



UFOP-SCHRIFTEN | BIODIESEL & CO.

ABSCHLUSSBERICHT

Biodiesel als integraler Bestandteil
zukunftsweisender Dieselkraftstoffe

Autoren

Martin Unglert, Susanne Proschke, Georg Kröner, Olaf Schröder, Markus Jakob
Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Biodiesel als integraler Bestandteil zukunftsweisender Dieselkraftstoffe

Bearbeitet von: Martin Unglert
 Susanne Proschke
 Georg Kröner
 Olaf Schröder
 Markus Jakob

Förderkennzeichen: UFOP-Projekt 540/183

Zuwendungsempfänger: Dr. Olaf Schröder
 Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg
 Friedrich-Streib-Str. 2
 96450 Coburg

Laufzeit des Vorhabens: 01.12.2018 – 30.09.2019

Inhalt

1	Einleitung	3
2	Material und Methoden	4
2.1	Verwendeten Kraftstoffe	4
2.2	Verwendete Messmethoden	5
2.2.1	Permittivität	5
2.2.2	Infrarotspektroskopie	6
2.3	Verwendete Alterungsmethode	7
3	Untersuchungsergebnisse	8
3.1	Entmischungsuntersuchungen	8
3.1.1	Theorie der Hansenparameter	8
3.1.2	Experimentelle Entmischungsuntersuchungen	11
3.1.3	Numerische Entmischungsuntersuchungen	13
3.1.4	Kristallisation von C18:0 als Limitierung für die Mischbarkeit	21
3.2	Alterung ternärer Kraftstoffmischungen	21
3.2.1	Qualitative Prüfung der gealterten Kraftstoffmischungen	23
3.2.2	Volumenanalyse der getrennten Phasen	26
3.2.3	Infrarotspektroskopie	28
3.2.4	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	32
4	Zusammenfassung	35
5	Anhang	38
6	Literaturverzeichnis	44

1 Einleitung

Die Nutzung regenerativ erzeugter Kraftstoffe ist ein Kernaspekt nachhaltiger Mobilitätsentwicklung [1,2,3,4,5]. Die regenerativ erzeugten Kraftstoffe bieten eine potentielle Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern und alternative Kraftstoffeigenschaften, die zur Optimierung der motorischen Verbrennung genutzt werden können^[6,7]. Um aber den Energiebedarf der individuellen Mobilität decken zu können, werden nach aktuellem Stand der Technik verschiedene Alternativkraftstoffe gleichzeitig im Markt genutzt werden müssen. Aus dieser gleichzeitigen Nutzung unterschiedlicher Kraftstoffarten entsteht das technische Problem, dass es bei ungünstigen Kraftstoffkombinationen zu ungewollten Entmischungs- und Alterungsprozessen im Tank kommen kann. Diese Prozesse müssen im Detail untersucht und verstanden werden.

Das hier vorgestellte Forschungsprojekt „Biodiesel als integraler Bestandteil zukunftsweisender Dieselmotorkraftstoffe“ untersucht die Entmischungs- und Alterungsprozesse von drei vielversprechenden, dieselmotorischen Alternativkraftstoffen. Die Kraftstoffe sind hydrierte Pflanzenöle (HVO), Polyoxymethyldimethylether (OME) und Rapsmethylester (RME), die in Kapitel 2.1 beschrieben werden^[8,9]. Bei diesen Kraftstoffen, kann je nach Zusammensetzung sehr leicht eine Entmischung auftreten. Daher wird im Rahmen dieser Untersuchungen RME als Lösungsvermittler zwischen HVO und OME untersucht.

Die Untersuchungen in diesem Bericht gliedern sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden Mischungen der drei genannten Kraftstoffe auf deren Entmischungsstabilität hin untersucht. Hierfür werden sowohl experimentelle als auch numerische Ansätze verwendet. Im zweiten Teil werden die Alterungsphänomene ausgesuchter Kraftstoffmischungen untersucht. Bei beiden Untersuchungen liegt besonderes Augenmerk auf der Nutzung erhöhter RME Beimischungen und dessen Wirkung auf Mischungs- und Alterungsstabilität.

2 Material und Methoden

Die Untersuchungen dieses Projekts beinhalten experimentelle als auch numerische Ansätze. Um die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen in Kapitel 3 und 4 interpretieren zu können, werden in Kapitel 2 zunächst die verwendeten Kraftstoffe und Messmethoden beschrieben.

2.1 Verwendeten Kraftstoffe

Im Rahmen dieses Projekts werden Mischungs- und Alterungsprozesse verschiedener, dieselmotorischer Alternativkraftstoffe untersucht. Tab. 1 zeigt eine Übersicht der untersuchten Kraftstoffe, bei der neben der Kraftstoffart und Additivierung auch zusätzliche Beschreibung und Bezugsquellen angegeben sind, um eine eindeutige Zuordnung gewährleisten zu können. Die Mischbarkeitsuntersuchungen in Kapitel 3.2. und die Alterungsuntersuchungen in Kapitel 4 beinhalten Tests und Berechnungen ausschließlich mit unadditivierten Kraftstoffen. Für die Untersuchung der Alterungsprozesse werden die unadditivierten Kraftstoffe verwendet, um Quereinflüsse der Additivierungskomponenten ausschließen zu können. In Bezug auf den Kraftstoff OME wird betont, dass sich die Zusammensetzung je nach Charge sowohl durch die Additivierung als auch durch die Produktion des Grundkraftstoffs stark unterscheiden können. Die in diesem Projekt gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf den im Folgenden genauer definierten Kraftstoffe.

Tab. 1: Übersicht der verwendeten Kraftstoffe.

Kraftstoff	Additivierung	Beschreibung	Bezug
Rapsölmethylester (RME)	unadditiviert	Nicht destilliert; Enthält natürliche Antioxidantien	ASG
Hydriertes Pflanzenöl (HVO)	unadditiviert	Nach Neste Verfahren isomerisiert	Neste
Polyoxymethyldimethylether (OME)	unadditiviert	Enthält OME ₃ bis OME ₆	ASG
Stearinsäuremethylester (C18:0)	unadditiviert	Laborchemikalie	Sigma-Aldrich

Der unadditivierte HVO enthält die Mitteldestillatfraktion von iso- und n-paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Der Gesamtaromatengehalt beträgt maximal ein Masseprozent. Der Siedebereich liegt zwischen 180 und 320 °C (EN ISO 3405), der Flammpunkt bei >61 °C und die Zündtemperatur bei 204 °C. Der unadditivierte RME entspricht den Vorgaben gemäß DIN EN 14214. Die Zusammensetzung des unadditivierten OME liegt nach Sicherheitsdatenblatt bei 40-80 % OME₃, 15-40% OME₄, 0-20 % OME₅ und 0-9,9 % OME₆. Der Siedebeginn (EN ISO 3405) beträgt

150 °C und der Flammpunkt (DIN EN ISO 2719) bei >50 °C. Stearinsäuremethylester wird mit einer Reinheit von ≥ 96 % eingesetzt. Der Schmelzbereich liegt zwischen 37 und 41 °C und der Siedepunkt beträgt 181-182 °C. Weitere Eigenschaften und Informationen sind der Literatur zu entnehmen.^[1,3,4,7]

2.2 Verwendete Messmethoden

Die experimentellen Untersuchungen in diesem Projekt basieren auf der dielektrischen Relaxationsspektroskopie und Infrarotspektroskopie. Beide Messprinzipien werden im Folgenden erklärt, bevor die Messergebnisse in Kapitel 3 und 4 interpretiert werden.

2.2.1 Permittivität

Die Permittivität beschreibt die elektrodynamische Durchlässigkeit eines Mediums für elektrische (Wechsel-)Felder, wobei die Durchlässigkeit durch die Eigenschaften des Mediums beeinflusst werden. Im Grundaufbau basieren Permittivitätssensoren auf elektrischen Kondensatoren, in denen zwei elektrisch leitfähige Oberflächen mit Wechselstrom beaufschlagt sind. Wird ein Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten eingebracht, ändern sich die dielektrischen Parameter entsprechend der auftretenden Polarisierungseffekte. Dabei werden vier unterschiedliche Polarisierungsarten unterschieden (Elektronen-, Grenzflächen-, Orientierungs- und Ionenpolarisation). Die Elektronenpolarisation basiert auf einer Interaktion zwischen elektrischen Feldern und der Elektronenhülle. Polare Verbindungen besitzen ein permanentes Dipolmoment, das im Wechselfeld zu einer Orientierung der Dipole entsprechend dem angelegten Feld führt. Unpolare Verbindungen zeigen keine Orientierungspolarisation, wodurch unpolare Verbindungen kleine Permittivitätswerte und polare Verbindungen größere Werte aufweisen. Dadurch können polare und unpolare Verbindungen anhand der Größe der relativen Permittivität unterschieden werden. Die Ionenpolarisation bezeichnet die Verschiebung von negativ und positiv geladenen Teilchen im elektrischen Feld. Um den Einfluss der Grenzflächenpolarisation auf die Messung zu minimieren wurde die Messung bei 1 MHz ausgewertet.

Die relative Permittivität ist durch den Quotient der Kapazität des Mediums $C(\omega, T)$ und der Leerkapazität $C_0(\omega, T)$ definiert, wobei ω die Frequenz der Wechselspannung und T die Temperatur ist (Gleichung 1).

$$\epsilon_r'(\omega, T) = \frac{C(\omega, T)}{C_0(\omega, T)} \quad (1)$$

Die Permittivität ist zudem eine komplexwertige Funktion, die sich aus Realteil $\epsilon_r'(\omega, T)$ und Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ zusammensetzt (Gleichung 2). Der Realteil (relative Permittivität) wird durch die Polarisierungseffekte beeinflusst, wohingegen der Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ die dabei auftretenden Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste wiedergibt.

$$\epsilon_r(\omega, T) = \epsilon_r'(\omega, T) - j\epsilon_r''(\omega, T) \quad (2)$$

Für die Permittivitätsmessungen wird ein Zylinderkondensator verwendet, bei dem Feldlinien außerhalb des Probenvolumens durch eine so genannte Schutzringanordnung abgeleitet werden. Die gemessene Kapazität liegt somit ausschließlich in der Probe, wodurch Gleichung 1 zur Bestimmung der Permittivität verwendet werden kann. Die Messung erfolgte mit einem Impedanzanalysator (Keysight E4990A), der die Kapazität und den Verlustfaktor bestimmt. Die Frequenz der Wechselspannung wird in einem Bereich zwischen 200 Hz und 120 MHz moduliert, wobei die Werte der relativen Permittivität standardmäßig bei 1 MHz angegeben werden. Mit einer Temperaturkontrolleinheit (Belektronig HAT control; Temperaturfühler PT100) und einer externen Kühlung erfolgten alle Messungen bei 25 °C.

2.2.2 Infrarotspektroskopie

Bei der Infrarotspektroskopie wird elektromagnetische Strahlung definierter Wellenlängen durch eine zu untersuchende Probe geleitet. Innerhalb der Probe absorbieren Moleküle die Strahlung auf molekulspezifischen Wellenlängen, so dass die Analyse der austretenden Strahlung Rückschlüsse auf die Molekülgruppen ermöglicht. Durch diese Analysemethoden lassen sich damit nicht nur individuelle Molekülgruppen identifizieren, sondern auch Änderungen der Molekülgruppen durch z.B. Alterungsprozesse untersuchen.

Die Änderungen der funktionellen Gruppen während der Alterung, die durch die Autooxidation der Kraftstoffe resultiert, werden mit einem Fourier-transformierten-Infrarot-Spektrometer (FTIR), Nicolet 6700 FTIR der Firma Thermo Scientific im ATR-Messprinzip, gemessen. Die Spektren werden im Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 650 cm^{-1} bei 16-facher Mehrfachbestimmung aufgenommen. Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software Omnic der Firma Thermo Scientific.

2.3 Verwendete Alterungsmethode

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird eine, an der Hochschule Coburg entwickelte Alterungsapparatur verwendet, die eine gleichzeitige Alterung großer, zum Teil leicht flüchtiger Kraftstoffe ermöglicht. Diese Alterungsapparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt und gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil der Apparatur (Abb.1 links) befindet sich eine Luftzufuhr mit definierter Volumenstromregelung. Diese Regelung ist auf konstant 10 L/h Luftzufuhr eingestellt, um Quereinflüsse durch variierende Luftvolumenströme ausschließen zu können. Teil 2 der Alterungsapparatur (Abb. 1 mittig) beinhaltet eine Luftentfeuchtung, die aus einem Wasserabscheider, einem Molekularsieb und einer Kaliumhydroxidfilter besteht. Diese Luftentfeuchtung ist notwendig, um den Eintrag und damit den Einfluss der zugeführten Luftfeuchtigkeit definiert einstellen zu können. In diesem Aufbau kann die relative Luftfeuchtigkeit (r.H.) der durchströmenden Luft bei 25 °C Eintrittstemperatur von 50 auf 15 % absenkt werden.

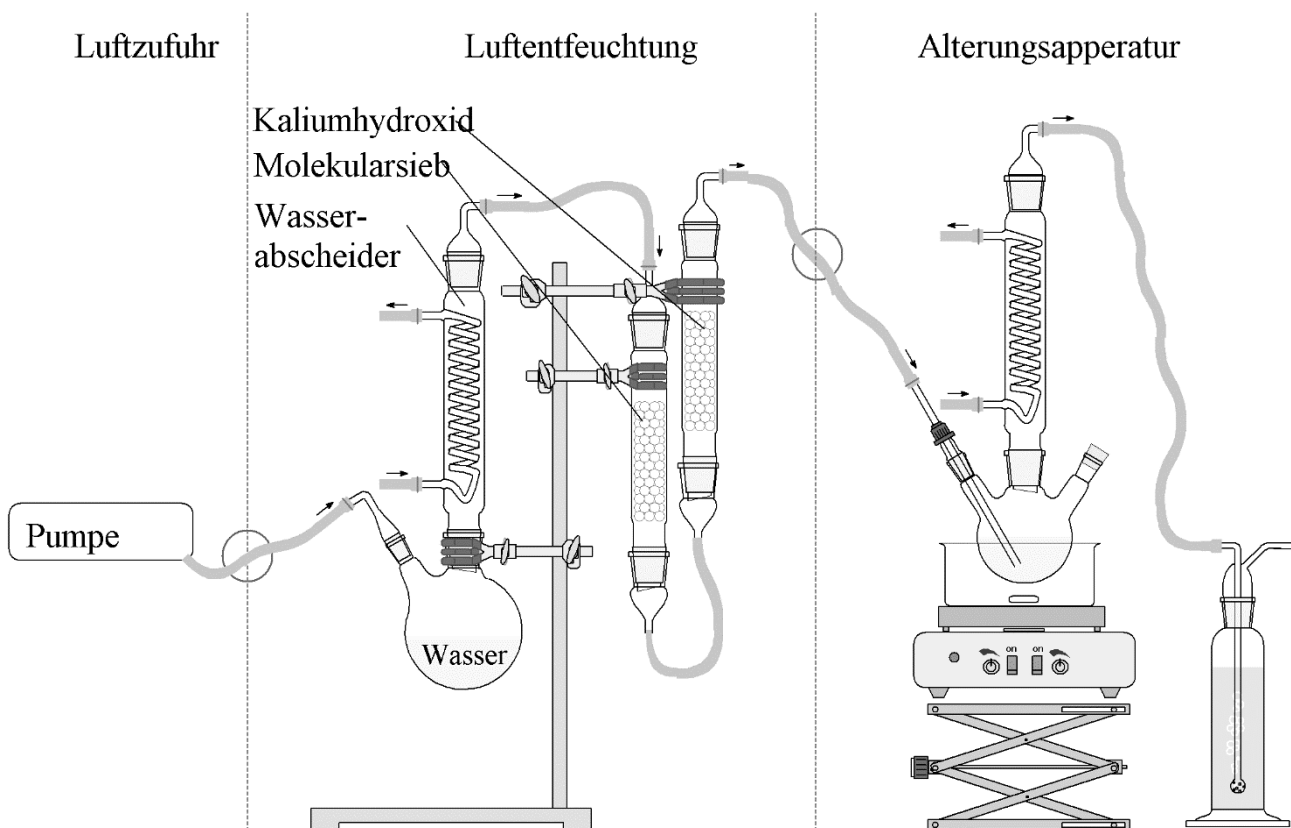


Abb. 1: Skizze der Alterungsapparatur mit Luftentfeuchtung.

Im dritten Abschnitt des Alterungsaufbaus, der in Abb. 1 rechts dargestellt ist, befindet sich die eigentliche Alterungsapparatur, die an das Rancimat Alterungsverfahren angelehnt ist. In diesem Aufbau werden Kraftstoffproben erhitzt und gleichzeitig mit dem entfeuchteten Luftvolumenstrom durchmischt. Die Kraftstoffprobe wird an dieser Stelle für eine definierte Dauer von 120 Stunden, erhöhten Temperaturen von 110 °C und Luftdurchströmung von 10 L/h ausgesetzt, um die Probe künstlich zu altern. Um zu verhindern, dass leichtflüchtige Komponenten aus dem System ausdampfen, ist der Auslass der Alterungsapparatur mit einem Rückflusskühler versehen. Falls leichtflüchtige Kraftstoffkomponenten ausdampfen, werden diese an dem Rückflusskühler kondensiert und tropfen wieder zurück in die Probe. Die beschriebene Apparatur ermöglicht damit eine kontrollierte Probenalterung unter definierten Randbedingungen von Dauer, Temperatur, Luftfeuchtigkeit auch von leichtflüchtigen Verbindungen und ist somit die Grundlage der Experimente aus Kapitel 4. Die Nutzung der gezeigten Alterungsapparatur ist notwendig, da in den Standardmethoden wie z.B. dem Rancimat-Verfahren nur deutlich kleinere Probenvolumina und keine leichtflüchtigen Verbindungen gealtert werden können. Im Rahmen der hier vorstellten Untersuchungen werden in dem gezeigten Aufbau Proben mit 220 mL gealtert.

3 Untersuchungsergebnisse

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, beinhaltet dieses Projekt Untersuchungen zu Mischungs- und Alterungsstabilitäten von OME, HVO und RME (bzw. OME, HVO und C18:0) Mischungen. In den beiden folgenden Unterkapiteln werden zunächst die Grundlagen der Untersuchungen zur Mischungs- und Alterungsstabilität beschrieben, bevor im Anschluss das Potential der RME (bzw. C18:0) Beimischung als Lösungsvermittler diskutiert wird.

3.1 Entmischungsuntersuchungen

3.1.1 Theorie der Hansenparameter

Die Theorie der Hansenparameter besagt, dass verschiedene Flüssigkeiten nur dann ohne Phasentrennung in Mischung gehen, wenn sich die Reinstoffe in spezifischen Eigenschaften nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die in der Hansen Theorie als relevant betrachteten Eigenschaften sind Wasserstoffbrückenbindung, Polarität und London Wechselwirkungen der einzelnen Stoffe, die im Folgenden einzeln beschrieben werden.

- Wasserstoffbrückenbindungen:
Anziehende Wechselwirkung eines kovalent gebundenen Wasserstoffs mit einem freien Elektronenpaar. Das Wasserstoffatom muss dafür polar gebunden sein.
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung:
Kräfte zwischen Molekülen mit permanentem elektrischen Dipolmoment. Die Stärke der Wechselwirkung liegt über den London-Wechselwirkungen.
- London-Wechselwirkung:
Schwache Anziehungskräfte zwischen unpolaren und polaren Molekülen, die durch die Ausbildung von spontanen und induzierten Dipolen entstehen.

Die Theorie der Hansenparameter beruht auf der Betrachtung der kohäsiven Energiedichte (δ) (Gleichung 3). Mit der idealen Gaskonstante (R), dem molaren Volumen (V_m), der Temperatur (T) und der Verdampfungsenthalpie (ΔH_v) beschreibt die kohäsive Energiedichte die nötige Energie, um ein bestimmtes Volumen an Molekülen von dessen benachbarten Molekülen zu unendlicher Trennung zu bewegen.^{[10][11]}

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (3)$$

Die Hansenparameter unterteilen, entsprechend der drei beschriebenen intermolekularen Wechselwirkungen, die kohäsive Energiedichte in die Anteile der drei Parameter Londonwechselwirkungen (δ_D), polaren Wechselwirkungen (δ_P) und Wasserstoffbrückenbindungen (δ_H) (Gleichung 4).

$$\delta = \delta_D + \delta_P + \delta_H \quad (4)$$

Das Maß, in dem sich zwei zu mischenden Flüssigkeiten ohne Entmischung unterscheiden können bzw. wenn sich ein Feststoff vollständig im Lösungsmittel löst, wird durch den relativen Entmischungsradius nach Formel (5) und (6) beschrieben.

$$R_a^2 = 4 * (\delta D1 - \delta D2)^2 + (\delta P1 - \delta P2)^2 + (\delta H1 - \delta H2)^2 \quad (5)$$

$$RED = R_a / R_0 \quad (6)$$

In Formel (5) sind die Londonwechselwirkungskräfte δD , Dipolwechselwirkungen δP und Wasserstoffbrückenbindungen δH von Flüssigkeit 1 und 2 eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die entsprechenden Parameter der beiden Flüssigkeiten subtrahiert, die einzelnen Differenzen quadriert und die Quadrate der einzelnen Differenzen aufsummiert werden. Geometrisch bedeutet dies, dass in einem 3-dimensionalen Koordinatensystem der Abstand zwischen Punkten im Raum bestimmt wird und somit R_a als Radius einer Kugel interpretiert werden kann. Dieser Radius beschreibt die Summe aller Parameterunterschiede und repräsentiert damit die Kräfte, die zu einer Entmischung führen können. Der Faktor 4 an den Londonwechselwirkungskräfte in Formel (5) ist empirisch bestimmt und beschreibt den überproportional hohen Anteil dieser Kräfte an Entmischungsprozessen.

Zum Schluss der Berechnungen wird der Wert R_a mit einem empirisch bestimmten Parameter R_0 abgeglichen (Gleichung 6), der beschreibt, bis wann eine Mischung vorliegen kann. Das resultierende Verhältnis von R_a und R_0 wird als relative Energiedistanz (RED) bezeichnet, wobei die Grenze zwischen Mischung und Entmischung bei $RED = 1$ definiert ist.^{[10][11]}

- RED < 1: vollständige Mischung
- RED = 1: teilweise Mischung
- RED > 1: keine Mischung

3.1.2 Experimentelle Entmischungsuntersuchungen

Die Hansenparameter bei 25 °C liegen in der Literatur bereits für viele Lösungsmittel vor^[12]. Für regenerativ erzeugte Kraftstoffe wie RME, OME oder HVO sind die Hansenparameter und R_0 Werte noch nicht erhoben. Aus diesem Grund werden im experimentellen Teil dieser Untersuchungen als Abgleich die Mischungen von Lösungsmitteln und Kraftstoffen bei 25 °C im 4-Augen Prinzip beurteilt, ob eine Phasentrennung oder eine Mischbarkeit vorliegt.

Zur Veranschaulichung der Entmischung ist in Abb. 2 eine Mischungsreihe von HVO und OME gezeigt, bei der die HVO Beimischung von links nach rechts in Schritten von jeweils 10 vol% ansteigt. In der Probe ganz links sind somit 90 vol% OME und 10 vol% HVO, bei der Probe ganz rechts ist das Mischungsverhältnis umgekehrt. Man erkennt, dass sich bei Mischungen mit 20 bis 70 vol% OME Anteil (2-7 Probe von links) zwei Flüssigphasen ausbilden. Da diese Phasentrennung nach der Hansentheorie auf stark unterschiedlichen Kraftstoffeigenschaften basiert, müssen zwei mischbare Flüssigkeiten bezüglich der Hansenparameter vergleichbar sein. Auf Basis dieser Logik lassen sich durch Mischungsuntersuchungen mit bekannten Flüssigkeiten die Hansenparameter der noch nicht tabellierten Flüssigkeiten herleiten.

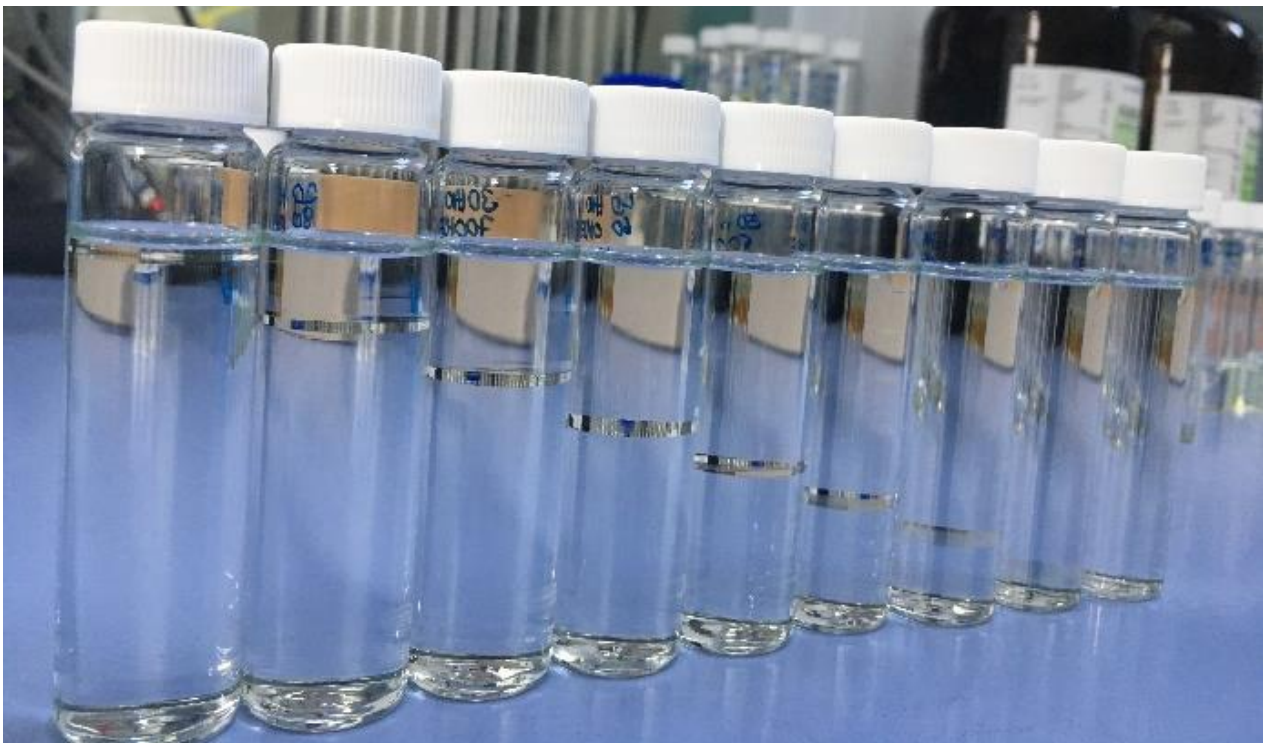


Abb. 2: HVO/OME Mischungsreihe mit Phasentrennung bei Raumtemperatur (Erhöhung des HVO-Anteils von 10 % auf 90 % in 10%-Schritten von links nach rechts).

In Tab. 2 sind die Hansenparameter und Mischungsradien der untersuchten Kraftstoffe aufgelistet. Hierbei ist zu erkennen, dass sich die resultierenden Polaritätsparameter δP der HVO Kraftstoffe stark von dem Wert des OME Kraftstoffs unterscheidet. Dieses Ergebnis repräsentiert ebenfalls die Entmischungen in Abb. 2 mit Bezug auf die Hansentheorie in Kap 3.1. Darüber ist zu erkennen, dass die Hansenparameter der RME Kraftstoffe jeweils zwischen den Parametern von OME und HVO liegt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, dass Phasentrennungen wie in Abb. 2 mit Dreikomponentenmischungen aus von RME, OME und HVO vermieden werden könnten. Dieser Effekt wird im folgenden Bericht weiter untersucht.

Tab. 2: Hansenparameter von ausgewählten Kraftstoffen.

Probe	Temperatur	δD	δP	δH	R_0
HVO _{unadd}	25 °C	16,8	0	0	11,5
RME _{unadd}	25 °C	15	7,5	7	6,2
OME _{unadd}	25 °C	16,2	9,3	7	12,2
C18:0	25 °C	15,5	6	7	9,5
HVO _{add}	25 °C	17	0	0	12,9
RME _{add}	25 °C	17	5,3	2,6	6,2
OME _{add}	25 °C	16,5	7,2	4,1	13

Ein letztes wichtiges Detail aus Tab.2 sind die Unterschiede zwischen unterschiedlichen Chargen von Kraftstoffen. An dieser Stelle soll explizit darauf hingewiesen werden, dass für eine sehr genaue Untersuchung der Mischbarkeit (z.B. die Temperaturabhängigkeit der Phasentrennung) die Hansenparameter für exakt die zu untersuchende Charge erhoben wird. Verdeutlicht wird dies durch die Unterschiede der Hansenparameter in Tab 2 von den additivierten Kraftstoffen zu den unadditivierten. Hierbei ist zu betonen, dass sich die Kraftstoffe nicht nur durch die Additivierung, sondern auch durch die Grundsubstanz unterscheiden. Daher können die Unterschiede in Tab. 2 nicht ausschließlich auf den Einfluss der Zusammensetzung bzw. Additivierung zurückgeführt werden. Es ist aber zu erkennen, dass sich die Hansenparameter der additivierten und unadditivierten Chargen nicht um Größenordnungen unterscheiden. Dies bedeutet, dass allgemeine Aussagen zur Mischbarkeit bei guter bzw. schlechter Mischbarkeit im gewissen Maße auf andere Chargen mit ähnlichen Hansenparametern übertragen werden können. Lediglich im Grenzbereich der Mischbarkeit ist keine Aussage möglich. Trotzdem muss betont werden, dass die Hansenparameter ggf. nicht für Kraftstoffproben anderer Herstellungschargen ohne Anpassung oder Kontrolle übernommen werden können.

3.1.3 Numerische Entmischungsuntersuchungen

Die Ergebnisse aus Kapitel 3.1.2 sind dahingehend limitiert, dass die experimentell erzeugten Ergebnisse nur für 25 °C angewendet werden können. Um diese Temperaturlimitierung zu vermeiden, werden die Ergebnisse aus Kapitel 3.2 mit Formeln aus der Literatur^[13] (Gleichungen 7 bis 9) temperaturkorrigiert. Der Faktor α wird dabei als Längenausdehnungskoeffizienten bezeichnet und ermöglicht die Extrapolation der Hansenparameter zu niedrigeren bzw. höheren Temperaturen. Die gegebenen Berechnungsformeln basieren auf der Annahme, dass die Hansenparameter nach Gleichung 1 mit dem molaren Volumen korrelieren und der Parameter α durch die Quotienten der Probedichte berechnet werden kann.^[13] Da die Probedichten bei unterschiedlichen Temperaturen experimentell einfach bestimmbar ist, erlaubt dieser Ansatz eine einfache Extrapolationsmöglichkeit bei vorliegenden Parametern. Der Temperatureinfluss hängt von der Temperaturdifferenz, dem Längenausdehnungskoeffizient α und von einem empirisch ermittelten Faktor ab, der sich bei den drei Hansenparameter jeweils unterscheidet.

$$\delta D_T = \delta D * (1 - \Delta T * \alpha_{mittl.} * 1,25) \quad (7)$$

$$\delta P_T = \delta P * (1 - \Delta T * \frac{\alpha_{mittl.}}{2}) \quad (8)$$

$$\delta H_T = \delta H * (1 - \Delta T * (0,00122 + \frac{\alpha_{mittl.}}{2})) \quad (9)$$

$$\alpha_{mittl.} = \frac{\sqrt[3]{(\frac{\rho_0}{\rho_2}) - 1}}{\Delta T} \quad (10)$$

In Gleichungen 7-9 ist zu erkennen, dass alle Temperaturkorrekturfunktionen einen Korrekturfaktor der Form $(1 - \Delta T * x)$ mit $\Delta T = T - T_0$ beinhalten. Dies bedeutet, dass eine Temperaturerhöhung ($\Delta T > 0$) zu verkleinerten, temperaturkorrigierten Hansenparametern führt (Index T). Geometrisch bedeutet dies, dass die Mischungsbereiche, die man sich als Kugeln in einem dreidimensionalen Koordinatensystem vorstellen kann, näher an den Mittelpunkt rücken. Da die Mischungsradien R_0 nicht temperaturkorrigiert werden, bedeutet die Verschiebung der Mittelpunkte eine höhere Wahrscheinlichkeit der Überschneidung ($RED < 1$) und repräsentiert somit eine verbesserte Mischbarkeit flüssiger Medien bei erhöhten Temperaturen.

In Tab. 3 sind die temperaturkorrigierten Hansenparameter der untersuchten Kraftstoffe für 5 beispielhafte Temperaturen zwischen -20 und 40 °C aufgelistet. Hierbei sei betont, dass die Mischungsradien R_0 bei allen Temperaturen gleich sind, da für den Mischungsradius keine Temperaturkorrekturfunktion vorliegt.

Tab. 3: Temperaturkorrigierte Hansenparameter der ungealterten Kraftstoffe bei Temperaturen von -20 bis 40 °C.

Probe	Temperatur	δD	δP	δH	R_0
HVO _{unadd}	40 °C	16,5	0	0	11,5
	25 °C	16,8	0	0	11,5
	10 °C	17,1	0	0	11,5
	-5 °C	17,4	0	0	11,5
	-20 °C	17,7	0	0	11,5
RME _{unadd}	40 °C	14,8	7,5	6,8	6,2
	25 °C	15	7,5	7	6,2
	10 °C	15,2	7,5	7,2	6,2
	-5 °C	15,4	7,6	7,3	6,2
	-20 °C	15,6	7,6	7,5	6,2
OME _{unadd}	40 °C	15,8	9,2	6,8	12,2
	25 °C	16,2	9,3	7	12,2
	10 °C	16,5	9,4	7,2	12,2
	-5 °C	16,9	9,5	7,3	12,2
	-20 °C	17,2	9,5	7,5	12,2
C18:0	40 °C	15,3	6	6,8	9,5
	25 °C	15,5	6	7	9,5
	10 °C	15,7	6	7,2	9,5
	-5 °C	15,9	6	7,3	9,5
	-20 °C	16	6,1	7,5	9,5

Es ist zu erkennen, dass die drei Hansenparameter entsprechend Gleichung 7-9 unterschiedlich stark von der Temperatur beeinflusst werden. Die Änderungen liegen im Bereich von -20 bis 40 °C von maximal 10 % bei δD . Die Parameteränderungen von δP und δH liegen darunter. Besonders hervorzuheben sind hierbei Kraftstoffe wie HVO, bei den bereits die experimentell hergeleiteten Hansenparameter δP und δH bei 25 °C null sind und somit auch die temperaturkorrigierten Werte null sind (Multiplikation mit 0).

Auf Basis der erzeugten Hansenparameter können im Folgenden die Entmischungsstabilitäten unterschiedlicher ternärer Gemische aus HVO, OME und RME (bzw HVO, OME und C18:0) für unterschiedliche Temperaturen berechnet werden. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass in den Auswertungen zunächst die Mischungen von HVO und OME und anschließend die Zumischung von RME berechnet wird, da die Ergebnisse dieser Rechenweise die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen liefert.

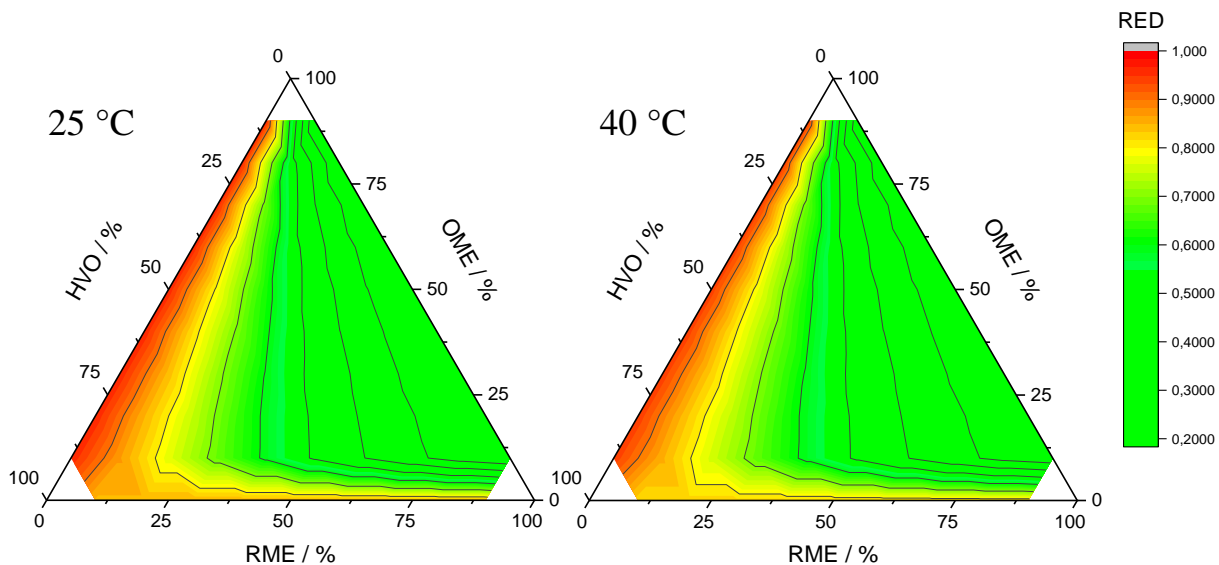


Abb. 3: Relative Energiedistanz (RED) für Mischungen aus ungealterten RME, OME und HVO bei 40 °C (links) und 25 °C (rechts).

In Abb. 3 sind die Ergebnisse der Hansenberechnungen von OME, HVO und RME Gemischen bei 25 °C (links) und 40 °C (rechts) in so genannten Simplexdiagrammen dargestellt. Bei diesen Simplexdiagrammen entspricht jede Seite des Dreiecks einer Achse, die die jeweilige Beimischung der Komponenten von 0 bis 100 vol% darstellt. An den Ecken des Dreiecks sind damit die jeweiligen Reinkraftstoffe, die im Rahmen dieser Simulationen nicht berücksichtigt sind und daher auch nicht farblich hinterlegt sind. Die Zusammensetzung eines Punktes im Simplex erfolgt über eine gedachte Weiterführung der angestellten Achsenmarkierungen. Auf diesen gedachten Linien liegen alle Punkte mit dem gleichen Anteil der Komponente der jeweiligen Achse. In der Mitte des Dreiecks ist die Mischung mit jeweils 33,3 vol% der drei Komponenten dargestellt und am linken Rand des Dreiecks die Mischungen mit geringen RME Anteilen. Die Farbskala, die rechts in Abb. 4 gezeigt ist, skaliert von rot bei RED ~ 1, was einer Entmischung entspricht, zu grün mit RED < 0.75, bei denen keine Entmischungstendenz mehr gegeben ist.

Die berechneten Ergebnisse in Abb. 3 zeigen anhand der rot dargestellten Bereiche am linken Rand der Diagramme, dass bei keiner bzw. niedrigen RME Beimischungen eine hohe Gefahr von Phasentrennungen besteht. Dieses Resultat ist im Einklang mit experimentellen Beobachtungen wie z.B. in Abb. 2 und ist damit ein erster Beleg für die Belastbarkeit der Hansenberechnungen. Darüber hinaus ist in Abb. 3 zu erkennen, dass erhöhte RME Beimischungen zu einer Reduzierung des RED Wertes und damit zu einer Verbesserung der Mischungsstabilität führen. Dies bedeutet, dass die zu Anfang aufgestellte These, dass RME als Lösungsvermittler die Mischungsstabilität von HVO, OME und RME Gemischen verbessern kann, numerisch/theoretisch belegt wird. Auch diese Effekte sind in einem weiteren Experiment validiert und bestätigt, das aus Umfangsgründen an dieser Stelle nicht im Detail besprochen wird. Die Ergebnisse der numerischen und experimentellen Untersuchungen belegen aber, dass RME einen positiven Einfluss auf die Mischungsstabilität von RME, HVO und OME Gemischen hat. Die beschriebene Theorie der Hansenparameter bietet zudem nun auch eine theoretische Grundlage zur Beschreibung dieser Effekte.

Neben den Mischungsstabilitäten von RME, HVO und OME bei 25 °C, die links in Abb. 3 dargestellt sind, sind ebenfalls die Auswertungen der temperaturkorrigierten Hansenparameter bei 40 °C in Abb. 3 rechts dargestellt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die generellen Aussagen durch die Temperaturkorrekturen nicht signifikant verändern, was nahe liegt, da sich die Hansenparameter in Tab. 3 durch die Temperaturkorrektur ebenfalls nicht stark ändern. Bei näherer Betrachtung ist zu erkennen, dass die Position einzelner Isolinien leicht verändert ist, so dass eine genauere Betrachtung der Unterschiede notwendig ist.

Um den Effekt der Temperaturkorrektur deutlicher darstellen zu können, ist in Abb. 4 das Differenzkennfeld der beiden Simplexdiagramme dargestellt. Die Achsenbeschriftungen und Skalierungen von Abb. 4 sind identisch zu Abb. 3. Zur deutlichen Unterscheidung der Absolut- und Differenzkennfelder ist in Abb. 4 eine andere Farbskala gewählt, die die Differenzwerte von 0.012 (dunkler) bis 0.006 (heller) skaliert. Werte kleiner als 0 sind bei der Skalierung zu 40 °C nicht möglich, da die Korrekturformeln jeweils den Faktor $(1 - \Delta T * x)$ beinhalten und somit die Werte bei 40 °C immer kleiner (bzw. gleich groß bei einem Wert des Hansenparameter von Null) sind als die Werte bei 25 °C.

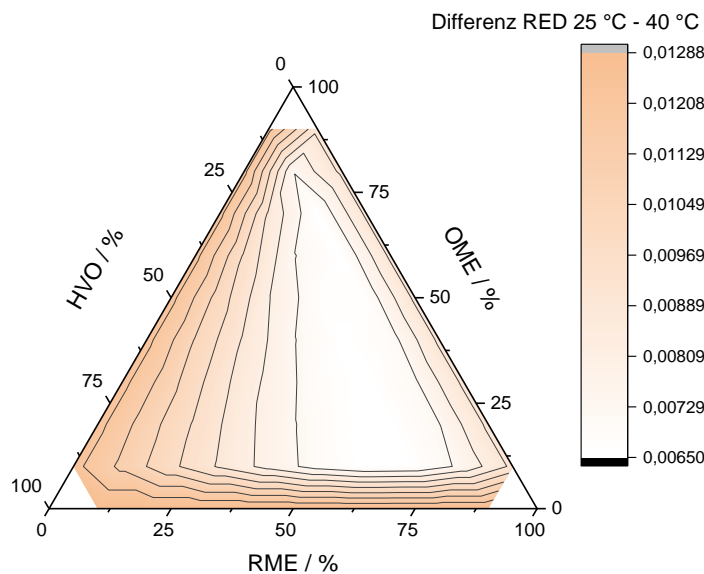


Abb. 4: Differenzplot zwischen 25 und 40 °C der Mischungen aus ungealterten RME, OME und HVO.

In der Mitte von Abb. 4 ist ein heller Bereich dargestellt, bei dem durch die Temperaturskalierung von 25 auf 40 °C eine geringe Verbesserung der Mischbarkeit zu erkennen ist. Hierbei ist allerdings wichtig, dass dieser Bereich in Abb. 3 bereits im grün markierten Bereich liegt, bei dem durch RME Beimischung bereits stabile Mischungen der ungealterten Proben erzielt werden können. Daher ist die geringe Verbesserung der Mischbarkeit von 25 °C zu 40 °C kein technisch relevanter Vorteil. Von dem hellen Bereich in der Mitte von Abb. 4 sieht man aber, dass zu den Achsen hin größere Vorteile der Mischbarkeit durch Anhebung der Temperatur dargestellt sind. Hierbei sei nochmal betont, dass die Bereiche entlang der Achsen Mischungen mit zwei Komponenten darstellen, wobei die linke Achse die kritische Mischung von HVO und OME darstellt. Dies bedeutet, dass die Vorteile der Temperaturerhöhung auf 40 °C bei den Mischungen von OME und RME bzw. von HVO und RME ebenfalls keinen technischen Vorteil darstellen, da auch hier in Abb. 3 bereits entmischungstabile Proben im ungealterten Zustand vorhergesagt werden. Im Gegensatz dazu sind entlang der linken Achsen die entmischungskritischen Proben von HVO und OME dargestellt. In diesem Bereich liegt die RED nahe bei eins. Hier wird deutlich, dass die kleinen Änderungen zwischen 25 und 40 °C entscheiden, ob der RED über oder unterhalb von $RED = 1$ liegt. Aus dem Differenzplot wird ersichtlich, dass durch Anhebung der Temperatur eine Verbesserung der Mischbarkeit vorhergesagt wird ($RED(25\text{ °C}) - RED(40\text{ °C}) > 0$). Dies bedeutet, dass das temperaturskalierte Hansenmodell verbesserte Mischbarkeiten vorhersagt, die durch Stichprobenmessungen in diesem Projekt validiert werden.

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, werden im Rahmen dieser Simulationen nicht nur Mischungen von OME, HVO und RME, sondern auch Mischungen von OME, HVO und C18:0 betrachtet. Der Hauptunterschied zwischen C18:0 und RME liegt im Anteil der ungesättigten Fettsäuremethylestern, die im C18:0 nicht enthalten sind. Damit zeigt der Vergleich der Ergebnisse von C18:0 und RME den Einfluss der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren innerhalb der ternären Mischungen. Dieser Einfluss der Fettsäuremethylestern wird in Kapitel 4 bezüglich Alterungsstabilitäten weiter untersucht.

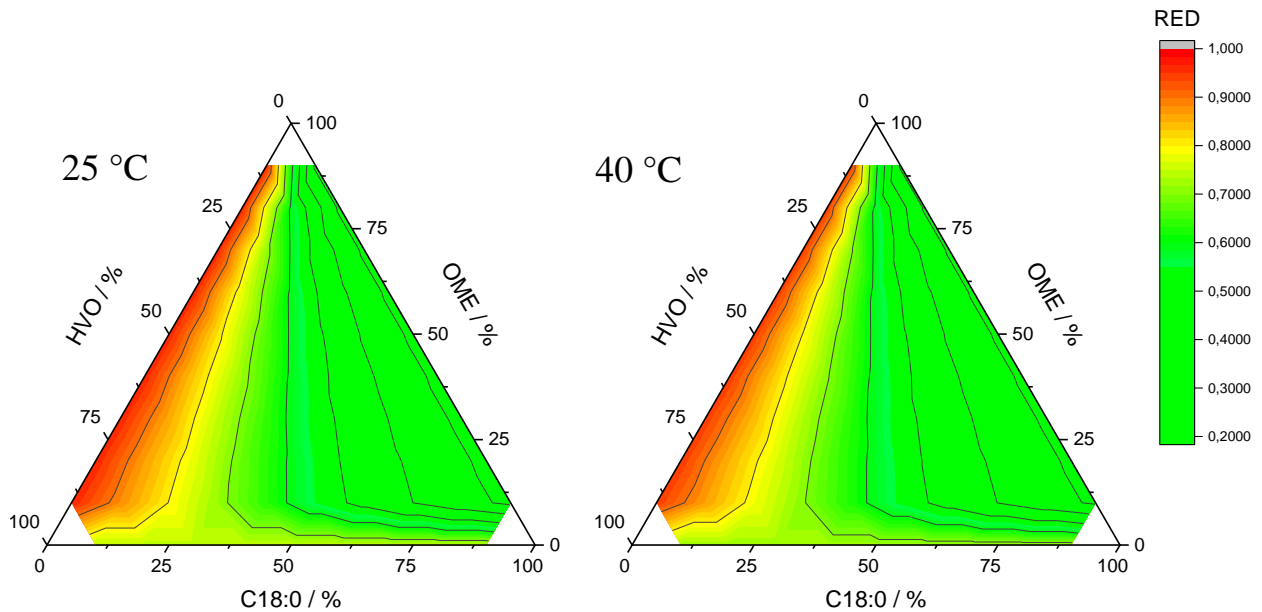


Abb. 5: Relative Energiedistanz (RED) für Mischungen aus ungealterten C18:0, OME und HVO bei 25 °C (links) und 40 °C (rechts).

In Abb. 5 sind die Simplexdiagramme der berechneten RED Mischbarkeitswerte der ungealterten HVO, OME und C18:0 Kraftstoffe für 25 °C (links) und 40 °C (rechts) dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 3 ist zu erkennen, dass sich durch die C18:0 Beimischung (Abb.5) keine signifikanten Änderungen gegenüber RME (Abb. 3) ergeben. Die rot markierten Bereiche entlang der rechten Achse zeigen in beiden Fällen die Mischungsinstabilen HVO-OME Systeme, bei denen der C18:0 bzw. RME Anteil sehr gering ist. Bei ternären Mischungen mit mehr als ~ 25 vol% C18:0 Anteil sind auch in Abb. 5 stabile Mischungen der ungealterten Komponenten mit $RED < 1$ dargestellt. Dieses Ergebnis bedeutet, dass sowohl RME als auch C18:0 als Lösungsvermittler für ungealterte Ternärgemische mit OME, HVO genutzt werden können. Diese Übereinstimmung ist plausibel, da sich RME und C18:0 wie erwähnt nur durch den Anteil der ungesättigten Fettsäuremethylestern unterscheiden, die bei ungealterten Proben keinen signifikanten Einfluss auf die Polarität der Kraftstoffe haben.

Um die Unterschiede zwischen C18:0 und RME darzustellen, sind in Abb. 6 die Differenzkennfelder der C18:0 Simplexdiagramme von 40 und 25 °C dargestellt. Abb. 6 ist damit komplementär zu Abb. 4, in der die entsprechenden Simplexdiagramme der RME Systeme gezeigt sind. Im Vergleich von Abb. 4 und 6 ist zu erkennen, dass auch in Abb. 6 nur RED Differenzwerte > 0 berechnet werden, was durch die Berechnungsformeln in Kapitel 3.3 bereits beschrieben ist. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass in Abb. 6 ein homogenerer Verlauf der RED Differenzen dargestellt ist als in Abb. 4. Für die ternären Mischungen mit C18:0 liegt der maximale Unterschied der RED zwischen 25 und 40 °C bei ca. 2 %. Der Temperatureinfluss auf die RED nimmt von links nach rechts im Simplex mit steigendem C18:0 Anteil ab. Die Ausnahme stellen die binären Mischungen aus HVO und C18:0 dar. Hier steigt der Temperatureinfluss auf die RED zwischen 0 und 10 % OME hin zur binären HVO/C18:0 Mischung an. Den geringsten Temperatureinfluss auf die RED weisen die binären Mischungen von OME und C18:0 auf.

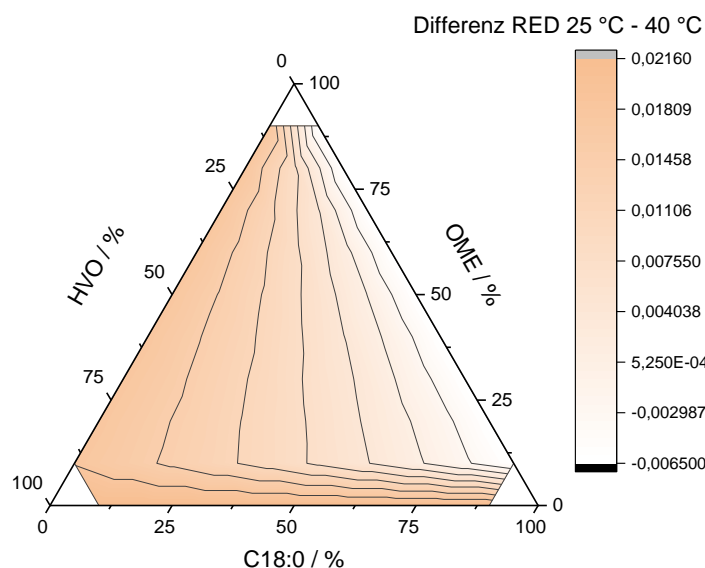


Abb. 6: Differenzplot der ternären Mischungen mit C18:0. Dargestellt sind die Differenzen der RED zwischen 25 und 40 °C.

Zum Abschluss sind in Abb.7 die Unterschiede der RED-Kennfelder von HVO, OME, RME Mischungen und HVO, OME, C18:0 Mischungen bei jeweils 25°C dargestellt. Hierbei ist am unteren Rand des Differenzkennfelds zu erkennen, dass sich die Mischungsstabilität von binären Mischungen aus ungealterten HVO und C18:0 bzw. RME durch Verwendung von C18:0 um ca. 9 % verbessert. Hierbei ist aber zu betonen, dass bereits die binäre Mischung der ungealterten HVO und RME Proben mischungsstabil ist (siehe Abb. 4) und somit durch die Stabilitätsverbesserung kein weiterer technischer Nutzen entsteht.

Eine mögliche Erklärung geben die Hansenparameter, wobei die Unterschiede der drei Hansenparameter bei C18:0 zu HVO im Vergleich zu RME geringer sind. Dies kann mit der Struktur der Moleküle erklärt werden. RME besitzt durch die ungesättigten Fettsäuremethylester eine gewinkelte Struktur, wohingegen C18:0 ohne Doppelbindungen eine gestreckte (nicht gewinkelte) Form besitzt, die ähnlicher zu HVO ist. Mit dem Grundsatz „Gleiches löst sich in Gleichem“ ist die Löslichkeit bei ähnlicherer Geometrie und der daraus stärkeren anziehenden Wechselwirkungen der Moleküle untereinander größer. Größere Wechselwirkung bedeutet bessere Löslichkeit, dass sich in einer kleinen RED widerspiegelt.^[14] Den anderen Bereich stellen alle übrigen Mischungen dar, in denen die RED von RME niedriger liegt als die von C18:0. Bei ternären Mischungen von RME liegt die Mischbarkeit von RME folglich minimal höher als die von C18:0.

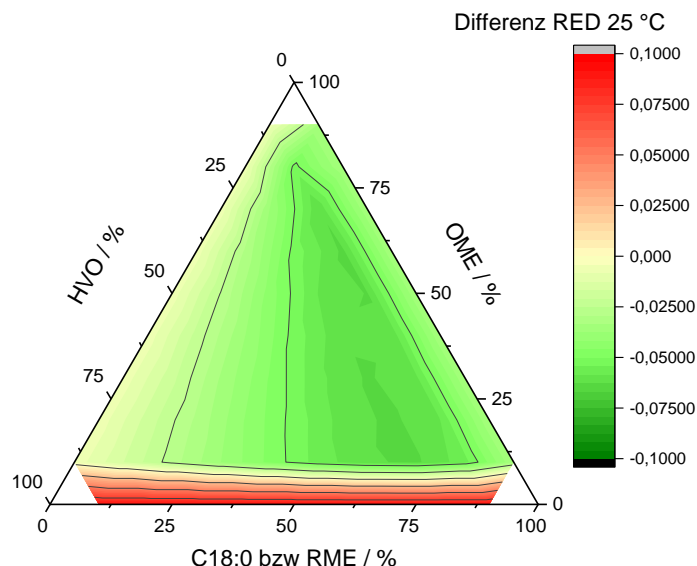


Abb. 7: Differenzplot der ternären Mischungen zwischen RME und C18:0 bei 25 °C.

3.1.4 Kristallisation von C18:0 als Limitierung für die Mischbarkeit

Für eine zuverlässige Vorhersage der Mischbarkeit muss das Mischungsmodell durch die Betrachtung der Kristallisationstemperatur bzw. Schmelzpunkt überprüft werden. Beide Modelle sagen für ternäre C18:0 und RME Mischungen eine gute Mischbarkeit voraus. Im Experiment zeigt sich jedoch, dass durch den niedrigen Schmelzpunkt von C18:0 bei hoher C18:0 Konzentration bereits bei Raumtemperatur eine Kristallisation eintritt. Die Bildung einer festen Phase macht eine Anwendung als Kraftstoff trotz guter Mischbarkeit nach der Theorie der Hansenparameter nicht möglich. Für den Fall, dass die Kraftstoffe hohe Schmelzpunkte aufweisen, kann mit dem Mischungsmodell eine gute Vorhersage der Mischbarkeit erfolgen.

3.2 Alterung ternärer Kraftstoffmischungen

Bei zukünftig steigenden Anteilen an Plug-in Hybriden (PHEV) kommt der Alterungsstabilität von Kraftstoffen eine größere Bedeutung zu. Basierend auf dem Fahrverhalten kann mit PHEV rein elektrisch gefahren werden, wodurch der Kraftstoff im Tank deutlich längere Verweilzeiten aufweist. Für zukünftige regenerative Kraftstoffmischungen kommt erschwerend hinzu, dass die Polaritätsdifferenzen der einzelnen Komponenten und die über die Alterungsdauer zunehmende Polarität durch Oxidation eine Untersuchung der Mischbarkeit erforderlich macht. Aus diesem Grund werden im zweiten Teil dieses Projekts Alterungsuntersuchungen der ternären Gemische von unadditiviertem RME, HVO und OME durchgeführt. Die Additivierung wird an dieser Stelle bewusst weggelassen, um Quereinflüsse verschiedener Additivpakete und selektive Auswirkungen auf nur eine Mischungskomponente ausschließen zu können.

Zur Erzeugung der gealterten Proben wird die Alterungsapparatur, die in Kap. 2.2.3. beschrieben wird, verwendet. Tab. 4 zeigt die Parameter der Kraftstoffalterung, wobei die Kraftstoffmischungen für 120 h bei 110 °C und einer Luftzufuhr von 10 L/h gealtert werden. Die Variationsparameter in diesen Alterungsuntersuchungen sind dabei sowohl die Güte der Lufttrocknung zwischen 15 und 50 % r.H., der Ersatz von RME durch C18:0 als Abgleich mit den Daten aus Kapitel 3.1 und neun Zusammensetzungen der Kraftstoffmischungen nach Abb.8. Daraus ergeben sich aus neun Zusammensetzungen, 2 Lufttrocknungsgüten und 2 untersuchte FAME Derivate in Summe 36 gealterte Kraftstoffmischungen im Rahmen dieser Untersuchungen.

Tab. 4: Parameter der Kraftstoffalterung.

Lufttrocknung	eingesetzte FAME	Alterungsdauer	Alterungstemperatur	Luftmenge
Mit (15 % r.H.) <i>bzw.</i>	RME	120 h	110 °C	10 L/h
Ohne (50 % r.H.)	C18:0			

In Abb.8 sind die neun untersuchten Kraftstoffzusammensetzungen im Simplexdiagramm und in Tabellenform dargestellt. Drei Proben enthalten 7 vol% RME bzw C18:0 und spiegeln aktuell marktrelevante Kraftstoffmischungen wieder. Da die Untersuchungen aus Projektteil 1 eine verbesserte Mischungsstabilität mit erhöhter RME Beimischung zeigen, sind in Projektteil 2 auch erhöhte RME Beimischungen von bis zu 50 vol% berücksichtigt. Diese Untersuchungen sollen zeigen, ob den positiven Effekten der verbesserten Mischungsstabilität negative Alterungseffekte bei erhöhter RME Beimischung entgegenstehen.

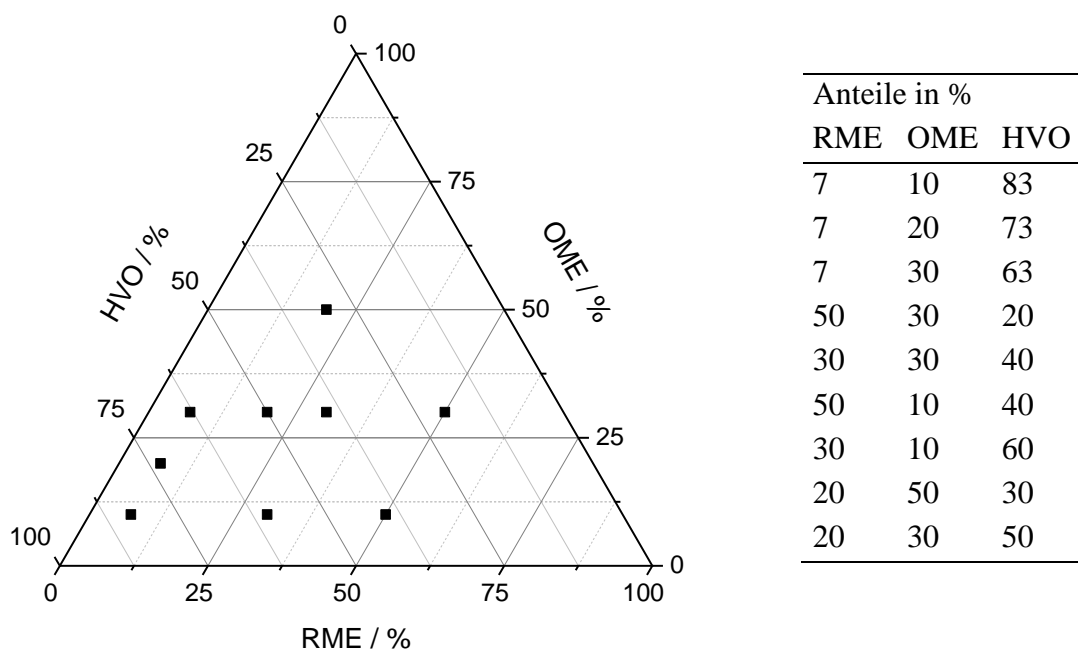


Abb. 8: Zusammensetzung der gealterten Kraftstoffmischungen.

3.2.1 Qualitative Prüfung der gealterten Kraftstoffmischungen

Die Alterungscharakterisierung der Kraftstoffmischungen unterteilt sich in vier aufeinander folgende Schritte. In Schritt 1 werden die Proben visuell auf auffällige Veränderungen, Phasentrennung oder Verfärbungen geprüft. Nach dieser Qualitativen Prüfung werden im zweiten Schritt die Volumenanteile bestimmt und miteinander verglichen. In Schritt 3 werden FTIR Messung der einzelnen Phasen zur Detektion der Zusammensetzungen verglichen. In Teil 4 der Alterungsanalyse wird eine dielektrische Relaxationsspektroskopie durchgeführt, die auf dem Prinzip der Permittivitätsmessungen der jeweiligen Proben beruht und die die Oxidation während der Alterung erfassen kann.

Im Bereich der qualitativen Alterungscharakterisierungen werden die gealterten Proben visuell geprüft und beurteilt. Die Alterung der Kraftstoffmischungen ergibt deutliche Unterschiede je nach Probenzusammensetzung und relativer Luftfeuchtigkeit. Die Alterungen unterscheiden sich in Farbigkeit, Phasentrennung, Volumen der oberen und unteren Phasen und auftretender Kristallisation. In Abb. 6 sind zu diesem Zweck drei beispielhafte Probe nach der Alterung gegenübergestellt. Die gezeigten Proben sind mit 15 % relativer Luftfeuchtigkeit, 30 vol% OME und von links nach rechts mit ansteigendem RME Anteilen von 7 bis 50 vol% gealtert sind. Die Probe auf der linken Seite von Abb. 6 entspricht mit 7 vol% RME einer aktuell marktrelevanten Kraftstoffmischung. Das Bild auf der rechten Seite von Abb. 6 zeigt eine gealterte Probe mit 50 vol% RME. Bei den gealterten Proben lassen sich in Abb. 6 verschiedene Effekte erkennen. Bei 7 vol% RME Anteil (Abb. 6 links) ist zu erkennen, dass durch die Alterung eine Phasentrennung entsteht, bei der sich die untere Phase, in der sich RME anreichert, bräunlich verfärbt. Bei der Probe mit 30 vol% RME (Abb. 6 Mitte) ist zu erkennen, dass die braun verfärbte untere Phase deutlich größer ist und somit mit der Beimischung von RME skaliert. Bei der Mischung mit 50 vol% ist keine Phasentrennung mehr zu erkennen, aber die komplette Mischung ist bräunlich verfärbt. An dieser Stelle kann daher angenommen werden, dass die Alterungsprodukte, die die bräunliche Verfärbung erzeugen, mit der RME Beimischung ansteigen. Die gezeigte Probe mit 50 vol% RME, 30 vol% OME und 20 vol% HVO (15 % r.H.) ist die einzige der 36 Alterungsproben in diesem Projekt ist, bei der keine Phasentrennung aufgetreten ist. Im Anhang sind Bilder aller 36 Alterungsproben beigelegt.



Abb. 9: Bei 110 °C für 120 h mit einer Luftfeuchtigkeit von 15 % gealterte Proben mit RME.

Auf Basis der Daten können zwei Punkte geschlussfolgert werden. Auf der einen Seite skalieren die Probenverfärbungen der gealterten Proben mit dem Anteil der RME Beimischung. Auf der anderen Seite ist bei 17 von 18 RME Proben nach der Alterung eine Phasentrennung aufgetreten. Da die Phasentrennung über die Theorie der Hansenparameter beschrieben wird, kann aus der entstandenen Phasentrennung geschlussfolgert werden, dass durch die Alterung molekulare Prozesse zu Änderungen der Hansenparameter geführt haben können.

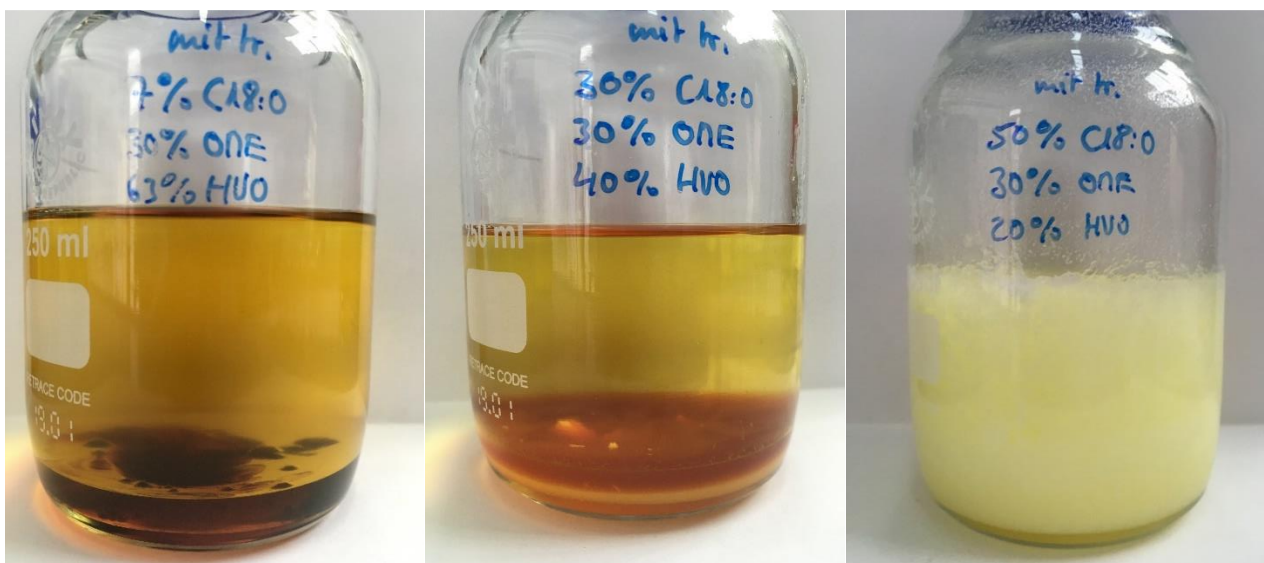


Abb. 10: Bei 110 °C für 120 h mit einer Luftfeuchtigkeit von 15 % gealterte Proben mit C18:0.

In Abb. 10 sind analog zu Abb. 9 die gleichen Zusammensetzungen gezeigt, mit dem Unterschied, dass RME durch C18:0 ersetzt ist. Bei der Farbigkeit der Probe mit 7 vol% C18:0, 30 vol% OME und 63 vol% HVO zeigen sich Unterschiede zwischen RME und C18:0. Bei der C18:0 in Abb. 10 ist eine deutlich stärkere Verfärbung als bei der entsprechenden RME Probe in Abb. 9 zu beobachten. Außerdem ändern sich durch die C18:0 Beimischung ebenfalls die Volumenanteile der Phasen. Die untere Phase der Probe mit 30 vol% C18:0, 30 vol% OME und 40 vol% HVO hat einen deutlich geringeren Volumenanteil. Besonders zu betonen ist die auftretende Kristallisation bei 50 % C18:0 Anteil.

Hier sei wiederholt, dass die Mischungen der ungealterten RME bzw. C18:0 Proben bzw. der Mischungsstabilität im ungealterten geringe Unterschiede aufweisen und somit der Einfluss der ungesättigten Fettsäuremethylester im ungealterten nicht signifikant ist. Bei dem Vergleich der gealterten Proben mit RME und C18:0 in Abb. 9 und Abb. 10 ist dem gegenüber bereits bei den qualitativen Beurteilungen ein deutlicher Unterschied erkennbar. Dies bedeutet, dass sich der Einfluss der ungesättigten Fettsäuremethylester in den ternären Probenmischungen durch die Alterungen deutlich verändert, was im Folgenden weiter untersucht wird.

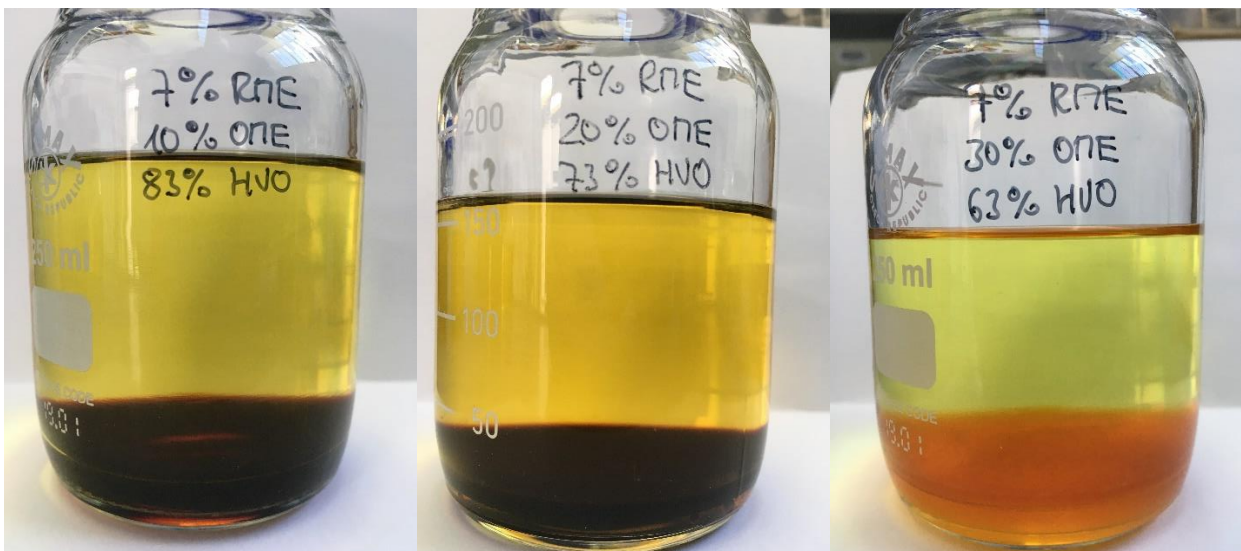


Abb. 11: Bei 110 °C für 120 h mit einer Luftfeuchtigkeit von 15 % gealterte Proben mit RME mit unterschiedlicher OME Beimischung.

In Abb. 11 sind drei Proben mit konstantem RME Gehalt und steigendem OME Anteil abgebildet. Der OME Anteil nimmt von links nach rechts in 10 vol% Schritten zu. Zwischen 10 vol% und 20 vol% OME sind keine signifikanten Unterschiede zu

erkennen. Bei einem Anteil von 30 vol% sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Durch 30 vol% OME Anteil ist die untere Phase nicht schwarz, sondern hellbraun. Die Zusammensetzung der Kraftstoffe hat somit einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der Alterung, insbesondere auf die Phasentrennung, die Volumenanteile der Phasen und auf die Bildung von Alterungsprodukten, die im Weiteren mit FTIR und Permittivität genauer untersucht werden.

3.2.2 Volumenanalyse der getrennten Phasen

Im zweiten Schritt der Alterungsanalyse werden die Volumenanteile der oberen und unteren Phase der gealterten Proben erfasst (Abbildung 13). Die y-Achse zeigt dabei den Volumenanteil in Prozent der oberen und unteren Phase einer jeweiligen gealterten Probe, deren jeweilige Ausgangszusammensetzung auf der x-Achse aufgetragen ist. Die 36 Alterungsproben können in vier Gruppen eingeteilt werden, wobei die Zusammensetzung der jeweiligen Proben konstant gehalten wird. Die Gruppen unterscheiden sich zum einen in der RME bzw. C18:0 Komponente und zum anderen in der relativen Luftfeuchtigkeit der während der Alterung eingeleiteten Luft. Die Bezeichnung der Proben wird in den Abbildungen und im folgenden Text durch ihre Zusammensetzung beschrieben, wobei die Form Anteil Methylester/Anteil OME/Anteil HVO genutzt wird.

In der oberen Gruppe mit C18:0 und 50 % r.H. stechen 2 Proben hervor. Bei 20/50/30 fällt im Vergleich zu den anderen Proben in dieser Gruppe die Phasentrennung deutlich stärker zu Gunsten der unteren Phase aus. Dabei stellt 20/50/30 die einzige Probe dar, die einen OME Anteil von 50 % aufweist. Die andere markante Probe ist 50/30/20, deren obere Phase vollständig fest vorliegt. Die Reduzierung der Luftfeuchte in Gruppe 2 (C18:0, 15 % r.H.) führt dazu, dass eine weitere Probe (50/10/40) mit fester oberer Phase vorliegt. Durch die geringere Luftfeuchte fällt bei 50/10/40 der Volumenanteil der unteren Phase geringer aus.

Im Vergleich zu den RME Alterungen, Gruppe 3 und 4, zeigt sich eine generell etwas höhere Anteil der unteren Phase im Vergleich zu C18:0. Die Probe 20/50/30 weist bei RME ebenfalls einen hohen Volumenanteil der unteren Phase auf, wobei dieser im Vergleich zu C18:0 noch größer ausfällt. Bei RME liegen keine Proben in fester Form vor. Zwei Proben, 20/30/50 und 30/30/40, unterscheiden sich deutlich im Volumenanteil der unteren Phase, wenn diese mit den gleichen C18:0 Proben verglichen werden.

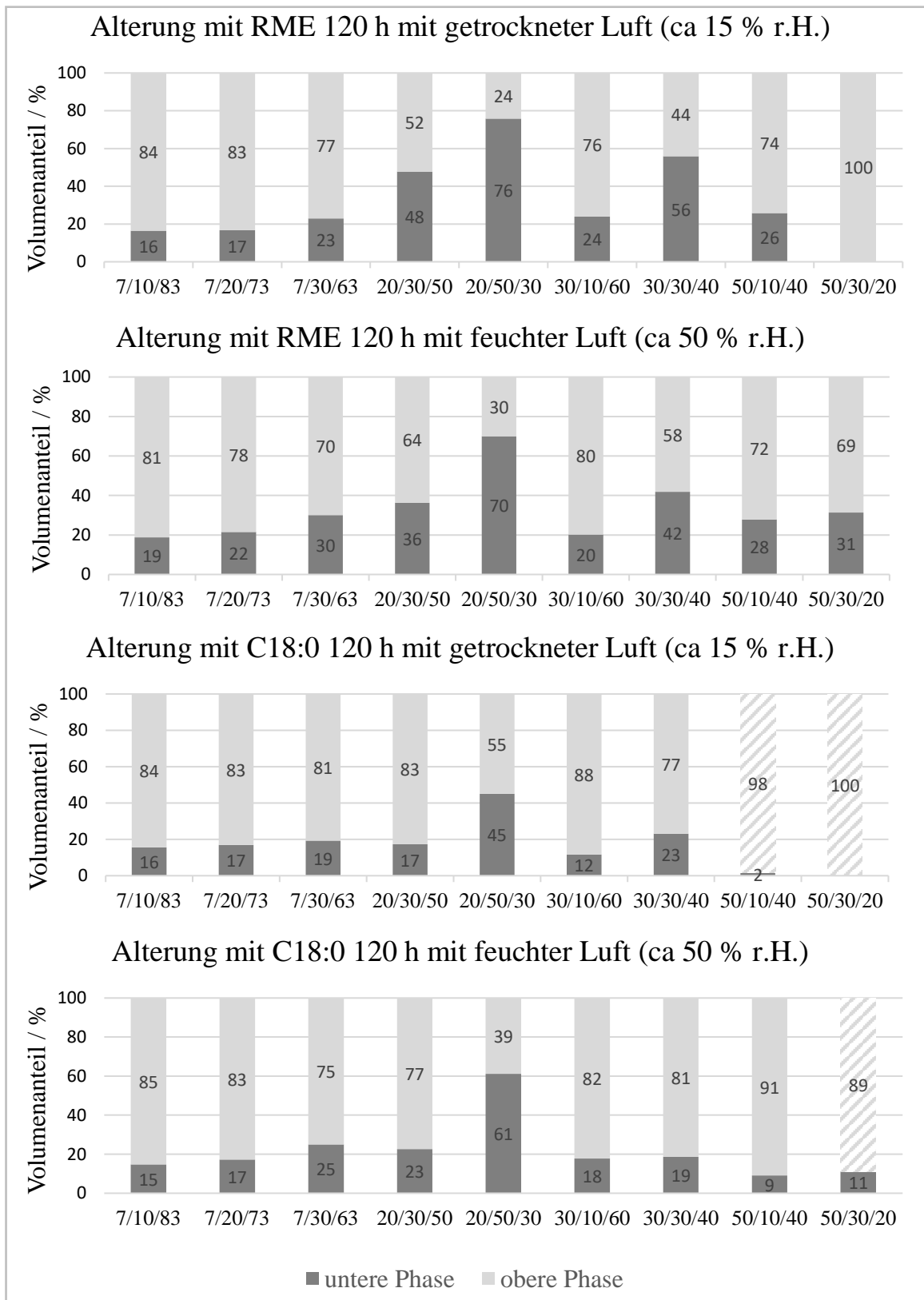


Abb. 12: Volumenanteile der jeweiligen Phasen der RME bzw. C18:0/OME/HVO Proben nach 120 h Alterung. Die schraffiert markierten Proben liegen als Feststoff vor.

Allgemein lässt sich aus den Volumenanteilen der Phasen eine Korrelation zwischen der Menge an polaren Anteilen von OME und RME/C18:0 und den Volumenanteil der unteren Phase erkennen. Je höher der gemeinsame Anteil RME und OME desto größer ist der Volumenanteil der unteren Phase. Im Vergleich zwischen RME und C18:0 tritt dieser Trend bei RME deutlich stärker auf. Unterschiede zwischen C18:0 und RME zeigen sich in den Hansenparametern beider Komponenten. C18:0 ($\delta P = 6$; $\delta H = 7$; $R_0 = 9,5$) bildet im Vergleich zu RME ($\delta P = 7,5$; $\delta H = 7$; $R_0 = 6,2$) weniger polare Wechselwirkungen aus. Dadurch liegt eine bessere Löslichkeit zu unpolarem HVO vor, wodurch der Anteil der oberen Phase nach der Alterung größer ist als bei RME. In der Gruppe 4 mit RME und 15 % r.H. ist mit 50/30/20 die einzige Probe, die keine Phasentrennung aufweist. Für detailliertere Informationen zu den jeweiligen Phasen werden im folgenden FTIR und Permittivität zur Analyse herangezogen.

3.2.3 Infrarotspektroskopie

In Abb. 13 sind FTIR-Transmissionsspektren der Mischung mit 30 vol % RME, 30 vol% OME und 40 vol% HVO abgebildet. Dargestellt sind jeweils die obere und die untere Phase nach einer 120 h Alterung bei 15 % bzw. 50 % relativer Luftfeuchte.

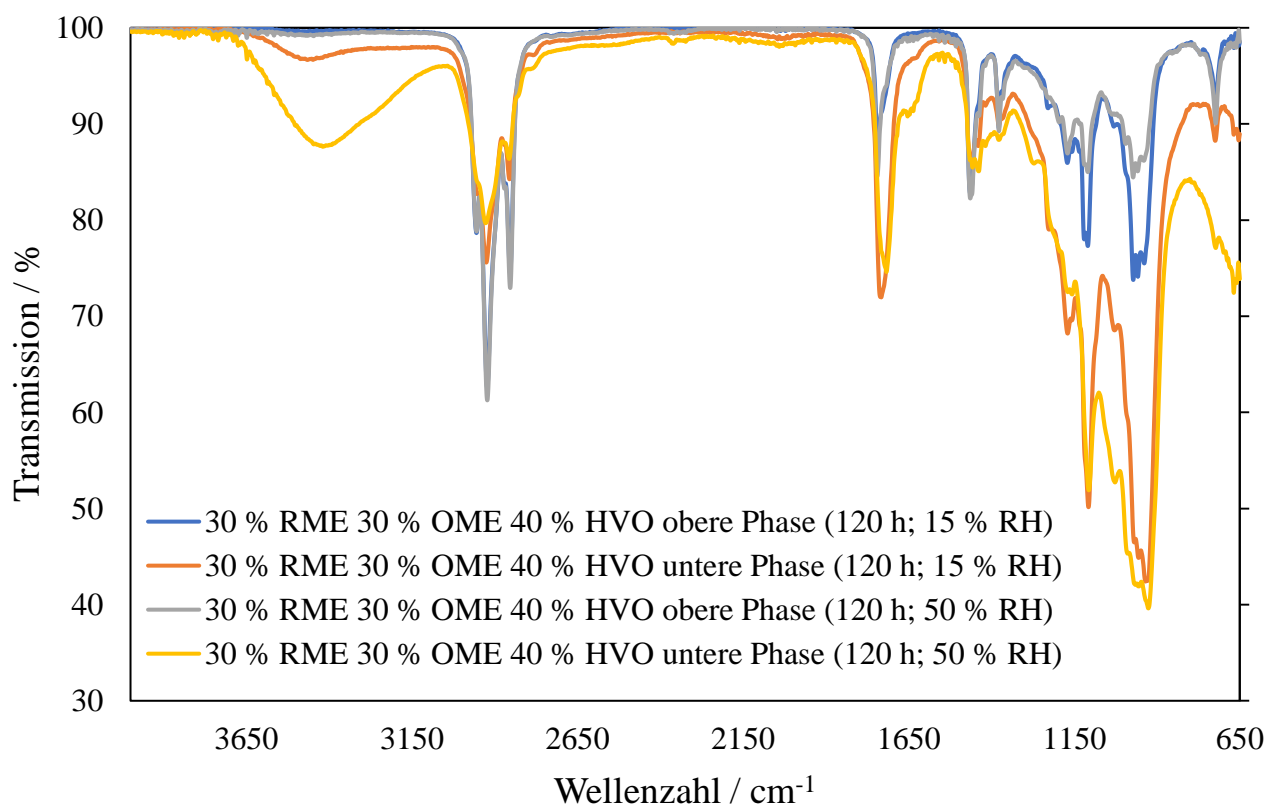


Abb. 13: Infrarotspektrum der unterschiedlichen Phasen nach der Alterung der Probe 30 %RME 30% OME und 40 %HVO für 120 h bei 15 und 50 % r.H.

In der unteren Phase sind die OH-Bande ($>3100\text{ cm}^{-1}$), die Carbonylbande (1650 cm^{-1} - 2000 cm^{-1}) und der Fingerprintbereich (unterhalb 1500 cm^{-1}) deutlich stärker ausgeprägt als in der oberen Phase. Dagegen sind die CH-Schwingungen der CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen in der unteren Phase schwächer ausgeprägt. Diese Unterschiede zeigen eine erhöhte Polarität an, die durch Oxidationsprodukte (Alkoholgruppen, Aldehyde, Ketone, Säuren und Wasser) verursacht wird. Während die Carbonylbande bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit nur geringe Unterschiede aufweist, ist die OH-Bande deutlich intensiver. Diese Unterschiede resultieren zum einen aus einer stärkeren Säurebildung und zum anderen aus einem größeren Wassereintrag bei 50 % r.H. im Vergleich zu 15% r.H. Für die Beurteilung der Alterung wird im Folgenden die Stärke der Carbonylbande betrachtet, die durch die Integration der Fläche erhalten wird. Aus den FTIR-Analysen ergibt sich der allgemeine Trend, dass sich bei der auftretenden Phasentrennung in der oberen Phase die unpolaren Komponenten anreichern, wohingegen in der unteren Phase die polaren Verbindungen vorliegen.

Für die Charakterisierung des Alterungszustandes der Proben müssen wegen der auftretenden Phasentrennung, diese mitberücksichtigt werden. Dafür werden die FTIR-Spektren im Wellenzahlbereich der Carbonylbande von 1580 bis 1880 cm^{-1} integriert. Der integrierte Bereich der FTIR-Messungen wird mit dem jeweiligen Volumenanteil der gemessenen Phase multipliziert und der Wert der ungealterten Probe subtrahiert (Gleichung 9 und 10). Auf diese Weise wird die Alterung der oberen und unteren Phase bestimmt (Abb. 14).

$$\text{Alterungsindex}_{\text{obere Phase}} = (\text{FTIR}_{\text{obere Phase}} - \text{FTIR}_{0h}) \cdot \varphi_{\text{obere Phase}} \quad (9)$$

$$\text{Alterungsindex}_{\text{untere Phase}} = (\text{FTIR}_{\text{untere Phase}} - \text{FTIR}_{0h}) \cdot \varphi_{\text{untere Phase}} \quad (10)$$

Diese Auswertung ermöglicht einen Vergleich der einzelnen Proben, auch wenn diese unterschiedliche Volumenanteile der oberen und unteren Phase aufweisen. Für die Proben, die nach der Alterung auskristallisiert sind, können keine vergleichbaren Daten erhoben werden. Der Wert der Alterung ist hier als relativer Parameter zu sehen, der es erlaubt die hier untersuchten Proben untereinander zu vergleichen. Die Alterung ist wie bereits in Abb. 13 mit den Volumenanteilen in vier Kategorien aufgeteilt. Jeweils in C18:0 und RME bzw. 15 und 50 % r.H. In der Alterungsreihe von C18:0 bei 15 % r.H. altert die Probe 20/50/30 mit Abstand am geringsten. Bei den Proben mit niedrigem RME Anteil (7% und 20 %) bewirkt eine Erhöhung des OME Anteils eine

Abnahme der Alterung. Bei 30 % C18:0 ist der Einfluss dann gegenteilig. Für die Interpretation des Einflusses von C18:0 und OME auf die Alterung ermöglicht das Modell zur Mischbarkeit in Abb. 6 eine Erklärung. Diese beschreibt eine deutlich schlechtere Mischbarkeit bei geringen Beimischungen von C18:0 und OME. Werden jeweils die Beimischungen von OME und C18:0 auf ca. 30 % erhöht, verbessert sich die Mischbarkeit deutlich. Diese sich schnell ändernde Mischbarkeit kann den sich umkehrenden Trend zwischen den 20 und 30 % C18:0 Proben erklären.

Bei dem Vergleich zwischen 15 und 50 % r.H. zeigen sich deutliche Unterschiede. Die Probe 20/50/30, die bei 15 % r.H. am wenigsten gealtert ist, ist bei 50 % r.H. am stärksten gealtert. Die verstärkte Alterung resultiert maßgeblich im Anteil der unteren Phase. Bei hoher Luftfeuchtigkeit zeigen die Proben mit hohem OME Anteil die stärkste Alterung. Die Proben mit kleinem OME Anteil zeigen mit zunehmendem C18:0 Anteil die geringste Alterung. Dieses Ergebnis kann mit der erhöhten Polarität der Proben mit hohem OME Anteil erklärt werden. Je höher die Polarität desto größer ist die Menge an Wasser die im Kraftstoff gelöst werden kann. Dass bei gleichem OME Anteil der C18:0 Anteil einen positiven Einfluss auf die Alterung besitzt, liegt an der besseren Mischbarkeit der Proben, die eine Ausbildung der Phasentrennung während der Alterung verzögert. Bei eintretender Phasentrennung ändert sich durch die unterschiedliche Polarität der Kraftstoffkomponenten die Zusammensetzung, die dann die Alterung anders beeinflussen kann.

Im Vergleich zu den C18:0 Proben zeigen die gealterten RME Proben eine deutlich einheitlichere Alterung bei 15 % r.H.. Die Proben 7/10/83 und 7/20/73, die im Bereich der schlechten Mischbarkeit des Modells liegen, weisen die stärkste Alterung auf. Wird die OME Beimischung weiter auf 30 % erhöht, liegt eine bessere Mischbarkeit vor. Die Probe 7/30/73 zeigt hier im Vergleich die geringste Alterung. Interessant ist bei der RME Alterung mit 15 % r.H., dass bei hohem RME Anteil die Probe 50/30/20 keine Phasentrennung aufweist und zudem gute Alterungseigenschaften zeigt.

Die Alterungen bei 50 % r.H. zeigen analog zu den C18:0 Proben einen deutlichen Unterschied. Die Probe 7/30/63 weist von allen 36 untersuchten Proben die geringste Alterung auf. Die Proben 7/10/83 und 7/20/73 besitzen bei 50 % r.H. die stärkste Alterung. Hier zeigt sich erneut der aus dem Modell abgeleitete Trend, dass eine schlechtere Mischbarkeit zu einer stärkeren Alterung führt. Durch die bessere Mischbarkeit bei höherem RME Anteil wird die geringe Oxidationsstabilität der ungesättigten FAME Moleküle im Zusammenspiel mit dem OME Anteil

abgeschwächt. So zeigt die Probe 50/30/20 trotz hohem RME Anteil eine vergleichbare Alterung wie die Probe 30/30/40.

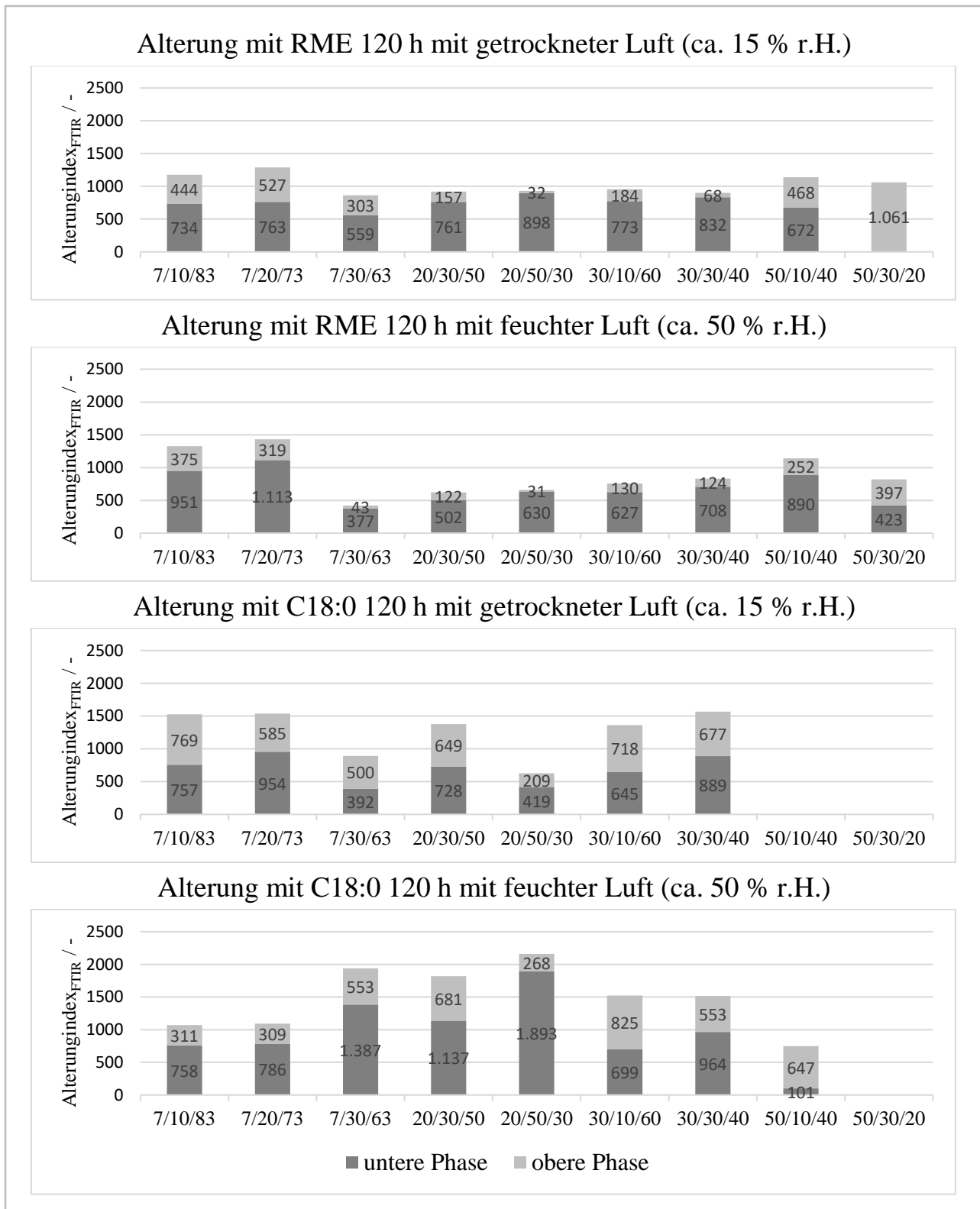


Abb. 14: Auswertung der Alterung mithilfe der FTIR-Spektren, die entsprechend Gleichung 9 und 10 im Wellenzahlbereich der Carbonylbande von 1580 bis 1880 cm^{-1} integriert und mit dem jeweiligen Volumenanteil der Phase multipliziert wird.

3.2.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Eine weitere Charakterisierung der Alterung bietet die Permittivität. Die Aussagen aus den Permittivitätswerten unterscheiden sich zu den FTIR Ergebnissen dahingehend, dass die Permittivität die gemessene Probe im gesamten erfasst und nicht wie die FTIR nach funktionellen Gruppen unterscheiden kann. Durch den Aufbau der Alterungsapparatur mit Rückflusskühler und dem damit verbundenen möglichen Wassereintrag müssen die Permittivitätswerte dahingehend interpretiert werden, wie groß der Anteil an Wasser am Ergebnis ist. Im Vergleich zu den FTIR Auswertungen ist bei der Permittivität der Einfluss von Wasser stärker. Wasser als stark polare Verbindung weist eine relative Permittivität von $\epsilon = 78$ auf, wodurch kleine Anteile an Wasser bereits große Änderung des Permittivitätswertes bewirken. Analog zu der FTIR Auswertung wird aus den Volumenanteilen (φ) der Phasen und der Permittivitätswerte (ϵ_r') entsprechend Gleichung 11 und 12 die Alterung berechnet.

$$\text{Alterungsindex} = (\epsilon_r'_{\text{ obere Phase}} - \epsilon_r'_{0h}) \cdot \varphi_{\text{ obere Phase}} \quad (11)$$

$$\text{Alterungsindex} = (\epsilon_r'_{\text{ untere Phase}} - \epsilon_r'_{0h}) \cdot \varphi_{\text{ untere Phase}} \quad (12)$$

In Abb. 15 sind die Alterungsauswertungen der RME Alterungen für 15 und 50 % r.H. mittels Permittivität dargestellt. Auf den ersten Blick zeigt sich hier das widersprüchliche Ergebnis für die Probe 7/30/63. Während bei der FTIR Auswertung 7/30/63 die geringste Alterung zeigt, ist bei der Permittivität mit Abstand der höchste Wert der Alterung festzustellen. Aus den FTIR Spektren der Probe zeigt sich im Bereich der OH-Bande ($>3100 \text{ cm}^{-1}$) der große Anteil an Wasser bzw. Säuren. Der hohe Wasseranteil macht bei dieser Probe die Aussage zum Grad der Alterung mittels Permittivität schwierig. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass bei den Proben mit höherer Polarität die Änderungen der Permittivität durch die Alterung deutlich geringer ausfallen. Für die anderen Proben der Alterung bei 15 % r.H. zeigt sich, dass bei hohem OME Anteil und zusätzlich hohem RME Anteil die untere Phase fast den ganzen Beitrag zur Alterung liefert. Durch die Phasentrennung erfolgt somit die Anreicherung der Alterungsprodukte in der unteren Phase. Die Probe 50/30/20 zeigt bei der Auswertung mit der Permittivität die geringste Alterung. Gleichzeitig weißt diese Probe keine Phasentrennung auf und ist bei der Auswertung der Alterung mit FTIR ebenfalls vielversprechend.

Bei der Alterung der RME Proben bei 50 % r.H. verstärkt sich die Anreicherung der Alterungsprodukte in der unteren Phase, was durch die negative Permittivitätsdifferenz

der Mehrzahl der oberen Phasen belegt. Das bedeutet, dass während der Alterung polare Produkte (RME, C18:0, OME und polare Alterungsprodukte) aus der oberen in die untere Phase diffundieren. Dieser Effekt kann aus den Auswertungen mit der FTIR Messtechnik nicht erkannt werden, was belegt, dass in der Analyse der Alterungsprodukte mehrere Untersuchungsmethoden für eine vollständige Beurteilung der Kraftstoffalterungen genutzt werden müssen. Ein einheitlicher Trend, wie er bei den anderen Auswertungen auftritt ist hier nicht zu beobachten.

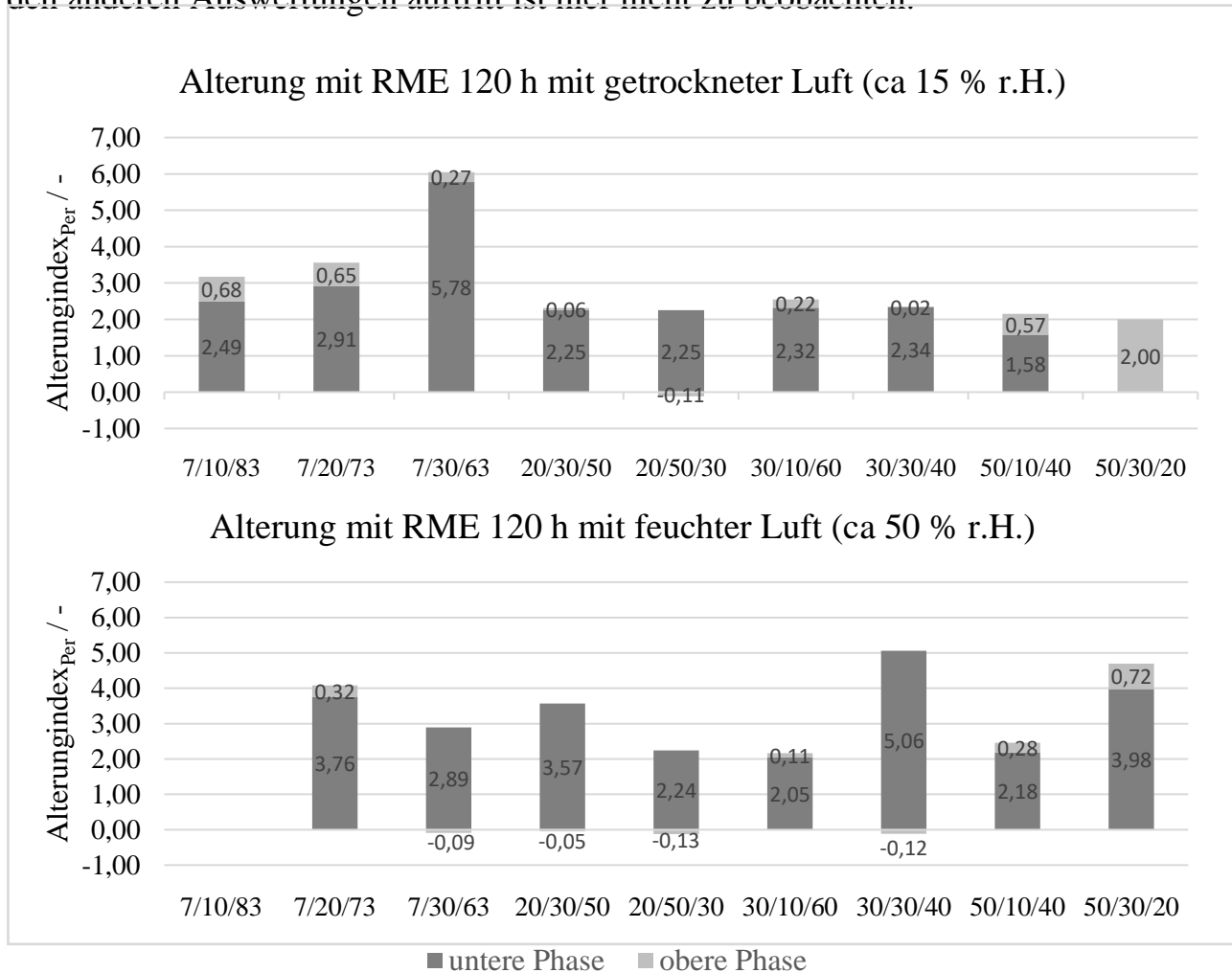


Abb. 15: Auswertung der Alterung entsprechend Gleichung 11 und 12 mittels Permittivität und Volumenanteil.

Eine Charakterisierung der Alterung bei den C18:0 Proben ist lediglich für die oberen Phasen möglich. Da für die Auswertung der Alterung nur die Summe aus oberer und unterer Phase belastbare Ergebnisse liefern kann, kann für die C18:0 Proben keine Auswertung der Permittivität erfolgen. Die Ursache für die nicht auswertbaren Permittivitätsmessungen der C18:0 Proben ist die Relaxation, die bei den gealterten unteren Phasen mit C18:0 auftreten (Abb. 16). Die Relaxation, die für gewöhnlich außerhalb des Messbereichs des Sensors liegen, wandert aus noch nicht geklärten

Gründen in Messbereich zwischen 5 und 100 kHz. Aus diesem Grund ist die Auswertung der Permittivität bei 1 MHz bzw. auch bei anderen Frequenzen nicht möglich.

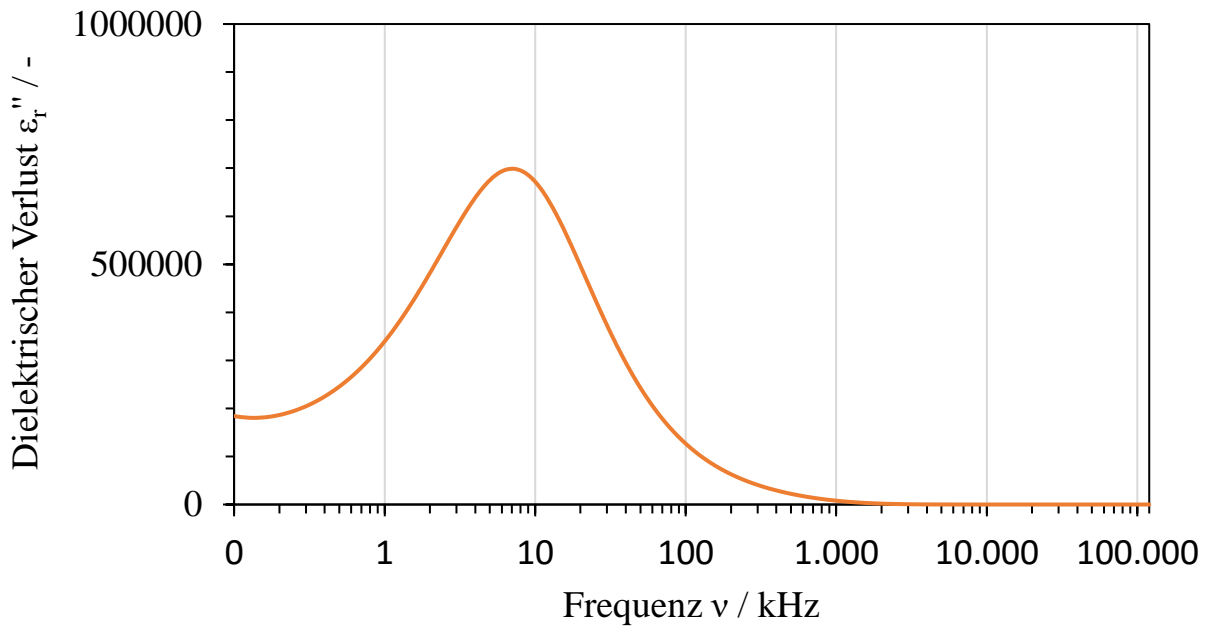


Abb. 16: Dielektrische Verluste der bei 50 % r.H. für 120 h gealterten C18:0 7/10/83 Probe. Die Relaxation führt zu nicht auswertbaren Permittivitätswerten der unteren Phasen der C18:0 Proben.

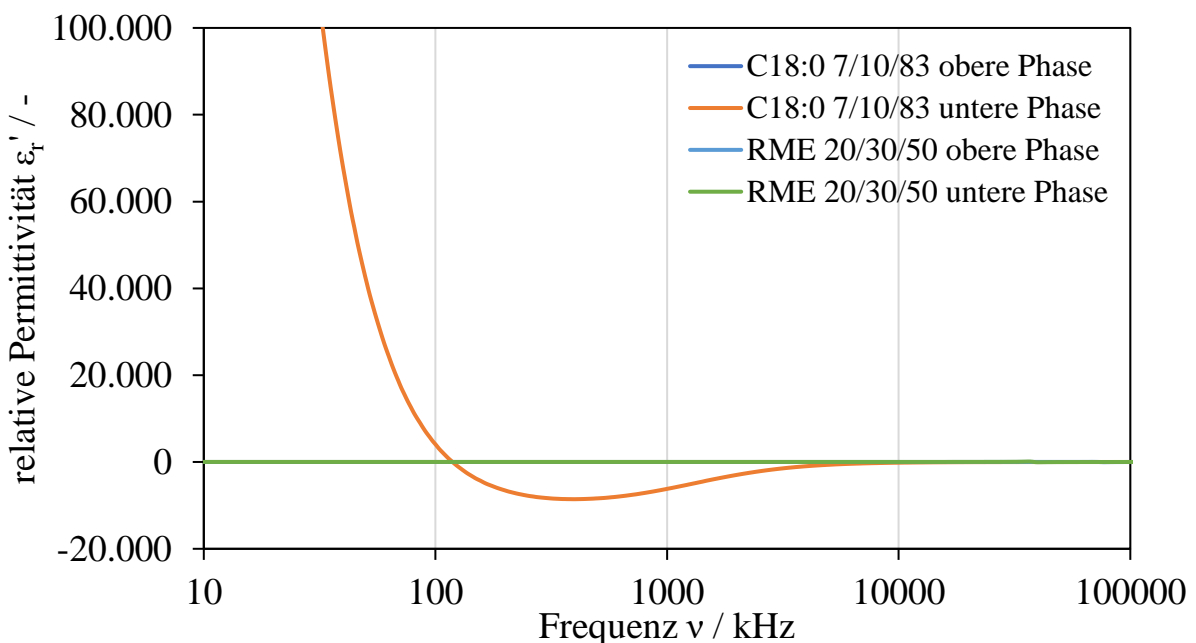


Abb. 17: Nicht auswertbare relative Permittivität der gealterten C18:0 Proben (50 % r.H.) im Vergleich zu den auswertbaren gealterten RME Proben. Der negativer Bereich resultiert aus der durch die Relaxation verursachte Resonanzverschiebung des Sensors.

Die Relaxation charakterisiert die dielektrischen Verluste, die auftreten, wenn die Orientierung der Moleküle dem angelegten Wechselfeld nicht mehr folgen können. Diese Verluste bewirken eine Verschiebung der Resonanzfrequenz des Sensors wodurch keine Permittivität bei 1 MHz ausgegeben werden kann (Abb. 17).

Die Ergebnisse der Auswertung der Alterung bei den unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten zeigen, dass die größere Polarität der regenerativen Kraftstoffmischungen die Thematik der Lagerungsbedingungen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen verschärft. Ebenfalls können durch die größeren Polaritätsunterschiede und der daraus resultierenden eingeschränkten Mischbarkeit von zum Beispiel HVO und OME auch neue Alterungseinflüsse entstehen. Je nachdem wie stark die Polarität durch die Oxidation erhöht wird, kann die Wasseranreicherung stark variieren. Aus diesen Gründen sollten Untersuchungen der Quereinflüsse der Mischungskomponenten auf die Alterung und der erhöhte Wassereintrag Bestandteil weitere Forschung sein.

4 Zusammenfassung

Das Mischen unterschiedlicher regenerativer Kraftstoffe stellt bei großen Polaritätsunterschieden eine Herausforderung dar. Ein bekanntes Beispiel ist die Entmischung von hydriertem Pflanzenöl (HVO) und Polyoxymethyldimethylether (OME). An dieser Stelle ist eine erfolgsversprechende Idee die Nutzung ternärer Gemische, bei denen der Zusatz von Rapsölmethylester (RME) als Lösungsvermittler genutzt wird. Im Projekt „Biodiesel als integraler Bestandteil zukunftsweisender Dieselkraftstoffe“ ist dieser Aspekt in zwei Projektteilen untersucht worden.

Im ersten Teilbereich des Projekts wurde die Mischbarkeit von OME, HVO und RME Gemischen bzw OME, HVO und C18:0 Gemischen mit Hilfe experimenteller Tests und numerischer Berechnungen untersucht. Durch den Abgleich dieser Messungen wird der Unterschied zwischen RME und C18:0 (Stearinsäuremethylester) dargestellt. Die Berechnungen wurden auf Basis der Hansen Theorie durchgeführt, die besagt, dass sich Kraftstoffe nur dann in Mischung bleiben, wenn sich die Eigenschaften der gemischten Kraftstoffe nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse der Hansenberechnungen zeigen, dass je nach Polarität der ternären Mischungen die Mischbarkeit durch RME positiv beeinflusst werden kann. Je nach Anteil der unpolaren Komponente HVO muss entsprechend die Beimischung von RME angepasst werden, um optimale Mischbarkeit zu erhalten. Während bei niedrigen RME Bei-

mischungen von unter 10 % und hohem HVO Anteil eine Entmischung bei niedrigen Temperaturen zu beobachten ist, werden bei Mischungen aus gleichen Anteilen RME, OME und HVO über den gesamten Temperaturbereich stabile Mischungen erhalten. Das bedeutet, dass RME bei ungealterten Mischungen von OME, HVO und RME einen positiven Einfluss auf die Mischungsstabilität der ternären Mischungen bietet.

Im zweiten Teil des Projekts wurden mit ausgesuchten Kraftstoffmischungen Alterungsuntersuchungen an einer in Coburg entwickelten Apparatur durchgeführt. Die Apparatur erlaubt die kontrollierte Alterung von Kraftstoffen bei definierten Temperaturen, Dauern, Sauerstoffdurchmischung und Feuchtigkeitseintrag. Im Rahmen der Alterungen wurden 9 unterschiedliche Mischungen, 2 Luftentfeuchtungs-güten sowie RME und C18:0 Proben getestet, so dass in Summe 36 unterschiedliche Alterungen mit 120 h Alterungsdauer betrachtet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Oxidation während der Alterung die Mischbarkeit der Kraftstoffmischungen neu beurteilt werden muss. So treten mit einer Ausnahme bei allen gealterten Proben bei 110 °C und einer Alterungsdauer von 120 h Phasentrennungen auf. Bei ausreichend hoher Polarität der ungealterten Kraftstoffmischung, wie es bei der Probe mit 50 % RME, 30 % OME und 20 % HVO der Fall ist, konnte keine Phasentrennung beobachtet werden. Dies gilt für den Fall, dass während der Alterung der Wassereintrag in dem Kraftstoff gering gehalten wird.

Durch die neue Alterungsapparatur wurde ein System geschaffen, das Wasser in erheblichem Maß in die gealterten Proben eintragen kann. Um den Einfluss des Wassers auf die Alterung zu untersuchen, wurde für jede Probe eine weitere Alterung durchgeführt, bei der die Luft vorgetrocknet wurde. Der höhere Wassergehalt in den Proben führt bei hoher Polarität (bei Proben mit 30% OME Beimischung) zu einem deutlichen Eintrag von Wasser über die Alterungsdauer. Der Grad der Alterung, abgeleitet von der Carbonylschwingung im Infrarotspektrum, wurde nur leicht beeinflusst. Bei allen Proben kam es in der unteren Phase zu einer Anreicherung der Alterungsprodukte, wohingegen die obere Phase sich nur gering von den ungealterten Proben im IR-Spektrum und in der Permittivität unterschied. Dieser geringe Unterschied ist durch zwei Vorgänge zu erklären. Der polare ungealterte OME Anteil reichert sich bei einer Phasentrennung in der unteren Phase an, wodurch die Polarität der oberen Phase sinkt. Oxidationsprodukte mit nur geringer Polarität gehen zum Teil in die obere Phase über, wodurch sich deren Polarität wiederum erhöht. Unter humiden Bedingungen wird folglich während der Alterung Wasser in der unteren Phase angereichert.

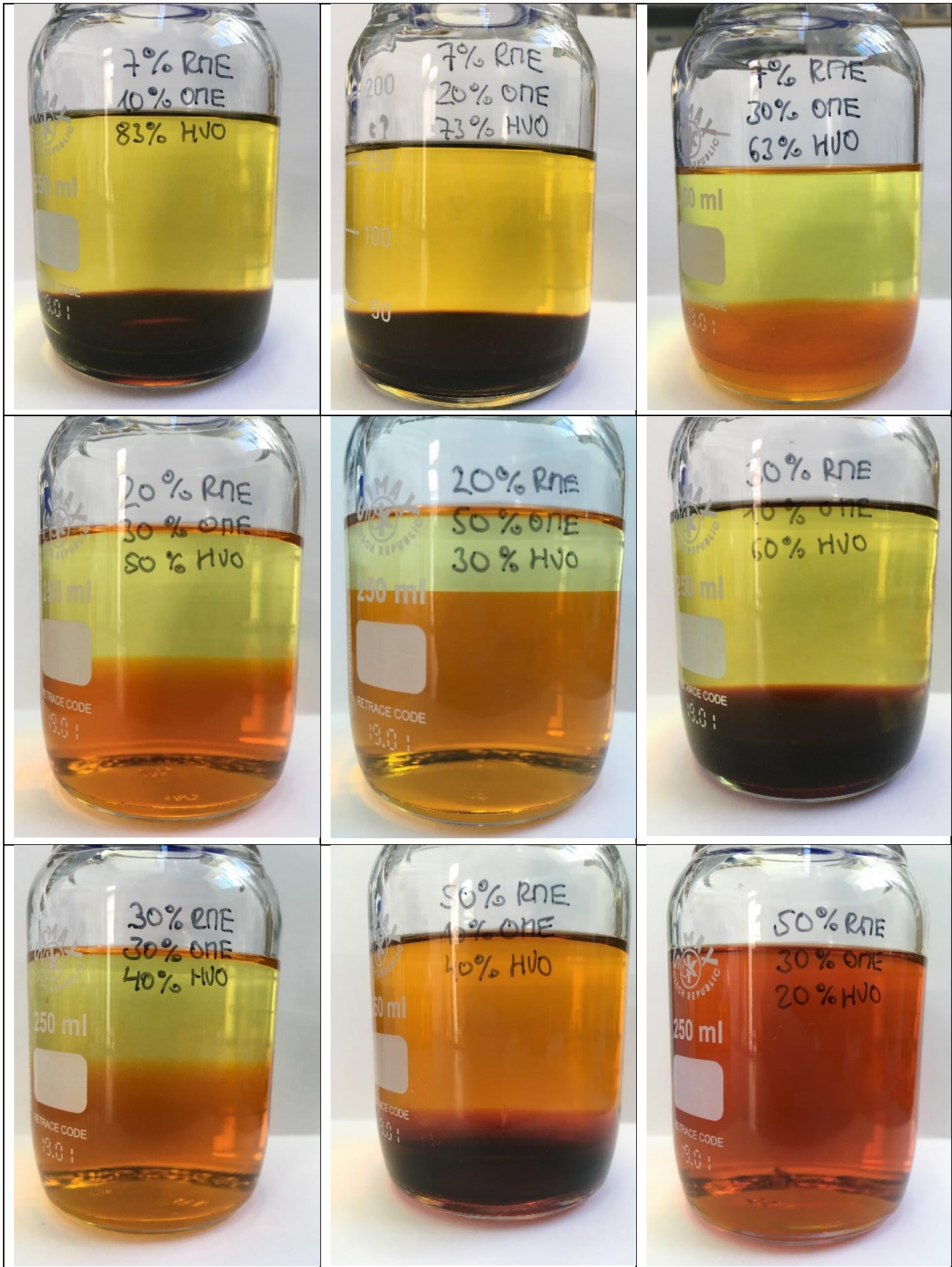
Die Verwendung von C18:0 ergab keine wesentliche Änderung der Versuchsergebnisse. Die Mischbarkeit war bei beiden Lösungsvermittlern gegeben und auch das Alterungsverhalten zeigte im beschriebenen Messaufbau keine grundlegende Verbesserung oder Verschlechterung der Ergebnisse. Bei einigen Versuchen konnte jedoch eine Kristallisation bei den C18:0 enthaltenden Proben festgestellt werden. Diese Kristallisation bei der Alterung entsprechen den bekannten schlechteren Kälteeigenschaften des C18:0 gegenüber RME.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass erhöhte Beimischungen von RME einen positiven Einfluss auf die Entmischungsstabilität von ungealterten OME, HVO und RME Proben haben. Bei Mischungen von mindestens 7 % konnten im ungealterten Zustand keine Phasentrennungen mehr detektiert werden. Bei stark gealterten Proben kann die Beimischung von RME nur eine Entmischung verhindern, wenn mindestens 50 % RME in der Mischung vorhanden sind.

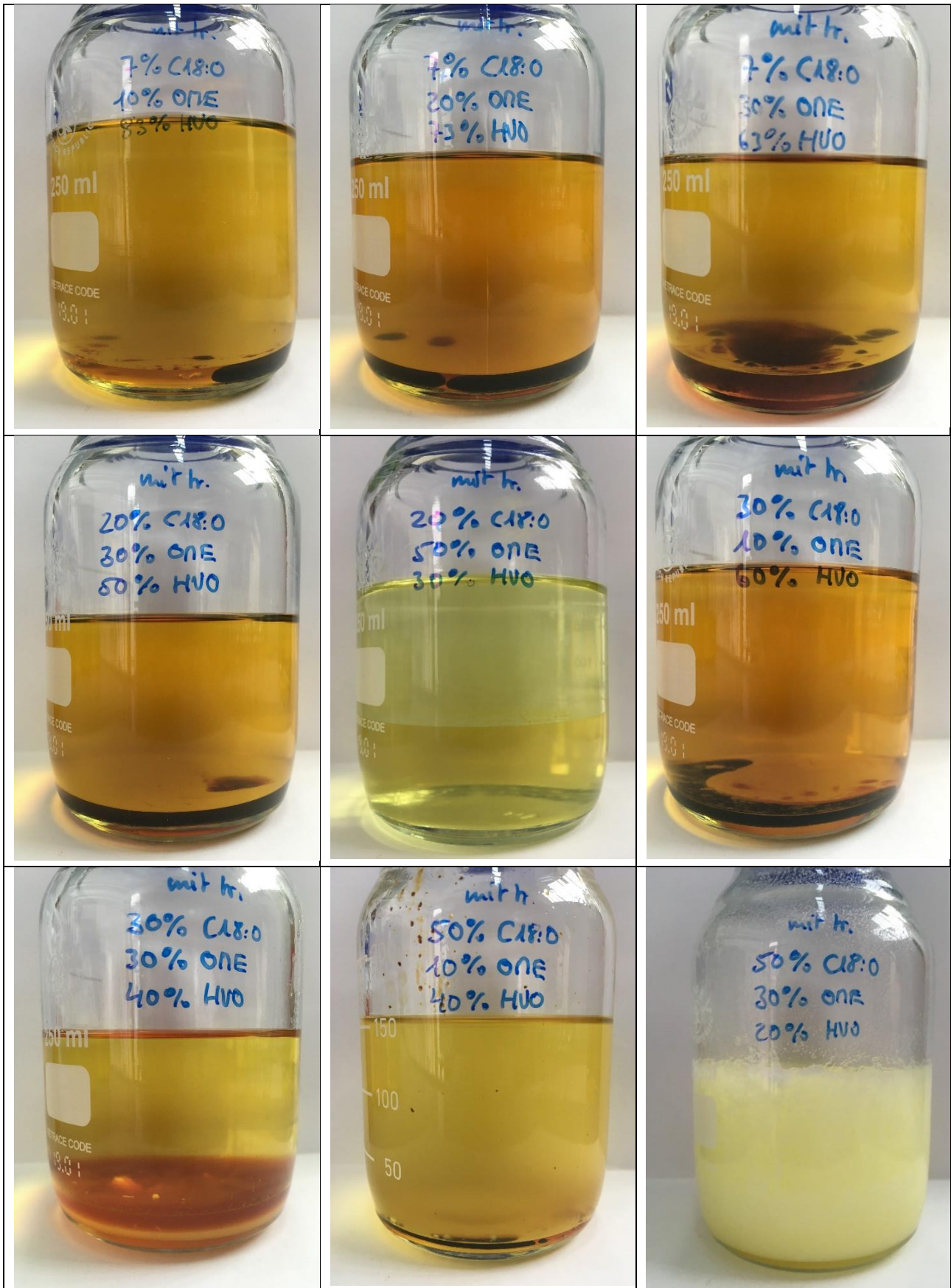
Für den Einsatz von RME als Lösungsvermittler in stark unterschiedlich polaren Kraftstoffen sind, durch die hier durchgeführten Untersuchungen, erste positive Ergebnisse aufgezeigt worden. Für einen realen Einsatz solcher ternärer Gemische im Fahrzeug sind jedoch noch mehrere Fragen zu klären. Dazu gehören unter anderem der genaue Alterungsverlauf aber auch Materialverträglichkeiten mit Kraftstoffführenden Bauteilen.

5 Anhang

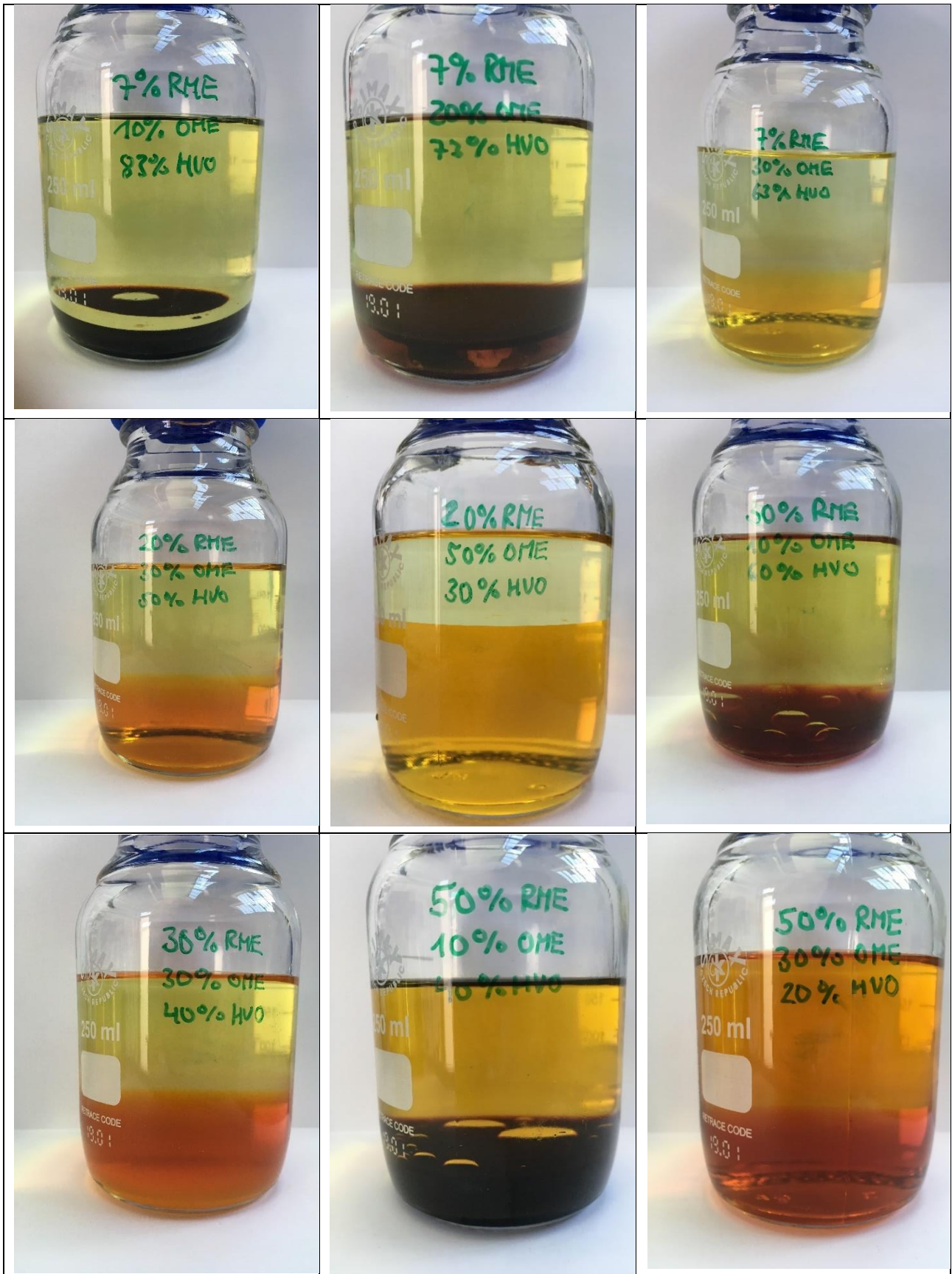
RME: Alterung 120 h bei 15 % relativer Luftfeuchtigkeit



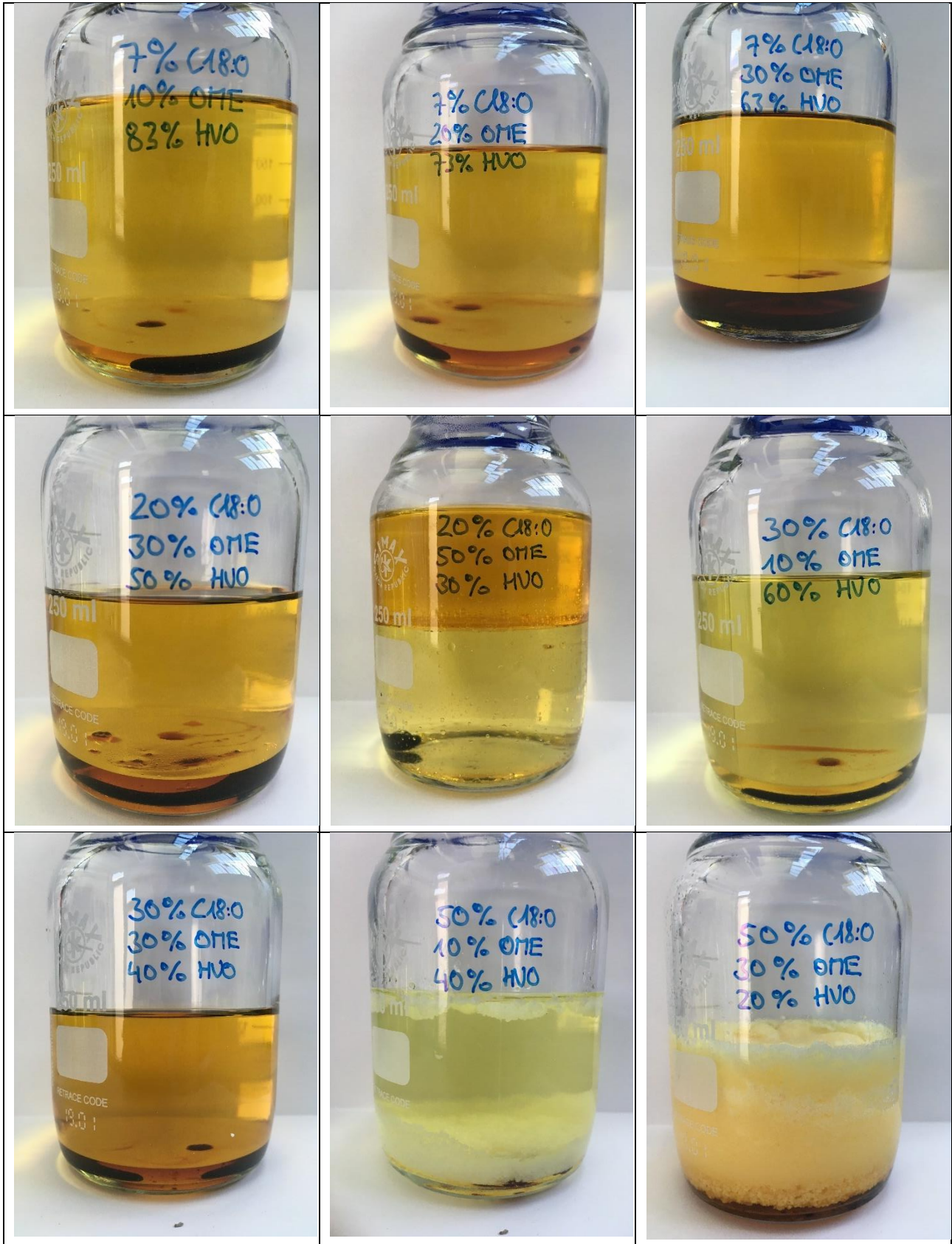
C18:0 Alterung 120 h bei 15 % relativer Luftfeuchtigkeit



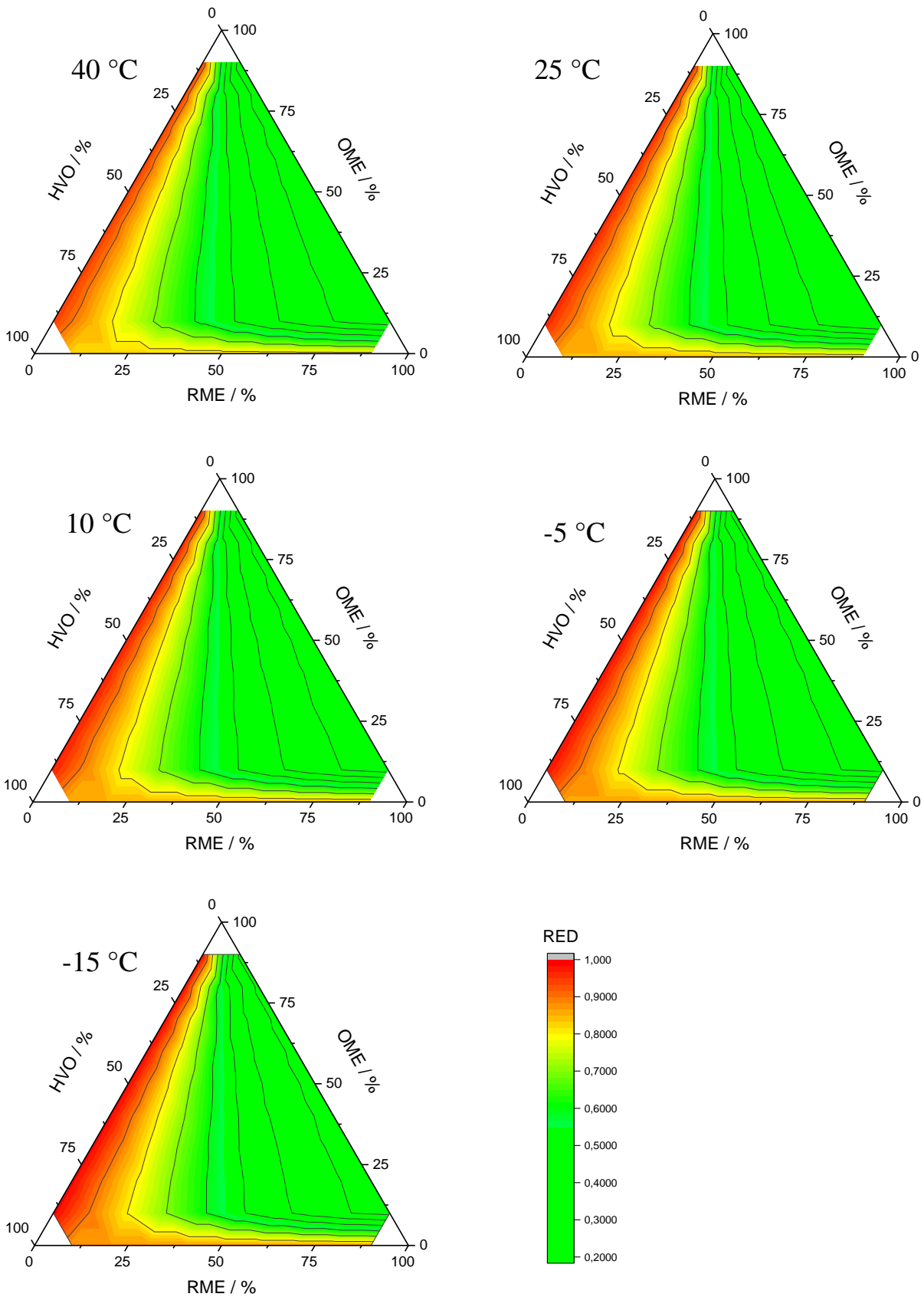
RME Alterung 120 h bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit



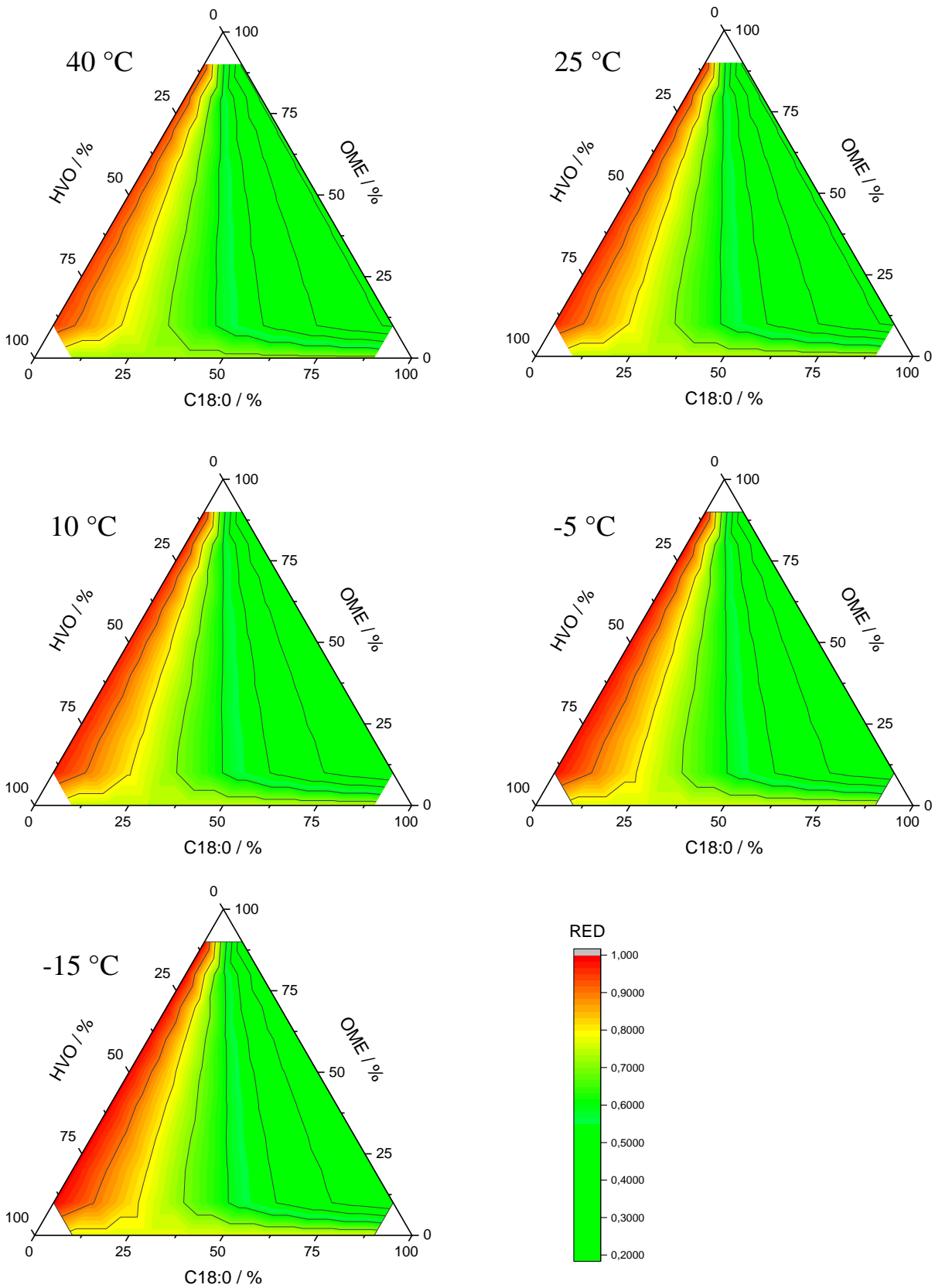
C18:0 Alterung 120 h bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit



Mischbarkeitsmodell: Relative Energiedistanz (RED) für Mischungen aus RME, OME und HVO bei 40 °C bis -15 °C.



Mischbarkeitsmodell: Relative Energiedistanz (RED) für Mischungen aus C18:0, OME und HVO bei 40 °C bis -15 °C.



6 Literaturverzeichnis

- [1] O.P. Bhardwaj, A. F. Kolbeck, T. Kkoerfer, M. Honkanen; Potential of Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) in Future High Efficiency Combustion System SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol. 6, No. 1 (April 2013), pp. 157-169.
- [2] H. Pflaum, P. Hofmann, B. Geringer, W. Weissel, "Potential of Hydrogenated Vegetable Oil (HVO) in a Modern Diesel Engine," SAE Technical Paper 2010-32-0081, 2010.
- [3] M. Härtl, K. Gaukel, D. Pélerin, G. Wachtmeister, Oxymethylenether als potenziell CO₂-neutraler Kraftstoff für saubere Dieselmotoren; MTZ 78,2017, 2, 52–58.
- [4] B. Lump, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob; Oxymethylenether als Dieselkraftstoffzusätze der Zukunft; MTZ 72, 2011, 198–202.
- [5] T. Garbe, M. Hönig, W. Kaszas, J. Klose, H. Bröker, E. Pott, Influence of Power to Liquid Fuels on the Emissionsof modern Passenger Cars. 10th Int. AVL Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum.
- [6] A. Datta, B. K. Mandal; A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine; Renew Sust Energy Rev. 2016, 57, 799–821.
- [7] G. Dwivedi, S. Jain, M.P. Sharma; Impact analysis of biodiesel on engine performance–A review; Renew Sust Energy Rev. 2011, 15, 4633–4641.
- [8] J. E, M. Pham, D. Zhao, Y. Deng, D. Le, W. Zuo, H. Zhu, T. Liu, Q. Peng, Z. Zhang; Effect of different technologies on combustion and emissions of the diesel engine fuelled with biodiesel: A review; Renew Sust Energy Rev. 2017, 620–647.
- [9] M. F. Othman, A. Adam, G. Najafi, R. Mamat; Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review; Renew Sust Energy Rev. 2017, 694–709.

- [10] C. M. Hansen, The universality of the solubility parameter; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1969, 8, 1, 2-11.
- [11] T. B. Nielsen, C. M. Hansen; Elastomer swelling and Hansen solubility parameters; *Polymer Testing*, 2005, 24, 1054–1061.
- [12] A. Beerbower, P.L. Wu, A. Martin; Expanded solubility parameter approach. I: Naphthalene and benzoic acid in individual solvents. *J. Paint Technol.* 1884, 43, 35–42.
- [13] C. M. Hansen; "Solubility Parameters," in *Paint and Coating Testing Manual: 15th. Edition of the Gardner-Sward Handbook*, ed. J. Koleske (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012), 470-494.
- [14] J. Ernst, W.S. Sheldrick, J.H. Fuhrhop; Die Strukturen der essentiellen ungesättigten Fettsäuren, Kristallstruktur der Linolsäure sowie Hinweise auf die Kristallstrukturen der α -Linolensäure und der Arachidonsäure; *Z. Naturforsch.* 1979, 34b, 706-711.



Herausgeber:

UNION ZUR FÖRDERUNG VON
OEL- UND PROTEINPFLANZEN E.V. (UFOP)

Claire-Waldoff-Straße 7 · 10117 Berlin

info@ufop.de · www.ufop.de

Bildnachweis Titel: © LuckyStep7Shutterstock.com