



7

Berichte aus dem TFZ

# Wechselwirkungen zwischen Rapsölkraftstoff und Motorenöl





**Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl  
als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren**





# **Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren**

Klaus Thuneke  
Dr. Thomas Wilharm  
Kathrin Stotz

**Berichte aus dem TFZ 7**

Straubing, Juni 2005

**Titel:** Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren

**Autoren:** Klaus Thuneke, Dr. Thomas Wilharm (LTV), Kathrin Stotz

**Projektleiter:** Dr. Bernhard Widmann

**Bearbeiter:** Klaus Thuneke, Dr. Thomas Wilharm (LTV), Andreas Attenberger, Anja Rocktäschel, Florian Raba, Joachim Breun

**in Kooperation mit:** Landtechnischer Verein in Bayern e.V. (LTV)  
Dr. Thomas Wilharm, Analytik-Service Gesellschaft mbH, Täferlingen

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Landwirtschaft und Forsten gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

© 2005  
Technologie- und Förderzentrum (TFZ)  
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, Straubing

Alle Rechte vorbehalten.  
Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

**ISSN:** 1614-1008

**Hrsg.:** Technologie- und Förderzentrum (TFZ)  
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe  
Schulgasse 18, 94315 Straubing

**E-Mail:** [poststelle@tfz.bayern.de](mailto:poststelle@tfz.bayern.de)  
**Internet:** [www.tfz.bayern.de](http://www.tfz.bayern.de)

**Redaktion:** Klaus Thuneke  
**Verlag:** Eigenverlag, Straubing  
**Erscheinungsort:** Straubing  
**Erscheinungsjahr:** 2005  
**Gestaltung:** K. Thuneke, A. Attenberger, H. Sporrer, H. Schnek

**Fotonachweis:** TFZ, Thuneke (Abbildung 5, 13, 22); TFZ, Miller (Abbildung 1, 6)

## **Vorwort**

Dank gilt dem Bayerischen Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten, München, für die Förderung des Vorhabens. Besonders bedanken möchten wir uns beim Referat M 5, dem Referatsleiter Herrn MR Dr. Schäfer und seinen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit.

Weiterer Dank geht an Dr. Seyfert von der Fuchs Petrolub AG für die Überlassung von Ölproben und die besonders wertvollen fachlichen Diskussionen. Bedanken möchten wir uns ebenso bei Herrn Büttner der Fachhochschule Amberg-Weiden für den guten fachlichen Austausch.

Dank geht schließlich auch an alle Umrüster und Betreiber von rapsöltauglichen Motoren, die durch die Bereitstellung von Ölproben sowie die bereitwillige Weitergabe von Informationen und Erfahrungen zum behandelten Themengebiet zum Gelingen dieser Untersuchung beigetragen haben.

Die Autoren



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>		<b>7</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>		<b>9</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>		<b>11</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>		<b>13</b>
<b>2 Zielsetzung .....</b>		<b>15</b>
<b>3 Stand des Wissens .....</b>		<b>17</b>
<b>3.1 Motoröl.....</b>		<b>17</b>
3.1.1 Aufgaben und Anforderungen.....		17
3.1.2 Aufbau und Zusammensetzung.....		18
3.1.3 Eigenschaften und Kenngrößen .....		20
3.1.4 Spezifikationen.....		23
3.1.5 Veränderung des Motoröls während des Betriebs.....		24
<b>3.2 Rapsöl.....</b>		<b>30</b>
3.2.1 Eigenschaften .....		30
3.2.2 Veränderungen bei der Alterung.....		34
<b>3.3 Schmieröleindickung in der Literatur .....</b>		<b>35</b>
3.3.1 Schmieröleindickung bei Dieselbetrieb .....		35
3.3.2 Schmieröleindickung bei Pflanzenöl-, RME- oder Altfettbetrieb.....		36
<b>4 Eigene Untersuchungen.....</b>		<b>41</b>
<b>4.1 Herstellerempfehlungen für Motoröle bei Pflanzenölbetrieb .....</b>		<b>41</b>
<b>4.2 Motoröleindickung bei Pflanzenölmotoren – Praxisbeispiele.....</b>		<b>41</b>
4.2.1 Beschreibung und Analyse.....		42
4.2.2 Zusammenfassung und Folgerungen.....		53
<b>4.3 Laborversuche .....</b>		<b>55</b>
4.3.1 Auswahl der Motoröle.....		55
4.3.2 Voralterung von Rapsöl .....		56
4.3.3 Schälchentest.....		62
4.3.3.1 Methodik .....		62
4.3.3.2 Ergebnisse .....		63
4.3.4 Wärmebadalterung - Vorversuche .....		66
4.3.4.1 Methodik .....		66
4.3.4.2 Ergebnisse .....		67
4.3.4.3 Diskussion.....		73
4.3.5 Alterung im Reaktorbecken - Hauptversuche .....		75
4.3.5.1 Methodik .....		75
4.3.5.2 Ergebnisse .....		78
4.3.5.3 Diskussion.....		90
<b>5 Empfehlungen zur Vermeidung von Motoröleindickung.....</b>		<b>93</b>

**6 Zusammenfassung und Ausblick ..... 97**  
**Quellenverzeichnis ..... 103**  
**Anhang... ..... 105**

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Eingedicktes Motoröl am Ventildeckel eines mit Rapsöl betriebenen Traktors .....	13
Abbildung 2:	Beispiel eines Triglycerids .....	30
Abbildung 3:	Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000 .....	32
Abbildung 4:	Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Rapsöl .....	33
Abbildung 5:	Motoröl-Verschmutzungssensor (links), fehlender Sensor (Mitte) und hochviskoses Motoröl (rechts) .....	46
Abbildung 6:	Ablagerungen von eingedicktem Motoröl an der Kurbelwelle und in der Ölwanne (links) sowie am Ventildeckel (rechts) .....	49
Abbildung 7:	Elementgehalte eines gebrauchten (15.000 km) Pkw-Motoröls nach Schädigung durch eine Zweiphasentrennung in der flüssigen Phase (Überstand) und in der festen Phase (Bodensatz) .....	52
Abbildung 8:	Neutralisationszahl von drei Rapsölproben bei unterschiedlichen Alterungsprozeduren in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.....	57
Abbildung 9:	Verlauf der dynamischen Viskosität von Rapsöl in Abhängigkeit von der Alterungsdauer und der Zuführung unterschiedlicher Reagenzien .....	59
Abbildung 10:	Viskosität und Oxidationsstabilität von Rapsölproben in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer im Labor bei 100 °C unter Luftzufuhr.....	61
Abbildung 11:	Veränderung des Fettsäuremusters von Rapsölproben in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer im Labor bei 100 °C unter Luftzufuhr.....	61
Abbildung 12:	Zähflüssigkeit von Motoröl-/Rapsölmischungen nach 1 Jahr Lagerung bei Umgebungsbedingungen im Raum und 1 h Aufheizen auf 200 °C im Trockenschrank; geordnet nach Motorölsorten (*n. e. = nicht ermittelt) .....	65
Abbildung 13:	Zähflüssigkeit von Motoröl-/Rapsölmischungen nach 1 Jahr Lagerung bei Umgebungsbedingungen im Raum und 1 h Aufheizen auf 200 °C im Trockenschrank; geordnet nach Art der Beimischung (*n. e. = nicht ermittelt) .....	65
Abbildung 14:	Versuchsaufbau Vorversuche Ölalterung.....	66
Abbildung 15:	Probenbeschreibung Vorversuch 1.1.....	67
Abbildung 16:	Probenbeschreibung Vorversuch 1.2.....	68
Abbildung 17:	Probenbeschreibung Vorversuch 2.1.....	69
Abbildung 18:	Probenbeschreibung Vorversuch 2.2.....	70
Abbildung 19:	Probenbeschreibung Vorversuch 2.3.....	71
Abbildung 20:	Probenbeschreibung Vorversuch 2.4.....	72
Abbildung 21:	Probenbeschreibung Vorversuch 3.....	73
Abbildung 22:	Schematischer Versuchsaufbau für die Motorölalterung .....	75

---

Abbildung 23:	Ölproben in Gaswaschflaschen während der Alterung (links) und Versuchsaufbau mit Reaktorbecken und Gaswaschflaschen (rechts) .....	76
Abbildung 24:	Probenplan der im Hauptversuch gealterten Motoröl-/Rapsölmischungen .....	77
Abbildung 25:	Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motoröl-mischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl A) .....	78
Abbildung 26:	Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motoröl-mischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl B).....	79
Abbildung 27:	Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motoröl-mischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl C).....	79
Abbildung 28:	Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motoröl-mischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl D) .....	80
Abbildung 29:	Viskosität unterschiedlicher Motoröl-/Rapsölmischungen mit Zusatz von Schwefelsäure bei der Alterung im Labor über 168 h.....	81
Abbildung 30:	Neutralisationszahl verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Motoröl A) nach 168 h Alterung in Abhängigkeit von der Rapsölvoralterungsdauer .....	82
Abbildung 31:	Neutralisationszahl verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Motoröl B) nach 168 h Alterung in Abhängigkeit von der Rapsölvoralterungsdauer .....	83
Abbildung 32:	Neutralisationszahlen von unterschiedlichen Motoröl-/Rapsölmischungen (Verhältnis 75:25) mit 2 ml Schwefelsäure – Alterung: 168 h in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer des Rapsöls .....	84
Abbildung 33:	Neutralisationszahlen von unterschiedlichen Motoröl-/Rapsölmischungen (Verhältnis 75:25) – Alterung: 168 h in Abhängigkeit von der Zugabe von Kupfer, Eisen und Salpetersäure).....	84
Abbildung 34:	Veränderung des Additivgehalts von verschiedenen Proben mit Motoröl A während der Alterung über 168 h.....	85
Abbildung 35:	Veränderung des Additivgehalts von verschiedenen Proben mit Motoröl B bei der Alterung über 168 h.....	86
Abbildung 36:	Fettsäuremuster von Rapsöl und Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl A) bei der Alterung.....	87
Abbildung 37:	Fettsäuremuster von Rapsöl und Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl B) bei der Alterung.....	88
Abbildung 38:	Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl E mit 2 % Schwefelsäure) in Abhängigkeit der Rapsöl-Voralterungsstufe .....	88
Abbildung 39:	Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl A) je nach Dauer der Rapsölvoralterung nach 168 h Alterung.....	89
Abbildung 40:	Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl B) je nach Dauer der Rapsölvoralterung nach 168 h Alterung.....	90

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1:	Motorenöladditive .....	19
Tabelle 2:	Eigenschaften und Kenngrößen mit Prüfmethode zur Beurteilung von neuen und gebrauchten Motorenöle .....	21
Tabelle 3:	Spezifikation von Motorölen für Dieselmotoren nach API und CCMC und ACEA .....	23
Tabelle 4:	Viskositätsänderung von Motorölen im Betrieb .....	27
Tabelle 5:	Versuche zur Überprüfung der Bindungsart in Öleindickungen .....	42
Tabelle 6:	Metall-/Additivgehalte des Motorölrückstands .....	43
Tabelle 7:	Analyseergebnis des eingedickten Motoröls aus dem BHKW 2 .....	45
Tabelle 8:	Beschreibung der Motorölproben von BHKW 3 .....	47
Tabelle 9:	Ergebnisse der Motorölanalysen von BHKW 3 .....	47
Tabelle 10:	Elementgehalte eines gebrauchten (15.000 km) Pkw-Motoröls nach Schädigung durch Eindickung (Zweiphasentrennung) .....	52
Tabelle 11:	Motoröle für die Laborversuche .....	56
Tabelle 12:	Ergebnisse der Rapsölanalysen nach der Voralterung .....	60
Tabelle 13:	Proben für Schälchentests .....	62
Tabelle 14:	Ölproben nach einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur .....	63
Tabelle 15:	Parameter und Prüfmethode zur Analyse der Motoröl-/Rapsölmischungen .....	77



## 1 Einleitung und Problemstellung

Pflanzenöl weist bei seiner Nutzung als Kraftstoff in dafür geeigneten Motoren bedeutende Vorteile auf. Allerdings kommt es auch immer wieder zu Betriebsstörungen, die für den Pflanzenölbetrieb typisch sind. Besondere Beachtung ist der schnellen Eindickung des Motoröls (Polymerisation) beizumessen (Abbildung 1). Eingedicktes Motoröl führt meist zum Ausfall der Motorschmierung; schwerwiegende Motorschäden, wie Kolbenfresser und Lagerschäden sind die Folge.

Schadensfälle aus der Praxis deuten darauf hin, dass eine Öleindickung vor allem dann auftritt, wenn Pflanzenölkraftstoff in größerer Menge in das Motoröl gelangt. Dies kann unter anderem der Fall sein, bei nicht oder nicht ausreichend für den Betrieb mit Pflanzenöl angepassten Motoren, bei Fehlfunktionen, z. B. nachtropfende Düsen oder bei überwiegendem Motorbetrieb im Kaltlauf und bei Niedriglast. Es wird vermutet, dass neben der Menge auch die Qualität des eingebrachten Pflanzenöls sowie die Art des Motoröls Einfluss auf die Motoröleindickung haben. Die genauen Bildungsmechanismen sind jedoch weitgehend unbekannt, auch fehlen Hinweise über die Wirkung von Prozessbedingungen, wie Temperatur, Zusammensetzung des Blow-By-Gases oder katalytische Metalloberflächen bzw. Abrieb im Motor, denen das Motoröl ausgesetzt ist.



Abbildung 1: Eingedicktes Motoröl am Ventildeckel eines mit Rapsöl betriebenen Traktors (Foto: Miller)



## 2 Zielsetzung

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, den Stand des Wissens über Wechselwirkungen zwischen dem Schmieröl und Kraftstoffen, insbesondere Rapsöl in Selbstzündungsmotoren aufzuzeigen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Erhöhung der Viskosität und die Eindickung des Schmieröls gerichtet werden. Veränderungen die bei der Eindickung im Schmieröl ablaufen, sollen beschrieben werden, um daraus unter Einbeziehung von Kenntnissen über Alterungsvorgänge bei Rapsöl, mögliche Reaktionen, die zum Festwerden des Schmieröls in Pflanzenölmotoren führen, abzuleiten.

Daneben sollen bisherige Problemfälle aus der Praxis zusammengetragen und analysiert werden. Dabei gilt es den Schadenshergang sowie die jeweiligen Rahmenbedingungen, wie beispielsweise die verwendete Motorölsorte, zu dokumentieren und Ölproben, sofern verfügbar, zu nehmen und zu analysieren.

In experimentellen Untersuchungen sollen Mischungen aus unterschiedlichen Motorölen und Rapsölen verschiedener Qualitäten hergestellt werden. Diese Mischungen werden im Labor Stressfaktoren wie Hitze und Luft ausgesetzt, was vereinfacht die Einsatzbedingungen im Motor nachbilden soll. Basierend auf den Veränderungen der Mischungen, die durch visuelle Begutachtung sowie Ergebnissen aus Probenanalysen ermittelt werden, sollen die beobachteten Wechselwirkungen zwischen Motoröl und Rapsöl aufgezeigt werden. Bei den Laborversuchen werden wichtige potenzielle Einflussgrößen auf die Motorölqualität, wie Reaktionsbedingungen, Rapsöleigenschaften und Motorölsorten variiert. Dabei sollen vor allem auch Motoröle Berücksichtigung finden, mit denen sich in der Praxis bereits Schäden durch Eindickung ereignet haben.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus den Laborversuchen sowie der Praxisfälle von Öleindickungen sollen Empfehlungen abgeleitet werden hinsichtlich der Eignung unterschiedlicher Motoröltypen, hinsichtlich der erforderlichen Rapsölqualität, den Betriebsbedingungen sowie konstruktiver Merkmale (z. B. Überwachungseinrichtungen) beim Einsatz in Pflanzenölmotoren, um einer Schmieröleindickung vorzubeugen.

Die Ergebnisse sollen den Betreibern von Pflanzenölmotoren Hinweise geben, wie die Gefahr von Schmieröleindickung gemindert werden kann. Darüber hinaus kann die vorliegende Arbeit Anstoß für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet geben und einen Beitrag für die Fortentwicklung des Gesamtsystems Motor, Motoröl und Rapsölkraftstoff leisten.



## **3 Stand des Wissens**

### **3.1 Motoröl**

#### **3.1.1 Aufgaben und Anforderungen**

Der Dieselmotor stellt hohe Ansprüche an den Schmierstoff, also an das Motoröl. Das Motoröl ist nicht nur Schmierstoff, sondern hat weitere wichtige motorische Aufgaben, nämlich [15]:

- Übertragung von Kräften (hydraulisch in Kettenspannern und Stößel)
- Unschädlich machen unerwünschter Produkte
- Verschleißschutz (der sich gegeneinander bewegenden Motorteile)
- Korrosionsschutz der Motorteile gegenüber aggressiven Verbrennungsprodukten durch Bildung von Schutzschichten auf der Metalloberfläche
- Abdichten (des Brennraums zum Kurbelgehäuse, der Ansaug- und Abgaskanäle über die Ventildführungen zum Ventiltrieb)
- Kühlen (von v. a. Kolben und Kurbelwelle)
- Neutralisation von sauren Verbrennungsprodukten durch chem. Umwandlung
- Reinhaltung der Motorenteile durch Ablösen von Verbrennungsrückständen (und Alterungsprodukten des Motoröls) mit öllöslichen Seifen
- Schmierung (Trennung der sich gegeneinander bewegenden Metallflächen)
- Dispergieren von festen Fremdstoffen, Staub, Abrieb, Verbrennungsprodukte wie Ruß oder Asche

Um diese Aufgaben erfüllen zu können, werden vielerlei Anforderungen an das Motoröl gestellt, die durch chemische, physikalische und technologische Eigenschaften charakterisiert sind. Diese Eigenschaften sind vereinfacht [15]:

- Viskosität und Fließverhalten
- Oberflächenaktives Verhalten
- Neutralisationsvermögen

Daneben werden folgende Anforderungen an das Motorenöl gestellt:

- Neutrales Verhalten gegenüber Dichtungswerkstoffen
- Geringe Schaumneigung
- Lange Gebrauchsdauer, lange Ölwechselintervalle
- Niedriger Ölverbrauch
- Niedriger Kraftstoffverbrauch
- Kraftstoffverträglichkeit
- Umweltverträglichkeit

### **3.1.2 Aufbau und Zusammensetzung**

Motoröle bestehen ebenso wie andere Schmieröle aus einem Grundöl bzw. Grundölgemisch und Zusätzen (Additive oder Wirkstoffe), die dem Motoröl die gewünschten Eigenschaften verleihen [3].

Als Grundöle werden reine Mineralöle, Gemische aus Mineral- und Syntheseölen oder reine Syntheseöle verwendet. Das Grundöl bestimmt wesentliche Eigenschaften des Motoröls wie Fließverhalten (Viskosität) und Verdampfungsverlust und beeinflusst die Wirksamkeit (Ansprechbarkeit) der Additive („Additiveresponse“).

Grundöle aus Mineralöl zeichnen sich durch niedrige Kosten und hervorragende Eigenschaften aus. Paraffinbasierte Öle sind aufgrund der geringeren temperaturabhängigen Viskositätsänderung und der geringeren Rückstandsbildung heute weiter verbreitet als naphthenische Grundöle [3].

Teilsynthetische Grundöle bestehen aus einer Mischung aus mineralischen und synthetischen Ölen. Sie werden v. a. für Öle verwendet, die für mittlere Beanspruchungen ausgelegt sind, da sie einen Kompromiss aus kostengünstigen mineralischen Grundölen und den guten technischen Eigenschaften der synthetischen Öle (z. B. Verdampfungsverlust) darstellen [3].

Vollsynthetische Grundöle werden meist eingesetzt für Höchstleistungs-Mehrbereichsöle mit niedrigem Ölverbrauch, niedriger Rückstandsbildung und langen Ölwechselfristen. Synthetische Grundöle sind teurer als vergleichbare mineralische Grundöle, zeichnen sich aber durch eine geringe temperaturabhängige Viskositätsänderung (höherer Viskositätsindex) und niedrigeren Verdampfungsverlust aus, da sie aus einheitlich aufgebauten Molekülstrukturen bestehen. Aus der Vielzahl der synthetischen Grundöle eignen sich synthetische mineralölstämmige Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine und Polyalphaolefine) sowie organische Ester wie Dicarbonsäureester. Letztere sind durch einen hohen Viskositätsindex und niedrigen Verdampfungsverlust gekennzeichnet, wodurch sie hohen Ansprüchen hinsichtlich Temperaturbelastung gerecht werden. Ungünstige Eigenschaften von organischen Estern sind die höhere Neigung zur Korrosion von Buntmetallen und die oft schlechtere Elastomerverträglichkeit.

Um die hohen Anforderungen, die von Seiten des Motors an das Motoröl gestellt werden zu erfüllen, werden dem Grundöl Additive zugesetzt, die vorhandene Eigenschaften verbessern oder dem Grundöl noch nicht vorhandene Eigenschaften verleihen. Hauptanwendungen von Additiven sind der Schutz der Motorbauteile vor Verschleiß, Verschmutzung und Korrosion und die Verbesserung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens des Öls [3]. In Tabelle 1 sind wichtige Additivtypen moderner Motoröle zusammengestellt [15]. Additive wirken selbst, durch ihre Abbau- und Umsetzungsprodukte sowie durch Wechselwirkung untereinander, wobei diese synergetisch oder antagonistisch sein können [3]. Die meisten Additive werden im Einsatz verbraucht, wodurch die Additivkonzentration sinkt und die Wirkung abnimmt. Bei Unterschreitung einer gewissen Additivkonzentration ist ein Ölwechsel erforderlich, um den sicheren motorischen Betrieb zu gewährleisten.

Tabelle 1: Motorenöladditive

Additivtyp	Beispiele	Funktion
Basische, metallhaltige Detergents auch Detergentien	Calcium- oder Magnesium-Sulfonate, -Phenolate oder -Salicylate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Neutralisation von Säuren</li> <li>• Verhinderung von Lackbildung</li> <li>• Reinigung des Motors</li> <li>• wirken der Ölalterung entgegen</li> </ul>
Aschefreie (nicht metallhaltige) Dispersants (auch Dispergentien)	Polyisobuten-Succinimide	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dispergieren (in der Schwebelage halten) von Ruß, Alterungs- und Oxidationsprodukten</li> <li>• Verhinderung der Ablagerung von Ruß, Fremdstoffen u. Lackbildung</li> </ul>
Antioxidantien (auch: Oxidationsinhibitoren, Alterungsschutzstoffe)	Zinkdithiophosphate, Amine, Phenole, phosphorsulfurierte Olefine, Metall-Salicylate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhinderung von Öloxidation und Öleindickung</li> </ul>
Verschleißminderer Hochdruck-Zusätze, EP (Extreme Pressure)-Zusätze	Zinkdithiophosphate, organische Phosphate, org. Schwefelverbindungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhinderung von Verschleiß</li> </ul>
Korrosions-/ Rostschutzadditive	Calcium- oder Natrium-Sulfonate, Aminphosphate, Zinkdithiophosphate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhinderung von Korrosion</li> </ul>
Viskositätsindexverbesserer	Polymethacrylate, Äthylen-Propylen-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduzierung des Viskositätsabfalls, der mit steigender Temperatur auftritt</li> </ul>
Stockpunktverbesserer	Polymethacrylate, Polyester	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verbesserung der Fließeigenschaften bei niedriger Temperatur</li> </ul>
Schaumdämpfer	Silicon-Verbindungen, Acrylate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhinderung von Schaumbildung bei starker Umwälzung</li> </ul>
Reibkraftminderer (Friction Modifier)	Fettsäuren, Fettsäure-Derivate, organische Amine, i.a. mildere EP-Additive	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduzierung der Reibkraftverluste</li> </ul>
Metalldeaktivatoren	komplexe organische Schwefel- und Stickstoffverbindungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verhinderung von Öloxidation und Öleindickung</li> </ul>

Quelle: nach Mollenhauer [15]

### 3.1.3 Eigenschaften und Kenngrößen

Anhand physikalischer und chemischer Eigenschaften von Motorölen kann die Eignung des Öls für den Einsatz im Motor bestimmt werden. Dennoch sind bei der Entwicklung neuer Motoröle auch Testläufe am Prüfstand und auf der Straße notwendig. Nachfolgend erfolgt eine Kurzbeschreibung der wichtigsten Eigenschaften:

#### TAN

Die Total Acid Number (TAN) beschreibt den Gehalt an schwachen und starken Säuren im Motoröl. Als Maß für die Motorölalterung ist die TAN nur begrenzt aussagekräftig, da sowohl schwache für den Motor unkritische als auch starke Säuren erfasst werden. Daneben reagieren Additive, wie Zinkdithiophosphate sowohl mit saurem als auch mit basischem Reagenz. Der typische Verlauf der TAN während des Einsatzes ist deshalb (aufgrund der Umsetzung des Zinkdithiophosphats) zuerst mit einem Rückgang und anschließend mit einem Anstieg gekennzeichnet.

#### TBN

Die Total Base Number (TBN) beschreibt die alkalische Reserve eines Motoröls und somit den Gehalt an alkalisch wirksamen Additiven. Während des Gebrauchs sinkt die TBN. Der Rückgang ist ein Kriterium für die Beurteilung der verbliebenen Leistungsfähigkeit des Öls. Erst unter 50 % des Ausgangswertes (des Frischöls) besteht die Gefahr, dass das Öl den Motor nicht mehr von Verbrennungsrückständen und Oxidationsprodukten schützen bzw. saure Reaktionsprodukte neutralisieren kann.

#### Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für die Dickflüssigkeit eines Öls bei einer bestimmten Temperatur. Mit zunehmender Temperatur fällt die Viskosität überproportional ab.

Der Viskositätsindex beschreibt die temperaturbedingte kinematische Viskositätsänderung eines Öls. Öle mit hohem Viskositätsindex weisen eine (beim motorischen Betrieb erwünschte) geringere temperaturabhängige Viskositätsänderung auf als Öle mit niedrigem Viskositätsindex.

Die Society of Automotive Engineers (SAE) hat bereits 1911 in den USA das Viskositätsklassifikationssystem eingeführt, das international angewendet wird. Dabei werden „Winter“-Öle (SAE 0W bis SAE 25W) und „Sommer“-Öle (SAE 20 bis SAE 60) unterschieden. Für die Winteröle werden Anforderungen an die Maximalviskosität bei tiefen und an die Mindestviskosität bei hohen Temperaturen gestellt. Dagegen wird von den Sommerölen nur eine Mindestanforderung an die Hochtemperaturviskosität gestellt. Im Dezember 1994 wurde auch eine Mindestviskosität bei hoher Temperatur und hohem Schergefälle eingeführt [15].

Einbereichsöle sind durch eine hohe temperaturabhängige Viskositätsänderung (niedriger Viskositätsindex) gekennzeichnet und daher nur für Einsätze bei konstanten Bedingungen geeignet (z. B. stationäre Stromerzeugung).

In Mitteleuropa werden heute meistens Mehrbereichsöle (hoher Viskositätsindex) verwendet, die auch in Kfz-Motoren mit unterschiedlichen Belastungsprofilen ganzjährig eingesetzt werden können. Die Hersteller empfehlen meist Motoröle der Viskositätsklassen SAE 15W-40 oder SAE 10W-40. Öle dieser Viskositätsklassen weisen bei 100 °C eine kinematische Viskosität von mindestens 12,5 mm<sup>2</sup>/s und maximal 16,3 mm<sup>2</sup>/s auf. In Tabelle 2 sind wichtige Eigenschaften und Kenngrößen mit Prüfmethoden aufgeführt, die zur Charakterisierung von neuen und gebrauchten Motorenölen dienen.

Tabelle 2: *Eigenschaften und Kenngrößen mit Prüfmethoden zur Beurteilung von neuen und gebrauchten Motorenöle*

Kennzahlen/Teste	Prüfmethoden	Analyse in Frisch- und Gebrauchtöl	Gebrauchtöl-analyse
Dichte	DIN 51 575	X	
Flammpunkt und Brennpunkt	DIN 51 376 (Cleveland)	X	X
Cloudpoint	DIN 51 597	X	
Pourpoint	DIN 51 597	X	
Stockpunkt	DIN 51 583	X	
Viskosität	DIN 51 562 (Ubbelohde)	X	
Viskosität (Cannon Fenske)	DIN 51 366		X
Viskositätsindex	DIN ISO 2909	X	X
m-Wert	DIN 51 563	X	
Kälte-Viskosität (CCS)	DIN 51 377	X	
SAE-Klassen für Motorenöle	DIN 51 511	X	
Neutralisationszahl	DIN 51 558	X	X
Verseifungszahl	DIN 51 559	X	
Total Base Number (TBN)	DIN EN 55	X	X
Verkokungsneigung	DIN 51 551 (Conradson)	X	
	ASTM D 524 (Ramsbottom)	X	
Aschegehalt	DIN EN 7 (Oxid)	X	X
	DIN 51 575 (Sulfat)	X	X
Farbe (ASTM)	DIN ISO 2049	X	
Noack Verdampfung	DIN 51 581	X	
Schaumneigung	DIN 51 566 (E)	X	
	ASTM D 892	X	
Alterungsstabilität	DIN 51 352 (Teil 1 u. 2)	X	
	IP 48	X	
Koksrückstand	DIN 51 551 Conradson		
	ASTM D 524 Ramsbottom		
Oxidationsstabilität	ASTM D 2272 (Wood River)	X	

Quelle: nach Mollenhauer [15]

Tabelle 2: *Eigenschaften und Kenngrößen mit Prüfmethoden zur Beurteilung von neuen und gebrauchten Motorenöle (Fortsetzung)*

Eigenschaften/Kenngrößen	Prüfmethoden	Analyse in Frisch- und Gebrauchtöl	Gebrauchtöl-analyse
Thermostabilität	MIL-II-27601A	X	
Scherstabilität	DIN 51 382	X	
	ASTM D 2603	X	
Korrosionsschutzprüfung	DIN 51 358 (Meerwasser)	X	
	DIN 51 357 (Hbr)	X	
Verhalten gegenüber Dichtungsmaterialien	DIN 53 521 (Quellung)	X	
	DIN 53 505 (Shore-Härte)	X	
	DIN 53 519 (Kugeldruckhärte)	X	
	DIN 53 503 (Zugprüfung)	X	
Referenz Elastomer Nitrilkautschuk	DIN 53 538	X	
Verschleißprüfung	DIN 51 354 (FZG-Test)	X	
	DIN 51 350 (VKA-Test)	X	
Eisengehalt	DIN 51 397	X	X
IR-Analyse	DIN 51 820 (E)	X	X
Kohlenstoffverteilung	DIN 51 378	X	X
Metallgehalte (Ba, Ca, Zn)	DIN 51 391	X	X
Magnesiumgehalt	DIN 51 431	X	X
Chlorgehalt	DIN 51 577	X	X
Phosphorgehalt	ASTM D 1091	X	X
Schwefelgehalt	DIN 51 768	X	X
	DIN 51 450	X	
Bleigehalt	ASTM D 810	X	X
Andere Metalle (Sn, Si, Al u.a.)	ASTM D 811	X	X
Probenahme	DIN 51 750	X	
Prüffehler	DIN 51 848	X	
Benzin-Benzol-Unlösliches	DIN 51 588		X
Kraftstoffgehalt (Benzin)	DIN 51 565		X
Ungelöste Stoffe (Membranfilter)	DIN 51 592		X
Wassergehalt (Xylolmethode)	DIN 51 582		X
Ethylenglykolgehalt	DIN 51 375		X

Quelle: nach Mollenhauer [15]

### 3.1.4 Spezifikationen

Je nach Einsatzbedingung des Motoröls müssen bestimmte Mindestanforderungen erfüllt werden, die in Spezifikationen festgelegt sind. Diese werden gemeinsam von den Ölherstellern, den Motorherstellern und Verbrauchern erarbeitet und laufend aktualisiert.

Bei den Spezifikationen von Motorölen und deren Leistungsfähigkeit ist zwischen allgemeinen und firmenbezogenen zu unterscheiden. Zu den wichtigsten allgemein gültigen gehören die amerikanische API- (American Petroleum Institute) und die europäische CCMC-Klassifikation (Comité des Constructeurs d'Automobiles du Marché Commun). Die CCMC-Klassifikation wurde am 1. Januar 1996 durch die ACEA-Klassifikation (Association des Constructeurs Européen d'Automobiles) abgelöst. Die ACEA-Klassifikation definiert Mindestanforderungen, die sowohl in chemisch-physikalischen Laborprüfungen als auch in Prüfstandtests in modernen Motoren nachgewiesen werden müssen [3]. Für Dieselmotoren sind insbesondere die in Tabelle 3 aufgeführten Klassifikationen von Bedeutung.

Neben den allgemeinen Klassifikationen haben Motorenhersteller auch eigene Klassifikationen und Spezifikationen aufgestellt. Für die bei schwerölbetriebenen Großdieselmotoren eingesetzten alkalischen Motoröle bestehen keine internationalen Spezifikationen.

Tabelle 3: Spezifikation von Motorölen für Dieselmotoren nach API und CCMC und ACEA

Spezifikation	Anwendung
<b>API</b>	
API-CA/CB/CC	nur für Saugdieselmotoren älterer Bauart
API-CD API-CD II	für Dieselmotoren (aufgeladen) hoher Drehzahl und Leistung, bei denen Verschleiß und Ablagerungen sicher beherrscht werden müssen.
API-CE	für Motorenöle für hochaufgeladene Dieselmotoren für die Betriebsbedingungen „niedrige Geschwindigkeiten/hohe Belastungen“ und „hohe Geschwindigkeiten/Hohe Belastungen“. CE-Öle beinhalten CD-Öle
API-CF-4	für schnelllaufende Viertakt-Dieselmotoren, erfüllen höhere Anforderungen als CE-Öle in Bezug auf Ölverbrauch und Kolbenablagerungen, v. a. in Lkw eingesetzt
API-CG-4	für schnelllaufende Viertakt-Dieselmotoren, wenn der Massenanteil des Schwefels im Dieselmotorenstoff zwischen 0,05 und 0,5 Masse-% schwankt, eignen sich gut gegen Hochtemp.-Kolbenablagerungen, Verschleiß, Korrosion, Schaum, Oxidation, Ruß.
API-CH-4	für hochbelastete Dieselmotoren, erweiterte Anforderungen gegenüber CG-4, vor allem für Nfz

Quelle: nach van Basshuysen, R. und F. Schäfer [3]

Tabelle 3: Spezifikation von Motorölen für Dieselmotoren nach API und CCMC und ACEA (Fortsetzung)

<b>CCMC</b>	
CCMC D1	für leichte Nfz mit Saugdieselmotoren (seit 1989 nicht mehr gültig)
CCMC D2	für Nfz mit Saug- u. Turbodieselmotoren (seit 1989 ungültig u. durch D4 ersetzt)
CCMC D3	für Nfz mit aufgeladene Motoren u. längerer Ölwechselfrist (seit 1989: D5)
CCMC D4	Anforderungen gehen weit über API CD und API CE hinaus
CCMC D5	für SHPD-Öle für Nfz; sehr hohe Anforderungen (keine vergleichbare API-Klasse)
CCMC PD1	für Pkw einschließlich Turbodiesel (entspricht API CD/SE)
CCMC PD2	für Pkw einschließlich Turbodiesel (Hochleistungs-Motorenöle)
<b>ACEA</b>	
E1-96	für Saugmotoren mit normalen Anforderungen, ersetzt durch E5-99
E2-96	für Nfz mit erhöhten Anforderungen bzgl. Kolbensauberkeit, Zylinderrohrverschleiß, Ölverbrauch
E3-96	für Nfz mit erhöhten Anforderungen bzgl. Kolbensauberkeit, Zylinderrohrverschleiß, Ölverbrauch, Schlamm Bildung, Viskositätsanstieg bei hohem Rußgehalt im Öl
E4-98	für Nfz mit erhöhten Anforderungen bzgl. Verschleiß, Sauberkeit, Turbolader-rückstände
E5-99	für reduzierte Anforderungen gegenüber E4-98

Quelle: nach van Basshuysen, R. und F. Schäfer [3]

### 3.1.5 Veränderung des Motoröls während des Betriebs

Veränderungen des Motoröls während des Betriebs werden durch physikalische Effekte oder chemische Reaktionen infolge mechanischer und thermischer Belastungen ausgelöst [2]. Die Ölqualität im Betrieb sowie die Belastung und Alterung hängen von konstruktiven Merkmalen des Motors und Fahrzeugs bzw. Aggregats ab. Wesentlichen Einfluss hat auch die Art, Menge und Qualität des eingetragenen Kraftstoffs. Gleichzeitig wird die Ölqualität auch durch Wartungsmaßnahmen, wie die Länge der Ölwechselintervalle, Nachfüllmengen und Emissionen beeinflusst. Entscheidend für die Ölqualität im Betrieb sind jedoch die Betriebsbedingungen. Die fortschreitende Entwicklung von Motor und Motoröl führte zu einem starken Anstieg der Ölbelastung. Konstruktive, servicerelevante und betriebliche Merkmale, die das Motoröl im Betrieb belasten, sind [3]:

**Konstruktive Parameter**

- hohe spezifische Leistung des Motors
- geringer Ölinhalt des Motors
- niedriger Ölverbrauch, d. h. keine Auffrischung durch Nachfüllmengen
- hohe Durchblasemengen (Blow-By) bei hohen Zylinderdrücken
- hohe Verschäumung des Öls durch fehlende Abschottungen im Kurbelgehäuse
- Verzicht auf Ölkühlung bei hochbelasteten Motoren
- unzureichende Belüftung des Motorinnenraums
- hohe Ölbelastung an einzelnen Motorbauteilen
- schlecht abgestimmte Motorgröße (zu groß: Kaltbetrieb, zu klein: Heißbetrieb)

**Servicerelevante Parameter**

- verlängerte Ölwechselintervalle
- verschmutzte oder defekte Luftfilter
- Ölstand unter Minimum ohne Nachfüllung
- Verwendung minderwertiger Öle
- falsche Betriebstemperatur

**Betriebliche Parameter**

- häufiger Betrieb bei hoher Last und Drehzahl
- häufige Kaltstarts und Kaltbetrieb, Kurzstreckenbetrieb
- viel Stadtbetrieb mit kurzen Lastspitzen

Diese Parameter führen einzeln oder in Kombination zu Veränderungen im Motorenöl. Nachfolgend werden einige dieser Veränderungen beschrieben.

**Verdampfungsverluste**

Verdampfungsverluste treten durch Verdampfen leichtsiedender Motorölanteile bei hohen Temperaturen auf (z. B. an Kolbenringen und am Kolbenunterboden). Die Folge von Verdampfungsverlusten sind ein erhöhter Ölverbrauch und der Anstieg der Viskosität durch die im Öl verbleibenden hochsiedenden Bestandteile. Bei gegebenem Temperaturniveau hängen Verdampfungsverluste von folgenden Parametern ab [2]:

- Molekulargewicht und Viskosität des Grundöls
- Grundöltyp (mineralisch, synthetisch)
- Grundölformulierung (Kernfraktion, Gemisch)
- Molekulargewicht, -verteilung von VI-Verbessern
- Scherstabilität

### **Viskositätsverringeringung durch Kraftstoff**

Vor allem bei kalten Betriebsbedingungen, bei ungenügender Verteilung des Kraftstoffs in der Brennkammer (schlechte Zerstäubungsqualität) oder bei Schaden an Einspritzdüse, Kolben und Zylinder (z. B. undichte Einspritzdüsen) kann unverbrannter Kraftstoff über die Zylinderwände in das Motoröl gelangen. Je nach Viskosität der eingetragenen Kraftstoffbestandteile kommt es zu einer Veränderung der Viskosität des Motoröls.

Kraftstoffanteile von bis zu 2 % im Motoröl liegen im üblichen Bereich [15]. Höhere Kraftstoffgehalte im Öl wirken sich nicht nur auf die Viskosität des Motoröls aus, sondern führen auch zur Beeinträchtigung der Wirksamkeit der Additive durch Verdünnung.

### **Viskositätsverringeringung durch Scherung**

Durch mechanischen, thermischen und oxidativen Abbau der hochmolekularen Polymere, die als VI-Verbesserer bei Mehrbereichsmotorölen eingesetzt werden, erfolgt ein Absinken der Viskosität. Das Ausmaß hängt von den Betriebsbedingungen, der chemischen Struktur sowie vom Molekulargewicht und von der Konzentration der Polymerzusätze ab.

### **Viskositätsverringeringung durch Alterungsprodukte**

Eine Ölverdünnung und ein Absinken der Viskosität kann auch durch die Bildung niedermolekularer Alterungsprodukte, die sich im Motoröl anreichern, ausgelöst werden.

Starke Ölverdünnung kann zum Abreißen des Schmierfilms und damit zu Schäden vor allem an hochbelasteten Bauteilen wie Lagern und Nockenwelle führen.

### **Viskositätserhöhung durch Fremdstoffe**

Fremdstoffe können in das Motoröl als Schmutzpartikel in der Verbrennungsluft, als unlösliche Verbrennungsprodukte der Ölalterung sowie als Rückstände aus der Kraftstoffverbrennung (z. B. Ruß) eingetragen werden. Dispergiermittel (Tabelle 1) können die Fremdstoffe im Motoröl bis zu einer bestimmten Konzentration in der Schwebelage halten. In der Praxis gelten Massenanteile von 1-2 % Ruß im Motoröl als unbedenklich. Mit steigendem Fremdstoffgehalt im Öl steigt auch die Viskosität.

Neben der Anreicherung von Fremdstoffen kann auch die Verdampfung leichtsiedender Kohlenwasserstoffe oder die Entstehung von Alterungsprodukten durch Oxidation und Polymerisation von Ölbestandteilen zum Viskositätsanstieg im Öl führen.

### Viskositätserhöhung durch Öleindickung

Eine Öleindickung kann insbesondere bei längerem Betrieb und hoher Belastung auftreten. Durch die Öleindickung wird der Kaltstart sowie die Ölversorgung empfindlicher Motorbauteile erschwert. Maßnahmen, die einer Öleindickung entgegenwirken sind rechtzeitige Ölwechsel, Verwendung von Grundölen mit geringen Verdampfungsverlusten sowie die Verwendung von Antioxidantien und Dispergientien. Die maximal zulässige Öleindickung wird anhand von Motorentestläufen ermittelt und entspricht bei hochwertigen Motorölen etwa einem Viskositätsanstieg in die nächst höhere Viskositätsklasse.

Faktoren, die zu einer Viskositätsänderung im Motoröl führen können, sind in Tabelle 4 dargestellt. Wichtig dabei ist, dass sich eindickende und verdünnende Prozesse überlagern können und somit die Viskosität alleine keine eindeutige Aussage über den Zustand des Motoröls erlaubt.

Tabelle 4: Viskositätsänderung von Motorölen im Betrieb

Abnahme	Viskositätsänderung im Motoröl durch	Zunahme
↓	Scherbeanspruchung	↑
↓	Strukturviskosität	
	Ruß, Fremdstoffe	↑
	Verdampfungsverlust	↑
	Grundöloxidation	↑
↓	Polymeroxidation	
↓	Kraftstoff	(↑)
	Druck	↑

Quelle: van Basshuysen, R. und F. Schäfer [3]

### Versäuerung

Ursache der Versäuerung des Motoröls ist die Oxidation des Öls. Dabei entstehen organische, öllösliche Säuren. Auch die bei der Verbrennung entstehenden saueren Produkte (Blow-By-Gase, v. a. Schwefelverbindungen, Stickstoffoxide) tragen zur Versäuerung bei. Auswirkungen sind Verschleißerhöhung an den Zylinderwänden und Korrosion in den Lagern. Zur Verhinderung der Versäuerung des Motoröls und deren Auswirkungen werden dem Motoröl Oxidations- und Korrosionsinhibitoren zu-gegeben. Die allmähliche Erschöpfung des Neutralisationsvermögens des Motoröls ist ein wesentliches Kriterium für die Festlegung der Ölwechselintervalle [3].

### **Rückstandsbildung**

Ursachen für die Rückstandsbildung sind thermische Zersetzung und Oxidation des Öls, wobei hochmolekulare, organische, wasserstoffarme und ö unlösliche Verbindungen entstehen. Auswirkungen sind das Ausfallen der Verbindungen und das Absetzen derselben an Kolben sowie in Ölbohrungen und -leitungen. Die wichtigste Maßnahme zur Vermeidung von Rückstandsbildung ist die Verwendung von Detergent-/Dispersantwirkstoffen im Motoröl.

### **Schlamm bildung**

Durch Verbinden von Ölbestandteilen bzw. Ölalterungsprodukten mit festen Fremdstoffen, Wasser und Säuren bilden sich schlammartige Rückstände, wobei man zwischen zwei Arten, nämlich Kalt- und Heißschlamm unterscheidet.

Kaltschlamm tritt in der Folge von niedrigen Betriebstemperaturen, z. B. bei „Stop and Go“ Betrieb auf.

Heißschlamm entsteht dagegen bei hohen Betriebstemperaturen und besteht aus ö unlöslichen Reaktionsprodukten aus Blow-by-Gasen, v. a. Stickstoffoxiden und dem Motoröl, wobei sich diese vorzugsweise auf dem Ventildeckel des Zylinderkopfs ablagern und nicht durch den Ölwechsel entfernt werden können. Die Heißschlamm bildung ist neben den Betriebsbedingungen auch vom Motoröl und Kraftstoff abhängig. Durch entsprechende Detergent-/Dispersantwirkstoffe kann der Heißschlamm bildung entgegengewirkt werden.

### **Öloxidation, Ölalterung**

Das Motoröl ist während des Gebrauchs einer Vielzahl von Belastungen ausgesetzt. Dadurch kommt es zu Veränderungen im Motoröl, insbesondere zur Bildung von sowohl flüssigen als auch festen Alterungs- und Reaktionsprodukten [3].

Man unterscheidet zwischen Öloxidation, die vornehmlich die paraffinischen Bestandteile des Öls betrifft und bei der, insbesondere in Anwesenheit von katalytisch wirkenden Metallen, wie z. B. Kupfer, eine Versäuerung des Öls eintritt und der Ölalterung, die hauptsächlich an Ringkohlenwasserstoffen gebunden ist und die durch Bildung von Schlamm und Asphaltstoffen zu einem erheblichen Viskositätsanstieg bis hin zu Verharzungen führt [20]. In der Praxis tritt die Öloxidation und die Ölalterung gemeinsam auf.

Öloxidation ist eine chemische Reaktion zwischen den Kohlenwasserstoffen des Öls mit Luftsauerstoff. Beim Oxidationsprozess entstehen nach Zwischenstufen unter Bildung organischer Peroxide schließlich Säuren. Der Anstieg des Säuregehalts im Motorenöl während der Betriebsdauer ist somit ein Maß für die Alterung des Öls [3]. Hohe Temperaturen begünstigen die Öloxidation ebenso wie Metalle und bestimmte chemische Verbindungen, die als Katalysator wirken können. Grundöle weisen im Allgemeinen eine hohe Beständigkeit gegenüber oxidativen Angriffen auf, bei Temperaturen ab 150 °C kommt es jedoch insbesondere in Anwesenheit von Verbrennungsprodukten verstärkt zur Öloxidation und im fortgeschrittenem Stadium zur Entstehung von ö unlöslichen

löslichen Polymerisaten, welche zu einem Viskositätsanstieg sowie zu schlammartigen Ablagerungen führen.

Die Oxidation von Ölen kann durch Oxidationsinhibitoren, die eine Verlängerung der Induktionsperiode bewirken, vermieden oder verringert werden. Sogenannte primäre Antioxidantien unterbrechen durch Abfangen der Radikale die Kettenreaktion, die zu den Ölalterungsprodukten führt. Sie sind vor allem bei niedrigeren Temperaturen ( $<150\text{ °C}$ ) wirksam [3].

Sekundäre Antioxidantien (z. B. Zinkdithiophosphat) reagieren nicht mit den Metallen selbst, sondern zersetzen die im Laufe der Öloxidation gebildeten Hydroperoxide, die sonst zu weiteren Kettenreaktionen führen würden. Sie sind auch noch bei Temperaturen  $> 150\text{ °C}$  wirksam.

Antioxidantien wirken solange sie auch nur in kleinsten Mengen im Öl vorhanden sind. Nach ihrem Verbrauch beginnt das Öl sehr schnell zu altern [3].

Während der Prozess der Ölversäuerung weitgehend bekannt ist, ist der genaue Ablauf der Ölalterung durch Zyklisierung noch weitgehend unklar. Bekannt ist, dass unmittelbar vor der Eindickung im IR-Spektrum Carbonylgruppen in hoher Konzentration auftreten, die jedoch nicht weiter zunehmen, da sie vermutlich während der folgenden Kondensationsvorgänge wieder verbraucht werden [20].

### **Polymerisation**

Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist abhängig von verschiedenen Faktoren wie Öltemperatur, Konzentration der polymerisierbaren Substanzen, Anwesenheit von Katalysatoren oder Inhibitoren. Die Polymerisation beginnt prinzipiell mit der Ölalterung, allerdings ist dies anfangs ein sehr langsamer Prozess, da noch wenig Radikale und genügend Inhibitoren im Öl vorhanden sind. Im Laufe der Ölalterung steigt einerseits die Verfügbarkeit von Reaktionspartnern, andererseits sinkt die Konzentration der Inhibitoren, so dass die Polymerisation und Viskositätserhöhung immer schneller vonstatten geht. Bestimmte Oxidationsprodukte wirken zudem autokatalytisch und beschleunigen zusätzlich die Polymerisation [22].

Da der Polymerisation eine Oxidationsreaktion voraus geht, die verstärkt an den Doppelbindungen der Fettsäuren angreift, spielen ungesättigte Fettsäuren (hohe Iodzahlen) eine wichtige Rolle. Der Einfluss von Alkali- oder Erdalkalimetallen konnte bisher nicht belegt werden, da Versuche mit Motorölen mit hohen Alkali/Erdalkaligehalten keine Verbesserung oder Verschlechterung der Polymerisationsneigung aufwiesen. Ob esterbasisches Motoröl beim Eintrag von Pflanzenöl stärker zur Eindickung neigt als mineralölbasisches ist derzeit nicht bekannt [22].

## 3.2 Rapsöl

### 3.2.1 Eigenschaften

Pflanzliche Öle bestehen überwiegend aus Triglyceriden, also Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und drei Fettsäuren (Abbildung 2). Die Fettsäuren bestehen aus Kohlenstoffketten und können gesättigt (keine Doppelbindungen zwischen benachbarten C-Atomen), einfach ungesättigt (eine Doppelbindung) oder mehrfach ungesättigt sein (mehrere Doppelbindungen). Die Anteile der vorkommenden Fettsäuren an der gesamten Fettsäuremenge in einem Pflanzenöl ist weitgehend genetisch fixiert und wird als Fettsäuremuster bezeichnet. Neben den Triglyceriden können auch Mono- oder Diglyceride (Ester mit einer bzw. zwei Fettsäuren) und freie Fettsäuren im Pflanzenöl vorkommen. Diese sind überwiegend Spaltprodukte des Fettabbaus. Außer den Glyceriden sind auch verschiedene Fettbegleitstoffe, wie z. B. Phospholipide oder Tocopherole im Pflanzenöl enthalten.

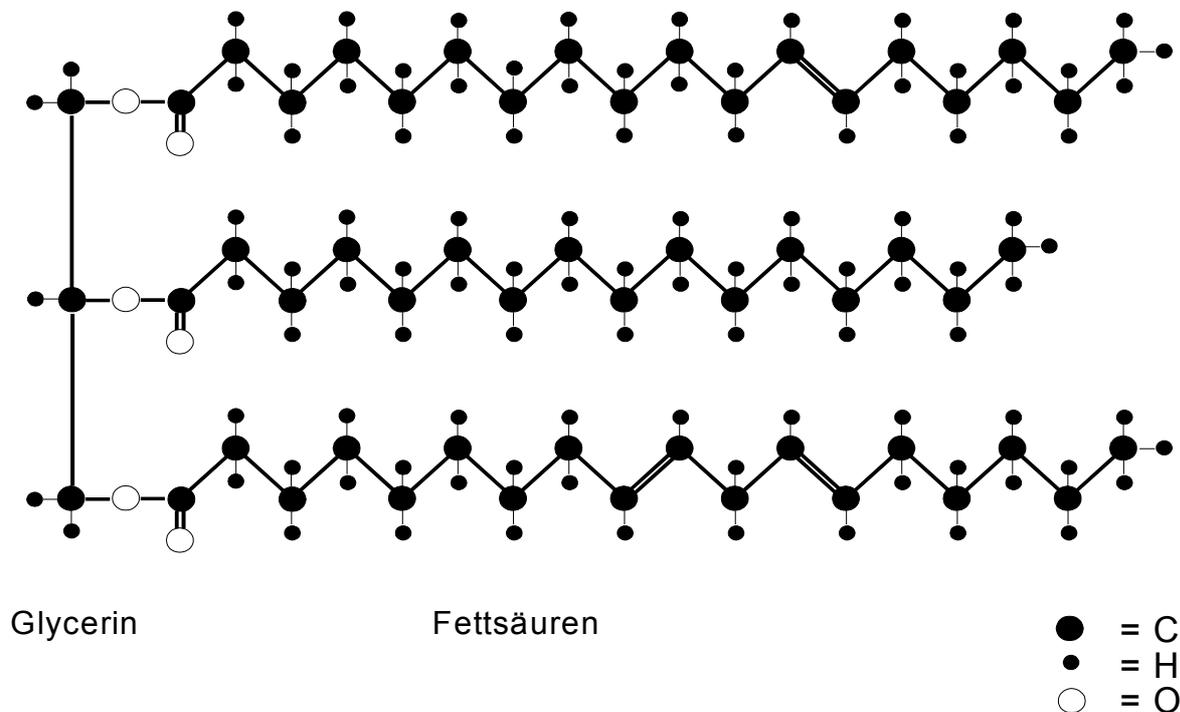


Abbildung 2: Beispiel eines Triglycerids

Aufbau und Zusammensetzung bestimmen im Wesentlichen die Eigenschaften pflanzlicher Öle, die je nach Nutzungsart bestimmte Anforderungen erfüllen müssen.

Für Kraftstoffe werden die Mindestanforderungen üblicherweise in Normen (Dieselkraftstoff: DIN EN 590, Fettsäuremethylester: DIN EN 14214) festgelegt. Seit September 2003 erfolgt auch für naturbelassenes Rapsöl die Normung im DIN. Grundlage für diese Normungsaktivitäten bildet der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard 05/2000), der im Rahmen bisheriger Forschungsvorhaben gemeinsam mit Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren, mit Ölproduzenten, mit Analytikinstitutionen und Wissenschaftlern unter Federführung des Technologie- und Förderzentrums (früher: Bayerische Landesanstalt für Landtechnik) erarbeitet wurde (Abbildung 3) [17][18].

Die im RK-Qualitätsstandard festgelegten Qualitätskriterien können untergliedert werden in rapsölcharakteristische, weitgehend konstante Kenngrößen (z. B. Dichte, Flammpunkt, Viskosität, Iodzahl) sowie in variable Eigenschaften (z. B. Oxidationsstabilität und Neutralisationszahl), die durch die Sortenwahl sowie die Produktions- und Lagerungsverfahren beeinflusst werden.

Die Dichte ist weitgehend genetisch fixiert und dient zur Unterscheidung verschiedener Pflanzenöle. Rapsöl weist eine Dichte von nahezu konstant  $920 \text{ kg/m}^3$  bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  auf.

Der Flammpunkt ist die Temperatur, bei der entflammbare Dämpfe gebildet werden. Mit zunehmendem Anteil an freien Fettsäuren sinkt der Flammpunkt. Rapsöl weist einen Flammpunkt von ca.  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, der eine hohe Lagerungs- und Transportsicherheit gewährleistet. Der im Vergleich zu Dieselkraftstoff höhere Flammpunkt weist auf ein verändertes Siedeverhalten von Pflanzenölen hin. Dies ist durch einen Siedebeginn auf hohem Temperaturniveau (ca.  $300\text{-}320 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und ein rasches Siedeende bei ca.  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  gekennzeichnet.

Die kinematische Viskosität beträgt für Rapsöl bei  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  ca.  $35 \text{ mm}^2/\text{s}$  und ist damit ca. 10 mal so hoch wie bei Dieselkraftstoff (Abbildung 4). Eine hohe Viskosität verschlechtert bei nicht umgerüsteten Motoren die Fließ- und Pumpfähigkeit sowie das Zerstäubungsverhalten des Kraftstoffs. Die Viskosität von Rapsöl nimmt mit steigender Temperatur ab und erreicht erst bei mehr als  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  den Wert von Dieselkraftstoff. Auch Fettsäuremuster und Ölalterungsgrad haben Einfluss auf die Viskosität, wohingegen sich die Technologie des Ölgewinnungsverfahrens (Kaltpressung, Teilraffination, Raffination) nicht auswirkt (Abbildung 4).

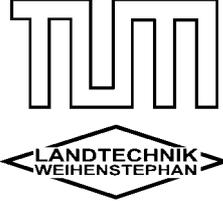
	<b>LTV-Arbeitskreis Dezentrale Pflanzenölgewinnung, Weihenstephan</b>		in Zusammenarbeit mit:	
	<b><u>Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard)</u></b> 05/2000		 	
<b>Eigenschaften / Inhaltsstoffe</b>	<b>Einheiten</b>	<b>Grenzwerte</b>		<b>Prüfverfahren</b>
<b>für Rapsöl charakteristische Eigenschaften</b>				
Dichte (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	900	930	DIN EN ISO 3675 DIN EN ISO 12185
Flammpunkt nach P.-M.	°C	220		DIN EN 22719
Heizwert	kJ/kg	35000		DIN 51900-3
Kinematische Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s		38	DIN EN ISO 3104
Kälteverhalten				Rotationsviskosimetrie (Prüfbedingungen werden erarbeitet)
Zündwilligkeit (Cetanzahl)				Prüfverfahren wird evaluiert
Koksrückstand	Masse-%		0,40	DIN EN ISO 10370
Iodzahl	g/100 g	100	120	DIN 53241-1
Schwefelgehalt	mg/kg		20	ASTM D5453-93
<b>variable Eigenschaften</b>				
Gesamtverschmutzung	mg/kg		25	DIN EN 12662
Neutralisationszahl	mg KOH/g		2,0	DIN EN ISO 660
Oxidationsstabilität (110 °C)	h	5,0		ISO 6886
Phosphorgehalt	mg/kg		15	ASTM D3231-99
Aschegehalt	Masse-%		0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	Masse-%		0,075	pr EN ISO 12937



Abbildung 3: Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000

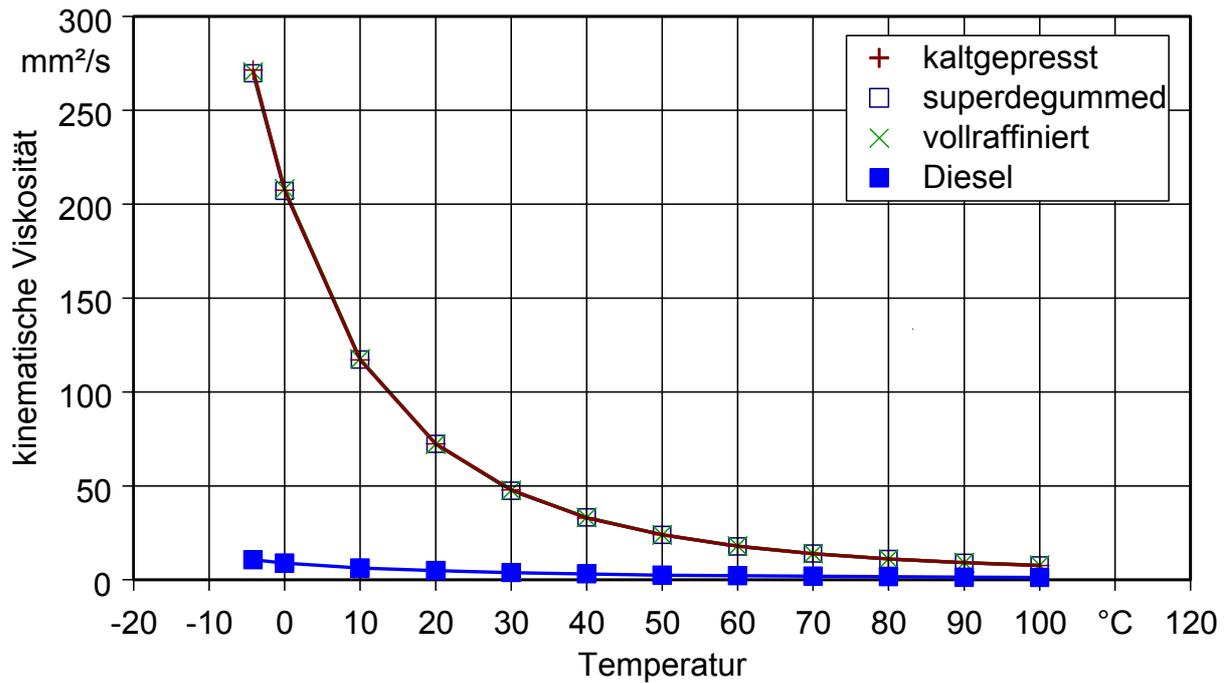


Abbildung 4: Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Rapsöl

Die Iodzahl ist ein Maß für die mittlere Anzahl an Doppelbindungen der Fettsäuremoleküle und charakterisiert die Art des Pflanzenöls. Pflanzenöle mit hoher Iodzahl sind meist weniger alterungsbeständig und neigen deshalb eher zum Verharzen sowie zur Bildung von Ablagerungen im Motor als Pflanzenöle mit hohem Sättigungsgrad. Rapsöl ist bei einer mittleren Iodzahl von ca. 115 g/100g in kühler, dunkler Umgebung und Vermeidung von oxidationsfördernden Bedingungen weitgehend lagerstabil.

Neben den beschreibenden Kenngrößen, die für Rapsöl charakteristisch sind, zählt die Neutralisationszahl oder Säurezahl zu den variablen Kenngrößen. Die Neutralisationszahl ist ein Maß für den Anteil freier Fettsäuren im Pflanzenöl. Sie wird beeinflusst vom Raffinationsgrad und dem Alterungsgrad eines Öls. Wasser und Mikroorganismen führen zu einer hydrolytischen Abspaltung von Fettsäuren und damit zu einem Anstieg der Neutralisationszahl. Saure Verbindungen im Kraftstoff führen zu Korrosion, Verschleiß und Rückstandsbildung im Motor. Deshalb sollte die Neutralisationszahl von Rapsölkraftstoff den Grenzwert von 2,0 mg KOH/g nicht überschreiten.

Die Oxidationsstabilität kennzeichnet den Alterungsgrad des Kraftstoffs. Hohe Temperaturen und Sauerstoffeintrag bei der Lagerung beschleunigen den Verderb, der üblicherweise mit einem Anstieg der Viskosität einhergeht. Dabei entstehen unlösliche Verbindungen, die in Filtern und Leitungen zu Verstopfungen führen können. Die Oxidationsstabilität schwankt sehr stark zwischen verschiedenen Pflanzenölproben und sollte geprüft nach ISO 6886 nicht weniger als 5 h betragen.

### 3.2.2 Veränderungen bei der Alterung

#### **Fettspaltung (Hydrolyse, Lipolyse)**

Fette und Öle sind gegen den alleinigen Angriff von Wasser sehr resistent. In Gegenwart von Enzymen (Lipasen) oder Mikroorganismen kann allerdings hydrolytische Spaltung eintreten. Dabei werden die Fettsäuren vom Glyceridmolekül abgespalten. Die mikrobielle Aktivität nimmt mit steigendem Wassergehalt zu oder wird erst möglich. Enzyme können zum einen aus dem Öl selbst stammen oder von Mikroorganismen produziert werden. Hydrolytische Spaltung kann sowohl bei der Lagerung der Ölfrüchte und Ölsaaten als auch bei der Lagerung der Öle auftreten. Fettsäuren werden um so leichter abgespalten, je kürzer deren Kettenlänge ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von Triglyceriden über Diglyceride zu Monoglyceriden ab.

#### **Verseifung**

Freie Fettsäuren können mit Alkali zu Seifen umgesetzt werden. Als Nebenreaktion wird auch ein Teil der Triglyceride verseift. Für analytische Zwecke werden Fettsäuren verseift, um den „Unverseifbaren Anteil“ zu bestimmen.

#### **Autooxidation**

Durch Sauerstoffzutritt, unterstützt von Licht und Wärme (Zufuhr von Energie) und durch katalytisch wirkende Metallionen (z. B. Eisen, Kupfer) werden Öle und Fette oxidiert. Bei dieser radikalischen Kettenreaktion (Autooxidation) wird zunächst eine Alkyl-Gruppe angegriffen, daraufhin läuft eine Kettenreaktion ab, welche mit der Bildung einer in die Kette eingefügten Hydroperoxid-Gruppe endet. Die dabei entstehenden Hydroperoxide sind weitestgehend geschmacksneutral. Diese Hydroperoxide reagieren jedoch weiter zu Aldehyden, Ketonen und Fettsäuren, die wiederum Geschmack und Geruch beeinträchtigen können. In Pflanzenölen natürlich vorkommende Antioxidantien können Autooxidationsvorgänge weitestgehend unterbinden.

#### **Polymerisierung**

Durch die genannten Umsetzungsvorgänge im Pflanzenöl kann es zur Polymerisierung kommen. Dabei werden einzelne Molekülstücke miteinander neu verbunden und vernetzt. Die Viskosität erhöht sich deutlich und es kommt zur Verharzung durch Ausbildung komplexer Molekülverbindungen.

Vor allem bei der Erhitzung von Fetten über 250 °C steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Fettsäuren (intermolekular) dimerisieren, also sich untereinander verbinden oder (intramolekular) zyklisieren, also in sich Ringstrukturen bilden. Neben dieser thermischen Polymerisation kann auch eine oxidative Polymerisation auftreten. Bei der Erhitzung von Fett oder Öl an der Luft werden einzelne Fettsäuremoleküle über Sauerstoffbrücken intermolekular oder intramolekular verknüpft. Bei der Abspaltung von Sauerstoff kommt es ebenso wie bei der thermischen Polymerisation anfänglich zur Zyklisierung oder Dimerisierung.

Die genauen Mechanismen der Oxidations- und Polymerisationsvorgänge im Pflanzenöl sind bislang noch wenig aufgeklärt insbesondere dann, wenn die oxidative Vernetzung der Moleküle durch Metalle katalysiert ist und viele Reaktionsschritte gleichzeitig ablaufen [9].

### 3.3 Schmieröleindickung in der Literatur

#### 3.3.1 Schmieröleindickung bei Dieselbetrieb

Killer [11] beschreibt drei verschiedene Laboratoriumsmethoden zur Untersuchung von Prozessen, die in einem Motoröl stattfinden und zur Öleindickung führen. Dabei werden zum einen Veränderungen in der Struktur von Antioxidantien (Zinkdialkyldithiosphaten), die dem Motoröl als Additive zugesetzt werden, durch Titration mit Silbernitrat verfolgt. Zum anderen wird der Einfluss von Antioxidants und anderen Additiven auf die Öleindickung untersucht. Schließlich wird ein Test entwickelt, um das dynamische Gleichgewicht zwischen Oxidation und Flüchtigkeit eines Öls zu ermitteln.

Die Untersuchungen brachten folgende Ergebnisse:

- Die Abbaugeschwindigkeit der Zinkdialkyldithiosphaten ist stark abhängig von der Gegenwart anderer Antioxidantien sowie weiterer Additive.
- Die antioxidative Eigenschaft von Zinkdialkyldithiosphaten wird primär durch die oxidative und nicht durch die thermische Beständigkeit bestimmt.
- Die Oxidation, die zur Bildung von ö unlöslichen Produkten führt, ist als der wichtigste die Ölviskosität bestimmende Faktor anzusehen.
- Die Dauer der ersten Phase der Öloxidation wird durch das antioxidative Potenzial des Öls bestimmt. Dabei sinkt die Konzentration des Antioxidants in der ursprünglichen Form, während Kohlenwasserstoffe, polare Verbindungen und Viskosität nahezu unverändert bleiben.
- Nach Erschöpfung der Antioxidantien kommt es zu einem schnellen Absinken der Kohlenwasserstoffe und gleichzeitig zum Anstieg der Konzentration polarer Verbindungen. In der Folge nehmen nicht dialysierbare Bestandteile (Oxidationspolymere) zu und die Viskosität steigt stark an.

Rumpf [20] untersuchte Viskositätsveränderungen von Motorölen während des Gebrauchs hinsichtlich Ausmaß und Ursachen. Bei der Ölveränderung durch den Einfluss von Luft und Wärme wird unterschieden zwischen Öloxidation und Ölalterung durch Kondensation. Die Öloxidation betrifft überwiegend paraffinische Bestandteile des Öls, wobei gleichzeitig eine Versäuerung infolge von Peroxidbildung auftritt, die oft katalytisch durch Metalle beschleunigt wird.

Die Ölalterung hingegen ist vorwiegend an Ringkohlenwasserstoffe gebunden und führt zur Bildung von Schlamm und Asphaltstoffen, die das Öl nicht versäuern aber erheblich bis zu harziger Klebrigkeit verdicken. Der Grad und die Geschwindigkeit der Alterung ist abhängig von der Art der anwesenden Kohlenwasserstoffe.

In der Praxis treten beide Veränderungsformen (Oxidation und Kondensation) gleichzeitig auf, wobei die eine oder andere Form in Abhängigkeit von der Ölbeanspruchung meist stark hervor tritt. Während sich die oxidativen Veränderungen vor allem in der Neutralisationszahl und Verseifungszahl und weniger in der Viskosität bemerkbar machen, kommt es bei der Ölalterung zu einer starken Viskositätssteigerung und Abnahme des Viskositätsindex. Letztere ist die Folge von kondensierten noch öllöslichen Ringverbindungen, die sich als Asphaltvorstufen durch einen niedrigen Viskositätsindex dokumentieren. Die Reaktionsmechanismen für die Alterung durch Zyklisie-

runge sind noch wenig bekannt. Da aber Antioxidantien verzögernd wirken, könnten Peroxide die Zyklisierung beschleunigen. Darüber hinaus ist bekannt, dass unmittelbar vor der Öleindickung im IR-Spektrum Carbonylgruppen in hoher Konzentration auftreten, die sich später jedoch nicht vermehren, wahrscheinlich weil sie während der Kondensation wieder verbraucht werden.

Ölunlösliches wie Schlamm und Ruß tritt im Motoröl vor allem dann auf, wenn der Motor hohen Belastungen ausgesetzt ist und der Ölwechsel in verlängerten Intervallen erfolgt. Schlamm hat eine viskositätserhöhende Wirkung, die wie eine Untersuchung an leichten Nutzfahrzeugen zeigte, umso größer ist, je feiner der Schlamm im Öl verteilt ist.

Hohe Zusätze an Antioxidantien und eine hohe Dispersität des Öls wirken sich vorteilhaft auf das Motoröl bei hohem Rußeintrag aus. Trotzdem kann es auch zu thixotropen viskoelastischen Gelstrukturen kommen, falls die Konzentration der ölunlöslichen Bestandteile etwa 10 % überschreitet und besonders dann, wenn der Motor unmittelbar nach einem Heißlauf gestoppt wird.

Thixotrop nennt man zähflüssige Stoffe, die durch mechanische Einwirkung (Rühren) dünnflüssiger werden und im Ruhezustand wieder zu ihrer ursprünglichen, höheren Viskosität zurückkehren.

### **3.3.2 Schmieröleindickung bei Pflanzenöl-, RME- oder Altfettbetrieb**

Um die Einflüsse des Betriebs verschiedener Pflanzenöle (Palmöl, Erdnussöl, Sesamöl, Sojaöl) auf das Schmieröl festzustellen, wurden bereits 1937 von Gaupp [6] mit einem Zweizylinder-Viertakt-Vorkammermotor Prüfläufe von je 40 Stunden vorgenommen.

Mittels Schmierölproben wird unter anderem die Veränderung der Viskosität sowie die Bildung von Oxidationsprodukten (durch Bestimmung der Verseifungszahl) und von benzolunlöslichen Rückständen im Schmieröl verfolgt.

Der Referenzbetrieb mit Gasöl (Dieselkraftstoff) zeigt zuerst eine geringe Viskositätsabnahme und danach wieder eine langsame kontinuierliche Viskositätszunahme, so dass am Ende des Testlaufs das Motoröl nur eine geringfügig höhere Viskosität als im Ausgangszustand aufweist. Die Oxidationsprodukte steigen ebenso wie der Gehalt an Rückständen stetig an.

Bei den Motorversuchen mit den Pflanzenölkraftstoffen wird beim Sojaöl zuerst eine deutliche Abnahme und anschließend wieder ein stärkerer Anstieg der Viskosität beobachtet als bei Gasöl. Einen ähnlichen Verlauf, obgleich weniger stark ausgeprägt, zeigt der Viskositätsverlauf bei Erdnuss- und Sesamöl. Bei Palmöl ist von Beginn der Untersuchung an eine kontinuierliche Zunahme der Viskosität zu beobachten.

Hinsichtlich der Entstehung von Oxidationsprodukten unterscheiden sich Palmöl, Erdnussöl und Sesamöl kaum von Gasöl (Diesel), lediglich bei Sojaöl ist eine stärkere Bildung von Oxidationsprodukten nachweisbar.

Die Rückstandbildung im Schmieröl ist bei Palmöl (Iodzahl 56), dem Pflanzenöl mit der niedrigsten Iodzahl, am geringsten, gefolgt von Erdnussöl (Iodzahl 90) und Sesamöl (Iodzahl 110), während der Kraftstoff mit der höchsten Iodzahl (Sojaöl: 130) die meisten Rückstände bildet.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Pflanzenölkraftstoffe mit niedrigem Sättigungsgrad (d. h. hohe Iodzahl, bzw. viele Doppelbindungen) im Motoröl stärkere Alterungsvorgänge hervorrufen als Pflanzenöle mit hohem Sättigungsgrad (niedrige Iodzahl bzw. wenige Doppelbindungen).

Motorische Untersuchungen von Richter [19] zum Langzeiteinsatz (ca. 500 Bh) von Rapsöl in verschiedenen indirekt und direkt einspritzenden Motoren ergaben bei einem direkteinspritzenden Motor nach 155 Betriebsstunden eine starke Schmieröleindickung, die zum Ausfall des Motors führte. Ursache dafür war der Eintrag von un-verbranntem Rapsölkraftstoff ins Motoröl aufgrund unvollständiger Verbrennung, die sich als Folge von Ablagerungen und Verkokungen an Einspritzdüsen und Kolbenringnuten ergab.

Die hohe Siedetemperatur von Rapsöl verschlechtert das Abdampfen des Kraftstoffs von den Zylinderwänden, der von dort in das Schmieröl gelangt. Ein durch Verkokungen bedingtes Feststecken der Kolbenringe lässt zudem vermehrt Verbrennungsabgase und unverbranntes Rapsöl als Blow-By durch den Spalt zwischen Kolbenringen und Zylinderwand ins Motoröl gelangen. Chemische Wechselwirkungen zwischen den Verbrennungsrückständen, dem unverbrannten Kraftstoff und dem Schmieröl führen dann zu einer „gummiähnlichen“ Verdickung des Schmieröls und zum Ausfall des Motors.

Auch bei einem Wirbelkammermotor wurde nach 255 Bh ein ähnliches Schadensbild beobachtet. Auch hier gelangten wegen festsitzender Kolbenringe (nach vorangegangener Verkokung) größere Mengen Rapsöl in das Motoröl. Allerdings wurde abweichend von dem Verhalten des direkteinspritzenden Motors beim Wirbelkammermotor in der Betriebszeit davor kein Kraftstoffeintrag ins Schmieröl festgestellt. Die Viskosität des Motoröls stieg unmittelbar vor dem Schadenseintritt auf das 9-fache des Ausgangswertes an.

Bei einem weiteren Motor wurde ebenfalls ein hoher Rapsöleintrag ins Schmieröl festgestellt. Allerdings kam es dabei zu keiner Schmieröleindickung. Da bei diesem Motor eine andere Schmierölsorte verwendet wurde, wird vermutet, dass die Schmierölszusammensetzung einen Einfluss auf den Prozess der Eindickung hat. Bei den Motoren mit Direkteinspritzung wurde infolge der Verdünnung mit dem niedriger viskosen Rapsöl eine Abnahme der Viskosität um bis zu 40 % beobachtet. Gleichzeitig nahm die Basenzahl auf etwa 50 % des Ausgangswertes ab. Die Verseifungszahl stieg stark an.

Huber [10] führte Untersuchungen zur Auswirkung des Einsatzes von Rapsölmethylester auf das Schmieröl und die Lagerstellen im Motor durch. Hierbei wurden Schmierstoffeigenschaften und Viskositätsverhalten verschiedener Motoröl-/RME-Gemische ermittelt sowie Gebrauchölproben während eines 1000 h - Motorlaufs und Daten eines Feldtests ausgewertet. Es wurde festgestellt, dass die verwendeten Motoröle bis zu einem RME-Anteil von 10 % trotz Viskositätsverlust eine sicher Schmierung garantieren. Eine Beeinträchtigung der Lagertragfähigkeit durch die Schmierölverdünnung lag unter dem erwarteten Niveau. Eine im Rahmen dieser Arbeit angestellte umfangreiche Literaturrecherche gibt einen guten Überblick über den Wissensstand zur Schmierölverdünnung bei RME-betriebenen Motoren:

Bei Untersuchungen von Reglitzky [16] mit einem direkt einspritzenden Dieselmotor, der mit verschiedenen Pflanzenölestern betrieben wird, kommt es anfänglich zu einer Ölverdünnung,

dann zu einer stetigen Viskositätszunahme, die auf die Reaktion von Motorenöladditiven mit dem Esterkraftstoff zurückgeführt wird. Teilweise war der völlige Verlust der Dispergierfähigkeit mit Phasentrennung im Öl zu beobachten. Die Beeinträchtigung der Schmierölfunktion wird aufgrund der Abnahme der Basenreserve (TBN) auf den Anteil der ungesättigten Bindungen zurückgeführt.

Zwei Dauerläufe mit einem RME-betriebenen Prüfstandsmotor über je 250 Bh [8] zeigen einen zunächst starken dann langsameren Anstieg des Estergehalts im Schmieröl auf 3,5 % bzw. 6,0 %. Gleichzeitig nimmt die Viskosität während der ersten 100 Bh ab und danach stetig zu. Zur Überprüfung, ob die ungesättigten Ester polymerisieren wurde der ins Schmieröl gelangte Ester hinsichtlich des Fettsäuremusters gaschromatographisch untersucht. Als Ergebnis wurde keine Veränderung des Fettsäureanteile, auch nicht der ungesättigten Ölsäure- und Linolsäuremethylester festgestellt, woraus geschlossen wurde, dass es nicht zu einer Polymerisation einzelner Esterkomponenten gekommen war. Falls es doch zu einer chemischen Reaktion gekommen wäre, was die Viskositätszunahme erklären würde, hätten alle Ester zu gleichen Anteilen reagieren müssen. Als mögliche Reaktion wurde eine Kondensationsreaktion an der Estergruppe vermutet.

In einem Pilotprojekt der BLT Wieselburg [24] wurde die Auswirkung des Betriebspunktes eines mit RME betriebenen Motors auf die Schmierölverdünnung in mehreren Prüfstandsläufen untersucht. Bei konstanter Last zeigte sich eine gleichmäßige Zunahme der Schmierölverdünnung. Mit steigender Verdünnung sank jedoch der Ölzuwachs, was auf einen höheren Schmierölverbrauch bei abnehmender Viskosität schließen lässt. Die größten Verdünnungsraten traten bei niedriger Last die geringsten bei hoher Last auf.

In Untersuchungen mit zwei MWM-Motoren [14] wurden dem Schmieröl unterschiedlich hohe RME-Anteile beigemischt. Die Motortests und Gebrauchtlölanalysen wiesen auf keine Beeinträchtigung mit Verdünnungen bis zu 20 % RME hin. Allerdings zeigen sich mit steigendem RME-Gehalt beträchtliche Eindickungen, was auf die Abnahme niedrigviskoser Ester zurückgeführt wurde. Ein signifikanter Verbrauch der Additive fand erst ab einer RME-Konzentration von 25 % statt.

Bei einem zweijährigen Feldversuch der BLT Wieselburg [25] wurden 33 Traktoren und 1 Transporter von 12 Herstellern im RME-Betrieb getestet. Anhand der Erfahrungen wurde eine Begrenzung des RME-Anteils im Motoröl auf maximal 25 % empfohlen. Bei den meisten Traktoren lag die Schmierölverdünnung unter 2 ml pro Liter verbrauchten Kraftstoffs, bei wenigen schwach ausgelasteten Traktoren waren aber auch bis zu fünffach höhere Verdünnungsraten ermittelt worden. Neben den Betriebsbedingungen haben auch noch viele andere Faktoren Einfluss auf die Schmierölverdünnung, wie z. B. Alter oder Zustand des Motors.

Bei einem Traktor kam es nach drei normalen Ölwechselintervallen zu einer Trennung des Öls in 2 Phasen. Eine niedrigviskose klare und eine schwarze hochviskose heterogene Flüssigkeit war entstanden, was auf den Totalverlust der Dispersantfähigkeit des Öls schließen lässt. Das Öl war mit Verunreinigungen oder veränderten Basisöl- bzw. Treibstoffbestandteilen überladen, die dann nach Verlust der Dispersantfähigkeit ausfielen.

Im Rahmen des Demonstrationsvorhabens „Praxiseinsatz neuer serienmäßiger rapsöltauglicher Traktoren“ („100-Traktoren-Programm“), gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. mit Mitteln des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirt-

schaft, wird seit 2001 der Einsatz von mehr als 100 Traktoren, die auf den Betrieb mit Pflanzenöl umgerüstet wurden, getestet. Wissenschaftlich begleitet wird das „100-Traktoren-Programm“ von der Universität Rostock – Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren. Ein wesentlicher Arbeitspunkt dabei ist die regelmäßige Beprobung und Analyse des Schmieröls der Traktoren [21].

Bei sechs der 600 entnommenen Ölproben wurde ein Viskositätsanstieg um mindestens 25 % festgestellt. Nach dem Abkühlen der Proben waren diese eingedickt. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass bei mehreren Traktoren ein hoher Rapsöleintrag ins Schmieröl stattgefunden hatte. Zu einer Eindickung kam es dann, wenn der Motor überhitzte, wenn eine Fehlfunktion, bzw. ein Schaden des Motors vorlag, wenn das empfohlene Motorölwechselintervall von ca. 250 Bh deutlich überschritten worden war (> 500 Bh) oder bei lang andauerndem Schwachlastbetrieb des Traktors. Welchen Einfluss die Motorölsorte auf die Öleindickung hat, konnte bisher noch nicht herausgefunden werden, zumal sich bei den 110 Traktoren 55 verschiedene Motoröle im Einsatz befinden. Der Anteil der mineralölbasischen Motoröle beträgt 55 % [21].

Eine Zusammenstellung der Erfahrungen aus dem 100-Traktoren-Programm hinsichtlich der Motoröleindickung bei pflanzenölbetriebenen Traktoren wird zum Abschluss des Demonstrationsvorhabens erwartet.

An der Fachhochschule Merseburg wurden Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Gleitlagematerialien auf die Alterung von Pflanzenöl, RME und mehrerer Altfette durchgeführt [12]. Dazu wurden in einem Wärmeschrank Proben bei ca. 150 °C eine Woche lang thermisch belastet. Bei Rapsöl in Reinform zeigt sich bei diesen Untersuchungen keine Wechselwirkung mit den Gleitlagern, bei RME hingegen ist eine Reaktion mit den Gleitlageroberflächen zu beobachten. Altfette reagieren beim Kontakt mit Gleitlagern während der Behandlung im Wärmeschrank teilweise mit starker Eindickung. Die Eindickungsreaktionen sind einerseits abhängig von der Art des Altfetts und zum anderen von der Materialzusammensetzung des Gleitlagers. Bei diesen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass sowohl von dem verwendeten Kraftstoff als auch von den mit dem Motoröl in Berührung kommenden Bauteilen aufgrund ihrer katalytischen Wirkung ein erheblicher Einfluss auf Alterungsreaktionen im Motoröl, wie z. B. Eindickungen ausgeht.



## 4 Eigene Untersuchungen

### 4.1 Herstellerempfehlungen für Motoröle bei Pflanzenölbetrieb

Anbieter von pflanzenöлтаuglichen Motoren schreiben im Allgemeinen keine speziellen Motoröle bei der Verwendung von Rapsöl als Kraftstoff vor. Generell werden marktübliche Produkte empfohlen, die sowohl auf mineralischen wie auch synthetischen Grundölen basieren. Ein Motorenhersteller empfiehlt zum Beispiel für stationär betriebene Pflanzenölmotoren eine Auswahl an 32 Ein- und Mehrbereichs-Motorölen von insgesamt 16 verschiedenen Herstellern.

Ein Anbieter von pflanzenöлтаuglichen BHKW empfiehlt die Verwendung eines esterbasischen Einbereichs-Schmieröls, mit dem gute Erfahrungen vorliegen sollen. In der Praxis wird häufig die Meinung vertreten, dass die Tendenz zur Eindickung bei esterbasischen Motorölen niedriger ist als bei mineralölbasischen. Aus diesem Grund erhält bisweilen ein esterbasisches Produkt den Vorzug. Belastbare Ergebnisse liegen dazu jedoch nicht vor.

Eingesetzt werden daher die gesamte Bandbreite an Motorölen, die für Dieselmotoren mit Turboaufladung geeignet sind und einen Kompromiss zwischen hochwertiger Qualität und niedrigen Kosten darstellen.

Motoröle, bei denen bereits Schmieröleindickungen aufgetreten sind, können nach bisherigen Erfahrungen nicht einer bestimmten Motorölformulierung zugeordnet werden.

### 4.2 Motoröleindickung bei Pflanzenölmotoren – Praxisbeispiele

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden mehrere Fälle von Motoröleindickung in Erfahrung gebracht. Es erfolgten Gespräche mit den Betreibern der Aggregate, Maschinen oder Fahrzeuge, anhand derer der Hergang der Öleindickung rekonstruiert sowie eventuelle Ursachen abgeleitet wurden. Sofern verfügbar, wurden Proben von dem eingedickten (festen) Motoröl, von dem in flüssiger Phase verbliebenem Motoröl, von dem Motoröl in frischem Zustand sowie von dem verwendeten Kraftstoff genommen.

Ein Teil der Ölproben wurde im Labor hinsichtlich der Eigenschaften und Art der vorliegenden chemischen Bindungen analysiert, um gegebenenfalls Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf, der zur Entstehung von Eindickungen führt, ziehen zu können. Grundsätzlich gilt es herauszufinden, ob beim Prozess des Festwerdens überwiegend ionische oder kovalente Bindungen eingegangen werden. Dazu können unterschiedliche Analyseverfahren herangezogen werden (Tabelle 5).

Eine kovalente Bindung beruht darauf, dass die Bindungspartner gemeinsame Elektronenpaare ausbilden, das heißt Paare von Elektronen, die den Elektronenhüllen beider an der Atombindung beteiligter Atome angehören. Im Gegensatz zur Ionenbindung tragen die atomaren Bindungspartner dabei keine elektrischen Ladungen [1]. Bei der ionischen Bindung streben die Elementatome in ihrer Außenschale die Edelgaskonfiguration (bei höheren Elementen auch eine geschlossene Elektronenkonfiguration) an. Dies wird durch Elektronenabgabe bzw. -aufnahme erreicht. Dabei entstehen einfach oder mehrfach positiv geladene Kationen bzw. negativ geladene Anionen.

Tabelle 5: Versuche zur Überprüfung der Bindungsart in Öleindickungen

Versuch	Auswirkung, wenn		Anmerkung
	ionische Bindung	kovalente Bindung	
ICP-Analyse: Konzentration bivalenter Ionen, wie Ca, Zn in den Ablagerungen	hoch	niedrig	Bei vorwiegend ionischen Bindungen: Anreicherung der Ionen in den Ablagerungen
Dekomplexierung: Viskositätsveränderung	hoch	keine	Komplexierung der bivalenten Ionen führt zum Aufbrechen des Netzwerkes (Viskosität sinkt)
Löslichkeit der Ablagerungen in Solvesso 200 (und Butylamin)	mittel	mittel	Gutes Lösmittel für Polymere. Nachweis der Bindungsart nicht ohne weiteres möglich
Bestimmung der Basenreserve im Motoröl durch die Total Base Number (TBN)	hoch	keine	Die TBN des Motoröls sollte während des Betriebs stark sinken, wenn sich das Additiv an polare Seitengruppen von oxidiertem Öl anlagert. Bei rein kovalenten Bindungen, wie sie durch die Diels-Alder-Reaktion entstehen, sollte sich die TBN nur unwesentlich verringern
Herstellung einer Vergleichssubstanz mit kovalenten Gruppen: Rapsöl erhitzt auf 280 °C mit Luftzutritt	--	--	Es entsteht ein Polymer mit kovalent verbundenen Ketten.
Herstellung einer Vergleichssubstanz mit Säuregruppen: Rapsöl bei 110 °C im Ranzimat. Abbrechen kurz vor Erreichen der Induktionszeit	--	--	Die Bildung kurzkettiger Fettsäuren ist zu diesem Zeitpunkt noch gering. Die Polymerisation hat noch nicht eingesetzt. Beim Umsatz dieser Vergleichssubstanz sollte bei Mischen mit bestimmten Motorenölen sofort ein Netzwerk und eine Ausfällung entstehen.
Polymerisationsversuch im Rotationsviskosimeter bei 120 °C (ggf. auch bei > 200 °C)	--	--	Parallele Messung der Neutralisationszahl um Säurebildung und Polymerisation zu korrelieren.

#### 4.2.1 Beschreibung und Analyse

##### BHKW 1

Das Blockheizkraftwerk 1 war mit einem direkteinspritzenden pflanzenölauglichen Motor mit einer Nennleistung von 64 kW elektrisch und 83 kW thermisch ausgestattet. Das BHKW wurde vom Zeitpunkt der Inbetriebnahme ab etwa 11 Monate mit vollraffiniertem Rapsöl betrieben. Ab dann wurde kaltgepresstes Rapsöl verwendet. Etwa drei bis vier Monate später kam es gehäuft zu Störungen am Blockheizkraftwerk, die auf zu hohe Abgastemperaturen zurückzuführen waren. Schließlich musste das BHKW für längere Zeit stillgelegt werden, weil kein Betrieb mehr möglich war. Bei einem Reparaturversuch fand sich eine beinahe schnittfeste Masse (Ölschlamm) im Motorölkreislauf. Ölfilter und Ölleitungen sowie der Ölwärmetauscher waren verstopft. Die Ablagerungen wurden untersucht und können wie folgt beschrieben werden.

- Die Ablagerungen sind tiefschwarz, von schnittfester Konsistenz und haben einen leicht süßlichen Geruch.
- Die Ablagerungen sind in Hexan bis auf einen Rückstand von 3,5 % löslich. Sie sind unlöslich in polaren Lösemitteln wie Wasser, Aceton oder Isopropanol.
- Auffallend ist der hohe Calciumgehalt der Ablagerungen. Wahrscheinlich stammt das Calcium teils aus den Additiven des Motoröls (Detergentien, Korrosionsschutzadditive) teils aus dem Rapsöl (Tabelle 6).

Tabelle 6: Metall-/Additivgehalte des Motorölrückstands

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Einheit
Calcium	DIN 38406 E22	340	mg/kg
Magnesium	DIN 38406 E22	4,4	mg/kg
Natrium	DIN 38406 E22	0,27	mg/kg
Kalium	DIN 38406 E22	0,08	mg/kg
Aluminium	DIN 38406 E22	0,43	mg/kg
Zink	DIN 38406 E22	0,01	mg/kg

Es wurde ein Hexanextrakt der Ablagerungen hergestellt. Diese Probe wurde gaschromatographisch aufgetrennt und die Komponenten mit einem Massenspektrometer analysiert:

Die Ablagerungen enthalten typische Pflanzenölbestandteile. Dabei fällt auf, dass der Palmitinsäuregehalt der Probe mehr als dreimal so hoch ist als der Ölsäuregehalt. Bei frischem Rapsöl ist der Ölsäuregehalt etwa 13 mal höher als der Palmitinsäuregehalt. Dies könnte bedeuten, dass das Pflanzenöl im Motor starkem oxidativem Abbau unterworfen war. Weiterhin enthalten die Ablagerungen überraschenderweise nur geringe Spuren mineralölbasischer Verbindungen. Sobald sich die Ablagerungen bilden sind sie offenbar nicht mehr im Motoröl löslich.

Mit Hilfe von Dekomplexierungsversuche sollte untersucht werden, ob der Calciumgehalt der Ablagerungen Einfluss auf deren Entstehung haben könnte. Zunächst wurden die Ablagerungen in destilliertem Wasser gekocht. Nach dem Abkühlen stellte sich die Anfangsviskosität der Probe wieder ein.

Anschließend wurden die Ablagerungen in destilliertem Wasser mit einem Zusatz von 0,1 % EDTA gekocht. Nach dem Abkühlen blieb die Probe zähflüssig und kehrte nicht zu dem gelartigen Zustand der Ausgangsprobe zurück. Offenbar sind die Fettsäuren der Ablagerungen mittels  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen miteinander vernetzt und bilden ein Gel. Die Vernetzung kann mit EDTA, welches Calcium komplexiert wieder aufgehoben werden. Dadurch nimmt die Viskosität der Probe ab.

Nach einer eingehenden Untersuchung des Schadenfalls wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

Es ist wahrscheinlich, dass es zu einem erhöhten Eintrag von Kraftstoff in das Motoröls gekommen ist, was in der Folge zur Bildung der festen Masse im Motorkreislauf geführt hat. Gemäß den

Beschreibungen des Betreibers könnte es sein, dass Kraftstoffverunreinigungen bis zu den Einspritzdüsen gelangt waren und dort zu einer schlechteren Zerstäubung des Kraftstoffs geführt haben, so dass vermehrt unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl gelangen konnte.

Festzuhalten bleibt auch, dass die Störungen nach einer Testphase mit erhöhter Motorleistung und damit erhöhtem Temperaturniveau im Abgas und Motoröl auftraten. Welches Motoröl verwendet wurde, konnte nicht in Erfahrung gebracht werden. Wahrscheinlich handelte es sich um ein konventionelles mineralölbasisches Mehrbereichsöl.

## **BHKW 2**

Bei einem weiteren Pflanzenöl-BHKW eines anderen Herstellers (BHKW 2) mit einer Leistung von  $60 \text{ kW}_{\text{el}}$  und  $90 \text{ kW}_{\text{th}}$  trat ebenfalls ein Schaden am direkteinspritzenden Motor durch Schmieröleindickung ein. Als Ursache dafür wurde zunächst angegeben, dass die Pumpenelemente der Einspritzpumpe verschlissen waren und Rapsölkraftstoff so in das Schmiersystem der Einspritzpumpe gelangt war, welches direkt mit dem Motorölkreislauf verbunden ist.

Durch eine Motorbegutachtung wurde ein schlechtes Spritzbild der Einspritzdüsen, ein falscher Düsenöffnungsdruck ( $< 200 \text{ bar}$ ) und Überhitzungserscheinungen am Düsenkörper (dunkelblaue bis schwarze Verfärbungen) festgestellt. Der verwendete Kraftstoff fiel durch größere Ausflockungen und Schwebstoffe auf, was ein Grund für die Zerstörungen im Einspritzsystem sein könnte. Allerdings wurde ein Eintrag des Kraftstoffs im Bereich der Einspritzpumpe, wie zuerst angenommen, für unwahrscheinlich gehalten, da entsprechende Schäden an den Pumpenelementen nicht nachweisbar waren.

Als Motoröl wurde ein auf Ester basierendes Mehrbereichsöl (SAE 5W-40) verwendet. Das Motoröl ist ein schnell biologisch abbaubares Hochleistungs-Leichtlauföl, das für Diesel- und Benzinmotoren mit und ohne Turboaufladung in Arbeitsmaschinen, Nfz und Pkw geeignet ist.

Vor Ort wurde eine Ölprobe aus der Ölwanne des Aggregats entnommen. Die Ölprobe war so stark eingedickt, dass nach Entnahme der Ölprobe die Stelle der Probenentnahme im verbleibenden Öl sichtbar blieb. Die Ergebnisse der Analyse der eingedickten Ölprobe sind in Tabelle 7 angegeben.

Die Verschleißelemente Eisen, Zink, Blei und Molybdän sind zwar deutlich erhöht, allerdings weisen diese Konzentrationen nicht eindeutig auf einen Motorschaden hin. Wahrscheinlich zeigt die Probe des festen Öls nur einen zufälligen Ausschnitt der Ölqualität an und ist damit nicht repräsentativ. Es wird vermutet, dass im Bereich des Ölfilters, bzw. am Boden der Ölwanne Verschleißmetalle auch in höheren Konzentrationen vorlagen. Ähnlich verhält es sich mit anderen ö unlöslichen Verunreinigungen. Auffällig niedrig ist der Rußgehalt mit  $0,24 \%$ . Dies deutet nicht auf eine erhöhte Blow-By-Rate oder schlechte Verbrennung hin. Jedoch ist auch hier wieder die mangelnde Repräsentativität der Ölprobe zu berücksichtigen. Die kinematische Viskosität konnte nicht bestimmt werden, da die Ölprobe nicht mehr flüssig war. Auffällig hoch waren die Additivkonzentrationen Calcium, Magnesium, Zink und Phosphor.

Tabelle 7: Analyseergebnis des eingedickten Motoröls aus dem BHKW 2

Kenngröße	Einheit	Motorölprobe BHKW 2, eingedickt	Kenngröße	Einheit	Motorölprobe BHKW 2, eingedickt
<b>Verschleiß</b>			<b>Ölzustand</b>		
Eisen	mg/kg	51	Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	nicht bestimmbar
Chrom	mg/kg	1	Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	nicht bestimmbar
Zink	mg/kg	11	Viskositätsindex	-	nicht bestimmbar
Aluminium	mg/kg	0	Oxidation	A/cm	268
Nickel	mg/kg	0	Nitration	A/cm	27
Kupfer	mg/kg	8	Sulfation	A/cm	112
Blei	mg/kg	39	<b>Additive</b>		
Molybdän	mg/kg	18	Calcium	mg/kg	1309
PQ- Index	-	32	Magnesium	mg/kg	240
<b>Verunreinigung</b>			Bor	mg/kg	0
Silizium, Staub	mg/kg	14	Zink	mg/kg	956
Kalium	mg/kg	7	Phosphor	mg/kg	806
Natrium	mg/kg	2	Barium	mg/kg	1
Wasser	%	0,18			
Glykol		--			
Kraftstoff	%	<2			
Ruß	%	0,24			

Laut Auskunft des Analyseinstituts erklärt sich die Eindickung dadurch, dass bei den im Motoröl herrschenden Temperaturen eine starke Oxidation des Rapsöls einsetzt. Ab etwa 80 °C beginnt die schnelle autokatalytische Reaktion. Die Bildung von Linolsäure führt zum Abbinden des Öls, so dass eine gelatineartige Masse entsteht, die nicht reversibel ist. Im Gegensatz dazu sind Eindickungen bei Mineralölkraftstoff meist reversibel.

Die bei der Alterung im Schmieröl freiwerdenden sauren Bestandteile des Pflanzenöls führen zur Versäuerung des Schmieröls. Die Additive des Schmieröls können jedoch nur bestimmte Säuren, die durch den Eintrag von NO<sub>x</sub> und SO<sub>x</sub> gebildet werden, neutralisieren, nicht aber die Säuren des Pflanzenöls.

Zwar fördert auch Ruß die Schmieröleindickung, dies kann aber nicht zum Abbinden führen. Das Abbinden entspricht in etwa der Linoleumherstellung. Unterschiedliche Motorenölszusammensetzungen (sowohl Grundöl als auch Additive) haben laut Auskunft des Analyselabors wahrscheinlich nur stark untergeordneten Einfluss (< 5 %) auf die Eindickung beim Eintrag von Pflanzenöl ins Schmieröl.

### BHKW 3

Bei einem dritten BHKW, das aus zwei baugleichen Aggregaten mit je  $90 \text{ kW}_{\text{el}}$  und  $115 \text{ kW}_{\text{th}}$  aufgebaut ist und bei Teillast ( $70 \text{ kW}_{\text{el}}$ ) betrieben wird (Hersteller von BHKW und Motor wie bei BHKW 2) wurde eines Tages eine schwarze Rauchwolke, die aus der Kabinenentlüftung austrat, beobachtet. Daraufhin wurde sofort der Not-Aus-Schalter betätigt. Nach Öffnen der Schallschutzkabine wurde bemerkt, dass ein erheblicher Austritt von Motoröl aus dem Aggregat stattgefunden hatte. Das Motoröl war sowohl an den Innenwänden der Schallschutzkabine, am Aggregat selbst sowie in der sich darunter befindlichen Auffangwanne verteilt. Die Austrittsstelle befand sich offensichtlich nahe dem Motorölfilterpaar. Eine Einheit zur Schmutzüberwachung des Motoröls, die jedoch nie in Betrieb gewesen war, befand sich nicht mehr im Gewindestutzen, wodurch ein Leck im Ölkreislauf entstanden war (Abbildung 5).



Abbildung 5: Motoröl-Verschmutzungssensor (links), fehlender Sensor (Mitte) und hochviskoses Motoröl (rechts)

Binnen sehr kurzer Zeit war fast die gesamte Motorölmenge ausgetreten. Beim Öffnen des Zylinderkopfes wurde ein starker Verschleiß an den Zylinderlaufbuchsen (Motorfresser) festgestellt. Da sich nur noch Restmengen an Motoröl in der Ölwanne befanden, wurden Motorölproben aus den beiden Ölfiltern genommen. Zur besseren Beurteilung wurde zusätzlich vom zweiten baugleichen Aggregat sowie von dem frischen Motoröl Proben genommen und analysiert. Die Beschreibung der Proben erfolgt in Tabelle 8. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 9 dargestellt. Das BHKW 3 wird mit einem Einbereichsmotoröl (SAE 30) auf Esterbasis mit konventioneller Additivierung betrieben. Das Motoröl wird vom BHKW-Hersteller aufgrund guter Erfahrungen empfohlen. Damit können die Ölwechselintervalle von 300 Bh auf 500 Bh verlängert werden. Ein Ölwechsel mit Ölfilterwechsel wird somit ca. alle 500 Bh durchgeführt.

Tabelle 8: Beschreibung der Motorölproben von BHKW 3

Motorölprobe	Probenahmedatum	Betriebsstunden seit letztem Ölwechsel	Probe aus Behälter	Art der Probe-nahme
BHKW 3 – 1	17.04.2002	0	Frischölfass	
BHKW 3 – 2	17.04.2002	300	Ölwanne Aggregat 1	Allschichtenprobe
BHKW 3 – 3	10.04.2002	440	Ölfilter 1, Aggregat 2	Auslaufprobe
BHKW 3 – 4	10.04.2002	440	Ölfilter 2, Aggregat 2	Auslaufprobe
BHKW 3 – 5	10.04.2002	440	Ölfilter 2, Aggregat 2	nach Sturz

Tabelle 9: Ergebnisse der Motorölanalysen von BHKW 3

Parameter	Einheit	BHKW 3 – 1	BHKW 3 – 2	BHKW 3 – 3	BHKW 3 – 4	BHKW 3 – 5
<b>Verschleiß</b>						
Eisen	mg/kg	1	102	419	356	211
Chrom	mg/kg	0	2	3	2	2
Zinn	mg/kg	0	0	30	27	23
Aluminium	mg/kg	0	2	149	131	118
Nickel	mg/kg	0	1	3	2	2
Kupfer	mg/kg	0	8	16	14	12
Blei	mg/kg	0	10	110	96	85
Molybdän	mg/kg	0	10	6	6	5
PQ- Index	-	ok	42	52	50	70
<b>Verunreinigung</b>						
Silizium, Staub	mg/kg	4	3	31	28	25
Kalium	mg/kg	8	18	16	16	17
Natrium	mg/kg	8	5	4	3	3
Wasser		<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%
Glykol		negativ	Negativ	negativ	positiv	negativ
Kraftstoff	%	-	-	3	3,3	2,1
Ruß	%	-	-	1,01	0,82	0,96
<b>Ölzustand</b>						
Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	92,6	97,3	1789,2	1786,0	2060,0
Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	10,2	12,3	104,3	106,4	120,1
Viskositätsindex	-	89	120	140	143	147
Oxidation	A/cm	-	-	735	623	693
Nitration	A/cm	-	-	26	21	26
Sulfation	A/cm	-	-	172	146	163
<b>Additive</b>						
Calcium	mg/kg	732	655	310	276	288
Magnesium	mg/kg	12	29	31	27	23
Bor	mg/kg	0	0	0	0	0
Zink	mg/kg	362	292	252	247	227
Phosphor	mg/kg	267	265	255	190	167
Barium	mg/kg	1	1	2	1	0
<b>Basenreserve</b>						
TBN	mgKOH/g	7,0	2,8	3,0	4,4	3,6

Die Motorölprobe, die nach Eintritt des Schadens aus dem Motorölfilter genommen wurde, zeigt nach 440 Bh eine um den Faktor 20 höhere Viskosität als das Frischöl, was auf eine deutliche Öleindickung hinweist. Dennoch war es noch im flüssigen Zustand verblieben. Die Basenzahl (TBN) sinkt ausgehend von 7,0 mg KOH/g im Frischöl auf 3,0-4,4 mg KOH/g binnen 440 Bh ab. Das gebrauchte Schmieröl des baugleichen zweiten Aggregats weist bereits nach 300 Bh eine TBN von nur noch 2,8 mg KOH/g auf. Somit war die alkalische Reserve im Motoröl stark zurückgegangen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die TBN in esterbasischen Schmieröl generell nur eine geringere Aussagekraft besitzt. Die Zusammensetzung der nachgewiesenen Verschleißelemente Blei, Aluminium und Eisen deuten auf einen erhöhten Abrieb von Kolbenringen, Kolben und Lagern hin, was als Folge des Motorschadens zu sehen ist. Von einer beschleunigten Alterung des Motoröls durch die katalytische Wirkung der Abriebmetalle ist auszugehen. Der Rußgehalt im Motoröl ist mit etwas weniger als 1 % zwar merklich, aber durchaus noch im üblichen Bereich [2].

Anhand der analysierten Ölprobe kann die Schadensursache nicht eindeutig bestimmt werden. Unklar bleibt, ob die Öleindickung vor oder während des Ölverlusts stattgefunden hat und damit als Ursache oder als Folge des Motorschadens zu sehen ist. Bei einer Funktionsprüfung der Einspritzdüsen konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden.

#### **BHKW 4**

Bei einem weiteren Pflanzenöl-Blockheizkraftwerk konnte ein Festwerden des Schmieröls festgestellt werden. Das BHKW ist nicht wie die drei erstgenannten mit einem direkteinspritzenden Motor, sondern mit einem 2,2 l Wirbelkammermotor mit 12 kW<sub>el</sub> ausgestattet. Da gemäß den Angaben des Herstellers sowie eigenen Erfahrungen eine Vielzahl dieser BHKW gleicher Bauart über mehrere Jahre ohne derartige Probleme mit dem gleichen mineralölbasischen Motoröl (SAE 10W-40) betrieben wird, liegt die Ursache der Öleindickung mit hoher Wahrscheinlichkeit an nicht durchgeführten Ölwechseln. Der Schaden trat nach etwa 1500 Bh ohne Motorölwechsel auf. Üblicherweise werden bei diesen Aggregaten Ölwechsel alle 600 Bh durchgeführt. Seit kurzem rüstet der BHKW-Hersteller die Aggregate mit einer größeren Ölwanne aus, wodurch sich die Ölwechselintervalle aufgrund der darin befindlichen doppelten Ölmenge auf etwa 1000 Bh ausdehnen lassen.

#### **Traktor**

Auch bei einem Traktor wurde eine Öleindickung bemerkt. Der Traktor war auf Pflanzenöl durch eine Vorwärmung und ein Zweitanksystem umgerüstet worden. Das heißt, zum Starten wird der Motor mit Dieseldieselkraftstoff betrieben. Bei Erreichen der Betriebstemperatur wird dann auf den Kraftstoff Rapsöl umgestellt und erst kurz vor dem Abstellen wieder mit Dieseldieselkraftstoff gespült, damit sich für den nächsten Startvorgang wieder Dieseldieselkraftstoff im Einspritzsystem befindet. Beim Eintritt des Schadens war der Traktor insgesamt erst 375 Stunden im Einsatz und wurde noch mit dem originalen Motoröl (SAE 15W-30, API CE/SF), das vom Werk vor der Auslieferung eingefüllt wird, betrieben. Ein Ölwechsel, wie er üblicherweise nach den ersten 50 Betriebsstunden durchgeführt wird, fand nicht statt. Auch die empfohlenen Ölwechsel, die bei Pflanzenölbetrieb alle 125 Betriebsstunden erfolgen sollten, wurden nicht durchgeführt.

Der Fahrer des Traktors führte am Morgen vor der Inbetriebnahme eine Ölstandskontrolle durch. Der Ölstand am Peilstab lag in etwa in der Mitte zwischen den Markierungen für Minimum und Maximum. Der Zustand des Öls war leicht zähflüssig, ansonsten wurden keine Auffälligkeiten bemerkt. Der Betrieb des Traktors war einwandfrei. Warnlampen leuchteten nicht auf. Während des Betriebs war plötzlich eine Leistungsabnahme zu verzeichnen. Daraufhin wurde der Motor sofort abgestellt und ein Wartungsdienst benachrichtigt. Dieser führte einen Ölwechsel durch. Dabei wurde eine Öleindickung bemerkt. Nach erfolgtem Ölwechsel leuchtete das rote Öldruck-Warnlämpchen auf.

Es erfolgte eine Begutachtung des Motors. Dabei wurde festgestellt, dass sich die festen Ablagerungen des Motoröls insbesondere an der Ölwanne, an den Stößeln und an den Ventilen sowie am Ventildeckel befanden (Abbildung 6).

Die Kurbelwelle war gebrochen, der Turbolader war defekt und wies ein zu großes Spiel auf. Am oberen Kolbenende waren lackartige sehr harte Ablagerungen zu sehen. Die oberen beiden Kolbenringe waren gut gängig und wiesen keine Besonderheiten auf. Am unteren dritten Ring waren Ablagerungen deutlich erkennbar.

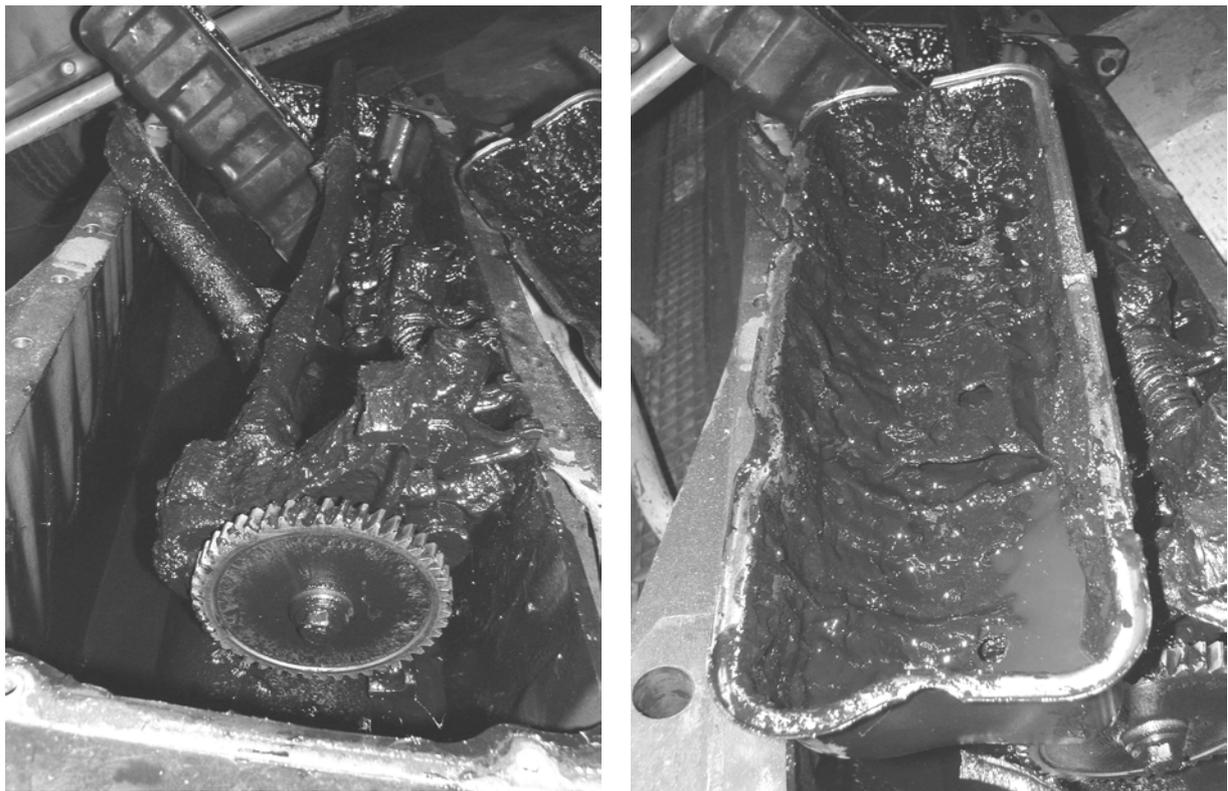


Abbildung 6: Ablagerungen von eingedicktem Motoröl an der Kurbelwelle und in der Ölwanne (links) sowie am Ventildeckel (rechts)

**Lkw**

Auch bei einer Zweitanksystemlösung, mit der ein Lkw ausgestattet ist, wurde ein erheblicher Anstieg des Motorölpegels um bis zu 3,5 l oder 1/5 der Ölmenge binnen 8000 km bzw. 300 Bh bemerkt. Der Lkw war stark ausgelastet. Das typische Einsatzprofil war durch tägliche Langstreckenfahrten mit etwa 10 Stunden Dauer gekennzeichnet. Als Motoröl wurde ein Mehrbereichsöl (SAE15W-40) auf Mineralölbasis verwendet.

**Pkw 1**

Nicht nur bei pflanzenölbetriebenen Aggregaten und Nutzfahrzeugen, auch bei pflanzenölbetriebenen Pkw treten Polymerisierungsprobleme bei der Vermischung von Rapsöl mit Schmieröl auf. Nachfolgend sei allerdings von einem Sonderfall berichtet: Ein Pkw wurde auf ein Auffrisch-Schmiersystem mit reinem Rapsöl umgestellt. Bei diesem Schmiersystem dient Rapsöl sowohl als Schmierstoff im Schmierölkreislauf des Motors als auch als Kraftstoff. Der für die Verbrennung benötigte Kraftstoff wird direkt aus dem Ölkreislauf abgezogen. Gleichzeitig wird die entnommene Menge Rapsöl automatisch nachgefüllt, so dass der Ölpegelstand konstant bleibt. Durch die kontinuierliche Auffrischung des Schmierstoffes entfallen die Motorölwechsel. Allerdings besteht bei nicht additiviertem Rapsöl die Gefahr, dass bei längerem Motorenstillstand das Rapsöl aufgrund der thermischen und mechanischen Belastung im Motor verharzt und die Schmierfunktion nicht mehr gewährleistet ist.

Bei der Umstellung auf das Auffrischschmiersystem wurde eine Spülung des Motors mit Rapsöl durchgeführt, um die restlichen Mengen des herkömmlichen Schmieröls aus dem Motor zu entfernen. Das anfallende Spülöl mit den Restmengen des Motoröls wurde dann als Kraftstoff wiederverwendet. Da sich hierbei erhebliche Probleme im Start- und Betriebsverhalten zeigten, wurden etwa 20 Liter des Spülöls abgepumpt und mehrere Tage gelagert. Dabei kam es zu einer Phasen-Trennung. Es verblieben etwa 12 Liter dunkelgrauen Spülöls in dünnflüssigem Zustand, der Rest war tiefschwarz und eingedickt. Das benutzte Motoröl war ein höherwertiges mineralölbasisches Mehrbereichsöl (SAE 15W-40).

**Pkw 2 bis 5**

Gemäß den Erfahrungen eines Motorenumrüsters treten Schmierölprobleme bei Rapsölbetrieb seltener bei herkömmlichen TDI-Motoren, sondern vermehrt bei Pumpe-Düse-Fahrzeugen auf. Bei letzteren kommt es aber im Gegensatz zu den herkömmlichen TDI-Motoren meist nicht zu einem Anstieg des Ölstands im Motor. Insgesamt wurden vier Fälle von Schmieröleindickungen bei Motoren mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem bekannt.

Bei einem Fahrzeug leuchtete nach 16 000 km die Motorölwarnlampe auf. Die Begutachtung des Motors ergab eine Öleindickung. Als Motoröl war ein Longlife Motoröl (SAE 5W-40) im Einsatz, das insbesondere auch für Fahrzeuge mit Pumpe-Düse-Einspritzsystemen empfohlen wird.

Bei einem anderen Pkw mit Pumpe-Düse-Einspritzsystem, der in einer Fahrschule betrieben wird, wurde eine Öleindickung bereits nach 4000 km festgestellt. Das Fahrzeug war bei einem Kilometerstand von 105.000 km auf Pflanzenöl umgerüstet worden.

Bei einem 1,9 l TDI Motor mit 110 PS wurde bei einem Kilometerstand von 28 000 eine Eindickung bemerkt. Der letzte Ölwechsel war 15.000 km zuvor durchgeführt worden. Das Motoröl zeigte eine Phasentrennung.

Eine weitere Öleindickung mit Zweiphasentrennung fand bei einem Motor gleichen Typs noch im ersten Motorölintervall nach 15.000 km statt.

Von dieser Ölprobe wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 einmal für die flüssige Phase (Überstand) und einmal für die feste Phase (Bodensatz) angegeben. Es zeigt sich, dass die meisten Elemente mit Ausnahme von Magnesium, Blei und Silizium im Überstand in einer höheren Konzentration vorliegen als im eingedickten Bodensatz (Abbildung 7). Die größten Unterschiede der Elementgehalte dieser beiden Phasen sind beim Schwefelgehalt zu beobachten. Der deutlich niedrigere Schwefelgehalt im Bodensatz könnte ein Hinweis dafür sein, dass eine Eindickung primär vom Rapsöl ausgeht, bzw. zum überwiegenden Teil aus Rapsöl besteht, da das Rapsöl nahezu schwefelfrei ist. Gleiches gilt entsprechend für die anderen typischen Additivelemente Ca, Fe, Zn und P die in der flüssigen Phase etwas höhere Konzentrationen aufweisen.

Dennoch sind die Unterschiede in den Elementgehalten von Bodensatz und Überstand nicht so gravierend, dass von einer starken Anreicherung bestimmter Elemente in einer der beiden Phasen gesprochen werden kann. Daraus ließe sich ableiten, dass die Öleindickung auf kovalenten Bindungen beruht. Bei überwiegend ionischen Bindungen wäre eine im Vergleich zur flüssigen Phase deutlich höhere Konzentration bestimmter Elemente (z. B. Calcium) im eingedickten Öl zu erwarten.

Neben der Elementaranalyse wurden durch eine HPLC-Analyse der Gehalt von Triglyceriden (Monomere), Dimeren und Trimeren bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass sich eine erhebliche Menge an Dimeren und Trimeren in der Probe befindet. Auch dies deutet auf eine vorwiegend kovalente Bindung hin. Da bisher noch keine Vergleichsstandards vorhanden waren, war eine Quantifizierung des Dimer- und Trimergehalts zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich. Als Schätzwert kann ein Anteil an polymerisierten Bestandteilen von etwa 30-40 % angegeben werden.

Eine Untersuchung im Rotationsviskosimeter, bei der die eingedickte Probe langsam erwärmt und dabei die Viskosität gemessen wird ergab, dass es trotz Temperaturerhöhung zu keiner Viskositätsabnahme kommt. Auch dies deutet auf kovalente Bindungen hin. Lägen Ionenbindungen vor, würde bei einer bestimmten Temperatur einen steilen Abfall der Viskosität erwarten. Die Viskosität wurde dabei durch eine sogenannte Oszillationsmessung bestimmt. Diese Messmethodik zeichnet sich durch sehr geringe Scherkräfte während des Messvorgangs aus.

Tabelle 10: Elementgehalte eines gebrauchten (15.000 km) Pkw-Motoröls nach Schädigung durch Eindickung (Zweiphasentrennung)

Element	Zeichen	Einheit	Überstand	Bodensatz
Kalium	K	mg/kg	< 0,5	< 1
Mangan	Mn	mg/kg	1	0,9
Molybdän	Mo	mg/kg	4	2,6
Magnesium	Mg	mg/kg	5	6
Blei	Pb	mg/kg	3	6
Bor	B	mg/kg	7	3
Kupfer	Cu	mg/kg	15	<1
Silizium	Si	mg/kg	21	71
Eisen	Fe	mg/kg	51	41
Zink	Zn	mg/kg	120	87
Phosphor	P	mg/kg	210	180
Calcium	Ca	mg/kg	230	200
Schwefel	S	mg/kg	1100	660

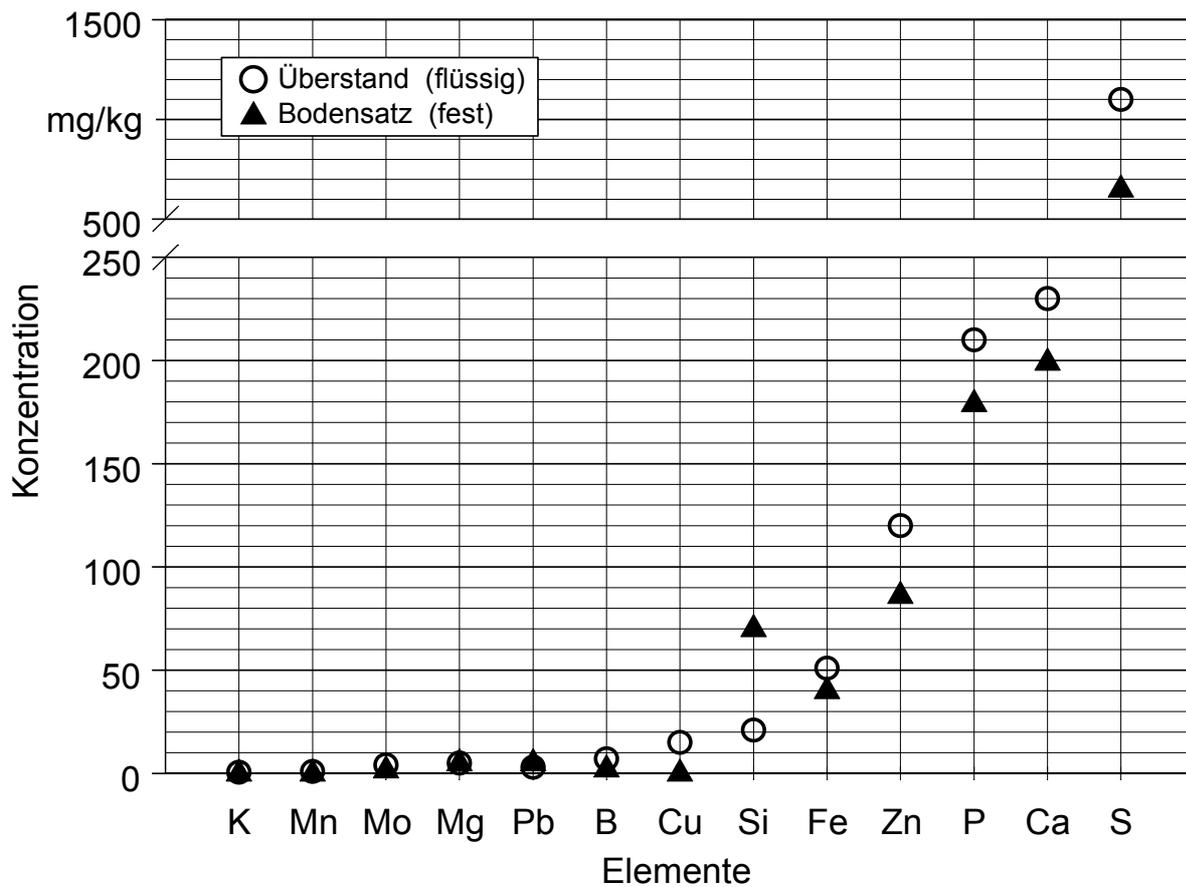


Abbildung 7: Elementgehalte eines gebrauchten (15.000 km) Pkw-Motoröls nach Schädigung durch eine Zweiphasentrennung in der flüssigen Phase (Überstand) und in der festen Phase (Bodensatz)

#### 4.2.2 Zusammenfassung und Folgerungen

Die Eindickung des Schmieröls bei mit Pflanzenöl betriebenen Motoren tritt sowohl bei stationären Blockheizkraftwerken als auch bei Fahrzeugen aller Art auf. Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Fälle deuten daraufhin, dass die Gefahr einer Eindickung bei direkteinspritzenden Motoren am größten ist, dennoch sind auch Vor- oder Wirbelkammermotoren davon betroffen.

Schmieröleindickung durch Kraftstoffeintrag tritt bei verschiedenen Umrüsttechniken auf und kommt bei einer kompletten Umstellung auf Pflanzenöl (Eintanksystem) ebenso vor wie bei Zweitank-Umrüstungen, bei denen der Startvorgang und das Abschalten des Motors mit Dieselmotorkraftstoff erfolgt.

Bei Betrachtung der Eindickungsfälle aus der Praxis wird deutlich, dass das eigentliche Festwerden des Motoröls sehr schnell (binnen weniger Stunden) vonstatten gehen kann und auch außerhalb des Motors in Tankbehältern möglich ist. Eine visuelle Prüfung des Motoröls am Ölpeilstab vor dem Start ist daher allein nicht immer ausreichend, um einem Schaden vorzubeugen. Auch die für den Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff ausgelegten Überwachungseinrichtungen, wie Ölstands- oder Öldruckwächter reagieren gemäß den bisherigen Erfahrungen meist zu träge. Eine Schmieröleindickung kann sowohl im laufenden Betrieb bei heißem Motor auftreten, häufiger ist jedoch das Festwerden nach dem Abschalten des Motors während der Abkühlung.

Dem eigentlichen Eindickungsprozess geht je nach den vorherrschenden Verhältnissen eine mehr oder weniger lange Alterung des Motoröls voraus. Mit steigendem Anteil Rapsöl im Schmieröl werden die Additive stärker verdünnt und schneller verbraucht, als ohne den Eintrag von Rapsöl. Deshalb geht einer Schmieröleindickung oft eine Fehlfunktion von motorölgeschmierten Pumpenelementen oder Einspritzdüsen voraus, wodurch das Rapsöl direkt in den Motorölkreislauf gelangt. Daneben ist auch das Feststecken von Kolbenringen eine häufige Ursache für hohe Kraftstoffeinträge.

Zusätzlich zur Verdünnung der Schmieröladditive kommt auch ein schnelleres Aufbrauchen der Additive, weil das Rapsöl im Schmierölkreislauf durch Hitze, Blow-By-Gase, Scherung und katalytische Metalle stark altert. Die dabei entstehenden Oxidationsprodukte werden zwar anfangs von den Oxidationsinhibitoren abgefangen, werden aber dabei gleichzeitig auch verbraucht. Können bei einsetzender Erschöpfung des Motoröls höhermolekulare Verbindungen (Polymere) durch Dispersantadditive nicht mehr in Schwebe gehalten werden, lagern sich diese verstärkt an den Oberflächen im Motorraum ab. Daraufhin kommt es oft zu einer Zweiphasentrennung des Motoröls in eine schwarze feste Masse und in eine niedrigviskose eher klare Phase.

Erhöhter Kraftstoffeintrag kann neben Fehlfunktionen von Motorkomponenten auch durch häufige Kaltstartphasen, Schwachlastbetrieb und/oder unzureichende Umrüstungen hervorgerufen werden, wenn unverbrannter Kraftstoff über die Blow-By-Gase oder entlang der Zylinderwände ins Schmieröl gelangt.

Trotzdem zeigen die Praxisfälle, dass auch unter normalen Betriebsbedingungen Eindickungen auftreten. Allerdings werden dann die Ölwechselfristen oft nicht eingehalten. Eine Ausdehnung des Ölwechsels auf das zwei bis dreifache des üblicherweise bei Pflanzenöl für den jeweiligen Motor empfohlenen Intervalls erhöht das Risiko einer Schmieröleindickung stark.

Neben dem Anteil an eingetragenen Pflanzenöl nehmen offensichtlich auch die Betriebsbedingungen, vor allem die Temperatur im Motor Einfluss, wie lange das Motoröl in funktionsfähigem Zustand verbleibt. Erhöhte Motortemperaturen, z. B. durch Steigerung der Motorleistung wirken sich also beschleunigend auf die Ölalterung und Öleindickungen aus.

Die Eindickung scheint vorwiegend im Kraftstoffanteil zu beginnen. Dies deuten die im Rahmen der Untersuchungen durchgeführte Analysen einer Ölprobe an, bei der eine Zweiphasentrennung stattgefunden hatte. Der niedrigere Schwefelgehalt im Bodensatz im Vergleich zum flüssigen Überstand spricht für einen höheren Rapsölanteil in der festen Phase, weil das Rapsöl von Natur aus nahezu schwefelfrei ist. Ähnliches gilt für andere typische Additivelemente wie Ca, Fe, Zn und Phosphor, die im Motoröl ebenfalls in höheren Konzentrationen vorliegen.

Dennoch weichen die Elementgehalte von Bodensatz und Überstand nicht so weit voneinander ab, als dass in der festen oder flüssigen Phase von einer Anreicherung gesprochen werden kann. Dies sowie weitere Analysen an einer eingedickten Ölprobe deuten darauf hin, dass die Eindickung überwiegend auf kovalenten also atomaren Bindungen beruht und nicht auf einer Ionenbindung.

Die Annahme, dass die festen Strukturen vorwiegend durch Verbindungen mit Ionen gebildet werden, die möglicherweise aus den Additiven des Motoröls stammen, kann also nicht bestätigt werden. Motoröladditive spielen daher vermutlich keine aktive Rolle bei der Ausbildung der Öleindickung, beeinflussen aber die Dauer der Induktionsperiode bevor es zur Ermüdung des Motoröls kommt.

Die Praxisbeispiele verdeutlichen noch einmal anschaulich das Problem der Motoröleindickung. Anhand der Umstände der jeweiligen Fälle können bestimmte Faktoren abgeleitet werden, die das Risiko einer schnellen Schmierölpolymerisation mindern. Es bleibt noch offen wie stark sich diese Rahmenbedingungen auswirken. Ebenso ist nicht geklärt, ob sich bestimmte Motorenölformulierungen hinsichtlich der Verträglichkeit mit Pflanzenölkraftstoffen auszeichnen. Darüber sollen die nachfolgenden Laborversuche näheren Aufschluss geben.

### 4.3 Laborversuche

Zur Überprüfung der Wechselwirkung zwischen Motorölen und Rapsölkraftstoff werden verschiedene Laborversuche durchgeführt, bei denen unter definierten Bedingungen Motoröl-/Rapsölmischungen gealtert werden. Die Begutachtung und Analyse der Proben in frischem und gealtertem Zustand soll näheren Aufschluss über die Alterungsprozesse im Schmieröl geben, wenn dies einen praxisrelevanten Anteil an Rapsöl enthält.

Zunächst wird ein „Schälchentest“ durchgeführt, bei dem unterschiedliche Motoröl-/Rapsölmischungen in kleine Kunststoff-Schalen gegeben werden. Diese werden über einen längeren Zeitraum den Umgebungsbedingungen in einem Raum ausgesetzt. Anschließend werden die Proben in Laborschalen aus Aluminium umgefüllt und kurzzeitig bei höheren Temperaturen in einen Trockenschrank thermisch belastet.

In weiteren Laborversuchen werden Motoröl-/Rapsölmischungen in Gaswaschflaschen gefüllt und in einem offenen Wärmebad bei konstanten Temperaturen unter ständiger Luftzufuhr gealtert. Diese Vorversuche im Wärmebad dienen dazu, Alterungsreaktionen in Motoröl-/Rapsölgemischen grundsätzlich nachzuweisen und Erfahrungen für den Aufbau bzw. für die Durchführung der Hauptversuche zu gewinnen.

Die Hauptversuche erfolgen in einem geschlossenen beheizten Reaktorbecken, in dem die Proben - ebenso wie bei den Vorversuchen - in Gaswaschflaschen unter Luftzufuhr, jedoch bei höheren Temperaturen gealtert werden.

#### 4.3.1 Auswahl der Motoröle

Für die Laborversuche werden eine Reihe von Motorölen ausgewählt. Die verwendeten Motoröle sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Auswahl erfolgt unter Berücksichtigung unterschiedlicher Hersteller, verschiedener Grundöle sowie Additivierungen. Bei drei der verwendeten Motoröle, nämlich C, F und H sind Fälle von Motoröleindickung bekannt. Das Motoröl F wird von einem BHKW-Hersteller empfohlen. Dabei handelt es sich um ein synthetisches Einbereichsmotoröl auf Basis organischer Ester mit einer konventionellen Additivierung.

Tabelle 11: Motoröle für die Laborversuche

Bezeichnung im Versuch	Hersteller	Viskositätsklasse SAE	Grundöl	Additivierung	Viskosität V 40	Viskosität V100	Viskositätsindex	API-Klasse
A	1	15W-40	Mineralöl	konventionell	105	14	129	CD/SF
B	1	10W-40	Mineralöl	höherwertig	82	13	162	CF4
C	1	5W-40	Ester	höherwertig	72	14	204	CF4
D	1	0W-20	Ester	hochwertig zinkfrei	48	9	162	neu
E	2	15W-40	Mineralöl	höherwertig	106	14	130	CF4/SH
F	3	30	Ester	konventionell	93	10	89	CD
G	1	5W-30	Ester	gering	50	10	n. e.	n. e.
H	4	15W-40	Mineralöl	höherwertig	n. e.	n. e.	n. e.	CF4
I	5	10W-40	Mineralöl	konventionell	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.

n. e. = nicht ermittelt

#### 4.3.2 Voralterung von Rapsöl

Für die Alterungsversuche mit Kraftstoff-/Motorölmischungen wird gezielt Rapsöl im Labor gealtert, um unterschiedliche Rapsölqualitäten zu erhalten, die dann dem Motoröl beigemischt werden. Gleichzeitig können Kenntnisse zum Alterungsverhalten von reinem Rapsöl näheren Aufschluss über Reaktionsmechanismen des Motoröl-/Rapsölgemisches geben.

Insgesamt werden vier Versuchsreihen zur Rapsölalterung durchgeführt. Als Maß für die Alterung dient bei den ersten drei Versuchsreihen die Neutralisationszahl, also der Gehalt an freien Fettsäuren. Freie Fettsäuren entstehen beim Fettabbau und können im Motoröl zu einem schnellen Verbrauch der Basenreserve (Additive) und damit zur Motorölalterung führen.

Zur Beurteilung des Ölalterungsgrades können neben der Neutralisationszahl auch die Oxidationsstabilität und die Viskosität herangezogen werden. Allerdings ist die Prüfmethode ISO 6886 (Ranzimatmethode) zur Ermittlung der Oxidationsstabilität bei stark vorgealtertem Öl ungeeignet, da die Zunahme des Gradienten der Leitfähigkeit ausbleibt und das Öl im Prüfgefäß eindickt. Im vierten Alterungsversuch wurde daher der Viskositätsanstieg zur Beurteilung der Ölalterung herangezogen. Die Ergebnisse der Analysen aus den Ölalterungsversuchen sind aus Anhang 1 und Anhang 2 zu entnehmen.

Die Alterung des Rapsöls wird in den Versuchapparaturen der Vor- und Hauptversuche durchgeführt (Kapitel 4.3.4.1 und 4.3.5.1). Das Rapsöl aus der Versuchsreihe 1 (Rapsöl 1) wurde in Gaswaschflaschen im Wärmebad bei 80 °C und Rapsöl 2 bei 90 °C unter ständiger Luftzufuhr von ca. 1750 l/h pro Liter Öl gealtert. Die Zunahme der Neutralisationszahl auf ca. 15 mg KOH/g bei Rapsöl 1 und auf ca. 25 mg KOH/g bei Rapsöl 2 weist auf eine starke Bildung und Anreicherung freier Fettsäuren (und somit auch Ölalterung) hin (Abbildung 8). Der steilere Anstieg der Neutralisationszahl bei Rapsöl 2 in Abbildung 8 ist offensichtlich auf die um 10 K höhere Wärmebadtemperatur zurückzuführen und deckt sich mit der Faustformel, dass alle 10 K Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa auf das Doppelte steigt.

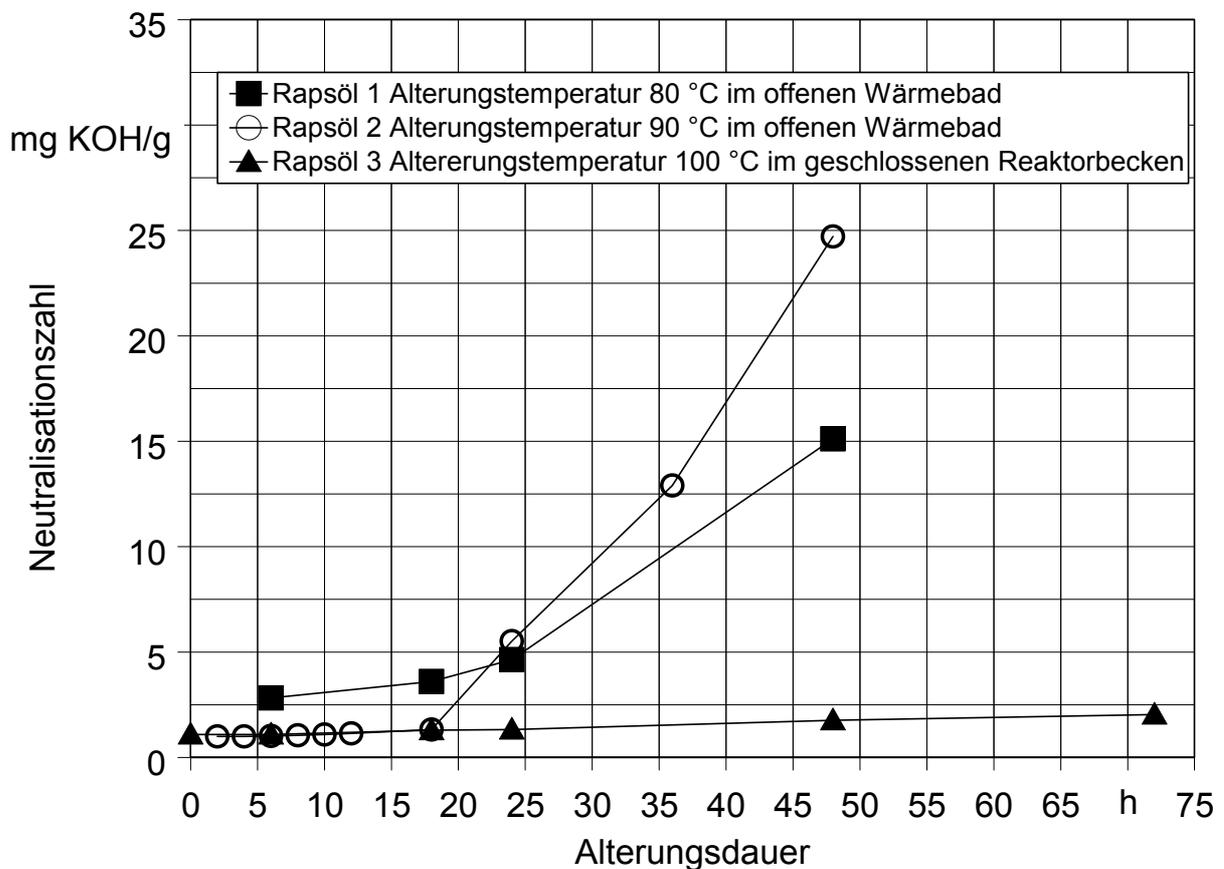


Abbildung 8: Neutralisationszahl von drei Rapsölproben bei unterschiedlichen Alterungsprozeduren in Abhängigkeit von der Alterungsdauer

Eine dritte Alterungsreihe (Rapsöl 3) erfolgte bei 100 °C allerdings bei verändertem Versuchsaufbau (geschlossenes Reaktorbecken) der Hauptversuche (Kapitel 4.3.5.1). Als Alterungsgefäße wurden Glasflaschen mit 2 l Inhalt verwendet bei einer Luftzufuhr von ca. 250 l/h pro Liter Probe. Hierbei war der Anstieg der Neutralisationszahl trotz höherer Temperatur deutlich geringer als bei den zwei Versuchsreihen (Rapsöl 1, Rapsöl 2) im offenen Behälter. Grund dafür ist zum einen der geringere Luftstrom durch die Proben. Zum anderen wird vermutet, dass auch der Versuchsaufbau selbst Einfluss auf das Alterungsverhalten hat. So ist im offenen Wärmebad ein Abdampfen von

leichtflüchtigen Ölalterungsprodukten wie z. B. Ameisensäure ungehindert möglich, wohingegen sich bei der Alterung im geschlossenen Behälter leichtflüchtige Bestandteile in der Umgebung der Proben stark anreichern, die, so wird vermutet, das weitere Verdampfen leichtflüchtiger Ölbestandteile aus den Ölproben erschweren und deren Nachbildung im Öl verlangsamen. Dies würde bedeuten, dass in Gegenwart von leichtflüchtigen Alterungsprodukten die Ölalterung langsamer verläuft als wenn ein Austreiben der Alterungsprodukte erfolgt.

Zur Überprüfung dieser Vermutung, wird eine Versuchsreihe gewählt, bei der die zugeführte heiße Luft zuerst durch eine in einer Gaswaschflasche befindlichen Ameisensäurelösung geleitet wird, bevor sie in die zu alternde Rapsölprobe gelangt (Temperatur 100 °C). Weitere Versuchsreihen werden anstatt mit Ameisensäurelösung auch mit Wasser, mit Ammoniaklösung sowie mit Natriumcarbonat durchgeführt, wobei letzteres direkt in die Rapsölprobe gegeben wird. Da in Anwesenheit von Natriumcarbonat und Ammoniak saure Alterungsprodukte neutralisiert werden, sollte dies dem Effekt eines Austreibens der Säure gleich kommen.

Die Ergebnisse in Abbildung 9 zeigen Viskositätsunterschiede in Abhängigkeit des zugeführten Reagenz ab etwa 30 h Alterungsdauer. Der Viskositätsanstieg des Rapsöls ist am stärksten, wenn reine Luft zugeführt wird. Wird stattdessen die Luft vorher durch Ameisensäure (CHCOOH), Wasser, oder Ammoniaklösung geleitet, steigt die Viskosität weniger stark an. Zwar könnte der langsamere Viskositätsanstieg auch durch die versuchsbedingte Einleitung dünnflüssigerer Komponenten (Wasserdampf, Ameisensäure) begründet sein, dagegen spricht aber, dass selbst die direkte Zugabe von Natriumcarbonat (keine Einleitung von dünnflüssigen Komponenten) eine im Vergleich zur Einleitung von Luft nur geringfügige Viskositätszunahme bewirkt. Das Austreiben niedermolekularer Abbauprodukte (z. B. Ameisensäure) im offenen Wärmebad führt also zu einem starken Viskositätsanstieg. Ursache ist die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Endprodukte des oxidativen Abbaus. Bei der Zuführung von Wasserdampf werden Kondensationsreaktionen im Rapsölmolekül vermindert. Ursache ist die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in Richtung der Ausgangsprodukte.

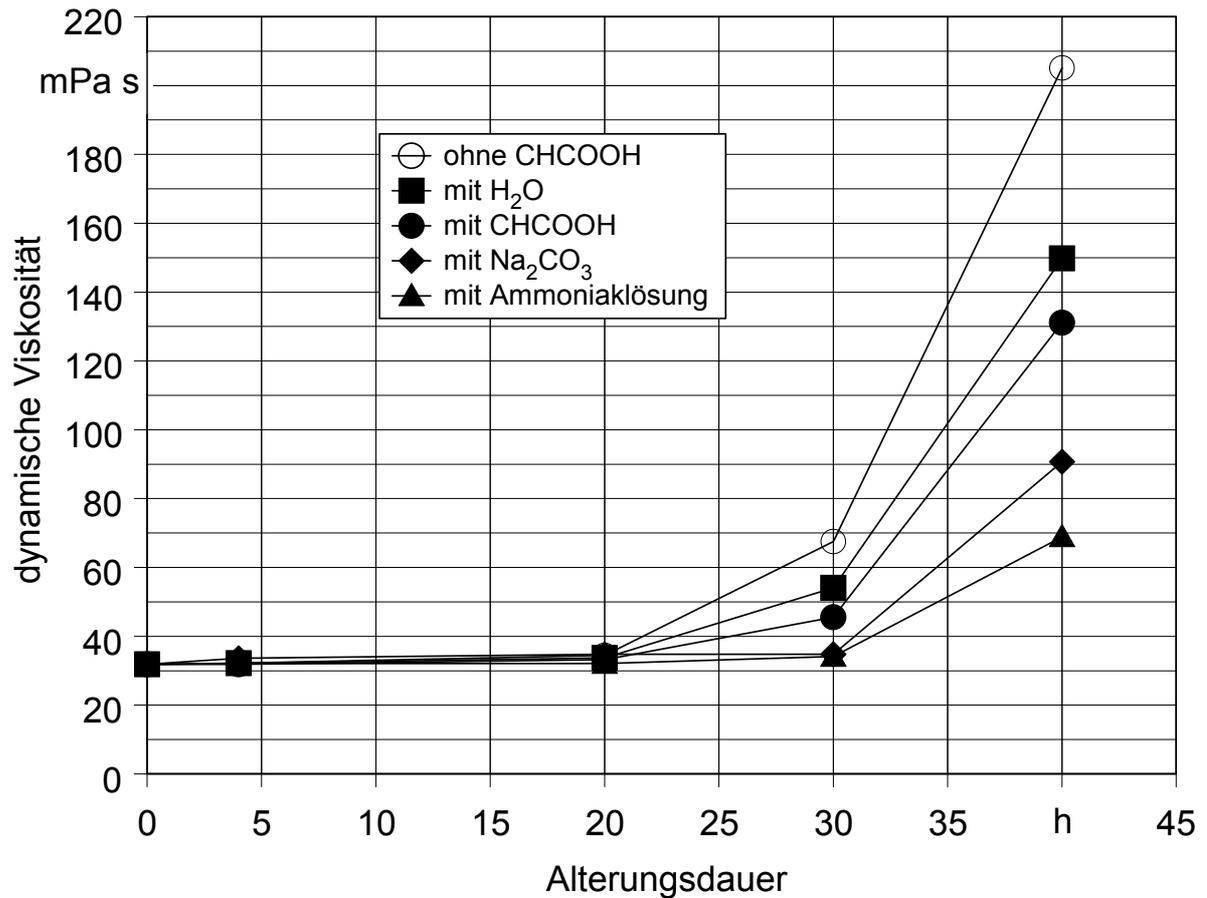


Abbildung 9: Verlauf der dynamischen Viskosität von Rapsöl in Abhängigkeit von der Alterungsdauer und der Zuführung unterschiedlicher Reagenzien

Für die Hauptversuche, zur Überprüfung der Wechselwirkung zwischen Motoröl und Rapsöl, wird das Rapsöl der Alterungsreihe Rapsöl 3 verwendet, das über 6 h, 18 h, 24 h, 48 h und 72 h vorgealtert wurde (Abbildung 8). Dies erscheint sinnvoll, da gemäß RK-Qualitätsstandard (Abbildung 3) die Neutralisationszahl einen Maximalwert von 2,0 mg KOH/g nicht überschreiten darf. Die Ergebnisse der Analysen der vorgealterten Rapsöle sind zusammen mit dem Frischöl in Tabelle 12 dargestellt.

Dabei wird deutlich, dass mit zunehmender Dauer thermischer und oxidativer Belastung des Rapsöls neben der Neutralisationszahl auch die Kenngrößen Viskosität und Peroxidzahl steigen und die Oxidationsstabilität sinkt (Tabelle 12, Abbildung 10). Die Bestimmung der Oxidationsstabilität bei den über 48 h und 72 h vorgealterten Rapsölproben musste abgebrochen werden, da die Proben stark eindickten und nicht mehr fließfähig waren. Mit zunehmender Alterungsdauer verändert sich auch die Fettsäurezusammensetzung des Rapsöls. Insbesondere nehmen die Anteile an zweifach ungesättigter Linolsäure und dreifach ungesättigter Linolensäure mit zunehmender Alterung ab. Gleichzeitig sinkt auch die Summe der nachweisbaren Fettsäuren insgesamt ab (Abbildung 11).

Tabelle 12: Ergebnisse der Rapsölanalysen nach der Voralterung

Alterung der Rapsölproben in h		0	6	18	24	48	72
Prüfparameter	Einheit						
C12:0	Gew.-%	<0,01	<0,01	0,08	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	Gew.-%	<0,01	0,15	0,36	<0,1	<0,1	<0,1
C16:0	Gew.-%	4,52	4,56	4,68	4,9	5,5	5,1
C16:1	Gew.-%	0,18	0,21	0,19	<0,1	<0,1	<0,1
C18:0	Gew.-%	1,64	1,68	1,69	1,7	1,8	1,8
C18:1	Gew.-%	61,03	61,53	60,96	62,3	65	60,1
C18:2	Gew.-%	20,03	19,85	19,07	19,3	17,8	14,3
C18:3	Gew.-%	10,2	9,97	9,23	9,2	7,4	5,2
C20:0	Gew.-%	0,54	0,56	0,55	<0,1	<0,1	<0,1
C20:1	Gew.-%	1,29	1,29	1,3	<0,1	<0,1	<0,1
C22:0	Gew.-%	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1
C22:1	Gew.-%	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1
C24:0	Gew.-%	<0,01	<0,01	<0,01	<0,1	<0,1	<0,1
Kinemat. Viskosität (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	34,84	35,34	37,73	39,57	51,27	66,28
Peroxidzahl	meq O <sub>2</sub> /kg	18	16	78	84	85	155
Neutralisationszahl	mg KOH/g	1,083	1,088	1,296	1,327	1,764	2,038
Oxidationsstabilität	h	7,1	4,8	0,5	0,6	n. n. <sup>1)</sup>	n. n. <sup>1)</sup>
Iodzahl	g	114	n. e. <sup>2)</sup>				
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	920,3	n. e. <sup>2)</sup>				
Flammpunkt	°C	245,5	n. e. <sup>2)</sup>				
Koksrückstand	Gew.-%	0,37	n. e. <sup>2)</sup>				
Oxidasche	Gew.-%	0,01	n. e. <sup>2)</sup>				
Wasser K.F.	mg/kg	403	n. e. <sup>2)</sup>				
Phosphor	mg/kg	7,9	n. e. <sup>2)</sup>				

<sup>1)</sup> n. n. = nicht nachweisbar: Oxidationsstabilität nicht bestimmbar, da Öl bei Prüfung eingedickt.

<sup>2)</sup> n. e. = nicht ermittelt

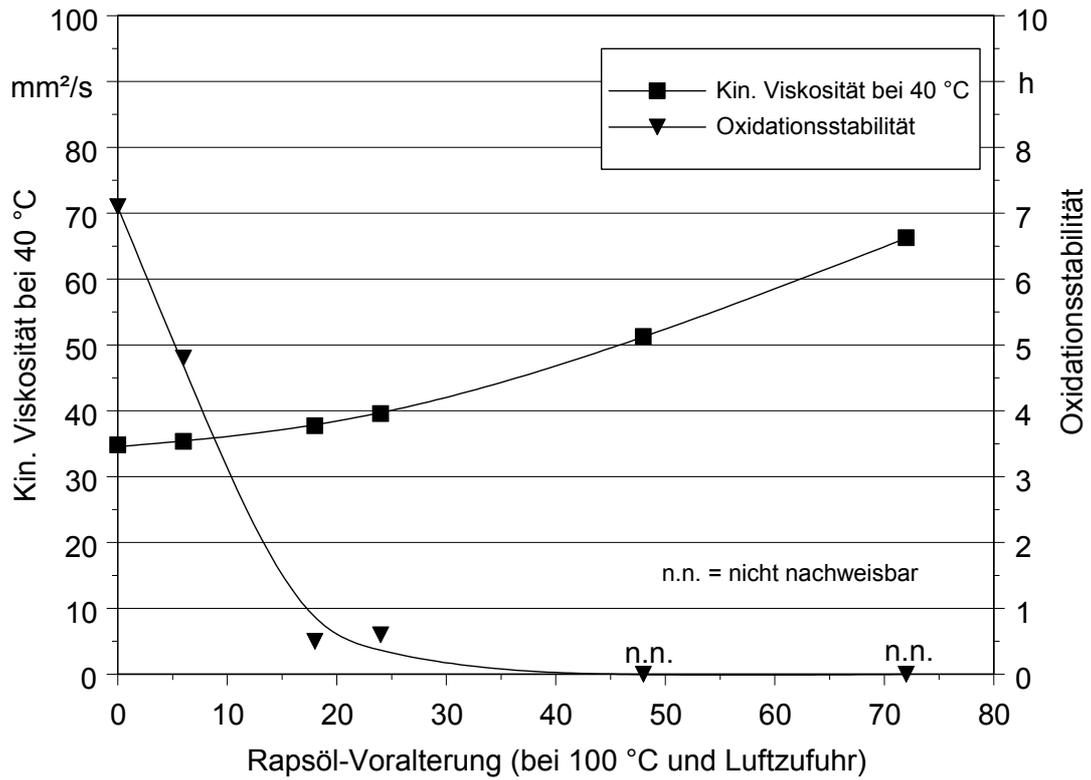


Abbildung 10: Viskosität und Oxidationsstabilität von Rapsölproben in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer im Labor bei 100 °C unter Luftzufuhr

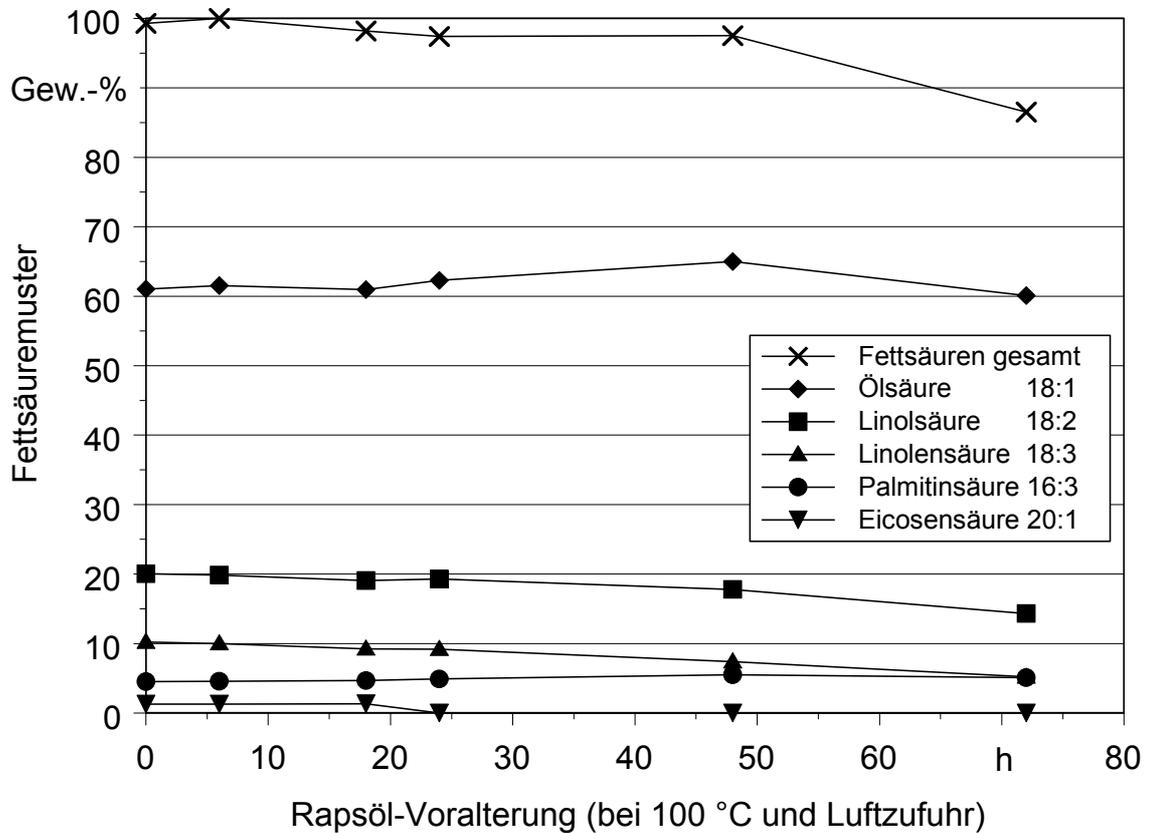


Abbildung 11: Veränderung des Fettsäuremusters von Rapsölproben in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer im Labor bei 100 °C unter Luftzufuhr

### 4.3.3 Schälchentest

#### 4.3.3.1 Methodik

Beim „Schälchentest“ werden 10 ml von verschiedenen Motorölen: A, B, C, D, E, F, G, H (vgl. Tabelle 11) in kleine Kunststoffschalen („Schälchen“) gegeben und mit je 3 ml Rapsöl („Rapsöl 2“ vgl. 4.3.2) von unterschiedlichen Qualitäten (Voralterungsstufen: 0 h, 18 h und 48 h) gemischt. Die so erhaltenen drei Motoröl-/Rapsölmischungen je Motorölsorte werden zusammen mit einer Probe reinen Motoröls (ohne Beimischung von Rapsöl) unter Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Tageslicht, Umgebungsluft) ein Jahr lang aufbewahrt. Zusätzlich werden auch die zugegebenen Rapsölproben ohne Motorölbeimischung den gleichen Bedingungen ausgesetzt. Die im Schälchentest gealterten Proben sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Nach einem Jahr werden die Proben hinsichtlich ihrer Zähflüssigkeit begutachtet und in fünf Kategorien „flüssig“, „flüssig-zähflüssig“, „zähflüssig“, „zähflüssig-fest“ und „fest“ eingeordnet.

Anschließend werden die Proben in Schälchen aus Aluminium umgefüllt und eine Stunde lang in einen Trockenschrank bei 200 °C gegeben. Nach Abkühlung der Proben erfolgt wiederum deren Begutachtung bei Raumtemperatur.

Tabelle 13: Proben für Schälchentests

Probe	Motoröl 10 ml	Rapsölvoralterungsstufe		
		0 h	18 h	48 h
1	A			
2	A	x		
3	A		x	
4	A			x
5	B			
6	B	x		
7	B		x	
8	B			x
9	C			
10	C	x		
11	C		x	
12	C			x
13	D			
14	D	x		
15	D		x	
16	D			x
17	E			
18	E	x		
19	E		x	
20	E			x
21	F			
22	F	x		
23	F		x	
24	F			x
25	G			
26	G	x		
27	G		x	
28	G			x
29	H			
30	H	x		
31	H		x	
32	H			x
33				
34	Rapsöl	x		
35	Rapsöl		x	
36	Rapsöl			x

### 4.3.3.2 Ergebnisse

Nach einer Alterungsdauer von einem Jahr unter Umgebungsbedingungen können sichtbare Veränderungen nur bei den Proben festgestellt werden, die 3 ml des 48 h vorgealterten Rapsöls enthalten. Die Ergebnisse der Probenbegutachtung sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Die Probe 24 mit dem Einbereichsmotoröl F ist am Ende der Untersuchung immer noch vollständig „flüssig“ und weist keine sichtbaren Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand auf. Bei allen anderen Proben hat die Zähflüssigkeit in unterschiedlichem Maße zugenommen. „flüssig-zähflüssig“ sind die Proben mit den Motorölen C und H, „zähflüssig“ die Mischungen mit den Motorölen A und G, „zähflüssig-fest“ die Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl D und E und am stärksten eingedickt („fest“) ist die Mischung mit dem Motoröl B, das eine mittlere Ausgangsviskosität (in frischem Zustand) aufweist.

Die Ergebnisse zeigen, dass die verschiedenen Motoröle unterschiedlich auf die Beimischung von stark vorgealtertem Rapsöl reagieren. Das esterbasische Motoröl F, das von einem Anlagenbauer speziell für Pflanzenöl-BHKW empfohlen wird, schneidet beim hier durchgeführten Schälchentest am besten ab, das höherwertig additivierte, mineralölbasische Motoröl B am schlechtesten.

Ein tendenzieller Vorteil bei der Verwendung von esterbasischen oder synthetischen Motorölen kann aus diesem Test jedoch nicht abgeleitet werden, weil in den mittleren drei Kategorien jeweils 2 Motorenöle mit sowohl mineralischen als auch esterbasischen Grundölen vertreten sind.

Außerdem ist bei diesem Test zu berücksichtigen, dass sich die Alterungsbedingungen deutlich von den Praxisbedingungen in einem Motor unterscheiden. Letztere sind gekennzeichnet durch wesentlich höhere Temperaturen, durch zusätzliche Scherbelastung sowie den Eintrag von Verbrennungsprodukten, wie z. B. Ruß oder Stickstoffoxide durch den Blow-By.

Tabelle 14: Ölproben nach einem Jahr Lagerung bei Raumtemperatur

Probe (Tabelle 13)	Motoröl 10 ml	Rapsöl 3 ml 48 h gealtert	Beobachtung				
			flüssig	flüssig- zähflüssig	zähflüssig	zähflüssig- fest	fest
4	A	X			X		
8	B	X					X
12	C	X		X			
16	D	X				X	
20	E	X				X	
24	F	X	X				
28	G	X			X		
32	H	X		X			

Nach der Begutachtung werden die Motoröl-/Rapsölmischungen in Aluminiumschälchen umgefüllt und eine Stunde lang im Trockenschrank bei 200 °C gealtert. Dabei wird eine starke Rauch- und Geruchsentwicklung festgestellt. Nach Abkühlung der Proben erfolgt eine erneute Begutachtung. Hierzu werden die Schalen leicht gekippt und geschwenkt und das Fließverhalten der Proben zur Einteilung in Zähflüssigkeitsklassen herangezogen. Die Einstufung erfolgt durch sorgfältige Abgleichungen der Proben untereinander.

Die Ergebnisse der Begutachtung sind in Abbildung 12 geordnet nach Motorölsorten und in Abbildung 13 nach der Art der Beimischungen dargestellt.

Demnach sinkt zunächst bei allen getesteten Motorölen durch die Beimischung von frischem Rapsöl die Zähflüssigkeit der Proben. Wird ein leicht vorgealtertes Rapsöl (18 h) zugemischt kommt es entweder zu keiner Veränderung oder zu einem geringfügigen Anstieg der Zähflüssigkeit gegenüber den Proben mit dem beigemischten frischen Rapsöl. Erst bei Zumischung des stark vorgealterten Rapsöls (48 h) ist ein deutlicher Anstieg der Zähflüssigkeit erkennbar, was teilweise auch auf das höher viskose vorgealterte Rapsöl zurückzuführen ist. Lediglich beim Motoröl F kommt es trotz Beimischung des stark vorgealterten Rapsöls zu keiner merklichen Eindickung. Im Gegenteil, die Mischung mit Motoröl F und dem 48 h vorgealterten Rapsöl erscheint sogar dünnflüssiger als die Probe mit dem nur 18 h vorgealterten Rapsöl.

Der Anstieg der Zähflüssigkeit durch Beimischung von stark vorgealtertem Rapsöl war bei dem am niedrigsten viskosen Motoröl D erwartungsgemäß am stärksten ausgeprägt. Es folgen die Motoröle B und H, danach Motoröl A, C und E bis hin zu Motoröl G und F.

Auch nach Erhitzen der Ölproben im Trockenschrank auf 200 °C sind die Bedingungen des „Schälchentests“ nicht mit denen bei der Ölalterung im Motor vergleichbar.

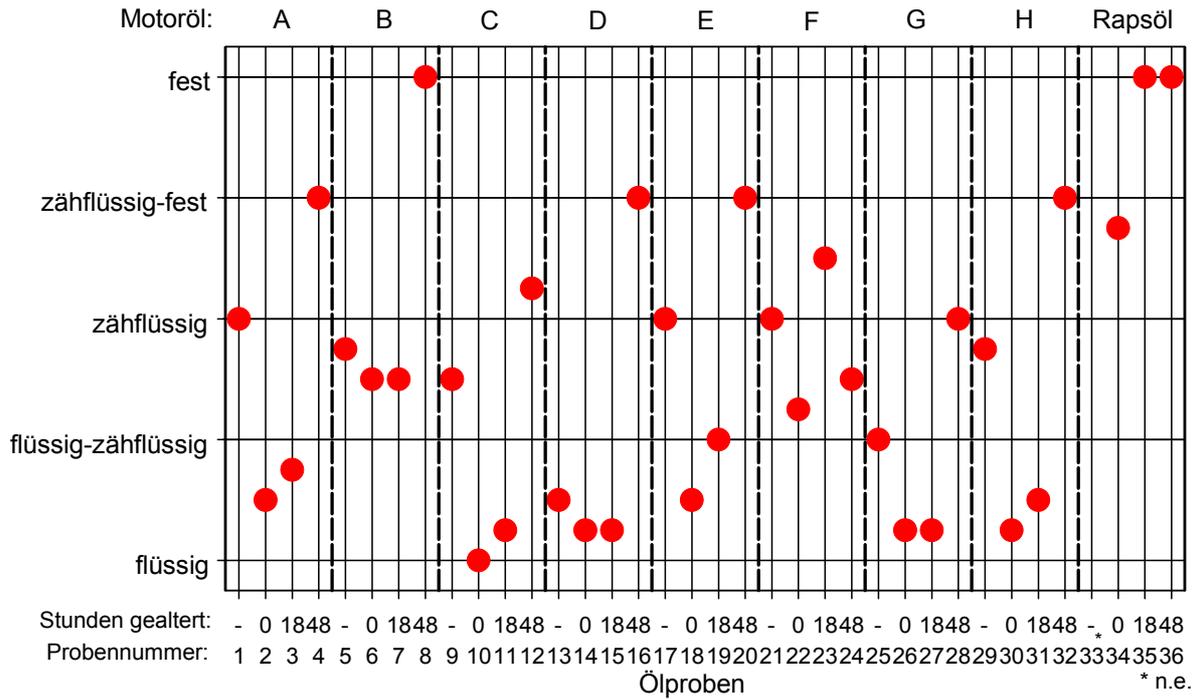


Abbildung 12: Zähflüssigkeit von Motoröl-/Rapsölmischungen nach 1 Jahr Lagerung bei Umgebungsbedingungen im Raum und 1 h Aufheizen auf 200 °C im Trockenschrank; geordnet nach Motorölsorten (\*n. e. = nicht ermittelt)

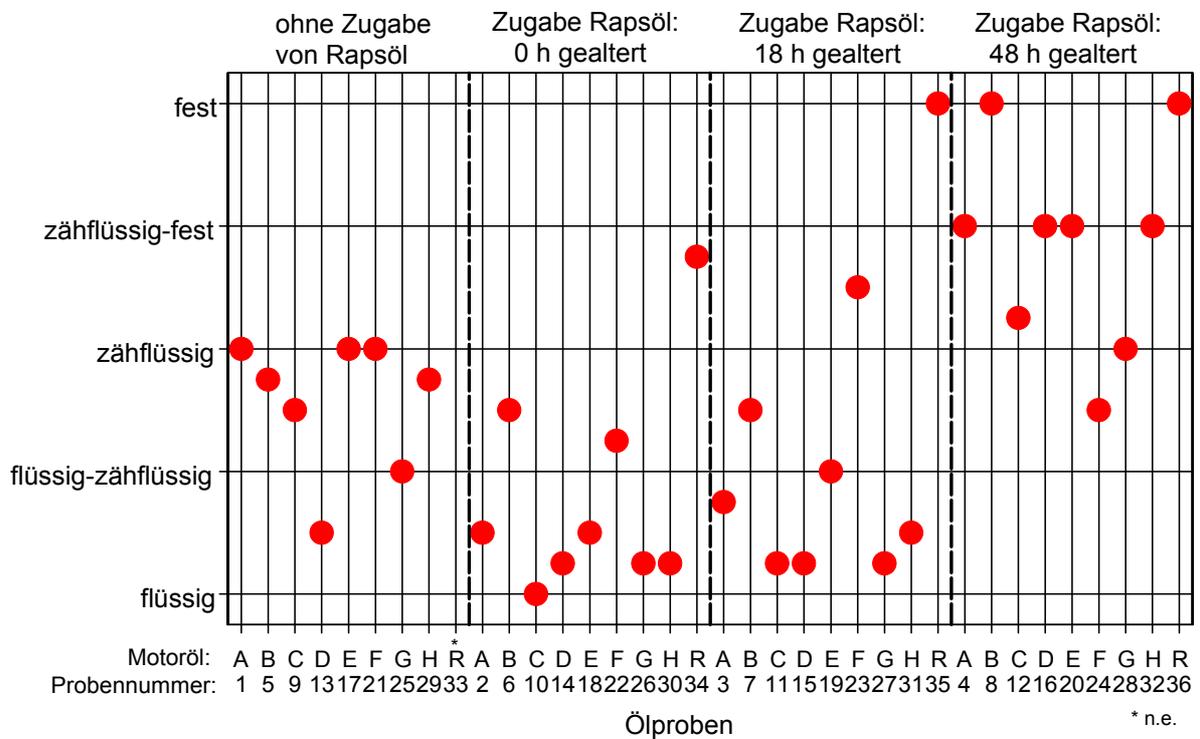


Abbildung 13: Zähflüssigkeit von Motoröl-/Rapsölmischungen nach 1 Jahr Lagerung bei Umgebungsbedingungen im Raum und 1 h Aufheizen auf 200 °C im Trockenschrank; geordnet nach Art der Beimischung (\*n. e. = nicht ermittelt)

Aussagen über die Vorzüglichkeit von Motorölen bei Beimischung von Rapsöl können deshalb nicht gemacht werden.

Dennoch kann aus den „Schälchentests“ gefolgert werden:

- Stark vorgealtertes Rapsöl kann auch bei Umgebungsbedingungen eine Eindickung des Motoröls hervorrufen.
- Die bei Umgebungsbedingungen einsetzende Eindickung verschiedener Motoröle, denen Rapsöl beigemischt wurde, ist unterschiedlich stark ausgeprägt.
- Die Beimischung frischen Rapsöls führt trotz Alterung zu einem Viskositätsrückgang, stark vorgealtertes Rapsöl verursacht meist einen deutlichen Viskositätsanstieg

#### 4.3.4 Wärmebadalterung - Vorversuche

##### 4.3.4.1 Methodik

Die Proben (200 ml) werden in 8 Gaswaschflaschen gegeben und in einem isolierten zunächst mit Wasser später mit der Wärmeträgerflüssigkeit „Ethandiol“ gefüllten Wärmebad gealtert. Die Erhitzung des Wassers erfolgt mittels eines Tauchsieders („Julabo“ Typ MW-Z). Ein Rührwerk (Heidolph Salvis, Typ RZR 50 L) sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Wärmebad. Die Gaswaschflaschen werden außen durch Eisenringe beschwert. Mithilfe eines Kompressors (Thomas Model: 607 CD22) mit einer Förderleistung von bis zu ca. 1440 l/h wird Luft durch einen Einsatz mit porösem Glaskörper (Glasfritte) in die Gaswaschflaschen mit den zu alternden Proben geleitet. Pro ein Liter Probe entspricht dies ca. 900 l/h. Im Vergleich dazu beträgt die Blow-By-Rate des Pflanzenöl-BHKW des Technologie- und Förderzentrums 100 l/h pro Liter Motoröl. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 13 dargestellt.



Abbildung 14: Versuchsaufbau Vorversuche Ölalterung

#### 4.3.4.2 Ergebnisse

Insgesamt werden drei verschiedenen Vorversuche (Vorversuch 1 bis 3) im Wärmebad durchgeführt. Die Vorversuche 1 und 2 gliedern sich in weitere Unterversuche, wenn die Alterung unterbrochen wird (Vorversuche 1.1, 1.2, 2.1 bis 2.4 und 3). Aus den nachfolgenden Abbildungen sind die Probenmischungen sowie die Alterungsbedingungen bei den Vorversuchen zu ersehen.

##### Vorversuch 1.1 (Abbildung 14)

Die Proben mit Motoröl E (3, 4, 5) sind nach der Alterung bei 80 °C über 24 h zähflüssiger als die Proben mit dem Motoröl I (1, 2, 6) unabhängig davon, ob das Motoröl I neu (1, 2) oder bereits 15.000 km in Gebrauch war (6). Allerdings spielt hierbei auch die höhere Ausgangsviskosität des Motoröls E eine Rolle. Bei dem vorgealterten Rapsöl, das aus einem beheizten BHKW-Tagestank stammt (Probe 8), tritt bereits kurz nach Versuchsbeginn eine starke Schaumentwicklung ein, die sich mit zunehmender Alterungszeit verstärkt. Nach einer Alterungsdauer von 24 h ist etwa die Hälfte des Rapsöls aus diesem Probengefäß durch Überschäumen entwichen. Die verbleibende Menge von ca. 100 ml ist honigartig viskos. Das frische Rapsöl (Nr. 7) hingegen ist nach der Alterung über 24 h noch sehr dünnflüssig.

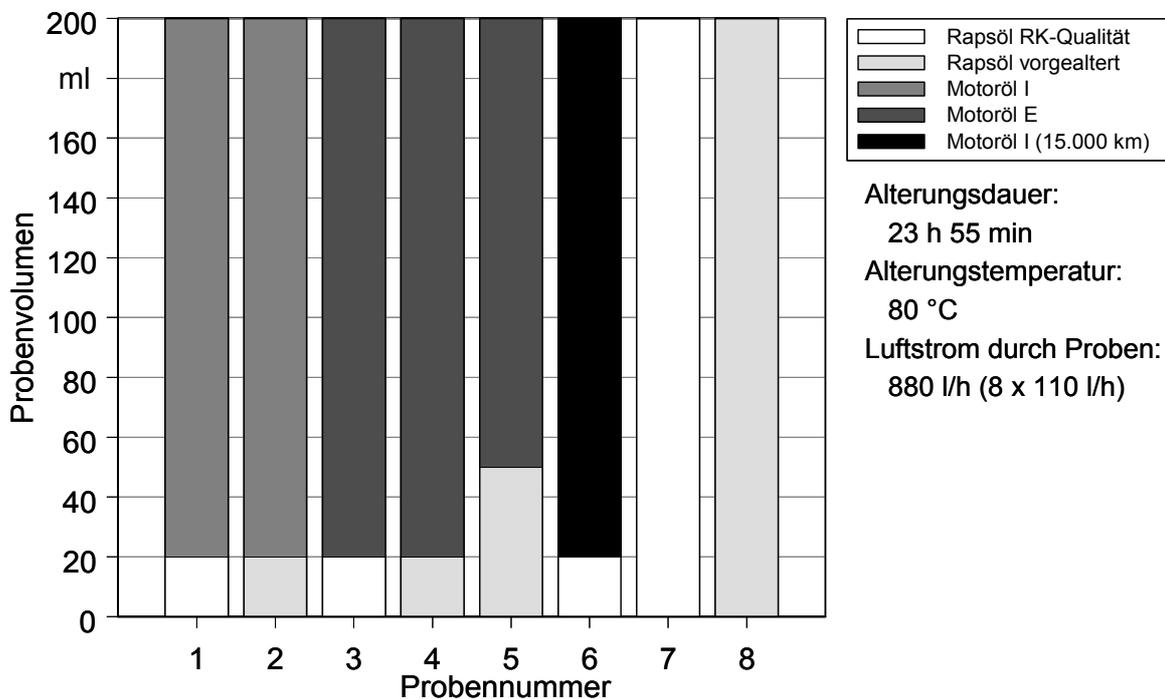


Abbildung 15: Probenbeschreibung Vorversuch 1.1

**Vorversuch 1.2 (Abbildung 15)**

Nach Beendigung des Vorversuchs 1.1 wird das Probengefäß der sehr zähflüssigen Rapsölprobe 8 entleert und mit einer neuen Motoröl-/Rapsölmischung befüllt. Dazu werden zu 160 ml des Motoröls I 20 ml der zähflüssigen Rapsölprobe 8 aus dem Vorversuch 1.1 zugegeben. Zusätzlich erfolgt die Zugabe von 20 ml Kühler-Frostschutzmittel (Glysantin), da Kühlerfrostschutz auch bei Dieselbetrieb schmieröleindickend wirkt. Die Proben 1-7 bleiben unverändert.

Nach einer Alterungsdauer von ca. 26 h ist eine Zunahme der Viskosität der Proben 7 und 8 erkennbar. In Probe 8 bilden sich Schichten. Das Frostschutzmittel setzt sich am Boden des Probengefäßes ab, die mittlere Schicht bildet das Rapsöl und die obere Schicht das Motoröl. An der Grenzschicht zwischen Frostschutzmittel und Rapsöl ist eine dünne Haut entstanden. An den übrigen Proben 1 bis 6 ist trotz einer Alterungsdauer von ca. 50 h keine weitere Veränderung zu bemerken.

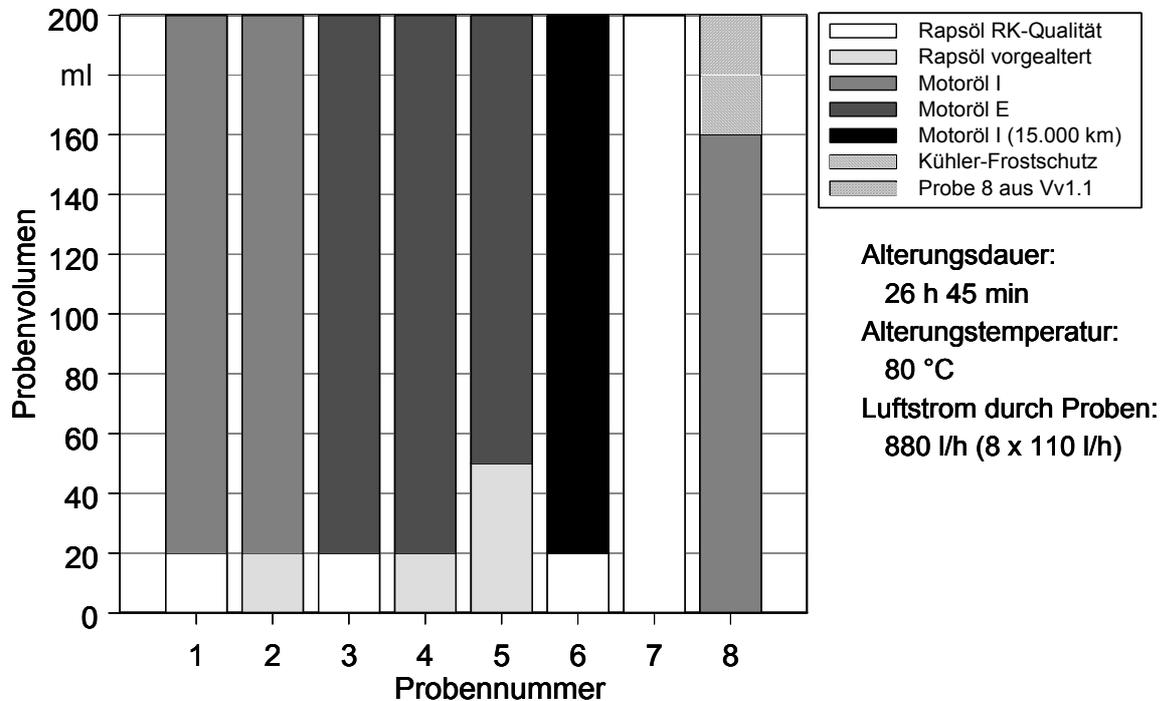


Abbildung 16: Probenbeschreibung Vorversuch 1.2

**Vorversuch 2.1 (Abbildung 16)**

Für die Vorversuche 2 werden neue Proben gemischt. Diese sind in Abbildung 16 dargestellt. Nach insgesamt knapp 116 h Alterung in Vorversuch 2.1 sind bei Probe 1 keine sichtbaren Veränderungen zu bemerken. Probe 1 zeigt sich klar und homogen. Im Gegensatz dazu ist die Probe 2 leicht trüb, Wasser hat sich am Gefäßboden abgesetzt und an der Trennschicht zwischen dem Wasser und dem darüber befindlichen Motoröl sind gelblich-weiße Schlieren erkennbar. Gleiches kann bei Probe 7 mit entsprechend dünnerer Wasserschicht festgestellt werden. Die Probe 4 (Motoröl, Rapsöl, Wasser) zeigt ein ähnliches Erscheinungsbild wie Probe 2 (Motoröl, Wasser) allerdings mit einer etwas dickeren Grenzschicht.

Die Probe 3 ist im oberen Bereich leicht und in der Mitte stärker getrübt, am Boden setzt sich das Frostschutzmittel ab, in dem helle flocken- und kornartige Rückstände zu sehen sind. Die Grenzschicht weist dunkle linsenförmige Verdickungen auf. Probe 5 (Motoröl, Rapsöl und Wasser) Probe 6 (Motoröl und Frostschutz) und Probe 8 sind, abgesehen von der Schichtdicke, äußerlich nicht von der Probe 3 (Motoröl und Wasser) zu unterscheiden.

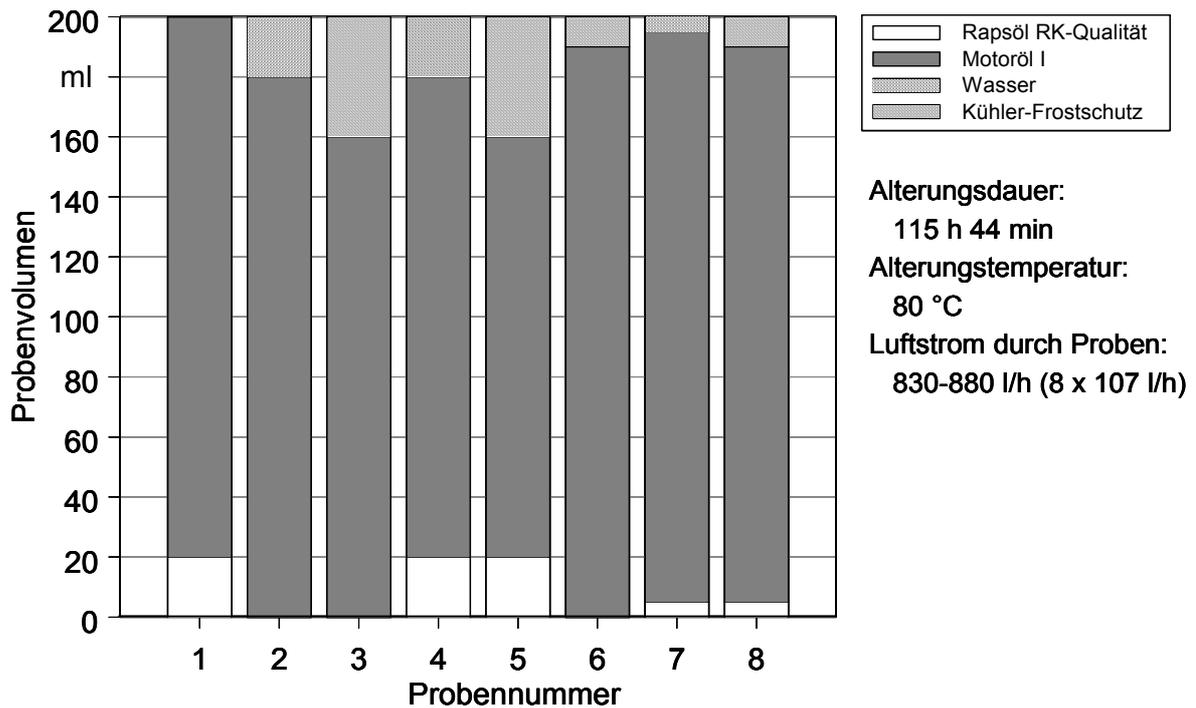


Abbildung 17: Probenbeschreibung Vorversuch 2.1

### Vorversuch 2.2 (Abbildung 17)

Da bei den Vorversuchen 2.1 auch nach fast 116 h keine merkliche Viskositätserhöhung stattgefunden hat, wird den Proben 1, 4, 5, 7, 8 nochmals die gleiche Menge Rapsöl zugegeben, die diese bereits enthalten. Allerdings ist das neu hinzugegebene Rapsöl stark vorgealtert, da es einem beheizten BHKW-Tagestank entstammt, in dem es hoher thermischer Belastung ausgesetzt war. Das Rapsöl weist eine Oxidationsstabilität von weniger als 1h und einer Neutralisationszahl von mehr als 2 mg KOH/g auf und erfüllt damit nicht den RK-Qualitätsstandard.

Auch nach der Alterung über weitere 61 h bei 80 °C und einer Luftzufuhr von 110 l/h je Probe können keine Veränderungen der Probenzustände beobachtet werden.

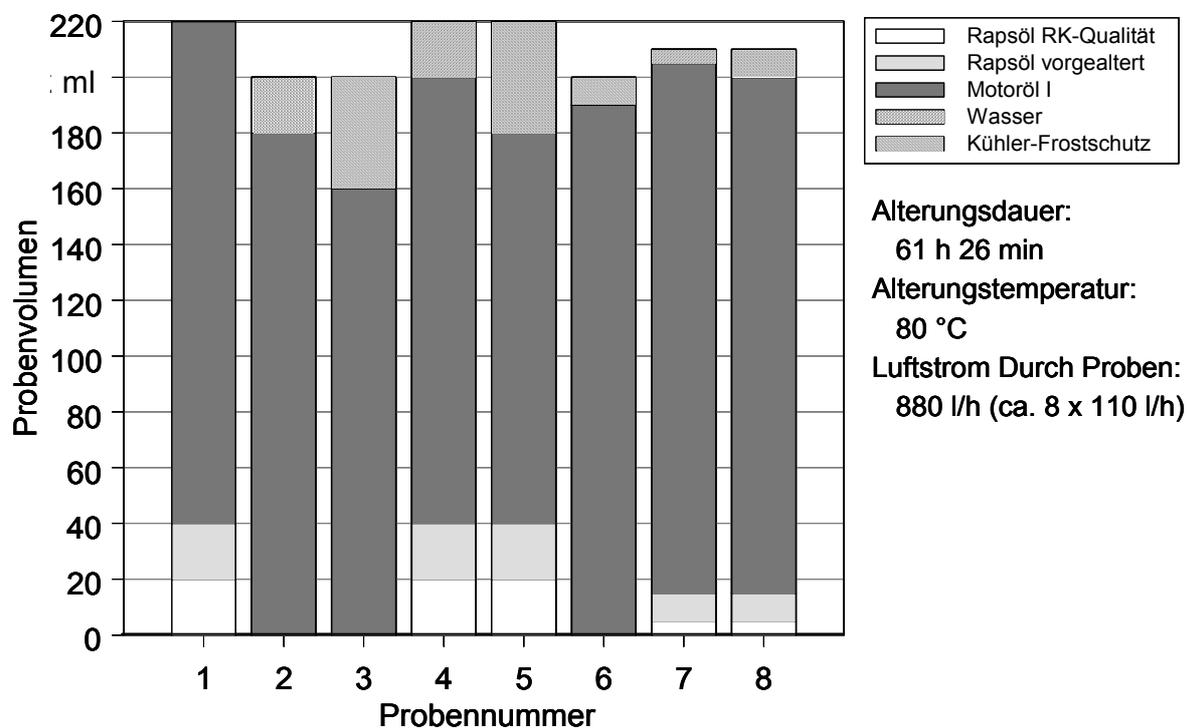


Abbildung 18: Probenbeschreibung Vorversuch 2.2

### Vorversuche 2.3 (Abbildung 18)

Um Alterungsreaktionen zu beschleunigen, wird eine Temperaturerhöhung des Wärmebads auf 90 °C vorgenommen und dazu das Wärmeträgermedium Wasser gegen Ethandiol ausgetauscht. Gleichzeitig wird der Luftstrom durch die Proben leicht vermindert, um Verluste durch Übersäumen zu minimieren. Die Probe 7 wird entleert und dafür das Probengefäß mit Rapsöl gemäß RK-Qualitätsstandard befüllt (Abbildung 18).

Nach etwa 20 h beginnt das reine Rapsöl (Probe 7) überzuschäumen, nach fast 54 h Alterung ist etwa die Hälfte der Probe 7 aus dem Alterungsgefäß ausgetreten. Bei den anderen Proben konnten keine Auffälligkeiten beobachtet werden.

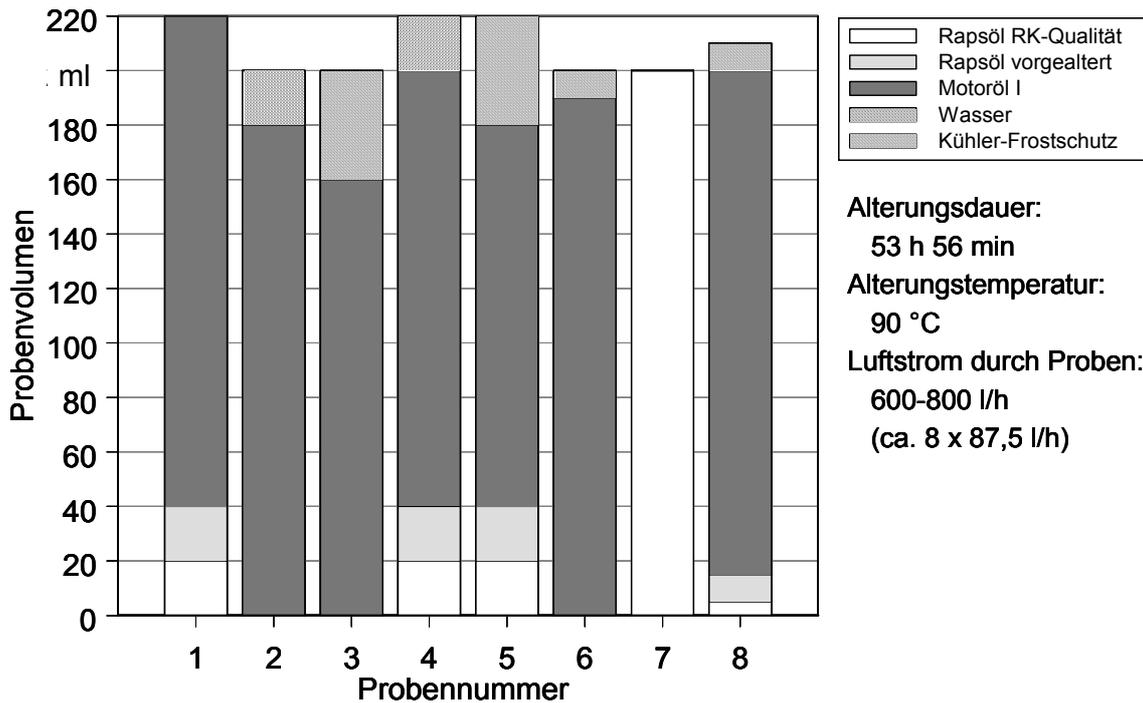


Abbildung 19: Probenbeschreibung Vorversuch 2.3

#### Vorversuch 2.4 (Abbildung 19)

Das in Vorversuch 2.3 durch Schaumentwicklung ausgetretene Rapsöl, das in einem Gefäß aufgefangen wurde, wird der Probe 2 zugemischt. Das im Probengefäß 7 verbliebene Rapsöl wird in Probe 3 gefüllt. Das Probengefäß 7 wird erneut mit frischem Rapsöl befüllt. Anschließend wird die Alterung fortgesetzt.

Nach etwa 15 h schäumt die Probe 7 (frisches Rapsöl) wieder über. Unmittelbar nach Beendigung des Vorversuchs 2.4 nach 33 Alterungsstunden können noch keinerlei Probeneindickungen festgestellt werden. Erst nach Abkühlung wird bei Probe 3, die mit dem im Gefäß verbliebenen Rapsöl aus Vorversuch 2.3 angereichert wurde, eine Phasentrennung mit einem deutlichen Viskositätsanstieg erkennbar. Etwa ein Drittel der Probenmenge ist dunkelbraun gefärbt und hat die Konsistenz einer eintrocknenden Ölfarbe. Der Rest ist dünnflüssig, leicht trüb und befindet sich über der Eindickung. Bei Erwärmung wird die Eindickung wieder flüssig, bei erneutem Abkühlen wieder fest.

Daraufhin werden alle Probengefäße entleert und gereinigt.

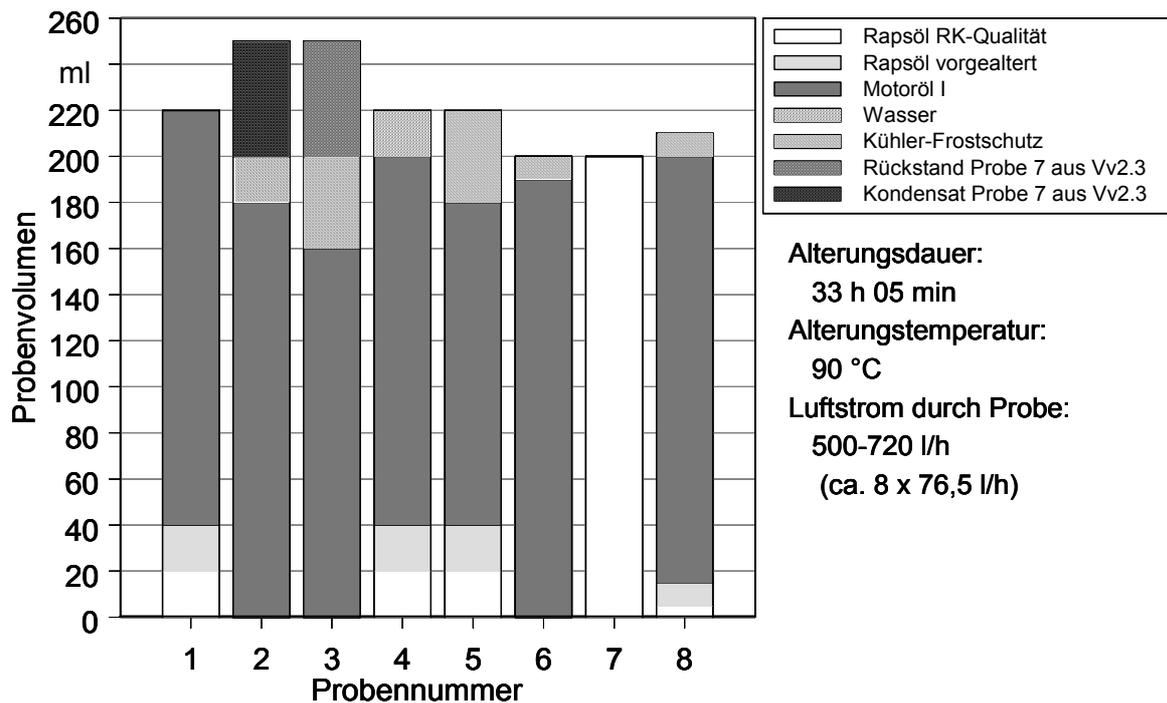


Abbildung 20: Probenbeschreibung Vorversuch 2.4

### Vorversuch 3 (Abbildung 20)

Im Vorversuch 3 werden die Probengefäße 1-4 mit Rapsöl gemäß RK-Qualitätsstandard befüllt. In die Probengefäße 5-8 werden je 50 bzw. 90 ml zweier verschiedener Motoröle gegeben. Zum Einsatz kommen Motoröl A, ein konventionelles mineralsölbasisches Schmieröl sowie das auf Estern basierende Motoröl C (Tabelle 11). Die restlichen 10 bzw. 50 ml werden mit dem gealterten Rapsöl aus Vorversuch 2.4 (Probe 7) aufgefüllt. Der Luftdurchsatz wird auf 1400 l/h erhöht und die Probenmengen der Proben 5-8 auf die Hälfte (100 ml) reduziert.

Nach einer Alterungsdauer von 120 h 17 min werden die Proben 5-8 in Standzylinder umgefüllt. Ähnlich wie bei Vorversuch 2.4 zeigt sich keine Eindickung im heißen Zustand. Erst nach Abkühlung wird Probe 5 sehr zähflüssig, die Färbung ist goldgelb. Am Boden der entleerten Gaswaschflasche bildet sich aus einer darin verbliebenen Restmenge ein goldgelber fester gummiartiger Rückstand von mehreren Millimetern Dicke. An der Wand der Gaswaschflasche ist ein dünner Film von gleicher Konsistenz erkennbar. Die Probe 6 ist deutlich weniger zähflüssig als Probe 5 und von dunklerer Färbung. Die Probe 7 ist noch dunkler und ähnlich zähflüssig wie Probe 6, die Probe 8 ist am dünnflüssigsten.

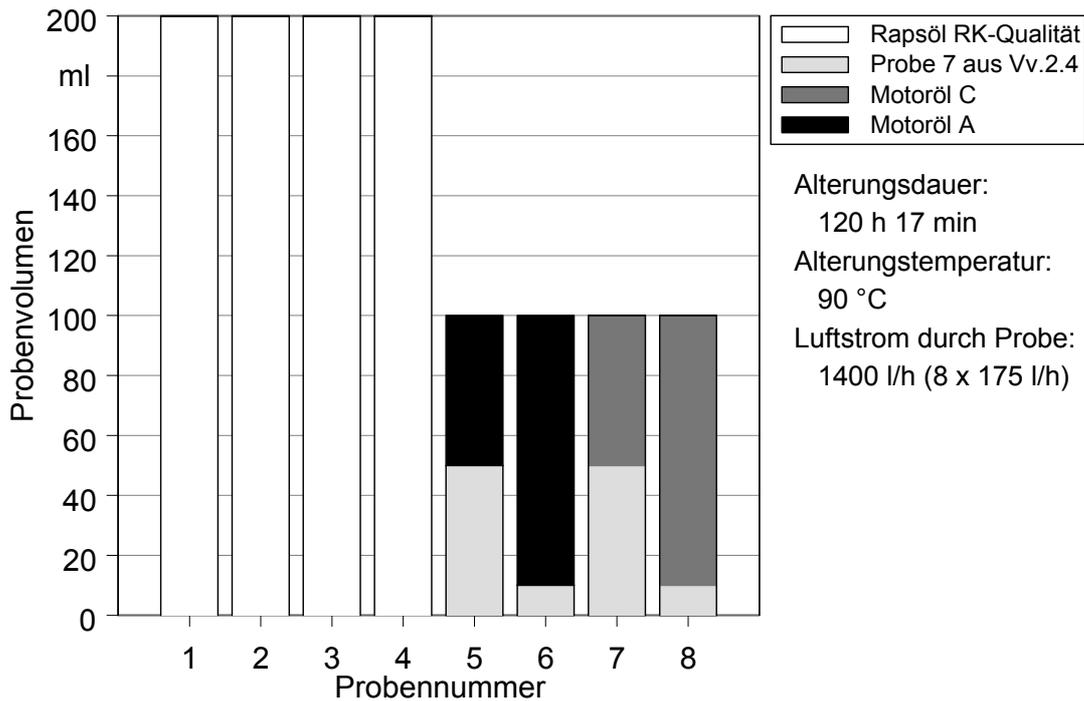


Abbildung 21: Probenbeschreibung Vorversuch 3

#### 4.3.4.3 Diskussion

Die Vorversuche im offenen Wärmebad zeigen, dass es durch die gewählte Versuchsanstellung möglich ist, eine starke Eindickung von Motoröl-/Rapsölmischungen ähnlich wie sie in Pflanzenölmotoren vorkommen, herbeizuführen. Dafür ist eine Alterungsdauer von mindestens 80 bis 120 h bei einer Temperatur von 90 °C und ständiger Luftzufuhr notwendig. Eine deutliche Viskositäts-erhöhung ist nur bei den Proben festzustellen, die einen erheblichen Anteil von Rapsöl (ca. 20-50 %) enthalten und dieses stark oxidativ vorgeschädigt und damit gealtert ist.

Auch kann ein Einfluss des Motorölytys in Vorversuch 3 nachgewiesen werden. Der Viskositätsanstieg der gealterten Proben ist beim esterbasischen Motoröl C (SAE 5W-40) stärker als bei dem mineralölbasischen Motoröl A (SAE 15W-40), obwohl letzteres im Neuzustand bei niedrigeren Temperaturen eine deutlich höhere Viskosität aufweist (Tabelle 11). Das esterbasische Motoröle das Risiko einer Schmieröleindickung bei pflanzenölbetriebenen Motoren vermindern, kann demnach nicht abgeleitet werden. Allerdings wäre auch der Umkehrschluss zu sehr vereinfacht, da esterbasische Motoröle im Allgemeinen durch niedrige Verdampfungsverluste und einen hohen Viskositätsindex gekennzeichnet sind, wodurch sie hohen Ansprüchen hinsichtlich Temperaturbelastung gerecht werden.

Restmengen, die nach dem Leeren der Alterungsgefäße an der Glaswand zurückbleiben, können bei Abkühlung gummiartig fest werden. Ihre Konsistenz entspricht dann der von stark eingedickten Praxisproben. Die Färbung hingegen ist bei den Laborversuchen hellgelb, im Gegensatz dazu weisen die Eindickungen aus Motoren eine tiefschwarze Färbung auf, was auf den Rußgehalt im Motoröl zurückzuführen ist. Diese gummiartigen Eindickungen der Vorversuche sind bei einer Probe aufgetreten, die nur Rapsöl und Motoröl enthält. Daraus lässt sich ableiten, dass das Festwerden des Motoröls durch Faktoren, wie Wasser oder Verbrennungsabgase wahrscheinlich zwar beeinflusst wird, aber allein die Gegenwart von Motoröl, Rapsöl und Luft ausreicht, damit Eindickungen im Motoröl entstehen können. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass die Eindickungen aus dem Laborversuch durch ähnliche Reaktionen entstanden sind, wie es im Motor ablaufen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Vorversuche muss also ähnlich wie beim „Schälchentest“ (Kapitel 4.3.3) berücksichtigt werden, dass sich die Bedingungen im Motor wesentlich komplexer darstellen als sie im Labor nachgebildet werden können. Es ist zwar grundsätzlich ein ähnliches Verhalten hinsichtlich der Viskositätsveränderung im Labor und im Motor zu vermuten, woraus sich Aussagen über die Tendenz zur Ausbildung einer Motoröleindickung unter den vorherrschenden Bedingungen ableiten lassen, dies sagt aber nichts darüber aus in welcher Weise dadurch andere wichtige Funktionen des Motoröls beeinflusst werden.

Die Vorversuche im Wärmebad unterstützen also die Vermutungen, dass die Eindickung von Motorölen abhängig ist vom Anteil an Rapsöl im Motoröl, vom Alterungsgrad des Rapsöls und vom Motoröltyp. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass im heißen Zustand flüssige Proben bei Abkühlung fest werden können und dass alleine durch Wechselwirkungen zwischen Motoröl, Rapsöl und Luft feste Verbindungen unter motorähnlichen Bedingungen entstehen können.

Die Vorversuche wurden in erster Linie deshalb durchgeführt, um einen geeigneten Versuchsaufbau für eine systematische Probenalterung im Hauptversuch abzuleiten. Es wurde festgestellt, dass Proben bei den hohen Luftströmen, die durchgeleitet wurden, überschäumten. Eine Reduzierung sowohl der Probenmenge als auch des eingeleiteten Luftstroms erscheint deshalb sinnvoll. Auch war ein hoher Verlust des Wärmeträgermediums im offenen Wärmebad (Abbildung 13) festzustellen, so dass die Alterung einer intensiven Betreuung bedurfte. Die sehr langen Alterungszeiten könnten möglicherweise durch eine Temperaturerhöhung verkürzt werden.

### 4.3.5 Alterung im Reaktorbecken - Hauptversuche

#### 4.3.5.1 Methodik

Zur Alterung der Motorölproben wird im Hauptversuch der Aufbau des Vorversuchs modifiziert. Dies wird unternommen, um die Verdampfungsverluste des Wärmeträgermediums zu vermindern, um höhere Reaktionstemperaturen zu ermöglichen und um mehr Proben gleichzeitig altern zu können. Anstatt eines offenen Wärmebads wird ein geschlossener Heizkreislauf realisiert, in dem das Wärmeträgermedium zirkuliert (Abbildung 21). Das Wärmeträgermedium gelangt vom Thermostat über eine Rohrleitung zu einem Wärmetauscher und wieder zurück. Als Wärmetauscher dient eine Rohrschlange aus Kupfer, die in Bodennähe eines geschlossenen wärmeisolierten Reaktorbeckens angebracht ist und die die darin befindliche Luft mit den Proben auf ca. 100 °C aufheizt.

Die insgesamt 18 Probengefäße werden auf eine Gitterfläche gestellt, welche am Deckel des Reaktorbeckens montiert ist (Abbildung 22). Über einen Galgen mit Seilzug lässt sich der Deckel zusammen mit den Probengefäßen heben (öffnen) und senken (schließen). Ein Kompressor bläst Luft über Schlauchleitungen und eine Verteilerleiste ins Innere des Reaktorbeckens zu den 18 Gaswaschflaschen, in denen sie durch eine Glasfritte nahe dem Gefäßboden in die Proben eintritt. Der Luftstrom beträgt maximal ca. 280 l/h pro Liter Öl.

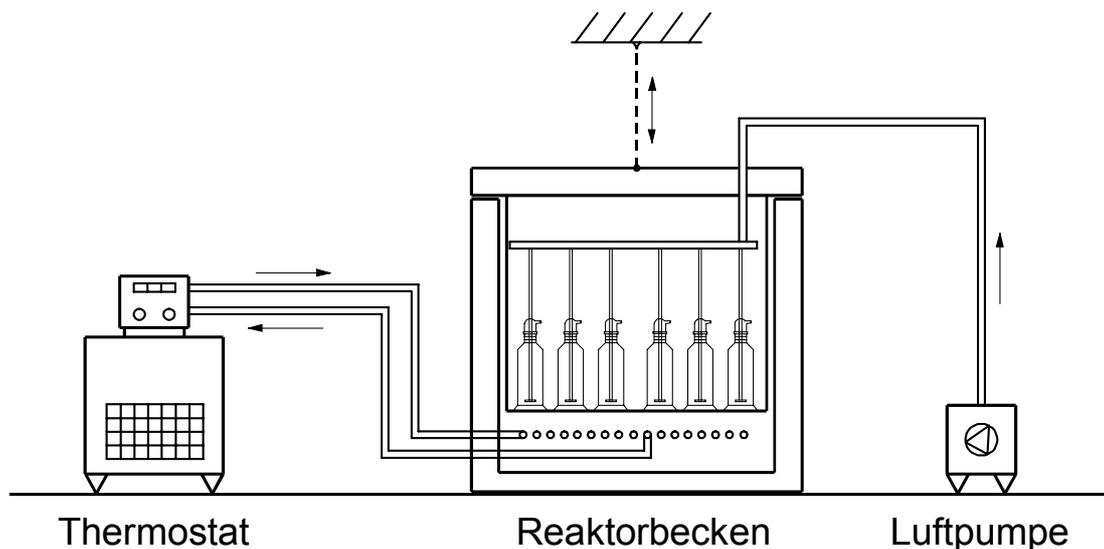


Abbildung 22: Schematischer Versuchsaufbau für die Motorölalterung



Abbildung 23: Ölproben in Gaswaschflaschen während der Alterung (links) und Versuchsaufbau mit Reaktorbecken und Gaswaschflaschen (rechts)

Es werden verschiedene Motoröl-/Rapsölmischungen hergestellt, die in der beschriebenen Versuchsanordnung untersucht werden (Abbildung 23). Dabei werden vier verschiedene Motoröle (A, B, C, D) sowohl in Reinform (Probennummern 1-3) als auch mit beigemischem Rapsöl in Anteilen von 5 % (rote Umrandung) und 25 % (blaue Umrandung) gealtert. Das beigemischte Rapsöl weist unterschiedliche Voralterungsstufen von 0 h (frisches Rapsöl), 6 h, 18 h sowie 72 h auf (Kapitel 4.3.2). Die so hergestellten Proben werden 24 h sowie 168 h in der Versuchsanordnung gealtert. Einige der Proben dienen als Referenzproben und verbleiben in frischem Zustand (Probennummern 1, 4, 7, 18, 21).

Neben den Alterungsreihen mit den Motorölen A, B, C und D erfolgt eine weitere Serie mit Motoröl E. Dabei sollen mögliche katalytische Effekte durch Zugabe verschiedener Substanzen auf die Ölalterung überprüft werden. Eine Übersicht über die Probenmischungen mit Motoröl E gibt Anhang 3. Die Proben E1 bis E9 und E11 bis E19 werden jeweils 168 h gealtert. Die Mischung E10 dient als Referenzprobe.

Die so erhaltenen Proben werden hinsichtlich der in Tabelle 15 aufgeführten Parameter im Prüflabor analysiert.

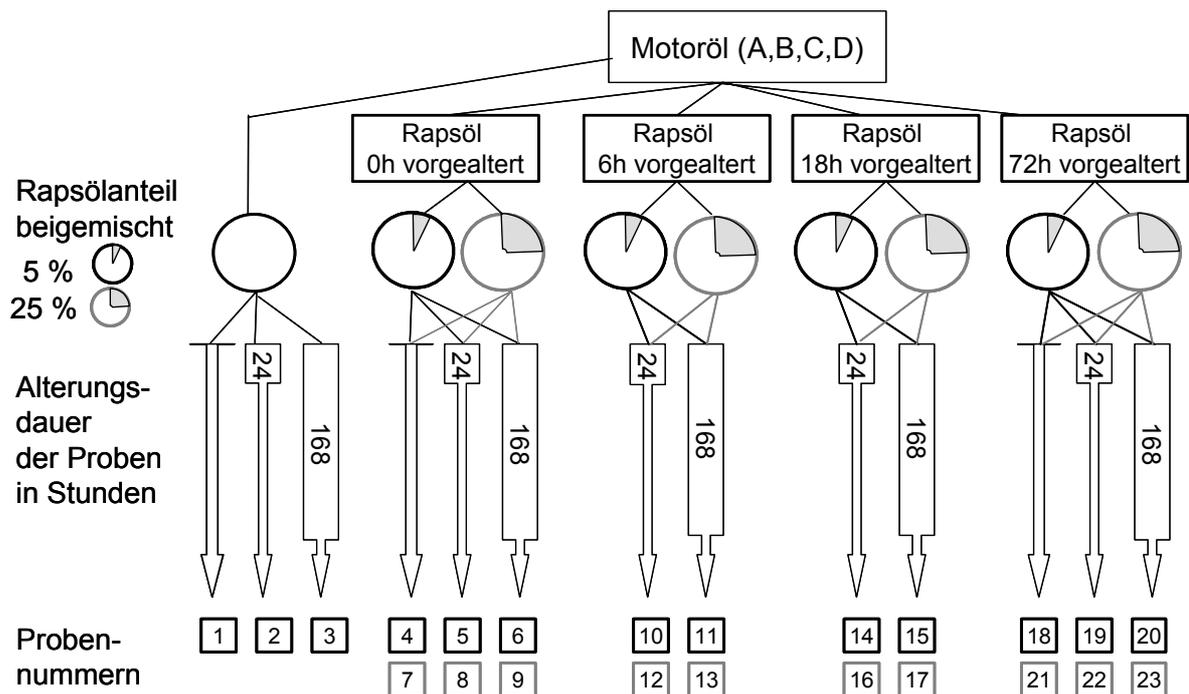


Abbildung 24: Probenplan der im Hauptversuch gealterten Motoröl-/Rapsölmischungen

Tabelle 15: Parameter und Prüfmethode zur Analyse der Motoröl-/Rapsölmischungen

Prüfparameter	Prüfmethode
kinematische Viskosität bei 40 °C und 100 °C	DIN 51 562-1
Viskositätsindex	ISO 2909
Additivgehalt	ICP
Pflanzenölanteil	HPLC
Neutralisationszahl	DIN 51558
Oxidationsstabilität	prEN 14112
Wassergehalt	EN ISO 12937
Total Base Number (TBN)	ISO 3771
Fettsäuremuster nach Extraktion des Pflanzenölanteils	analog prEN 14103
Polymeranteil (Dimere, Trimere)	HPLC
ö unlösliche Bestandteile	Extraktion

### 4.3.5.2 Ergebnisse

#### Viskosität

Die Untersuchungen zeigen, dass nach einer Alterung von 168 Stunden die Viskosität aller analysierten Proben gegenüber dem Ausgangszustand (ohne Alterung) zunimmt (Abbildung 25, Abbildung 26, Abbildung 27, Abbildung 28). Lediglich bei Motoröl D ohne Rapsölbeimischung ist eine geringfügige Abnahme der Viskosität zu verzeichnen. Der Viskositätsanstieg ist bei den Proben, die frisches Rapsöl enthalten (7 und 9), stärker als bei den reinen Motorölproben ohne Rapsöl (1 und 3), liegt aber auf niedrigerem Niveau als bei den Proben mit stark vorgealtertem Rapsöl (21 und 23). Die Veränderung der Viskosität ist bei niedrigerer Temperatur (40 °C) durchweg stärker ausgeprägt als bei hoher Temperatur (100 °C).

Beim höherwertigen Motoröl D fällt der Viskositätsanstieg bei der Alterung mit stark vorgealtertem Rapsöl (Probe 21 und 23) mit weniger als 3 % deutlich niedriger aus als bei den anderen Motorölen. Beim konventionellen mineralölbasischen Motoröl A ist die Zunahme der Viskosität mit 12 % gegenüber dem Ausgangszustand am größten.

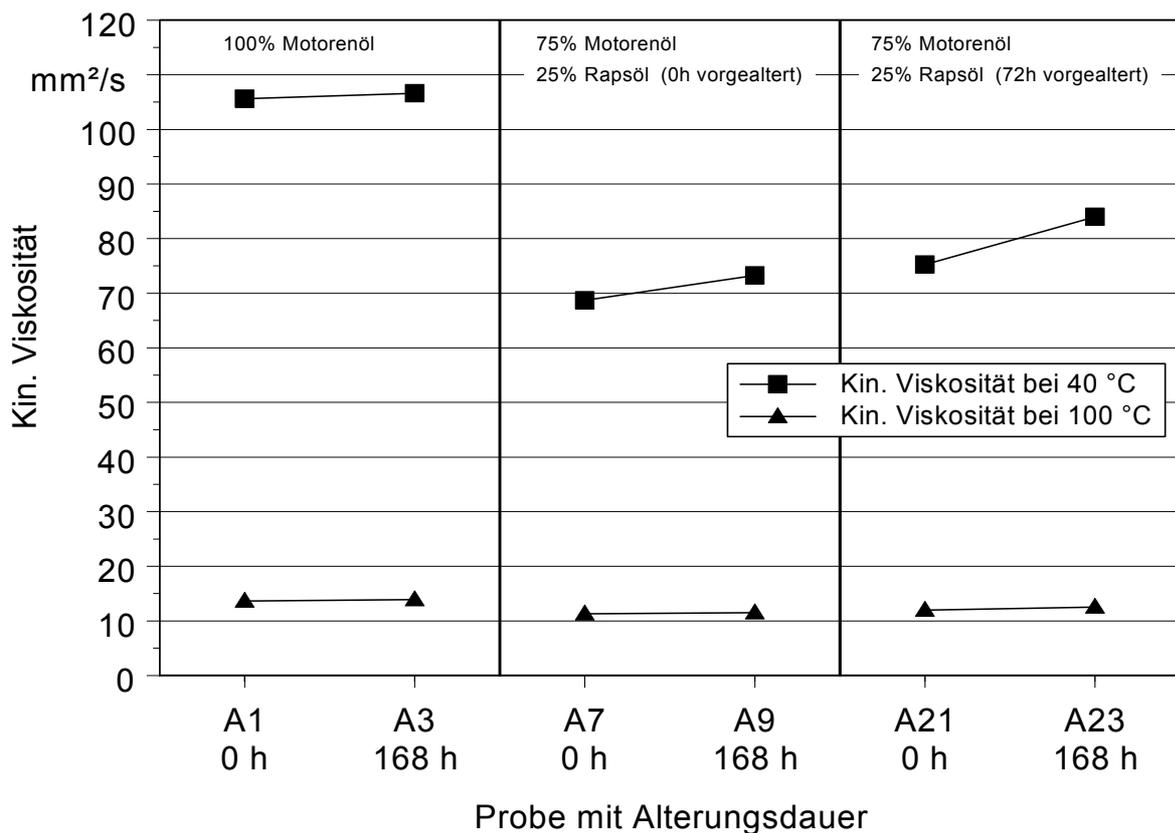


Abbildung 25: Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motorölmischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl A)

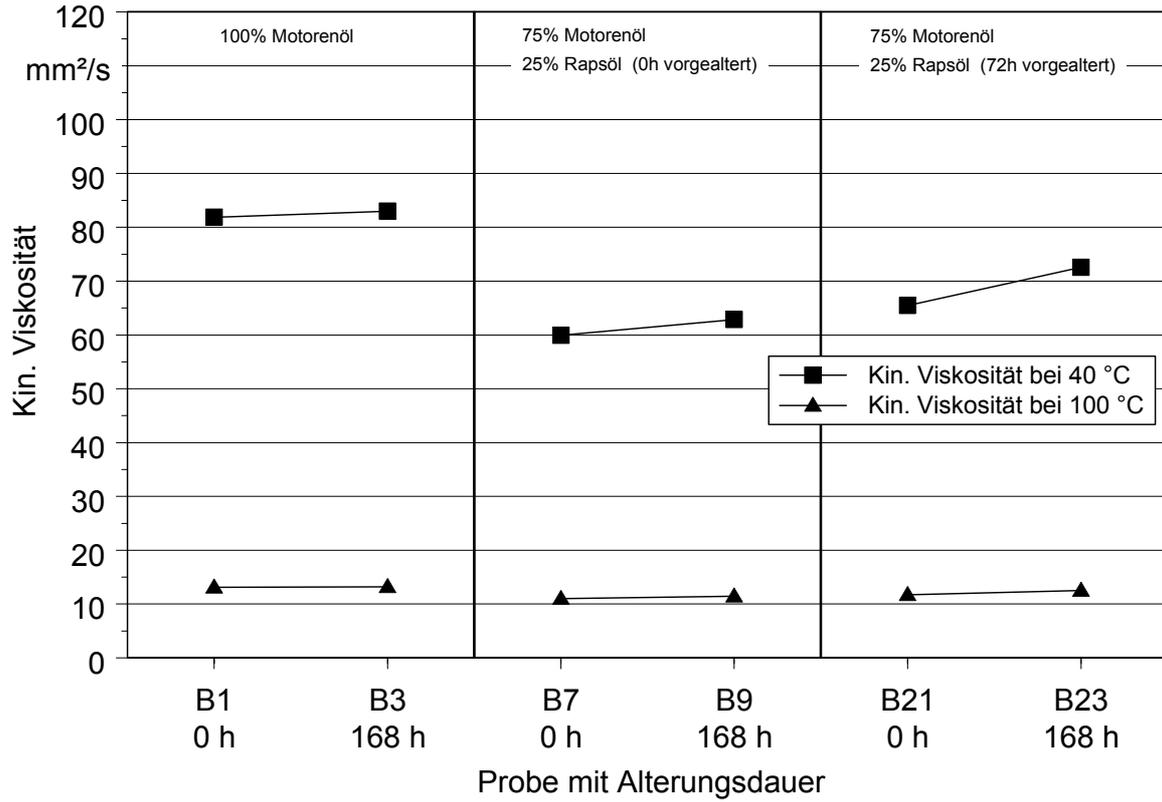


Abbildung 26: Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motorölmischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl B)

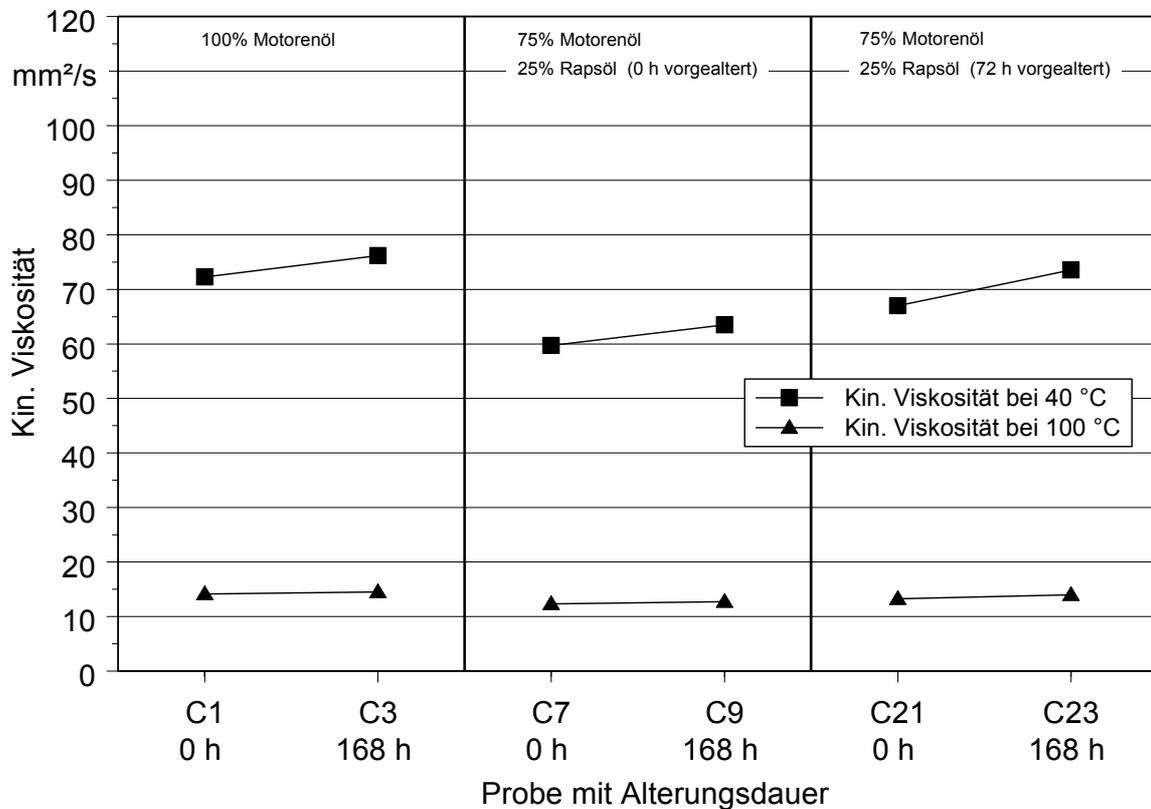


Abbildung 27: Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motorölmischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl C)

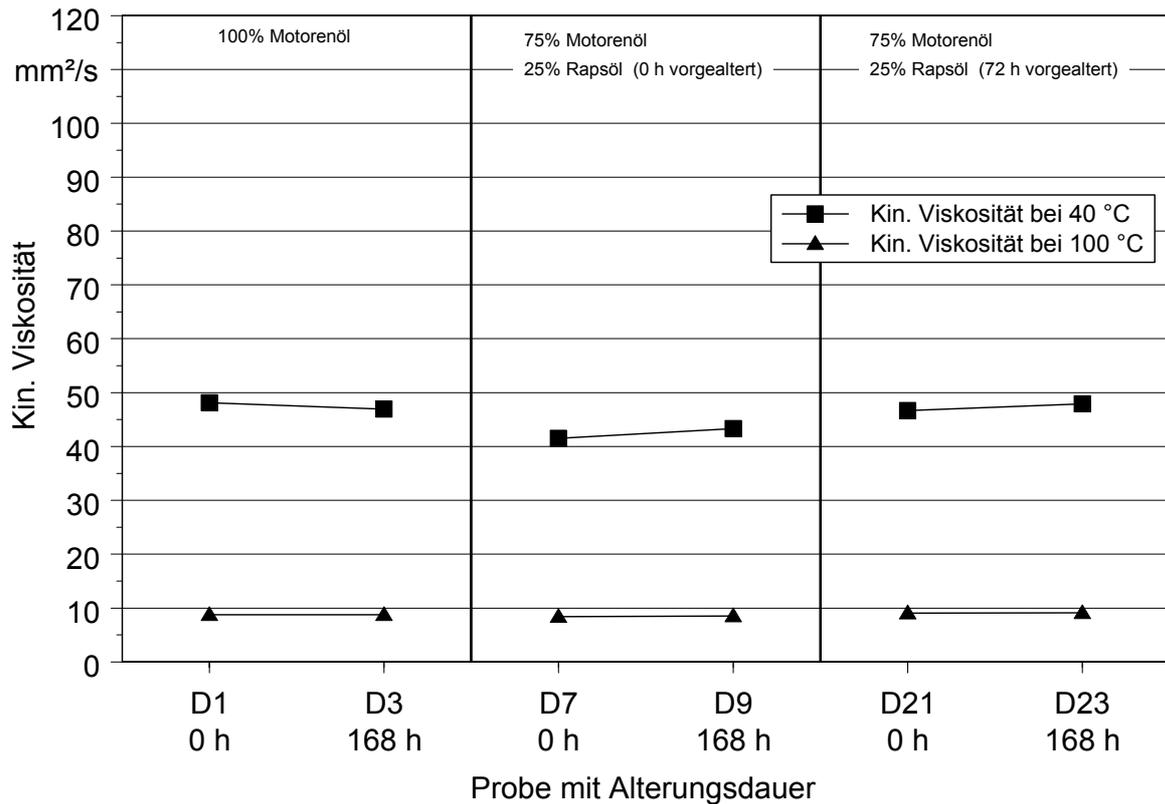


Abbildung 28: Veränderung der kinematischen Viskosität unterschiedlicher Rapsöl-/Motorölmischungen bei der Alterung im Labor (Motoröl D)

Generell bewirkt die Beimischung von Rapsöl zu den Motorölproben zunächst eine Abnahme der Viskosität, die umso größer ist, je höher die Ausgangsviskosität des Motoröls ist (Vergleiche Probe 7 und 21 mit Probe 1). Bedingt durch die im Vergleich zu den Motorölen niedrigere Viskosität von Rapsöl stellt sich eine mittlere Viskosität der Mischungen ein. Allerdings kann sich auch bei der Mischung von höher viskosem Pflanzenöl, wie es die Probe 21 beinhaltet (Viskosität bei 40 °C: 66 mm<sup>2</sup>/s, vgl. Tabelle 12), mit frischem Motoröl niedrigerer Viskosität (48,1 mm<sup>2</sup>/s, vgl. D1, Anhang 7) auch ein Viskositätswert unterhalb des Ausgangsniveaus (46,7 mm<sup>2</sup>/s, vgl. D21, Anhang 7) von Motoröl und Rapsöl einstellen. Hier wirkt das additivierte Motoröl auch viskositätserniedrigend auf das Rapsöl mit ein.

Trotz einer Alterungsdauer von einer Woche (168 h) steigt auch bei Zumischung von 25 % stark vorgealtertem Rapsöl die Viskosität der Proben nicht (Motoröle A, B und D) oder nur geringfügig (Motoröl C) über die Viskosität des Frischöls an (vergleiche Probe 23 mit Probe 1). Ein Festwerden der Proben kann nicht beobachtet werden. Gleiches gilt auch bei Motoröl E trotz Beigabe von katalytisch auf die Alterung einwirkendem Kupfer- oder Eisenpulver bzw. von Schwefel- oder Salpetersäure.

Die Viskosität steigt bei den Proben E2, E4, E6, die jeweils mit 2 ml Schwefelsäure angereichert sind, mit der Voralterungsdauer des Rapsöls an (Abbildung 25). Der Viskositätsanstieg ist mit 15 % etwas höher als bei den Motorölen A, B, C, D was möglicherweise auf die Zugabe von Schwefelsäure zurückgeführt werden kann, die zu einem höheren Verbrauch der Basenreserve

im Motoröl und damit auch zu einer schnelleren Alterung führt, die sich in einem Viskositätsanstieg bemerkbar macht. Auch eine Zugabe von 2 ml Schwefelsäure, 2 g Eisen(III)-oxid, 2 % Wasser und 0,2 % Ruß (Probe E8) bewirkt keinen höheren Anstieg der Viskosität als dies bei Ölprobe E6 ermittelt werden kann. Die höchste Viskosität ist bei der Probe E 19 mit ca. 90 mm<sup>2</sup>/s (bei 40 °C) zu vermerken, die neben 48 h vorgealtertem Rapsöl auch Schwefelsäure, Salpetersäure, Kupfer- und Eisenpulver sowie Ruß enthält (Anhang 8).

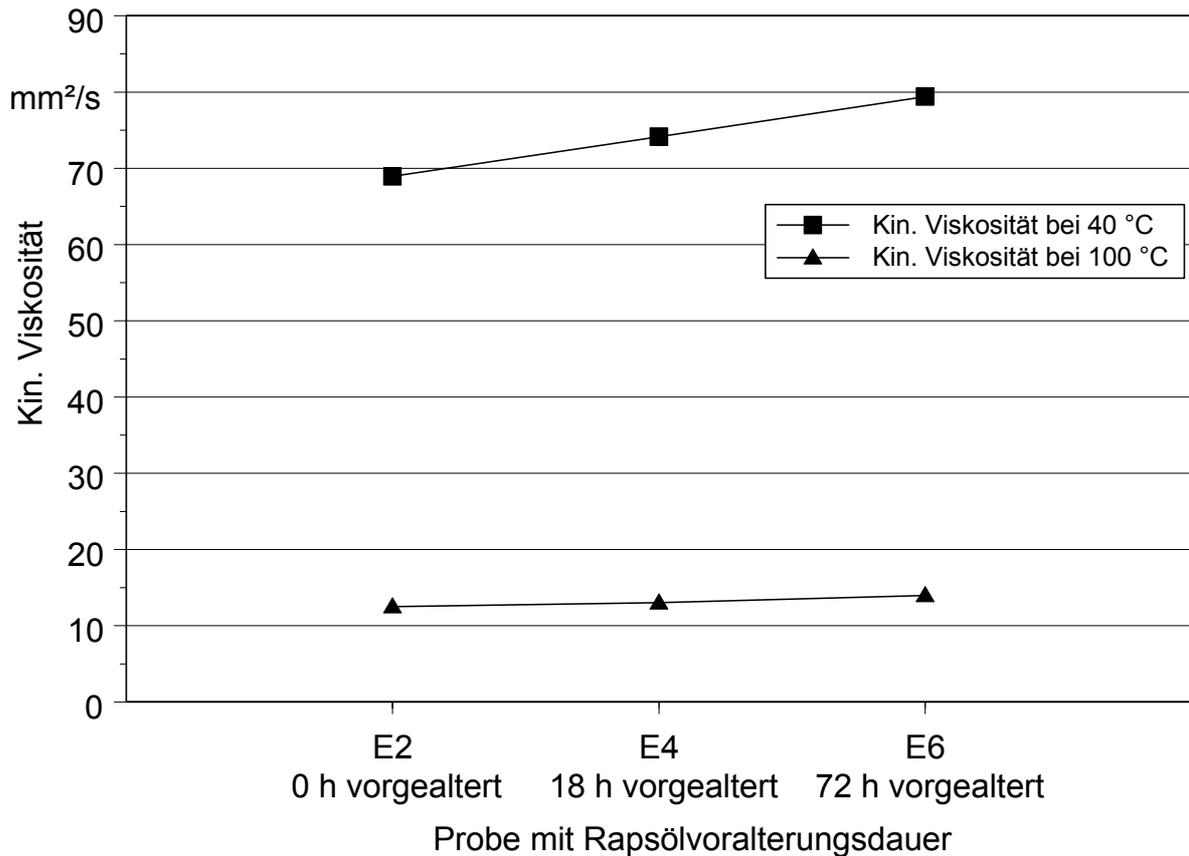


Abbildung 29: Viskosität unterschiedlicher Motoröl-/Rapsölmischungen mit Zusatz von Schwefelsäure bei der Alterung im Labor über 168 h

### Neutralisationszahl und TBN

Die Beimischung von Rapsöl zum Motoröl und die Alterung im Reaktorbecken wirken sich auf die Neutralisationszahl und die Total Base Number (TBN) aus. Mit fortschreitender Alterung ist zu erwarten, dass sich die Konzentration saurerer Produkte im Motoröl erhöht, was sich in einem Anstieg der Neutralisationszahl bemerkbar machen müsste. Gleichzeitig werden die entstandenen sauren Alterungsprodukte durch die basischen Additive im Motoröl abgefangen und neutralisiert, wodurch die Konzentration der Basenreserve sinkt (Rückgang der TBN).

In Abbildung 26 sind die Neutralisationszahlen für das Motoröl A und in Abbildung 27 für das Motoröl B nach 168 h Alterung mit Rapsöl-Beimischungen, die unterschiedlich lange vorgealtert

waren, dargestellt. Beim höherwertigen Motoröl B ist auch bei Beimischung des stark vorgealterten Rapsöls (Probe 23) nach 168 h Alterung im Reaktorbecken keine Erhöhung der Neutralisationszahl zu beobachten (Abbildung 27). Im Gegensatz dazu steigt die Neutralisationszahl bei Probe 23 mit dem konventionell additivierten Motoröl A leicht an. Daraus lässt sich für Motoröl A eine im Vergleich zu Motoröl B stärkere Tendenz zur Alterung beim Eintrag von Rapsöl ableiten. Dies bestätigt sich auch beim Vergleich der Veränderung der Basenreserve, ausgedrückt durch die Total Base Number (TBN) gegenüber der Referenzprobe 1 (Anhang 4 und Anhang 5). Allerdings fällt auf, dass insbesondere die Analysenwerte für die TBN bei den Motoröl-/Rapsölmischungen sehr starken Schwankungen unterliegen, wodurch die Aussagekraft in Frage gestellt wird.

Wird die Neutralisationszahl und die TBN von Proben des Motoröls A und B, im frischen Zustand mit den Werten nach 168 h Alterung verglichen so lässt sich keine einheitliche Tendenz ableiten. Zwar kann der erwartete Anstieg der Neutralisationszahl und der Rückgang der TBN bei vielen Proben beobachtet werden, bei anderen ist jedoch ein dazu widersprüchliches Verhalten festzustellen. Gleiches gilt auch, wenn kein Rapsöl beigemischt ist. (Proben 1 und 3 in Anhang 10 und Anhang 11). Bei den esterbasischen Motorölen C und D ist analyseverfahrensbedingt die Neutralisationszahl und die TBN generell wenig aussagekräftig.

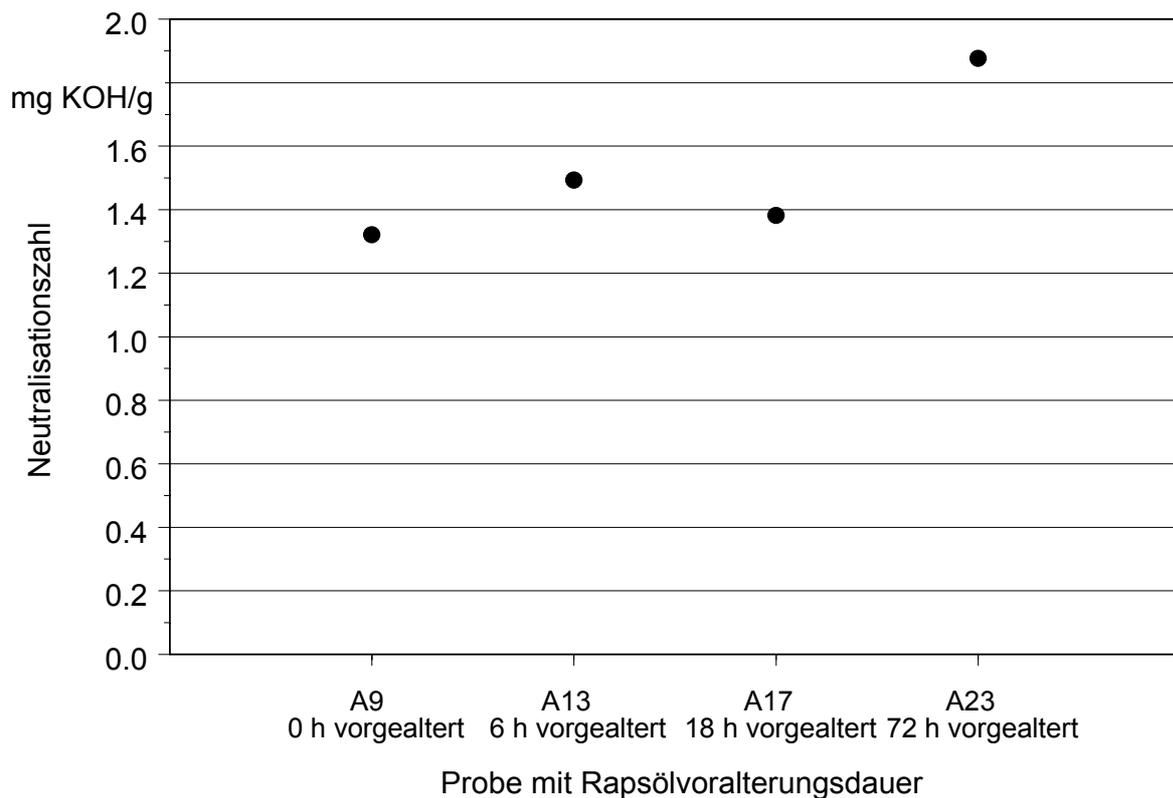


Abbildung 30: Neutralisationszahl verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Motoröl A) nach 168 h Alterung in Abhängigkeit von der Rapsölvoralterungsdauer

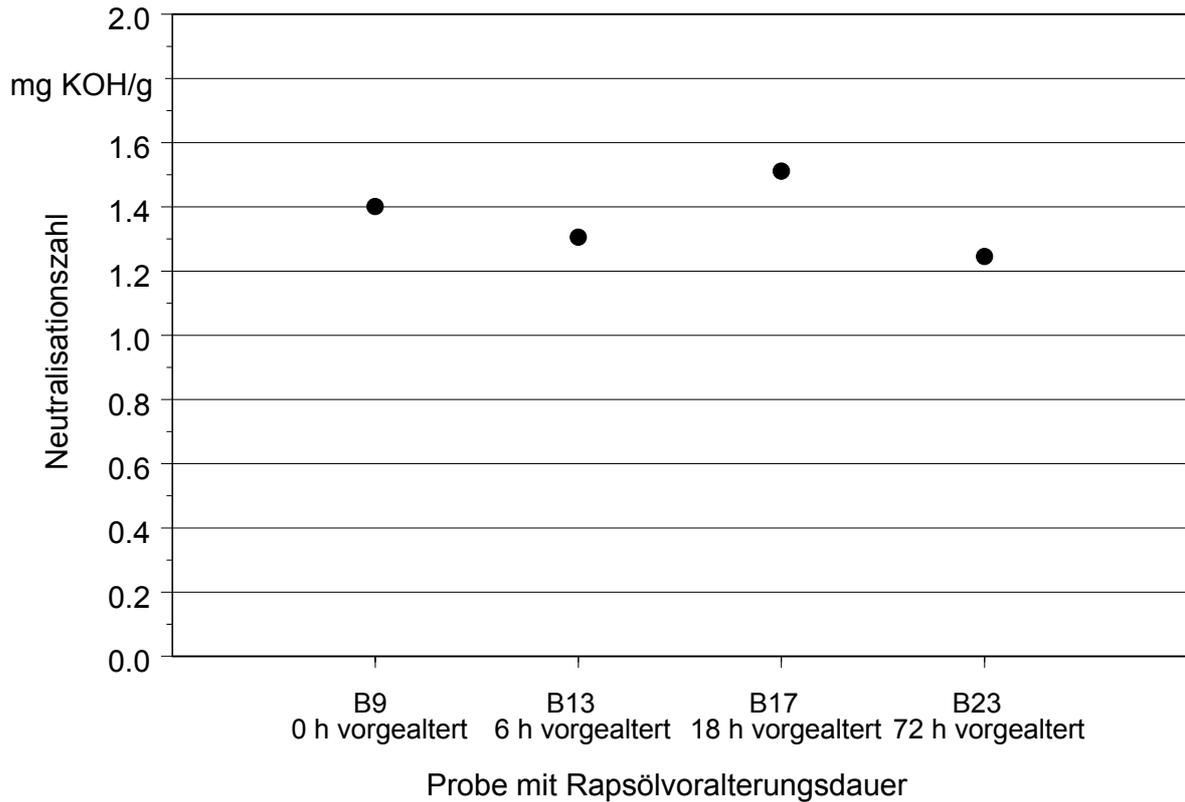


Abbildung 31: Neutralisationszahl verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Motoröl B) nach 168 h Alterung in Abhängigkeit von der Rapsölvoralterungsdauer

Beim Motoröl E stellt sich durch die Zugabe von 2 ml Schwefelsäure erwartungsgemäß eine Neutralisationszahl auf deutlich höherem Niveau ein, als bei den Proben ohne Schwefelsäurezusatz (Probe E12, Anhang 8). Die Zugabe von Salpetersäure führt zu einer deutlich niedrigeren Neutralisationszahl (Probe E 13, Anhang 8) als bei Schwefelsäure. Mit zunehmender oxidativer Vorbelastung des zudosierten Rapsöls steigt die Neutralisationszahl im Falle der Schwefelsäurezugabe von 4,9 (Probe E2) über 5,3 (Probe E4) bis 7,6 (Probe E6) mg KOH/g an (Abbildung 28). Die Neutralisationszahl der Probe E6 ist damit nach einer Woche Alterung mit ca. 7,6 mg KOH/g ähnlich hoch, wie die Neutralisationszahl der Probe E11, die 2 % Kupferpulver enthält (Abbildung 29). Dies weist auf eine starke Versäuerung der Motoröl-/Rapsölmischung in Gegenwart des katalytisch wirkenden Kupfers hin. Dagegen wirkt sich die Zumischung von 2 % Eisenpulver oder 2 % Salpetersäure mit einer Neutralisationszahl von unter 2 mg KOH/g nach 168 h Alterung weit aus weniger auf die Entstehung saurer Alterungsprodukte aus (Abbildung 29).

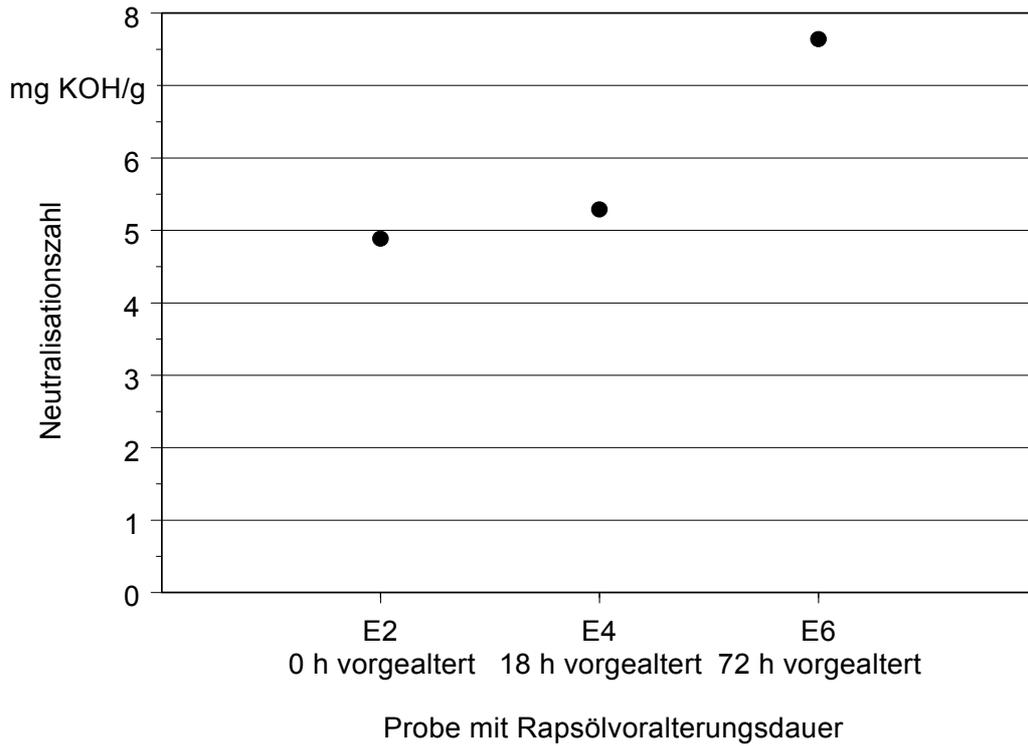


Abbildung 32: Neutralisationszahlen von unterschiedlichen Motoröl-/Rapsölmischungen (Verhältnis 75:25) mit 2 ml Schwefelsäure – Alterung: 168 h in Abhängigkeit von der Voralterungsdauer des Rapsöls

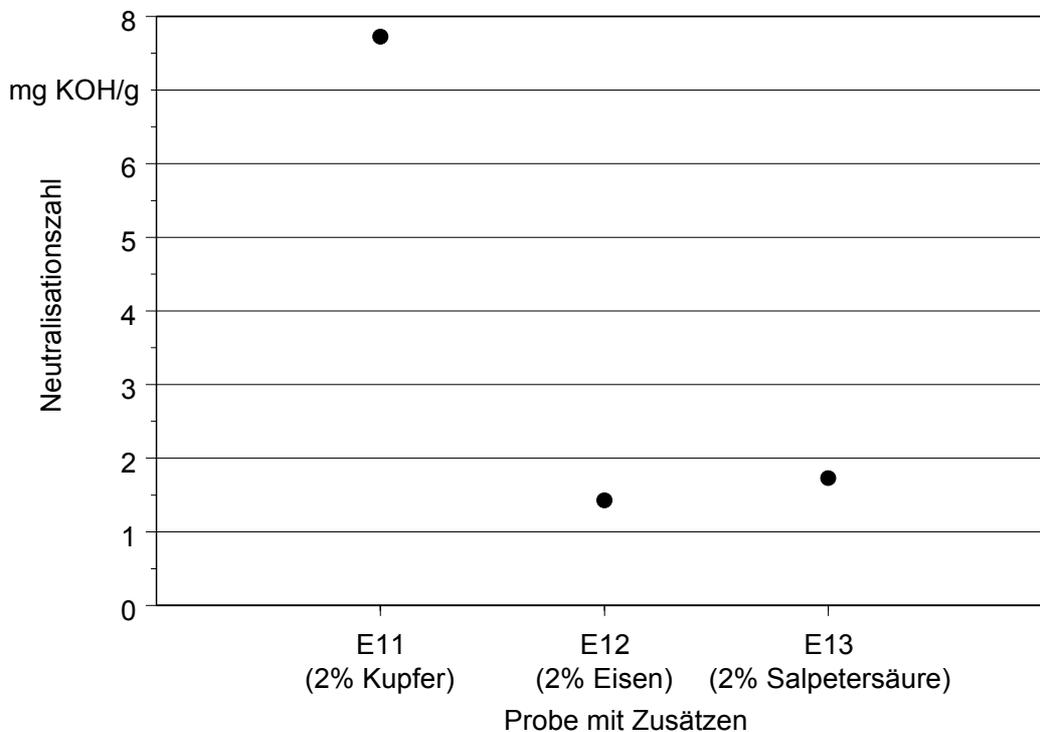


Abbildung 33: Neutralisationszahlen von unterschiedlichen Motoröl-/Rapsölmischungen (Verhältnis 75:25) – Alterung: 168 h in Abhängigkeit von der Zugabe von Kupfer, Eisen und Salpetersäure

### Additivelemente

Die Veränderung des Gehalts an Additivelementen verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen während der Alterung ist für Motoröl A in Abbildung 30 und B in Abbildung 31 dargestellt.

Bei Motoröl A zeigt sich bei Proben mit einer 25%igen Beimischung von frischem Rapsöl (0 h vorgealtert) über eine Alterungsdauer von 168 h ein deutlicher Anstieg der Additivelemente Magnesium, Zink, Phosphor und Schwefel um jeweils ca. 15-35 mg/kg auf etwa das doppelte des Ausgangswertes. In der gleichen Größenordnung liegen die Konzentrationen der Additivelemente Mg, Zn, P bereits vor der Alterung, wenn anstelle des frischen Rapsöls ein stark vorgealtertes Rapsöl (72 h) dem Motoröl beigemischt wird. Allerdings nimmt hierbei die Konzentration während der Alterung über 168 h wieder ab und erreicht in etwa das Niveau der Ausgangskonzentration mit frischem Rapsöl ohne Alterung. Andere Elementgehalte werden kaum beeinflusst und bleiben annähernd konstant.

Bei der Probe mit Motoröl B und einer 25%igen Beimischung von frischem Rapsöl steigt der Calcium-Gehalt während der Alterung sogar noch deutlicher als mit Motoröl A von ca. 3 auf 210 mg/kg an. Weitere Konzentrationszunahmen sind vor allem bei Phosphor aber auch bei Schwefel und Bor auffällig. Ähnlich wie bei Motoröl A geht bei den Proben mit dem stark vorgealterten Rapsöl der Gehalt an Zink und Phosphor während der Alterung im Reaktorbecken zurück.

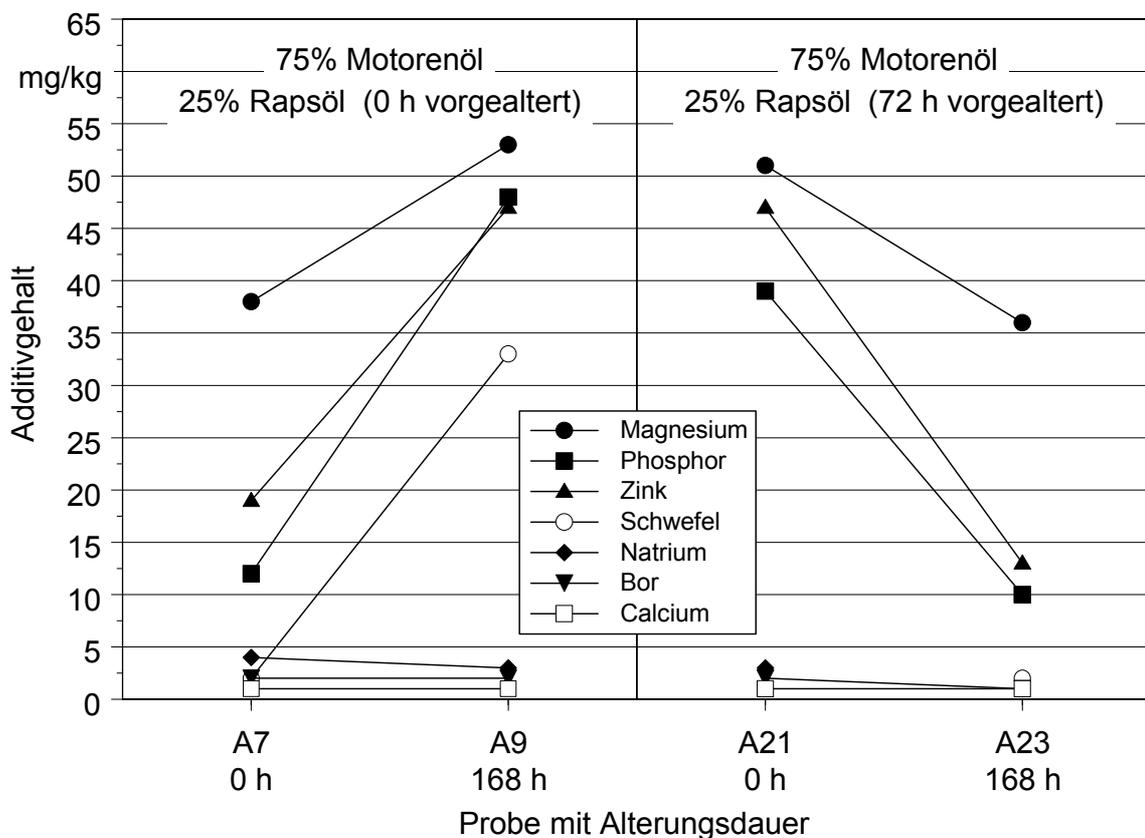


Abbildung 34: Veränderung des Additivgehalts von verschiedenen Proben mit Motoröl A während der Alterung über 168 h

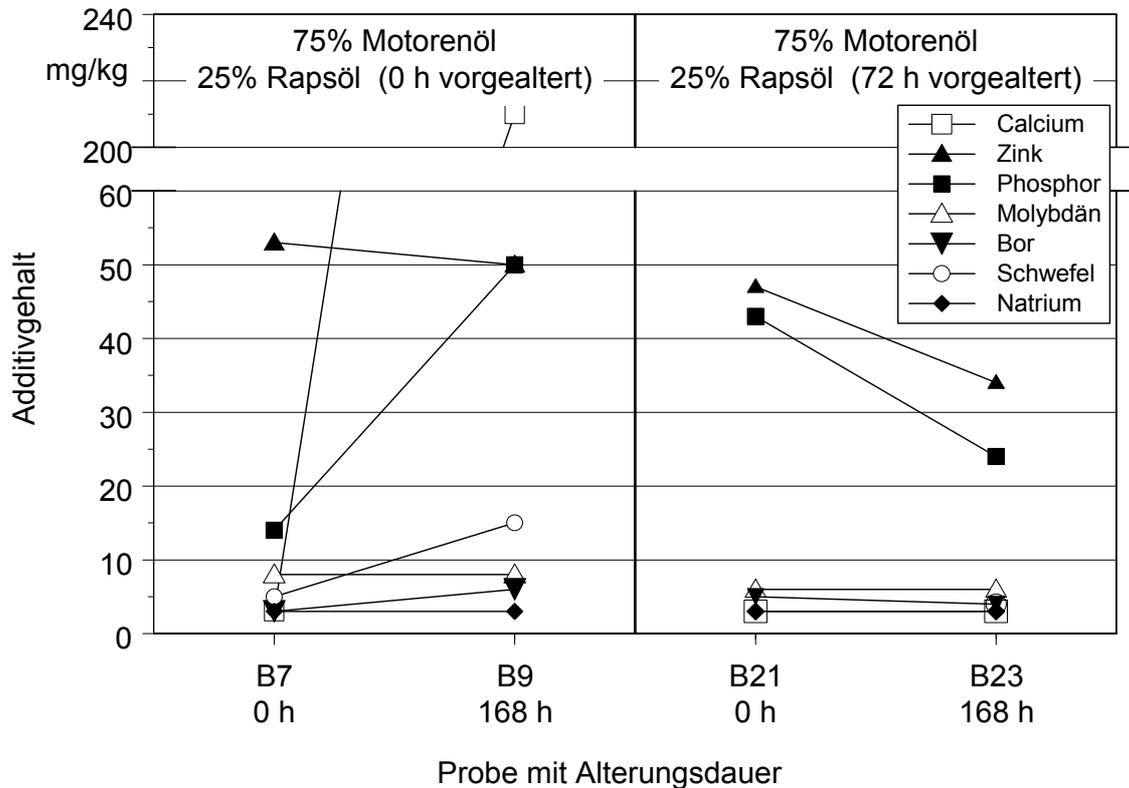


Abbildung 35: Veränderung des Additivgehalts von verschiedenen Proben mit Motoröl B bei der Alterung über 168 h

Die beobachtete deutliche Zu- oder Abnahme der Additivgehalte ist überraschend und in diesem Ausmaß nicht zu erwarten gewesen, da mittels der durchgeführten ICP-Analyse alle Elementgehalte unabhängig von der Bindungsform nachgewiesen werden können. Ein Eintrag von Elementen während der Versuchsdurchführung und Probenabfüllung kann ausgeschlossen werden. Eine Veränderung der Elementgehalte kann möglicherweise dann beobachtet werden, wenn es zu Wandanlagerungseffekten kommt oder ein Teil der Elemente in höhermolekularen Bindungen vorliegt, die vor der Analyse bei der verfahrensbedingten Feinfiltrierung zurückbleiben. Unterschiedlich hohe Konzentrationen einzelner Elemente in einer gealterten Probe im Vergleich zu einer nicht gealterten Probe könnten bedeuten, dass diese Elemente teilweise in den Alterungsgefäßen oder in den Probenflaschen z. B. als Niederschlag an den Gefäßwänden zurückgeblieben sind. Allerdings waren diese beschriebenen Effekte während der Analyse nicht augenfällig und daher vermutlich nicht so stark, als dass zum Beispiel der extrem hohe Anstieg des Calciumwertes bei Motoröl C damit erklärt werden könnte.

Ähnliche Beobachtungen sind auch bei Huber [10], allerdings in Motortestläufen mit RME gemacht worden. Auch dort wurde ein steigender Gehalt an Additiven insbesondere Ca und P mit zunehmender Laufzeit festgestellt.

### Fettsäuremuster

Während der Alterung wurde bei reinem Rapsöl (100 % Rapsöl) ein Rückgang der nachweisbaren Fettsäuren um etwa 15 % ermittelt. Dies ist in erster Linie auf die Abnahme des Gehalts der zweifach ungesättigten Linolsäure und der dreifach ungesättigten Linolensäure zurückzuführen (Abbildung 32). Demgegenüber zeigt sich bei der Alterung verschiedener Rapsöl-/Motorölproben mit den Motorölen A, B und E kaum eine Veränderung des Fettsäuremusters (Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 34).

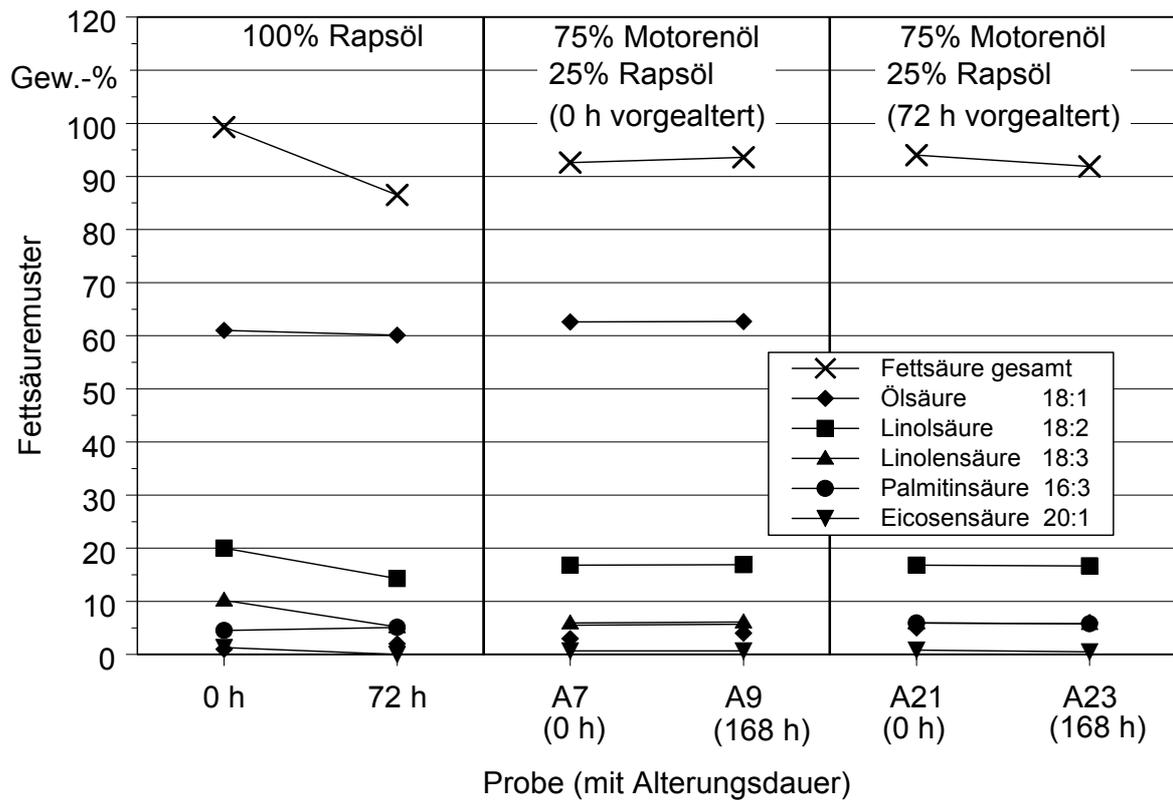


Abbildung 36: Fettsäuremuster von Rapsöl und Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl A) bei der Alterung

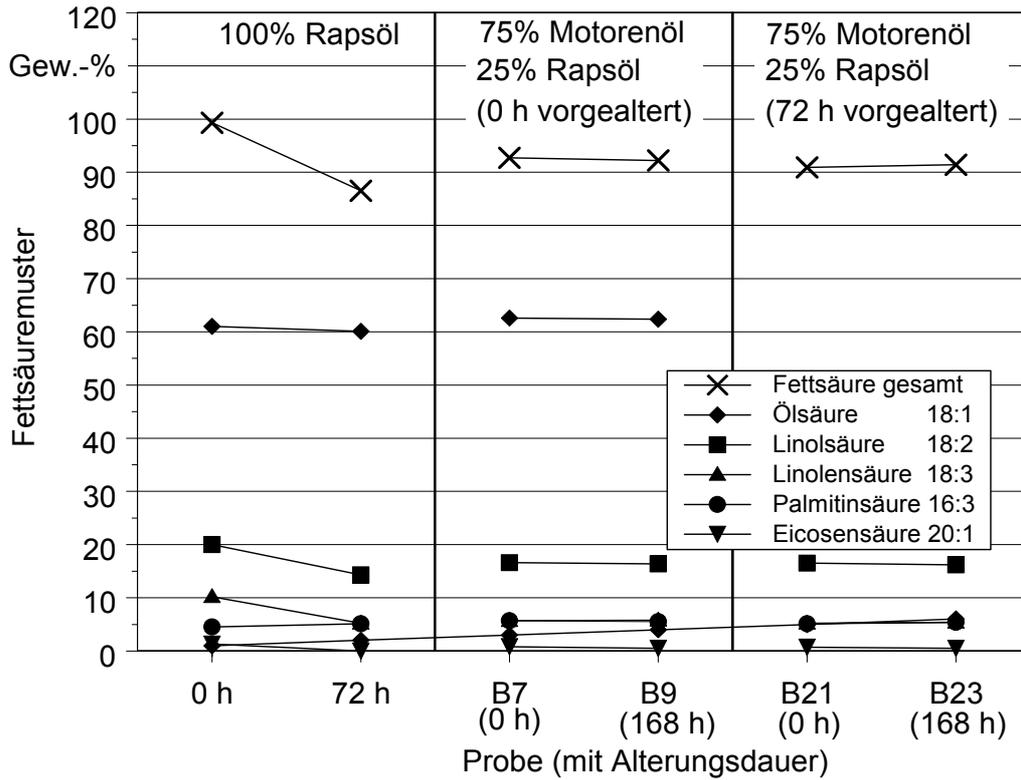


Abbildung 37: Fettsäuremuster von Rapsöl und Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl B) bei der Alterung

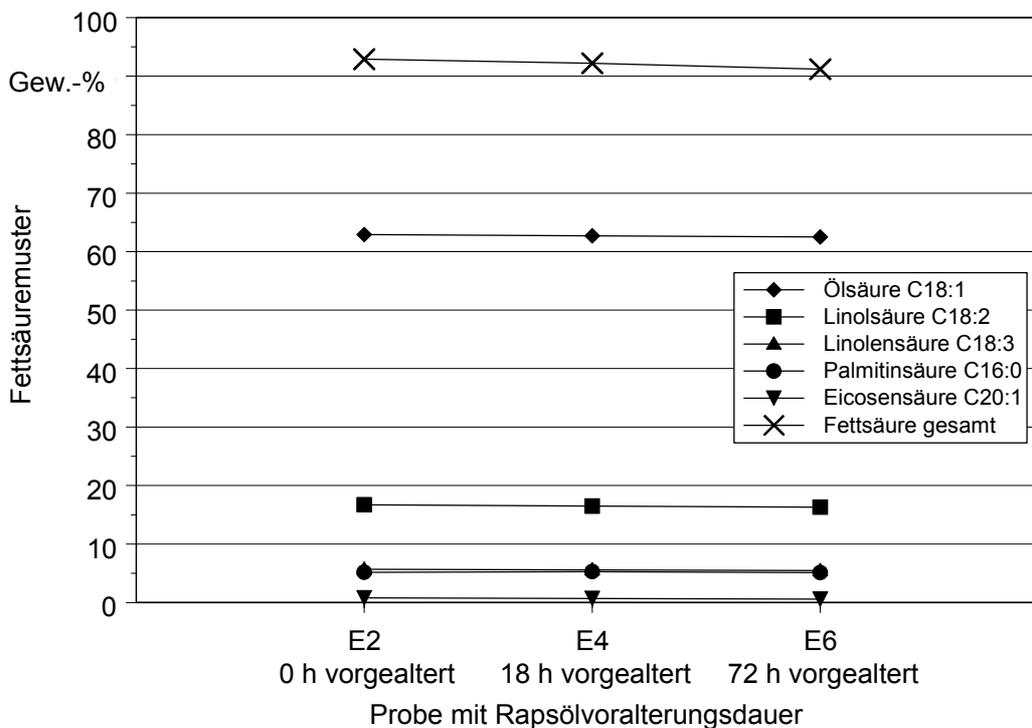


Abbildung 38: Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl E mit 2 % Schwefelsäure) in Abhängigkeit der Rapsöl-Voralterungsstufe

Dabei ist es auch unerheblich, ob das beigemischte Rapsöl 0 h, 6 h, 18 h oder 72 h vorgealtert wurde (Abbildung 35, Abbildung 36).

Offensichtlich verleihen die Additive des Motoröls auch dem beigemischten Rapsöl eine höhere Beständigkeit gegenüber Alterungsreaktionen.

Allerdings ist zu berücksichtigen, dass bei den Motoröl-/Rapsölmischungen der Rapsölanteil lediglich 25 % beträgt und damit eine Veränderung im Fettsäuremuster generell weniger in Erscheinung tritt als in Reinform.

Eine Bestimmung des Fettsäuremusters kann in den esterbasischen Motorölen C und D nicht erfolgen, da sich die Grundölkompontenten des Motoröls analytisch nicht von dem beigemischten Rapsöl trennen lassen.

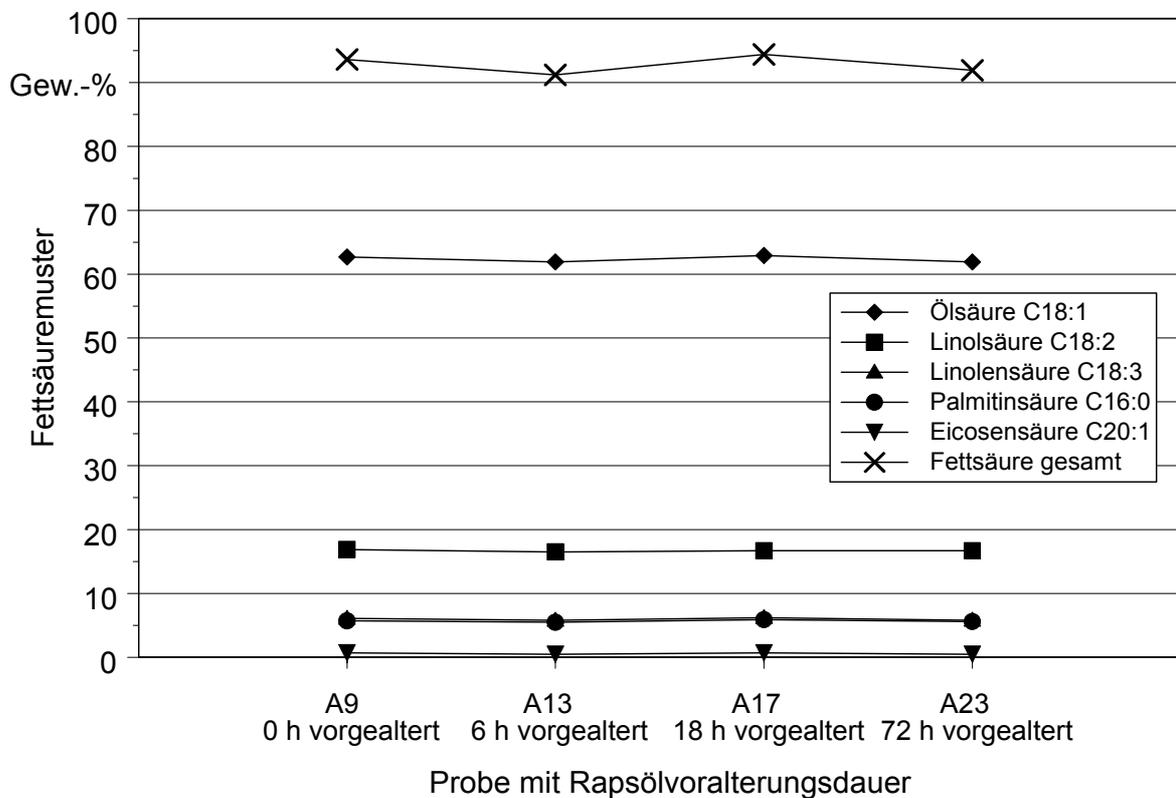


Abbildung 39: Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl A) je nach Dauer der Rapsölvoralterung nach 168 h Alterung

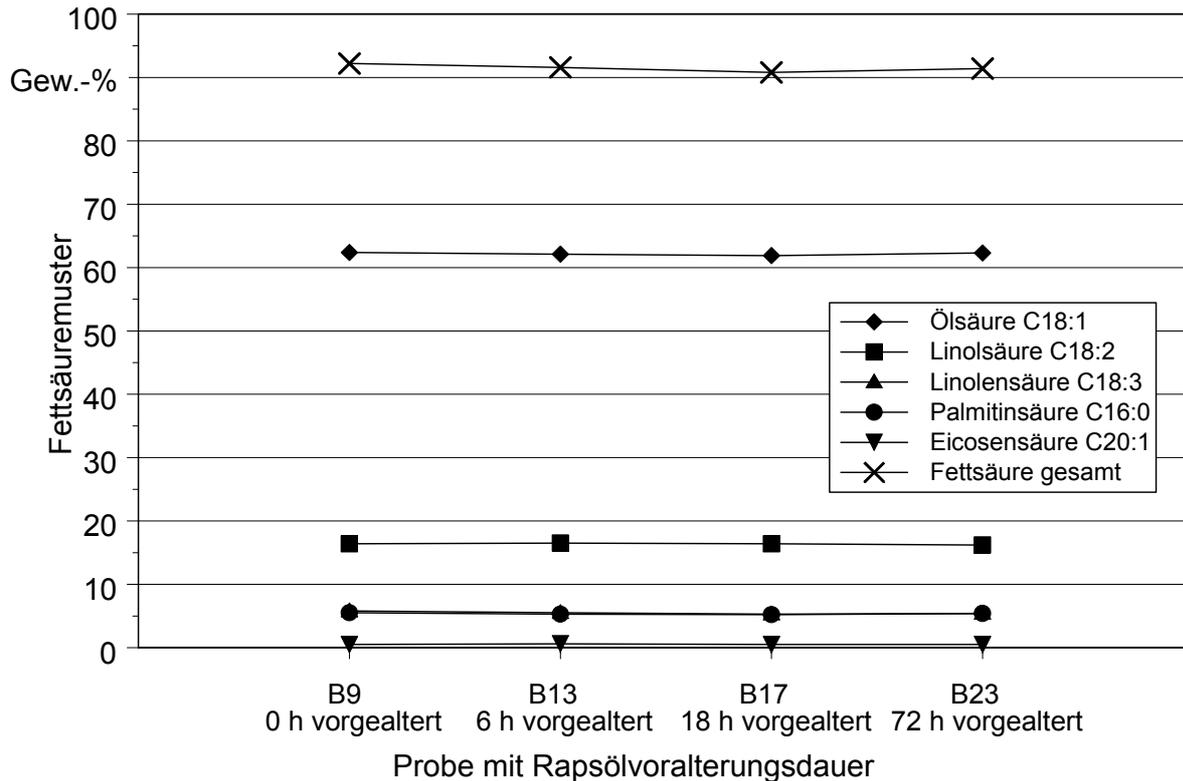


Abbildung 40: Fettsäuremuster von Rapsöl-/Motorölmischungen (Motoröl B) je nach Dauer der Rapsölvoralterung nach 168 h Alterung

#### 4.3.5.3 Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, dass nach einer Alterung von 168 Stunden bei 100 °C und einem Luftstrom von 280 l/h je Liter Probe die Viskosität der Rapsöl-/Motorölgemische gegenüber dem Ausgangszustand zunimmt. Der Viskositätsanstieg der Mischungen ist meist deutlicher als bei reinem Motoröl (ohne Beimischung von Rapsöl) und um so stärker je mehr der Rapsölkraftstoff vorgealtert ist. Der Anstieg der Viskosität, gemessen bei 40 °C, tritt durchweg stärker in Erscheinung als bei 100 °C. Beim höherwertigen esterbasischen Motoröl D fällt der Viskositätsanstieg deutlich niedriger aus als bei den anderen drei Motorölen. Dennoch ist daraus nicht verallgemeinernd zu schließen, dass bei der Verwendung von höherwertigen oder esterbasischen Motorölen die Gefahr der Schmieröleindickung beim Eintrag von Rapsöl generell niedriger ist, als bei konventionellen oder mineralölbasischen Motorölen. Trotz einer Alterungsdauer von einer Woche (168 h), konnte ein Festwerden der Proben nicht beobachtet werden. Gleiches gilt auch, wenn zur Beschleunigung der Alterung Kupfer- oder Eisenpulver beigemischt oder die Proben mit Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt wurden. Der Viskositätsanstieg ist mit meist weniger als 20 % insgesamt auf sehr niedrigem Niveau.

Die Neutralisationszahl als Maß für den Gehalt saurer Bestandteile steigt beim Motoröl A im Vergleich zum höherwertigen Motoröl B bei Zugabe von stark vorgealtertem Rapsöl stärker und weist damit eine beginnende Erschöpfung der Basenreserve hin. Zwar bestätigt sich dies auch durch die Abnahme der Total Base Number (TBN), aber aufgrund der allgemein stark schwankenden Werte für die TBN bei Proben mit beigemischtem Rapsöl ist die Aussagekraft gering. Die TBN erscheint deshalb bei den vorliegenden Untersuchungen als Maß für das Neutralisationsvermögen von Motoröl-/Rapsölmischungen wenig geeignet zu sein.

Auch die Additivelemente ergeben ein widersprüchliches Verhalten. Der beobachtete Anstieg von Additivelementen während der Alterung, wenn frisches Rapsöl beigemischt wurde, oder der Rückgang bei Beimischung eines stark vorgealterten Rapsöls kann nur durch Wandeffekte z. B. durch Niederschlagsbildung in den Alterungs- und Probengefäßen erklärt werden. Dennoch wurde das gleiche Phänomen (Zunahme der Additivkonzentration im Motoröl mit steigender Stundenzahl) auch bei Huber [10] allerdings in einem Praxismotor und bei RME-Betrieb beobachtet, jedoch nicht kommentiert.

Die beim reinen Rapsöl ermittelte Abnahme der Linolsäure und Linolensäure weist auf einen Abbau insbesondere der ungesättigten Fettsäuren während der Alterung hin. Dieser Rückgang wird nicht beobachtet, wenn das Rapsöl mit Motoröl gemischt ist. Hier kommt es bedingt durch die im Motoröl wirkenden Oxidationsinhibitoren während der durchgeführten Alterung von 168 h zu keiner Veränderung im Fettsäuremuster.

Die Ergebnisse der Hauptversuche zeigen, dass die Viskositätsveränderung am ehesten Aufschluss über die Alterungsvorgänge in Motoröl-/Rapsölmischungen gibt. Andere Kenngrößen der klassischen Motorölanalyse erscheinen bei den im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Laborversuchen, nur bedingt geeignet zu sein, das Alterungsverhalten von Motoröl-/Rapsölmischungen zu beschreiben. Bei Verwendung esterbasischer Motoröle ist dies umso problematischer, da sich bei der Analyse die Ester des Grundöls nicht von den Estern des Pflanzenöls unterscheiden lassen. Eine Anpassung von Analysemethoden für die Bestimmung der Gebrauchteigenschaften beim Eintrag von Pflanzenölkraftstoff ins Schmieröl scheint daher erforderlich.

Bei den Vorversuchen konnte eine Motoröleindickung, die durch dünne gummiartige Schichten an der Gefäßwand in Erscheinung trat, nachgewiesen werden. Ebenso kam es bei einer Probe, die zu einem geringen Anteil mit Kühler-Frostschutzmittel und den nicht übergeschäumten Anteilen eines stark vorgealterten Rapsöls angereichert war, zu einer Phasentrennung. In den Hauptversuchen hingegen konnte ein Festwerden der Proben nicht dargestellt werden. Grund hierfür, sind die möglicherweise verminderten Luftdurchblasmengen, insbesondere aber der geringere Anteil von 25 % statt 50 % beigegebenen Rapsöl, das zudem weniger stark vorgealtert war.

Gründe, warum in der Praxis Motoröleindickungen auch bei niedrigeren Rapsölanteilen im Schmieröl vorkommen, diese aber im Labor nicht so leicht zu reproduzieren sind, können sein:

- längere Alterungsdauer von 300 bis 1500 Bh im Motor (vgl. Kapitel 4.2)
- höhere Temperaturen insbesondere an heißen Oberflächen im Motorinnenraum wie Zylinderwände, Kolben und Kolbenunterboden, Ventile und Ventilschäfte
- zusätzliche katalytisch wirkende Metalle in Lagern und anderen Motorbauteilen wie Kolbenringe
- intensiverer Kontakt dünner Ölschichten mit den heißen und stark reaktiven katalytischen Metalloberflächen in Lagern und an Koberingen
- hohe Temperaturen der Blow-By-Gase
- zusätzlich über die Verbrennungsabgase in das Motoröl eingetragene reaktive Stoffe wie Aldehyde aus der Verbrennung
- Eintrag von Ruß
- Scherkräfte und damit starke mechanische Beanspruchung des Motoröls
- Einfluss der Kurbelgehäuseentlüftung auf den Verbleib oder das Austreiben von entstandenen Alterungsprodukten und des Blow-By-Gases.

Die vielen Einflussfaktoren, die auf das Motoröl wirken konnten im Rahmen dieser Untersuchung nur zum Teil und auch nur ansatzweise in den Laborversuchen berücksichtigt werden. Die beobachteten Veränderungen in den gealterten Proben waren meist nur wenig ausgeprägt, so dass signifikante Unterschiede der getesteten Motorölen ausblieben.

Zwar zeigt sich bei den Hauptversuchen tendenziell, dass höherwertige und esterbasische Motoröle bei Vermischung mit Rapsöl bei einer Alterung von einer Woche bei 100 °C kaum Veränderungen erkennen lassen, wohingegen bei mineralischen konventionell additivierten Motorölen Alterungserscheinungen festgestellt werden konnten. Allerdings sagt die Länge der Induktionsperiode, in der zwar die Alterung bereits einsetzt, sich aber analytisch nur schwer nachweisen lässt, wenig über die weitere Alterungsdauer bis zum Eintritt der Eindickung aus. Außerdem wurden bei den Hauptversuchen zum Teil zu den Vorversuchen widersprüchliche Ergebnisse ermittelt. Daraus lässt sich ableiten, dass bei bestimmten vorherrschenden Bedingungen einzelne Motoröle Vorteile gegenüber anderen aufweisen können. Bei veränderten Bedingungen können sich jedoch auch Nachteile für das gleiche Motoröl ergeben.

Somit kann das Problem Schmieröleindickung bei Pflanzenölmotoren derzeit nur durch die gezielte Kombination mehrerer Maßnahmen gelöst werden. Dazu gehören beispielsweise konstruktive Maßnahmen am Motor, wie verbesserte Umrüstmaßnahmen, die Kraftstoffeinträge ins Schmieröl minimieren, weiterentwickelte Motorölformulierungen oder die Integration eines verlässlichen Schmierölüberwachungssystems in pflanzenölbetriebenen Motoren.

## 5 Empfehlungen zur Vermeidung von Motoröleindickung

Nachfolgend werden wichtige Voraussetzungen und Ursachen, die zur Schmieröleindickung führen können, zusammengefasst. Mit Hilfe der im Rahmen dieser Untersuchung gewonnen Ergebnisse werden Maßnahmen und Empfehlungen abgeleitet, die einen Beitrag dazu leisten sollen, wie zukünftig das Risiko der Schmieröleindickung beim Betrieb mit Pflanzenöl gemindert werden kann.

Faktoren, die eine Schmieröleindickung begünstigen sind:

- Eintrag erheblicher Mengen an Rapsöl (>25 %) in das Motoröl durch
  - mangelhafte Umrüstung
  - häufige Kaltstarts
  - kurze Betriebszeiten und niedrige Last
  - Leckagen im System (Kraftstoffeintrag über Einspritzpumpe)
  - Fehlfunktionen von Komponenten (undichte Einspritzdüsen, Festsitzen von Kolbenringen)
- Überhitzung des Motors, hohe Belastungen
- Überschreitung des empfohlenen Ölwechselintervalls für Pflanzenölbetrieb
- ungenügende Kraftstoffqualität (niedrige Oxidationsstabilität, hohe Neutralisationszahl)
- katalytisch wirkende Metalle

### Empfehlungen zur Vermeidung von Schmieröleindickungen

#### Konstruktive Maßnahmen

- Motorenumrüstungen, die dauerhaft eine gute Zerstäubungsqualität des Kraftstoffs im Brennraum gewährleisten und zu möglichst geringer Anlagerung des Kraftstoffs an die Zylinderwände führt.
- Gewährleistung guter und langanhaltender Düsensauberkeit und Düsenfunktionstüchtigkeit. Düsenverkokungen verschlechtern das Spritzbild. Nicht vollständig schließende Düsen führen zum direkten Eintrag von unverbranntem Pflanzenöl ins Motoröl.
- Niedrige Blow-By-Raten durch gut abdichtende Kolbenringe, um den Eintrag von Kraftstoff und Verbrennungsabgasen zu minimieren
- Erhöhung der Ölumlaufränge durch zusätzlichen Öltank, größere Ölwanne oder Nebenstromölfilter. Bei doppelter Ölmenge lassen sich die Ölwechsel wieder auf die bei Dieselmotor üblichen Intervalle ausdehnen.

Der Einbau von Nebenstromölfiltern führt zu einem größeren Ölvolumen im Motor und verringert somit die Belastung des Motoröls. Dies ermöglicht zwar längere Ölwechselintervalle führt aber zu einem höheren Kraftstoffverbrauch, wie es aus einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes hervorgeht [3]. In Versuchen wurde die Filterwirkung von Nebenstromfiltern überprüft. Dabei zeigte sich, dass der größte Anteil von Fremdstoffen, Alterungs- und Reaktionsprodukten auf-

grund ihrer geringen Teilchengröße von ca. 0,1-0,5 µm im Motoröl verbleibt. Auch Kraftstoffe sind ebenso wie niedrigmolekulare Alterungsprodukte im Motoröl voll löslich und können nicht am Filter zurückgehalten werden. Untersuchungsergebnisse zur Wirkung der Nebenstromölfiler bei Pflanzenöleintrag ins Schmieröl liegen nicht vor.

- Einbau einer kontinuierlichen Ölauffrischung (Plantotronicâ). Hierbei wird ein gering additiviertes Rapsöl als Schmieröl verwendet. Aus der Ölwanne wird kontinuierlich ein definierter Teilstrom (ca. 2 % des Kraftstoffverbrauchs) abgezogen und durch Frischöl ersetzt. Sowohl die ständige Auffrischung mit Funktionsadditiven, aber auch die beim Plantotronicâ-System notwendige Niveauüberwachung des Motorölstands verringern effektiv das Risiko einer Eindickung. Das Plantotronicâ-System bewies in Fahrzeugen und Stationärmotoren Praxisreife [13][23].
- Motoren mit wenig korrosionsbeständigen und stark katalytisch wirkenden Oberflächen im Motorinnenraum sind zu vermeiden. Nähere Erkenntnisse zur Verträglichkeit von Gleitlagermaterialien mit Pflanzenöl, RME und Altfetten liegen bei [12] vor.
- Direkteinspritzende Motoren zeigen tendenziell mehr Probleme, als indirekteinspritzende Motoren. Gründe sind die höheren Temperaturen bei Direkteinspritzern aber auch Anlagerung des Pflanzenöls an die Zylinderwand, insbesondere bei verschlechtertem Spritzbild der Einspritzdüsen und Kaltstarts

#### Einsatzbedingungen

- Schwachlastbetrieb kann ebenso wie häufige Kaltstarts zu erhöhten Mengen an unverbranntem Kraftstoff führen, was die Gefahr des Eintrags ins Motoröl erhöht. Deshalb ist bei Maschinen, die hauptsächlich bei Niedriglast arbeiten oder bei Fahrzeugen, die vorwiegend für Kurzstreckenfahrten eingesetzt werden, das Risiko einer Schmieröleindickung erhöht.
- Hohe Betriebstemperaturen sind zu vermeiden, da es mit steigenden Temperaturen zur schnelleren Alterung von sowohl dem Motoröl als auch dem eingetragenen Rapsöl kommt.

#### Pflanzenölqualität

- Erfahrungen mit anderen Pflanzenölen als Rapsöl liegen kaum vor. Es ist davon auszugehen, dass Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Doppelbindungen (hohe Iodzahlen) wie z. B. Sonnenblumenöl stärker zur Polymerbildung und Eindickung neigen als Pflanzenöle mit niedrigeren Iodzahlen (Rapsöl)
- Kraftstoffe mit niedriger Neutralisationszahl verwenden, die die Basenreserve im Motoröl schonen und keinen übermäßigen korrosiven Verschleiß verursachen, der die katalytische Wirkung von Metallen im Öl verstärkt
- Kraftstoff mit hoher Oxidationsstabilität verwenden, der die Oxidationsvorgänge und Viskositätssteigerung im Motoröl verzögert

### Motorölqualität (Grundöl, Additive)

- Die spezifischen Motoröleigenschaften beeinflussen die Alterungsvorgänge im Motoröl. Somit sind sowohl Grundöl als auch die Additivierung von wesentlicher Bedeutung für eine langanhaltende hohe Ölqualität. Bisherige Versuche im Labor deuten darauf hin, dass insbesondere hochwertig additivierte, esterbasische Motorenöle die Induktionsperiode verlängern, bis sich Alterungsreaktionen im Motoröl-/Rapsölgemisch durch einen Viskositätsanstieg bemerkbar machen. Allerdings kam es in anderen Versuchen zu einem verstärkten Viskositätsanstieg bei ester-basischem Öl. Somit sind die jeweiligen Betriebsbedingungen, wie Anteil des Rapsöls im Schmieröl, Betriebstemperaturen, Gegenwart von katalytischen Metalloberflächen, Zusammensetzung und Menge der Blow-By-Gase zusätzlich bei der Beurteilung der Vorzüglichkeit eines Öls zu berücksichtigen.
- Hochwirksame Antioxidantien, Detergentien und Dispergentien, die die Oxidation der Pflanzenölbestandteile vermindern und Alterungsprodukte im Schmieröl gelöst halten

### Wartung

- Ölwechsel rechtzeitig durchführen, häufigere Ölwechsel vermindern die Gefahr der Öleindickung, üblicherweise wird empfohlen, das Motoröl bei Pflanzenölbetrieb nur die Hälfte der bei Dieselmotor üblichen Intervalle zu benutzen.
- Ölqualitätskontrolle durch visuelle Begutachtung vor dem Motorstart, ggf. Ölanalysen
- Ölstandskontrolle vor dem Motorstart und nach Abstellen des Motors
- Bei automatischer Öldruck- und Ölstandsüberwachung, Warnanzeigen beachten. Ggf. Gegenmaßnahmen durchführen, z. B. Ölwechsel bei noch warmem Motor durchführen

### Überwachung

- Entwicklung und Anpassung von Ölzustandssensoren, die in den Ölkreislauf eingebaut werden und kontinuierlich die Ölqualität z. B. auf Basis der Ermittlung der Dielektrizitätskonstante oder der elektrischen Leitfähigkeit bzw. deren Frequenzabhängigkeit als Maß für die Alterung oder den Additivabbau im Öl überwachen [5] [4].
- Automatische Ölstandsüberwachung (auch Maximum)
- Online-Viskositätsüberwachung
- Ölanalysen



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Pflanzenöl weist bei seiner Nutzung als Kraftstoff in dafür geeigneten Motoren bedeutende Vorteile auf. Allerdings kommt es auch immer wieder zu Betriebsstörungen, die für den Pflanzenölbetrieb typisch sind. Besondere Beachtung ist der schnellen Eindickung des Motoröls (Polymerisation) beizumessen. Eingedicktes Motoröl führt meist zum Ausfall der Motorschmierung; schwerwiegende Motorschäden, wie Kolbenfresser und Lagerschäden sind die Folge.

Schadensfälle aus der Praxis deuten darauf hin, dass eine Öleindickung vor allem dann auftritt, wenn Pflanzenölkraftstoff in größerer Menge in das Motoröl gelangt. Unklar ist jedoch, unter welchen Bedingungen es zum Festwerden des Motoröls kommt.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es deshalb, den Stand des Wissens über Wechselwirkungen zwischen Schmieröl und Kraftstoff, insbesondere Rapsöl, in Selbstzündungsmotoren aufzuzeigen und bisherige Problemfälle aus der Praxis zu analysieren. In experimentellen Untersuchungen sollen Mischungen aus unterschiedlichen Motorölen und Rapsölen definierter Qualitäten im Labor gealtert werden. Mithilfe von Analysen sollen dann die beobachteten Wechselwirkungen zwischen Motoröl und Rapsöl aufgezeigt und interpretiert werden.

Das Motoröl ist während des Gebrauchs einer Vielzahl von Belastungen, wie hohe Temperaturen, Scherkräfte, Eintrag von Blow-By-Gasen und Eintrag von Kraftstoff ausgesetzt. Letzterer trägt durch Verdünnung des Motoröls und im Falle von Pflanzenölkraftstoff auch durch niedrige Alterungsstabilität erheblich zur Öloxidation bei. Die Folge sind Viskositätserhöhung und die Bildung von flüssigen und festen Alterungs- und Reaktionsprodukten. Die Oxidation von Ölen kann durch funktionelle Additive wie Oxidationsinhibitoren vermieden oder verlangsamt werden. Dabei werden diese verbraucht worauf ein schneller Alterungsprozess einsetzt. Reaktionsprodukte werden im Öl von Dispergentien in der Schwebelage gehalten. Sind diese erschöpft kommt es zur Schlamm- bildung, oft einhergehend mit einer Phasentrennung in dünnflüssigere und eingedickte Komponenten.

Bei dieselbetriebenen Motoren tritt die Öleindickung vor allem durch den Eintrag von Ruß und Fremdstoffen sowie bei starker Belastung des Schmieröls durch hohe Temperaturen oder lange Ölwechselintervalle auf.

Bei pflanzenölbetriebenen Motoren geht der Öleindickung üblicherweise ein Eintrag von Pflanzenöl in das Schmieröl voraus. Gründe hierfür sind schlechte Gemischaufbereitung im Brennraum, Festsitzen von Kolbenringen, undichte Düsen oder defekte motorölgeschmierte Einspritzpumpen. Kaltstarts und Teillastbetrieb erhöhen zusätzlich die eingetragene Kraftstoffmenge.

Wegen des Pflanzenöleintrags werden auch von Seiten des Schmiersystems Anforderungen an die Pflanzenölkraftstoffe gestellt. Diese sind für Rapsöl im Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard 05/2000) definiert. Schmierölrelevante Eigenschaften sind beispielsweise Neutralisationszahl und Oxidationsstabilität.

Ein entscheidender Einfluss geht auch von der Art des Pflanzenöls aus. Bereits 1937 untersuchte Gaupp [6] die Auswirkung des Betriebs verschiedener Pflanzenöle (Palmöl, Erdnussöl, Sesamöl, Sojaöl) auf das Schmieröl. Dazu wurden mit einem Zweizylinder-Viertakt-Vorkammermotor Prüfläufe von je 40 Stunden absolviert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Pflanzenölkraftstoffe mit niedrigem Sättigungsgrad (d.h. hohe Iodzahl bzw. viele Doppelbindungen), wie z. B. Sojaöl im Motoröl stärkere Alterungsvorgänge hervorrufen als Pflanzenöle mit hohem Sättigungsgrad (niedrige Iodzahl bzw. wenige Doppelbindungen), wie z. B. Palmöl.

In Untersuchungen der BLT Wieselburg [25] kam es bei einem RME-betriebenen Traktor nach drei normalen Ölwechselintervallen zu einer Trennung des Öls in zwei Phasen. Eine niedrigviskose klare und eine schwarze hochviskose heterogene Flüssigkeit war entstanden, was auf den Totalverlust der Dispersantfähigkeit des Öls schließen lässt. Das Öl war mit Verunreinigungen oder veränderten Basisöl- bzw. Treibstoffbestandteilen überladen, die dann nach dem Verbrauch der Dispergienten ausfielen.

Praxisfälle zeigen, dass Eindickungen des Schmieröls bei mit Pflanzenöl betriebenen Motoren sowohl bei stationären Blockheizkraftwerken als auch bei Fahrzeugen auftreten. Direkteinspritzende Motoren sind dabei häufiger betroffen, als Vor- oder Wirbelkammermotoren. Ohne Bedeutung scheint hingegen zu sein, ob eine Umrüstung nach dem Eintanksystem (komplette Umstellung auf Pflanzenöl) oder Zweitanksystem mit Startkraftstoff vorliegt.

Das eigentliche Festwerden des Motoröls kann sehr schnell im laufenden Betrieb bei heißen Motor, öfter aber während der Abkühlphase nach Abstellen des Motors vonstatten gehen. Eine visuelle Prüfung des Motoröls vor dem Start ist daher allein nicht immer ausreichend, um einem Schaden vorzubeugen. Die für den Betrieb mit Dieselkraftstoff ausgelegten Überwachungseinrichtungen, wie Ölstands- oder Öldruckwächter reagieren gemäß den bisherigen Erfahrungen meist zu träge, um rechtzeitig vor einer Schmieröleindickung zu warnen.

Eine Öleindickung scheint überwiegend vom Kraftstoffanteil auszugehen. Dies belegen Analysen einer Ölprobe, bei der im eingedickten Öl eine geringere Motoröl-Additiv-Konzentration vorlag, als in der flüssigen Phase.

Dennoch wurde auch keine so starke Anreicherung einzelner Elemente in einer der beiden Phasen beobachtet, als dass auf eine ionische Bindung geschlossen werden könnte. Wahrscheinlich handelt es sich überwiegend um kovalente, also atomare Bindungsformen, wie weitere Analysen vermuten lassen.

Motoröladditive nehmen demnach also eher keine aktive Rolle bei der Ausbildung der Öleindickung ein, beeinflussen jedoch die Dauer der Induktion vor der Ermüdung des Motoröls insbesondere durch antioxidative und dispergierende Wirkung.

Aus den Ergebnissen eines Schälchentests, bei dem unterschiedliche Motoröl-/Rapsölmischungen in kleinen Gefäßen bei Umgebungstemperatur ein Jahr lang gealtert wurden, kann gefolgert werden, dass

- frisches Rapsöl trotz langer Alterung bei Umgebungsbedingungen im Motoröl zu einer Viskositätserniedrigung führt,
- vorgealtertes Rapsöl bei gleichen Bedingungen zu einem starken Viskositätsanstieg im Motoröl führt und dass
- verschiedene Motoröle bei Zumischung von Rapsöl unterschiedlich stark altern.

Anhand von Vorversuche im offenen Wärmebad konnte nachgewiesen werden, dass es durch die gewählte Versuchsanstellung möglich ist, eine Eindickung, bzw. ein Festwerden von Motoröl-/Rapsölmischungen ähnlich wie sie in Pflanzenölmotoren vorkommen, herbeizuführen. Dafür ist eine Alterungsdauer von mindestens 80 bis 120 h bei einer Temperatur von 90 °C und ständiger Luftzufuhr notwendig. Eine deutliche Viskositätssteigerung ist jedoch nur bei den Proben festzustellen, die einen erheblichen Anteil von Rapsöl (ca. 20-50 %) enthalten und dieses stark oxidativ vorgeschädigt ist.

Auch kann ein Einfluss des Motorölyps nachgewiesen werden, wenngleich der stärkere Viskositätsanstieg der gealterten Proben mit esterbasischem Motoröl gegenüber dem mineralölbasischen Motoröl nicht auf einen generellen Vorteil von mineralölbasischen Grundölen schließen lässt.

Bei den Hauptversuchen zeigt sich anhand von Probenanalysen ferner, dass nach einer Alterung von 168 Stunden bei 100 °C und einem Luftstrom von 280 l/h je Liter Probe die Viskosität der Rapsöl-/Motorölgemische gegenüber dem Ausgangszustand zunimmt. Der Viskositätsanstieg der Mischungen ist um so stärker je mehr der Rapsölkraftstoff vorgealtert ist. Bei dem im Hauptversuch getesteten hochwertigen ester-basischen Motoröl fällt - im Gegensatz zu den Beobachtungen beim esterbasischen Öl der Vorversuche - der Viskositätsanstieg deutlich niedriger aus als bei den anderen drei Motorölen.

Trotz einer Alterungsdauer von einer Woche (168 h), konnte ein Festwerden der Proben in den Hauptversuchen nicht beobachtet werden. Gleiches gilt auch, wenn zur Beschleunigung der Alterung Kupfer- oder Eisenpulver beigemischt oder die Proben mit Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzt wurden. Der Viskositätsanstieg ist mit meist weniger als 20 % insgesamt auf sehr niedrigem Niveau.

Die Neutralisationszahl, die Total Base Number (TBN) als Maß für die Basenreserve sowie der Gehalt an Additivelementen zeigen bei den unterschiedlichen Proben oft ein widersprüchliches Verhalten. Somit können die Alterungsvorgänge in Motoröl-/Rapsölmischungen am besten durch die Viskositätsveränderung beschrieben werden.

Viele Kenngrößen der klassischen Motorölanalyse erscheinen bei Vermischungen von Schmieröl mit Pflanzenöl wenig geeignet zu sein. Bei Verwendung esterbasischer Motoröle ist dies nochmals problematischer. Eine Anpassung von Analysemethoden für die Bestimmung der Gebrauchteileigenschaften beim Eintrag von Pflanzenölkraftstoff ins Schmieröl ist daher erforderlich.

Gründe, warum sich die in der Praxis auch bei niedrigeren Rapsölanteilen im Schmieröl vorkommenden Motoröleindickungen im Labor nur schwer reproduzieren lassen, können sein:

- längere Alterungsdauer von ca. 300 bis 1500 Bh im Motor (vgl. Kapitel 4.2)
- höhere Temperaturen insbesondere an heißen Oberflächen im Motorinnenraum
- intensiver Kontakt dünner Ölschichten mit den heißen und stark reaktiven katalytischen Metalloberflächen in Lagern und an Koberingen
- hohe Temperaturen der Blow-By-Gase
- zusätzlich über die Verbrennungsabgase in das Motoröl eingetragene reaktive Stoffe wie z. B. Aldehyde aus der Verbrennung

Die Vielzahl der Einflussfaktoren, die auf das Motoröl gleichzeitig wirken, konnten im Rahmen dieser Untersuchung nur zum Teil bei den Laborversuchen berücksichtigt werden. Die beobachteten Veränderungen in den gealterten Proben waren meist nur wenig ausgeprägt, so dass signifikante Unterschiede der getesteten Motoröle ausblieben.

Bei bestimmten vorherrschenden Bedingungen weisen einzelne Motoröle hinsichtlich der Alterung Vorteile gegenüber anderen auf, bei veränderten Bedingungen können sich jedoch auch Nachteile für das gleiche Motoröl ergeben. Somit ist die Eignung eines bestimmten Schmieröls für die Verwendung in pflanzenölbetriebenen Motoren nicht nur von der Formulierung des Motoröls abhängig, sondern in hohem Maße auch von den Einsatzbedingungen.

Daraus lässt sich ableiten, dass das Risiko einer Schmieröleindickung bei Pflanzenölmotoren derzeit nur durch die gezielte Kombination mehrerer Maßnahmen gemindert werden kann.

Dazu gehören:

- konstruktive Maßnahmen am Motor, wie
  - verbesserte Umrüstsysteme, die den Kraftstoffeintrag ins Schmieröl minimieren
  - bessere Abdichtung von Brennraum zum Kurbelgehäuse (Reduzierung von Blow-By-Gasen)
  - Erhöhung der Ölumlaufrmenge
  - Integration eines Systems zur kontinuierlichen Ölauffrischung (Plantotronicâ)
- günstige Betriebsbedingungen, wie
  - Vermeidung von Schwachlastbetrieb, Kurzstreckenfahrten und häufigen Kaltstarts
  - Vermeidung sehr hoher Temperaturen (bei starker Belastung des Motors)
- Verwendung von Rapsöl gemäß RK-Qualitätsstandard mit
  - hoher Oxidationsstabilität und
  - niedriger Neutralisationszahl
- Einsatz von Motorölen mit hochwirksamen Antioxidantien, Detergentien und Dispergentien zur Verlangsamung der Alterungsreaktionen und Neutralisation saurer Alterungsprodukte
- sorgfältige Durchführung von Wartungsarbeiten, wie
  - Einhaltung der bei Pflanzenölbetrieb vorgeschriebenen Ölwechsel
  - Ölstandskontrollen vor dem Start und nach dem Abstellen des Motors
  - Ölqualitätskontrollen durch visuelle Begutachtung vor dem Motorstart sowie Ölanalysen
  - Beachtung der automatischen Warnanzeigen (Öldruck, Ölstand), ggf. sofortiges Ergreifen von Gegenmaßnahmen
- die Integration eines verlässlichen Schmierölüberwachungssystems in pflanzenölbetriebenen Motoren, wie z. B. Sensoren zur kontinuierlichen Überwachung der Ölqualität (Entwicklungs- und Untersuchungsbedarf)

## Ausblick

Der Eintrag von Pflanzenöl ins Schmieröl führt immer wieder zu starker Schmieröleindickung und dadurch häufig zu schweren Motorschäden. Die vorliegenden Untersuchungen weisen daraufhin, dass sich aufgrund der Vielzahl sich überlagernder Einflussfaktoren, von denen die frühzeitige Polymerisation im Motoröl abhängt, es schwierig ist, eine für die unterschiedlichen Anwendungen einheitliche Lösung zur Vermeidung von Schadensfällen zu finden.

Am zielführendsten erscheint die Entwicklung von Sensoren, die die spezifische Belastung des Motoröls laufend im Betrieb erfassen, wesentliche Informationen zum Zustand des Öls an den Betreiber weitergeben und rechtzeitig vor einer Motoröleindickung warnen. Ölwechselintervalle können dann bedarfsgerecht festgelegt werden, was zudem zu niedrigeren Wartungskosten und geringerem Altölanfall führt.

Für die Entwicklung eines derartigen Überwachungssensors sind weitere Untersuchungen im Labor und in Motorentests notwendig, die zur Klärung der Bildungsmechanismen von Motoröleindickung bei Pflanzenölmotoren beitragen. Insbesondere gilt es bestimmte Eigenschaften und Kennwerte von gebrauchten Motorölen zu bestimmen, die als zuverlässige Zeigergrößen für eine bevorstehende Eindickung dienen können.

Zur Verifizierung sind Testläufe am Motorenprüfstand unumgänglich. Nur so kann die Übertragbarkeit der Ergebnisse in die Praxis überprüft werden.

Darüber hinaus gilt es, Labor-Prüfmethoden weiterzuentwickeln, die die Qualität von gebrauchten (auch esterbasischen) Motorölen, die anteilig Pflanzenölkraftstoff enthalten, umfassend beurteilen können. Darauf aufbauend wäre schließlich ein Alterungstest, der die im Motor bei der Alterung von Motoröl-/Pflanzenölmischungen ablaufenden Prozesse möglichst gut abbildet, für eine Weiterentwicklung des Gesamtsystems von Motor, Motoröl und Pflanzenölkraftstoff besonders hilfreich.

## Quellenverzeichnis

- [1] ANONYMUS: <http://de.wikipedia.org>
- [2] BARTZ, J. (1998): Handbuch der Tribologie- und Schmierungstechnik. In: Tribologie + Schmierungstechnik. 45. Jg., S. 41-42
- [3] BASSHUYSEN, R. VAN; SCHÄFER, F. (Hrsg.) (2004): Lexikon Verbrennungsmotor. Der Verbrennungsmotor von A - Z. ATZ/MTZ Fachbuch. Vieweg Verlag, Wiesbaden. ISBN 3-528-03903-5, 1078 Seiten
- [4] BÜTTNER, H. (2003): Sensorische und analytische Untersuchungen der Schmierölalterung an pflanzenölbetriebenen DI-Dieselmotoren. Fachhochschule Amberg-Weiden. Diplomarbeit, 162 Seiten
- [5] EBERAN-EBERHORST, C. VON (2002): Was sagt uns die Motorenöl-Analyse? Mineralöltechnik, Jg. 47, Nr. 11, 70 Seiten
- [6] GAUPP, K. (1937): Pflanzenöle als Dieselkraftstoffe. ATZ Automobiltechnische Zeitschrift, Nr. 8, S. 203-207
- [7] GEGNER, E; BURN, A. (1987): Betrachtung zur thermooxidativen Beständigkeit von Motorenölen. Mineralöltechnik, Jg. 32, Nr. 8, S. 1-30
- [8] HEINRICH, W.; SCHÄFER, A. (1990): Rapsölfettsäuremethylester als Kraftstoff für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren. Automobiltechnische Zeitschrift, Jg. 92 Nr. 4, S. 168-173
- [9] HUBER, M. (1999): Pflanzenöle und deren Umwandlungsprodukte in Druckfarben – ein Rohstoff der noch wächst (Handout), S. 1-18
- [10] HUBER, M. (2001): Ein Beitrag zur Untersuchung hydrodynamisch arbeitender Radialgleitlager unter Berücksichtigung der Schmierölverdünnung mit Rapsölmethylester. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12, Nr. 453. Düsseldorf: VDI-Verlag, 148 Seiten
- [11] KILLER, F. (1981): Einfluss verschiedener Faktoren auf die Lebensdauer von Motorenölen - Laboratoriumsmethoden zur Untersuchung der Alterung von Schmierstoffen. Mineralöltechnik, Jg. 26, Nr. 5, S. 1-17
- [12] KRAUSE, H. (2003): Mündliche Mitteilung. Fachhochschule Merseburg. Forschungsbericht zum Untersuchungsvorhaben in Vorbereitung
- [13] LUTHER, R. (2001): Ölwechsel überflüssig! Nachwachsende Rohstoffe, Vol. 1, Nr. 1, S. 39-40
- [14] MACHOLD, W.; DOBBINS; P. J. (1991): Auswirkungen auf das Motoröl beim Betrieb von Dieselmotoren mit Biodiesel. Pilotprojekt Biodiesel Teil 1, Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik (BLT) Wieselburg, Österreich. Heft 25, Kapitel 5, S. 1-34
- [15] MOLLENHAUER, K. (1997): Handbuch - Dieselmotoren. Berlin: Springer-Verlag, 1029 Seiten
- [16] REGLITZKY, A.A.; HALTER, H. J.; KNAAK, M. (1985): Kraftstoffeinfluss auf die Motorenölprüfung, mögliche Entwicklungstendenzen. Tribologie und Schmierungstechnik, Jg. 32, Nr.1, S. 16-29

- [17] REMMELE, E. (2002): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation: Technische Universität München. Arbeitskreis Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI Nr. 400, 194 Seiten
- [18] REMMELE, E. (2002): Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff. Energie aus Biomasse, Vol. 1, Nr. 11, S. 211-219
- [19] RICHTER, H.; V. KORTE, V.; HEMMERLEIN, N. (1991): Experimentelle Untersuchung zur Nutzung von Pflanzenölen in Dieselmotoren. Forschungsbericht: Dr.-Ing. h. c. F. Porsche AG, Entwicklungszentrum Weissach , 113 Seiten
- [20] RUMPF, K. (1983): Viskometrische Veränderungen von Motorenölen im Gebrauch. Mineralöltechnik, Jg. 28, Nr. 12, S. 1-19
- [21] Schümann, U.; Golisch, J.; Wichmann, V. (2003): Praxiseinsatz von serienmäßigen neuen rapsöltauglichen Traktoren. Handout. Statusseminar: Das „100-Traktoren-Demonstrationsprojekt“ des Bundesministeriums für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft am 31.03.2003, Berlin. 4 Seiten
- [22] SEYFERT, C. (2002): Schriftliche Mitteilung
- [23] WIDMANN, B.; GLAMSER, S.; LUTHER, R.; SEYFERT, C. (2001): Neuartiges Schmiersystem auf Rapsölbasis für Motoren durch kontinuierliche Ölauffrischung (System Plantotronic). In: Ratschow, J.-P. und H. Auernhammer (Hrsg.): Agricultural Engineering 2001 - Tagung Landtechnik 2001. Düsseldorf: VDI Verlag, 1, S. 305-311
- [24] WÖRGETTER, M. (1991): Pilotprojekt Biodiesel. Pilotprojekt Biodiesel Teil 1, Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik (BLT) Wieselburg, Österreich. Heft 25, Kapitel 2, S. 1-12
- [25] WÖRGETTER, M.; PRANKL, H. (1991): Flottenversuch zur Erprobung von Rapsölmethylester als praxistauglicher Kraftstoff. Pilotprojekt Biodiesel Teil 1, Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik (BLT) Wieselburg, Österreich. Heft 25, Kapitel 4, S. 1-88

## Anhang

*Anhang 1: Neutralisationszahlen von Rapsölproben bei unterschiedlichen Alterungsbedingungen im Labor*

Alterungsdauer in h	Rapsöl offen 90 °C Luft: 1400 l/h kleine Gefäße	Rapsöl offen 100 °C Luft: 1400 l/h kleine Gefäße	Rapsöl geschlossen 100°C Luft: 500 l/h große Gefäße
	Neutralisationszahl in mgKOH/g		
0	--	--	1,083
2	--	0,997	--
4	--	1,001	--
6	2,825	1,026	1,088
8	--	1,047	--
10	--	1,085	--
12	--	1,140	--
18	3,602	1,316	1,296
24	4,638	5,519	1,327
36	--	12,903	--
48	15,123	24,714	1,764
72	--	--	2,038

*Anhang 2: Viskosität von Rapsölproben bei Anreicherung des zugeführten Luftstroms mit Reagenzien während einer Alterung im Labor*

Alterungsdauer in h	Rapsöl offen gealtert	mit CHCOOH Ameisensäure	mit H <sub>2</sub> O	mit Ammoniak- lösung	mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	dynamische Viskosität in mPa*s				
0	31,80	31,80	31,80	31,80	31,80
4	32,14	31,82	32,15	32,09	33,62
20	34,48	33,26	33,71	32,97	34,78
30	67,47	45,54	54,09	34,10	34,73
40	205,10	131,10	149,80	68,91	90,74

## Anhang 3: Probenübersicht mit Motoröl E

Probe	Motoröl	Rapsöl gealtert	Rapsöl	Eisen (III)-oxid	Schwefelsäure	Wasser	Ruß	Salpetersäure	Kupferpulver	Eisenpulver
	ml	h	ml	g	ml	%	%	ml	g	g
E1	75	0	25	2	--	--	--	--	--	--
E2	75	0	25	--	2	--	--	--	--	--
E3	75	18	25	2	--	--	--	--	--	--
E4	75	18	25	--	2	--	--	--	--	--
E5	75	72	25	2	--	--	--	--	--	--
E6	75	72	25	--	2	--	--	--	--	--
E7	75	72	25	2	2	--	--	--	--	--
E8	75	72	25	2	2	2	0,2	--	--	--
E9	100	0	0	2	2	--	--	--	--	--
E10	75	0	25	--	--	--	--	--	--	--
E11	75	48	25	--	--	--	--	--	2	--
E12	75	48	25	--	--	--	--	--	--	2
E13	75	48	25	--	--	--	--	2	--	--
E14	75	48	25	--	--	--	--	2	2	--
E15	75	48	25	--	--	--	--	2	--	2
E16	75	48	25	--	--	2	--	--	2	--
E17	75	48	25	--	--	2	--	--	--	2
E18	75	48	25	--	--	2	0,2	2	2	--
E19	75	48	25	--	2	2	0,2	2	2	2

## Anhang 4: Analyseergebnisse der Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl A

Prüfparameter		43817	43818	43819	43820	43821	43822	43823	43824
Probenbezeichnung	Einheit	A 1	A 3	A 7	A 9	A 13	A 17	A 21	A 23
C12:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C16:0	Gew.-%			5,5	5,7	5,5	5,9	5,8	5,6
C16:1	Gew.-%			0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2
C18:0	Gew.-%			0,6	1,1	0,7	1,5	1,4	0,9
C18:1	Gew.-%			62,6	62,7	61,9	62,9	62,8	61,9
C18:2	Gew.-%			16,8	16,9	16,5	16,7	16,8	16,7
C18:3	Gew.-%			5,9	6,1	5,8	6,2	5,9	5,8
C20:0	Gew.-%			0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
C20:1	Gew.-%			0,7	0,7	0,5	0,7	0,8	0,5
C22:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C22:1	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C24:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Kin. Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	105,06	106,60	68,71	73,24	74,54	74,94	75,24	83,98
Neutralisationszahl	mg KOH/g	1,933	1,788	1,404	1,321	1,493	1,382	1,161	1,876
TBN	mg KOH/g	1,5	0,7	0,6	0,7	9,5	9,3	9,3	0,7
Polymergehalt (Heptanunlösliches)	Gew.-%	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Viskositätsindex		128,8	131,2	889,8	150,6	155,6	152,3	155	147
Kin. Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	13,61	13,91	11,33	11,51	11,91	11,80	11,97	12,56
Sedimentgehalt				<1	<1			<1	<1

n. n. = nicht nachweisbar

## Anhang 5: Analyseergebnisse der Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl B

Prüfparameter	Einheit	43825	43826	43827	43828	43829	43830	43831	43832
Probenbezeichnung		B 1	B 3	B 7	B 9	B 13	B 17	B 21	B 23
C12:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C16:0	Gew.-%			5,7	5,5	5,3	5,2	5,1	5,4
C16:1	Gew.-%			0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
C18:0	Gew.-%			0,9	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2
C18:1	Gew.-%			62,6	62,4	62,1	61,9	61,9	62,3
C18:2	Gew.-%			16,6	16,4	16,5	16,4	16,5	16,2
C18:3	Gew.-%			5,7	5,8	5,5	5,3	5,2	5,4
C20:0	Gew.-%			0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
C20:1	Gew.-%			0,8	0,5	0,6	0,5	0,7	0,5
C22:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C22:1	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C24:0	Gew.-%			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Kin. Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	81,84	82,97	59,94	62,84	64,22	64,56	65,48	72,56
Neutralisationszahl	mg KOH/g	2,127	2,102	1,673	1,401	1,305	1,511	1,096	1,245
TBN	mg KOH/g	3,5	3,2	8,9	14,1	11,0	3,6	5,1	3,5
Polymergehalt (Heptanunlösliches)	Gew.-%	n. n.	n. n.						
Viskositätsindex		161,9	161,1	178,4	179,4	175,1	176,3	176,8	172,9
Kin. Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	13,129	13,227	11,008	11,477	11,481	11,583	11,735	12,52
Sedimentgehalt				<1	<1			<1	<1

n. n. = nicht nachweisbar

## Anhang 6: Analyseergebnisse der Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl C

Prüfparameter	Einheit	43833	43834	43835	43836	43837	43838	43839	43840
Probenbezeichnung		C 1	C 3	C 7	C 9	C 13	C 17	C 21	C 23
Fettsäuremuster	Gew.-%	n. b.							
Kin. Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	72,28	76,17	59,73	63,50	63,21	65,21	67,00	73,54
Neutralisationszahl	mg KOH/g	2,512	2,663	2,001	1,829	1,767	1,647	1,631	1,562
TBN	mg KOH/g	27,3	1,6	20,3	2,7	21,2	7,8	2,7	2,9
Polymergehalt (Heptanunlösliches)	Gew.-%	n. n.							
Viskositätsindex		204,3	200,1	209,8	204,5	207,5	203,2	204,1	198,0
Kin. Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	14,13	14,51	12,33	12,71	12,81	12,93	13,27	13,98

n. n. = nicht nachweisbar

## Anhang 7: Analyseergebnisse der Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl D

Prüfparameter	Einheit	43841	43842	43843	43844	43845	43846	43847	43848
Probenbezeichnung		D 1	D 3	D 7	D 9	D 13	D 17	D 21	D 23
Fettsäuremuster	Gew.-%	n. b.							
Kin. Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	48,13	46,93	41,53	43,32	42,41	43,39	46,65	47,90
Neutralisationszahl	mg KOH/g	0,623	0,642	0,738	0,875	0,427	0,625	0,764	0,567
TBN	mg KOH/g	8,5	18,6	9,4	18,3	0,9	9,0	8,8	8,6
Polymergehalt (Heptanunlösliches)	Gew.-%	n. n.							
Viskositätsindex		162,4	168,4	184,7	179,1	181,5	178,0	179,4	174,5
Kin. Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	8,74	8,76	8,41	8,54	8,47	8,52	9,05	9,09

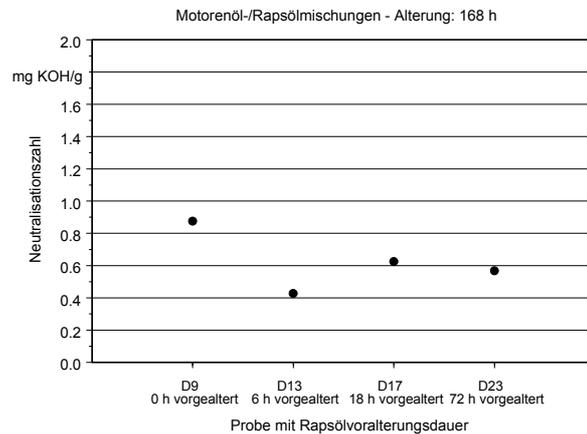
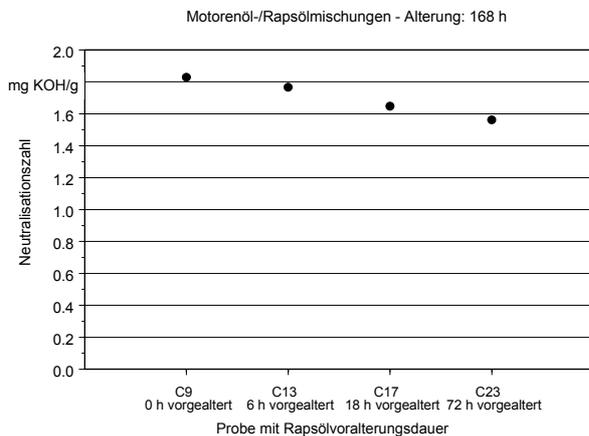
n. n. = nicht nachweisbar

## Anhang 8: Analyseergebnisse der Motoröl-/Rapsölmischungen mit Motoröl E

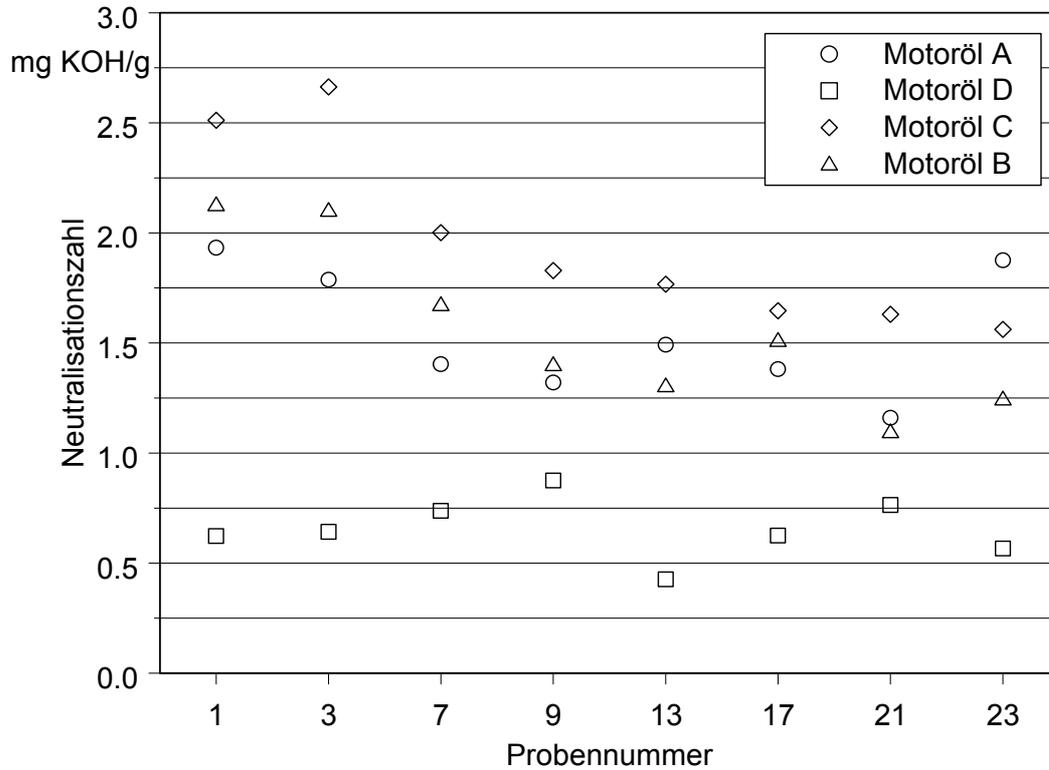
Prüfparameter	Einheit	43849	43850	43851	43852	43853	43854	43855	43856
Probenbezeichnung		E 2	E 4	E 6	E 8	E 11	E 12	E 13	E 19
C12:0	Gew.-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	Gew.-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C16:0	Gew.-%	5,2	5,3	5,1	5,2	5,1	5,2	5,2	5,2
C16:1	Gew.-%	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
C18:0	Gew.-%	1,2	1,1	0,9	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8
C18:1	Gew.-%	62,9	62,7	62,5	62,4	62,5	62,4	62,1	62,2
C18:2	Gew.-%	16,7	16,5	16,3	16,3	16,2	16,1	16	16,1
C18:3	Gew.-%	5,7	5,6	5,5	5,5	5,6	5,5	5,2	5,3
C20:0	Gew.-%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C20:1	Gew.-%	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,6	0,5	0,6
C22:0	Gew.-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C22:1	Gew.-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C24:0	Gew.-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Kin. Viskosität 40°C	mm <sup>2</sup> /s	68,95	74,14	79,41	77,43	80,58	81,52	82,45	90,17
Neutralisationszahl	mg KOH/g	4,887	5,288	7,64	7,877	7,725	1,427	1,729	3,680
TBN	mg KOH/g	5,2	1,7	2,9	8,1	8,5	18,1	20,9	6,6
Polymergehalt (Heptanunlösliches)	Gew.-%	n. n.	n. n.	0,1	n. n.	n. n.	n. n.	0,3	n. n.
Viskositätsindex		182,9	178,5	182,7	178,3	175,6	172,5	175,3	167,7
Kin. Viskosität 100°C	mm <sup>2</sup> /s	12,52	13,02	13,99	13,47	13,74	13,69	13,97	14,52
Sedimentgehalt		220			650			97	530

n. n. = nicht nachweisbar

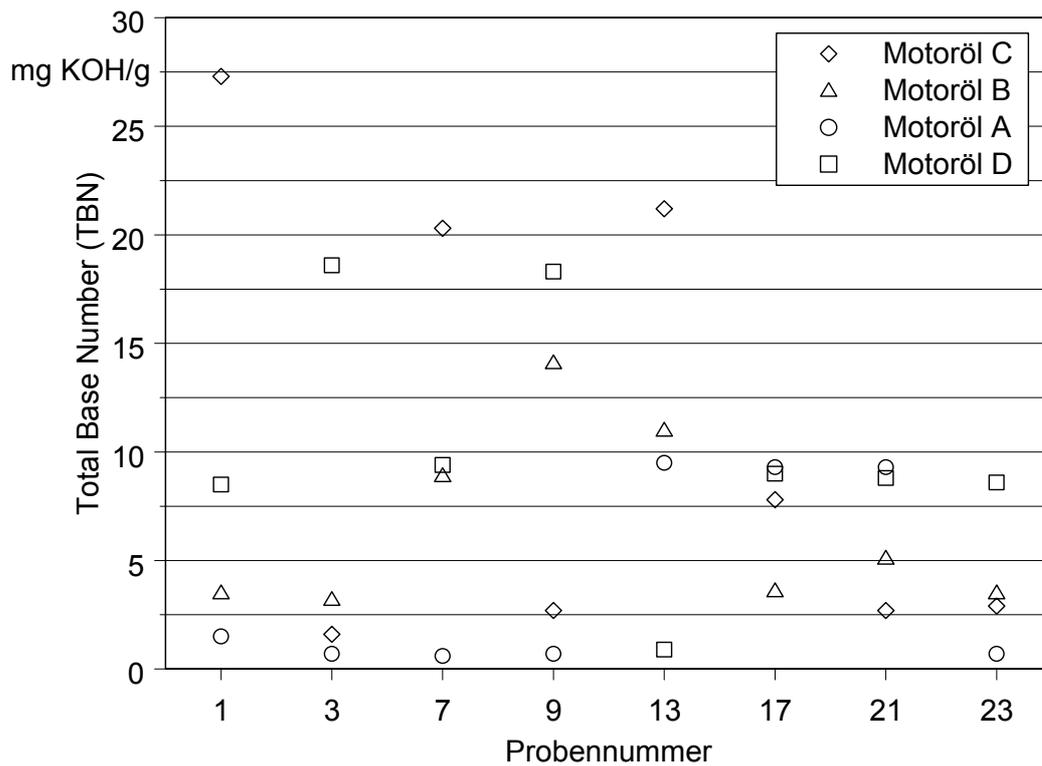
## Anhang 9: Neutralisationszahl von Rapsöl-/Motorölmischungen in Abhängigkeit von der Rapsölvoralterungsstufe



Anhang 10: Neutralisationszahl verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Probenbeschreibung in Abbildung 23)



Anhang 11: Total Base Number (TBN) verschiedener Motoröl-/Rapsölmischungen (Probenbeschreibung in Abbildung 23)





## Berichte im Rahmen dieser Schriftenreihe

Berichte aus dem TFZ:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetauscher
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzzentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöлтаuglichen Motoren



