

Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat

Dr. Kevin Schaper (Dipl.-Chem.)



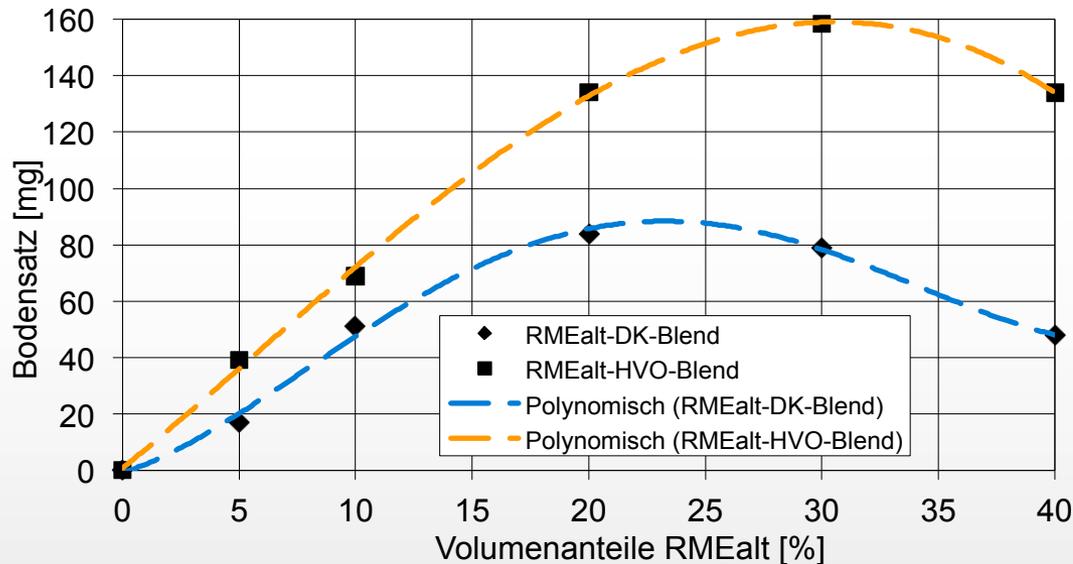
Agenda

- Motivation
- Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente
- Emissionsanalytik ausgewählter Blends
- Zusammenfassung

Motivation

Alterungsprodukte - FAME (Fettsäuremethylester)

- Alterungsanfälligkeit abhängig vom Doppelbindungsanteil bzw. vom Anteil besonders reaktiver bis-allylischer Wasserstoffpositionen
- Problematik auch bei UCOME (Used Cooking Oil Methyl Ester)
- Wirkung von Antioxidantien zeitlich begrenzt
- Relevanz für Plug-In Hybrid-Fahrzeuge aufgrund möglicher längerer Standzeiten



Sedimentbildung binärer Blends mit DK (Dieselkraftstoff) und HVO (hydrotreated vegetable oil) bei steigendem Anteil von künstlich gealtertem RME (Rapsölmethylester)



Ablagerungen einer künstlich gealterten B15-Mischung

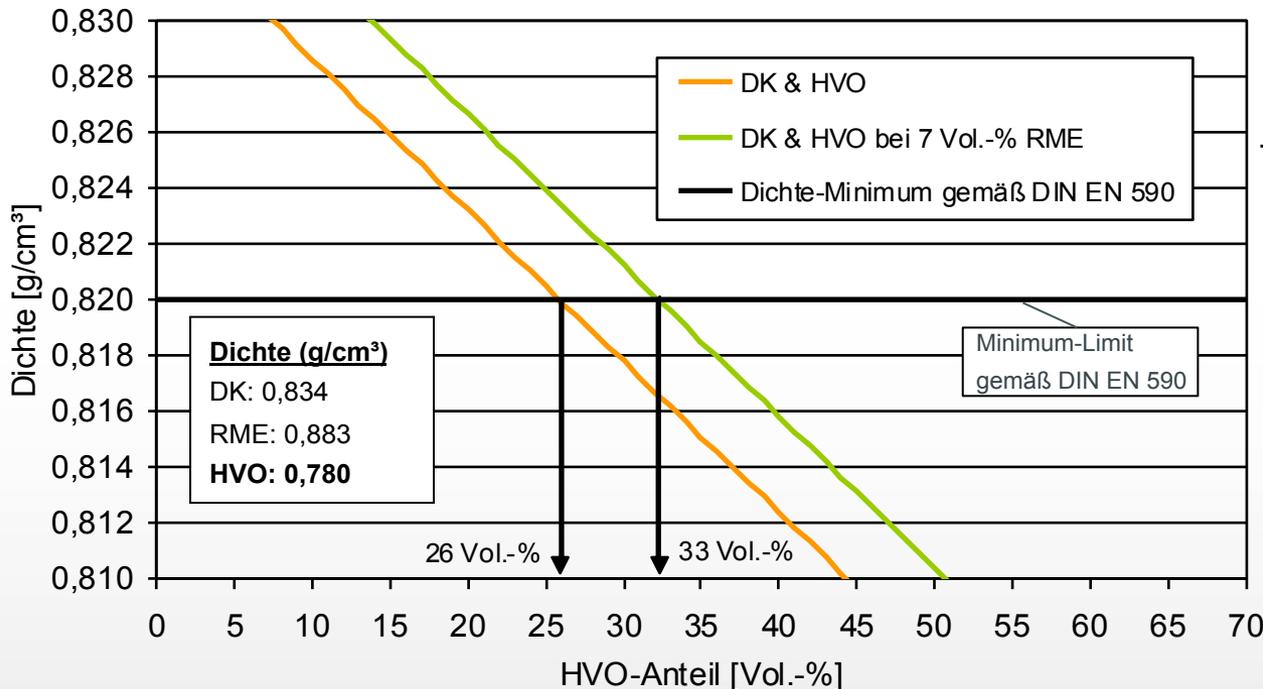
Lösungsansatz:

Abhilfe durch Polaritätssteigerung bedingt durch zusätzliche polare Kraftstoffkomponenten ohne Doppelbindungsanteil

Motivation

Dichte als limitierender Faktor (HVO & BtL) – DIN EN 590

- Besseres Emissionsverhalten von HVO und BtL (Biomass to Liquid) bezüglich Dieselkraftstoff
- HVO aus Reststoff, Abfall, Alge und Hefe zukunftsfähiger gegenüber konventioneller Biomasse
- Beimischungsanteil gemäß Dieselkraftstoffnorm (DIN EN 590) begrenzt durch zu geringe Dichte



- Mit 1 Vol.-% RME (max. 7 Vol.-%) kann 1 Vol.-% HVO zusätzlich gemäß DIN EN 590 ergänzt werden (max. 33 Vol.-%).

Lösungsansatz:
Abhilfe durch zusätzliche Kraftstoffkomponente mit deutlich höherer Dichte

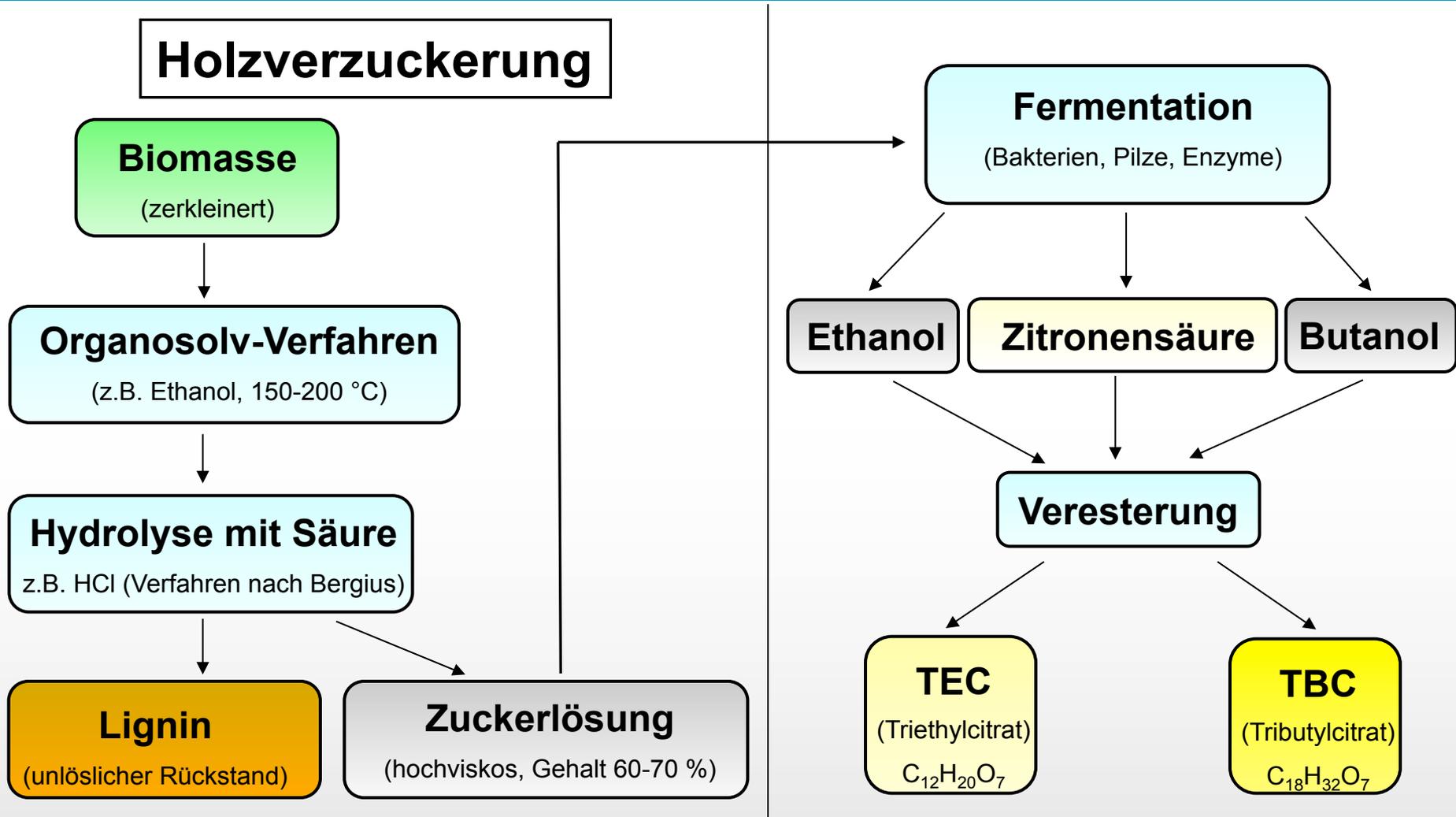
Dichte-Verlauf ausgewählter Blends mit steigendem HVO-Anteil unter Berücksichtigung des Minimums gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590

Agenda

- Motivation
- Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente
- Emissionsanalytik ausgewählter Blends
- Zusammenfassung

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Citratester-Herstellung

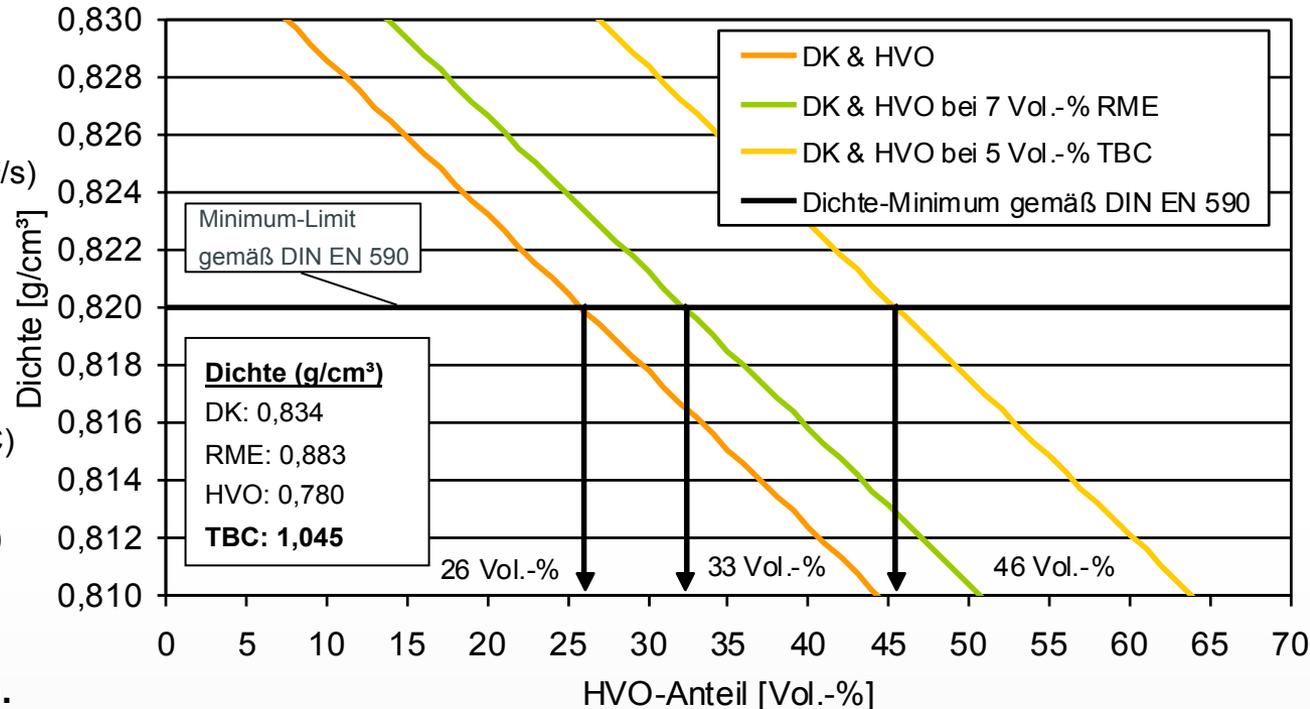


Citratester & Fettsäureester als Kraftstoffkomponente

Kraftstoffdaten von TBC und Einsatz im Blend

TBC (DIN EN 590 - Bezug)

- Dichte: 1,045 g/cm³ (≤ 0,845 g/cm³)
- Kin. Viskosität: 12,5 mm²/s (≤ 4,5 mm²/s)
- Flammpunkt: 184 °C (> 55 °C)
- Cetanzahl: 27 (≥ 51)
- Schmelzpunkt: -20 °C
- Siedelage: bis 390 °C
(max. 5 Vol.-% → 95 %-Punkt bei 360°C)
- Mit 1 Vol.-% TBC (max. 5 Vol.-%) können 4 Vol.-% HVO ergänzt werden (max. 46 Vol.-%) gemäß DIN EN 590



Dichte-Verlauf ausgewählter Blends mit steigendem HVO-Anteil unter Berücksichtigung des Minimums gemäß Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590

Fazit: Aufgrund der Dichte, Viskosität, Cetanzahl und Siedelage von TBC ist die Beimischung in Blends gemäß DIN EN 590 deutlich eingeschränkt (max. 5 Vol.-%). Durch Zugabe kann die geringe Dichte von HVO bzw. BtL aber effizient kompensiert werden.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Ausgewählte Fusel- und Fettalkohole

C-Atome	Alkohol	Kürzel	Produktion		
C ₄	1-Butanol	ButOH	+	o	
C ₅	Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol)	IsoAmylOH	o		
C ₅	Amylalkohol (1-Pentanol)	AmylOH	o	-	
C ₆	1-Hexanol	HexOH	-	-	
C ₈	1-Octanol	OctOH		-	+
C ₁₀	1-Decanol	DecOH		-	
C ₁₂	1-Dodecanol	DodecOH			+
C ₁₆	Cetylalkohol (1-Hexadecanol)	CetylOH			+

	Fuselalkohole
	Übergang
	Fettalkohole

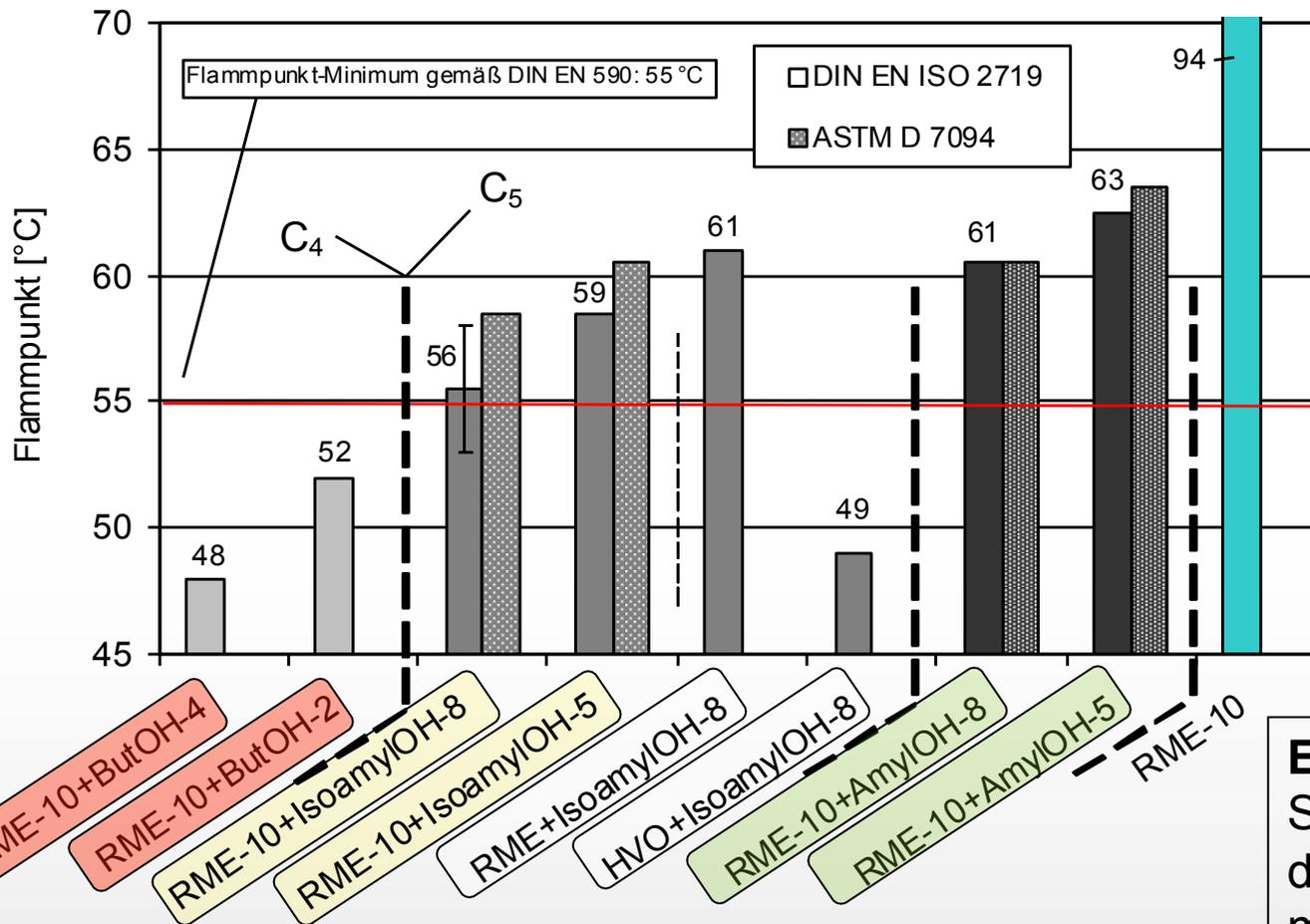
	Fermentation
	Fischer-Tropsch
	FAME-Synthese-Variante
	Tailor-Made Fuels (TMFB)

-	schlechte Ausbeute
o	mäßige Ausbeute
+	gute Ausbeute

Eine Aussage über den Einsatz als Kraftstoffkomponente kann nur unter Berücksichtigung normierter kraftstoffanalytischer Parameter erfolgen.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Flammpunkt von ausgewählten Blends mit Alkoholen



1-Butanol:
Ungeeignet

Isoamylalkohol:
Polaritätsabhängig
- aktuell grenzwertig

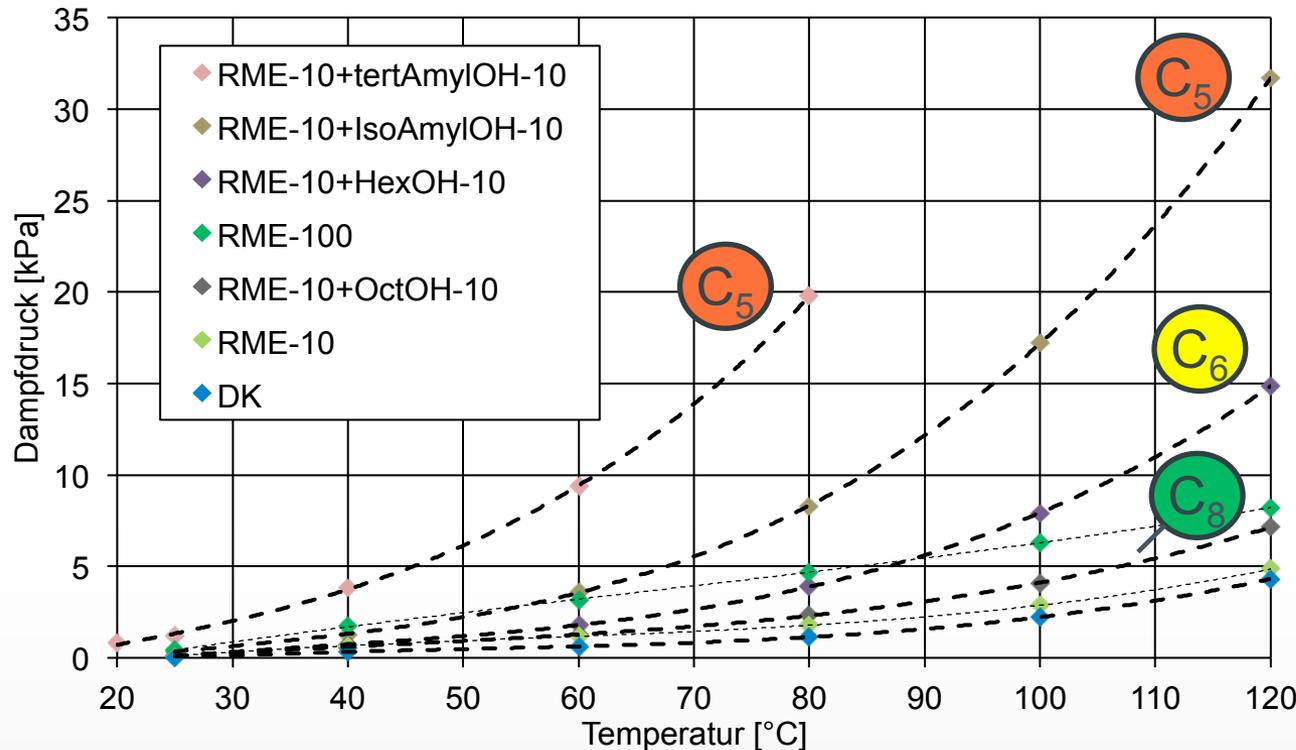
Amylalkohol:
Einschränkung
aufgrund möglicher
Dampfdruckproblematik

Ergebnis:
Statistische Absicherung
des Flammpunkts erst
mit Amylalkohol

Flammpunktbestimmung ausgewählter Blends mit Alkoholanteil in Vergleich zu B10 nach DIN EN ISO 2719 und ASTM D 7094; Alkoholzugabe erfolgte zu 100 Vol.-% (+)

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Dampfdruck von ausgewählten Blends mit Alkoholen



Dampfdruckbestimmung ausgewählter Blends und Reinkraftstoffe gemäß ASTM D6378 mit einer MINIVAP VPXpert (Grabner Instruments) im Temperaturbereich von 20-120 °C; Alkoholzugabe erfolgte zu 100 Vol.-% (+)

Dampfdruckbestimmung
(20-120 °C) nach ASTM D6378

Vermeidung von Kavitation

Kraftstoffauswahl:

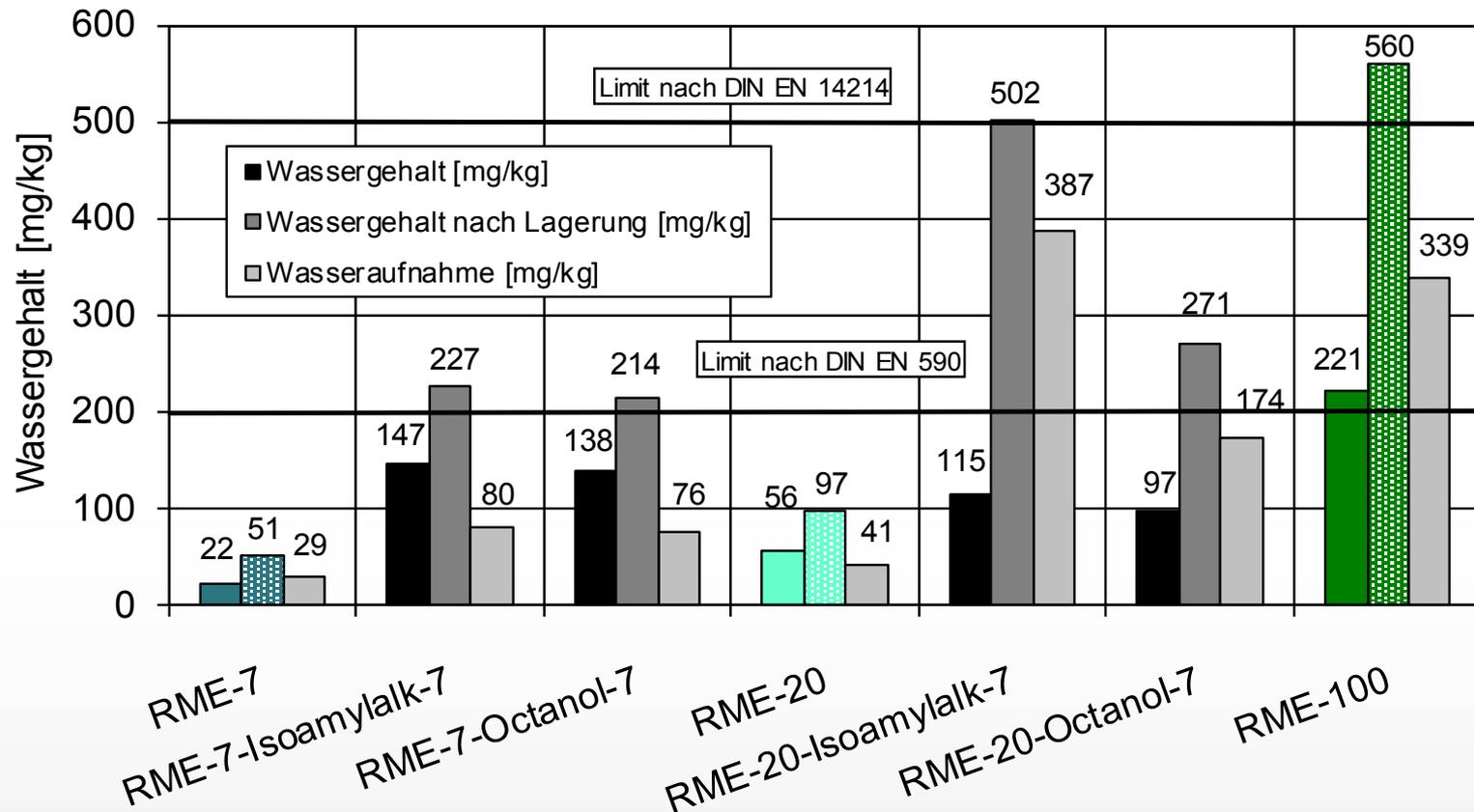
RME-10 mit Zugabe von 10 Vol.-% ausgewählter Fusel- und Fettalkohole im Vergleich zu DK, RME und RME-100

Ergebnisse:

- 1.) Die Blends mit tert- und iso-Amylalkohol zeigen einen stark erhöhten Dampfdruck.
- 2.) Der Blend mit 1-Hexanol ist erst bei 120 °C auffällig.
- 3.) Der Blend mit 1-Octanol erscheint generell unkritisch.

Fazit: Ausschluss der C₅-Fuselalkohole aufgrund einer möglichen Dampfdruckproblematik. 1-Hexanol scheint diesbezüglich grenzwertig zu sein.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente Wasseraufnahme ausgewählter Blends mit Alkoholen

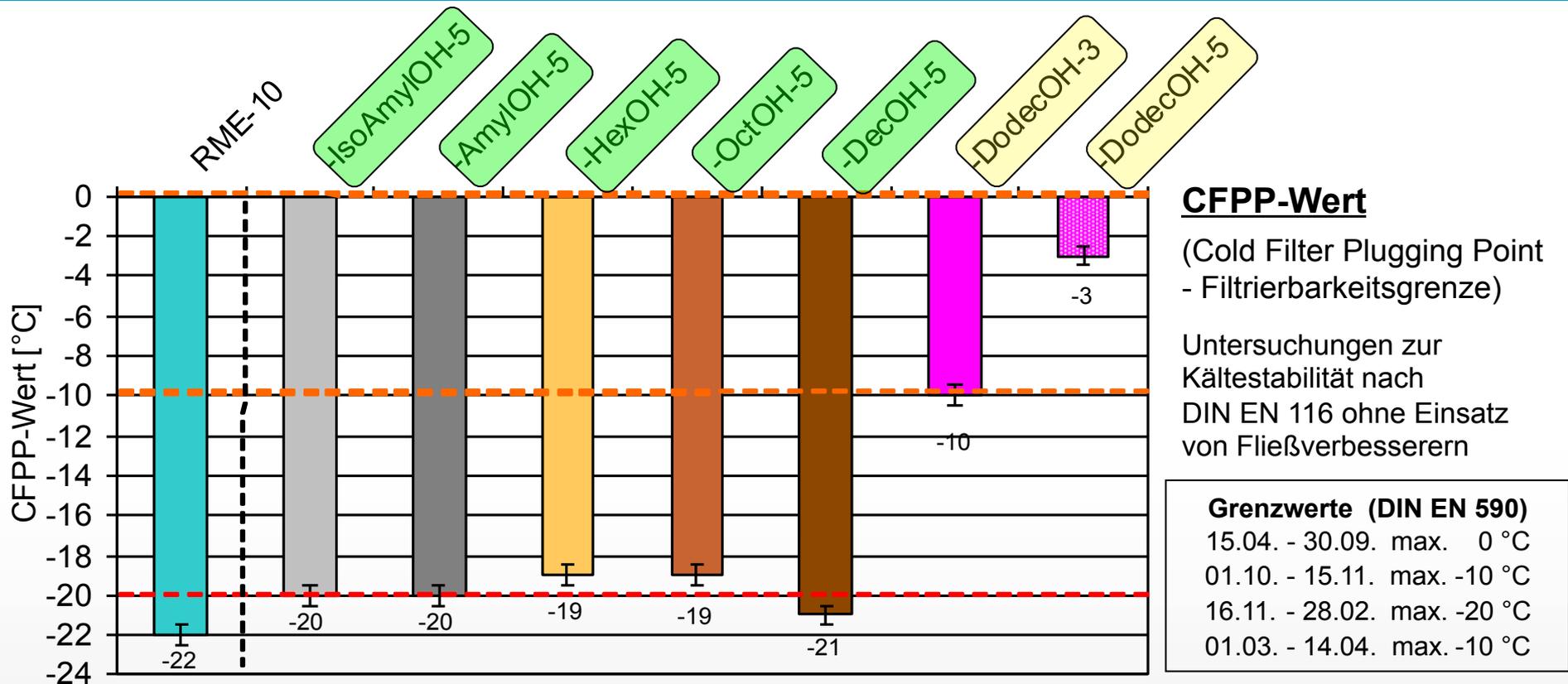


Lagerung in gesättigter Wasserdampfatmosfera für 10 Stunden bei 25 °C im Exsikkator (Wassergehalt: DIN EN ISO 12937)

Fazit: Bereits bei RME-7 bewirkt ein Anteil von 7 Vol.-% ausgewählter Alkohole eine Überschreitung des Grenzwertes für den Wassergehalt.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

CFPP-Wert von ausgewählten Blends mit Alkoholen



CFPP-Wert-Bestimmung ausgewählter Blends mit Alkoholanteil im Vergleich zu RME-10 nach DIN EN 116

Fazit: Zur Kontrolle des Winterkriteriums muss der CFPP-Wert generell untersucht werden - deutliche Beeinträchtigungen mit 1-Dodecanol.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Eignung ausgewählter Fusel- und Fettalkohole

C-Atome	Alkohol	Kürzel	Produktion			Eignung
C ₄	1-Butanol	ButOH	+	o		Flammpunkt
C ₅	Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol)	IsoAmylOH	o			Dampfdruck
C ₅	Amylalkohol (1-Pentanol)	AmylOH	o	-		Dampfdruck
C ₆	1-Hexanol	HexOH	-	-		Dampfdruck
C ₈	1-Octanol	OctOH		-	+	Geeignet
C ₁₀	1-Decanol	DecOH		-		Geeignet
C ₁₂	1-Dodecanol	DodecOH			+	CFPP-Wert
C ₁₆	Cetylalkohol (1-Hexadecanol)	CetylOH			+	Mischbarkeit

	Fuselalkohole
	Übergang
	Fettalkohole

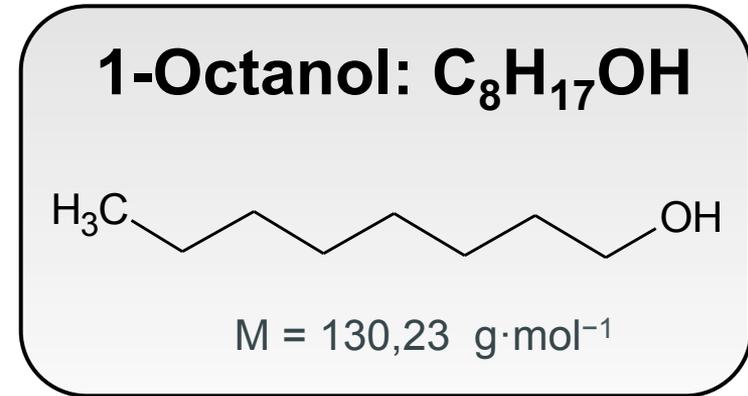
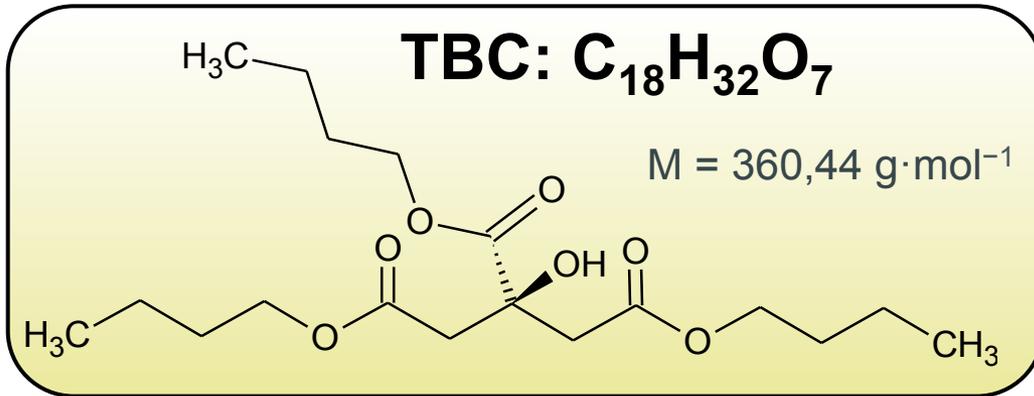
	Fermentation
	Fischer-Tropsch
	FAME-Synthese-Variante
	Tailor-Made Fuels (TMFB)

-	schlechte Ausbeute
o	mäßige Ausbeute
+	gute Ausbeute

Fazit: Hinsichtlich kraftstoffanalytischer Kriterien und einer regenerativen Produktion ist von den Fusel- und Fettalkoholen lediglich 1-Octanol besonders gut als Kraftstoffkomponente geeignet.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Polaritätssteigerung durch TBC und 1-Alkohole



COSMO-Oberfläche

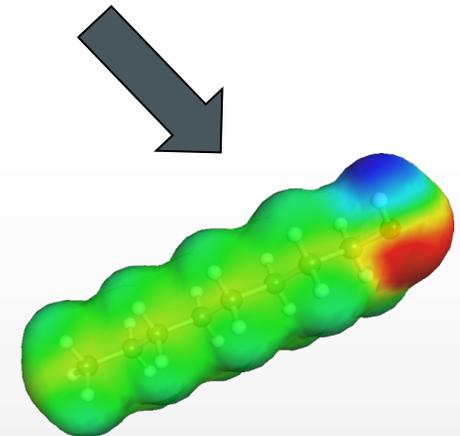
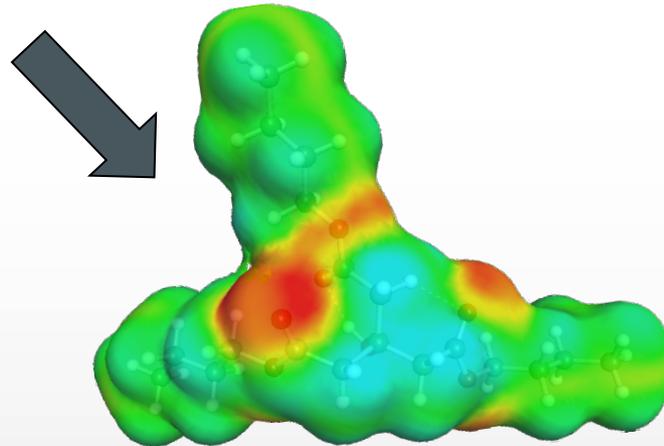
(Conductorlike screening model)

grün = unpolar

blau = polar (positiv)

rot = polar (negativ)

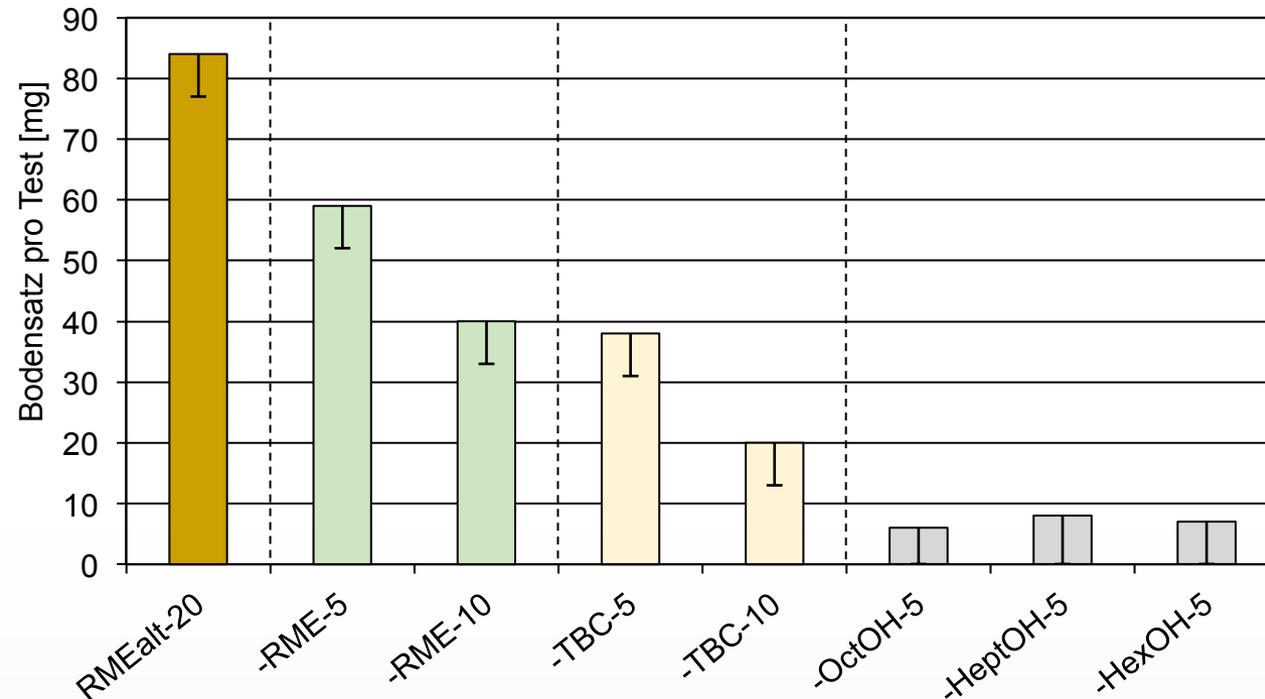
Farbintensität symbolisiert
Ausprägung der polaren
Bereiche



Ergebnis: Auswahl von 1-Octanol und TBC für Lösungsvermittlertests mit künstlich gealtertem Rapsölmethylester

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Lösungsvermittlereffizienz von TBC und 1-Octanol



Gravimetrische Methode - Lösungsvermittlereffizienz (volumetrisch)

- 1.) Lösungsvermittler (5 bzw. 10 Vol.-%) wird mit DK vorgelegt
- 2) Zugabe von künstlich gealtertem RME (20 Vol.-%) (10 mL)
- 3) Gravimetrische Kontrolle des Bodensatzes nach 14 Tagen
- 4) Lösungsvermittlereffizienz der Fettalkohole eigentlich ideal - Restmengen basieren bedingt durch die Methode auf Kraftstoffresten.

Lösungsvermittlereffizienz von TBC und ausgewählten Fettalkoholen mit gravimetrischer Methode

Ergebnis: Die Lösungsvermittlereffizienz der Fettalkohole liegt bei 100%. TBC zeigt bei gleicher Beimischung nur Werte im Mittelfeld. Die Effizienz liegt aber deutlich über der von RME.

Fazit: Die Fettalkohole und TBC haben im Blend das Potenzial, die Präzipitatbildung bei Verwendung von Biodiesel zu senken.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Künstliche Alterung im Batch-Reaktor - Autoxidation

Methode - Allgemein

- Temperiertes Reaktionsgefäß mit Magnetrührer
- 6 Stunden aktives Heizen
- Rückflusskühlung mit Schlangenkühler (Kryostat)
- Probenahme: 3 ml
- Anschließende Abkühlphase im geschlossenen System

Methode 1

- Heizen ohne Luftstrom unter N₂-Schutzgasatmosphäre
- Probenahme unter N₂-Strom

Methode 2

- Heizen mit Luftstrom im offenen System
- Probenahme ohne Luftstrom

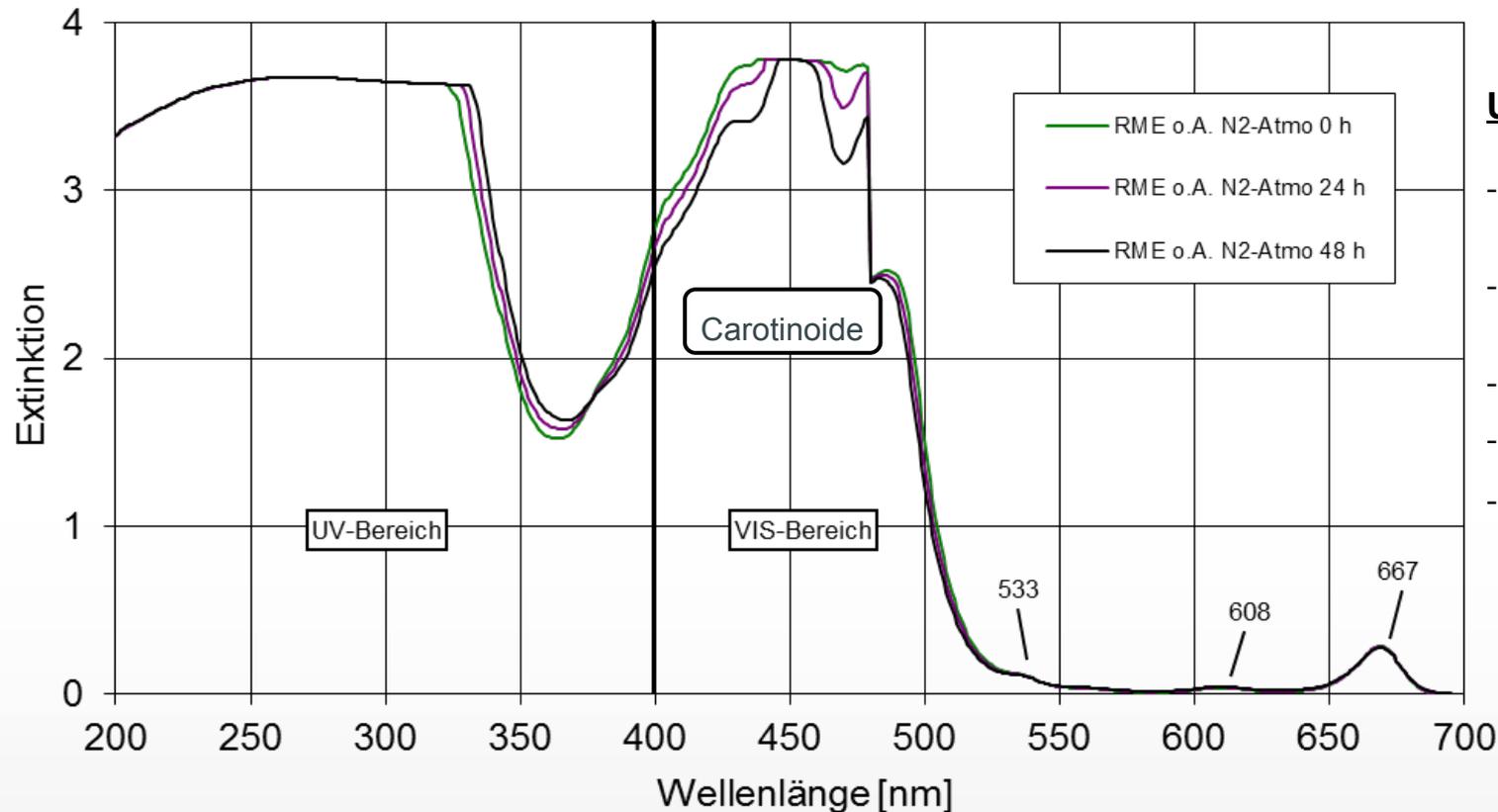
Kraftstoff (125 ml)	T _{Heiz} [°C]	Fluss [l/min]	T _{Kühl} [°C]	t _{heiz} [h]	t _{ges} [Tage]
RME (N ₂)	95	-	19,0	48	20
RME	110	0,30	19,0	54	14
RME-10-DK	110	0,30	18,5	24	7
RME-10-DecOH-6-DK	110	0,30	18,5	24	7
RME-10-DecOH-6-Hexdec	110	0,45	18,5	48	12



Aufbau der Alterungsapparaturen am Thünen-Institut für Agrartechnologie

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Künstliche Alterung im Batch-Reaktor - RME (N₂)



UV-VIS-Spektroskopie

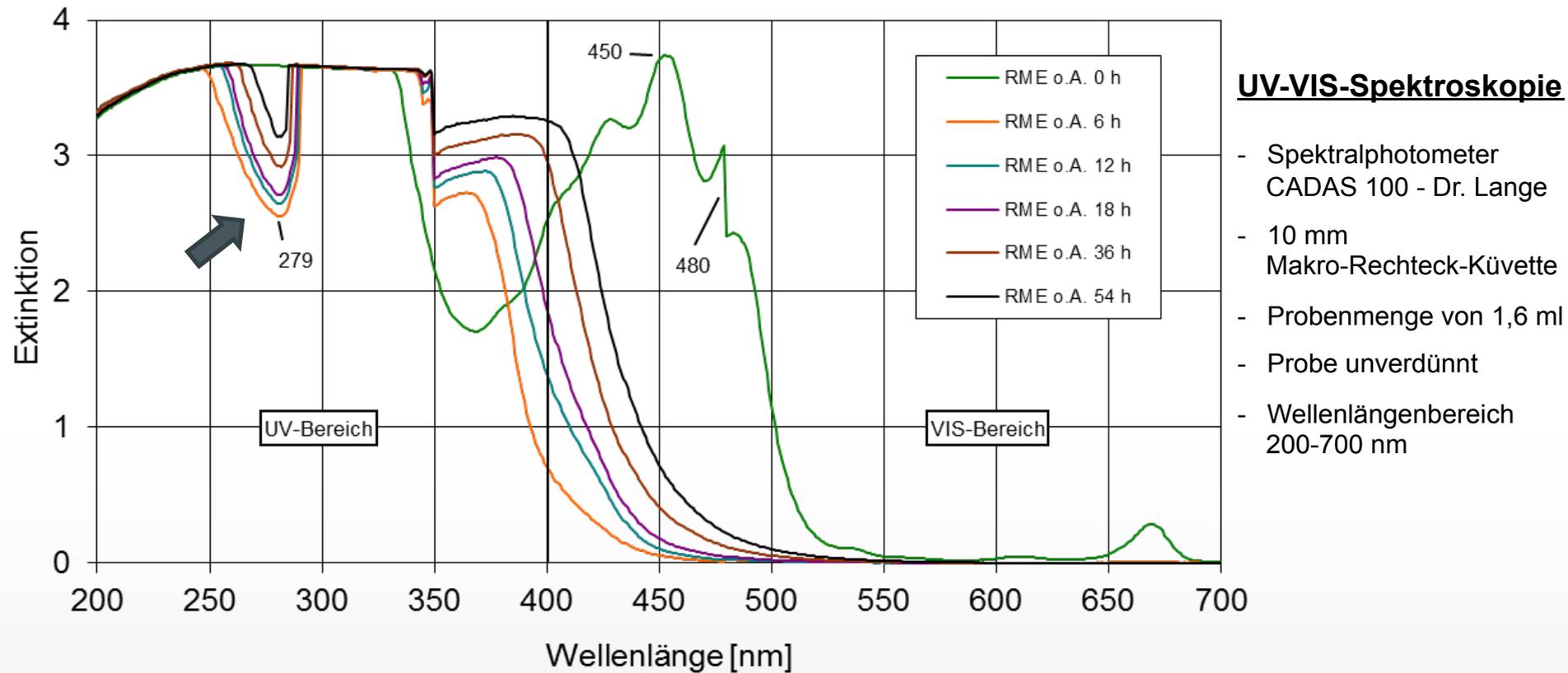
- Spektralphotometer CADAS 100 - Dr. Lange
- 10 mm Makro-Rechteck-Küvette
- Probenmenge von 1,6 ml
- Probe unverdünnt
- Wellenlängenbereich 200-700 nm

UV-VIS-Spektroskopie von RME ohne Additiv (o.A.) bei der künstlichen Alterung unter N₂-Schutzgasatmosphäre

Ergebnis: Unter Schutzgasatmosphäre erfolgt nahezu kein Carotinoid-Abbau.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Künstliche Alterung im Batch-Reaktor - RME

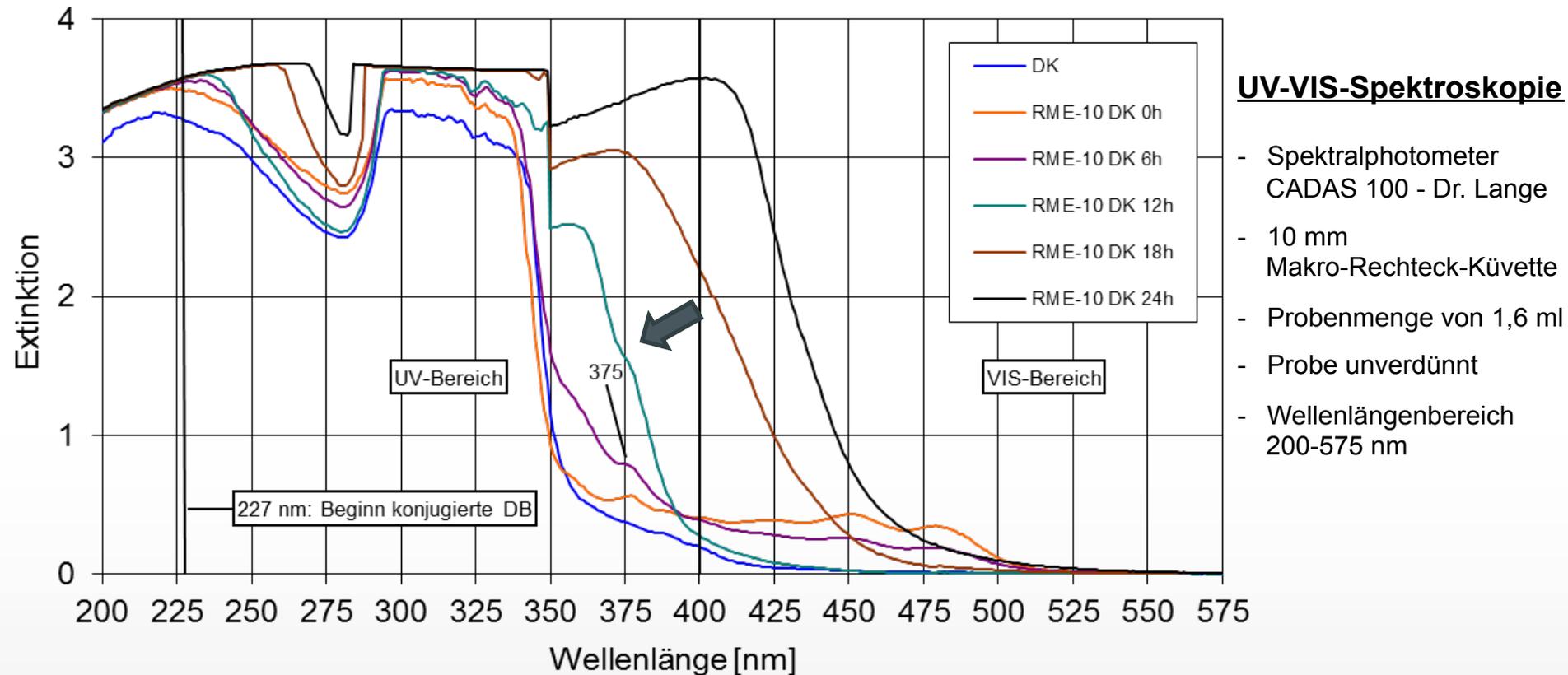


UV-VIS-Spektroskopie von RME ohne Additiv (o.A.); Wechsel von Schutzgasatmosphäre auf Luftstrom

Ergebnis: Mit Luftstrom erfolgt ein schneller Carotinoid-Abbau mit anschließender erneuter Verstärkung der UV-VIS-Aktivität ohne Präzipitatbildung.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Künstliche Alterung im Batch-Reaktor - RME-10 DK

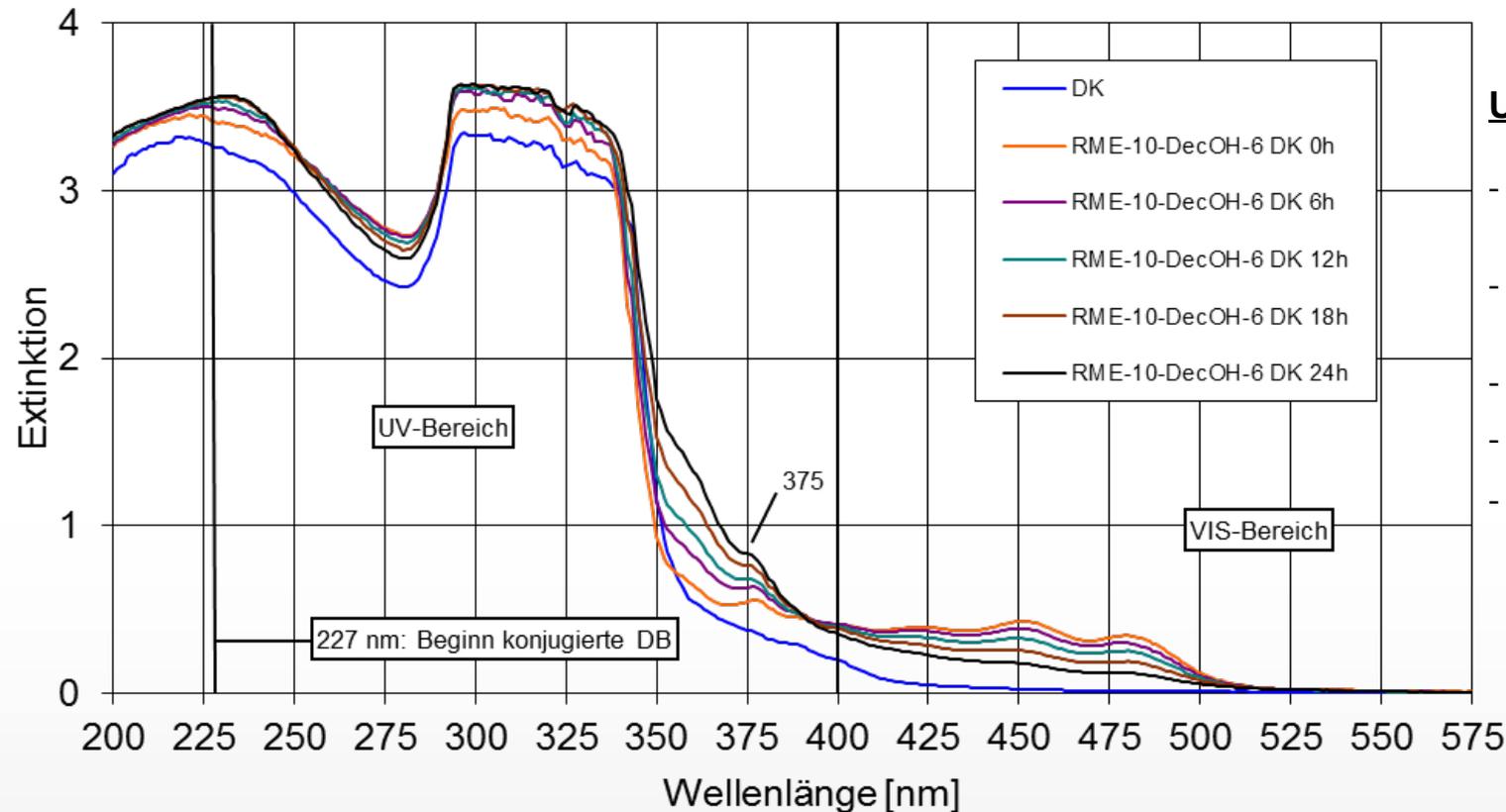


UV-VIS-Spektroskopie von RME-10 DK nach der künstlichen Alterung mit Luftstrom; Abbruch nach Präzipitatbildung

Ergebnis: Mit Luftstrom erfolgt nach dem Carotinoid-Abbau (12h) ein deutlicher Anstieg der UV-VIS-Aktivität mit Präzipitatbildung.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

Künstliche Alterung - RME-10-DecOH-6 DK



UV-VIS-Spektroskopie

- Spektralphotometer CADAS 100 - Dr. Lange
- 10 mm Makro-Rechteck-Küvette
- Probenmenge von 1,6 ml
- Probe unverdünnt
- Wellenlängenbereich 200-575 nm

UV-VIS-Spektroskopie von RME-10-DecOH-6 DK nach der künstlichen Alterung mit Luftstrom

Ergebnis: Mit Zusatz von 1-Decanol kann bei gleichen Alterungsparametern weder ein wesentlicher Anstieg der UV-VIS-Aktivität, noch Präzipitatbildung festgestellt werden.

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

REG50: Kraftstoffparameter nach DIN EN 590

Kraftstoffkomponente	Anteil
DK Referenzdiesel: CEC RF 06-03	50%
HVO Hydriertes Pflanzenöl	38%
RME Rapsölmethylester	7%
1-Octanol	3%
TBC	2%

REG50 erfüllt DIN EN 590 weitestgehend:

Cetanzahl: 60,5

Dichte: 821,4 kg/m³

Kin. Viskosität: 2,976 mm²/s

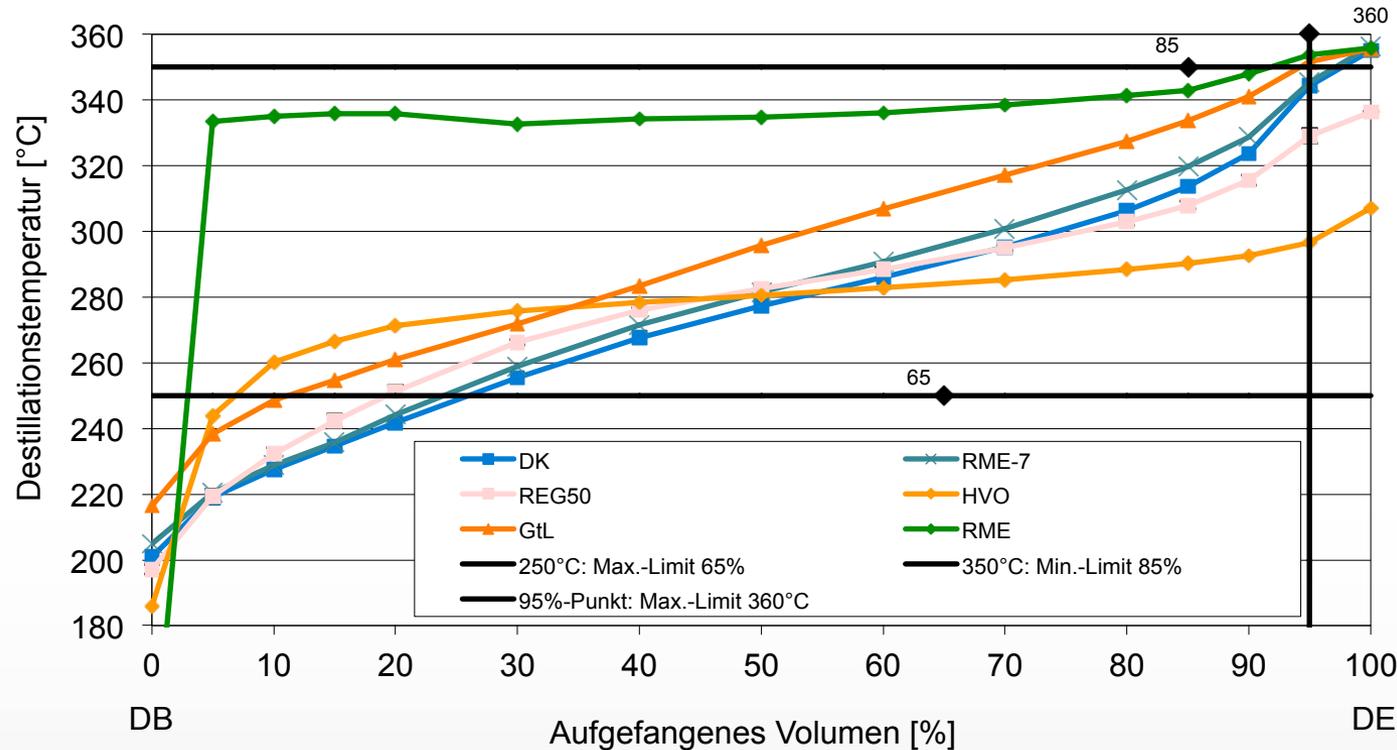
CFPP: -27 °C

Flammpunkt: 89 °C

Siedeverhalten: DK-ähnlich

Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente

REG50: Atmosphärische Destillation



Atmosphärische Destillation

(DIN EN ISO 3405)

Kraftstoffauswahl:

REG50 im Vergleich zu DK, GtL, HVO, RME und RME-7

Ergebnisse:

- 1.) Deutlicher Unterschied von HVO und GtL zu DK
- 2.) Sehr gute Annäherung an das Siedeverhalten von DK
- 3.) Keine erhöhte Destillationstemperatur im Bereich des 95%-Punkts für REG50 - Siedende sogar gegenüber DK abgesenkt

Atmosphärische Destillation ausgewählter Blends und Reinkraftstoffe gemäß DIN EN ISO 3405 mit Angabe der drei vorgeschriebenen Grenzwerte gemäß DIN EN 590; DB = Destillationsbeginn / DE = Destillationsende

Fazit: Es resultiert für REG50 ein ideales Siedeverhalten.

Citratester & Fettsäureester als Kraftstoffkomponente

REG50: Kraftstoffparameter nach DIN EN 590

Kraftstoffkomponente	Anteil
DK Referenzdiesel: CEC RF 06-03	50%
HVO Hydriertes Pflanzenöl	38%
RME Rapsölmethylester	7%
1-Octanol	3%
TBC	2%

REG50 erfüllt DIN EN 590 weitestgehend:

Cetanzahl: 60,5

Dichte: 821,4 kg/m³

Kin. Viskosität: 2,976 mm²/s

CFPP: -27 °C

Flammpunkt: 89 °C

Siedeverhalten: DK-ähnlich

Nicht erfüllt:

Fettsäuremethylestergehalt: 9% (V/V)

Methode nur spezifisch für Ester allgemein

Wassergehalt: 218 mg/kg (Limit: 200 mg/kg)

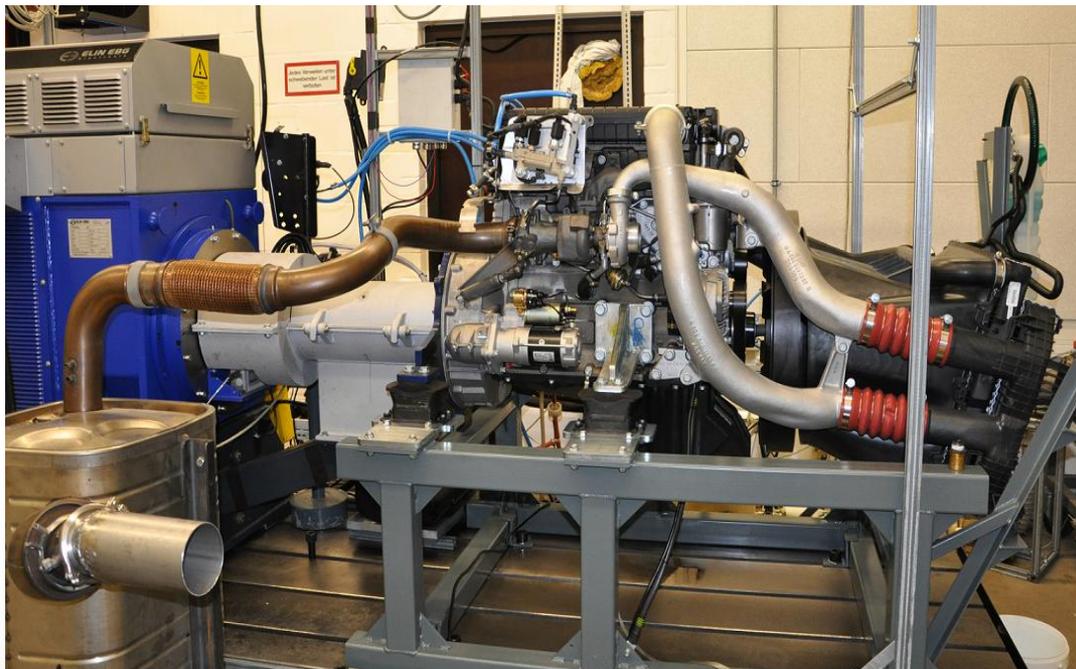
Fazit: Die vollständige Erfüllung der Kriterien der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 kann für REG50 als unkritisch gewertet werden.

Agenda

- Motivation
- Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente
- Emissionsanalytik ausgewählter Blends
- Zusammenfassung

Emissionsanalytik ausgewählter Blends

Prüfmotor OM 904 LA mit SCR-Katalysator



Verwendung des Prüfmotors OM 904 LA für ETC-Motorläufe am Motorprüfstand des Thünen-Instituts für Agrartechnologie (Braunschweig)

Zylinderhub	130 mm
Zylinderbohrung	102 mm
Zylinderanzahl	4
Hubvolumen	4250 cm ³
Nenn Drehzahl	2200 min ⁻¹
Nennleistung	130 kW
Maximales Drehmoment	675 Nm bei 1200 bis 1600 min ⁻¹
Abgas-Nachbehandlung	SCR-Katalysator (Vanadiumoxid)
Abgasnorm	Euro IV

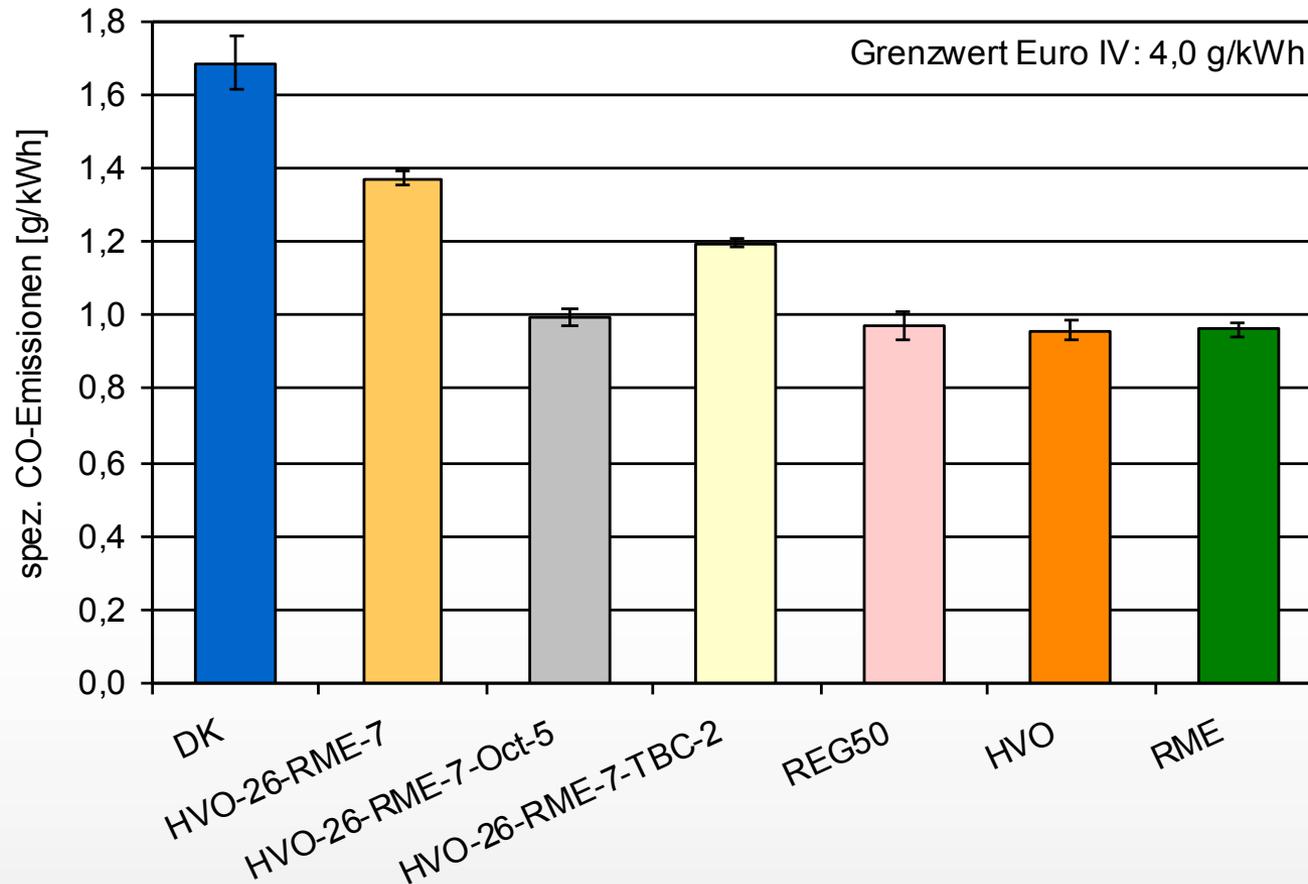
Emissionsanalytik ausgewählter Blends

ETC-Motorläufe (Euro IV) - Kraftstoffauswahl

	Bezeichnung	Zusammensetzung	
	DK	Referenzdieselmotorkraftstoff (nach CEC RF 06-03)	
	HVO-26-RME-7	67% DK, 26% HVO, 7% RME	
	HVO-26-RME-7-Oct-5	62% DK, 26% HVO, 7% RME, 5% 1-Octanol	
	HVO-26-RME-7-TBC-2	65% DK, 26% HVO, 7% RME, 2% TBC	
	REG50	50% DK, 38% HVO, 7% RME, 3% 1-Octanol, 2% TBC	
	HVO	Hydriertes Pflanzenöl	
	RME	Rapsölmethylester	

Emissionsanalytik ausgewählter Blends

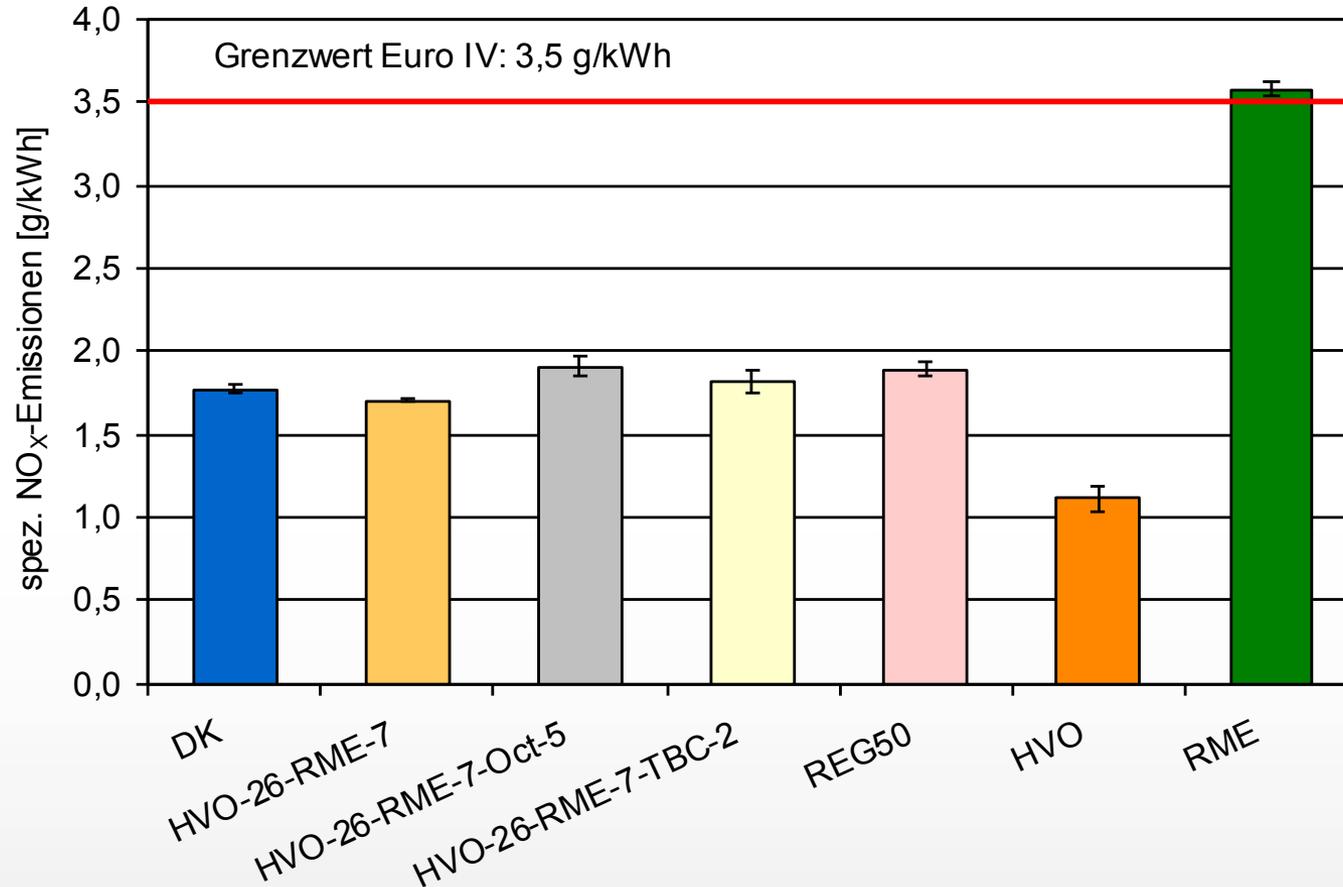
Spezifische CO-Emissionen (ETC-Motorläufe - Euro IV)



Ergebnis: Sehr niedriger CO-Wert für REG50 auf dem Niveau von HVO mit deutlicher Absenkung im Vergleich zu DK

Emissionsanalytik ausgewählter Blends

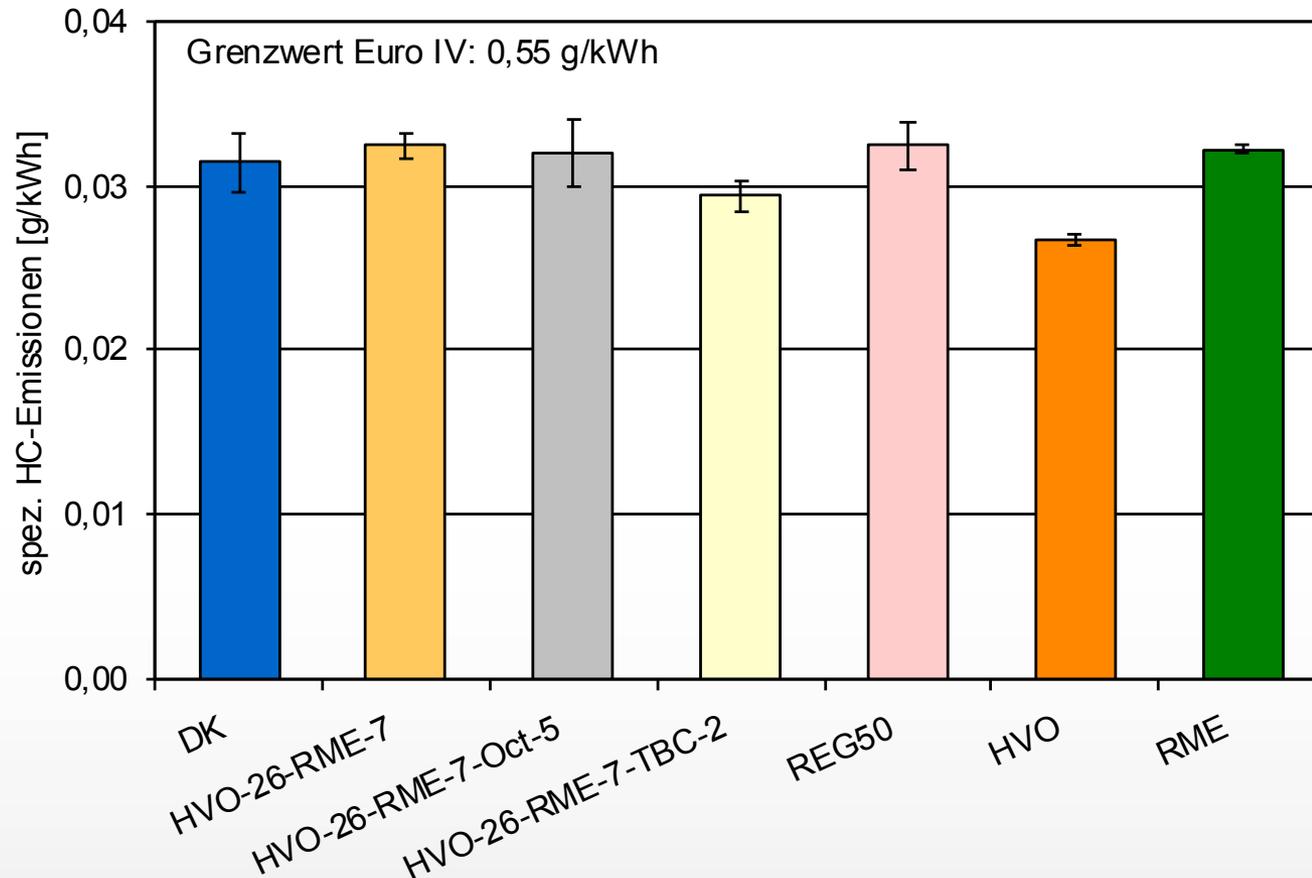
Spezifische NO_x -Emissionen (ETC-Motorläufe - Euro IV)



Ergebnis: REG50 zeigt eine leichte Erhöhung des NO_x -Werts bezüglich DK. Der Wert ist aber deutlich unterhalb des Grenzwerts nach Euro IV.

Emissionsanalytik ausgewählter Blends

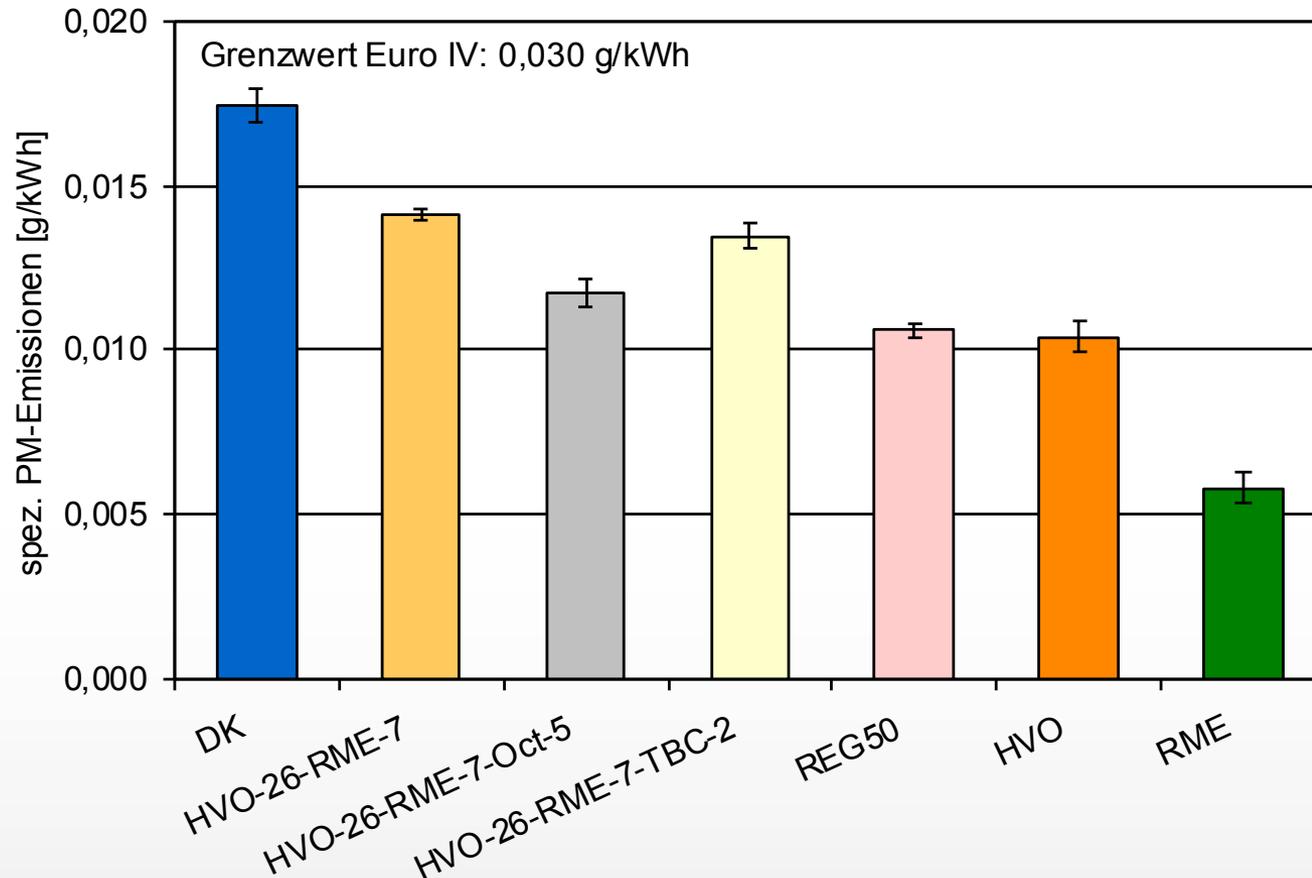
Spezifische HC-Emissionen (ETC-Motorläufe - Euro IV)



Ergebnis: Durch den Katalysortyp liegen allgemein sehr niedrige HC-Werte vor. Lediglich HVO zeigt noch eine weitere Absenkung des Wertenniveaus.

Emissionsanalytik ausgewählter Blends

Spezifische PM-Emissionen (ETC-Motorläufe - Euro IV)



Ergebnis: Sehr niedriger PM-Wert für REG50 auf dem Niveau von HVO.

Fazit: REG50 zeigt bei gesetzlich lim. Parametern ein sehr gutes Emissionsverhalten.

Agenda

- Motivation
- Citratester & Fettalkohole als Kraftstoffkomponente
- Emissionsanalytik ausgewählter Blends
- Zusammenfassung

Zusammenfassung

- Der Einsatz von TBC und 1-Alkoholen als Dieselkraftstoffkomponente ist bei Ausrichtung nach der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 möglich, aber eingeschränkt.
- Ausgewählte 1-Alkohole haben ein großes Potenzial als Lösungsvermittler für FAME-Alterungsprodukte. 1-Decanol hemmt sogar die Oligomerbildung.
- TBC zeigt neben dem großen Potenzial als regenerativer Dichte-Modifikator zusätzlich mittelmäßige Lösungsvermittlereigenschaften für FAME-Alterungsprodukte.
- Die Einhaltung der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 erscheint für den Multikomponentenblend REG50 unkritisch.
- Im Bereich der gesetzlich limitierten und nicht limitierten Abgasuntersuchungen zeigt REG50 ein sehr gutes Emissionsverhalten.

Fazit: TBC und die ausgewählten Fettalkohole sind als Kraftstoffkomponente gut geeignet. REG50 ist ein gemäß DIN EN 590 vielversprechender Multikomponentenblend mit hohem regenerativen Anteil.

Danksagung & Kontaktdaten

Ich danke der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (**ufop**), der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe (**FNR**), und der Gesellschaft der Freunde des Thünen-Instituts e.V. (**GdF**) für die Förderung der dieser Arbeit zugrundeliegenden Forschungsprojekte.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Kontakt:

Dr. Kevin Schaper

Oil, Gas and Chemicals -
Special Projects and Research -
Project Manager Automotive Sector

E-mail: kevin.schaper@sgs.com

SGS Germany GmbH

Benzstraße 12
38446 Wolfsburg

Phone: 05361 2728 035

Mobile: 0172 5457 357