, der Sedimente von bis zu  $150 \frac{mg}{100 g}$  in B10 liefert, sind Zugaben von 1,5 bis 2 % Alkohol ausreichend. Abbildung 39 zeigt die Extinktion bei der Zugabe von n-Butanol zu der B10-Mischung von gealtertem RME und GtL Shell.



**Abbildung 39: Extinktion bei iso-Butanolzugabe zu B10 GtL Shell; Küvette 1 cm**

Bei Realbedingungen sind mindestens um den Faktor 10 bis 20 geringere Oligomerkonzentrationen in Kraftstoffen zu erwarten. Aus diesem Grund würden hier Alkoholzugaben von ca. 0,5 % ausreichen.

Aus alten Lagerbeständen lag uns ein Fettsäuremethylesterkraftstoff (FAME 1) vor, der den Filter-Blocking-Tendency (FBT) Test nach IP 387 nicht bestanden hatte. Es wurde vermutet, dass Alterungsprodukte dafür verantwortlich sind. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse des FBT-Tests für verschiedene Kraftstoffe und Mischungen.

**Tabelle 8: Filter Blocking Tendency Test IP 387 verschiedener Kraftstoffe und Mischungen**

Probe	Ergebnis
FAME 1	5,99
FAME 2 (gealterter RME)	1,09
DK	1,1
B10 (DK + FAME 1)	2,19
FAME 1 + 2% n-Butanol	2,23
FAME 1 + 2% n-Oktanol	1,77
B10 (DK + (FAME 1 + 2% n-Butanol))	2,11
B10 (DK + FAME 1) + 2% n-Butanol	1
n-Butanol	1
B10 (DK + FAME 2)	1,01
FAME 2 + 2% n-Butanol	1,06
FAME 2 + 2% n-Oktanol	1,38
B10 (DK + FAME 2) + n-Butanol	1
B10 (DK + FAME 2) + n-Oktanol	1

Es zeigte sich, dass die 2 %ige Zugabe von n-Butanol ein Bestehen des Tests für FAME 1 ermöglichte. Weiter geht aus den Messungen hervor, dass eine Zugabe von n-Butanol zu einer bestehenden B10-Mischung wirksamer ist als ein vorheriges Beimischen von n-Butanol zum FAME der B10-Mischung.

## 6 Literatur

- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. (2001). Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. Auflage
- Cosgrove, J.P., Church, D.F., Pryor, W.A. (1987). The Kinetics of the Autoxidation of Polyunsaturated Fatty Acids, *Lipids*, 22, 299
- Dinkov, R., Hristova, G., Stratieva, D., Boynova, V. (2009). Effect of commercially available antioxidants over biodiesel/diesel blends stability, *Fuel*, 88, 4, 732-737
- Fang, H.L., McCormick R.L. (2006) Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways, SAE Technical Paper, 2006-01-3300
- Fröhlich, A. (2005). Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel, Quelle:  
<http://www.teagasc.ie/research/reports/crops/4993/eopr4993.htm>, zitiert am: 20.08.2009
- Henry, L., Catignani, G., Schwartz, S. (1998). The influence of carotenoids and tocopherols on the stabilities of safflower oils during heat catalysed oxidation, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 75, 1399-1402
- Knothe, G. (2002). Structure Indices in FA Chemistry, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79, 9, 847-854
- Knothe, G., Dunn, R.L. (2003). Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 10, 1021-1026
- Krahl, J., Munack, A., Bünger, J., Schröder, O., Ruschel, Y. (2008). Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends SAE Technical Paper, 2008-01-2508
- McCormick, R.L., Alleman, T.L., Ratcliff, M., Moens, L., Lawrence, R. (2005). Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004, NREL/TP-540-38836

- Ogawa, T., Kajiya, S., Kosaka, S., Tajima, I., Yamamoto, M. (2008). Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel, SAE Technical Paper, 2008-01-2502
- Ohshio, N., Saito, K., Kobayashi, S., Tanaka, S. (2008). Storage Stability of FAME Blended Diesel Fuels, SAE Technical Paper, 2008-01-2505
- Patterson, H.B.W. (1989). Handling and Storage of Oilseeds, Oils, Fats and Meal, 53-54
- Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009
- Schleicher, T., Werkmeister, R., Russ, W., Meyer-Pittroff, R. (2009). Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures, Bioresource Technology, 100, 724-730
- Schöpfer, P. (2006). Experimentelle Pflanzenphysiologie, Band 2: Einführung in die Anwendungen (Paperback) ISBN 0387-51215-2, Springer-Verlag
- Terry, B., McCormick, R.L., Natarajan, M. (2006). Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability, SAE Technical Paper 2006-01-3279
- Waynick, J.A. (2005). Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, CRC Project No. AVFL-2b

# A Anhang

## A.1 Sonnenlichtversuche

Tabelle 9: Erster Datensatz (DS1) ( B.Urban, Dezember 06-Januar 07) RME4

	B0	B10	B20	B40	B60	B80	B100
W1							
W2							
W3							
W4		Schlieren					
W5		Schlieren Trübung	Schlieren				
W6	Trübung	Schlieren Trübung	Schlieren Trübung				
W7	Trübung	Schlieren Trübung	Schlieren Trübung				
W8	Trübung	Schlieren Trübung	Schlieren Trübung				
W9	Trübung Absatz	Schlieren Trübung Absatz	Schlieren Trübung Absatz	Schlieren	Schlieren		

**Tabelle 10: Zweiter Datensatz (DS2) (R. Wörner, März-April 07) RME 4**

	B0	B10	B20	B40	B60	B80	B100
W1							
W2							
W3							
W4							
W5							
W6							
W7							
W8		Schlieren	Schlieren				
W9	Trübung	Schlieren	Schlieren				

**Tabelle 11: Dritter Datensatz (DS3) (R. Wörner, März-April 07) RME 2a**

	B20 (hell)	B20 (dunkel)
W1		
W2		
W3	Trübung	
W4	Trübung	
W5	Trübung	
W6	Trübung	
W7	Trübung	
W8	Trübung	
W9	Trübung Schlieren Absatz	Leichte Schlieren

## A.2 Kraftstoffanalysen

**Tabelle 12: Kraftstoffanalyse von RME 5 und FAME 1**

Eigenschaft	Methode	Einheit	Grenzwerte		RME 5	FAME 1
			Min.	Max		
Estergehalt	DIN EN 14103	Gew. %	96,5		98,9	99,3
	DIN EN ISO					
Dichte (15 °C)	12185	kg/m <sup>3</sup>	875	900	883,3	883,6
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	3,5	5,0	4,462	4,345
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	120		> 151	> 171
				0/-10/-		
CFPP	DIN EN 116	°C		20	-17	-10
	DIN EN ISO					
Schwefelgehalt	20884	mg/kg		10,0	< 10	
	DIN EN ISO					
Koksrückstand	10370	Gew. %		0,3	< 0,3	
Cetanzahl	IP 498		51		52	
Aschegehalt	ISO 3987	Gew. %		0,02	< 0,01	
	DIN EN ISO					
Wassergehalt	12937	mg/kg		500	250	283
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg		24	1	4
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	DIN EN ISO 2160	Korrosionsgrad		1	1	
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	h	6		> 6	4,73
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g gr lod /100gr		0,5	0,14	0,132
Iodzahl	DIN EN 14111			120	113	117
Gehalt an						
Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	Gew. %		12	9,7	
Methanolgehalt	DIN EN 14110	Gew. %		0,20	< 0,05	
Freies Glycerin	DIN EN 14105	Gew. %		0,02	< 0,005	< 0,005
Monoglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,80	0,67	0,46
Diglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,16	0,07
Triglyceride	DIN EN 14105	Gew. %		0,20	0,11	< 0,01
Gesamtglyceringehalt	DIN EN 14105	Gew. %		0,25	0,21	0,13
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg		10	< 1	< 1
Alkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1	< 1
Erdalkaligehalt	E DIN EN 14538	mg/kg		5	< 1	< 1
Gehalt an FAME						
>= 4 Doppelbindungen		Gew. %		1	< 1	
Seifengehalt		mg/kg				< 5
Zusammensetzung						
12:0 Laurin-Säure					<0,1	
14:0 Myristin-					<0,1	0,07
14:1 Myristolein-						
16:0 Palmitin-					4,7	6,02
16:1 Palmitolein-					0,3	0,21
18:0 Stearin-					1,4	2,47
18:1 Öl-					60,8	52,67
18:2 Linol-					20	27,46
18:3 Linolen-					9,7	8,6
20:0 Arachin-					0,5	0,54
20:1 Eicosen-					1,4	1,04
20:2 Eicosadien-						0,05

22:0 Behen					0,3	0,26
22:1 Eruca-					0,4	0,18
24:0 Lignocerin-					0,2	0,08
24:1 Nervon-					0,2	0,1
Summe					99,9	99,75

**Tabelle 13: Kraftstoffanalysen GtL Shell und DK 7**

Eigenschaft	Methode DIN EN	Einheit	Grenzwerte		GtL Shell	DK7
			Min.	Max		
Cetanzahl	ISO 5165	-	49	-	79	52,9
Cetanindex	ISO 4264	-	46	-		
Dichte (15 °C)	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820	845	784,6	833,6
Polycyclische Aromatische KW	12916/IP 391	Gew. %	-	11		4,4
Schwefelgehalt	ISO 20884	mg/kg	-	50	<5	1,6
Flammpunkt	ISO 2719	°C	> 55	-	101	88
Koksrückstand	ISO 10370	Gew. %	-	0,30		<0,01
Aschegehalt	ISO 6245	Gew. %	-	0,01		0,002
Wassergehalt	ISO 12937	mg/kg	-	200		26
Gesamtverschmutzung	12662	mg/kg	-	24		
Korrosionswirkung auf Kupfer (3h bei 50°C)	ISO 2160	Korrosions- grad	-	1		1A
Oxidationsstabilität	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	-	25		<1
HFRR (bei 60°C)	ISO 12156- 1	µm	-	460		207
Kin. Viskosität (40 °C)	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	3,497	2,93
CFPP	116	°C	-	0/-10/- 20	-1	-20
Destillationsverlauf						
%(V/V) 250°C	ISO 3405	%(V/V)	-	<65		
%(V/V) 350°C	ISO 3405	%(V/V)	85	-		
95 % Punkt	ISO 3405	°C	-	360		348,4
FSME-Gehalt	ISO 14078	%(V/V)	-	5		0
Wasserstoff		%			15	13,65
Kohlenstoff		%			85	86,35
Sauerstoff						
Heizwert		MJ/kg				43,199
Cloudpoint	23015	°C			-0,5	-19
Neutralisationszahl		mg KOH/g				<0,02
Monoaromaten		Gew. %			0,1	19
Diaromaten		Gew. %			<0,1	4,3
Tri+weitere		Gew. %			<0,1	<0,1
Polyaromaten		Gew. %				4,4
Polyzyklen		Gew. %				
Gesamtaromaten		Gew. %			0,1	23,4
Oxidationsstabilität		h				
Sedimentgehalt		mg/kg				