

Absenkung der Siedelinie von Biodiesel mittels Metathese

Biodiesel ist für Fahrzeuge mit Dieselpartikelfilter (DPF) nicht optimal geeignet, da während der Regenerationsphase des DPF Kraftstoff über die Kolbenwände ins Motoröl gelangt. Aufgrund der durchgehend hohen Siedelage verdampft der Biodiesel nicht wie fossiler Dieselpartstoff aus dem Motoröl und führt zunächst zu einer Ölverdünnung. Bleibt der Biodiesel über längere Zeit im Motoröl, kann weiterhin durch die Bildung von Oligomeren und Polymeren auch eine Ölverschlammung auftreten. Aus diesem Grund wurde an der Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg in Zusammenarbeit mit dem Thünen-Institut für Agrartechnologie das Siedeverhalten des Biodiesels geändert, sodass er einfacher aus dem Motoröl verdampfen kann.

AUTOREN



**Dr. rer. nat.
Olaf Schröder**
ist Mitarbeiter des
Technologietransferzentrums
der Hochschule Coburg.



**Dr. rer. nat.
Christoph Pabst**
war wissenschaftlicher
Mitarbeiter am Thünen-
Institut für Agrartechnologie
in Braunschweig.



**Prof. Dr.-Ing.
Axel Munack**
war Instiutsleiter am
Thünen-Institut für
Agrartechnologie in
Braunschweig.



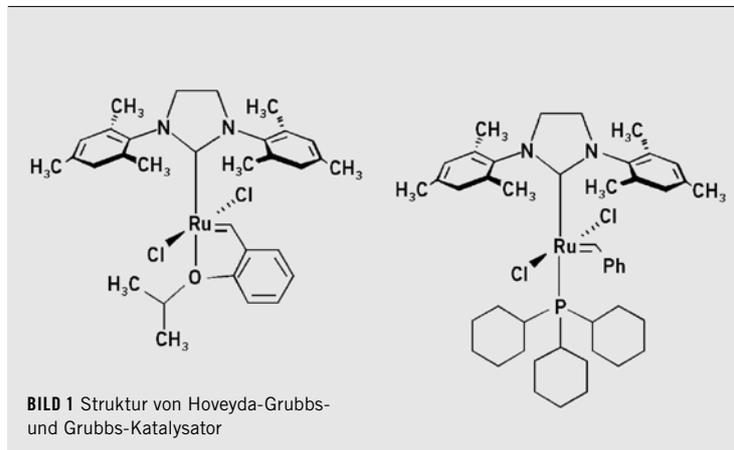
Prof. Dr. Jürgen Krahl
ist Vorstandssprecher des
Technologietransferzentrums
der Hochschule Coburg.



1	MOTIVATION
2	METATHESEREAKTION ZUR BODIESELMODIFIKATION
3	MATERIALVERTRÄGLICHKEIT
4	ABGASUNTERSUCHUNGEN
5	ZUSAMMENFASSUNG

1 MOTIVATION

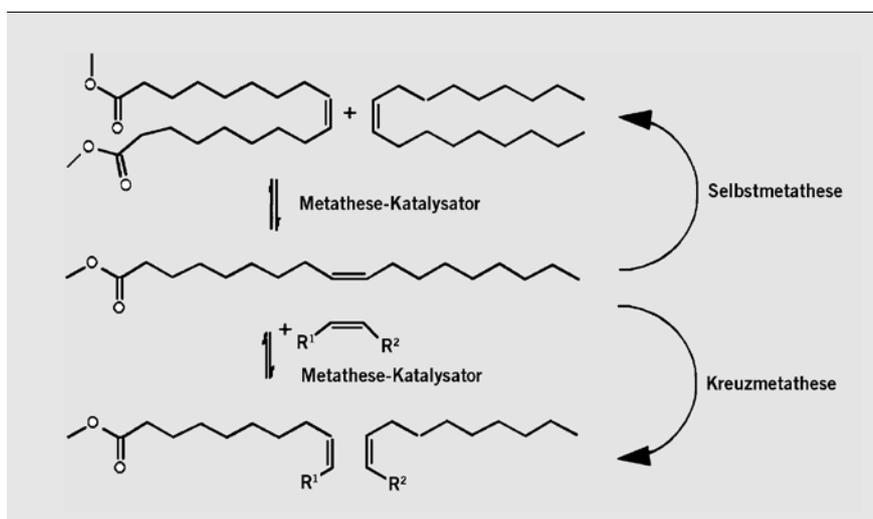
Regenerative Kraftstoffe dienen der Einsparung fossiler Energieträger und verringern so den anthropogenen Treibhauseffekt. Dabei sind besonders Kraftstoffe von Interesse, die als sogenannte Drop-in-Kraftstoffe geeignet sind. Sie müssen für alle Motorgenerationen geeignet sein und können so im bestehenden Tankstellennetz vertrieben werden. Derzeit ist Biodiesel die meist verwendete biogene Blendkomponente im Dieselmotorensektor. Allerdings sind Fettsäuremethylester (FAME) aufgrund der hohen Siedelinie nicht optimal für moderne Pkw mit Dieselpartikelfilter (DPF) geeignet. Durch die Nacheinspritzung während der DPF-Regenerationsphase gelangt Kraftstoff an die Kolbenwände und wird durch die Kolbenringe ins Motoröl gebracht. Während Dieselmotorenkraftstoff aus dem Motoröl größtenteils wieder destilliert, bleibt Biodiesel aufgrund seiner hohen Siedelage im Öl und führt zu einer Ölverdünnung [1]. Verweilt Biodiesel über einen längeren Zeitraum im Motoröl, kann es durch thermische und oxidative Prozesse zu einer Bildung von Oligomeren und Polymeren kommen, die im Extremfall zu einer Ölschlammabildung führt. Aus diesem Grund wurde das Siedeverhalten von Biodiesel mittels Metathese geändert, um ein Ausdampfen aus dem Motoröl



zu ermöglichen [2]. Dieser neue Metathesekraftstoff wurde auf seine Materialverträglichkeit sowie als 20-%-Blend hinsichtlich seines Brennverhaltens und seiner Emissionen getestet.

2 METATHESEREAKTION ZUR BODIESELMODIFIKATION

Der Metathese-Mechanismus wurde zuerst 1971 von Chauvin beschrieben. 1990 entwickelte Schrock einen effizienteren Katalysator und zwei Jahre später entdeckte Grubbs Ruthenium-basierte Katalysatoren, die nochmals effizienter und gleichzeitig stabiler gegen Wasser und Sauerstoff sind. 2005 erhielten diese drei Wissenschaftler den Nobelpreis [3]. Die Strukturen von zwei dieser Katalysatoren sind in **BILD 1** aufgeführt. Das aktive Zentrum ist das zentrale Ruthenium-Metallatom. Bei der Metathesereaktion tauschen zwei Alkene ihre Alkylreste. Im Fall von gleichen Ausgangsalkenen wird die Reaktion als Selbstmetathese bezeichnet. Werden zwei unterschiedliche Ausgangsalkenen verwendet, wird von Kreuzmetathese gesprochen, **BILD 2**. Abhängig vom jeweiligen Anteil der Ausgangsstoffe stellt sich ein Endgleichgewicht ein, bei dem die Reaktionsprodukte der Kreuzmetathese, der Selbstmetathese sowie unveränderte Ausgangsstoffe vorliegen.



Um die Siedelinie von Biodiesel dem des Dieselmotorkraftstoffs anzunähern, wurde die Kreuzmetathese genutzt. Bei der Selbstmetathese würden die Produkte sowohl ein niedrigeres als auch ein höheres Molekulargewicht besitzen. Die Produkte mit einem höheren Molekulargewicht haben in der Regel auch höhere Siedepunkte und sind deshalb unerwünscht. Daher muss zur Absenkung der Siedelinie die Kreuzmetathese eingesetzt werden, wobei der Reaktionspartner deutlich kurzkettiger sein muss als die eingesetzten Methyl-ester. Als gute Wahl kommen α -Olefine in Betracht, die relativ leicht aus dem Crackverfahren in Raffinerien zu erhalten sind.

In den hier vorgestellten Versuchen wurde 1-Hexen als Reaktionspartner für die Metathese mit Biodiesel verwendet, da theoretische Betrachtungen ergaben, dass die Produktmischung im Siedebereich von circa 230 °C liegt. Die Hauptkomponenten der Metathesereaktion von Rapsölmethylester (RME) und 1-Hexen wurden mit GC-MS ermittelt und sind in **TABELLE 1** dargestellt. Neben den im GC-MS gefundenen Molekülen wurden auch hochmolekulare Substanzen mit einem Molekulargewicht größer dem von Biodiesel während dieser Reaktion gebildet. Diese Produkte wurden mittels GPC (Größenausschlusschromatographie) nachgewiesen.

Die Metathesereaktion von Biodiesel mit 1-Hexen wurde mit verschiedenen Katalysatoren, unterschiedlichen Verhältnissen der Ausgangsstoffe und unter unterschiedlichen Reaktionsparametern durchgeführt. Während die Wahl des Katalysators und die Reaktionsparameter vor allem die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussten, zeigt die Wahl des Ausgangsverhältnisses zwischen Biodiesel und 1-Hexen den größten Einfluss auf die Siedelinie. Insgesamt resultierten über zehn verschiedene Metathese-Kraftstoffe aus diesen Versuchen. Die Siedekurven von diesen Kraftstoffen waren mehr oder weniger vergleichbar mit der Siedekurve von fossilem Dieselmotorkraftstoff. In **BILD 3** ist der Vergleich der Siedelinien von Biodiesel, fossilem Dieselmotorkraftstoff und fünf ausgewählten Metathesekraftstoffen dargestellt.

3 MATERIALVERTRÄGLICHKEIT

Um einen ersten Eindruck zum Verhalten des neuen Kraftstoffs gegenüber Kunststoffen zu erhalten, wurde eine Beständigkeits-

Produkt	Siedetemperatur [°C]	Anteil [%]
5-Decen + 1-Decen	172	13,3
5-Undecen	192	2,7
5-Dodecen	213*	0,9
5-Tetradecen	251	15,2
4-Decensäuremethylester	215	18,1
9-Octadecen	314*	2,5
9-Tetradecensäuremethylester (C14:1)	306	31,8
Hexadecensäuremethylester (C16:0)	332	6,3
9-Octadecensäuremethylester (C18:1)	351	9,2

TABELLE 1 Reaktionsprodukte der Kreuzmetathesereaktion von RME mit 1-Hexen (© Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg)

untersuchung von zwei Polymerproben in Anlehnung an DIN EN ISO 175 in unterschiedlichen Kraftstoffen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Proben aus Polyamid (PA 66 Ultramid A3K) und High Density Polyethylene (HDPE Lupolen 4261) für einen Zeitraum von sieben Tagen bei einer Temperatur von 70 °C in 70 ml des Metathesekraftstoffs (Selbstmetathese, Metathese_{0,0}) gelagert. Als Vergleichswerte dienten die Lagerung in fossilem Dieselmotorkraftstoff und Rapsölmethylester. Außerdem wurden Referenzproben bei 22 °C und 45 % Luftfeuchtigkeit in einer Klimakammer gelagert. Nach dieser Zeit wurde die Massenänderung sowie das Elastizitätsmodul und die Zugfestigkeit nach DIN EN ISO 527-2 bestimmt, **TABELLE 2**.

Bei den Referenzproben in der Klimakammer bei 22 °C und 45 % Luftfeuchtigkeit bleiben die Änderungen im Rahmen des Gerätemessfehlers. Für das Material Polyethylen (HDPE) kommt es in allen drei Kraftstoffen zu einer deutlichen Erhöhung der Probenmasse. Es ist klar ersichtlich, dass diese für fossilen Dieselmotorkraftstoff nahezu doppelt so groß ist wie für Rapsölmethylester

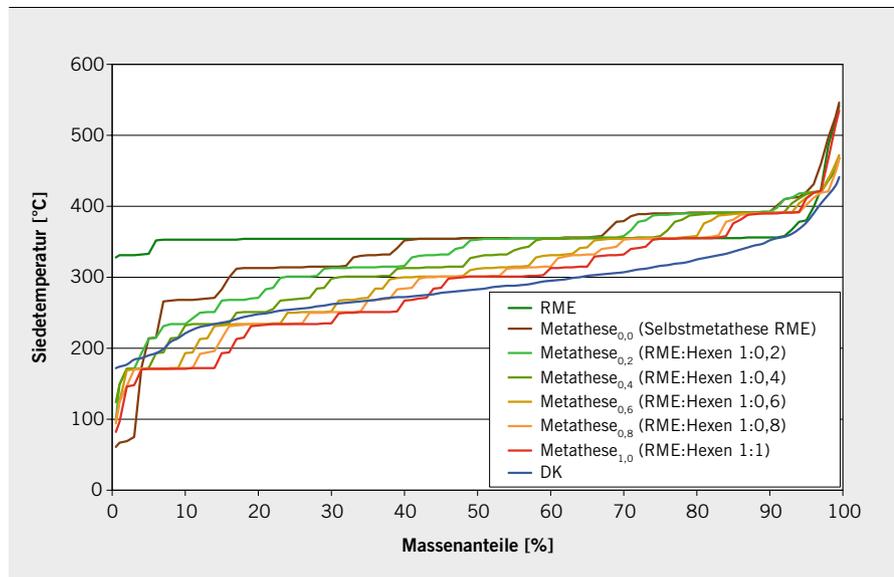


BILD 3 Siedekurven von Biodiesel, fossilem Dieselmotorkraftstoff und Kreuzmetathesekraftstoffen (© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

Lagerung in	Proben	Referenz (Luft)	DK	Metathese	RME
Massenzunahme (Prüfkörpermasse)	PA (11,2 g)	0,01	0,04	0,05	0,07
	HDPE (8,8 g)	0,00	0,78	0,45	0,40
Elastizitätsmodul	PA	2434	2076	2108	1906
	HDPE	793	420	553	566
Zugfestigkeit	PA	65	64	64	61
	HDPE	27,2	23,2	24,5	25,0

TABELLE 2 Ergebnisse der Materialverträglichkeitstests
(© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

und Metathesekraftstoff. Bezogen auf die Masse eines Prüfkörpers von circa 8,8 g liegt die Zunahme knapp unterhalb von 10 %. Die PA-Proben quellen deutlich weniger und mit einer Masse von 11,2 g und einer Kraftstoffeinlagerung von unter 0,1 g liegt das Ergebnis hier unterhalb von 0,1 % der Ursprungsmasse.

Zwischen den unbeeinflussten Proben und den im Kraftstoff gelagerten Proben zeigten sich nur leichte Unterschiede bezüglich des E-Moduls und der Zugfestigkeit. Der E-Modul geht nach der Lagerung im Kraftstoff leicht zurück. Somit sind die Proben etwas nachgiebiger als zuvor. Dieser Trend lässt sich für beide Werkstoffe erkennen. Bei der Zugfestigkeit ergeben sich für PA keine signifikanten Änderungen, da hier die Standardabweichung relativ groß ist. Die Zugfestigkeit von HDPE nimmt bei einer Lagerung in allen Kraftstoffen ab. Dabei ist die Abnahme in Dieseldieselkraftstoff am größten. Insgesamt zeigt sich, dass der Metathesekraftstoff die Materialeigenschaften nicht stärker beeinflusst als RME und Dieseldieselkraftstoff.

4 ABGASUNTERSUCHUNGEN

Da Metathesekraftstoffe in naher Zukunft wahrscheinlich nicht als Reinkraftstoffe vorliegen werden, wurden 20-prozentige Blends von Metathesekraftstoff in Dieseldieselkraftstoff hergestellt und geprüft. Aus zehn verschiedenen Metatheseblends wurden zwei mittels eines Auswahlverfahrens, das das Siedeverhalten, den biogenen Gehalt und die limitierten Emissionen eines Einzylindermotors (Farymann 18W) berücksichtigt, für erweiterte Emissionsprüfungen an einem Lkw-Motor (Mercedes OM 904 LA, Euro IV) ausgewählt. Den höchsten Bioanteil hat der Kraftstoff der Selbstmetathese. Als Blend wird dieser im Folgenden mit M20 bezeichnet. Die besten Emissionseigenschaften zeigte der Kraftstoff Metathese_{0,8}. Der entsprechende Blend wird mit N20 bezeichnet.

Zusätzlich zu den limitierten Emissionen (NO_x, CO, HC und PM) wurden ebenfalls nicht limitierte Abgasbestandteile, wie Ammoniak, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Aldehyde sowie die Mutagenität des Abgases und die Partikelgrößenverteilung untersucht. Ammoniak zählt seit der Einführung der Abgasemissionsklasse Euro VI zu den limitierten Abgaskomponenten. Fossiler Dieseldieselkraftstoff (DK), Biodiesel (RME) und ein B20-Blend aus RME und DK wurden zum Vergleich von M20-Metatheseblends herangezogen.

Im Betrieb mit Metathesekraftstoff zeigten die Emissionen des OM 904 LA eine geringfügige Abweichung von B20, **BILD 4**. Die Stickoxidemissionen von RME waren höher als für DK. Die B20-Blends mit RME beziehungsweise Metathesekraftstoffe zeigten

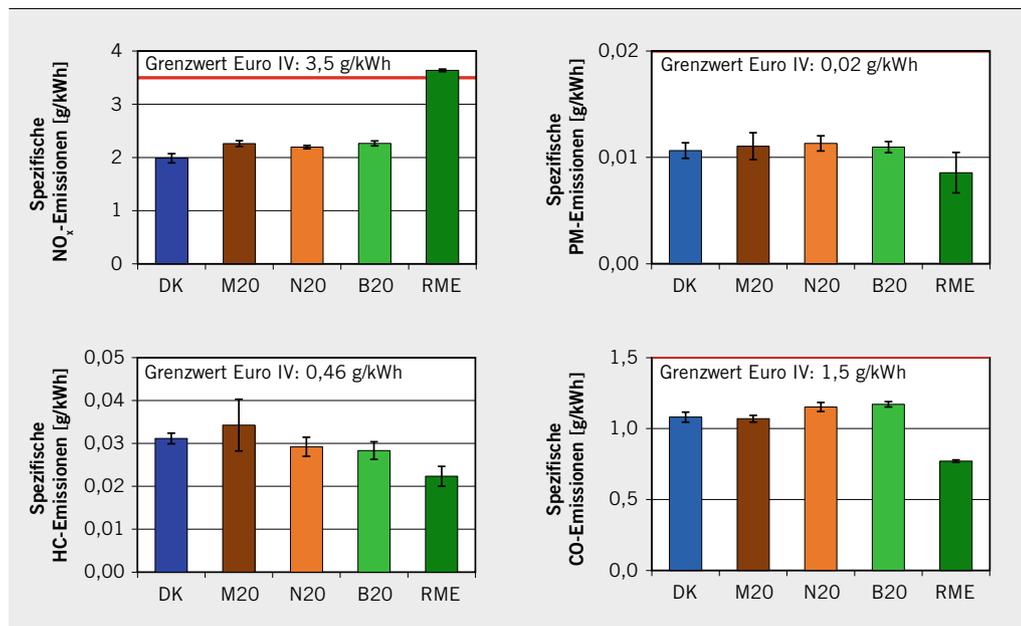


BILD 4 Emissionen von fossilem Dieselmotorkraftstoff, 20 % Blend aus Metathesekraftstoff und Biodiesel in DK und reinem Biodiesel, getestet in einem OM-904-Motor mit SCR-Katalysator (ETC-Test) (© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

einen geringen Anstieg der Stickoxidemissionen. Der gegenteilige Effekt wurde bei der Partikelmasse beobachtet, wobei die Verwendung von RME zu einer Reduktion von 25 % führte. Allerdings wurde dieser Trend nicht bei den Blends identifiziert. Deren Partikelmasse lag in der Größenordnung von DK bei 0,01 g/kWh. Eine signifikante Reduktion von Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidemissionen wurde auch für RME beobachtet. Für die Gemische wurde nur eine Verminderung der HC-Emissionen gefunden. Dagegen waren bei den B20-Blends die Kohlenstoffmonoxidemissionen zum Teil gegenüber DK erhöht. Nur einer der beiden Metatheseblends zeigte keine Erhöhung gegenüber DK. Insgesamt lagen fast alle limitierten Emissionen innerhalb der Euro-IV-Norm, die für den Motor gilt. Die Grenzwerte wurden für vier der fünf Kraftstoffe erreicht. Nur die Stickoxidemissionen von RME übertrafen leicht den Grenzwert von

3,5 g/kWh. Bei den nicht limitierten Abgasemissionen konnten nur geringe Unterschiede zwischen den Metathesekraftstoffmischungen und B20 gefunden werden. Auch die Carbonylmissionen liegen in der gleichen Größenordnung und somit sind keine markanten Unterschiede zwischen den verwendeten Kraftstoffen erkennbar. Bei der Partikelgrößenverteilung gab es einen geringen Unterschied. Hier zeigten die Metathesekraftstoffe gegenüber den B20-Blends einen leichten Anstieg der Partikelanzahl im Größenbereich von 28 bis 1000 nm. Im Bereich von 1 bis 10 µm lagen die Werte für B20 wesentlich höher, **BILD 5**.

Die Einzelemissionen der 15 gemessenen PAK zeigen aufgrund hoher Standardabweichungen keine eindeutigen Veränderungen. Daher wurde das für die Umweltwirkung einfacher zu interpretierende Benzo[a]pyren-Wirkungsäquivalent berechnet [4]. Hier-

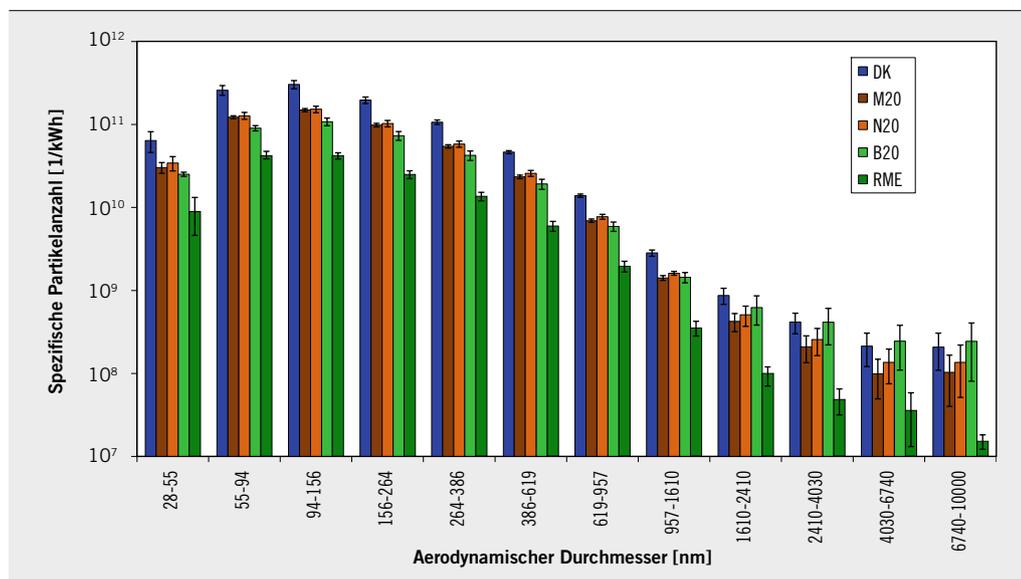


BILD 5 Partikelgrößenverteilung von fossilem Dieselmotorkraftstoff, 20 % Blends aus Metathesekraftstoff oder Biodiesel in DK sowie Biodiesel, getestet im OM 904-Motor mit SCR-Katalysator (ETC-Test) (© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

bei gehen die einzelnen PAK multipliziert mit einem Faktor abhängig von ihrer Gesundheitswirkung in die Summe ein, **BILD 6**. Zusätzlich zu dem Wirkungsäquivalent nach der Abgasnachbehandlung wird hier auch das Wirkungsäquivalent des Rohabgases betrachtet. In dieser Darstellung werden die Vorteile des Katalysatoreinsatzes sehr deutlich. Das Wirkungsäquivalent nimmt für DK und die Blends von circa 30 auf ungefähr 10 ab. Dieser Rückgang lässt sich mit der starken Reduzierung der organisch löslichen Fraktion durch den Katalysator erklären, mit der auch die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu großen Teilen eliminiert werden. Für RME liegt das Wirkungsäquivalent im Rohabgas mit circa 23 bereits unterhalb der anderen vier Kraftstoffe, was auch im nachbehandelten Abgas weiterhin der Fall ist. Hier zeigt neben dem RME auch der Metathesekraftstoffblend N20 ein verringertes Wirkpotenzial. Bei Berücksichtigung der Standardabweichungen der vorangegangenen PAK-Darstellungen lässt sich dieses Verhalten jedoch nicht sicher bestätigen.

In Bezug auf Mutagenität war anzunehmen, dass eine Verwendung eines SCR-Katalysators zu niedrigen Emissionen von mutagener Substanz führt, da durch den im SCR-System integrierten Oxidationskatalysator neben den PAK auch mutagene Substanzen eliminiert werden. So wurden auch hier wie schon bei den PAK-Emissionen auch aus dem Rohabgas Proben genommen. Die Bestimmung der Mutagenität erfolgte durch den Ames-Test mit dem Salmonellenstamm TA98 [5, 6]. Dabei wurde sowohl die direkte Mutagenität gemessen, als auch die Mutagenität von Stoff-

wechselprodukten mittels Rattenleberenzymen (S9) bestimmt. Die Beimischung der biogenen Kraftstoffe führt tendenziell zu einem Rückgang der direkten Mutagenität im Rohabgas, der insbesondere bei RME aber auch beim Metatheseblend M20 deutlich wird, **BILD 7**. Bei der indirekten Mutagenität ist im Rohabgas zwischen den getesteten Kraftstoffen kein Unterschied zu erkennen. Nach dem Katalysator lässt sich tendenziell allenfalls bei Dieselmotoren ein geringes mutagenes Potenzial erkennen. Es ist also auch hier kein negativer Einfluss von Metathesekraftstoffen auf die Emissionen zu erwarten.

Weiterhin wurden auch Untersuchungen der Metathesekraftstoffblends im Vergleich zu Dieselmotoren in einem AVL-Einzylinder-Forschungsmotor, basierend auf einem MAN D28-Motor, mit Blick auf die Emissionen und das Verbrennungsverhalten durchgeführt. Der Versuchsmotor mit einem Hubvolumen von 2059 cm³ war mit vier Ventilen pro Zylinder und einem Bosch Common-Rail-Einspritzsystem der zweiten Generation ausgestattet. Zudem verfügte der Motor über eine Fremdaufladung mittels elektrisch angetriebenem Schraubenverdichter, einen Strömungserhitzer zur Ansaugluftkonditionierung und eine temperaturgeregelte externe Abgasrückführung (AGR). Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Metathesekraftstoff wurden nur die Betriebspunkte 1, 3, 5, 7 und 9 des ESC-Tests angefahren, wobei alle Punkte bis auf den Leerlaufpunkt 1 sowohl ohne als auch mit Abgasrückführung getestet wurden.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, dass das motorische Verhalten aller untersuchten Kraftstoffe sehr ähnlich ist und

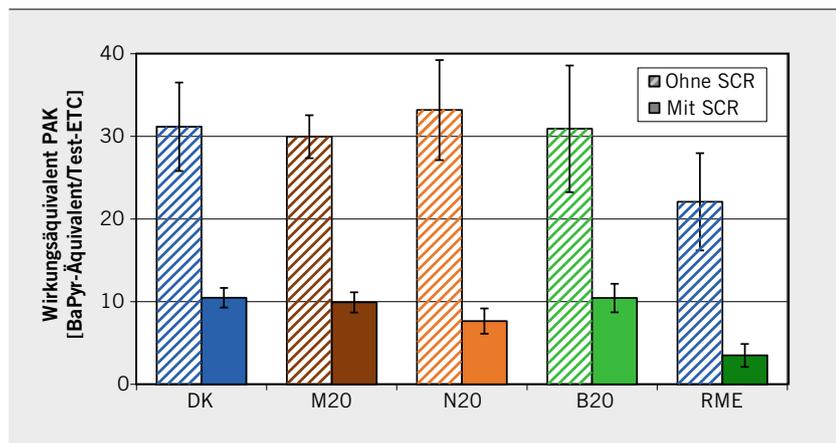


BILD 6 Wirkungsäquivalent der PAK-Emissionen aus Partikulat und Kondensat des OM 904 LA im ETC-Test (© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

deshalb das Emissionsverhalten demjenigen eines konventionellen Dieselmotors entspricht. Die Partikelemissionen waren ohne AGR für alle Kraftstoffe sehr niedrig. Bei einer AGR-Rate von 25 % stiegen die Partikelemissionen erwartungsgemäß an. Tendenziell zeigten die Metatheseblends etwas geringere Partikelemissionen als die übrigen Kraftstoffe. Die Stickoxidemissionen zeigten ohne AGR nahezu keine Unterschiede, jedoch ließ sich ein leichter Anstieg für die Metatheseblends in Kombination mit Abgasrückführung feststellen. Die Kohlenmonoxid- und die Kohlenwasserstoffemissionen bewegten sich für nahezu alle Betriebspunkte auf einem sehr niedrigen Niveau. Ein leichter Vorteil war für die Kraftstoffblends erkennbar. Darüber hinaus zeigten die Vergleichskraftstoffe beim Brennverlauf keine wesentlichen Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit der zur Verfügung stehenden Messtechnik. Leichte

Abweichungen in den Druckverläufen lassen sich durch die bei gleichem Startluftverhältnis unterschiedlichen Ladedrücke aufgrund von Abweichungen beim Mindestluftbedarf erklären. Unterschiede beim Zündverhalten sowie der Energiefreisetzung ließen sich nicht eindeutig erkennen, was auf geringe Unterschiede bezüglich Gemischbildungs-, Entflammungs- und Durchbrennverhalten bei den untersuchten Kraftstoffen schließen lässt.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Durch die Verwendung der Metathesereaktion kann die Siedekurve von Biodiesel abgesenkt werden. Dabei ist 1-Hexen der Reaktionspartner, mit dem die beste Anpassung an den Siedebereich von konventionellem Dieselmotorkraftstoff zu erreichen ist. Der resultierende

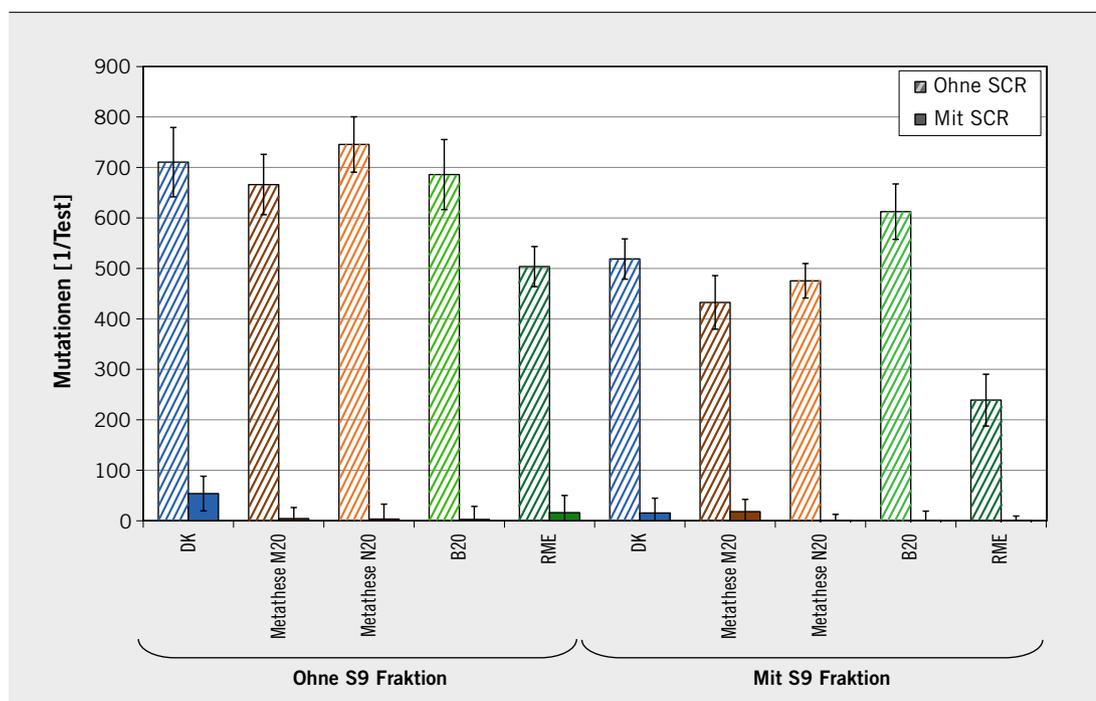


BILD 7 Vergleich der Summe der Mutagenität von Partikulat und Kondensat von DK und RME im Vergleich zu drei Blend-Kraftstoffen am OM 904 LA im ETC-Test mit dem Bakterienstamm TA98 (© Thünen-Institut für Agrartechnologie)

Kraftstoff wurde intensiv untersucht und in drei verschiedenen Dieselmotoren insbesondere hinsichtlich der entstehenden Emissionen getestet. Zusammenfassend konnte im Rahmen der durchgeführten Tests gezeigt werden, dass sich Metathesekraftstoffe für den Einsatz im Verbrennungsmotor eignen. Siedeverhalten und Materialverträglichkeit des reinen Metathesekraftstoffs, aber auch die Emissionen und das Brennverhalten von 20%-Blends mit Diesekraftstoff zeigen, dass Metathesekraftstoffe ohne Einschränkungen zu nutzen sind.

LITERATURHINWEISE

- [1] Luther, R.: Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung. In: MTZ 69 (2008), Nr. 3, S. 230-236
- [2] Munack, A; et al.: Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2013
- [3] N. N.: The Royal Swedish Academy of Science. www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/press.html, 5.10.2005
- [4] Jacob, J; Seidel, A: Zur Problematik der Verwendung von Benzo[a]pyren als Leitkomponente für das PAH-bedingte karzinogene Potenzial in Umweltmatrices, Gefahrstoffe – Reinhalt. In: Luft 62 (2002), S. 239
- [5] Ames, B. N.; Lee, F. D.; Durston, W. E.: An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. In: Proc Natl Acad Sci USA 70 (1973), S. 782-786
- [6] Maron, D. M.; Ames, B. N.: Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. In: Mutation Research 113 (1983), S. 173-215

DANKE

Die Autoren danken all jenen, die zum Gelingen dieser Forschungsarbeit beigetragen haben. Namentlich sind dies unter anderem Prof. Dr. med. Jürgen Büniger (Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum), Prof. Dr. Michael Meier (Institut für Organische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie), Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts und Michael Kaack (Institut für Verbrennungskraftmaschinen der Technischen Universität Braunschweig) sowie Barbara Fey, Kevin Schaper und Dr. Lasse Schmidt (Thünen-Institut für Agrartechnologie, Braunschweig). Ein großer Dank gilt der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP), die die Untersuchungen gefördert hat.



READ THE ENGLISH E-MAGAZINE

Test now for 30 days free of charge:
www.mtz-worldwide.com