

Madita Buchacher / Peter Leitner / Clemens Roßboth / Lukas Möltner

Untersuchung der Auswirkung von gealtertem Biodiesel auf die Abgasemissionen sowie die Sprayausbildung bei der Kraftstoffeinspritzung

121- LEP - Low Emission Powertrains

Abstract

Fettsäuremethylester (FAME) werden in Europa am häufigsten eingesetzt, um verpflichtende Kraftstoffbeimischungen biogenen Ursprungs zu fossilem Dieselmotorkraftstoff zu realisieren. Aufgrund ihres chemischen Aufbaus weisen FAME jedoch keine uneingeschränkte Lagerstabilität auf und neigen bei entsprechenden Bedingungen zu Oxidationsreaktionen, die die motorische Anwendbarkeit gefährden können. Diese Alterung von FAME führt zu Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften und kann im Extremfall sogar dazu führen, dass der Kraftstoff nicht mehr seiner angedachten Verwendung zugeführt werden kann. Im Rahmen dieses Beitrags werden die Auswirkungen von FAME in verschiedenen Alterungsstufen auf die motorische Anwendbarkeit hin untersucht. Im Labormaßstab werden FAME künstlich gealtert und auf physikalische Veränderungen hin untersucht. Anschließend werden mittels Laserdiffraktometrie Unterschiede in der Sprayausbildung nach erfolgter Kraftstoffeinspritzung ermittelt und abschließend die Auswirkungen auf das Emissionsverhalten an einem Versuchsmotor bestimmt.

Keywords:

Biodiesel, Dieselmotor, FAME, Dieseleinspritzung

1. Einleitung

Aufgrund der angestrebten Absenkung des CO₂-Ausstoßes, und um die Abhängigkeit der Europäischen Union von Erdölimporten zu verringern, wird der Einsatz von biogenen Treibstoffen per Richtlinie 2009/28/EG (vormals RL 2003/30/EG) gefördert. Die nationale Umsetzung dieser Richtlinie schreibt den Mitgliedstaaten vor, den fossilen Kraftstoffen Substituenten biogenen Ursprungs beizumischen. Demzufolge musste der biogene Anteil im Otto- und Dieselmotorkraftstoff in Österreich bis Ende 2005 bei 2%-energ. liegen. Bis Ende 2010 wurde diese Beimischrate auf 5,75%-energ. angehoben, wobei im Fall von Dieselmotorkraftstoff derzeit fast ausschließlich Fettsäuremethylester als beizumischende Komponenten verwendet werden (Shay 1993).

FAME stellen zwar einen sinnvollen Bestandteil zur Reduktion vor allem der Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor dar, jedoch kann es bei hohen Beimischraten, bedingt durch Oxidationsreaktionen von FAME, zu motorischen Problemen kommen (Diezmann et al. 2014).

2. Grundlagen

Im Vergleich zu mineralölbasiertem Diesel weist FAME eine verminderte Oxidationsstabilität auf, was bedeutet, dass seine Bereitschaft, mit Sauerstoff zu reagieren, erhöht ist. Diese Eigenschaft schränkt den Einsatz von Biodiesel in der motorischen Verbrennung ein, da die dadurch verursachte Veränderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Sedimentierung der sich bildenden Oligomere zu erheblichen Problemen führen können (Möltner et al. 2015).

Die erhöhte Affinität zu oxidativen Reaktionen von FAME-Kraftstoffen begründet sich im Vorhandensein von Doppelbindungen, welche wesentlich reaktionsfreudiger sind als Einfachbindungen. Natürliche Antioxidantien im Biodiesel, welche die Alterung hemmen, wie beispielsweise Carotinoide und Tocopherole, werden im Alterungsprozess nach und nach abgebaut und Oxidationsreaktionen können beschleunigt ablaufen (Krahl et al. 2009).

Zur Betrachtung der Energieumsetzung und Emissionsbildung im Dieselmotor ist es notwendig einerseits die Gemischbildung sowie andererseits die Verbrennung selbst mit einzubeziehen, da diese Einzelprozesse teilweise simultan ablaufen (Merker/Schwarz 2009). Die dieselmotorische Verbrennung kann grundsätzlich in vier Phasen unterteilt werden, siehe Abbildung 1:

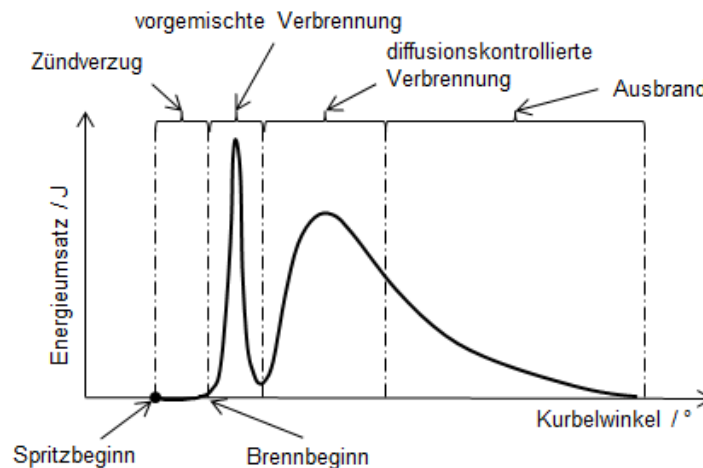


Abbildung 1: Energieumsatz über dem Kurbelwinkel bei der dieselmotorischen Verbrennung

Während der Einspritzung gelangt der Dieselmotorkraftstoff durch kleine Öffnungen der Einspritzdüse in den Brennraum. Durch das Passieren der Düsenbohrungen mit hohen Geschwindigkeiten zerfällt der Brennstoff in das sogenannte Primär- und Sekundärspray. Ersteres entsteht als dichtes Spray in Düsenaustrittsnähe, während sich eine zweite dünne Sprayregion weiter stromabwärts ausbildet (Merker/Schwarz 2009). Die Ausbildung dieser Sprays wird maßgeblich von der Turbulenz der umgebenden Luft, der Einspritzgeschwindigkeit, aber auch von den Fluideigenschaften wie der Viskosität und der Oberflächenspannung bestimmt. Kraftstoffe mit hoher Oberflächenspannung, wie z.B. gealterter FAME neigen dazu größere Tropfen auszubilden als Fluide mit geringerer Oberflächenspannung. Die darauffolgende Tropfenverdampfung wird durch das größere Oberflächen/Volumenverhältnis von kleineren Tropfen begünstigt und ist somit entscheidend für eine möglichst vollständige und emissionsarme Verbrennung.

3. Fragestellung und Zielsetzung

Die zu beantwortende Forschungsfrage ist, inwieweit Oxidationsreaktionen in FAME während der Lagerung die motorische Verwendung beeinflussen. Das Ziel dieser Studie ist die Untersuchung der Auswirkung der Alterung auf die Sprayausbildung und das Emissionsverhalten von FAME in verschiedenen Alterungsstadien.

4. Methodische Vorgehensweise

4.1. Charakterisierung der Versuchskraftstoffe

Beim untersuchten Kraftstoff handelt es sich um reinen FAME basierend auf Rapsöl. Da die Anzahl der ungesättigten Fettsäuren einen maßgeblichen Einfluss auf die Anfälligkeit gegenüber Oxidationsreaktionen hat, wird der Versuchskraftstoff eingangs mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie charakterisiert. Als stationäre Phase kommen eine Säule mit 50% Cyanopropyl und 50% Dimethylsiloxan, als Lösungsmittel n-Hexan und Toluol und als mobile Phase Helium zum Einsatz.

4.2. Kontrollierte Alterung der Versuchskraftstoffe

Die künstliche Alterung der FAME-Proben erfolgt bei einer Temperatur von 50°C und zusätzlichem Lufteintrag von 0,2 l Luft / l Probenbehälter um die Alterung zu beschleunigen. Innerhalb eines gesamten Alterungszeitraums wird wöchentlich eine Probe entnommen und die Viskosität, die Tropfengrößenverteilung und die Emissionen beim motorischen Betrieb bestimmt.

4.3. Bestimmung der Viskosität

Die Viskosität der einzelnen FAME-Proben wird mithilfe eines Rheometers bei 20°C und einer Scherrate von 600 s⁻¹ ermittelt.

4.4. Bestimmung der Tropfengrößenverteilung

Zur Erfassung der Tropfengröße und damit auch der Größenverteilung kommt das Prinzip der Laserbeugung zur Anwendung. Bei diesem Verfahren wird ein von einem He/Ne-Laser emittierter Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 632 nm aufgeweitet und auf das zu untersuchende Spray gerichtet. An den darin enthaltenen Tropfen wird das Licht in Abhängigkeit der Tropfengröße gebeugt. Die entstehenden Beugungsmuster werden von einer Fourier-Linse, unabhängig von der Lage der gleich großen Partikeln im Probevolumen, an die an der Brennebene angebrachten Detektoren fokussiert und mittels eines Algorithmus die Häufigkeit ausgewertet. Für die Untersuchungen am Versuchsmotor werden drei der vier Einspritzdüsen von der Kraftstoffversorgung getrennt. Der vierte Injektor wird über eine angefertigte Einspritzleitung zur Messposition der Laserbeugung geführt.

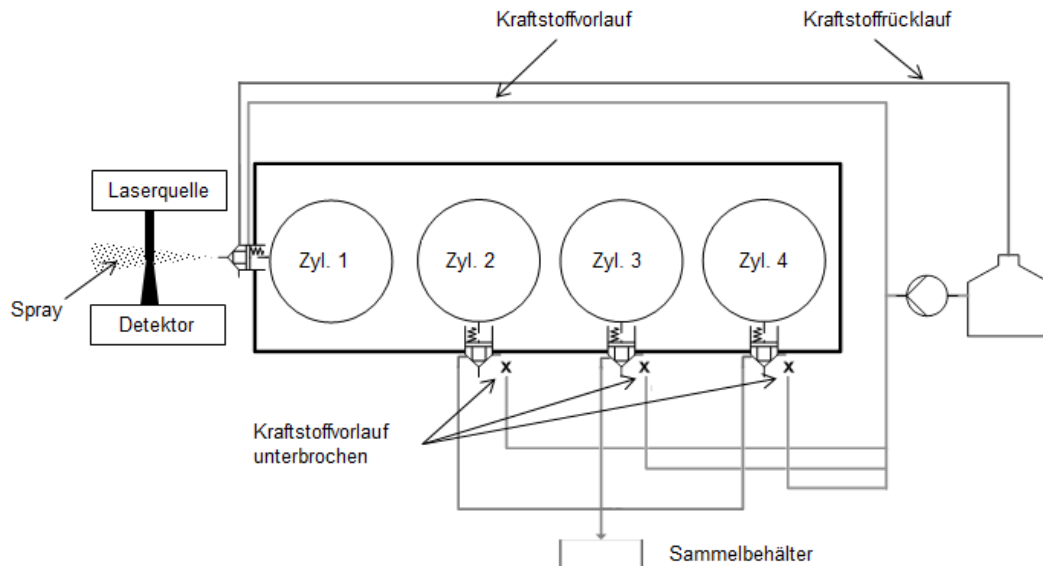


Abbildung 2: Schematischer Versuchsaufbau zur Sprayvermessung mittels Laserbeugung

4.4. Ermittlung der Emissionen im motorischen Betrieb

Die Ermittlung der Emissionen erfolgte auf einem Vierzylinder-Viertakt-Dieselmotor mit Vorkammereinspritzung. Die untersuchten Betriebspunkte unterscheiden sich in der Drehzahl, 1000 min^{-1} , 1250 min^{-1} und 1500 min^{-1} . Technische Eckdaten des Versuchaggregats sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Konzentrationen von CO , CO_2 , NO und NO_2 werden mittels nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie (ND-IR) und O_2 mithilfe eines elektrochemischen Sensors bestimmt.

Tabelle 1: Technische Daten des Versuchsmotors

Hersteller / Typ	Lombardini / LDW 2004	
Motorbauart	4 Zylinder, 8 Ventile	
Hubraum	2199	cm^3
Nennleistung	38	kW
Maximales Drehmoment	144	Nm

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Zusammensetzung der Versuchskraftstoffe

Die Fettsäureverteilung in Pflanzenölen wird einerseits durch die Genetik der Pflanze und andererseits durch äußere Faktoren wie z.B. Umwelteinflüsse bestimmt. Abbildung 3 zeigt die Verteilung der Fettsäuren im untersuchten FAME, welche bisher veröffentlichte Ergebnisse, z.B. (Winter 2013) bestätigen. Die Analyse zeigt, dass lediglich 8% der gesamten Fettsäuren gesättigte Fettsäuren sind (Palmitin-, Stearin- und Arachidonsäure) und die verbleibenden Fettsäuren zumindest eine Doppelbindung aufweisen und daher bevorzugte Angriffspunkte für Oxidationsreaktionen darstellen.

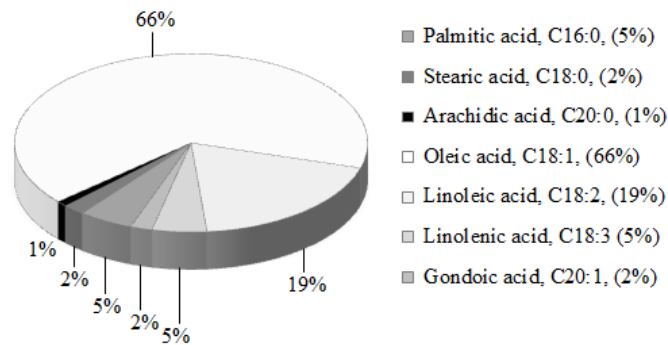


Abbildung 3: Verteilung der Fettsäuren im untersuchten FAME zu Beginn der Alterung (Möltner et. al 2015)

5.2. Auswirkung der Alterung auf die Viskosität

Abbildung 4 zeigt die dynamische Viskosität über die Dauer der Alterung. Der beobachtbare Verlauf lässt keine eindeutige Tendenz erkennen, sodass der Schluss nahe liegt, dass die Alterung im beobachteten Bereich keine wesentliche Änderung der Viskosität bewirkt.

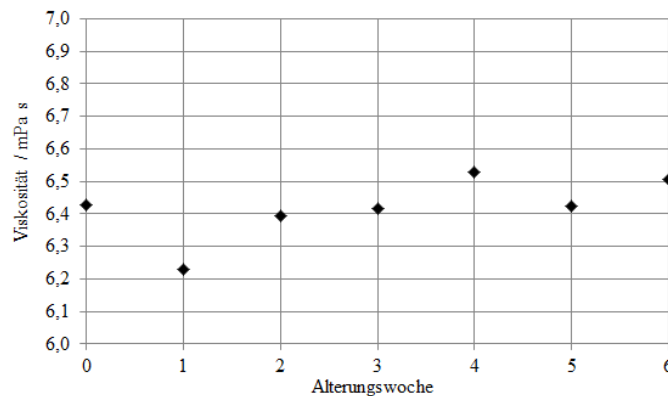


Abbildung 4: Verlauf der dynamischen Viskosität über den Alterungszeitraum

5.2. Auswirkung der Alterung auf die Tropfengrößenverteilung

Die Darstellung der Größenverteilung gibt Auskunft darüber, welche Tropfengrößen, bezogen auf die Gesamtmenge, in welcher Häufigkeit auftreten. Zur Diskussion der Tropfengrößenverteilungen bzw. zu deren Interpretation werden charakteristische Durchmesser eingeführt. Die Werte D_{10} und D_{90} indizieren die Durchmesser, bei welchen 10% bzw. 90% der Tropfen im Kollektiv kleiner bzw. gleich dieser Größe sind. Beim Medianwert D_{50} liegen je 50% der gesamten Tropfenanzahl unterhalb bzw. oberhalb dieses Durchmessers. Der Sauterdurchmesser (SMD) beschreibt den Durchmesser, welchen ein einzelner Tropfen hätte, wenn man das Volumen des Kollektivs in gleich große Tropfen aufteilen würde, sodass deren spezifische Oberfläche gleich groß wäre wie die des Gesamttropfens. Abbildung 5 (li) zeigt die Dichte- und die Summenverteilung des Sprays zu Beginn der künstlichen Alterung und (re) den Verlauf der beschriebenen charakteristischen Durchmesser über den Verlauf der Alterung.

Während des Verlaufs der künstlichen Alterung ist keine eindeutige Veränderung der charakteristischen Durchmesser erkennbar und somit kann davon ausgegangen werden, dass die

künstliche Alterung innerhalb des betrachteten Zeitraums keine eindeutigen Auswirkungen auf die Ausbildung des Sprays hat.

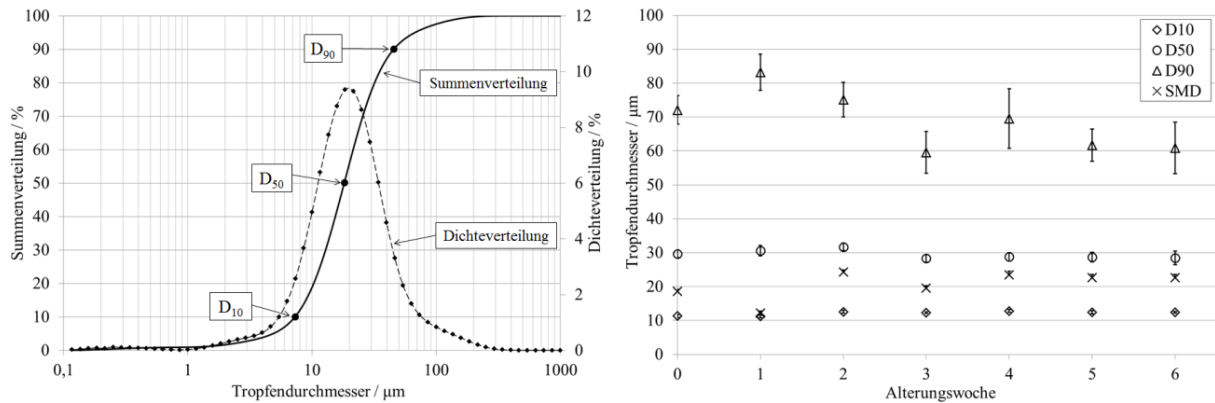


Abbildung 5: Dichte- und Summenverteilung der Tropfengrößen zu Beginn der Alterung und Beschreibung der charakteristischen Durchmesser D_{10} , D_{50} und D_{90} (li). Verlauf der charakteristischen Durchmesser über den Verlauf der Alterung (re)

5.2. Auswirkung der Alterung auf das Emissionsverhalten

Kohlenmonoxid dient im Rahmen dieser Untersuchungen als Hauptkriterium für die Güte der Gemischaufbereitung. Bei der Verwendung von Kraftstoffen mit einer qualitativ schlechteren Sprayausbildung würde die Tropfenverdampfung im Brennraum aufgrund von größeren Tropfen verlangsamt und unverbrannte Verbrennungsprodukte, wie z.B. Kohlenmonoxid würden vermehrt gebildet. Die Emissionen von Kohlenmonoxid, dargestellt in Abbildung 6 (li), zeigen keine ersichtliche Korrelation zum zunehmenden Alterungszustand des FAME. Die Differenzen zwischen den einzelnen untersuchten Betriebspunkten resultieren drehzahlbedingt aus unterschiedlichen Zeitspannen in der die Gemischaufbereitung und Teilhomogenisierung im Brennraum stattfindet.

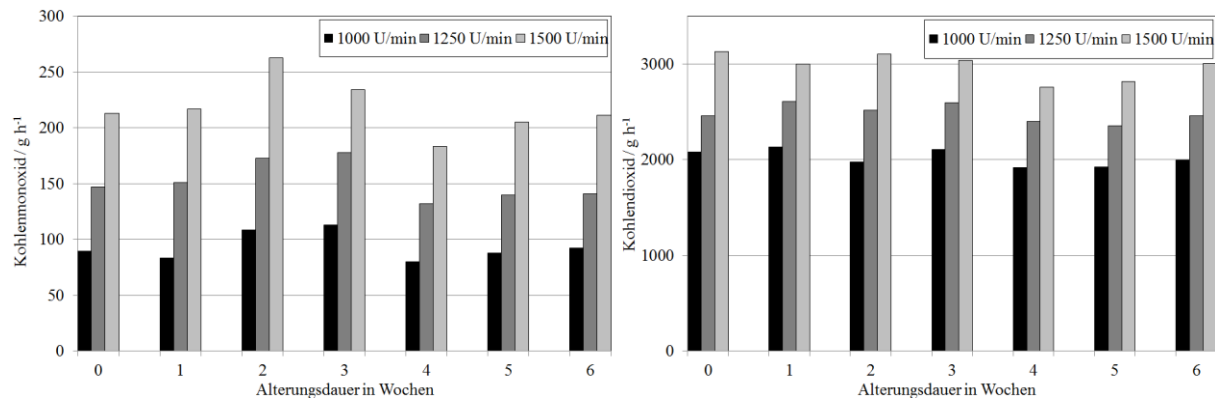


Abbildung 6: CO-Emissionen (li) und CO₂-Emissionen (re) für die drei untersuchten Betriebspunkte

Der Ausstoß an Kohlendioxid, Abbildung 6 (re) zeigt ebenfalls keine klare Tendenz zu einer Veränderung. Die Unterschiede zwischen den drei Betriebspunkten sind mit unterschiedlichen Leistungen und dem damit einhergehenden unterschiedlichen Kraftstoffverbrauch zu erklären. Die Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen sind bedingt durch die Wahl der Betriebspunkte

(Niedriglast) für eine Diskussion der Gemischaufbereitung nicht geeignet, da die gemessenen Konzentrationen außerhalb des Messbereichs der verwendeten Analytik liegen.

Die Diskussion der Emissionen bekräftigt die Ergebnisse aus der Viskositätsbestimmung und der Sprayvermessung, dass sich innerhalb des gewählten Zeitraums der künstlichen Alterung keine physikalischen und/oder chemischen Veränderungen der FAME einstellen, welche die motorische Verwendung negativ beeinflussen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die ermittelten Viskositäten der einzelnen Kraftstoffproben zeigen einen nahezu konstanten Wert über die Alterungsdauer hinweg. Die hier betrachtete Alterungsperiode von sechs Wochen scheint somit keinen Einfluss auf die Viskosität zu haben. Die erhaltenen Tropfengrößenverteilungen der Sprayvermessung zeigen für alle Alterungsstufen des Biodiesels ähnliche Spektren und werden annähernd ideal durch eine Normalverteilung beschrieben. Die Alterungsdauer von 6 Wochen unter den beschriebenen Bedingungen zeigt auch hier keine eindeutigen Auswirkungen.

Aus der Abgasanalyse am Versuchsmotor lässt sich für alle untersuchten Komponenten kein signifikanter Einfluss der Alterungsdauer des FAME auf die gebildeten Emissionen erkennen. Der Alterungszeitraum von sechs Wochen scheint somit keinen Einfluss auf die Schadstoffbildung zu haben. Die Kernaussage der durchgeführten Untersuchungen ist, dass eine Alterung von 6 Wochen unter den beschriebenen Bedingungen keine Auswirkungen auf die motorische Anwendbarkeit von FAME hat. Weiterführende Untersuchungen könnten zum Ziel haben die Alterung über einen längeren Zeitraum durchzuführen um auf diese Weise die Probleme bei der motorischen Verbrennung nachstellen zu können.

Literaturliste/ Quellenverzeichnis:

Diezmann, M./Puschmann, H./Müller, S. (2014): Diesel-RME-Ethanol-Kraftstoff für Dieselmotoren. In: Motortechnische Zeitschrift 14.

Krahl, J./Petchatnikov, M./Schmidt, L. (2009): Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben am Johann Heinrich von Thünen-Institut Braunschweig.

Merker, G.P./Schwarz, C. (2009): Grundlagen Verbrennungsmotoren. Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung. Wiesbaden: Vieweg + Teubner.

Möltner, L./Gruber H./Schallhart, V./Gwercher M. (2015): Oxidation and oxidation reactions of biodiesel and characterization of secondary oxidation products. 15th International Multidisciplinary Scientific GeoConferences SGEM, Varna / Bulgaria, 22th June 2015.

Shay, E. (1993): Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. In: Biomass Bioenergy 4, 227–242.

Winter, R. (2013): Biokraftstoffe in Österreich 2013. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.