

Charakterisierung der Mischbarkeit gealterter Kraftstoffe

Susanne Proschke ¹, Martin Unglert ¹

¹Hochschule Coburg

Abstract

The aim of this work is the investigation of aging resistances in comparison of blended and pure fuels. Due to different polarities, mixtures of regenerative and synthetic fuels segregate, whereby the efficiency of a fuel mixture is no longer given. This study deals with the miscibility of different mixing ratios while fuel aging. Due to the different physical and chemical properties of the fuels HVO and OME, it is necessary to generate a aging scale on a laboratory scale, which works for easily volatile fuels like OME. The aging tests show, that the aging behavior in the two-component system significantly differs from the aging of the individual fuels. The differences in the aging behavior are described in more detail by acid number and FTIR measurements.

1. Einleitung

Die Nutzung regenerativ erzeugter Kraftstoffe ist ein Kernaspekt, um die Treibhausgasemissionen langfristig zu verringern ^{[1][2][3][4][5]}. Dies bedeutet, dass eine schrittweise Beimischung ein mögliches und wahrscheinliches Szenario zur Einführung neuartiger Kraftstoffe sein kann ^{[2][3]}. Um die EU-Klimaschutzziele im Bereich des Verkehrssektors einhalten zu können, sind neben Biokraftstoffen aus Biomasse auch synthetische Kraftstoffe, die aus erneuerbaren Energien gewonnen werden, essenziell und müssen weiterentwickelt werden. E-Fuels sind synthetische Kraftstoffe, die durch Power to X (kurz PtX) Technologie erzeugt werden ^[5]. Der für diesen Prozess benötigte Strom wird aus erneuerbaren Energien wie Solar-, Wasser- und Windenergie bereitgestellt. Das Verfahren der strombasierten synthetischen Kraftstoffherstellung wird weiterhin unterteilt in strombasierte Brenngase (Power to Gas; kurz PtG) und flüssige Treibstoffe (Power to Liquid; kurz PtL) ^[9]. Der durch Elektrolyse hergestellte Wasserstoff ist hierbei der Ausgangspunkt für den jeweiligen Prozess ^[10]. Oxymethyldimethylether (kurz OME) ist ein synthetischer Kraftstoff, der durch PtL - Technologie hergestellt wird. Die regenerativ erzeugten Kraftstoffe bieten eine potentielle Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern und alternative Kraftstoffeigenschaften, die zur Optimierung der motorischen Verbrennung genutzt werden können. Um aber den Energiebedarf der individuellen Mobilität decken zu können, werden nach aktuellem Stand der Technik verschiedene Alternativkraftstoffe gleichzeitig im Markt genutzt werden müssen. Die alternativen Kraftstoffeigenschaften sind dafür verantwortlich, dass bei dieser gleichzeitigen Nutzung gewährleistet werden muss, dass keine Entmischung der Komponenten auftritt. Dies bedeutet, dass regenerative und synthetische Kraftstoffe, wie

zum Beispiel hydriertes Pflanzenöl (HVO) und Polyoxymethyldimethylether (OME), aufgrund von Polaritätsdifferenzen gezielt auf Mischbarkeit untersucht werden müssen.

2. Material und Methode

2.1 Kraftstoffe

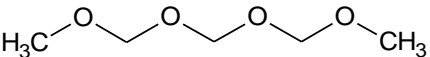
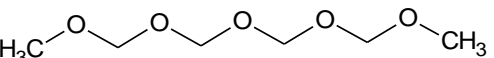
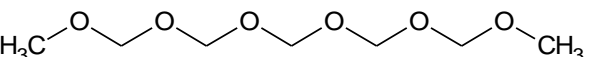
Folgende Kraftstoffe werden für die Alterungsversuche und anschließende Analysen verwendet. Da für die verwendeten Kraftstoffe kein Datenblatt vorhanden ist, werden die Kraftstoffe vor dem Alterungsversuch auf Viskosität, Dichte sowie die Permittivität analysiert (Tabelle 1). Für die Untersuchungen wird ein HVO der Firma Neste verwendet. Dieser ist nach Neste-Verfahren isomerisiert und besteht aus iso- und n-paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Der durch PtL – Technologie hergestellte synthetische Kraftstoff OME wird von der Firma ASG zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe.

	Temperatur	HVO	OME
Kinematische Viskosität mm ² / s	40 °C	2,835	0,986
Dichte g / cm ³	15 °C	0,780	1,045
Permittivität Realteil ϵ_r'	25 °C	2,018	3,831

Zusätzlich wird die Zusammensetzung des synthetischen Kraftstoffes durch GC-MS Analyse ermittelt. Enthalten ist ein Gemenge aus OME_{3,4,5} (Tabelle 2), wobei die prozentualen Anteile der OME Komponenten aufgeführt sind.

Tabelle 2: Summenformel, Strukturformel, OME-Komponenten.

Summenformel	Strukturformel	OME Komponenten [%]
OME n = 3 C ₅ H ₁₂ O ₄		58,04
OME n = 4 C ₆ H ₁₄ O ₅		40,57
OME n = 5 C ₇ H ₁₆ O ₆		1,56

2.2 Alterungsapparatur

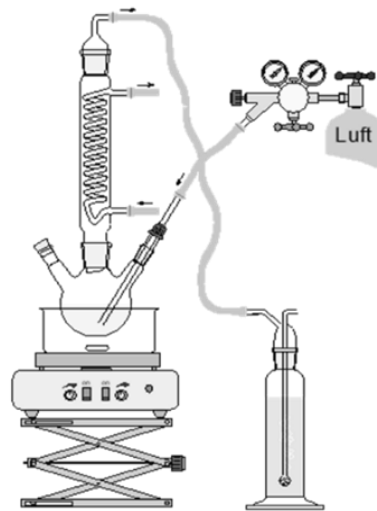


Abbildung 1: Alterungsapparatur zur künstlichen Alterung von Kraftstoffen mit leichtflüchtigen Bestandteilen.

Für die Untersuchungen wird eine an der Hochschule Coburg entwickelte Alterungsapparatur verwendet, die eine Alterung großer Mengen leichtflüchtiger Kraftstoffe ermöglicht. Eine schematische Skizze der Alterungsapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die enthaltene Probe wird im Rundkolben auf 110 °C erhitzt. Gleichzeitig wird die Probe mit einem Volumenstrom von 10 L/h durchströmt. Damit die bei der themooxidativen Alterung entstehenden leichtflüchtigen Komponenten nicht entweichen, ist ein Rückflusskühler auf dem Rundhalskolben angebracht. Damit wird gewährleistet, dass ein großer Anteil der leichtflüchtigen Komponenten die Alterungsapparatur nicht verlassen kann und somit die Alterung nur in sehr geringem Maße durch Verdampfungs- und Austragungseffekte beeinflusst wird.

2.3 Analysenmethoden

2.3.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR – Spektroskopie)

Die FTIR – Messungen werden mit einem Nicolet 6700 FTIR der Firma Thermo Scientific durchgeführt. Die ATR – Infrarotspektroskopie (engl. *attenuated total reflection*) ist eine Messtechnik der Infrarotspektroskopie und beruht auf der abgeschwächten Totalreflexion. Mit Hilfe des ATR – Kristalls werden Schwingungen der Moleküle gemessen, welche durch die Energie des infraroten Lichtspektrums angeregt werden. Da diese Schwingungen spezifisch für atomare Bindungen und deren chemische Umgebung sind, kann dadurch auf die funktionellen Gruppen des zu untersuchenden Analyten geschlossen werden. Voraussetzung für die strukturaufklärende Methode ist, dass das zu detektierende Molekül ein Dipolmoment

besitzen muss, damit Schwingungen im Molekül angeregt werden. Mit Hilfe der Thermo Scientific Omnic Software werden die IR – Spektren aufgenommen und graphisch dargestellt. Die Messungen der Interferenzen im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} werden jeweils 16-fach bestimmt. Durch die Änderungen der Carbonylbande (C=O) Bande, können Oxidationsprodukte detektiert werden und geben somit Hinweise auf das Alterungsverhalten.

2.3.2 Säurezahl (TAN)

Die Säurezahlen werden mit dem Titrando 888 der Firma Methrom durchgeführt. Die potentiometrische Titration wird mit einer Glaselektrode für nichtwässrige Medien analysiert und mittels enthaltener Titrationssoftware tiamoTM light ausgewertet.

2.3.3 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC – MS)

GC - MS Messungen werden mit einem Agilent 7890A Gaschromatograph mit Agilent 5975C Massenspektrometer analysiert. Mittels GC-MS können Mehrstoffgemische auf ihre einzelnen Komponenten untersucht werden. Voraussetzung für die Analytik ist eine unzersetzbare Verdampfbarkeit des Analyten. Weiterhin muss die Auswahl der verwendeten Säule an die zu untersuchenden Substanzen angepasst werden. Die verwendete Säule besteht aus 5% Phenyl 95% Dimethylpolysiloxane und ist für unpolare Kraftstoffe geeignet. Folglich wird für die Messungen der verwendeten Kraftstoffe eine unpolare Säule verwendet, da die verwendeten Kraftstoffe ebenfalls eher unpolar sind. Damit der Analyt nicht mit der mobilen Phase interagiert, wird ein inertes Trägergas (Helium) verwendet.

Säule: Zebron ZB-5HT (60 m x 250 μm x 0.25 μm)
Injektion: Split 2:1 @ 120 °C, 0.5 μL
Trägergas: Helium 0.5 mL/min
Ofenprogramm: 200 °C für 5 min; mit 10 °C/min auf 300 °C; 300 °C für 14 min

3.1.4 Messung der Permittivität

Die Permittivität ist ein Maß für die Polarität eines Kraftstoffes. Aufgrund unterschiedlicher Polaritäten kommt es bei Kraftstoffgemischen zur Phasentrennung. Je kleiner die Polaritätsunterschiede der verwendeten Kraftstoffe sind, desto besser ist die Mischbarkeit der Kraftstoffkomponenten. Da diese Arbeit sich mit der Mischbarkeit gealterter Kraftstoffe beschäftigt, ist die Messung der Permittivität in diesem Zusammenhang ein wichtiges Analyseverfahren, um die Mischungsreihen der verwendeten Kraftstoffe zu charakterisieren. Die Polarität beschreibt die unterschiedliche Ladungsverteilung von Molekülen, die die Messung der Permittivität erfasst. Die komplexe Funktion besitzt einen Realteil ϵ_r' und einen Imaginärteil ϵ_r'' . Über den Realteil der Permittivität können Aussagen über Polarisationseffekte beschrieben werden, wohingegen der Imaginärteil Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste angibt (Gleichung 1).

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (1)$$

Mit Hilfe der angelegten Wechselspannung zwischen den Elektroden des Plattenkondensators im Schutzringsensor, kann die Permittivität bestimmt werden. Wird ein Dielektrikum, hier ein Kraftstoffgemisch, zwischen die Platten des Kondensators eingebracht, so treten Änderungen im Real- und Imaginärteil auf. Diese sind auf die Polarisierungseffekte im Molekül zurückzuführen. Es ist daher möglich, polare und unpolare Verbindungen zu charakterisieren. Durch das angelegte Wechselfeld orientieren sich polare Verbindungen entsprechend ihres permanenten Dipolmoment entsprechend ihres permanenten Dipolmoment an dem angelegten elektrischen Feldes. Unpolare Verbindungen zeigen dieses Verhalten nicht und weisen somit niedrigere Permittivitätswerte auf. Da bei der Alterung von Kraftstoffen die Permittivität und somit auch die Polarität steigt, eignet sich dieses Analyseverfahren, um Kraftstoffgemische bezüglich ihres Alterungsverhaltens zu charakterisieren.

Messbereich des Impedanzanalyzer: 20 kHz – 1 MHz
 Frequenz für die Auswertung: 1 MHz
 Probevolumen: 3 mL

3. Ergebnisse und Diskussion

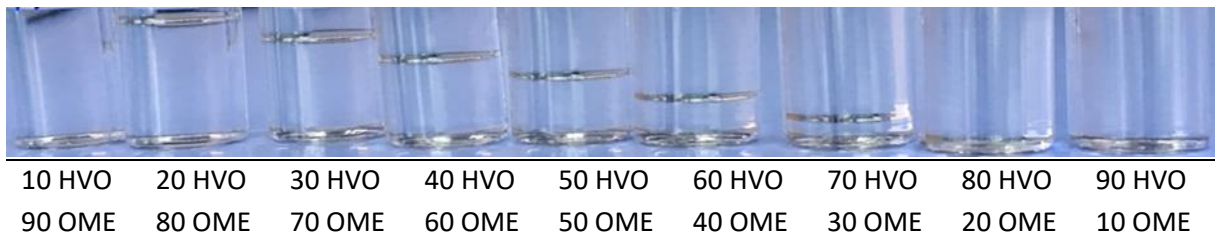


Abbildung 2: Mischungsreihe aus HVO und OME vor der Alterung. Die Anteile von HVO und OME beziehen sich jeweils auf Volumenprozent.

Bei der Mischung von HVO und OME kommt es durch die Polaritätsunterschiede beider Kraftstoffe zu einer Entmischung aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von HVO und OME (Tabelle 1). Die Entmischungstemperatur ist dabei stark abhängig von der Kraftstoffzusammensetzung. Zur Veranschaulichung der Entmischung ist in Abb. 2 eine Mischungsreihe von HVO und OME gezeigt. Die Entmischungstemperatur beträgt bei den hier untersuchten Kraftstoffen 10 °C. In Abbildung 2 ist erkennbar, dass bei einem OME – Gehalt von 20 % bis 80 %, eine Phasentrennung bei 10 °C auftritt. Bei einem Mischungsverhältnis von 10 % HVO und 90 % OME sowie 90 % HVO und 10 % OME tritt die Phasentrennung erst bei tieferen Temperaturen auf. Die Phasentrennung im nicht gealterten Zustand von HVO und OME ist auf die chemischen Eigenschaften Dichte und Polarität der Kraftstoffkomponenten zurückzuführen (Tabelle 1). HVO weist eine deutlich niedrigere Polarität und Dichte auf als OME. Daher ist in der oben gebildeten Phase der HVO - Anteil und in der unteren Phase der OME - Anteil vorzufinden. Da die verwendeten Energieträger bezüglich ihrer chemisch- und

physikalischen Eigenschaften deutliche Unterschiede aufweisen (Tabelle 1) und bereits im ungealterten Zustand eine Phasentrennung zeigen (Abb. 2), werden die einzelnen Kraftstoffe zunächst in Reinform gealtert. Aufgrund der Leichtflüchtigkeit von OME während der Alterung, werden die verwendeten Kraftstoffe (HVO und OME) mit Rückflusskühler gealtert (Abbildung 1), um das vorzeitige Abdampfen der leichtflüchtigen Komponenten zu verhindern. Mittels FTIR Analyse werden zunächst die Alterung der Reinstoffe von HVO und OME gegenübergestellt (Abbildung 3).

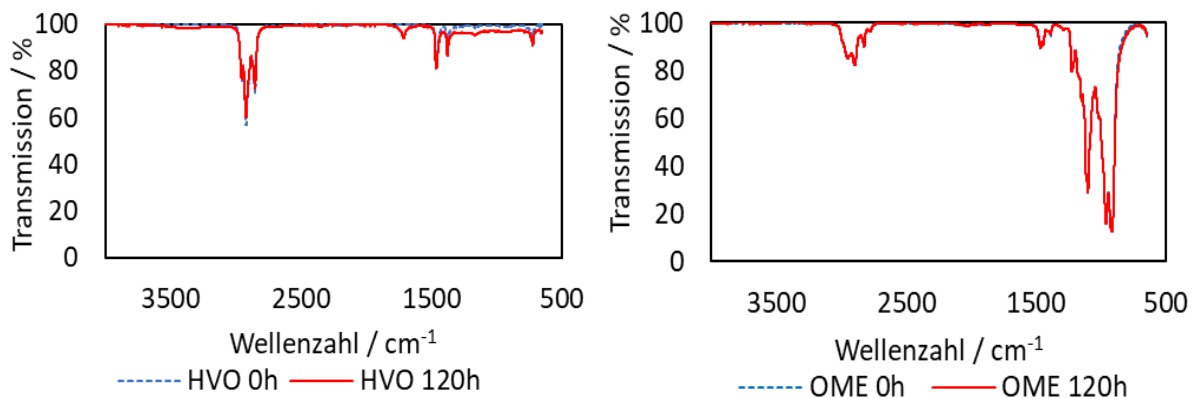


Abbildung 3: FTIR Analysen der in Reinform gealterten Kraftstoffe HVO (Abb. links) und OME (Abb. rechts). Blau-gestrichelt ist jeweils zum Besseren Vergleich die nicht gealterte Kraftstoffprobe mit abgebildet.

Die FTIR-Spektren von HVO (Abb. 3 links) vor und nach einer Alterung von 120 h zeigen Änderungen im Bereich der Carbonylschwingung (1711 cm⁻¹), im Bereich der OH-Schwingung von 3000 cm⁻¹ bis 3500 cm⁻¹ und im Fingerprintbereich. Die Zunahme der Carbonylschwingung ergibt sich durch Reaktion des Luftsauerstoffs, der sog. Autooxidation der n- und iso-Alkane während der Alterung. Die Änderungen im Bereich von 3000 cm⁻¹ bis 3500 cm⁻¹ sind auf die Bildung von Säuren zurückzuführen ^[11]. Im Vergleich dazu weist OME in Reinform im FTIR-Spektrum nach einer Alterung von 120 h keine Änderung auf (Abb. 3 rechts). HVO und OME haben demnach in Reinform gealtert eine hohe Alterungsstabilität, wobei OME über 120 h keine Änderung im FTIR zeigt. Ein deutlich anderes Alterungsbild zeigt sich, wenn die Kraftstoffkomponenten HVO und OME vor der Alterung zusammengeführt werden und im Gemisch gealtert werden. Durch das Zusammenführen der beiden Kraftstoffe HVO und OME kommt es zur verstärkten Alterung. HVO/OME Mischungen weisen im gealterten Zustand nach 120 h eine Phasentrennung bereits bei Raumtemperatur auf. Die gebildeten oberen und unteren Phasen nach der Alterung werden mittels FTIR Analyse getrennt voneinander untersucht und sind in Abbildung 4 zu erkennen.

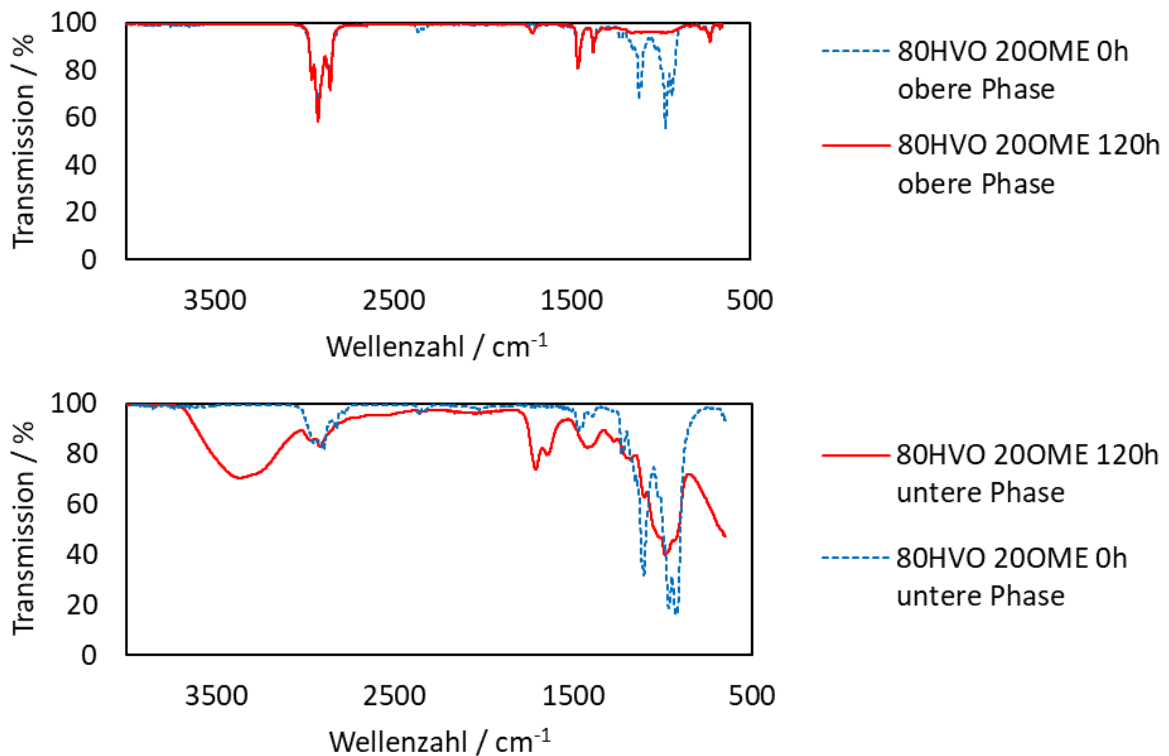


Abbildung 4: FTIR Analysen des Mischungsverhältnisses 80 % HVO mit 20% OME nach 120 h Alterung. Das Spektrum der oberen Phase ist in Abbildung 5 oben abgebildet. Die untere Phase ist in Abbildung 5 unten dargestellt. Blau-gestrichelt ist jeweils zum Besseren Vergleich die nicht gealterte Kraftstoffprobe mit abgebildet.

Die Analyse der oberen Phase (Abb. 4 oben) vor und nach der Alterung zeigt deutliche Unterschiede im Bereich von 971 cm^{-1} und 975 cm^{-1} , in dem der OME eine Schwingungsbande aufweist. Während bei der Phasentrennung der ungealterten Probe in der oberen Phase noch OME vorhanden ist, liegt im gealterten Zustand kein OME mehr vor (Abb. 4 oben). Die untere Phase besteht zu einem Großteil aus OME. Im ungealterten Zustand führt die Alterung letztlich zu einer HVO-reichen oberen Phase und einer OME-reichen unteren Phase. Im gealterten Zustand reichert sich neben OME auch Wasser in der Probe an (Abb. 4 unten). Nach der Alterung über 120 h im geschlossenen System der Alterungsapparatur kann ein erhöhter Wassereintrag in der Probe festgestellt werden.

Bei 110 °C siedet das Wasser in der Probe, kondensiert darauf am Rückflusskühler und tropft zurück in die Probe. Während der Abkühlphase nach der Alterung (Temperatur unter 100 °C) kann sich anschließend Wasser in der Probe sammeln. Der Wassereintrag zusammen mit den während der Alterung gebildeten Säuren zeigt sich im FTIR im Bereich 3000 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} (Abb. 4 unten). Die gebildeten Säuren bewirken außerdem eine generelle Bandenverbreiterung im Spektrum. Aus den FTIR Spektren der gealterten Proben kann belegt werden, dass erst durch Mischung von HVO und OME eine signifikante Alterung der Kraftstoffe resultiert. Diese Alterung bewirkt zudem eine Polaritätserhöhung, wodurch die Phasentrennung bereits bei Raumtemperatur auftritt und zu einer nahezu quantitativen Anreicherung von OME in der unteren Phase führt. Je nach Zusammensetzung der HVO/OME Mischung im ungealterten Zustand verläuft die Alterung unterschiedlich. Die verschiedenen

Mischungsverhältnisse von HVO und OME sind in Abbildung 5 nach der Alterung von 120 Stunden abgebildet.

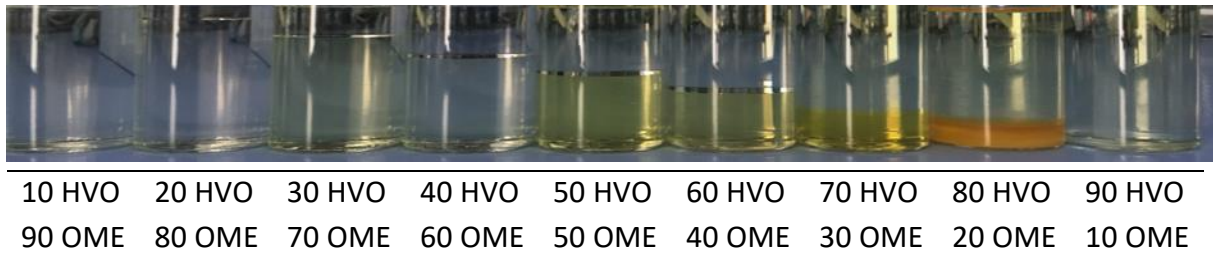


Abbildung 5: Alterung von HVO und OME in den verschiedenen Mischungsverhältnissen. Bei der für 120 h gealterten Mischungsreihe aus HVO und OME ist die Phasentrennung der Kraftstoffkomponenten bereits bei Raumtemperatur vorzufinden. Die Anteile von HVO und OME beziehen sich jeweils auf Volumenprozent.

Der OME Anteil nimmt von links nach rechts jeweils um 10 Volumenprozent Schritten ab. Die verschiedenen Mischungsverhältnisse von HVO und OME zeigen ein sehr unterschiedliches Alterungsverhalten (Abb. 5). Während bei einem OME-Gehalt von 90 % – 60 % kaum eine Farbänderung der unteren Phasen zu verzeichnen ist, sind die Proben mit einem OME Gehalt ab 50 % deutlich intensiver gelb gefärbt. Allgemein auffällig ist, dass nur die unteren gebildeten Phasen eine intensive Verfärbung aufzeigen. Die Verfärbung der unteren Phase erreicht bei einer Zusammensetzung von 80 % HVO und 20 % OME ein Maximum. Dieser Verlauf, mit einem Maximum der Verfärbung bei 20 % OME, geht mit einer Sedimentation einher, die lediglich bei 20 % OME auftritt. In Anlehnung an den B20 Effekt bei Biodiesel/Dieselmischungen stellen diese Ergebnisse einen O20 Effekt dar ^[6]. Der O20 Effekt ist bei dieser Alterungsmethode mit einem deutlichen Eintrag von Wasser zu verzeichnen (Abb. 4 unten FTIR der unteren Phase). In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von HVO und OME, die je nach Charge der verwendeten Kraftstoffe variieren kann, muss der entdeckte O20 Effekt weiter analysiert werden, da die Zusammensetzung der einzelnen OME – Komponenten (Tabelle 2) einen Einfluss auf das Alterungsverhalten haben kann. Zur Identifizierung der Ursachen für den beobachteten O20 Effekt wurde das gebildete Sediment analysiert. Ausgehend von dem intensiven an Formalin erinnernden Geruch kann mittels FTIR-Analyse das Sediment als Paraformaldehyd identifiziert werden. In Abbildung 6 wird der Reinstoff Paraformaldehyd mit dem ausgefallenen Sediment beim O20 Effekt mittels FTIR Spektrum gegenübergestellt.

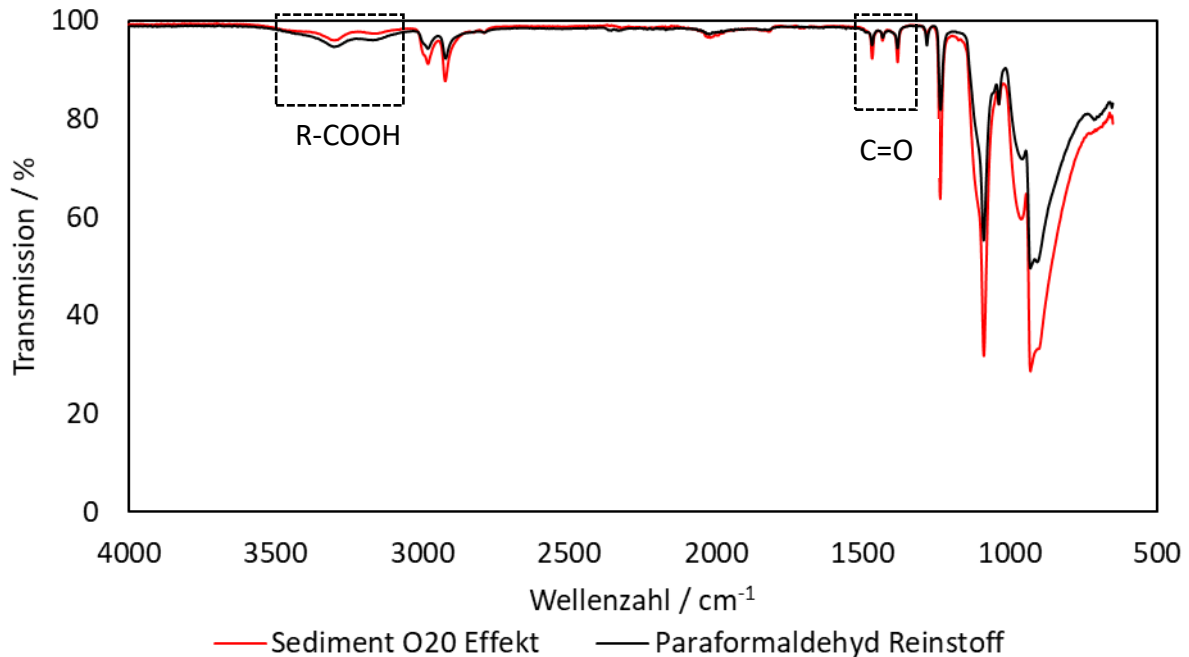


Abbildung 6: FTIR - Analyse des ausgefallenen Sediments beim O2O Effekt. Das Transmissionsspektrum zeigt in blau den Reinstoff Paraformaldehyd und in grün das getrocknete ausgefallene Sediment beim O2O Effekt. Die charakteristischen Banden für Paraformaldehyd sind schwarz eingerahmt.

Aus dem Vergleich der beiden FTIR – Spektren von Paraformaldehyd als Reinstoff und dem ausgefallenen Sediment können die charakteristischen Banden von p-FA im Sediment nachgewiesen werden. Die CH_2 – Valenzschwingungen bei einer Wellenzahl von 2920 cm^{-1} und 2978 cm^{-1} stimmen mit der von Paraformaldehyd überein. Auch der Fingerprintbereich weist die charakteristischen Banden von Paraformaldehyd auf (1090 cm^{-1}). Im Wellenzahlbereich von 3292 cm^{-1} sind die OH – Schwingungen vorhanden und zeigen einen typischen Bandenverlauf. Das gebildete Sediment unterscheidet sich jedoch von reinem Paraformaldehyd im Bereich von 1550 bis 1800 cm^{-1} und 3000 bis 3650 cm^{-1} . Die Unterschiede können durch Oxidation der in Paraformaldehyd vorliegenden endständigen OH-Gruppen interpretiert werden. Eine endständige Carbonsäure führt zur einer breiten Schwingungsbande zwischen 3000 und 3500 cm^{-1} und zeigt eine Carbonylschwingung zwischen 1550 bis 1800 cm^{-1} . Die Intensitätsunterschiede bei der Transmission sind begründbar durch die unterschiedlichen Kettenlängen des Paraformaldehyds. Da das Sediment eine intensivere Bande im Bereich der OH – Bande aufweist, können die Ergebnisse zum Beispiel durch unterschiedliche Kettenlängen erklärt werden. Eine kürzere Kettenlänge in Kombination mit mehr Molekülen führt zu einer erhöhten Transmission. Zusätzlich können Verunreinigungen oder andere Alterungsprodukte (gebildete Säuren) im ausgefallenen Sediment für die Intensitätsunterschiede gegenüber dem Reinstoff Paraformaldehyd verantwortlich sein. Säurezahlmessungen der gealterten HVO/OME Mischungen bestätigen die FTIR – Analysen bezüglich der Säurebildung während der Alterung.

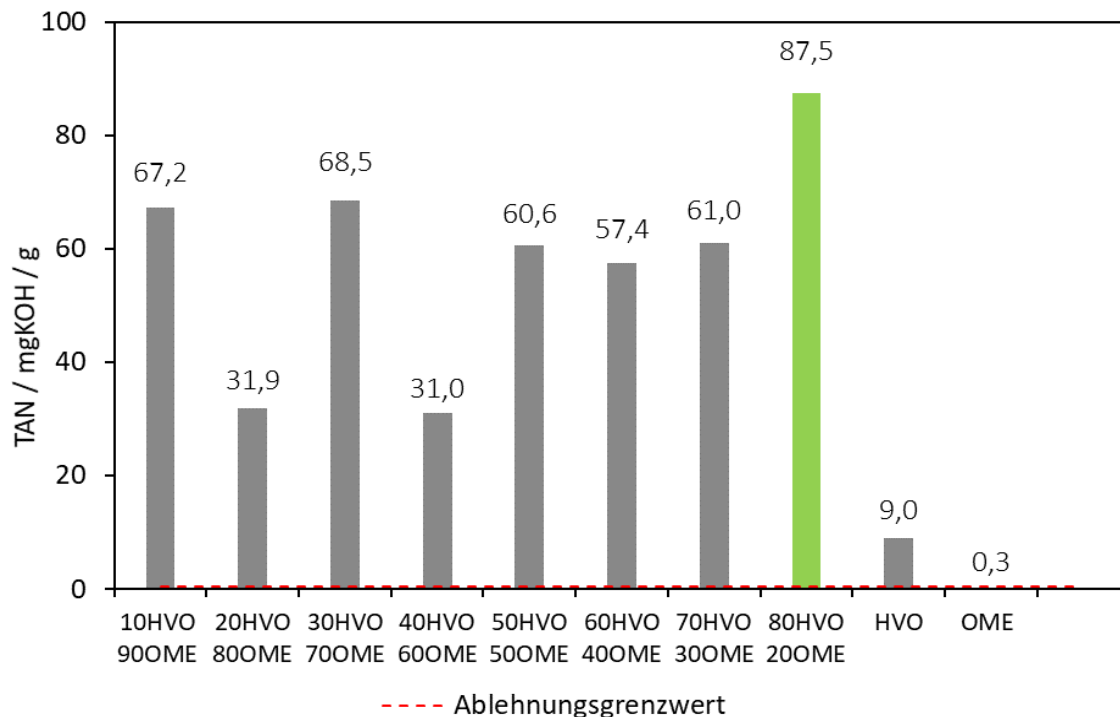


Abbildung 7: Säurezahlmessungen der unteren Phasen bei der Alterung von HVO und OME in den verschiedenen Mischungsverhältnissen. Im Vergleich dazu die für 120 h gealterten Kraftstoffe HVO und OME. Zusätzlich ist der Ablehnungsgrenzwert von 0,54 mg KOH/g angegeben (rot-gestrichelt).

OME zeigt auch bei der Messung der Säurezahl eine hohe Stabilität, wodurch keine Erhöhung der Säurezahl festzustellen ist. OME als Reinsubstanz erfüllt von den hier getesteten Kraftstoffen und Blends nach 120 h Alterung als Einziger den von der DIN EN 590 vorgegeben Grenzwert von 0,54 mg KOH/g. HVO in Reinform gealtert liegt mit 9,0 mg KOH/g deutlich über OME. Von den Mischungen aus HVO und OME sind jeweils nach der Alterung von den unteren Phasen die Säurezahlen in Abb. 7 dargestellt. Im Vergleich zu den Reinstoffen ist die Säurebildung während der Alterung um ein Vielfaches höher. Im Zweistoffgemisch beeinflussen sich Produkte bzw. Intermediate der Alterung, sodass es zu einer verstärkten Säurebildung kommt. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, welche Faktoren die verstärkte Säurebildung auslösen.

Mit den Säurezahlmessungen kann der beschriebene O2O Effekt messtechnisch nachgewiesen werden, da bei dieser Mischungszusammensetzung eine deutlich höhere Säurezahl von 87,5 mg KOH/g gemessen wurde. Bei dem Mischungsverhältnis von 90HVO/10OME war es aufgrund mangelnden Probevolumens nicht möglich, die untere Phase separat zu analysieren. Die unterschiedliche Gelbfärbung aus Abbildung 5 der unteren Phase, ist auch anhand der Säurezahlmessung erkennbar. Eine intensiv gelb gefärbte untere Phase zeigt ebenfalls eine hohe Säurezahl. Die orange eingefärbte untere Phase beim O2O Effekt zeigt hierbei den höchsten Anstieg der Säurezahl. Die Säurezahlmessungen belegen, dass durch Mischung der Kraftstoffe HVO und OME eine erheblich stärkere Alterung auftritt als bei den Reinkraftstoffen. Für die Bildung von Paraformaldehyd während der Alterung muss OME abgebaut werden. Der Abbau von OME erfolgt säurekatalysiert unter Anwesenheit von

Wasser (Abb. 8). Dabei entstehen 2 Moleküle Methanol und je nach Kettenlänge des OME eine entsprechende Anzahl an Formaldehyd. Das gebildete Methanol und Formaldehyd kann bis zur Gleichgewichtseinstellung zur Bildung von OME $n=1$ führen.

Das freiwerdende Formaldehyd, das nicht mit Methanol reagiert, kann unter Anwesenheit von Wasser zu Paraformaldehyd mit Kettenlängen zwischen 8 und 100 Einheiten polymerisieren. Das gebildete Paraformaldehyd ist unlöslich im Kraftstoff und fällt als weißer Niederschlag aus.

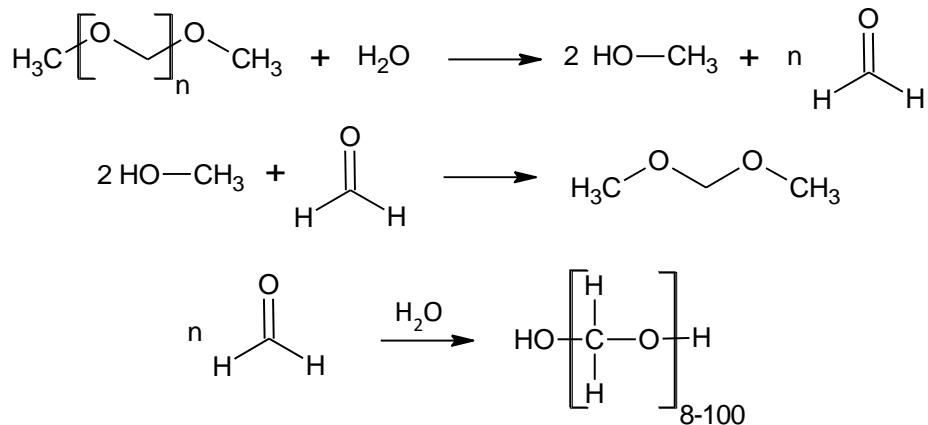


Abbildung 8: Zersetzung von OME unter Wassereinfluss (oben), Weiterreaktion der Zersetzungsprodukte von OME (Mitte) und Bildung von Paraformaldehyd (unten). ^{[7][8]}

4. Zusammenfassung

Um die EU-Klimaschutzziele im Bereich des Verkehrssektors einhalten zu können, sind synthetische Kraftstoffe, die aus erneuerbaren Energien gewonnen werden, essenziell und müssen weiterentwickelt werden. Damit fossile Kraftstoffe eingespart werden können, ist es notwendig klimaneutrale Treibstoffe zu generieren, die nicht aus Erdölressourcen gewonnen werden. Damit regenerative und synthetische Kraftstoffe, wie zum Beispiel hydriertes Pflanzenöl (HVO) und Polyoxymethyldimethylether (OME), effizient genutzt werden können, ist es notwendig aufgrund der unterschiedlichen Polaritätsdifferenzen, die beiden Energieträger auf Mischungslücken zu untersuchen. Da beide Kraftstoffe potentielle Kandidaten für zukünftige Kraftstoffformulierungen darstellen wurde das Alterungsverhalten in in HVO-OME Blends und im Reinstoff untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das Alterungsverhalten der Kraftstoffe HVO und OME deutlich davon abhängig ist, ob die verwendeten Energieträger in Reinform gealtert werden oder in verschiedenen Mischungsverhältnissen untereinander. Hervorzuheben ist hierbei die enorme Alterungsstabilität von OME, welcher in Reinform gealtert über 120 Stunden keine Änderung aufweist. Erst in Anwesenheit von Säuren kann die Spaltung der Ethergruppe erfolgen.

Ebenfalls sehr beständig über die Alterungsdauer zeigt sich das hydrierte Pflanzenöl. Werden HVO und OME gemischt, steigt die Säurezahl nach 120 Stunden stark an. Der starke Säureanstieg wird begleitet durch eine Verfärbung der unteren Phase, die bei 20 % OME ein Maximum aufweist. Die verstärkte Alterung bei 20 % OME, die neben einer intensiveren Verfärbung zusätzlich eine Sedimentation zur Folge hat, wurde in Anlehnung an den von Fang und McCormick entdeckten B20 Effekt als O20 Effekt benannt. Das bei 20 % OME und 80 % HVO ausfallende Sediment konnte als Paraformaldehyd mit oxidierten Endgruppen interpretiert werden. Für die Bildung von Paraformaldehyd muss durch Wasser- und Säureeinfluss OME zu Formaldehyd abgebaut werden. Formaldehyd kann dann unter Wassereinfluss zu Paraformaldehyd polymerisieren, das im Kraftstoff als weißer Niederschlag ausfällt. Eine Mischung dieser Kraftstoffe ist nicht nur bezüglich der auftretenden Phasentrennung, sondern auch der gezeigten Interaktion von Alterungsprozessen kritisch, da dies im Fahrzeug zu technischen Problemen führen kann. An dieser Stelle besteht der Bedarf weitere Untersuchungen durchzuführen, um die Entmischungs- und Alterungsprozesse theoretisch beschreiben zu können, um damit ungewünschte Effekte im Fahrzeug vermeiden zu können.

5. Literaturverzeichnis

- [1] O.P. Bhardwaj, A. F. Kolbeck, T. Koerfer, 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. Lumpp, 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 Emissions of modern Passenger Cars. 10th Int. AVL Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum.
- [6] Williams, A., McCormick, R., Hayes, R., Ireland, J. et al., "Effect of Biodiesel Blends on Diesel Particulate Filter Performance," SAE Technical Paper 2006-01-3280, 2006, <https://doi.org/10.4271/2006-01-3280>.
- [7] H. Wang, J. Shen, Decomposition of polyoxymethylene dimethyl ethers and synthesis of bisphenol F, Catalysis Today, 2017, 298, 263–268.

- [8] S. R. Sandler, W. Karo, *Polymer Syntheses*, Academic Press Inc. 1992, San Diego, 2. Auflage.
- [9] Pehnt, Martin; Helms, Hinrich; Lambrecht, Udo; Dallinger, David; Wietschel, Martin; Heinrichs, Heidi et al. (2011): Elektroautos in einer von erneuerbaren Energien geprägten Energiewirtschaft. In: *Z Energiewirtschaft* 35 (3), S. 221–234. DOI: 10.1007/s12398-011-0056-y.
- [10] Lautenschütz, L. P.: Neue Erkenntnisse in der Syntheseoptimierung oligomerer Oxymethyldimethylether aus Dimethoxymethan und Trioxan, Ruprecht-Karls- Universität Heidelberg Dissertation. Heidelberg 2015.
- [11] Günzler, Helmut; Gremlich, Hans-Ulrich (2003): *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*. 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Aufl. Hoboken, NJ, Weinheim: Wiley; Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/9783527662852>.