Eigenschaften und Eignung

von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

Hochschule Weihenstephan-Triesdorf

Fakultät Umweltingenieurwesen

Studiengang Umweltsicherung

D i p l o m a r b e i t

Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

eingereicht von: Maria Theresa Hofeneder
Erstkorrektor: Prof. Dr. Heidrun Rosenthal
Zweitkorrektor: Dr. Edgar Remmele
Tag der Abgabe: 29. Februar 2012

HOCHSCHULE
WEIHENSTEPHAN-TRIESDORF
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

Maria Theresa Hofeneder

durchgeführt am

Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe

Straubing, den 29. Februar 2012

Diplomarbeit

Titel: Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

eingereicht von: Maria Theresa Hofeneder
Erstkorrektor: Prof. Dr. Heidrun Rosenthal
Zweitkorrektor: Dr. Edgar Remmele

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

Eingereicht: 29. Februar 2012

Fotonachweis: Maria Theresa Hofeneder

Für die verwendeten DIN-Normen liegt eine Gestattung zur auszugsweisen Vervielfältigung durch das Deutsche Institut für Normung e. V. vor:
„Wiedergegeben mit Erlaubnis des DIN Deutsches Institut für Normung e. V. Maßgebend für das Anwenden der DIN-Norm ist deren Fassung mit dem neuesten Ausgabedatum, die bei der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, erhältlich ist.“

Vorwort

Mein herzlicher Dank gilt Frau Prof. Dr. Rosenthal, sich als Betreuerin der Arbeit bereit zu erklären. Ihre fachliche Beratung bei der Erstellung dieser Arbeit und das entgegengebrachte Interesse waren mir stets sehr hilfreich.

Des Weiteren geht mein großer Dank an Herrn Dr. Edgar Remmele als Leiter des Sachgebietes Biogene Kraft-, Schmier- und Verfahrensstoffe am Technologie- und Förderzentrum (TFZ) in Straubing für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit. Insbesondere für die Überlassung des spannenden Themas, den Möglichkeiten zur selbstständigen und eigenverantwortlichen Erarbeitung sowie seiner stetigen Diskussionsbereitschaft. Dieser Dank geht ebenfalls an Herrn Dr. Klaus Thuneke, welcher mit seiner wissenschaftlichen Erfahrung und seinen kritischen Hinweisen eine erhebliche Unterstützung darstellte.

Ergänzend möchte ich mich besonders bei Herrn Peter Emberger und Herrn Johannes Kastl bedanken, die mir durch den gemeinsamen Ideenaustausch eine große Hilfe sowohl bei der praktischen Arbeit als auch bei wissenschaftlichen Fragestellungen waren.

Ein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern des Wissenschaftszentrums in Straubing. Vor allem Herrn Prof. Dr. Herbert Riepl, Leiter des Fachgebietes für Organische und Analytische Chemie, dessen wissenschaftlichen Mitarbeiterin Frau Doris Brunner und Herrn Dr. Matthias Maywald, Leiter des Fachgebietes Chemische Synthesen & Katalyse.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeiten des TFZ, die mir während meiner Tätigkeit jederzeit geholfen und eine sehr angenehme sowie kameradschaftliche Atmosphäre geschaffen haben.

Mein Dank geht ebenso an Herrn Dr. Pretterebner für die kostenlose Bereitstellung der Proben sowie an die Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft in Augsburg, für die gute Zusammenarbeit und die Durchführung von Analysen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 7

Abbildungsverzeichnis 9

Tabellenverzeichnis 11

1 Einleitung und Problemstellung 13

2 Stand des Wissens 15

2.1 Dieselmotor 15

2.2 Herkömmliche Kraftstoffe für Dieselmotoren 15

2.2.1 Dieselkraftstoff 16
2.2.2 Rapsölkraftstoff 21
2.2.3 Fettsäure-Methylester-Kraftstoff 24
2.2.4 Alkohole 26

2.3 Triethylcitrat und Tributylcitrat 27

2.3.1 Herstellung 27
2.3.2 Eigenschaften 33

3 Zielsetzung 35

4 Material und Methoden 37

4.1 Verwendete Kraftstoffe 37

4.2 Auswahl von Kenngrößen und Prüfverfahren 39

4.3 Durchführung der Analysen 42

4.4 Analytik und Auswertung der Ergebnisse 43

4.5 Beurteilung der Eignung als Kraftstoff 50

4.6 Wirtschaftlichkeit 51

5 Ergebnisse und Diskussion 53

5.1 Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat 53

5.1.1 Elementarzusammensetzung 53
5.1.2 Elementscreening 54
5.1.3 Aschegehalt (Oxidasche) 54
5.1.4 Abgeleitete Cetanzahl 55
5.1.5 Zündverzug 56
5.1.6 Destillationsverlauf 57
5.1.7 Dichte bei 15 ℃ 59
5.1.8 Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur 60
5.1.9 Flammpunkt nach Pensky-Martens 61
5.1.10 Gesamtverschmutzung 62
5.1.11 Heizwert 63
5.1.12 Koksrückstand 64

5.1.13 Korrosionswirkung auf Kupfer 65
5.1.14 Oxidationsstabilität 65
5.1.15 Säurezahl 66
5.1.16 Schmierfähigkeit bei 60 ℃ 67
5.1.17 Schwefelgehalt 68
5.1.18 Viskosität 70
5.1.19 Wassergehalt nach Karl-Fischer 74

5.2 Eigenschaften von Triethylcitrat- und Tributylcitrat-Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff 76

5.2.1 Heizwert 77
5.2.2 Oxidationsstabilität 78
5.2.3 Dynamische Viskosität 80
5.2.4 Zündverzug 83

5.3 Adaption der Prüfmethoden hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Qualitätsermittlung von Triethylcitrat und Tributylcitrat 85

5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung 86

5.5 Folgerungen für die Eignung als Kraftstoff 88

6 Zusammenfassung 93

Summary 94

Quellenverzeichnis 95

Anhang 101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Cetanzahlen nach HAGENOW (2007) [46] in Abhängigkeit von der Kettenlänge 18

Abbildung 2: Strukturformel Methanol und Ethanol nach [54] 27

Abbildung 3: Strukturformeln der vier Strukturisomere von Butanol nach [72] 30

Abbildung 4: Strukturformel Triethylcitrat nach [72] 33

Abbildung 5: Strukturformel Tributylcitrat nach [72] 33

Abbildung 6: Systemmodell: Bewertung der Kraftstoffeigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat sowie den Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff 35

Abbildung 7: Angewendete Blend-Verhältnisse für Triethylcitrat und Tributylcitrat 42

Abbildung 8: Abgeleitete Cetanzahl (DIN EN 15195) von TEC und TBC 55

Abbildung 9: Zündverzug bei 34 bar Brennkammerdruck von TEC und TBC 57

Abbildung 10: Destillationsverlauf (DIN EN ISO 3405) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur 58

Abbildung 11: Dichte bei 15 °C (DIN EN ISO 12185) von TEC und TBC 59

Abbildung 12: Dichte (DIN EN ISO 12185) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur 60

Abbildung 13: Flammpunkt nach Pensky-Martens (DIN EN ISO 2719) von TEC und TBC 61

Abbildung 14: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) von TEC und TBC 62

Abbildung 15: Heizwert (DIN 51900-1) von TEC und TBC 63

Abbildung 16: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von TEC und TBC 64

Abbildung 17: Säurezahl (EN 14104) von TEC und TBC 66

Abbildung 18: Schmierfähigkeit bei 60 °C (DIN EN ISO 12156-1) von TEC und TBC 67

Abbildung 19: Schwefelgehalt (DIN EN 24260) von TEC und TBC 69

Abbildung 20: Kinematische Viskosität bei 40 °C (DIN EN ISO 3104) von TEC und TBC 70

Abbildung 21: Kinematische Viskosität (DIN EN ISO 3104) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu marktüblichem Dieselkraftstoff 71

Abbildung 22: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von TEC und TBC in Abhängigkeit vom Temperaturverlauf über die Zeit 72

Abbildung 23: Scherrate bei -20 °C von TEC und TBC 73

Abbildung 24: Wassergehalt (EN ISO 12937) von TEC und TBC 75

Abbildung 25: Entmischung von DK-TEC 20, RK-TEC 20, DK-TEC 80 und RK-TEC 80 77

Abbildung 26: Heizwert (DIN 51900-1) von TEC und TBC in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu DK und RK..... 78

Abbildung 27: Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK 79

Abbildung 28: Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK 80

Abbildung 29: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK 81

Abbildung 30: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK 82

Abbildung 31: Zündverzug von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK..... 83

Abbildung 32: Zündverzug von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK..... 85

Abbildung 33: Heizwert-spezifischer Produktpreis von RK, DK, TBC und TEC netto, ohne Energiesteuer 87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Allgemeine sowie klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) und Prüfverfahren an Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 2009+A1:2010 [32] 20

Tabelle 2: Anforderungen und Prüfverfahren an Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605:2010-09 [35] 23

Tabelle 3: Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur nach DIN 51605:2010-09 [35] 24

Tabelle 4: Anforderungen und Prüfverfahren an Fettsäure-Methylester gemäß DIN EN 14214:2011-08 [33] 25

Tabelle 5: Klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) und Prüfverfahren an Fettsäure-Methylester gemäß DIN EN 14214:2011-08 [33] 26

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat laut Lieferantenangaben [50] 34

Tabelle 7: Kenngrößen der verwendeten Rapsöl- und Dieselkraftstoffe (alphabetisch) 38

Tabelle 8: Auszug von Kennwerten, die bei Dieselkraftstoff, Rapsölkraftstoff und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff angewendet werden mit Angabe des durchführenden Labors 40

Tabelle 9: Weitere Prüfparameter für Triethylcitrat und Tributylcitrat mit Angabe des durchführenden Labors 41

Tabelle 10: Anschaffungskosten von TEC, TBC, DK und RK 51

Tabelle 11: Elementarzusammensetzung von Triethylcitrat, Tributylcitrat, Dieselkraftstoff, Rapsölkraftstoff und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff 53

Tabelle 12: Energiegehalt pro Volumeneinheit von TEC, TBC, DK und RK 64

Tabelle 13: Berechnung Heizwert-spezifischer Preise je Energieeinheit 86

1 Einleitung und Problemstellung

Die Endlichkeit der fossilen Energien zwingt zum Handeln. Eine der damit verbundenen Auswirkungen ist die globale Klimaerwärmung. Dies beruht unter anderem auf dem Verbrennen von fossilen Brennstoffen. Dabei reichert sich vor allem das Treibhausgas CO_2 in der Erdatmosphäre an. Durch den von FOURIER (1824) [64] erstmals benannten „Glashauseffekt“ kann durch dieses Gas weniger Wärmestrahlung von der Erdatmosphäre ins Weltall abgestrahlt werden bzw. nur ein geringer Effekt der Kühlung durch kalte Außenluft eintreten. Zu beachten ist auch, dass die Reserven von Öl, Gas, Kohle und Uran begrenzt sind und somit in absehbarer Zeit aufgebraucht sein werden. Diese Tatsache sowie das Wirtschaftswachstum in Schwellenländern wie etwa China oder Russland und der damit verstärkte Energiebedarf sorgen für einen tendenziell zunehmenden Preisanstieg. Darüber hinaus kommen noch die kontinuierliche Zunahme der Weltbevölkerung und das immer stärkerer werdende Bedürfnis an Mobilität hinzu. [40] [43]

Aufgrund des Bewusstseins der prognostizierten Folgen führte die Europäische Union 2003 die sog. „Biokraftstoffrichtlinie“ ein, welche 2009 durch die Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RL 2009/28/EG) ersetzt wurde. Ab 2020 fordert diese Erneuerbare-Energien-Richtlinie von jedem Mitgliedsstaat der Europäischen Union, dass der Anteil an Energie aus Erneuerbaren Quellen bei allen Verkehrsträgern mindestens 10 % des Endenergieverbrauchs im Verkehrssektor entspricht. Damit soll unter anderem der Anteil an CO_2 in der Atmosphäre gesenkt werden. Der verpflichtende Mindestanteil kann durch Beimischungen zu fossilem Kraftstoff oder auch durch Reinkraftstoffe erfüllt werden. [42]

Biokraftstoffe werden aus Biomasse hergestellt, welche aus einer großen Vielfalt an Substanzen stammen kann. Geeignet sind hierfür z. B. durch Extraktion und Konversion aufbereitete öl-, stärke- oder zuckerhaltige Pflanzen, welche in flüssigen oder gasförmigen Zustand als Kraftstoff in einem mobilen oder stationären Verbrennungsmotor Anwendung finden. Als Beispiele für Biokraftstoffe, die bereits in Motoren eingesetzt werden, sind Pflanzenöl, Biodiesel, Bioethanol und Biomethan zu nennen. Kraftstoffe aus Biomasse, die sich derzeit noch in einem Entwicklungsstadium befinden und als sogenannte Kraftstoffe der „2. Generation“ bezeichnet werden, sind Biomass-to-Liquid, Bio-Ethanol aus Lignozellulose oder etwa Biowasserstoff. [14] [16]

Daneben kommen weitere Stoffe in Frage, die bislang jedoch noch nicht als Kraftstoff eingesetzt werden, wie etwa Triethylcitrat und Tributylcitrat. Hauptsächlich in der Lebensmittel- und Kunststoffindustrie angewendet, gelten beide als Weichmacher und erfüllen somit hohe Anforderungen hinsichtlich Gesundheits- und Umweltschutz. Verwendet werden sie dabei zur Herstellung von medizinischen Behältern sowie für Kinderspielzeug und Lebensmittelverpackungen. Triethylcitrat ist im Bereich der Lebensmittelzusätze ausschließlich für Eiklarpulver und Aromen zugelassen und wird als Trägerstoff mit dem Kennwort E 1505 bezeichnet. Im Bereich der Kosmetik hemmt Triethylcitrat zudem noch die Bildung Körpergeruch verursachender Hautbakterien. Tributylcitrat wird zusätzlich in Arzneimitteln, als harntreibendes Mittel oder zur Behandlung des Magen-/Darmtraktes eingesetzt. [7] [41] [55]

Für die Verwendung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff liegt die Offenlegungsschrift, Erstveröffentlichung der Patentanmeldung, DE 10 2009 015 441 A1 mit dem Offenlegungstag 30. September 2010 zugrunde. In dieser Offenlegungsschrift wird die „Herstellung und Anwendung von Zitronensäureestern als Heiz- und Kraftstoffe in stationären und mobilen Verbrennungsmotoren sowie in Heizungsanlagen“ festgehalten. Bei jener Art von Einsatz der beiden Zitronensäureester könnte laut Patentanmelder eine erhöhte Energieunabhängigkeit durch lokale Produktion die Folge sein. Vor allem durch die mögliche breite Rohstoffbasis kann von einem hohen Ersatzpotential ausgegangen werden. [49]

Bislang besitzt die Verwendung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff keine Bedeutung. Somit sind keine Untersuchungen zur Eignung als Kraftstoff außerhalb der Patentanmeldung bekannt. Es können ebenso keine Aussagen über die Kosten für den Einsatz der beiden Zitronensäureester getroffen werden.

Deshalb sollen in dieser Arbeit kraftstoffrelevante Eigenschaften genauer untersucht werden, um die Eignung bzw. Vorteile sowie möglichen Probleme von Triethylcitrat und Tributylcitrat bei der Nutzung als Kraftstoff in Reinform oder in Mischung mit konventionellen Kraftstoffen beurteilen zu können.

2 Stand des Wissens

2.1 Dieselmotor

Gemäß MOLLENHAUER (1997) [59] wird bei einem Dieselmotor „die im zündwilligen Kraftstoff beinhaltete chemisch gebundene Energie durch einen Energiewandler in mechanische Energie umgewandelt“. Hierbei wird diese Energie durch den in der Verbrennungsluft vorhandenen Sauerstoff oxidiert und in Wärme verwandelt. Die im Motor „freigesetzte Wärme wird dabei einem thermodynamischen Kreisprozess zugeführt und als Druck-Volumen-Arbeit genutzt“.

Die Verbrennung im Dieselmotor erfolgt durch Selbstzündung eines Luft-Kraftstoff-Gemisches bei Luftüberschuss. Bei Variation dieses Gemisches kann Einfluss auf Kraftstoffverbrauch und Abgasausstoß genommen werden. Da die Verbrennung des Kraftstoffes unvollständig abläuft, führt dies zu teil- und unverbrannten Stoffen. Die Begründung liegt hierfür bei der zeitlichen Begrenzung des Brennvorgangs. Die Zusammensetzung und Konzentration der unverbrannten Stoffe ist dabei von vielen Faktoren abhängig, wie z. B. von dem Brennverfahren, der Gemischbildung innerhalb des Motors oder dem Luftverhältnis. [47] [58]

Nach HOEPKE (2010) [47] beträgt die Dauer eines Zündverzugs bei einem Dieselmotor normalerweise zwischen ein bis zwei Millisekunden. Dieser kann durch die Zündwilligkeit des Kraftstoffs, der Art des Mischungsvorgangs und die Brennraumtemperatur beeinflusst werden. Durch verzögerte Einspritzung des Kraftstoffes in den Motor kann der Kraftstoffverbrauch positiv beeinflusst und die NO_x-Emissionen abgesenkt werden.

Große Vorteile gegenüber anderen Verbrennungskraftmaschinen liegen vor allem beim sehr hohen Wirkungsgrad, welcher das Verhältnis von eingesetzter Energie (Kraftstoff) zu nutzbarer Arbeit beschreibt. Anhand seiner Vielstofffähigkeit kann der Dieselmotor auch durch regenerative Antriebsstoffe betrieben werden, um fossile Ressourcen zu schonen. [62]

2.2 Herkömmliche Kraftstoffe für Dieselmotoren

Um den Dieselmotor möglichst umweltschonend und störungsfrei betreiben zu können, sollte eine konstante Dieselkraftstoffqualität gewährleistet sein. Hierfür können konventionelle Dieselkraftstoffe ebenso wie geeignete gleichwertige Dieselersatzkraftstoffe zu 100 % oder in Mischungen eingesetzt werden. Um einen reibungslosen Betrieb des Dieselmotors sicherstellen zu können, sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften des eingesetzten Kraftstoffes ausschlaggebend. Vor allem die Zündwilligkeit des Dieselkraftstoffes und die Gemischbildung im Dieselmotor nehmen dabei eine bedeutende Rolle ein. [59]

Eine konstante Kraftstoffqualität ist für Dieselmotoren durch den möglichen Einsatz einer Vielzahl an Kraftstoffen von großer Bedeutung. [59]

In der 10. BImSchV, Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualität von Kraft- und Brennstoffen, werden die Anforderungen an die Beschaffenheit von Ottokraftstoffen, Dieselkraftstoffen, Biodieselkraftstoffen, Ethanolkraftstoffen, Flüssigkraftstoffen, Erdgas und Biogas sowie Pflanzenölkraftstoffen in der Bundesrepublik Deutschland geregelt. Darin wird für jeden Kraftstoff auf die entsprechende Norm verwiesen. [2]

Die deutschen DIN- oder europäischen EN-Normen werden als Anforderung an Kraftstoffe für Dieselmotoren gestellt. Dadurch soll die Sicherung, Gewährleistung und Überwachung der Qualität gewährleistet sein. Sie werden von den Betroffenen gemeinsam erarbeitet und schließen so einerseits Kraftstoffproduzenten, wie die Mineralölwirtschaft, und andererseits die Automobilindustrie mit ein. Beim **D**eutschen **I**nstitut für **N**ormung e.V. (DIN) werden die interessierten Kreise bei der Normerstellung, wie z. B. der ADAC und Behördenvertreter beteiligt. [59]

Dabei werden zur Untersuchung des jeweiligen Kraftstoffes einheitliche Verfahren mit speziell festgelegten Prüfnormen vorgeschrieben. Somit besitzt jedes genormte Qualitätsmerkmal mindestens eine gültige Prüfnorm. Damit kann eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichergestellt werden. [59]

Nachfolgend werden die drei wichtigsten Kraftstoffe für Dieselmotoren mit ihren Anforderungen entsprechend der gültigen Normen aufgeführt.

2.2.1 Dieselkraftstoff

Reiner Dieselkraftstoff besteht aus einer Vielzahl von schwersiedenden, langkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen (C9 bis C30), welche zum Verfall neigen und die Selbstzündung durch die Bildung von freien Radikalen erlauben. Den größten Anteil am Kraftstoff haben dabei Alkane (Paraffine), Cycloalkane (Cycloparaffine), Alkene (Olefine) und aromatische Kohlenwasserstoffe. Weitere Bestandteile, wie z. B. Schwefel sind ebenfalls von großer Bedeutung, obwohl sie lediglich in sehr kleinen Konzentrationen im Dieselkraftstoff auftreten. [46] [59]

Alkane sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Bindung von Wasserstoff. Als Dieselkraftstoff eignen sich vor allem kettenförmige Kohlenwasserstoffe, Normalparaffine, mit einfacher Kohlenstoffbindung. Jene sind im Rohöl in hoher Konzentration vorhanden. Der Nachteil von ihnen ist jedoch das schlechte Fließverhalten bei Kälte (Paraffinausscheidung). [6] [46] [57]

Cycloalkane bestehen aus ringförmig angeordneten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer Einfachbindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Anzahl der Cycloalkane variiert im Rohöl. Gegenüber Alkenen weisen sie jedoch ein gutes Kälteverhalten auf, aber besitzen nur eine mittlere Zündwilligkeit. [6] [46] [57]

Alkene sind einfach oder mehrfach ungesättigte, kettenförmige Kohlenwasserstoffe mit einer einfachen Doppelbindung bei langkettigen Diesel-Olefinen. Verglichen mit den

kurzkettigen Alkenen die im Ottokraftstoff vorkommen, beeinflussen diese nur gering das Brennverhalten und die physikalischen Eigenschaften. [6] [46] [57]

Aromatische Kohlenwasserstoffe bestehen aus ringförmigen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen. Eine Unterscheidung in mehrkernige Aromate wird nach der Anzahl der aromatischen Ringsysteme vorgenommen. Durch den großen Siedebereich von 180 ℃ bis 370 ℃ können viele aromatische Kohl enwasserstoff-Verbindungen gegenwärtig sein. Mono-Aromate besitzen dabei den größten Anteil mit 15-25 Masse-%, Di-Aromate haben 5 Masse-% und Tri-Aromate haben mit den Tri+-Aromaten weniger als 1 Masse-% Anteil. [6] [46] [57]

Charakteristisch für den Dieselkraftstoff ist die schnelle Zündwilligkeit. Ausgelöst wird jene nach REIF (2010) [62] durch die langkettigen Kohlenwasserstoffmoleküle und durch chemische Verbindungen, die keine stabilen Radikale bilden.

Durch die steigende Molekülgröße (Kettenlänge) der Kohlenwasserstoff-Verbindungen, wie in Abbildung 1 zu sehen, nimmt die Stabilität der Moleküle ab. Gleichzeitig steigt die Zündwilligkeit des Dieselkraftstoffes, welche durch die Cetanzahl beschrieben wird. Die Cetanzahl wird in einem genormten Einzylinder-Prüfmotor (CFR- oder BASF-Prüfmotor) bestimmt, wobei mit konstantem Zündverzug zwischen Kraftstoffeinspritzung und Verbrennungsbeginn gearbeitet wird. Als Referenz dient ein Kraftstoffgemisch aus Cetan und α-Methyl-Naphthalin, wobei für den Vergleichskraftstoff Cetan die Cetanzahl 100 und für α-Methyl-Naphthalin die Cetanzahl 0 festgelegt wurde. Abweichend dazu wird jedoch in Abbildung 1 eine Cetanzahl bei Alkanen mit 18 Kohlenstoffatomen von über 100 dargestellt. In der verwendeten Quelle sind dazu keine genaueren Erläuterungen angegeben. [6]

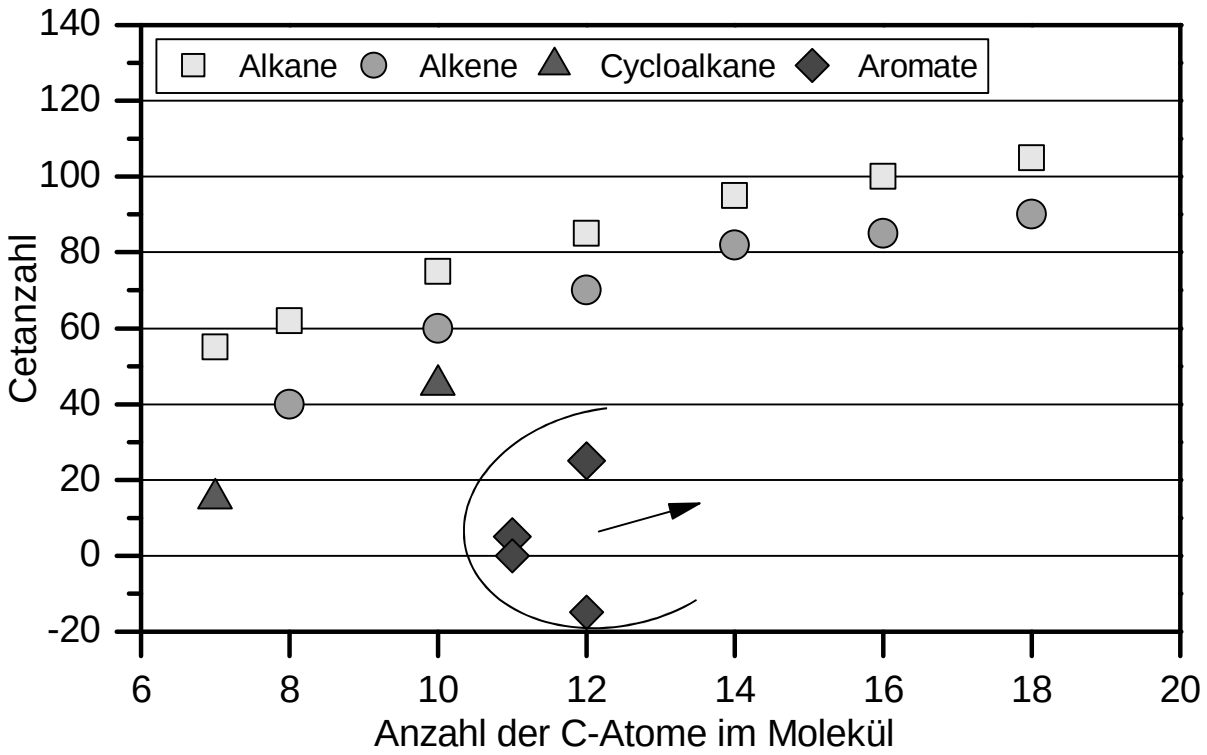


Abbildung 1: Cetanzahlen nach HAGENOW (2007) [46] in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Neben den Kohlenwasserstoffen sind zusätzlich noch Additive im Dieselkraftstoff vorhanden, um zahlreiche negative Eigenschaften und somit die Qualität des Dieselkraftstoffes zu verbessern. Hierfür kommen „Additivpakete“ zum Einsatz, um eine große Bandbreite zur Qualitätsverbesserung abzudecken. Die Gesamtkonzentration ist dabei mit einem Anteil von kleiner als 0,1 % gering, um die physikalischen Eigenschaften von Dichte, Viskosität und Siedeverlauf des Dieselkraftstoffes nicht zu verändern. Zu den bedeutendsten Additiven zählen dabei: Stoffe zur Vermeidung von Schaumbildung beim Tanken – Antischaumadditive, Komponenten zur Verhinderung von Ablagerungen und Verkokungen an der Einspritzdüse – Detergenzien, Substanzen für die Betriebssicherheit im Niedrigtemperaturbereich – Fließverbesserer, Mittel für den Schutz des Kraftstoffsystems – Korrosionsinhibitoren, Zusätze für einen niedrigen Verschleiß der Einspritzssysteme – Schmierfähigkeitsverbesserer sowie Bestandteile zur Erhöhung der Cetanzahl – Zündverbesserer. [6] [52] [62]

Anforderungen gemäß DIN EN 590

Gemäß § 4 der 10. BImSchV [2] darf Dieselkraftstoff „nur dann gewerbsmäßig oder im Rahmen wirtschaftlicher Unternehmungen gegenüber dem Letztverbraucher in den Verkehr gebracht werden…“ *ANON* (2009) [2], wenn u.a. die DIN EN 590 erfüllt wird.

In Tabelle 1 wird ein Teil der allgemeinen und klimatischen Anforderungen und der dazu vorgeschriebenen Prüfverfahren für Dieselkraftstoffe gemäß DIN EN 590 dargestellt.

Alkane fallen im Winter bei bereits geringen Minusgraden als Paraffinkristalle aus. Diese können dann Leitungen, Kraftstofffilter und Einspritzsystem verstopfen. Damit ist der störungsfreie Betrieb des Dieselmotors nicht mehr gewährleistet. Anhand der Cold Filter Plugging Point Methode (CFPP) kann die Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Durch Kälteschutz-Additive kann das Verhalten verbessert werden. Anhand dieses Fließverbesserers kann eine Betriebssicherheit für den Dieselkraftstoff im Winter gewährleistet werden. [59]

Von weiterer Bedeutung ist die Spezifikation der Dichte. Hierbei legt die Obergrenze indirekt den Anteil der höher siedenden Anteile sowie schwerer Aromate im Dieselkraftstoff fest, da beide Komponenten eine hohe Dichte besitzen. [46]

In der DIN EN 590 ist auch der sogenannte 95 %-Punkt festgelegt, der T95. Bei dieser Kennzahl soll bei einer Temperatur von 360 °C ein K ondensatvolumen von 95 % bei einer Standarddestillation verdampft sein. Diese Temperatur gilt als Siedepunkt des Dieselkraftstoffes. Dadurch kann der Anteil höher siedender Kohlenwasserstoffe begrenzt werden. [46]

Die Schmierfähigkeit („lubricity“) des Kraftstoffes sorgt für die Schmierung der Einspritzpumpe, welche für die Versorgung des Motors mit Kraftstoff zuständig ist. Diese Schmierfähigkeit wird mit der „wear scar diameter“ Methode, unter der Verwendung eines Schwingungsverschleiß-Prüfgerätes, ermittelt. [62]

Bei HAGENOW (2007) [46] werden weitere Eigenschaften, ergänzend zu den bereits genannten, ausführlich beschrieben.

Tabelle 1: Allgemeine sowie klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) und Prüfverfahren an Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 2009+A1:2010 [32]

Eigenschaften	Einheiten	Grenzwerte min.	Grenzwerte max.	Prüfverfahren
Allgemein anwendbare Anforderungen				
Cetanzahl	-	**51,0**	**-**	EN ISO 5165 EN 15195
Cetanindex	-	**46,0**	**-**	EN ISO 4264
Dichte bei 15 °C	kg/m³	**820,0**	**845,0**	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	% (m/m)	**-**	**8,0**	EN 12916
Schwefelgehalt	mg/kg	**-**	**10,0**	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Flammpunkt	°C	**> 55**	**-**	EN ISO 2719
Koksrückstand (von 10 % Destillationsrückstand)	% (m/m)	**-**	**0,30**	EN ISO 10370
Aschegehalt	% (m/m)	**-**	**0,01**	EN ISO 6245
Wassergehalt	mg/kg	**-**	**200**	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	**-**	**24**	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	**Klasse 1**		EN ISO 2160
Fettsäure-Methylestergehalt (FAME)	% (V/V)	**-**	**7,0**	EN 14078
Oxidationsstabilität	g/m³	**-**	**25**	EN ISO 12205
	h	**20**	**-**	EN 15751
Schmierfähigkeit, korrigierter "wear scar diameter" (wsd 1,4) bei 60 °C	µm	**-**	**460**	EN ISO 12156-1
Kinematische Viskosität bei 40 °C	mm²/s	**2,00**	**4,50**	EN ISO 3104
Destillation				EN ISO 3405
%(*V/V*) aufgefangen bei 250 °C	% (V/V)		**< 65**	
%(*V/V*) aufgefangen bei 350 °C	% (V/V)	**85**		
95 % Punkt aufgefangen bei	°C		**360**	
Klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima)				
CFPP	°C			EN 116
CFPP Klasse A			**+ 5**	
CFPP Klasse B			**0**	
CFPP Klasse C			**- 5**	
CFPP Klasse D			**- 10**	
CFPP Klasse E			**- 15**	
CFPP Klasse F			**- 20**	

2.2.2 Rapsölkraftstoff

Für den Einsatz von Pflanzenölen als Kraftstoff sind Glycerinester von unterschiedlichen gesättigten, einfach ungesättigten und mehrfach ungesättigen Pflanzenölen geeignet. Pflanzenöle bestehen größtenteils aus Triglyceriden, zu einem geringen Teil auch aus Mono- und Diglyceriden. Glyceride sind Ester aus Glycerin und vorwiegend drei Fettsäuren (Triglycerid), selten auch mit einer (Monoglycerid) oder zwei Fettsäuren (Diglycerid). Glycerinester werden durch Trennung der flüssigen Ölphase von der festen Phase der Ölfrüchte gewonnen, in denen das Öl zumeist in Form von Triglyceriden vorliegt. Beispiele für Pflanzenöle, die derzeit in Dieselmotoren als Kraftstoff Verwendung finden, sind Rapsöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl. Diese Pflanzenöle unterscheiden sich durch die Kohlenstoffzahl und den Sättigungsgrad der als Ester am Glycerin gebundenen Fettsäuren. [8] [51]

Bei Pflanzenölen wird zwischen nichtrocknenden, halbtrocknenden und trocknenenden differenziert. Trocknende Öle, sind flüssige Pflanzenfette, die durch Oxidation mit Sauerstoff und darauffolgender Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren, zur Verdickung des Pflanzenöls führen. Dies wird auch als „Verharzen“ bezeichnet. Eindeutige Unterschiede verglichen mit einem konventionellen Dieselkraftstoff ergeben sich aus dem Vorhandensein von Sauerstoff im Molekül und der deutlich höheren Viskosität. [51]

Anforderungen gemäß DIN 51605

Rapsölkraftstoff sollte nach § 9 der 10. BImSchV [2] mindestens die Anforderungen der DIN V 51605 „Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren - Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren“ aus dem Jahr 2006 einhalten. Die DIN V 51605 hat den Status einer Vornorm und wurde 2010 von der DIN 51605 abgelöst. Die Prüfverfahren für diese Norm werden in Tabelle 2 in der DIN 51605 den erforderlichen Eigenschaften gegenüber gestellt.

Der typische mittlere Heizwert von Rapsölkraftstoff liegt im Bereich von etwa 37,5 MJ/kg. In der Rapsölkraftstoff-Norm DIN 51605 wird der spezifische Heizwert bei mindestens 36,0 MJ/kg definiert und ist somit infolge des höheren Sauerstoffgehalts niedriger als der von Dieselkraftstoff, welcher bei durchschnittlich 42,5 MJ/kg liegt. [62]

Begrenzt wird die kinematische Viskosität bei 40 ℃ auf 36 mm^2/s. Dieser Wert ist um das zehnfache höher als bei Dieselkraftstoff. Eine zu hohe Viskosität des Kraftstoffes wirkt sich negativ auf die Fließ- und Pumpfähigkeit sowie auf das Zerstäubungsverhalten bei einem nicht umgerüsteten Motor aus. Trotz Vorwärmung kann der Rapsölkraftstoff zähflüssiger bleiben als ein Dieselkraftstoff. [71]

Phosphor kann im nicht-raffinierten Rapsölkraftstoff in Form von Phospholipiden in erhöhter Konzentration vorliegen. Seit 1. Januar 2012 gilt für den Phosphorgehalt ein neuer maximaler Grenzwert mit 3,0 mg/kg. Nach KOßMEHL (1998) [53] verhält sich die Oxidationsstabilität abhängig zu den Phospholipiden. Die Oxidationsstabilität wird dabei indirekt proportional mit der steigenden Anzahl der Phospholipide gesenkt. Ein weiteres

Merkmal stellt die Hydratisierbarkeit dar. Durch diese Quellung in Wasser können technische Prozesse im Motor verschlechtert werden, indem zum Beispiel eine Verstopfung des Filters hervorgerufen wird. Phosphor „senkt die Verbrennungstemperatur, kann im Brennraum zu Ablagerungen führen und möglicherweise eine Änderung des Emissionsverhaltens hervorrufen“ [63]. Da Phosphor ebenso wie Schwefel als Katalysatorgift wirken kann, ist für beide ein Grenzwert nötig, um Beschädigungen im Abgasnachbehandlungssystem zu verhindern. Aschebildende Elemente wie Calcium und Magnesium sind seit dem 1. Januar 2012 mit Maximalwerten von 1,0 mg/kg aufgeführt. [35] [63] [75]

Die Säurezahl besitzt in der Norm ebenso einen Grenzwert, um vor allem Aufschluss über die Neigung zu Korrosionen und Verschleiß widerzuspiegeln. Sie beschreibt bei Rapsölkraftstoff die Menge an freien Fettsäuren. Laut REMMELE (2002) können „freie Fettsäuren mit basischen Komponenten des Motoröls reagieren“ [63]. Hinzu kommt, dass die Säurezahl stark abhängig vom Grad der Alterung und der Raffination ist. [40] [63]

Die Iodzahl weist auf die Anzahl an Doppelbindungen hin und kann als Qualitätskontrolle für den Kraftstoff gelten. Somit kann vorab die „Neigung zu Ablagerungen im Brennraum und an Einspritzdüsen bei der Verbrennung im Motor geklärt werden“ [63]. [51]

Die Cetanzahl wird in der Norm DIN 51605 nicht aufgeführt, da die Messung in einem genormten Einzylinder-Prüfmotor nicht für Pflanzenöle geeignet ist. Eine Bestimmung könnte nur durch Abänderungen der Prüfbedingungen vollzogen werden, wie etwa Erhöhung des Düsenabspritzdrucks oder eine Kraftstoff-Vorwärmung. Neben der Bestimmung in einem Prüfmotor, kann die Zündwilligkeit auch anhand einer abgeleiteten Cetanzahl (ACZ), ohne Prüfmotor, über die Dauer des Zündverzuges bestimmt werden. [2] [51]

Tabelle 2: Anforderungen und Prüfverfahren an Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605:2010-09 [35]

Eigenschaften	Einheiten	Grenzwerte min.	Grenzwerte max.	Prüfverfahren
Allgemein anwendbare Anforderungen				
Visuelle Begutachtung	**Frei von sichtbaren Verunreinigungen und Sedimenten sowie freiem Wasser**			
Dichte bei 15 °C	kg/m^3	**910,0**	**925,0**	DIN EN ISO 3675 oder DIN EN ISO 12185 inkl. ISO 12185 Technical Corrigendum 1
Kinematische Viskosität bei 40 °C	mm^2/s	**-**	**36,0**	DIN EN ISO 3104
Heizwert	MJ/kg	**36,0**	**-**	DIN 51900-1 und DIN 51900-2 oder DIN 51900-2 und DIN 51900-3
Iodzahl	g Iod/100g	**-**	**125**	DIN EN 14111
Säurezahl	mg KOH/g	**-**	**2,0**	DIN EN 14104
Flammpunkt nach Pensky-Martens	°C	**101**	**-**	DIN EN ISO 2719
Zündwilligkeit (ACZ)	-	**40**	**-**	derzeit kein normiertes Prüfverfahren
Oxidationsstabilität bei 110 °C	h	**6,0**	**-**	DIN EN 14112
Gesamtverschmutzung	mg/kg	**-**	**24**	DIN EN 12662:1998-10
Schwefelgehalt	mg/kg	**-**	**10**	DIN EN ISO 20884 oder DIN EN ISO 20846
Phosphorgehalt	mg/kg	**-**	**3,0**	DIN 51627-6
Calciumgehalt	mg/kg	**-**	**1,0**	DIN 51627-6
Magnesiumgehalt	mg/kg	**-**	**1,0**	DIN 51627-6
Wassergehalt	mg/kg	**-**	**750**	DIN EN ISO 12937

In Tabelle 3 ist zu erkennen, dass die kinematische Viskosität von Rapsöl mit steigender Temperatur abnimmt. Daraus ist ersichtlich, dass die Fließfähigkeit abhängig von der Temperatur ist.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte stellen keine Spezifikations- oder Grenzwerte dar und sollen lediglich zur Information dienen.

Tabelle 3: Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur nach DIN 51605:2010-09 [35]

Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur													
Temperatur	℃	**-10**	**0**	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**	**90**	**100**
Kinematische Vikosität	mm^2/s	**436**	**215**	**119**	**73,1**	**48,7**	**34,0**	**24,4**	**18,3**	**14,2**	**11,4**	**9,2**	**7,8**

2.2.3 Fettsäure-Methylester-Kraftstoff

Bei niedrigen Temperaturen kann durch Umesterung mit dem Alkohol Methanol Pflanzenöl an den konventionellen Dieselkraftstoff angepasst werden. Dabei wird das Glycerin durch drei Methanmoleküle ohne Veränderung der Fettsäuren aus der Esterbindung verdrängt. Als Endprodukte entstehen hierbei Fettsäure-Methylester (FAME), sogennater Biodiesel, und Glycerin. Dieser Biodiesel kann daraufhin als Kraftstoff in Dieselmotoren genutzt werden, wenn eine Freigabe durch den Hersteller besteht. [51]

FAME ist Dieselkraftstoff ähnlicher im Vergleich zu Pflanzenöl. Inbesondere im Hinblick auf die Viskosität sind im Dieselmotor nach SYASSEN (1996) [70] und WATTER (2011) [74] keine Anpassungen notwendig, da im Vergleich zu reinem unbehandelten Pflanzenölen eine deutlich geringere Viskosität vorhanden ist und Fettsäure-Methylester deshalb ohne Anpassungen eingesetzt werden können.

Fettsäure-Methylester (FAME: Fatty Acid Methyl Ester) kann zu 100 % einen Dieselkraftstoff ersetzen oder auch als Blendkomponente mit dem konventionellen Dieselkraftstoff gemischt werden. Bis zu einem maximalen FAME-Anteil von 5 % ist dies nach DIN EN 590 für Dieselkraftstoff zugelassen. [62]

Anforderungen gemäß DIN EN 14214

Laut § 5 der 10. BImSchV [2] muss Fettsäure-Methylester-Kraftstoff die Anforderungen nach DIN EN 14214 erfüllen, auch wenn er nur als Zusatz verwendet wird.

In Tabelle 4 sind die Anforderungen mit den zugehörigen Prüfverfahren laut DIN EN 14214 für die Verwendung von FAME als Kraftstoff in einem Dieselmotor aufgeführt. In Tabelle 5 sind die klimatisch abhängigen Anforderungen angegeben.

Tabelle 4: Anforderungen und Prüfverfahren an Fettsäure-Methylester gemäß DIN EN 14214:2011-08 [33]

Eigenschaften	Einheiten	Grenzwerte min.	Grenzwerte max.	Prüfverfahren
Allgemein anwendbare Anforderungen				
Fettsäure-Methyl-Ester-Gehalt	% (m/m)	**96,5**	**-**	EN 14103
Dichte bei 15 °C	kg/m^3	**860**	**900**	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskosität bei 40 °C	mm^2/s	**3,50**	**5,00**	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	**101**	**-**	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Schwefel-Gehalt	mg/kg	**-**	**10,0**	EN ISO 20846 EN ISO 20884 WI 019 376
Cetanzahl	-	**51,0**	**-**	EN ISO 5165
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	% (m/m)	**-**	**0,02**	ISO 3987
Wassergehalt	mg/kg	**-**	**500**	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	**-**	**24**	EN ISO 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosions-grad	**Klasse 1**		EN ISO 2160
Oxidationsstabilität	h (bei 110 °C)	**8,0**	**-**	EN 15751
	h (bei 110 °C)	**8,0**	**-**	EN 14112
	s	**…**	**-**	WI 019 370
Säurezahl	mg KOH/g	**-**	**0,50**	EN 14104
Iodzahl	g Iod/100g	**-**	**120**	EN 14111
Gehalt an Linolsäure-Methylester	% (m/m)	**-**	**12,0**	EN 14103
Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäure-Methylestern mit ≥ 4 DB	% (m/m)	**-**	**1**	EN 15779
Methanol-Gehalt	% (m/m)	**-**	**0,20**	EN 14110
Monoglycerid-Gehalt	% (m/m)	**-**	**0,80**	EN 14105
Diglycerid-Gehalt	% (m/m)	**-**	**0,20**	EN 14105
Triglycerid-Gehalt	% (m/m)	**-**	**0,20**	EN 14105
Gehalt an freiem Glycerin	% (m/m)	**-**	**0,02**	EN 14105 EN 14106
Gehalt an Gesamt-Glycerin	% (m/m)	**-**	**0,25**	EN 14105
Gehalt an Alkali-Metallen (Na+K)	mg/kg	**-**	**5,0**	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Gehalt an Erdalkali-Metallen (Ca+Mg)	mg/kg	**-**	**5,0**	EN 14538
Phosphor-Gehalt	mg/kg	**-**	**4,0**	EN 14107 WI 019 376

Tabelle 5: Klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) und Prüfverfahren an Fettsäure-Methylester gemäß DIN EN 14214:2011-08 [33]

Eigenschaften	Einheiten	Grenzwerte min.	Grenzwerte max.	Prüfverfahren
Klimatische abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima)				
CFPP	℃			EN 116
CFPP Klasse A			**+ 5**	
CFPP Klasse B			**0**	
CFPP Klasse C			**- 5**	
CFPP Klasse D			**- 10**	
CFPP Klasse E			**- 15**	
CFPP Klasse F			**- 20**	

2.2.4 Alkohole

Alkohole werden größtenteils in Ottomotoren eingesetzt. Beispiele wären dafür E 5, E 10 oder E 85. Die dem „E“ angefügte Zahl gibt an, wie viel Volumenprozent Ethanol dem Benzin beigemischt worden sind.

Gekennzeichnet sind Alkohole durch den Sauerstoffgehalt infolge der vorhandenen Hydroxylgruppe (-OH). [59]

Die häufigsten Anwendungen im Bereich Dieselkraftstoffe finden die Alkohole Methanol (CH_3OH) und Ethanol (C_2H_5OH). Um als Kraftstoff in einem Selbstzündungsmotor eingesetzt werden zu können, sind Anpassungen an der Einspritzanlage aufgrund der geringen Dichte der beiden Alkohole notwendig. Dadurch kann eine Erhöhung der Einspritzmenge erzielt werden. Ebenfalls ist die geringe Zündwilligkeit von Methanol und Ethanol nachteilig, was eine Optimierung des Motors durch Erhöhung der Verdichtungsverhältnisse erforderlich macht. Hinzu kommt die nötige Vorheizung der Ansaugluft, hohe Flüchtigkeit, geringe Schmierwirkung und die Neigung zur Korrosion. Zusätzlich erscheint der Einbau einer zweiten parallel geschalteten Einspritzanlage oder der Einsatz einer Glühkerze als unausweichlich. Eine Lösung wäre nach REIF (2010) [62] die Anwendung von Additiven, deren Gesamtkonzentration, wie bei Dieselkraftstoff, bei weniger als 0,1 % liegt und somit keinen Einfluss auf physikalische Kenngrößen hat. Des Weiteren können Alkohole im Dieselmotor als Alkohol-Dieselkraftstoff-Mischungen eingesetzt werden. Hierdurch entsteht jedoch das Problem der geringen Mischbarkeit von Methanol und Ethanol mit Dieselkraftstoff bei Umgebungstemperatur. Somit ist eine größere Menge an Lösungsvermittler notwendig, wie etwa Ethylacetat. Trotz des enormen Aufwandes für den Einsatz von Methanol und Ethanol in einem Selbstzündungsmotor, sind die Reduzierung der Ruß- und NO_x-Emissionen von großem Vorteil. [6] [59]

Die Strukturformeln von Methanol und Ethanol sind in Abbildung 2 dargestellt. Methanol hat hierbei ein C/H-Verhältnis von 3 und Ethanol ein C/H-Verhältnis von 4. Im Vergleich dazu besitzt der Dieselkraftstoff ein C/H-Verhältnis von ungefähr 6,5. Das Verhältnis von C/H beschreibt dabei den Anteil in Gewichtsprozenten von Wasserstoff und Kohlenstoff im Kraftstoff. Ein hoher Kohlenstoffanteil sorgt für einen hohen Siedepunkt, zugleich für

einen bedeutenden Ausstoß an CO_2-Emissionen und bei hohen Verbrennungstemperaturen für einen Anstieg der NO_x-Emissionen. [45] [59]

Strukturformel Methanol (CH_4O) Strukturformel Ethanol (C_2H_6O)

Abbildung 2: Strukturformel Methanol und Ethanol nach [54]

Der Sauerstoffgehalt führt zu einem niedrigeren Heizwert, verglichen mit reinen Kohlenwasserstoffen und erfordert somit einen höheren Kraftstoffdurchsatz bei gleichem Wirkungsgrad. [59]

2.3 Triethylcitrat und Tributylcitrat

Triethylcitrat und Tribuytlcitrat werden durch die Veresterung von Zitronensäure und dem Alkohol Ethanol bzw. Butanol hergestellt. Diese beiden Zitronensäureester entstehen dabei aus drei Veresterungsschritten. Nachstehend wird die genaue Herstellung beschrieben.

2.3.1 Herstellung

Ethanol (C_2H_5OH) gehört zu den einwertigen Alkanolen. Es wird auch als Ethylalkohol, Weingeist oder „Alkohol“ bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine klare und farblose Flüssigkeit mit einem typischen brennenden Geruch. Durch die leichtentzündliche Eigenschaft stellt Ethanol in Luft ein explosives Gemisch dar. Seine Explosionsgrenzen liegen zwischen 3,4 und 15,0 Volumen-% bei Mischung mit der in Luft enthaltenem Sauerstoff. Der Schmelzpunkt von Ethanol liegt bei -114,5 °C, der Siedepunkt bei 78,3 °C, der Flammpunkt nach Abel-Pensky bei 12 °C c.c[1]. und die Zündtemperatur bei 425 °C. Die wichtigste funktionelle Gruppe ist die Hydroxylgruppe. Diese OH-Gruppe bedingt den hohen Siedepunkt, da Ethanol ein Dipol ist und somit ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende besitzt. Durch Wechselwirkungen aufgrund dieser Polarität können Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Mischungen mit Lösungsmitteln wie etwa Wasser, Ether, Chloroform, Benzin und Benzol sind deshalb auch in jedem Verhältnis möglich. [65]

Ethanol unterliegt der Wassergefährdungsklasse 1, schwach wassergefährdend[2] (VwVwS (2005) [12]) und besitzt einen Heizwert von 29.680 kJ/kg. [65]

Die Herstellung kann durch alkoholische Gärung oder Olefinhyrdatation erfolgen. [4]

[1] c.c.: closed cup = geschlossener Tiegel

[2] Diese Einstufung bezieht sich auf reinen, unvergällten Alkohol; vergällter Alkohol nach § 88 Branntweinverwertungsverordnung (VwO) ist gemäß Anhang 4 (Einstufung von Gemischen in Wassergefährdungsklassen) einzustufen.

Die Olefinhydratation wird in ein direktes und ein indirektes Verfahren unterschieden. Beim indirekten Verfahren der chemischen Synthese wird Ethanol meist aus dem Olefin Ethylen (C_2H_4) unter Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) mit darauf folgender Verseifung der Schwefelsäureester hydratisiert. Als Verseifung wird dabei die Hydrolyse eines Esters durch die wässrige Lösung eines Hydroxids verstanden. Diese ist nach der Verdünnung notwendig, um eine Rückreaktion zu Ethylen zu verhindern. [4] [54]

Das direkte Verfahren besteht darin, dass in der Gasphase bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zusammen mit Wasserdampf, Ethen zu Ethanol umgewandelt wird. Die auf Silikagel oder Aktivkohle aufgebrachte Phosphorsäure oder Schwefelsäure wird als Katalysator verwendet. Übliche Prozessbedingungen sind dabei eine Temperatur von 300 °C und ein Druck von 70 bar sowie eine kurze Ve rweilzeit, um die Bildung von Nebenprodukten wie etwa Diethylether und Ethylenoligomere so gering wie möglich zu halten. [4] [54]

Bei der alkoholischen Gärung können durch den anaeroben Abbau anhand von bestimmten Enzymen Kohlenhydrate, vor allem Glucose, in Ethanol und Kohlendioxid abgebaut werden. Die Glucose stammt dabei z. B. aus der Zuckerrübe, dem Zuckerrohr, anderen zuckerhaltigen Früchten sowie aus Maischen von stärke- und cellulosehaltigen Produkten. Bevorzugte Mikroorganismen für den Prozess der alkoholischen Gärung sind Hefen. Vor allem Hochleistungshefen, wie *Saccharomyces cerevisiae* (MEYEN 1883), weisen geeignete Eigenschaften auf, weil sie sehr robust und leicht zu kultivieren sind. Als Nebenprodukte bei der alkoholischen Gärung mit Hefen entstehen Säuren, Glycerin, Aldehyde, Ester und höhere Alkohole, hierbei vor allem die Fuselöle (Fuselalkohole). [51] [54] [65]

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2 \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

Glucose Ethanol + Kohlenstoffdioxid

Der Abbau der Kohlenhydrate verläuft durch die Glykolyse nach den Beschreibungen von HORTON (2008) [48] in zehn Einzelschritten und wird als Embden-Meyerhof-Parnas-Weg (EMP-Weg) bezeichnet. Ein Glucose-Molekül wird dabei in zwei Pyruvat-Moleküle abgebaut. Dabei wird Energie in Form von einem Molekül Adenosintriphosphat (ATP) gewonnen, und zwei Moleküle NADH werden erzeugt.

Die Verwendung von Cellulose aus Restsubstanzen von Pflanzen, wie etwa aus Holz oder Stroh, stellt eine umweltfreundliche Alternative dar. Denn bei der Nutzung von pflanzlichen Reststoffen ist keine intensive landwirtschaftliche Bewirtschaftung notwendig. Ebenso haben diese Substanzen einen geringen Anspruch an die Bodenbeschaffenheit. Jedoch stellt sich der Aufschluss von Cellulose als sehr aufwändig dar. Hierbei muss laut den Untersuchungen von SCHWANK (1986) [67] vor der Vergärung ein Umwandlungsprozess stattfinden, der je nach Art der Pflanze die verschiedenen Typen von Cellulose in Glucose umwandelt. Dies kann durch Hilfe von Enzymen und Hefen geschehen oder anhand von hochkonzentrierter Schwefelsäure durch z. B. das Hochdruck-Verfahren.

Eine Alternative zur Glykolyse stellt der Entner-Doudoroff-Weg (ED-Weg) dar. Bei diesem Weg findet der Zuckerabbau durch Bakterien statt. Große Anwendung findet dabei das Bakterium *Zymomonas mobilis* (LINDNER 1928). Hierbei entstehen ebenfalls aus einem Molekül Glucose zwei Moleküle Pyruvat. Verglichen mit der normalen Glykolyse wird dabei ein Zwischenprodukt gebildet, 2-Keto-3-desoxy-6-phosphogluconat. Im Gegensatz zum EMP-Weg werden hier zwei ATP-Moleküle und zwei NADH-Moleküle erzeugt. [48]

Durch die alkoholische Gärung entsteht bestenfalls gemäß ARPE (2007) [4] eine 18 %ige Ethanol-Lösung, da bei höheren Konzentrationen die Hefezellen Schaden nehmen könnten.

Destillationskolonnen sind eine erste Abtrennstufe, um leicht flüchtige Bestandteile zu entfernen. Anhand dieser Destillation kann Ethanol durch einfache Trennkolonnen bei der Trennung eines Zweistoffgemisches aufkonzentriert werden. [51]

Durch Rektifikation kann das Ethanol auf mehr als 95 Masse-% konzentriert werden. Hierbei wird das vorher gewonnene Destillat weiter aufkonzentriert und gereinigt. Ethanol mit sehr geringem Wasseranteil erhält man durch Azeotrop-Destillation. Dazu wird eine weitere Komponente wie Benzol (Young-Verfahren) oder Trichlorethylen (Drawinol-Verfahren) benötigt. Ebenso kann eine Entwässerung unter anderem durch die Destillation über gebrannten Kalk, geglühte Pottasche oder geglühtes Kupfersulfat stattfinden. Dies findet jedoch auf Kosten der Ausbeute statt. Das vollständig abgetrennte, gereinigte und konzentrierte Ethanol durchläuft für den technischen Einsatz als Kraftstoff somit eine Absolutierung. Das daraus erhaltene absolutierte Ethanol enthält weniger als 0,3 Vol.-% Wasser. Als weiteres wird für die ausschließliche Nutzung als Kraftstoff das hergestellte Ethanol durch Denaturieren mit einem Vergällungsmittel versetzt und somit für den Verzehr unbrauchbar gemacht. [65]

Ob das Ethanol durch eine chemische Synthese oder durch alkoholische Gärung hergestellt worden ist, kann durch die Radiokohlenstoff-Datierung bestimmt werden, die sogenannte C14-Methode oder Radiokarbonmethode. Grundlage dieser Methode ist, dass die Menge an gebundenen radioaktiven C14-Atomen bei abgestorbenen Organismen, im Vergleich zur Isotopenfraktionierung, abnimmt. Bei dieser Methode kann durch physikalische und chemische Reaktionen eine Änderung der Isotopenverhältnisse festgestellt werden. [65]

Ein weiteres Verfahren ist die Deuterium-NMR-Spektroskopie. Bei dieser zweidimensionalen „Nuclear-Magnetic-Resonance-Spectroscopy“ kann nicht nur zwischen den beiden Herstellungsverfahren von Ethanol unterschieden werden, sondern es können auch Mischungen verschiedener Gärungsalkohole erfasst werden. [65]

Der Hauptrohstoff für die Ethanol-Herstellung in Deutschland ist gemäß MASTNY (2007) [56] Getreide. Laut dem Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) und dem Bundesverband der deutschen Ethanolwirtschaft e. V. (BDBe) hat die inländische Ethanol Produktion in den letzten Jahren kontinuierlich zugenommen. [10]

Gemäß der Norm DIN EN 228 für unverbleite Kraftstoffe sind Mischungen von Ethanol mit Benzin bis zu 10 % erlaubt. Seit 1. Januar 2011 ist es in Deutschland möglich bis zu 10 % Ethanol zum Ottokraftstoff, besser bekannt unter E 10, beizumischen. Es kann auch Bioethanol, ausschließlich hergestellt aus Biomasse, in Ottomotoren verwendet werden. Üblicherweise werden dafür 85 % Bioethanol und 15 % Benzin als E 85 angeboten. Flexible Fuel Vehicles (FFV) sind geeignet, um mit einem E 85 Kraftstoffgemisch betrieben zu werden. [2] [9]

Aus Gründen der Betriebssicherheit wird kein reines Bioethanol verwendet. Deshalb wird dem Bioethanolkraftstoff ein Anteil speziell leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe oder auch Benzin hinzugefügt. Ursache dafür ist das ungenügende Kaltstart- und Kaltlaufverhalten bei Temperaturen von unter 15 °C. Ebenfalls wird ei ne Verschiebung der oberen Explosionsgrenze herbeigeführt, um eine Entzündung des Kraftstoffes im Tank zu verhindern. Die genauen Anforderungen und Prüfverfahren für Ethanol als Kraftstoff sind in der Norm DIN 51625 aufgeführt. [2] [29]

Butanol ($C_4H_{10}O$) gehört ebenfalls zu den Alkanolen, welche ebenso wie bei Ethanol den Alkoholen angehören. Es kann jedoch in vier verschiedenen Strukturisomeren auftreten: zweimal als primärer (Butan-1-ol oder 2-Methyl-1-propanol bzw. Isopropanol), einmal als sekundärer (Butan-2-ol) und einmal als tertiärer Alkohol (2-Methyl-2-propanol). Die zugehörigen Strukturformeln sind in Abbildung 3 dargestellt. Allen diesen Butanol-Isomeren ist übereinstimmend, dass sie farblose brennfähige Flüssigkeiten, bzw. bei tertiärem Butanol einen Feststoff bei Raumtemperatur in Form von weißen Kristallen, darstellen. Butanol ist in Wasser gering, hingegen in organischen Lösungsmitteln vollständig löslich. Butanol wird in die Wassergefährdungsklasse 1 (VwVwS (2005) [12]), schwach wassergefährdend, eingestuft.

Butan-1-ol hat einen Schmelzpunkt von -90 °C, einen Siedepunkt zwischen 117 °C und 118 °C und einen Flammpunkt nach Abel-Pensky von 35 °C c.c. Isobutanol besitzt einen Schmelzpunkt bei -108 °C, einen Siedepunkt bei 108 °C und einen Flammpunkt nach Abel-Pensky von 28 °C c.c. Sekundäres Butanol errei cht seinen Schmelzpunkt bei -115 °C, seinen Siedepunkt bei 100 °C und den Flamm punkt nach Abel-Pensky bei 24 °C c.c.. Tertiäres Butanol hat den Schmelzpunkt bei 25,6 °C, den Siedepunkt bei 82,5 °C und den Flammpunkt nach Abel-Pensky bei 11 °C c.c.. [65]

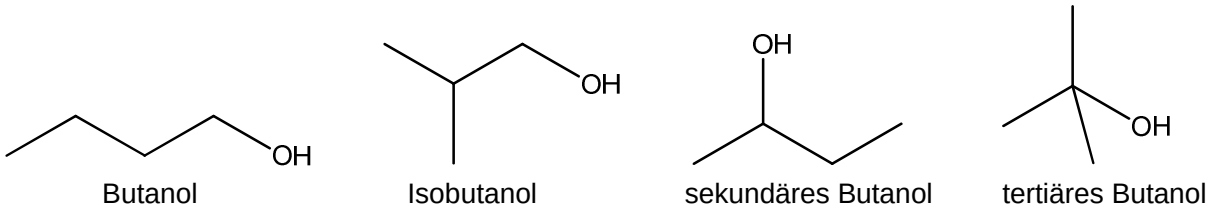


Abbildung 3: Strukturformeln der vier Strukturisomere von Butanol nach [72]

Primäres Butanol kann technisch durch vier verschiedene Vorgehensweisen hergestellt werden:

Ein Verfahren erfolgt anhand von Butanal (C_4H_8O) aus der Hydroformylierung von Propen mit anschließender Hydrierung. Nebenbei kann bei diesem Weg auch Isobutanol hergestellt werden. Eine weitere Vorgehensweise stellt die Aldolkondensation von Acetaldehyd mit anschließender Hydrierung des Crotonaldehyds dar. Die dritte Methode ist die Herstellung durch die Fermentation von Zucker und Stärke durch das Bakterium *Clostridium acetobutylicum* (KEIS 2001). Eine Vielzahl anderer Mikroorganismen befindet sich derzeit noch in der Entwicklung im Anfangsstadium. Die vierte Alternative zur Herstellung von Zitronensäure ist das Reppe-Verfahren bzw. die Reppe-Carbonylierung. Dabei wird Propen hydrocarbonylisiert durch die Zugabe von CO und Wasser unter Anwesenheit eines abgewandelten Eisenpentacarbonyl-Katalysators. Butan-2-ol und 2-Methyl-2-propanol können ebenfalls wie Ethanol durch chemische Synthese mit einer indirekten Hydratisierung durch Zugabe von H_2SO_4 bei 20 bis 40 °C gebildet werden. [4]

Die Isomere Butan-1-ol und Isobutanol können als Beimischung in Ottomotor-Kraftstoffen oder als reines Butanol und mit anderen Alkoholen, wie etwa Ethanol, eingesetzt werden. Tertiäres Butanol wird als Zusatz in Kraftstoffen als Antiklopfmittel verwendet und um eine Vereisung des Vergasers zu vermeiden. [4]

Zitronensäure (2-Hydroxy-1, 2, 3-propantricarbonsäure) hat einen Schmelzpunkt von 153 °C. Sie ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Ether hingegen schwer und in Benzol sowie Chloroform nicht löslich. Jene starke dreibasische Säure kann aus Zitronensaft durch eine Ausfällung mit Kalkmilch als Calciumcitrat gewonnen werden. Dieses wird dabei durch Schwefelsäure in Calciumsulfat und freie Zitronensäure zerlegt. [65]

Die meist verbreitetste Herstellung ist hingegen durch das technische Verfahren der Fermentation einer Zucker-Lösung. Hierfür sind als Ausgangsstoffe folglich den Untersuchungen von PRÖMPER (1993) [60] Abfälle, die Kohlenhydrate enthalten, geeignet, wie etwa Melassen aus Zuckerrohr oder Zuckerrüben, Mais, Kartoffeln, Saccharose oder Stärkehydrolysate.

Für die Fermentation werden die Schimmelpilze *Aspergillus brasiliensis* (VARGE; FRISVAD ET SAMSON, 2004) (früher: *Aspergillus niger*) und *Aspergillus wentii* (WEHMER, 1896) eingesetzt. Bei diesem Oberflächenverfahren wird unterschieden, ob mit einem festen oder flüssigen Nährboden gearbeitet wird. Dabei werden große Wannen aus säureresistentem Material mit Zuckerlösung gefüllt und mit den Sporen der Schimmelpilze, unter konstanter Belüftung von 10 vvm zur Wärmeabfuhr, beimpft. Die Einheit vvm „volume air per volume medium and minute“ bezeichnet hierbei das Verhältnis der zugeführten Luftmenge zum Arbeitsvolumen des Bioreaktors. [3] [60] [78]

Nach einigen Tagen hat sich ein dichtes Pilzmyzel gebildet, in welchem die Säurebildung erfolgt. Durch das Abtrennen des Myzels und die Extraktion mit heißem Wasser wird die entstandene Zitronensäure durch Umfällung gereinigt. Dieses Verfahren wird größten-

teils durch das Submersverfahren ersetzt, indem es 80 % des globalen Bedarfs an Zitronensäure deckt. Dabei kann hingegen unterschieden werden, ob die Fermentation in einem gerührten Fermenter durchgeführt wird oder in einem Blasensäulenreaktor. Hierbei wird größtenteils mit sterilen, gut durchlüfteten Rühr- oder Turmfermentern aus Edelstahl gearbeitet die ebenfalls aus säurebeständigem Material bestehen sollten. Unter Zugabe von einer Vielzahl von Supplementen, wie etwa Mineralstoffe und Vitamine, wird unter Eisenmangel die Zitronensäure erzeugt. Laut YOUNG (1984) [13] wird bei diesem Mangelzustand die Bildung des Enzyms Aconitase verhindert, welches Eisen im reaktiven Zentrum besitzt. Somit wird eine weitere Verstoffwechselung unterdrückt, da dieses Enzym Citrat umsetzen würde. [3] [60] [65] [78]

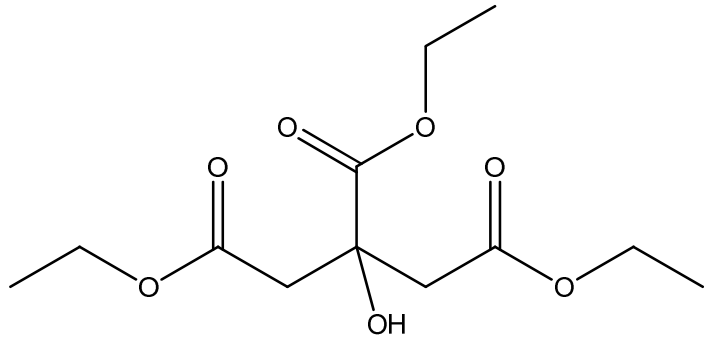
Aktuelle Herstellungsverfahren befassen sich seit längerem mit bestimmten Hefe-Arten der Gattung *Candida* und *Yarrowia*, welche große Mengen an Zitronensäure aus Kohlenwasserstoffen und anderen Substraten aufgrund von Wachstumslimitation synthetisieren können. [1] [44]

Die Hefe *Yarrowia lipolytica* (*VAN DER WALT & ARX 1980)* zeichnet nach den Untersuchungen von FÖRSTER (2006) [44] die höchste Produktbildungsraten von Zitronensäure durch eine große Vielfalt an einsetzbaren Subtraten aus. Dabei können unter anderem nachwachsende Rohstoffe wie etwa Pflanzenöle (Sonnenblumen- oder Rapsöl), tierische Fette, Stärkehydrolysate u. v. m. durch diese Hefe nutzbar gemacht werden.

Verwendet wird Zitronensäure derzeit in der Lebensmittelindustrie als Zusatzstoff in Backpulvern, Brauselimonaden, zur Geschmacksverbesserung, in Gelees und zusätzlich im Bereich der Kosmetik sowie zum Entkalken und zur Reinigung von Metallflächen. [65]

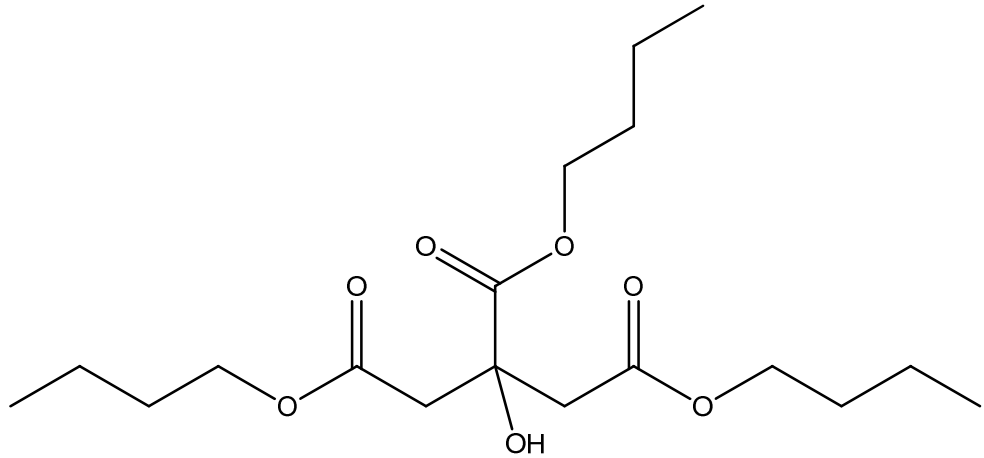
Triethylcitrat und **Tribuytlcitrat** werden durch die Veresterung von Zitronensäure und Ethanol bzw. Butanol hergestellt. Dies geschieht infolge von drei Veresterungsschritten in einem dafür geeigneten Reaktor.

Bei der Herstellung von Triethylcitrat und Tributylcitrat wird laut XU et al. (2011) [77] und den Angaben der Patentanmelder INGENDOH et al. (2010) [49] Zitronensäure mit Alkohol versetzt, dampfförmig ausgetragen, kondensiert und über einen Abscheider geführt. Der Alkohol ist dabei in Überschuss vorhanden und beträgt bei n-Butanol etwa das 10-fache gegenüber der Zitronensäure und bei Ethanol ungefähr das 16-fache. Die Zitronensäure ist dabei meist ein Monohydrat, um im Vorgang die Wassermengen zu begrenzen. Bei einer rein chemischen Veresterung wird den beiden Ausgangssubstanzen ein Katalysator wie etwa konzentrierte Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Toluolsulfonsäure zugeführt. Das dabei entstandene Gemisch wird einige Stunden bei bestimmten phasenabhängigen Temperaturen erhitzt. Nach der Reaktionszeit wird das Öl abgesondert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Endprodukt kann immer noch Teile von dem zugeführtem Alkohol enthalten, dieser kann durch einfaches Erhitzen bei einer bestimmten Temperatur abdestilliert werden, da der Siedepunkt der Zitronensäureester um einiges höher liegt. Die zugehörigen Strukturformeln von Triethylcitrat und Tributylcitrat sind in den Abbildungen 4 und 5 dargestellt.



Triethylcitrat ($C_{12}H_{20}O_7$)

Abbildung 4: Strukturformel Triethylcitrat nach [72]



Tributylcitrat ($C_{18}H_{32}O_7$)

Abbildung 5: Strukturformel Tributylcitrat nach [72]

2.3.2 Eigenschaften

Durch den Lieferant von Triethylcitrat und Tributylcitrat, *Jungbunzlauer AG*, werden bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften in einem technischen Datenblatt aufgeführt. Eine Übersicht dazu ist in Tabelle 6 dargestellt. Die CAS-Nummer zur Identifizierung von Triethylcitrat lautet 77-93-0 und von Tributylcitrat 77-97-1. Die Molekülmasse ist bei Tributylcitrat mit 360,4 g/mol um einiges höher als bei Triethylcitrat mit 276,3 g/mol. Nach den Angaben von JUNGBUNZLAUER (2004) [50] liegt der Flammpunkt von Triethylcitrat bei 150 °C und von Tributylcitrat bei 184 °C. Der Siedepunkt bei einer Messung mit 1,33 mbar ist deutlich erhöht bei Tributylcitrat mit 170 °C im Vergleich zu Triethylcitrat mit 127 °C. Der Pourpoint, als Kennwert für die Temperatur bei der eine Flüssigkeit bei Abkühlung gerade noch fließt, ist mit -45,5 °C bei Triethylcitrat, um mehr als das doppelte größer, als der von Tributylcitrat mit -20 °C. Die Viskosität bei einer Temperatur um 25 °C ist bei beiden Zitronensäureestern sehr ähnlich. Triethylcitrat besitzt hierbei laut Lieferant eine Viskosität von 35,2 mPas und Tributylcitrat eine Viskosität von 32,9 mPas. Tributylcitrat ist gemäß Tabelle 6 unlöslich in Wasser, wohingegen Triethylcitrat eine Wasserlöslichkeit von 6,5 g/100 ml aufzeigt. Der Brenn- und Heizwert

wird von *Jungbunzlauer AG* in kcal/mol angegeben und wird durch eigene Berechnung in Tabelle 6 zur besseren Vergleichbarkeit in kJ/kg zusätzlich dargestellt. Der Brennwert beträgt dabei 36.116 kJ/kg bei Triethylcitrat und 34.700 kJ/kg bei Tributylcitrat. Der Heizwert wird für Trietylcitrat mit 9.116 kJ/kg angegeben und für Tributylcitrat mit 6.164 kJ/kg. [50]

Es ist anzumerken, dass bei den angegebenen Eigenschaften von *Jungbunzlauer AG* keine Angaben zur Prüfmethode vorhanden sind.

Tabelle 6: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat laut Lieferantenangaben [50]

Kenngröße	Triethylcitrat	Tributylcitrat	Einheit
CAS-Nummer	77-93-0	77-94-1	-
Summenformel	$C_{12}H_{20}O_7$	$C_{18}H_{32}O_7$	-
Molekülmasse	276,3	360,4	g/mol
Flammpunkt	150	184	℃
Siedepunkt (1,33 mbar)	127	170	℃
Pourpoint	-45,5	-20	℃
Viskosität (25 ℃)	35,2	32,9	mPas
Löslichkeit in Wasser (25 ℃)	6,5	unlöslich	g/100 m l
Verseifungszahl	610	467	-
Brennwert	2.385 *36.116*	2.989 *34.700*	kcal/mol *kJ/kg*
Heizwert	602 *9.116*	531 *6.164*	kcal/mol *kJ/kg*

Anmerkung: 1 kcal entspricht 4,184 kJ

3 Zielsetzung

Die Möglichkeit Zitronensäureester als Heiz- und Kraftstoffe in stationären und mobilen Verbrennungsmotoren zu verwenden, wurde im Jahr 2010 zum Patent angemeldet. [49]

Ziel dieser Arbeit ist es, Triethylcitrat und Tributylcitrat hinsichtlich der Eigenschaften und der Eignung als Kraftstoff genauer zu untersuchen. Dabei ist zu beurteilen, ob eine mögliche Verwendung im Motor als sinnvoll erachtet werden kann. Hierzu werden die bekannten Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren zu Grunde gelegt. Die Einordnung der Messwerte für bestimmte Kenngrößen erfolgt in Anlehnung an die Grenzwerte für Diesel-, Rapsöl- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff.

Hierfür werden in dieser Arbeit Kennwerte ausgewählt, welche die Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff gut widerspiegeln. Ein Vergleich mit Kraftstoffen für Dieselmotoren, wie etwa Diesel-, Rapsöl- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff soll somit durchführbar sein.

In Abbildung 6 wird die Vorgehensweise systematisch dargestellt. Triethylcitrat und Tributylcitrat werden anhand ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Diese Charakterisierung erfolgt ebenso bei Mischungen des jeweiligen Zitronensäureesters mit Diesel- oder Rapsölkraftstoff. Die Beschreibung der Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat behandelt die Auswahl geeigneter Kennwerte für Selbstzündungsmotoren, die Adadption von Prüfverfahren sowie die Analyse. Die Kraftstoffqualität sowie die Eignung als Kraftstoff werden durch einen Abgleich der Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat mit den Anforderungen der Dieselkraftstoff-Norm DIN EN 590, der Rapsölkraftstoff-Norm DIN 51605 und der Fettsäure-Methylester-Kraftstoff-Norm DIN EN 14214 aufgezeigt.

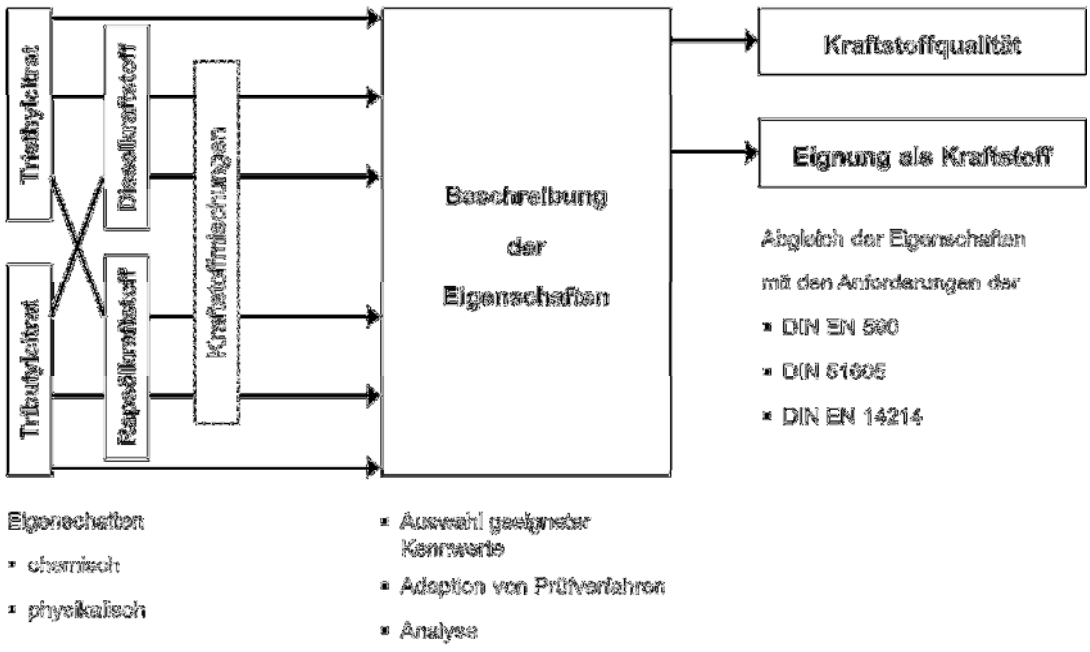


Abbildung 6: Systemmodell: Bewertung der Kraftstoffeigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat sowie den Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff

4 Material und Methoden

Nachfolgend werden die verwendeten Kraftstoffe, die gewählten Kenngrößen und Prüfverfahren, die Durchführung der Analysen, die Analytik und Auswertung der Ergebnisse, die Beurteilung der Eignung als Kraftstoff und die Wirtschaftlichkeit näher erläutert.

4.1 Verwendete Kraftstoffe

Die Untersuchungen werden an zwei Zitronensäureestern, Triethylcitrat und Tributylcitrat, welche vom gleichen Lieferanten stammen, durchgeführt. Nach der Verwaltungsvorschrift für wassergefährdende Stoffe (VwVwS 2005) [12] fallen Triethylcitrat und Tributylcitrat unter die Wassergefährdungsklasse 1 und werden somit als nicht als wassergefährdend eingestuft. Triethylcitrat und Tributylcitrat erfordern keine toxikologische Kennzeichnung und keiner besonderen Maßnahmen hinsichtlich Brand- und Explosionsschutz. Augenkontakt ist jedoch zu vermeiden.

Im weiteren Verlauf werden Mischungen der beiden Ester mit Diesel- und Rapsölkraftstoff hergestellt. Die Charge Dieselkraftstoff wurde aus Neusäß angeliefert und die Probemengen an Rapsölkraftstoff von einer Ölmühle aus Hamm. Bei dem Dieselkraftstoff handelt es sich dabei um einen CEC Legeslative Fuel RF-06-03. Bei den Lagerungsbedingungen von Triethylcitrat und Tributylcitrat ist zu beachten, dass eine Raumtemperatur zwischen 15 bis 25 °C und ein dunkler sowie tro ckener Aufbewahrungsort als optimal anzusehen ist, laut Lieferantenangaben. Diesel- und Rapsölkraftstoff benötigen bei einer Temperatur von 5 bis 10 °C ebenso einen dunkeln sow ie trockenen Ort für die Lagerung.

Die Anforderungen an Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff gemäß den Normen DIN EN 590 und DIN 51605 werden von beiden Proben erfüllt. In Tabelle 7 ist eine Zusammenstellung relevanter Kennwerte dargestellt.

Tabelle 7: Kenngrößen der verwendeten Rapsöl- und Dieselkraftstoffe (alphabetisch)

Kenngröße	Einheit	DK	DK Grenzwert	RK	RK Grenzwert
Aschegehalt (Oxidasche)					
DIN EN ISO 6245	% (m/m)	< 0,01	max. 0,01	-	-
Cetanzahl					
DIN EN ISO 5165	-	52,1	min. 51,0	-	-
Dichte (15 °C)					
EN ISO 3675	kg/m^3	837,0	820,0-845,0	-	-
DIN EN ISO 12185	kg/m^3	-	-	919,9	910,0-925,0
Flammpunkt (nach P.-M.)					
DIN EN ISO 2719	°C	65	min. 55	267	min. 101
Gesamtverschmutzung					
DIN EN 12662	mg/kg	-	-	21	max. 24
Heizwert					
DIN 51 900-2	kJ/kg	-	-	$37,1x10^3$	min. $36,0x10^3$
Iodzahl					
DIN EN 14111	g Iod/ 100 g	-	-	109	max. 125
Kinematische Viskosität (40 °C)					
DIN EN ISO 3104	mm^2/s	2,5	2,0-4,5	35,5	max. 36,0
Koksrückstand					
DIN EN ISO 10370	% (m/m)	< 0,10	max. 0,30	-	-
Oxidationsstabilität (110 °C)					
DIN EN ISO 12205	g/m^3	12	max. 25	-	-
DIN EN 14112	h	-	-	10,1	6,0
Säurezahl					
DIN EN 14104	mg KOH/g	-	-	< 0,1	max. 2,0
Schwefelgehalt					
DIN EN ISO 20884	mg/kg	-	-	3	max. 10
Wassergehalt (nach K.-F.)					
DIN EN ISO 12937	mg/kg	< 1	max. 200	158	max. 750

4.2 Auswahl von Kenngrößen und Prüfverfahren

Die Kraftstoffproben von Triethylcitrat und Tributylcitrat wurden am Technologie- und Förderzentrum, Straubing sowie von der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft, Augsburg analysiert und auf die Einhaltung von Grenzwerten aus den Normen DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214 überprüft. Dadurch kann ein Vergleich von Triethylcitrat und Tributylcitrat mit den Kraftstoffen Diesel, Fettsäure-Methylester und Rapsöl hergestellt werden.

Die in Tabelle 8 aufgeführten Kennwerte werden ausgewählt, um die kraftstoffrelevanten Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat beschreiben zu können. Die angeführte Tabelle stellt ebenso einen Überblick über die zugehörigen Prüfverfahren der jeweiligen Kennwerte der DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214 dar, welche bei der Normung des jeweiligen Kraftstoffes festgelegt wurden. Für die Auswahl der Kenngrößen wurde die Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft, beratend hinzu gezogen. In Tabelle 8 ist ebenfalls erkennbar, welche Analysen durch Fremdvergabe an die Analytik-Service Gesellschaft (ASG) stattgefunden haben und welche am Technologie- und Förderzentrum (TFZ) in Straubing durchgeführt wurden. Anhand einer kurzen Erläuterung zum jeweiligen Kennwert, nach REMMELE (2002) [63], werden diese stichpunktartig erklärt. Bei der Auswahl der Prüfverfahren wurde darauf geachtet, dass eine Übereinstimmung zwischen den drei verschiedenen Kraftstoffen besteht und somit ein Vergleich untereinander geliefert werden kann.

Manche Kenngrößen, wie etwa die Destillation, der Heizwert und der Koksrückstand sind nur in einer Kraftstoffnorm enthalten. Wohingegen z. B. die Dichte, der Flammpunkt, die Gesamtverschmutzung, die Viskosität und der Wassergehalt in allen drei DIN-Normen (DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214) vorhanden sind und eine Prüfung des Grenzwertes somit erforderlich ist.

Tabelle 8: Auszug von Kennwerten, die bei Dieselkraftstoff, Rapsölkraftstoff und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff angewendet werden mit Angabe des durchführenden Labors

				Kraftstoff			Labor	
Kennwerte	**Erläuterung**	**Prüf-verfahren**	**Einheit**	Diesel	Rapsöl	FAME	TFZ	ASG
Aschegehalt (Oxidasche)	Gehalt anorganischer Fremdstoffe	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	✓				✓
Abgeleitete Cetanzahl	Maß für die Zündwilligkeit	DIN EN 15195	—	✓	✓	(✓)[3]		✓
Destillation	Eckpunkte des Siedeverlaufs	DIN EN ISO 3405	% (*V/V*) ℃	✓				✓
Dichte	Messwert zur Bestimmung der Masse eines Kraftstoffvolumens bei bestimmter Temperatur	DIN EN ISO 12185	kg/m³	✓	✓	✓		✓
Flammpunkt	Temperatur, bei der ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch entsteht	DIN EN ISO 2719	℃	✓	✓	✓		✓
Gesamtverschmutzung	ungelöste Fremdstoffe im Kraftstoff	DIN EN 12662	mg/kg	✓	✓	✓	✓	
Heizwert	Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt werden kann	DIN 51900-1	kJ/kg		✓		✓	✓
Koksrückstand	Maß für Verkokungsneigung	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	✓				✓
Korrosionswirkung auf Kupfer	Maß für korrosive Wirkung des Kraftstoffes	DIN EN ISO 2160	—	✓		✓		✓
Lubricity	Schmierfähigkeit	DIN EN ISO 12156-1	µm	✓				✓
Oxidationsstabilität	Oxidation und Polymerisation des Kraftstoffes	DIN EN 15751	h	✓		✓	✓	✓
Säurezahl	Gehalt an freien Fettsäuren	DIN EN ISO 14104	mg KOH/g		✓	✓	✓	
Schwefelgehalt[4]	Verbrennung zu SO_2 und Anlagerung an Partikel	DIN EN ISO 24260	mg/kg					✓
Kinematische Viskosität	Kraftstoff-Förderverhalten und -Zerstäubung	DIN EN ISO 3104	mm²/s	✓	✓	✓		✓
Wassergehalt	Filterverstopfung bei niedrigen Temperaturen, Beschleunigung der Alterung	DIN EN ISO 12937	% (m/m)	✓	✓	✓	✓	✓

[3] Alternative Prüfverfahren unter bestimmten Voraussetzungen erlaubt
[4] Prüfmethoden laut DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214: DIN EN ISO 20884 oder DIN EN ISO 20846

Die Auswahl aus Tabelle 8 wurde in Tabelle 9 um sechs weitere Prüfparameter ergänzt. Dabei handelt es sich um Eigenschaften, die weder in der Diesel- sowie Rapsölkraftstoff-Norm noch in der Fettsäure-Methylester-Kraftstoff-Norm angewendet werden. Anhand dieser Prüfparameter können jedoch noch weitreichendere Aussagen über das Verhalten von Triethylcitrat und Tributylcitrat getroffen werden. Jeder Prüfparameter wird durch ein genormtes Prüfverfahren, wie in Tabelle 9 zu erkennen ist, analysiert.

Tabelle 9: Weitere Prüfparameter für Triethylcitrat und Tributylcitrat mit Angabe des durchführenden Labors

				Labor	
Weitere Prüfparameter	**Erläuterung**	**Prüf-verfahren**	**Einheit**	TFZ	ASG
Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur	Masse eines Kraftstoff-volumens bei verschiedenen Temperaturen	DIN EN ISO 12185	kg/m^3 in Abhängigkeit von der Temperatur		✓
Dynamische Viskosität	Maß für die „Zähflüssigkeit“	DIN 53019-1	Pas in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur	✓	
Scherrate	Einsetzbarkeit bei verschiedenen Temperatur-bereichen		Pas in Abhängigkeit zur Schergeschwindigkeit	✓	
ICP-Screening	Quantitative und qualitative Analyse	DIN 51627-5	mg/kg		✓
Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur	Kraftstoff-Förderverhalten und -Zerstäubung bei verschiedenen Temperaturen	DIN EN ISO 3104	mm^2/s in Abhängigkeit von der Temperatur		✓
Zündverzug	Maß für die Neigung zur Selbstzündung des Kraftstoffes	DIN EN 16144	ms	✓	

Des Weiteren wurde Triethylcitrat und Tributylcitrat jeweils mit Dieselkraftstoff- sowie Rapsölkraftstoff in unterschiedlichen Konzentrationen gemischt, um zu überprüfen, ob Auswirkungen auf die dynamische Viskosität, die Oxidationsstabilität und den Zündverzug entstehen. Wie in Abbildung 7 dargestellt, werden Mischungen mit Anteilen von 20, 80 und 97,1 % Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff in Triethylcitrat und Tributylcitrat hergestellt. Die in Abbildung 7 aufgeführten Abkürzungen werden nachfolgend im Kapitel 4.3 näher erläutert.

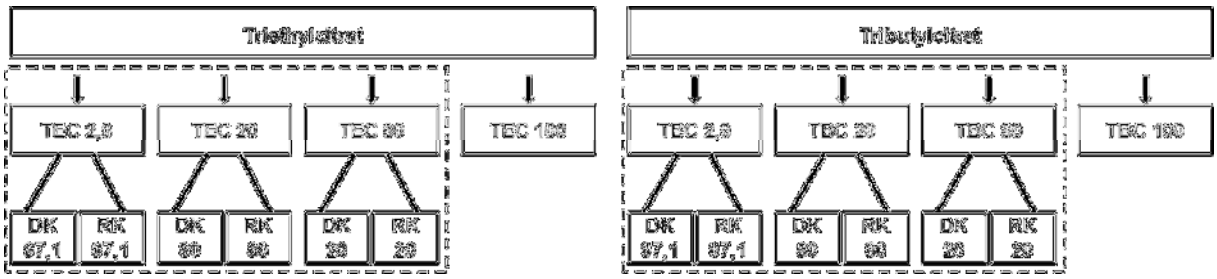


Abbildung 7: Angewendete Blend-Verhältnisse für Triethylcitrat und Tributylcitrat

Zusätzlich wird rechnerisch der Heizwert der jeweiligen Mischung erfasst, um eine weitere Vergleichbarkeit zu erhalten. Die Konzentration von 97,1 % wurde gewählt, da Pflanzenöl insbesondere Rapsöl keinen Reinstoff sondern ein Stoffgemisch darstellt. Dabei gilt die Mischungsregel der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS 2005) [12]. Demnach dürfen nur 2,9 % an Stoffen der Wassergefährdungsklasse 1, worunter Triethylcitrat und Tributylcitrat fallen, enthalten sein, damit der Kraftstoff nicht als wassergefährdend eingestuft wird.

4.3 Durchführung der Analysen

Für eine ausreichende Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit werden die Analysen anhand von Dreifachbestimmungen durchgeführt.

Es werden Analysen mit den Reinstoffen Triethylcitrat und Tributylcitrat durchgeführt. Darauf folgen ausgewählt Analysen, genauer in Abschnitt 4.2 erläutert, mit den Mischungsverhältnissen 2,9 Masse-%, 20 Masse-% und 80 Masse-%.

Zur besseren Unterscheidbarkeit werden die Proben codiert. Dieser Code ist fortlaufend und ermöglicht somit die eindeutige Identifizierung des Kraftstoffes. Für **T**ri**e**thyl**c**itrat und **T**ri**b**utyl**c**itrat wird die Abkürzung **TEC** und **TBC** verwendet. **DK** und **RK** nehmen Bezug auf **D**iesel**k**raftstoff und **R**apsöl**k**raftstoff. Bei den Mischungen angefügte Zahlen sind Prozentzahlen, welche das Mischungsverhältnis in Masse-% von dem jeweiligen Zitronensäurester zum Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff beschreiben, z. B. RK-TBC 2,9: 2,9 Masse-% Tributylcitrat und 97,1 Masse-% Rapsölkraftstoff.

4.4 Analytik und Auswertung der Ergebnisse

Die Proben werden vor jeder Bestimmung mindestens 20 Minuten mit einem Mischgerät homogenisiert. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe der Software Microsoft Excel. Es werden Dreifachbestimmungen durchgeführt, um einen vertretbaren Mittelwert zu erhalten bzw. Ausreißer eindeutig erkennen zu können.

Aschegehalt DIN EN ISO 6245

Ein Teil der Probe wird in einem Verdampfungsgefäß, Schale oder Tiegel, entzündet und verbrannt. Dieser Vorgang wird so lange fortgesetzt bis nur noch Asche und Kohlenstoff vorhanden sind. Der somit erhaltene kohlenstoffhaltige Rückstand wird bei einer Temperatur von 775 ℃ in einem Muffeloffen verascht, dar aufhin gekühlt und gewogen. [27]

Der Aschegehalt A, in Masse-%, wird wie folgt berechnet:

$$A = \left(\frac{m_1}{m_0}\right) \times 100\ \% \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

m_1 ist die Masse der Asche, in Gramm

m_o ist die Masse des Probeteils, in Gramm

Abgeleitete Cetanzahl DIN EN 15195

Das zu prüfende Material wird in eine beheizte Verbrennungskammer aus Stahl mit Flüssigkühlung, bei konstantem Volumen und einer vorherrschenden Ladung an verdichteter Luft, injiziert. Hierbei erkennen Sensoren den Anfangspunkt der Einspritzung und den Anfangspunkt der Verbrennung für jeden Zyklus einer Einspritzung. Es wird eine festgelegte Anzahl an Verbrennungszyklen durchgeführt, um aus deren Mittelwert eine Abgeleitete Cetanzahl (ACZ) zu gewinnen. Dieser Kennwert stellt einen Schätzwert für die Cetanzahl (CZ) dar. Die Messungen wurden hierfür an einem „Ignition Quality Tester (IQT)“ durchgeführt. [28]

Die Abgeleitete Cetanzahl (ACZ), aus dem Mittelwert des Zündverzugs (ZV), wird folglich berechnet:

$$ACZ = 4{,}460 + \frac{186{,}6}{ZV} \qquad \text{(Gl. 4.2)}$$

Infolge einer niedrigen Cetanzahl kann der Zündverzug zu hoch werden. Dadurch kann anhand einer explosionsartigen Kraftstoffverbrennung ein lautes Verbrennungsgeräusch entstehen, das sogenannte „Nageln“.

Um weitere Informationen bezüglich des Zündwilligkeit von Triethylcitrat und Tributylcitrat erhalten zu können, werden zudem Analysen am Technologie- und Förderzentrum (TFZ) bezogen auf den Zündverzug an einem „Fuel Ignition Tester“ (FIT) durchgeführt.

Destillationsverlauf DIN EN ISO 3405

Eine Probemenge von 100 ml wird in einer definierten Apparatur unter kontrollierter Erwärmung verdampft. Hierbei handelt es sich um eine Gleichstromdestillation. Die momentane Siedetemperatur wird am Beginn der Apparatur erfasst. Darauf folgend werden die Dämpfe über einen Kühler abgekühlt und das dabei aufgefangene Kondensatvolumen durch einen Messzylinder ermittelt. Daraus entsteht eine Siedetemperatur-/ Kondensatvolumen-Relation bzw. Siedekurve. [39]

Dichte DIN EN ISO 12185

Die Messung der Dichte mit dem U-Rohr-Oszillationsverfahren wird durchgeführt, indem eine bestimmte Menge der Probe unter konstanter Temperatur in eine Probenzelle eingeführt wird. Dem folgend wird die Schwingungsfrequenz aufgezeichnet und die Dichte der Probe berechnet. Dies geschieht indem die vorher durch Messung der Schwingungsfrequenzen bestimmten Zellkonstanten benutzt werden, als die Zelle mit Kalibrierflüssigkeiten einer bekannten Dichte gefüllt war. Um die Abhängigkeit der Dichte zur Temperatur beschreiben zu können wird die **Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur** mitaufgezeichnet. [19]

Dynamische Viskosität DIN 53019-1

Eine definierte Probenmenge von etwa 19 ml wird in einen temperierbaren Messbecher (Stator) gefüllt. Dieser besteht aus einem Hohlzylinder und einem Verschlussdeckel. Zwischen diesen beiden Formen aus Edelstahl wird ein ringförmiges Dichtungselement, ein sogenannter O-Ring, eingesetzt, um ein Austreten der Probe zu verhindern. Daraufhin wird ein Zylinder (Rotor) in der Flüssigkeit gedreht. Anhand der Drehung des Prüfkörpers entsteht eine Strömung im Spalt zwischen Zylinder und der Innenwand des Messbechers. In Abhängigkeit zur Viskosität der Flüssigkeit verändert sich die Verteilung der Geschwindigkeit im Spalt. Durch die bekannte Geometrie von Rotor und Stator, beschrieben durch den Fließfeldkoeffizienten k, kann durch die Messung des Drehmoments M und der Winkelgeschwindigkeit ω bzw. der Drehzahl, die dynamische Viskosität η der Probe anhand der Formel:

$$\eta = k \times \frac{M}{\omega} \qquad \text{(Gl. 4.3)}$$

berechnet werden.

η ist die dynamische Viskosität, in Pascal Sekunde

k ist der Fließkoeffizient, in Kubikmeter

M ist der Drehmoment, in Newton Meter

ω ist die Winkelgeschwindigkeit, in Radiant pro Sekunde

Die Drehzahl und das Drehmoment werden gemessen, um den Reibungswiderstand aufzuzeigen. Daraus können zusammen mit den geometrischen Abmessungen des Systems, die vorherrschende Schubspannung und die Schergeschwindigkeit berechnet werden. Diese Art von Messaufbau wird als Searle-Typ bezeichnet. [30]

Bei der Messung des Fließverhaltens wird nach KASTL (2011) [52] die Probe von +20 ℃ kontinuierlich mit definierten Abkühlraten und Stabilisierungsphasen auf -30 ℃ abgekühlt und danach wieder auf +20 ℃ erwärmt. Die Stabilisi erungsphasen sind notwendig, um regelungstechnisch verursachte „Überschwinger“ ausgleichen zu können. Hierfür wird eine kurzzeitige Phase mit konstanter Temperatur festgelegt. Die Dauer des vorgesehenen Profils beträgt in etwa 300 Minuten. Der Abkühl- und Heizgradient beträgt im Temperaturbereich von 20 ℃ bis -25 ℃ 0,5 K/min. Bei -25 ℃ bis -30 ℃ wird bei einem Gradienten von 0,1 K/min abgekühlt bzw. aufgeheizt, um dem verzögerten Erreichen des vorgegeben Temperaturniveaus entgegen zu wirken. [52]

Die Messung der Scherrate wird nach der „controlled shear stress“-Methode (kontrollierte Schubspannung, CSS) durchgeführt. Bei dieser Methode wird bei steigender Viskosität die Scherrate des Rotors vermindert. Dem Rotationsviskosimeter wird dabei eine Schubspannung vorgegeben, damit das Messgerät das Drehmoment konstant halten kann, zugleich wird die Drehzahl aufgezeichnet. Abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit rotiert der Prüfkörper - je viskoser desto langsamer. [52]

Flammpunkt DIN EN ISO 2719

Bei der Flammpunkts-Bestimmung wird ein Teil der Probe in einen geschlossenen Tiegel der Pensky-Martens-Prüfeinrichtung gefüllt und daraufhin so erwärmt, dass sich bei Rühren ein konstanter Temperaturanstieg einstellt. Bei Unterbrechungen des Rührvorgangs wird eine Zündquelle innerhalb regelmäßiger Temperaturintervalle durch eine Öffnung im Deckel des Tiegels abgesenkt. Daraufhin kann die niedrigste Temperatur bei welcher die Zündquelle die Dampfphase über der Probe entzündet und eine Flamme auf der Oberfläche der Flüssigkeit erkennbar ist, bei vorherrschendem Luftdruck gemessen werden. [26]

Der Flammpunkt T_C, auf den Standardumgebungsdruck von 101,3 kPa korrigiert, kann berechnet werden durch:

$$T_C = T_0 + 0{,}25 \times (101{,}3 - p) \qquad \text{(Gl. 4.4)}$$

T_0 ist der Flammpunkt oder Brennpunkt bei Umgebungsdruck, in ℃elsius

p ist der Umgebungsdruck, in Kilopascal

Gesamtverschmutzung DIN EN 12662

Eine Probenmenge von 800 ml ± 25 ml wird verwogen und unter Vakuum durch einen vorab gewogenen Glasfaserfilter mit hohem Rückhaltevermögen und mittlerer Porengröße von 0,7 µm gefiltert. Der mit dem Rückstand der Flüssigkeit belegte Filter wird nachfolgend getrocknet und erneut verwogen. Die Differenz der Masse des Filters vor und nach der Verwiegung wird daraufhin berechnet und in Relation zu den Probenmassen angegeben. [31]

Der Massenanteil W, in mg/kg, wird bei der Gesamtverschmutzung angegeben durch:

$$W = \frac{1.000 \times (m_2 - m_1)}{m_E} \quad \text{(Gl. 4.5)}$$

m_1 ist die Masse des Filters, in Milligramm

m_2 ist die Masse des Filters mit Rückstand, in Milligramm

m_E ist die Masse des Probenteils, in Gramm

Heizwert DIN 51900-1

Ein festgelegter Teil der Probe, etwa 1 g, wird in einem Tiegel in einer kalorimetrischen Bombe, gefüllt mit Sauerstoff mit etwa 30 bar Druck, mit adiabatischem Mantel, bei festgelegten Anforderungen mit Hilfe eines Baumwollfadens und einem Zünddraht verbrannt. Durch die Temperaturerhöhung bei der Verbrennung, im Vergleich zur Ausgangstemperatur, entsteht Wärme. Diese Differenz der beiden Temperaturen wird gemessen. Aus dem dabei erhaltenen Brennwert kann durch die Elementgehalte in Masse-% von Wasser, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, welche aus der Elementaranalyse stammen, der Heizwert errechnet werden. [22]

Der Heizwert wird bei konstantem Druck wie folgt berechnet:

$$H_{i,p\,(an)} = H_{o,v\,(an)} - [k \times H_{(an)} + 0{,}8 \times (N_{(an)} + O_{(an)}) + k_1 \times w] \quad \text{(Gl. 4.6)}$$

$$N_{(an)} + O_{(an)} = 100 - (w + A_{(an)} + C_{(an)} + H_{(an)} + S_{(an)}) \quad \text{(Gl. 4.7)}$$

k ist die Verdampfungswärme unter Berücksichtigung der Volumenarbeit des bei der Verbrennung aus dem Wasserstoff entstehenden Wassers bei 25 ℃

k_1 ist die spezifische Verdampfungswärme von Wasser unter konstantem Druck bei 25 ℃

w ist die Analysenfeuchtigkeit des Brennstoffes$_{(an)}$, als Massenanteil in Prozent

A ist der Aschegehalt des Brennstoffes$_{(an)}$, als Massenanteil in Prozent

C ist der Kohlenstoffgehalt des Brennstoffes$_{(an)}$, als Massenanteil in Prozent

H ist der Wasserstoffgehalt des Brennstoffes$_{(an)}$, als Massenanteil in Prozent

S ist der Schwefelgehalt des Brennstoffes$_{(an)}$, als Massenanteil in Prozent

Der Index (an) steht dabei für die analysierte Probemenge und kann auf den Heizwert$_{(wf)}$ des wasserfreien Brennstoffes umgerechnet werden.

Zur Bestimmung des Heizwertes von Rapsöl- und Dieselkraftstoff-Mischungen wird keine Analyse durchgeführt, sondern eine Berechnung. Als Grundlage dafür gelten die zuvor ermittelten Heizwerte von Triethylcitrat und Tributylcitrat sowie die Ausgangsdaten zu Diesel- und Rapsölkraftstoff.

Der Heizwert der Mischungen wird durch folgende Formel in kJ/kg berechnet:

$$H_i = NK \times H_{iNK} + ZSE \times H_{iZSE} \quad \text{(Gl. 4.8)}$$

NK ist der Anteil des Normkraftstoffes, in Prozent

H_{iNK} ist der Heizwert des Normkraftstoffes, in Kilojoule pro Kilogramm

ZSE ist der Anteil des Zitronensäureesters, in Prozent

H_{iZSE} ist der Heizwert des Zitronensäureesters, in Kilojoule pro Kilogramm, Mittelwert von Kapitel 5.1.11

ICP-Screening DIN 51627-5

Bei der Elementanalyse wird eine bestimmte Probenmenge mit einem Lösungsmittel, wie etwa Kerosin, Benzin oder Xylol, verdünnt (Verhältnis 3:10) und daraufhin in das Plasma des ICP-OES, Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma, injiziert. Zur Analyse der Element wird darauf folgend die Signalintensität elektrisch dokumentiert und das Ergebnis des Elementgehaltes in mg/kg angegeben. [38]

Kinematische Viskosität DIN EN ISO 3104

Für einen definierten Probenanteil wird unter Einfluss der Schwerkraft, die Durchflusszeit durch eine Kapillare eines kalibrierten Viskosimeters, mit Glaskapillare, gemessen. Dies geschieht unter reproduzierbarem Gefälle des Drucks und bei genau festgelegter Temperatur. Somit ist die kinematische Viskosität das Produkt aus gemessener Durchflusszeit und der Konstante der Kalibrierung des Viskosimeters. [21]

Die kinematische Viskosität kann wie folgt berechnet werden:

$$\upsilon = C \times t \quad \text{(Gl. 4.9)}$$

υ ist die kinematische Viskosität, in Quadratmillimeter pro Sekunde

C ist die Kalibrierungskonstante des Viskosimeters, in Quadratmillimeter pro Sekundenquadrat

t ist die mittlere Durchflusszeit, in Sekunden

Koksrückstand DIN EN ISO 10370

Eine zuvor gewogene Probenmenge wird in einen Glasbecher gefüllt und unter bestimmten Aufheizbedingungen eine festgelegte Zeit auf 500 ℃ erwärmt. Dies geschieht zusammen mit einem Strom aus Stickstoff als Inertgas, anhand dessen durch Verschwelungsreaktionen entstandene flüchtige Bestandteile beseitigt werden können. Der kokshaltige Rückstand wird verwogen. [18]

Der Koksrückstand wird in Masse-% errechnet durch:

$$Koksrückstand = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \qquad \text{(Gl. 4.10)}$$

m_1 ist die Masse des Probebechers ohne Inhalt, in Gramm

m_2 ist die Masse des Probebechers mit Probemenge, in Gramm

m_3 ist die Masse des Probebechers mit Rückstand, in Gramm

Korrosionswirkung auf Kupfer DIN EN ISO 2160

Ein geschnittener aus zähgepoltem, umgeschmolzenem Elektrolytkupfer mit glatter Oberfläche hergestellter Kupferstreifen wird in ein Probegefäß aus Borosilikatglas, gefüllt mit definierter Probenmenge, eingetaucht und unter bestimmten Bedingungen, bezogen auf Temperatur und Zeit, erhitzt. Daraufhin wird der geschliffene Kupferstreifen gesäubert und die Farbe mit genormten Streifen verglichen. Daraus lässt sich der Korrosionsgrad ermitteln. [20]

Oxidationsstabilität DIN EN 15751

Ein bestimmter Probenmengenteil von etwa 7,5 g wird in einem Reaktionsgefäß aus Borsilikatglas, mit Dichtkappe, auf 110 ℃ erwärmt. Das Reaktionsgefäß muss hierbei mindestens 130 mm aus dem Heizblock herausragen. Ein gereinigter Luftstrom wird durch die Probe geleitet. Über diesen Luftstrom werden die leichtflüchtigen Oxidationsprodukte in eine Messzelle geleitet, in der sich destilliertes Wasser befindet. Diese Messzelle besitzt eine Elektrode zur Leitfähigkeitsmessung, welche konstant die Leitfähigkeit aufzeichnet, bis das Ende der Induktionszeit erreicht ist. [34]

Säurezahl DIN EN 14104

Ein Teil der Probe wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether sowie 95 %igem Ethanol gelöst und anhand einer verdünnten Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) titriert. Der Endpunkt kann durch Phenolphthalein als Indikator ermittelt werden. [24]

Die Berechnung der Säurezahl (SZ), in mg KOH/g Kraftstoff, erfolgt durch:

$$SZ = \frac{56{,}1 \times V \times c}{m} \qquad \text{(Gl. 4.11)}$$

V ist das Volumen der volumetrischen Standard-Kaliumhydroxid-Lösung, in Milliliter

c ist die Konzentration der volumetrischen Standard-Kaliumhydroxid-Lösung, in Mol/Liter

m die Masse der Probenmenge, in Gramm

$56{,}1$ ist das Molekulargewicht von Kaliumhydroxid

Schmierfähigkeit DIN EN ISO 12156-1

Die Schmierfähigkeit, auch bekannt unter „Lubricity“, wird durch den HFRR-Wert („high frequency reciprocating rig“) ermittelt. Hierzu wird unter bestimmten Bedingungen von Temperatur, Menge der Flüssigkeit und Zeit, eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 6 mm auf eine Stahlplatte, mit definierter Härte, gepresst. Dabei wandert die Kugel auf der Probenmenge umher. Anhand der Bewegung bildet sich an der Kugel eine Abflachung, eine Verschleißkalotte. Der HFRR-Wert ist somit der Durchmesser der kreisrunden Verschleißkalotte. [32]

Schwefelgehalt DIN EN ISO 24260 (Prüfmethode außerhalb von DIN EN 590, DIN 51605, DIN EN 14214)

Ein Teil der Probe wird anhand eines Saugbrenners innerhalb einer Knallgasflamme verbrannt. Die dabei entstanden Schwefeloxide werden in Schwefelsäure umgewandelt. Dies geschieht durch Absorption in einer Wasserstoffperoxid-Lösung. Durch Titration werden, je nach Anteil des Schwefels in der analysierten Probe oder der Anwesenheit von störenden Ionen, die vorhandenen Sulfat-Ionen in einer Absorptionslösung bestimmt. [17]

Wassergehalt EN ISO 12937

Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt anhand der Karl-Fischer-Methode. Dafür wird ein bestimmter Teil der Probe, etwa 2 ml, in das Titrationsgefäß eines Coulometers gespritzt, welches mit 60 ml Coulomat AG und 40 ml Decanol gefüllt ist. Die Spritze wird dabei vor und nach der Injektion verwogen, um die Masse der eingespritzten Probe er-

mitteln zu können. In dem Gefäß wird das Iod für die Karl-Fischer-Reaktion coulometrisch an einer Anode erzeugt. Ein Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn das gesamte Wasser titriert wurde und durch einen elektrometrischen Endpunktdetektor überschüssiges Iod ermittelt werden kann. [23]

Der Wassergehalt, in Masse-%, wir wie folgt berechnet:

$$w = \frac{100 \times m_2}{m_1 \times 10^6} = \frac{m_2}{m_1 \times 10^4} \qquad \text{(Gl. 4.12)}$$

m_1 ist die Masse das Probenteils, in Gramm

m_2 ist die vom Titriergerät angezeigte Masse des Wassers, in Mikrogramm

Zündverzug

Der Zündverzug wird mit einem „Fuel Ignition Tester (FIT)“ gemessen. Jener ist eine Weiterentwicklung des „Fuel Ignition Analyser (FIA-100)“. Bei diesem Prüfverfahren wird in einer Hochdruckkammer, in welcher sich erhitzte Luft befindet, bei konstantem Volumen, die Probe durch einen Brennkammerdruck von 34 bar, einer Temperatur des Kraftstoffes von 45 ℃ und einer Kammertemperatur von 52 5 ℃, der Zündverzug bestimmt.

Eine weitreichendere Beschreibung des Fuel Ignition Testers ist in den Berichten von ATTENBERGER et al. (2003) [5] und KASTL et al. (2011) [52] vorzufinden. In diesen beiden Berichten werden der Ablauf der Messung und die Auswertmethodik genauer erläutert. Abweichend hiervon wird der Zündverzug nach Angaben des Geräteherstellers festgelegt auf das erstmalige Überschreiten von 0,02 bar, bezogen auf des Druckniveau vor der Einspritzung.

4.5 Beurteilung der Eignung als Kraftstoff

Die Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff wird durch die Analysierung der in Kapitel 4.4 genannten relevanten Kennwerte untersucht, um einen Aufschluss über chemische sowie physikalische Eigenschaften liefern zu können. Die dafür spezifisch ausgewählten Kennwerte dienen damit der besseren Beschreibung der beiden Zitronensäureester.

Triethylcitrat und Tributylcitrat sind als Kraftstoff für Dieselmotoren nach der Patentanmeldung DE 10 2009 015 441 A1 deklariert. Aufgrund dessen liegt bei der Beurteilung der Ergebnisse der Schwerpunkt beim Vergleich der beiden Zitronensäureester mit Diesel-, Rapsöl- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff. Daraus können somit Schlussfolgerungen für die Anwendung in einem Selbstzündungsmotor gezogen werden. Anhand der Ergebnisse kann auch ein Vergleich mit der Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590, für Rapsölkraftstoff DIN 51605 und für Fettsäure-Methylester-Kraftstoff DIN EN 14214 erfolgen.

Außerdem werden, unter Einbeziehung des Expertenwissens der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft, weitere spezifische Kennwerte von Triethylcitrat und Tributylcitrat analysiert.

Des Weiteren werden spezifische Kennwerte der Mischungen von Triethylcitrat und Tributylcitrat mit Dieselkraftstoff- sowie Rapsölkraftstoff betrachtet, um die Auswirkungen auf den Heizwert, die dynamische Viskosität, die Oxidationsstabilität und den Zündverzug charakterisieren zu können.

4.6 Wirtschaftlichkeit

Die Produktionskosten gegenüber anderen Biokraftstoffen und im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen sind Hauptindikator für die Wirtschaftlichkeit eines Einsatzes als Kraftstoff. Neben der Entwicklung von Fahrzeugen und Antriebssystemen, der vorhandenen Rohstoffbasis vor Ort, der Reduzierung der CO_2-Emissionen und der Anpassung der Struktur der Versorgung, spielen die Kosten der Produktion eine große Rolle. Diese Ausgaben sind maßgebend für die Wirtschaftlichkeit und Rentabilität eines neuen Kraftstoffes.

Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsberechnungen von Triethylcitrat und Tributylcitrat ist eine Vollkostenrechnung. Hierbei werden die Kosten der Produktion des Rohstoffes sowie die Konversion berücksichtigt. Des Weiteren sollten anfallende Nebenleistungen, insofern dies möglich ist, durch einen derzeitigen Marktpreis bzw. Nutzungskosten miteingerechnet werden. [15]

Aufgrund mangelnder Daten kann eine solche Auswertung für Triethylcitrat und Tributylcitrat nicht durchgeführt werden. Um die Kosten trotz dessen abschätzen zu können, werden die Anschaffungskosten für Triethylcitrat und Tributylcitrat verwendet, welche vom Lieferanten angegeben werden. Eine Darstellung der Anschaffungskosten ist in Tabelle 10 dargestellt. Die Kosten werden dabei ohne Energie- und ohne Mehrwertsteuer aufgelistet. Es handelt sich damit um den Nettopreis der Kraftstoffe.

Tabelle 10: Anschaffungskosten von TEC, TBC, DK und RK

	TEC	TBC	DK	RK	Einheit
Anschaffungskosten	2,00[5]	2,15-2,20[5]	0,80[6]	1,18[6]	Euro/kg

Um einen Vergleich der Anschaffungskosten zwischen Triethylcitrat und Tributylcitrat herstellen zu können, erfolgt in Kapitel 5.4 eine Umrechnung in spezifische Produktkosten. Dabei werden die Preise pro Gewichtseinheit anhand der Einbeziehung des jeweiligen Heizwertes in den Preis je Energieeinheit umgerechnet. Diese Umrechnung ist zugleich notwendig, um die Kostenunterschiede gegenüber Diesel- und Rapsölkraftstoff besser darstellen und bewerten zu können.

[5] JUNGBUNZLAUER AG (2011) [61]
[6] UFOP, eigne Umrechnung (2012) [73]

5 Ergebnisse und Diskussion

Nachstehend werden die Ergebnisse der Analysen dargestellt. In der Diskussion werden die Eigenschaften mit denen von Dieselkraftstoff gemäß der Norm DIN EN 590, von Rapsölkraftstoff DIN 51605 und von Fettsäure-Methylester-Kraftstoff DIN EN 14214 verglichen.

5.1 Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat

Um die Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff aufzeigen zu können, werden die kraftstoffrelevanten Eigenschaften geprüft.

Die Abbildungen der Parameter Destillationsverlauf, Dichte und Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur werden zur Vereinfachung als linienverbundene Messpunkte dargestellt, wenn gleich über den Verlauf zwischen den einzelnen Messwerten keine Aussage gemacht werden kann.

5.1.1 Elementarzusammensetzung

In Tabelle 11 ist ersichtlich, dass TEC eine andere Zusammensetzung wie TBC besitzt. Es ist bei TBC ein 8 Masse-% höherer Kohlenstoffgehalt, ein etwa mehr als 9 Masse-% niedriger Sauerstoffgehalt und ein gering abweichender Wasserstoffgehalt gegenüber TEC feststellbar. Dies beruht auf der größeren Kettenlänge des TBC mit 18 Kohlenstoffatomen im Vergleich zu TEC mit 12 Kohlenstoffatomen, wie bereits in Kapitel 2.3.1 erläutert wurde. Dieselkraftstoff unterscheidet sich hingegen von den beiden Zitronensäurestern durch einen höheren Kohlenstoffgehalt und einen um das mehr als 30-fache geringeren Sauerstoffgehalt. Rapsölkraftstoff und Rapsmethylester (RME) liegen bezogen auf den Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil zwischen den Zitronensäureestern und dem Dieselkraftstoff.

Tabelle 11: Elementarzusammensetzung von Triethylcitrat, Tributylcitrat, Dieselkraftstoff, Rapsölkraftstoff und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff

	Kohlenstoff in Masse-%	**Sauerstoff** in Masse-%	**Wasserstoff** in Masse-%
Triethylcitrat	52,3	40,4	7,3
Tributylcitrat	60,3	30,7	9,0
Dieselkraftstoff[7]	85,9	-	13,6
Rapsölkraftstoff[7]	77,5	10,9	11,6
FAME, z.B. RME[8]	76,8	11,0	12,1

[7] Analysedaten des Technologie- und Förderzentrums
[8] MOLLENHAUER (1997) [59]

5.1.2 Elementscreening

Die Proben von TEC und TBC werden durch ein ICP-Screening analysiert. Bei der Auswertung der Ergebnisse von TEC ist zu erkennen, dass alle Elementgehalte sich im Bereich unter der Nachweisgrenze von 0,5 mg/kg befinden. Die einzige Auffälligkeit zeigt der Natriumgehalt mit 0,7 mg/kg. Bei TBC sind ebenfalls alle Elementgehalte unter 0,5 mg/kg, außer der Natriumgehalt und der Phosphorgehalt. Der Gehalt an Natrium liegt bei 45,0 mg/kg und der an Phosphor bei 9,6 mg/kg. Der Phosphorgehalt wird in der Norm für Rapsölkraftstoff DIN 51605 auf maximal 3,0 mg/kg und in der Norm für Fettsäure-Methylester-Kraftstoff DIN EN 14214 auf maximal 4,0 mg/kg begrenzt. Somit wird der Gehalt an Phosphor bei TBC um mehr als das Dreifache gegenüber dem in der DIN 51605 enthaltenen Grenzwert überschritten. Im Vergleich zur DIN EN 14214 wird der Anteil an Phosphor von TBC um mehr als das Zweifache überstiegen. Gemäß der Norm für Fettsäure-Methylester-Kraftstoff DIN EN 14214 liegt der Grenzwert von Natrium in Verbindung mit Kalium bei maximal 5,0 mg/kg. Somit wird der Grenzwert durch den Natriumgehalt um ein Vielfaches nicht eingehalten.

Die Rückstände an Natrium und Phosphor könnten aus den Probengefäßen resultieren. Denkbar wäre dafür eine sekundäre Verunreinigung beim Hersteller durch z. B. waschen des Probenbehälters vor der Abfüllung. Der hohe Natriumgehalt könnte auch aus dem Herstellungsverfahren von TEC und TBC stammen. Hierbei wird nach Ablauf der Reaktionszeit das abgesonderte Öl mit Natriumsulfat getrocknet. Durch die Analyse weiterer Chargen könnten die Werte auf eine Vergleichbarkeit hin überprüft werden.

Die vollständigen Analyse-Ergebnisse sind dem Anhang 1 und 2 zu entnehmen.

5.1.3 Aschegehalt (Oxidasche)

Der Aschegehalt von TEC und TBC liegt unterhalb von 0,005 Masse-% und ist somit im Rahmen des maximalen Grenzwertes von 0,010 Masse-% der DIN EN 590.

Somit befindet sich der Wert des Aschegehaltes von TEC und TBC unterhalb der Nachweisgrenze des Prüfverfahrens, bei dem der Anteil an mineralischen Bestandteilen festgestellt wird. Aufgrund des Gehaltes unter der Nachweisgrenze kann darauf geschlossen werden, dass der etwas höhere Anteil an Phosphor im TBC (siehe Kapitel 5.1.2) keinen Einfluss auf den Gehalt an Oxidasche hat. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass sich der hohe Gehalt an Natrium bei TBC ebenfalls nicht merklich auf dich Oxidasche auswirkt.

5.1.4 Abgeleitete Cetanzahl

Die Abgeleitete Cetanzahl wird nach der empirisch ermittelten Gleichung 4.2, siehe Kapitel 4.4, aus dem im „Ignition Quality Tester (IQT)“ nach DIN EN 15195 gemessenen Zündverzug, berechnet.

In Abbildung 8 ist zu erkennen, dass TEC mit einer abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von 18,4 und TBC mit 25,4 den geforderten minimalen Grenzwert deutlich unterschreiten. Denn im Vergleich zu Rapsölkraftstoff liegt die ACZ von TEC und TBC deutlich unter dem festgelegten Mindestwert der Zündwilligkeit von 40, der in der Rapsölkraftstoff-Norm festgelegt ist. In dieser DIN 51605 wird von einer mittleren ACZ bei Rapsölkraftstoff im Bereich von 44,5 gesprochen. Die Cetanzahl nach dem Prüfverfahren DIN EN ISO 5165 liegt bei Dieselkraftstoff gemäß der Norm DIN EN 590 sowie bei Fettsäure-Methylester-Kraftstoff nach DIN EN 14214 bei einer Mindest-Cetanzahl von 51.

Durch die niedrigen Werte von TBC und vor allem von TEC ist eine sehr geringe Zündwilligkeit beider Zitronensäureester gegeben. Auf diesen Kennwert bezogen erscheint die Verwendung von TEC und TBC als Kraftstoff in einem Selbstzündungsmotor als nachteilig. Diese Erkenntnis spiegelt sich in Kapitel 5.1.5 wider. Durch weitere Untersuchungen kann festgestellt werden, ob eine Zugabe von Additiven zur Cetanzahlverbesserung die Zündunwilligkeit verbessert.

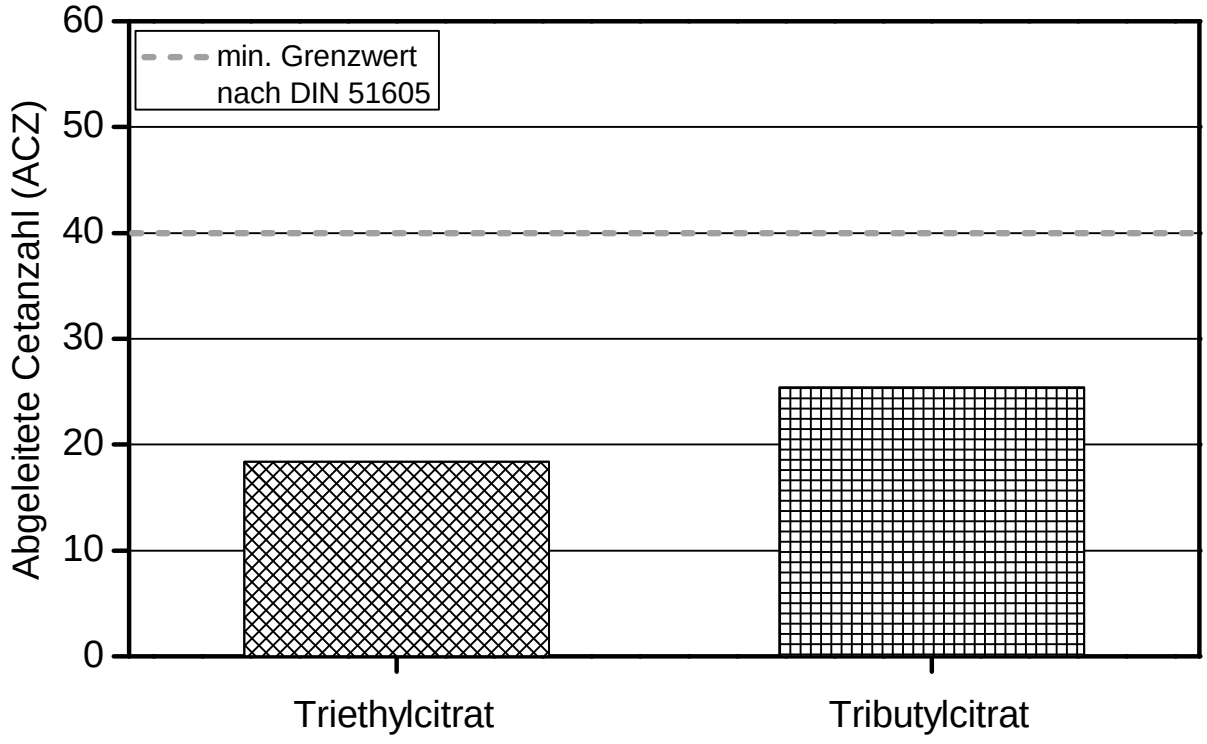


Abbildung 8: Abgeleitete Cetanzahl (DIN EN 15195) von TEC und TBC

5.1.5 Zündverzug

Der Zündverzug wird mit Hilfe eines „Fuel Ignition Tester (FIT)“ gemessen. Hierbei spielt der Einfluss von Temperatur, Brennkammer- und Einspritzdruck eine große Rolle im Hinblick auf den ermittelten Zündverzug. Bei einem Brennkammerdruck von 22 bar findet im Gegensatz zu Diesel- und Rapsölkraftstoff keine Selbstzündung von TEC statt. Der Zündverzug von TEC kann deshalb bei diesem niedrigen Druck nicht ermittelt werden. Der Grund hierfür kann der geringe Energiegehalt von TEC und die Qualität des Einspritzstrahls sein. Die Messung findet deshalb bei einem Druckniveau in der Brennkammer von 34 bar statt, damit geeignete Voraussetzungen für TEC gegeben werden.

Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, liegt der größte Zündverzug bei TEC mit 12,0 ms bei einer Standardabweichung von 0,2 ms. TBC besitzt einen Zündverzug von 7,9 ms, mit einer Standardabweichung von 0,1 ms. Die Nullprobe, ein Referenzdiesel, hat seinen Mittelwert bei 2,6 ms, bei einer Standardabweichung von 0,1 ms.

Somit liegt der Mittelwert von TEC um das mehr als Vierfache und von TBC um das Dreifach höher als der des Referenzdiesels. Wie in Kapitel 5.1.4 näher erläutert, scheint die Verwendung von TEC und TBC als Kraftstoff mit einem langen Zündverzug verbunden zu sein. Die Ursache dafür kann die späte Verbrennung des Kraftstoffes sein, welche vermehrt unvollständig ablaufen kann, wenn die Zündung in der Expansionsphase erfolgt.

Eine Anpassung von TEC und TBC könnte durch Zündverbesserungsadditive oder durch Verwendung von TEC und TBC nicht als Reinkraftstoff sondern als Blend-Komponente erfolgen. Eine weitere Maßnahme könnte die Anpassung des Verbrennungsprozesses an TEC und TBC, z. B. durch frühzeitige Einspritzung, durch höheren Einspritzdruck oder durch höheres Verdichtungsverhältnis, sein.

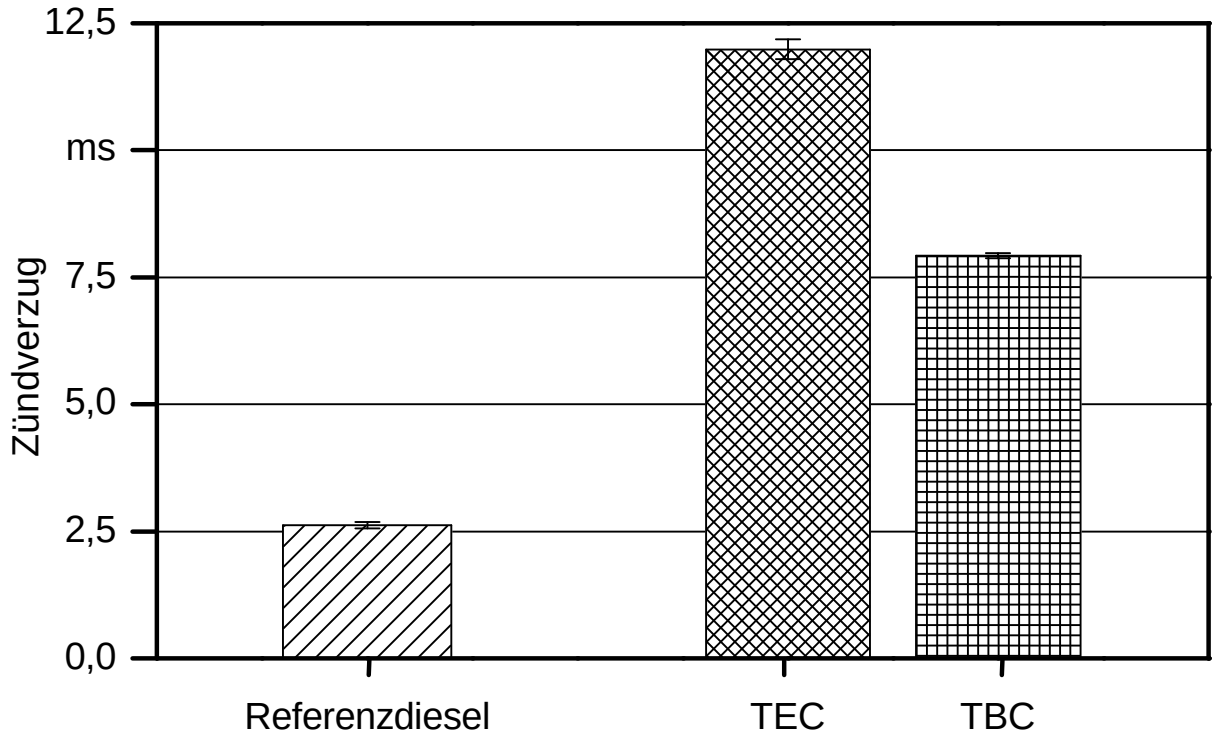


Abbildung 9: Zündverzug bei 34 bar Brennkammerdruck von TEC und TBC

5.1.6 Destillationsverlauf

Zur Beschreibung des Destillationsverlaufs von TEC und TBC wird das abdestillierte Volumen gegenüber der Temperatur aufgetragen. Wie Abbildung 10 erkennbar, weist TBC eine eher langsamer stattfindende Verdampfung auf als TEC. Jedoch verdampft TBC in einem geringeren Temperaturbereich als TEC. Bei TBC kann ein Siedebereich von 209 bis 259 °C festgestellt werden, wohingegen TEC einen engeren Siedebereich von 281 bis 297 °C aufzeigt.

Die Anforderungen der Norm DIN EN 590, dass weniger als 65 Volumen-% bei einer Temperatur von 250 °C verdampft sein dürfen, wird von beiden Kraftstoffen erfüllt. TBC ist bei 250 °C lediglich zu etwa 40 Volumen-% verdampft und TEC beginnt erst bei über 281 °C zu sieden. Nach dem Prüfverfahren der DIN EN ISO 3405 sollen zusätzlich bei 350 °C mindestens 85 Volumen-% oder bei 360 °C mindestens 95 Volumen-% Destillat verdampft sein. Die Destillation ist in dem Bereich von 350 °C und 360 °C von TBC bereits abgeschlossen, da der Endpunkt bei 259 °C liegt. TEC hat ebenfalls in diesem Temperaturbereich seinen Siedepunkt erreicht, welcher bei etwa 297 °C liegt. Somit werden die in der Norm vorgeschriebenen Mindestgrenzen eingehalten.

Es ist in Abbildung 10 ebenfalls ersichtlich, dass bei Dieselkraftstoff die Hälfte bereits ab einer Temperatur von 262 °C verdampft. Der Siedebereich führt bei einer Verdampfung von 95 Volumen-% dabei bis 348 °C. Da es sich bei Dieselkraftstoff um ein Gemisch handelt, existiert kein definierter Siedepunkt wie bei Reinstoffen, sondern eine Siedelinie.

Die Verdampfungswerte von TBC und TEC liegen somit innerhalb des weiten Siedebereiches von Dieselkraftstoff. Die verwendeten Dieselkraftstoffdaten stammen dabei von der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft.

JUNGBUNZLAUER AG [50] gibt in einem Datenblatt den Siedepunkt von TEC mit 127 ℃ an. Der Siedepunkt von TBC liegt nach diesen Angaben bei 170 ℃. Diese Werte erscheinen als sehr fraglich und können nicht mit den Ergebnissen in diesem Bericht verglichen werden, da die Bestimmungsmethode unbekannt ist.

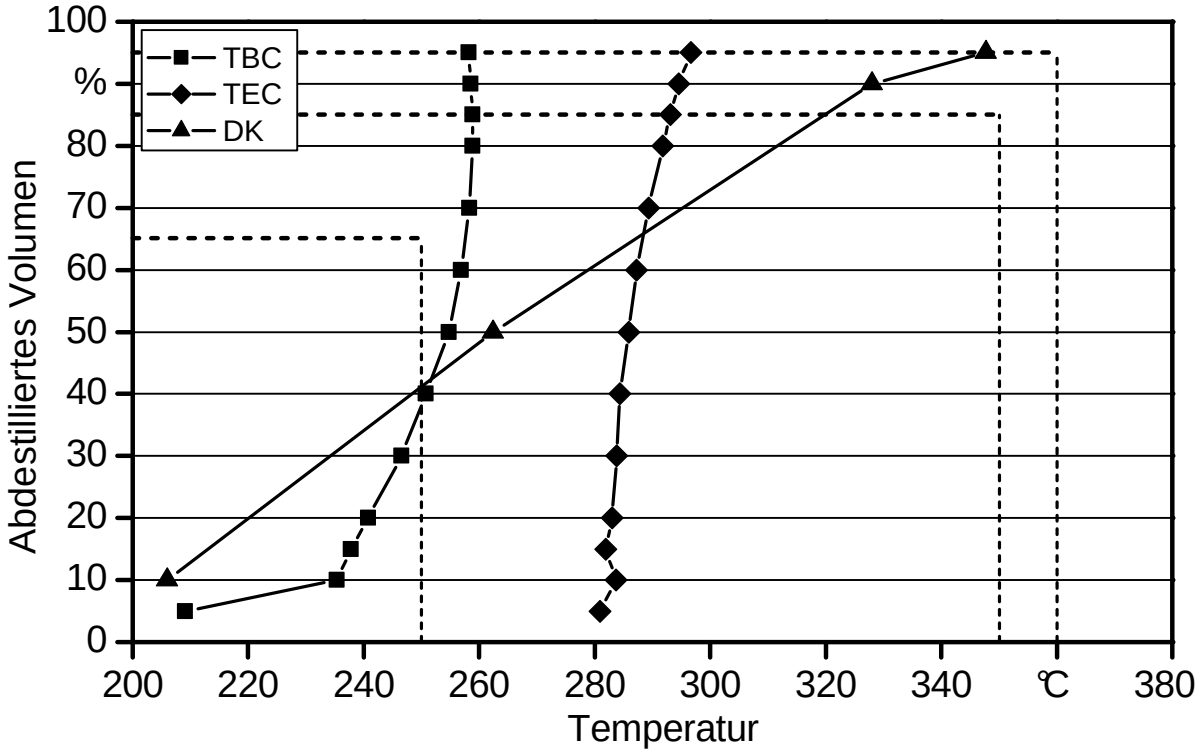


Abbildung 10: Destillationsverlauf (DIN EN ISO 3405) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur

5.1.7 Dichte bei 15 ℃

Die Dichte bei 15 ℃ von TEC beträgt 1144,8 kg/m ^{3} und von TBC 1046,1 kg/m^3. Diese Werte befinden sich somit nicht im Rahmen der geforderten Grenzwerte nach DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214 (siehe Abbildung 11). Damit besitzt TEC im Vergleich zu Diesel-, Rapsöl- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff eine um durchschnittlich 24-40 % und TBC eine ca. 13-28 % höhere Dichte.

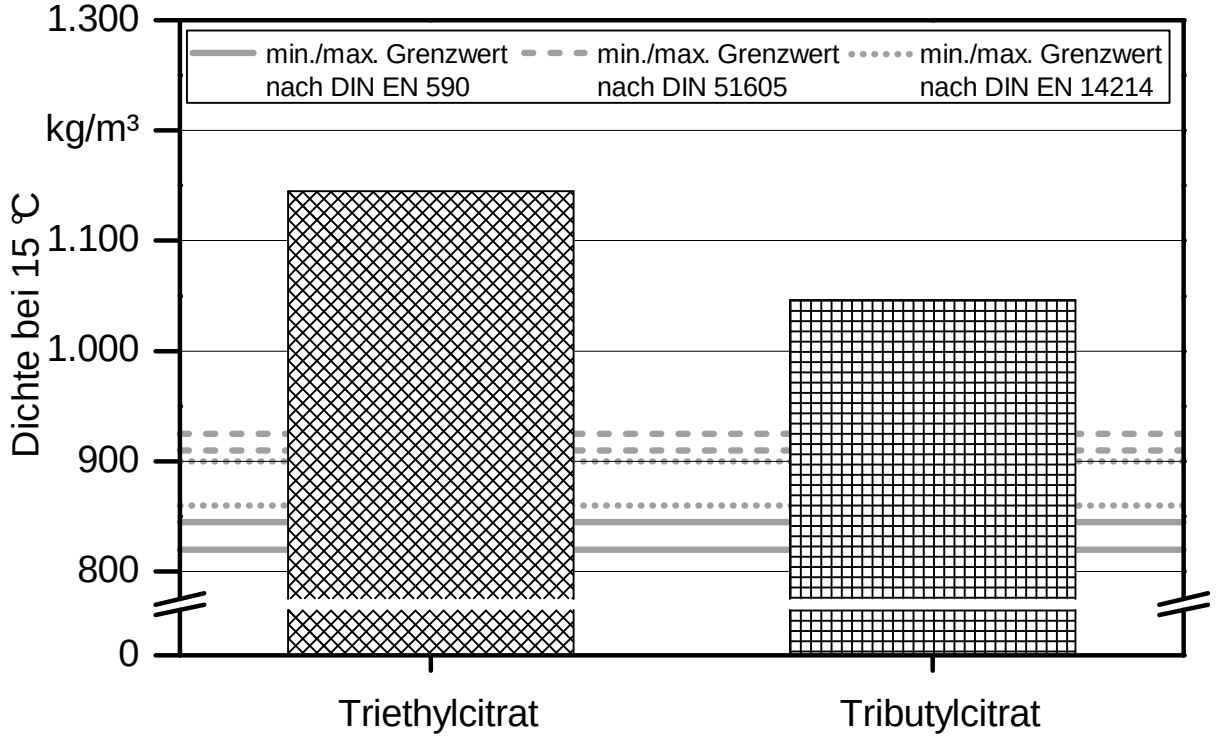


Abbildung 11: Dichte bei 15 ℃ (DIN EN ISO 12185) v on TEC und TBC

5.1.8 Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in Abbildung 12 dargestellte Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, dass TEC bei einer Temperatur von -20 °C eine höhere Dic hte von 1184,2 kg/m^3 aufweist, als TBC. TBC hat bei dieser Temperatur eine Dichte von 1080,2 kg/m^3. Die Dichte nimmt bei beiden Zitronensäurestern mit steigender Temperatur konstant ab. Bei einer Temperatur von 100 °C beträgt die Dichte von TEC 1044,5 kg/m ^{3} und von TBC 956,7 kg/m^3.

Somit ist eine Abnahme der Dichte bei TEC von etwa 12 kg/m^3 pro 10 K zu erkennen und bei TBC eine Verringerung von ungefähr 10 kg/m^3 pro 10 K.

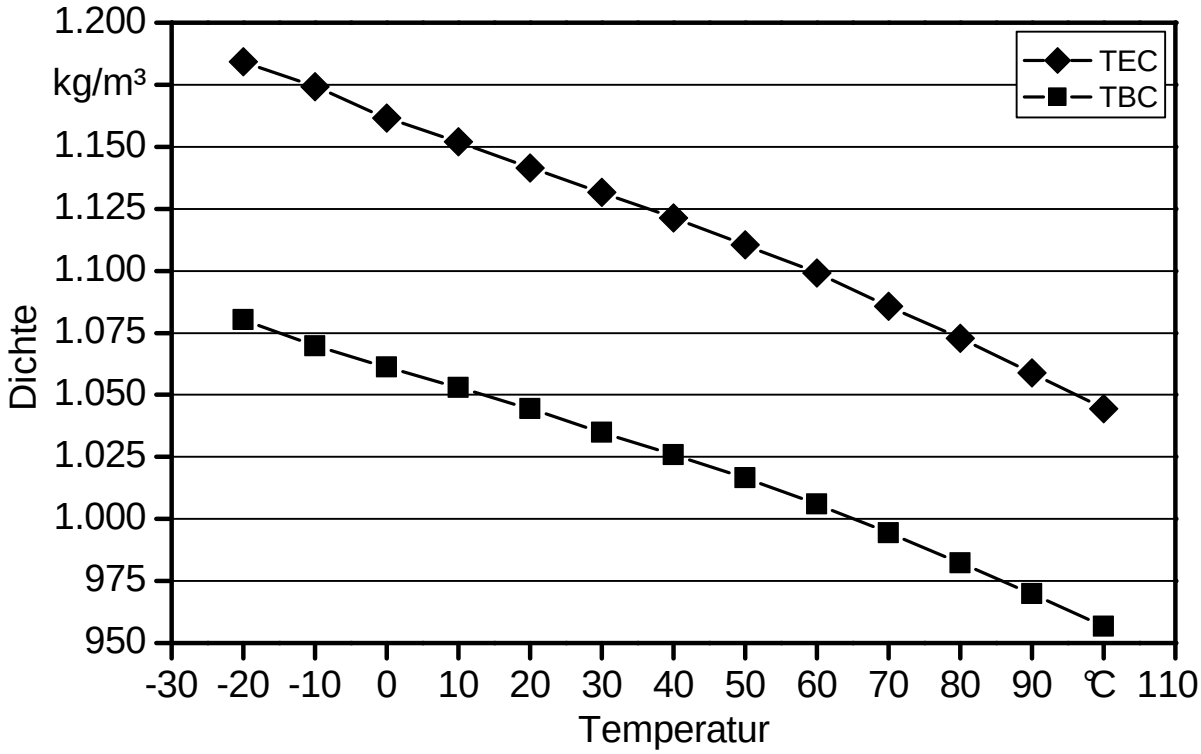


Abbildung 12: Dichte (DIN EN ISO 12185) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur

5.1.9 Flammpunkt nach Pensky-Martens

In Abbildung 13 wird gezeigt, dass beide Zitronensäureester den für Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 geforderten Mindestgrenzwert von über 55 °C für den Flammpunkt nach Pensky-Martens einhalten. Der Flammpunkt von TEC wurde mit 171 °C c.c. und von TBC mit 125 °C c.c. ermittelt. Damit werden auch gleichzeitig die Anforderungen der DIN 51605 für Rapsölkraftstoff (101 °C) und der DIN EN 14214 für Fettsäure-Methylester-Kraftstoff (101 °C) erfüllt. TEC und TBC gelten somit als „schwer entzündlich", da der Flammpunkt der beiden Zitronensäureester eine Temperatur von mehr als 100 °C erfordert. Aus Gründen der Sicherheit, wie etwa des Transports oder der Lagerung, stellen TEC und TBC somit keine herausragende Gefahr dar und zeigen damit Vorteile bei der Handhabung auf.

JUNGBUNZLAUER AG [50] gibt den Flammpunkt von TEC mit 150 °C und von TBC mit 184 °C an. Diese Werte weichen stark von denen in dieser Arbeit ermittelten ab. Der Grund dafür kann nicht in Erfahrung gebracht werden, da keine Angaben zum Vorgehen bei der Flammpunktsbestimmung vorliegen.

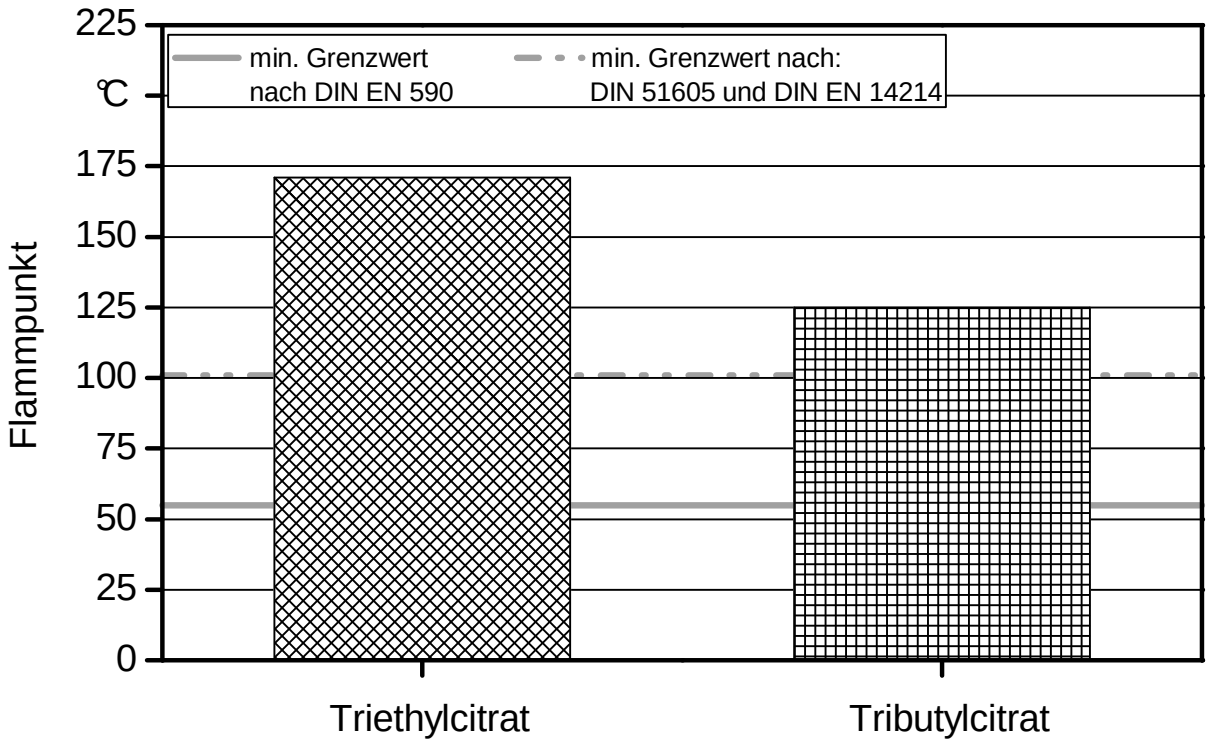


Abbildung 13: Flammpunkt nach Pensky-Martens (DIN EN ISO 2719) von TEC und TBC

5.1.10 Gesamtverschmutzung

Die durch die Normen DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214 geforderte maximale Gesamtverschmutzung von 24 mg/kg wird von TEC und TBC erfüllt. TEC unterschreitet diesen Wert um einiges deutlicher mit 2 mg/kg im Vergleich zu TBC mit 21 mg/kg (siehe Abbildung 14).

Derzeit findet eine Überarbeitung der DIN EN 12662 statt, da der festgelegte Anwendungsbereich von etwa 6 mg/kg bis 30 mg/kg meist nicht eingehalten werden kann. Hinzu kommen Schwierigkeiten bei der Analytik, die sich z. B. bei der korrekten Beschaffung des vorausgesetzten Filters ergeben. [31]

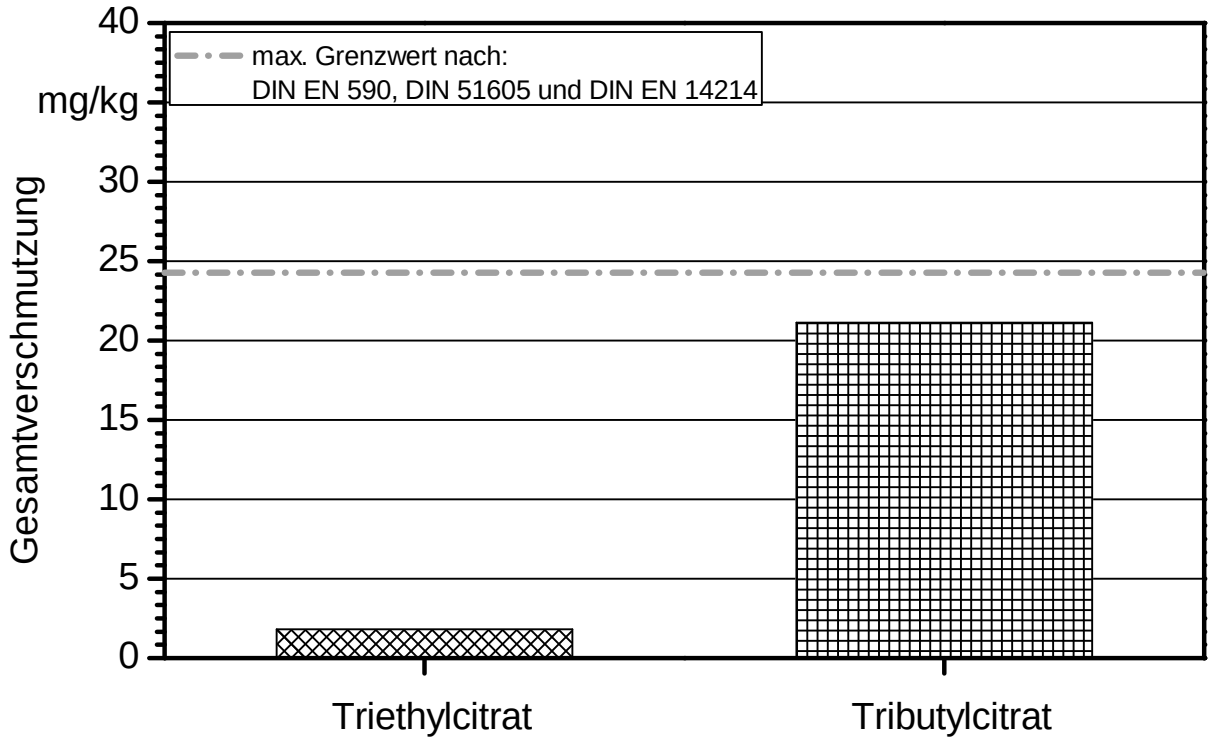


Abbildung 14: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) von TEC und TBC

5.1.11 Heizwert

Der in der Rapsölkraftstoff-Norm DIN 51605 vorgegebene minimale Grenzwert von 36.000 kJ/kg kann weder von TEC noch von TBC eingehalten werden. Die Analysen wurden von der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft (Labor 1), sowie am Technologie- und Förderzentrum Straubing (Labor 2) durchgeführt und weisen eine gute Übereinstimmung auf (siehe Abbildung 15). TEC hat einen Heizwert von 20.100 kJ/kg (Labor 1) bzw. 20.400 kJ/kg (Labor 2). Somit liegt der Mittelwert beider Labore von TEC bei 20.250 kJ/kg. Der Heizwert von TBC liegt bei 25.600 kJ/kg (Labor 1) bzw. bei 25.800 kJ/kg (Labor 2). Der Mittelwert beider Labore von TBC beträgt daraufhin 25.700 kJ/kg.

TEC ($C_{12}H_{20}O_7$) hat mit 12 C-Atomen und 20 H-Atomen weniger Kohlenstoff- und Wasserstoffatome als TBC ($C_{18}H_{32}O_7$) mit seinen 18 C-Atomen und 32 H-Atomen. Anhand dieser Verhältnisse von C- und H-Atomen resultiert daraus ein höherer Heizwert bei TBC als bei TEC.

Wie in Kapitel 2.3.2 bereits erwähnt wird, liegt der Heizwert laut *Jungbunzlauer AG* von TEC bei 9.116 kJ/kg und von TBC bei 6.164 kJ/kg. Diese Angaben stellen eine enorme Abweichung zu den ermittelten Werten von Labor 1 und 2 dar. Da die Bestimmungsmethode nicht bekannt ist, kann auf jene Werte kein konkreter Bezug genommen.

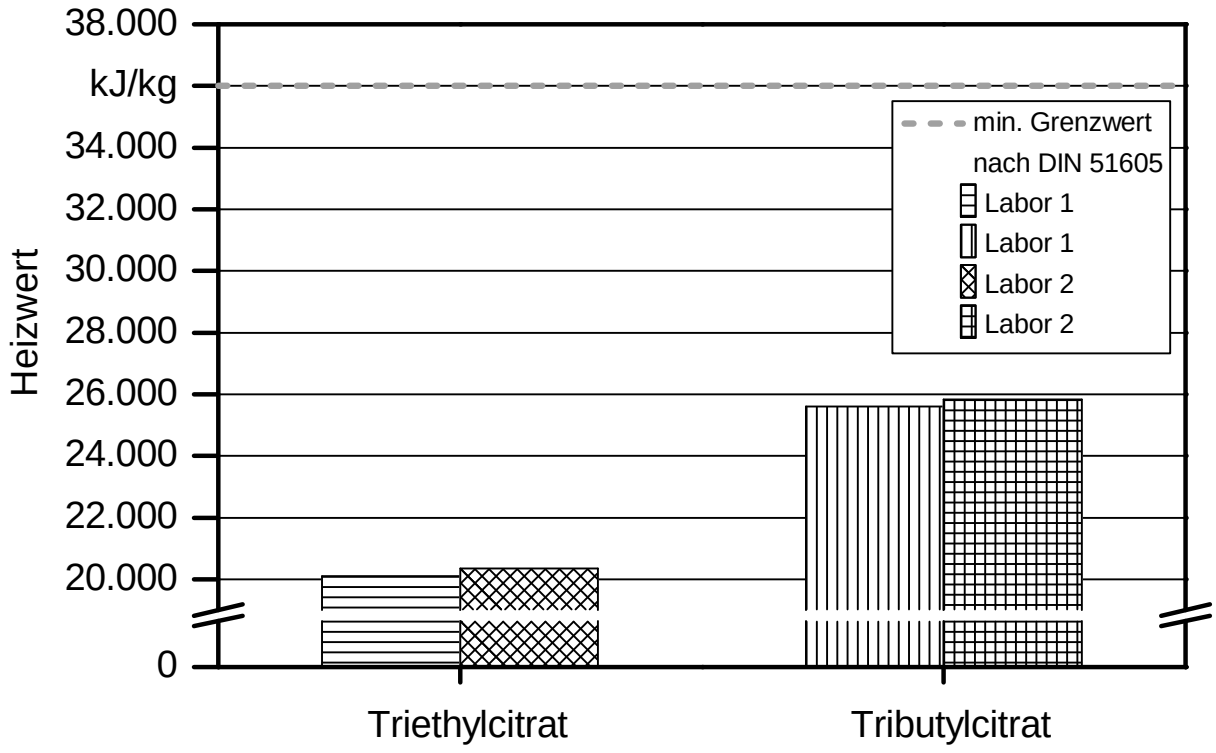


Abbildung 15: Heizwert (DIN 51900-1) von TEC und TBC

Wie in Tabelle 12 aufgezeigt wird, liegen deutliche Unterschiede im Energiegehalt pro Volumeneinheit zwischen TEC, TBC und Diesel- sowie Rapsölkraftstoff. Durch eigene Berechnungen stellt sich heraus, dass das Eineinhalbfache Volumen an TEC benötigt wird, um die gleiche Energiemenge wie bei Diesel- und Rapsölkraftstoff zu bekommen. Bei TBC ist das 1,3-fache an Volumen notwendig, um die gleiche Energiegehalt pro Volumen wie bei Diesel- und Rapsölkraftstoff zu erhalten.

Tabelle 12: Energiegehalt pro Volumeneinheit von TEC, TBC, DK und RK

	TEC	TBC	DK	RK	Einheit
Energiegehalt pro Volumeneinheit	23.182	26.885	35.907	34.128	MJ/m^3

5.1.12 Koksrückstand

Der Koksrückstand von TEC ist niedriger als 0,01 Masse-% und liegt somit unterhalb der Nachweisgrenze des Prüfverfahrens. TBC weist hingegen einen Koksrückstand von 0,04 Masse-% auf (siehe Abbildung 16).

Gemäß der Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590 ist der Koksrückstand von 10 % des Destillationsrückstandes zu prüfen.

Die geringen Werte von TEC und TBC deuten auf eine saubere Verbrennung bzw. auf eine geringe Tendenz zur Düsenverkokung an Einspritzdüsen hin.

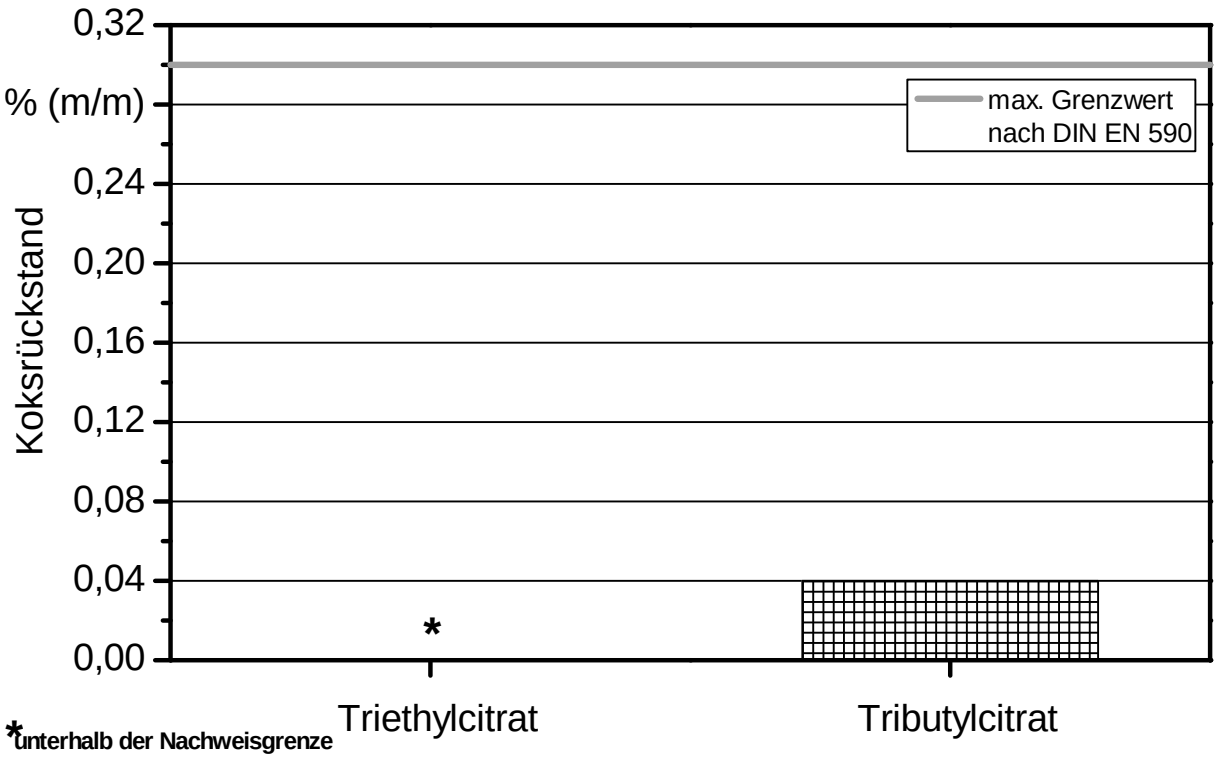


Abbildung 16: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von TEC und TBC

5.1.13 Korrosionswirkung auf Kupfer

Die Korrosionswirkung auf Kupfer wird in den Normen DIN EN 590 und DIN EN 14214 auf den Korrosionsgrad 1 beschränkt.

TEC sowie TBC besitzen den Korrosionsgrad 1 und können somit die Anforderung aus beiden Normen von Diesel- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff einhalten. Dadurch erscheint die Verwendung von TEC und TBC im Motor als unbedenklich, da kupfermetallische Bauteile im Motorsystem nicht stärker belastet würden als bei Diesel- oder Rapsölkraftstoff.

5.1.14 Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität nach der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 liegt bei mindestens 20 Stunden, nach DIN 51605 bei mindestens 6 Stunden und nach DIN EN 14214 bei mindestens 8 Stunden.

TEC und TBC liegen beide bei einer Oxidationsstabilität von über 100 Stunden und erfüllen somit die Normen um weit mehr als das fünf bis 13-fache. Bei diesen Werten stimmen die Analysen von der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft, sowie vom Technologie- und Förderzentrum Straubing überein.

Durch die hohe Oxidationsstabilität von TEC und TBC ist somit keine übermäßige Oxidation oder Polymerisation zu befürchten. Eine damit verbundene Gefahr der Bildung unlöslicher Bestandteile mit darauffolgender Filterverstopfung erscheinen als sehr gering.

5.1.15 Säurezahl

TEC mit einem Wert von 0,01 mg KOH/g sowie TBC bei 0,02 mg KOH/g weisen eine sehr geringe Säurezahl auf (siehe Abbildung 17). Die Anforderung laut DIN 51605 beträgt eine maximale Säurezahl kleiner 2,00 mg KOH/g und die gemäß DIN EN 14214 kleiner 0,50 mg KOH/g. Dadurch können die Ansprüche an die Diesel- und Rapsölkraftstoff-Normen von TEC und TBC erfüllt werden.

Anhand der Säurezahl kann die Anzahl freier Fettsäuren bestimmt werden. Die Verwendung von TEC und TBC als Kraftstoff erscheint aufgrund der geringen sauren Verbindungen als vorteilhaft, da der geringe Anteil an sauren Verbindungen im Kraftstoff zu keinen deshalb bedingten Korrosionen, Verschleiß oder Rückstandsbildung am Motor führt.

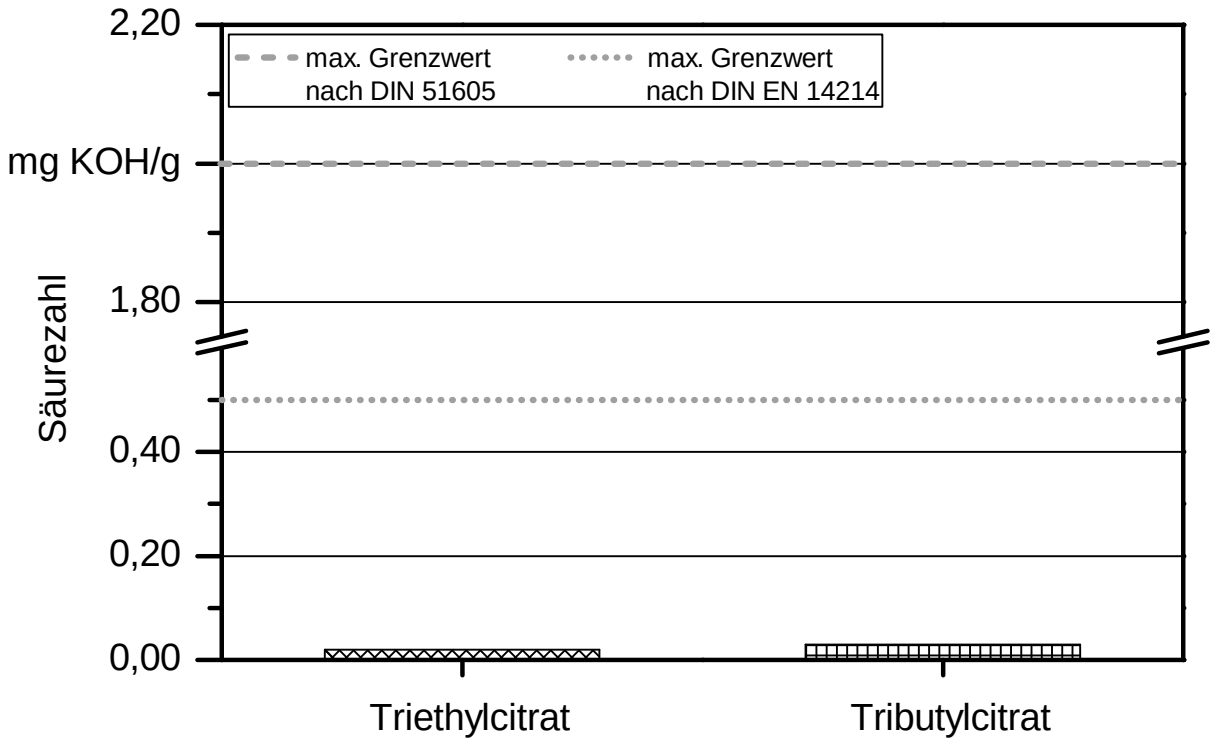


Abbildung 17: Säurezahl (EN 14104) von TEC und TBC

5.1.16 Schmierfähigkeit bei 60 ℃

Wie in Abbildung 18 zu erkennen ist, befindet sich die Schmierfähigkeit der beiden Zitronensäureester weit unter dem maximal vorgeschriebenen Grenzwert von 460 µm der Dieselkraftstoff-Norm DIN EN 590. TEC hat hierbei einen Wert von 224 µm. TBC ist um etwa 12 % höher gegenüber TEC und liegt bei 255 µm. Somit weist TEC eine bessere Schmierfähigkeit auf als TBC.

Die hohe Schmierfähigkeit sollte keine Verschleißprobleme an Einspritzpumpen herbeiführen, da jene durch den Einsatz von TEC und TBC geschmiert würden.

Diese sehr positive Eigenschaft der beiden Zitronensäureester sollte durch weitere Untersuchungen überprüft werden, um festzustellen ob sie charakteristisch für TEC und TBC ist. Weitergehend sollte analysiert werden, ob bei einer Beimischung zu anderen Kraftstoffen der Vorteil beibehalten werden kann.

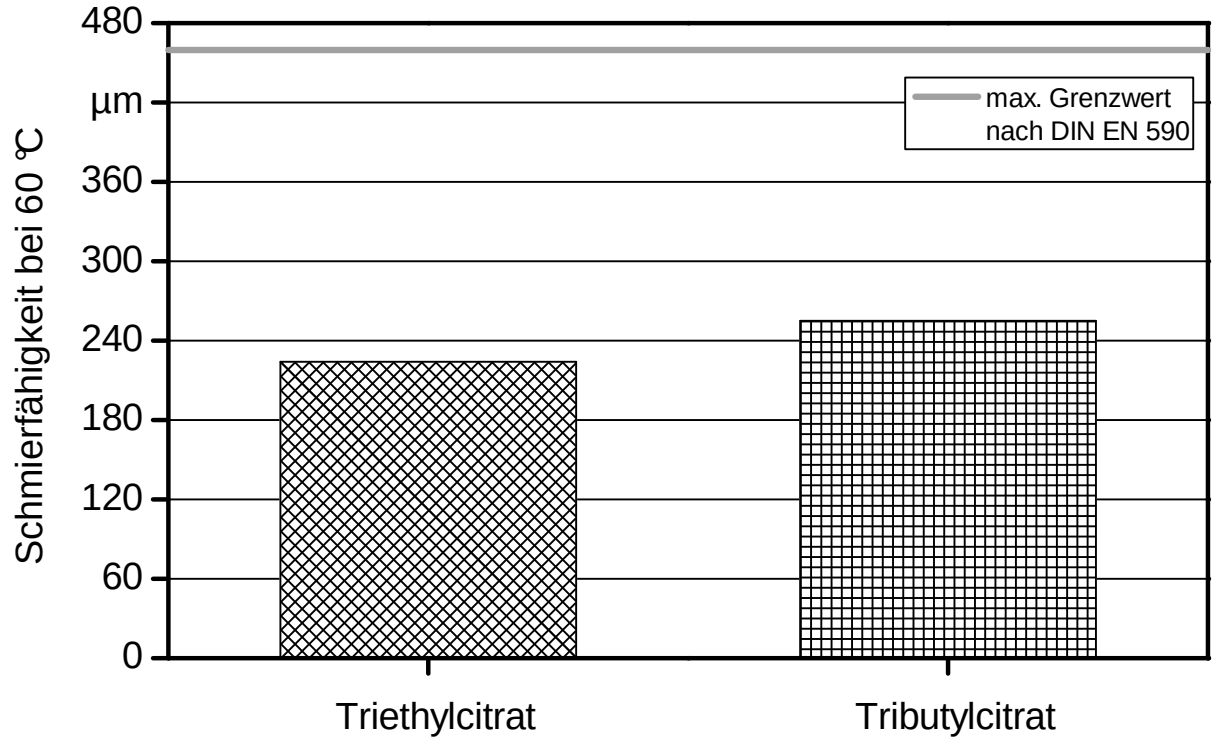


Abbildung 18: Schmierfähigkeit bei 60 ℃ (DIN EN IS O 12156-1) von TEC und TBC

5.1.17 Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt von TEC beträgt 7 mg/kg und liegt damit unterhalb des maximalen Grenzwertes von 10 mg/kg der DIN EN 590, DIN 51605 und DIN EN 14214. Der Anteil an Schwefel liegt hingegen bei TBC mit 14 mg/kg nicht mehr innerhalb dieser drei Normen, wie in Abbildung 19 erkennbar ist. TBC übersteigt diesen Wert dabei fast um 50 %.

Bei weiteren Untersuchungen erscheint eine Analyse des Schwefelgehalts von weiteren Proben als unausweichlich, da eine sekundäre Verunreinigung nicht auszuschließen ist. Eine weitere Begründung des hohen Schwefelgehalts könnte bei der Veresterung von Zitronensäure und Ethanol bzw. Butanol liegen. Denn bei einer rein chemischen Veresterung wird ein Katalysator, wie etwa konzentrierte Schwefelsäure zugeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

Damit sind bei der Verbrennung von TBC eine geringe Menge an Anlagerungen an Partikel, z. B. an Ruß angelagertes Sulfat, und Schwefeldioxid-Emissionen im motorischen Abgas zu erwarten. Hierzu sollten jedoch wie bereits erwähnt weitere Untersuchungen an mehreren verschiedenen TBC Proben durchgeführt werden, um festzustellen, ob dieser erhöhte Schwefelgehalt charakteristisch ist. Sollte sich diese Eigenschaft von TBC dadurch weiter bestätigen, ist ebenso eine Anwendung zu überdenken, da laut Angaben des Bundesministeriums für Finanzen die Energiesteuer bei einem Schwefelgehalt von mehr als 10 mg/kg: 485,70 Euro/1.000 Liter für einen Dieselkraftstoff beträgt, insofern es steuerlich als Gasöl behandelt werden sollte. [11]

Bei einer Entschwefelung von TBC ist allerdings zu beachten, dass möglicherweise die Schmierfähigkeit herabgesetzt werden kann, da hierbei der Anteil an polaren Verbindungen verringert wird.

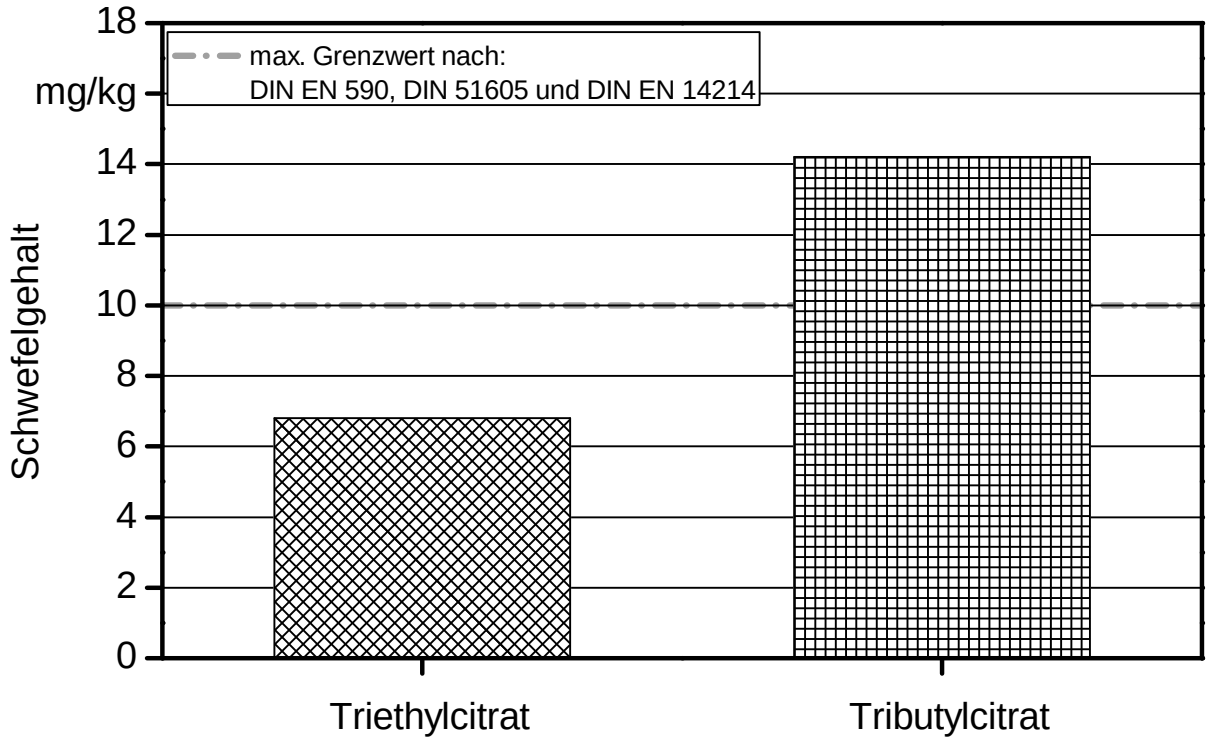


Abbildung 19: Schwefelgehalt (DIN EN 24260) von TEC und TBC

5.1.18 Viskosität

Kinematische Viskosität bei 40 °C

Die kinematische Viskosität von TEC liegt bei 11,7 mm^2/s und von TBC bei 12,5 mm^2/s. Weder TEC noch TBC halten die Grenzwerte gemäß DIN EN 590 und DIN EN 14214 bei der kinematischen Viskosität bei einer Temperatur von 40 °C ein (siehe Abbildung 20). Der maximale Grenzwert von 36,0 mm^2/s laut DIN 51605 für Rapsölkraftstoff kann dagegen von TEC und TBC eingehalten werden. Er wird sogar von TEC um etwa 68 % und von TBC um ungefähr 65 % unterschritten.

Die kinematische Viskosität ergibt sich aus dem Verhältnis von dynamischer Viskosität und der zugehörigen Dichte. Da die Dichte, siehe Kapitel 5.1.7, von TEC höher liegt als die von TBC, ergibt sich durch Division eine höhere kinematische Viskosität bei TBC, obwohl die dynamische Viskosität von TBC kleiner als die von TEC ist (vgl. Abbildung 22).

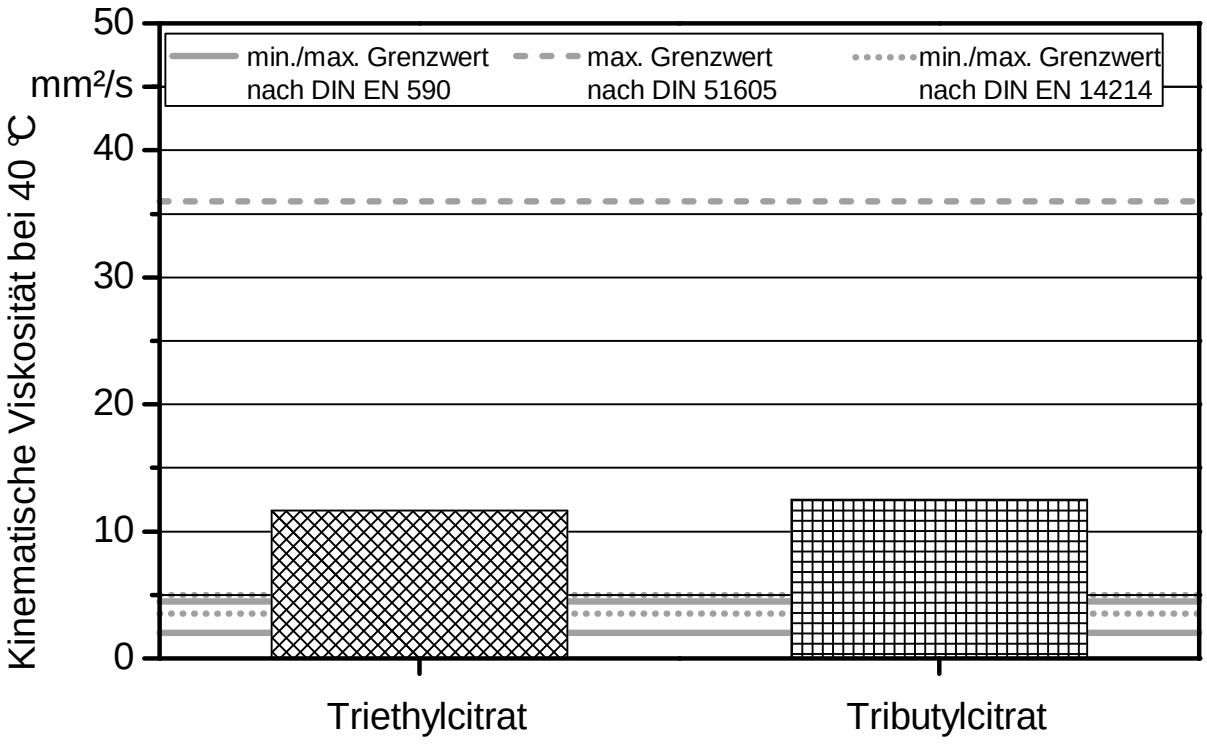


Abbildung 20: Kinematische Viskosität bei 40 °C (DI N EN ISO 3104) von TEC und TBC

Kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

Die in Abbildung 21 dargestellte kinematische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, dass bei einer Temperatur von -20 °C sowohl TBC als auch TEC einen festen Aggregatszustand aufweisen. TBC zeigt bei -10 °C eine kinematische Viskosität von 179,6 mm^2/s und TEC bei dieser vorherrschenden Temperatur von -10 °C immer noch einen festen Zustand. Ab 0 °C ist TEC hingegen auch bei einem Wert von 133,3 mm^2/s in flüssiger Form vorzufinden. Bei einer Temperatur von 20 °C zeigen TBC und TEC einen ähnlichen Verlauf. Vor allem im Bereich über 70 °C weisen beide Zitronensäureester eine geringe Zähflüssigkeit von unter 5 mm^2/s auf. Somit sind relevante Unterschiede lediglich in den Bereichen unter 20 °C zu erkennen. Diese Differenzen könnten durch weitergehende Untersuchungen noch weiter erforscht werden. Hierbei sollte das Fließ- und Pumpverhalten im Dieselmotor beobachtet werden.

Wie in Abbildung 21 ebenfalls zu erkennen ist, liegt die kinematische Viskosität von TEC und TBC weit über dem Bereich von Dieselkraftstoff. Damit könnte die durch die Einspritzdüse geformte Ausbildung des Einspritzstrahles im Verbrennungsraum beeinflusst werden. Der Bereich des Referenzdieselkraftstoffes kann erst ab einem Temperaturniveau von -4 °C angegeben werden, da von WIDMANN (1992) [76] keine niedrigeren Werte angegeben werden.

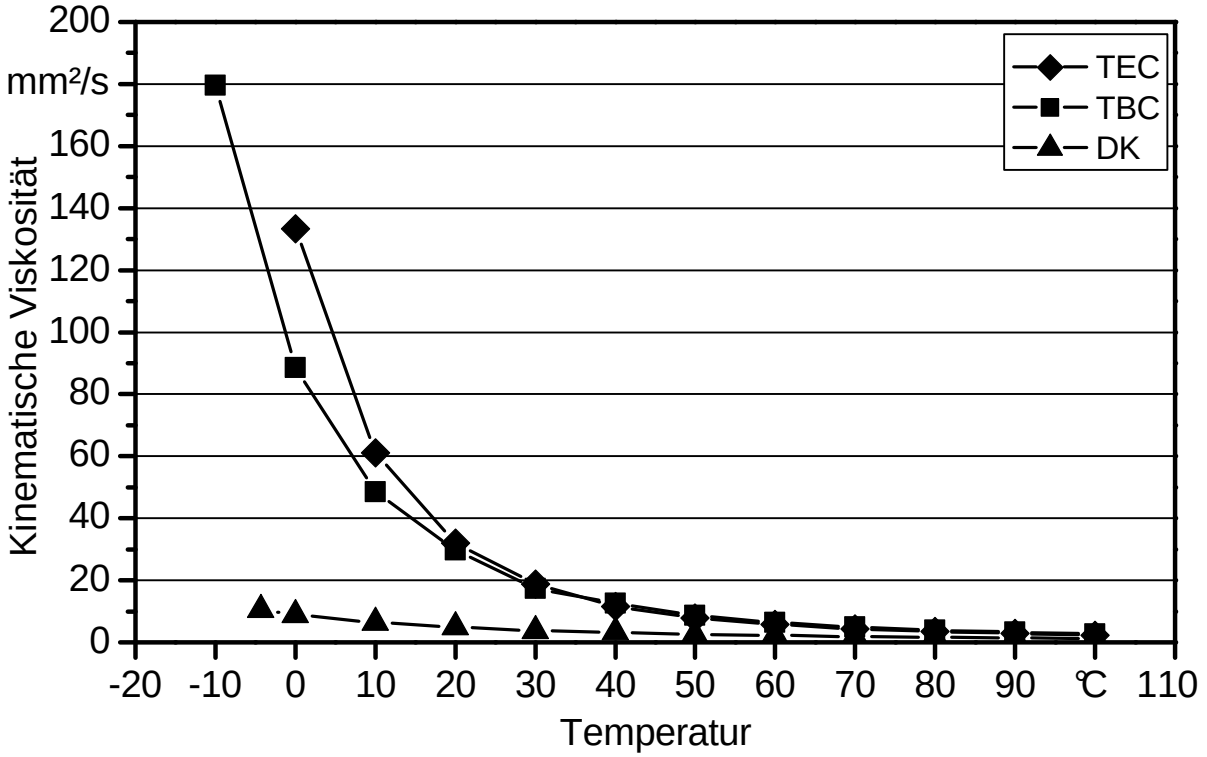


Abbildung 21: Kinematische Viskosität (DIN EN ISO 3104) von TEC und TBC in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu marktüblichem Dieselkraftstoff

Dynamische Viskosität

Abbildung 22 zeigt den Verlauf der dynamischen Viskosität von TEC und TBC über ein bestimmtes Temperaturprofil im Vergleich zu Referenzdiesel. Die y-Achse der dynamischen Viskosität ist dabei logarithmisch skaliert. Die Proben werden von +20 °C auf -30 °C abgekühlt und dann wieder bis auf +20 °C erw ärmt. Eine genaue Beschreibung hierfür ist in Kapitel 4.4 vorzufinden. Vor allem im Niedrigtemperatur-Bereich sind enorme Unterschiede zwischen den verschiedenen Kraftstoffen feststellbar. Hierbei ist zu erkennen, dass TEC die höchste dynamische Viskosität aufweist. Diese „Zähigkeit“ erreicht ihren Höchstwert bei -30 °C mit 8,79 Pas. TB C erreicht hingegen einen maximalen Wert von 1,49 Pas im Temperaturniveau von -30 °C. N ach Erreichen dieser Werte, nimmt die dynamische Viskosität bei steigender Temperatur wieder ab. Die Kurven zeigen dann etwa den gleichen Verlauf wie beim Anstieg. Verglichen mit der Nullprobe hat TEC einen um das über 200-fache höheren Wert bei -30 °C und TBC übersteigt den Wert von Dieselkraftstoff um mehr als das 30-fache bei einer Temperatur von -30 °C. TEC und TBC liegen jedoch noch deutlich unter den Werten von Rapsölkraftstoff (vgl. Kapitel 5.2.3). Jener kann als sehr zähflüssig im Vergleich zu TEC, TBC und Dieselkraftstoff bezeichnet werden, vor allem im Bereich von niedrigen Temperaturen.

Der niedrigere Wert von TBC beruht, trotz der höheren Anzahl an Kohlenstoffatomen und der damit verbundenen größeren Kettenlänge, auf der stärkeren Verzweigung (siehe Abbildung 4 und 5) im Vergleich zu TEC.

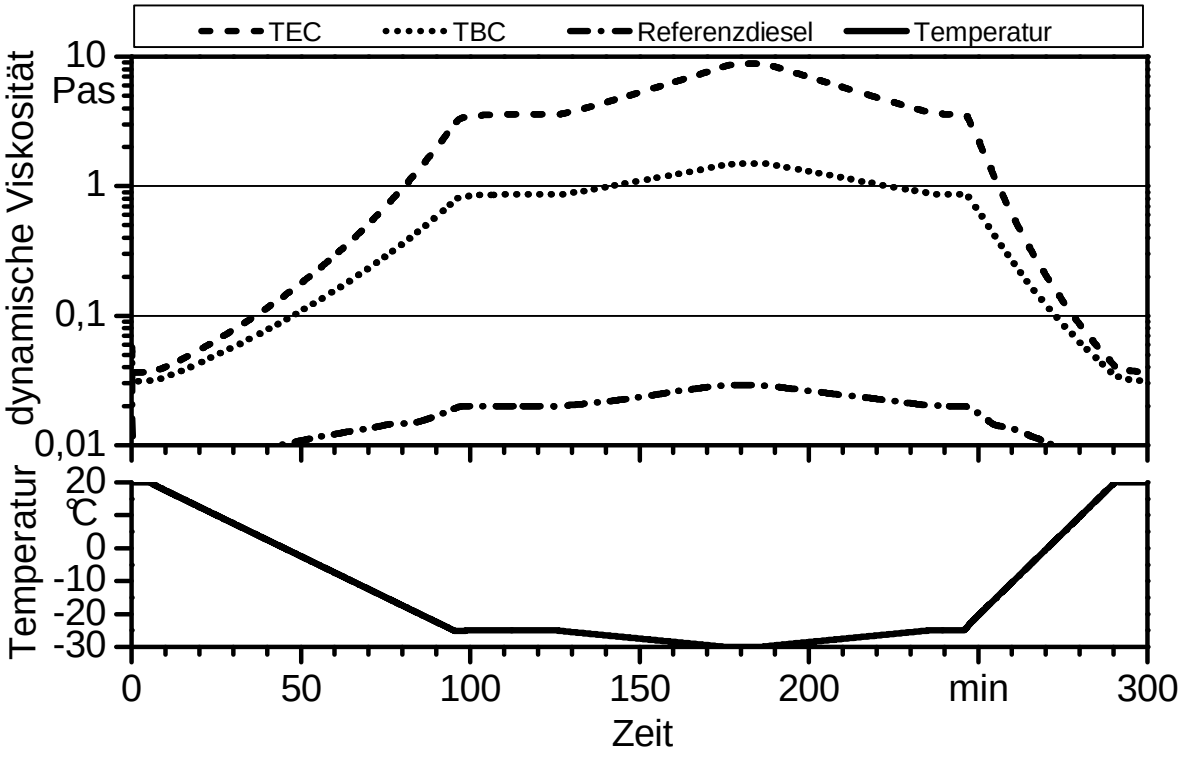


Abbildung 22: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von TEC und TBC in Abhängigkeit vom Temperaturverlauf über die Zeit

Scherrate

Die Scherrate wird wie die dynamische Viskosität durch ein Rotationsviskosimeter ermittelt. Die Kennwerte der Scherrate werden bei den Temperaturen -20 ℃, 0 ℃, +40 ℃, +60 ℃ und +100 ℃ bestimmt. Auffälligkeiten ergeben sich dabei nur im Bereich von -20 ℃ (siehe Abbildung 23). Hier zeigen TEC und TBC kein newtonsches Verhalten, da die Viskosität in Abhängigkeit zur Schergeschwindigkeit steht. Die Abnahme der dynamischen Viskosität von TEC und TBC bei zunehmender Scherrate kann als scherverdünnendes Verhalten angesehen werden. Diese Eigenschaft ist bei TEC stärker ausgeprägt, als bei TBC. TEC hat eine Abnahme der dynamischen Viskosität bei -20 ℃ von etwa 5,0 Pas und TBC von knapp 0,5 Pas bei einer Zunahme der dynamischen Viskosität von 1 bis 1.000 pro Sekunde.

Im motorischen Betrieb könnte das nicht newtonsche Verhalten von TEC und TBC im Temperaturbereich von -20 ℃ Auswirkungen auf den Kraftstoffffluss haben. Durch weiterführende Analysen könnte das Verhalten von TEC und TBC mit einer Kraftstofftemperatur von -20 ℃ im Motor geprüft werden.

Die weiteren Analyse-Ergebnisse für die Temperaturen von 0 ℃, +40 ℃, +60 ℃ und +100 ℃ sind dem Anhang 3 zu entnehmen.

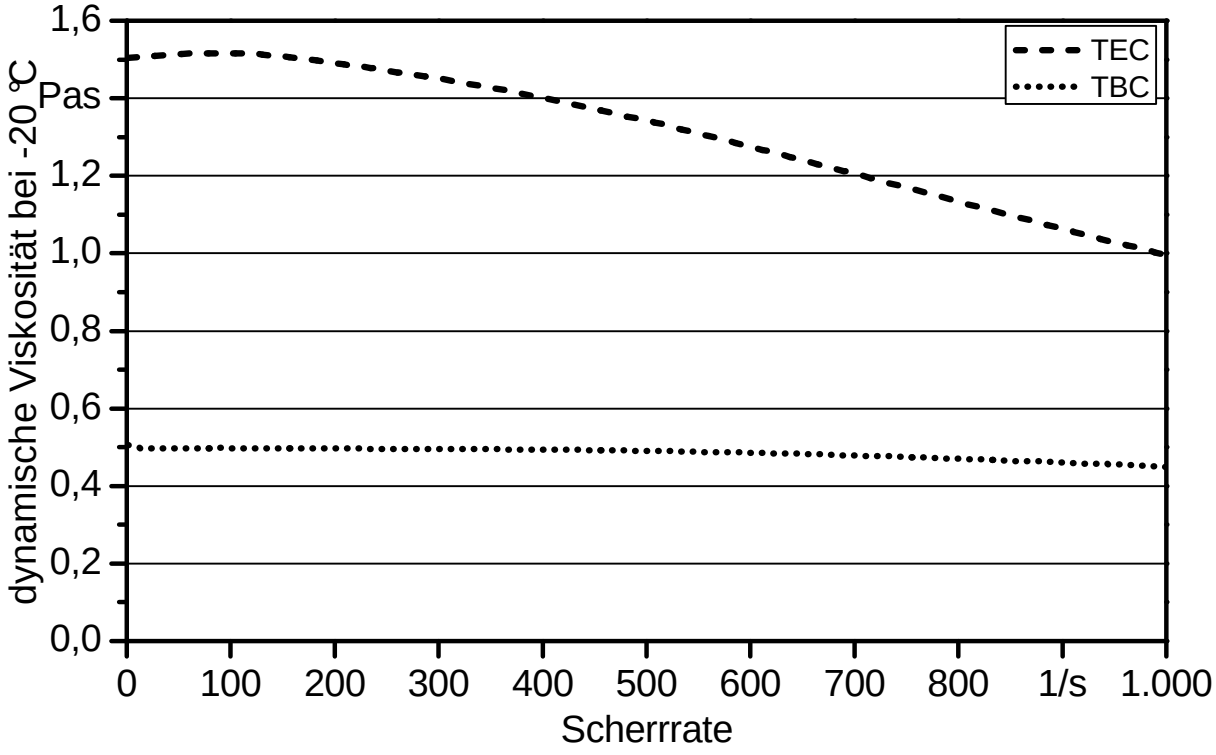


Abbildung 23: Scherrate bei -20 ℃ von TEC und TBC

Abschließend ist zu erwähnen, dass das etwas erhöhte „zähflüssige“ Verhalten von TEC und TBC im Vergleich zu Dieselkraftstoff das Verhalten in Förder- und Einspritzpumpe sowie die Zerstäubung des Kraftstoffes durch die Einspritzdüse beeinflussen kann. Die erhöhte Viskosität kann die Pumpfähigkeit bei niedrigen Temperaturen behindern und zu Kaltstartproblemen vor allem im Winterbetrieb führen.

Durch das leicht nachteilige Verhalten von TEC und TBC im Bereich der Viskosität, ist auf eine Prüfung der Auswahl an Pumpen und Leitungen unausweichlich. Von Vorteil hingegen ist jedoch auch, dass die Viskosität von TEC und TBC nicht unterhalb den Werten von Dieselkraftstoff liegt. Denn eine zu niedrige Viskosität würde den Heißstart erschweren, zudem zu einem Leistungsverlust bei hohen Temperaturen und zu Pumpverschleiß führen.

5.1.19 Wassergehalt nach Karl-Fischer

Der Wassergehalt der zur Verfügung gestellten Proben beträgt für TEC 375 mg/kg und für TBC 408 mg/kg. Somit übersteigen beide den maximalen Grenzwert von 200 mg/kg der DIN EN 590 um mehr als das Doppelte (siehe Abbildung 24). Die Grenzwerte für den Wassergehalt von Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605 und Fettsäure-Methylester-Kraftstoff DIN EN 14214 werden hingegen durch die beiden Zitronensäureester unterschritten. Der in der Fettsäure-Methylester-Kraftstoff-Norm vorgeschriebene maximale Grenzwert von kleiner als 500 mg/kg wird durch TEC um mehr als ein Drittel unterschritten und von TBC um fast ein Fünftel. Bei der Rapsölkraftstoff-Norm liegt der Grenzwert bei maximal 750 mg/kg. TEC und TBC liegen damit knapp um die Hälfte unterhalb von Rapsölkraftstoff.

Der hier vorhandene Wassergehalt kann durch Undichtigkeiten im Lagerungsgefäß, z. B. Wasserdampfdurchlässigkeit bei Kunststoffgefäßen, oder bereits bei der Abfüllung durch die Bildung von Kondenswasser aus der Luft entstanden sein. Es ist auch anzumerken, dass bei der Probenahme meist das vorhandene Wasser nicht oder nur unvollständig erfasst wird. Dies kann eintreten, da es als nicht gelöstes „freies“ Wasser an Wandungen abgeschieden wird oder sich als separate Phase am Boden absetzt. Während gelöstes Wasser dem Einspritzsystem nicht schadet, kann freies Wasser schon in sehr geringer Menge bereits nach kurzer Zeit Schäden an Einspritzsystemen herbeiführen.

Durch weitere Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob diese Eigenschaft für TEC und TBC charakteristisch ist. Es sollte auch überprüft werden, welcher Herkunft die Ursachen für den Wassergehalt sein können.

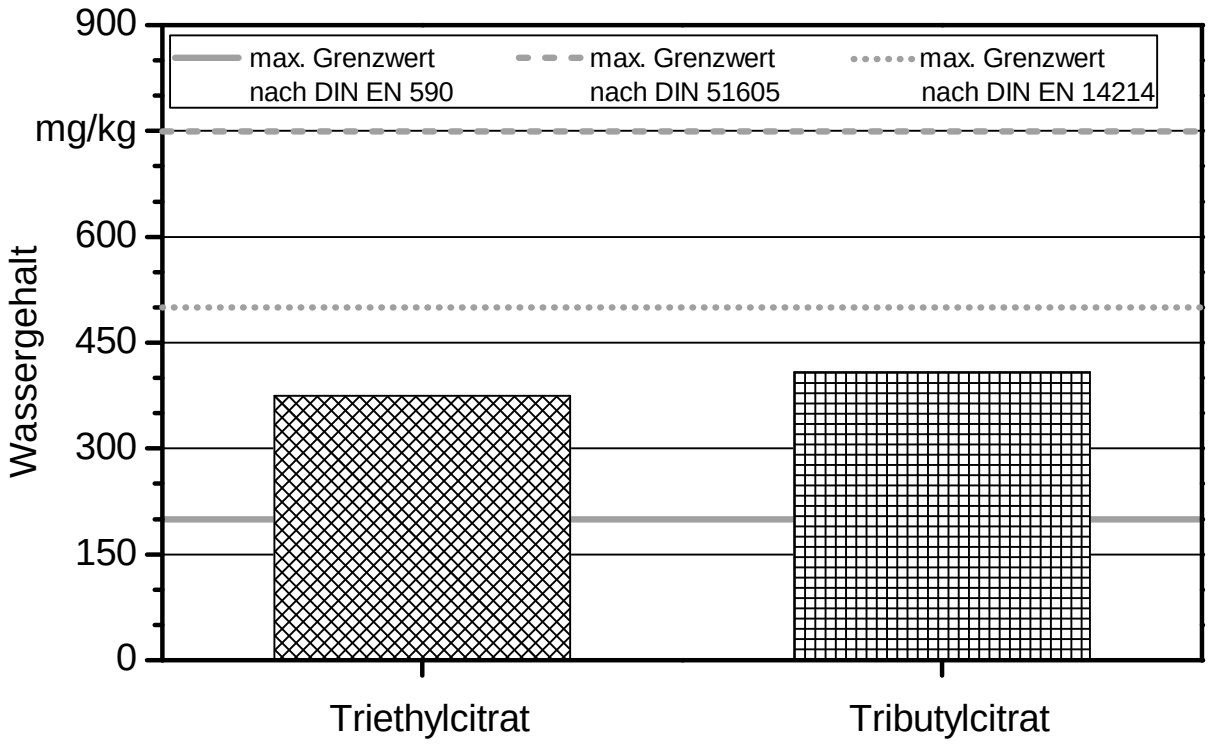


Abbildung 24: Wassergehalt (EN ISO 12937) von TEC und TBC

5.2 Eigenschaften von Triethylcitrat- und Tributylcitrat-Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff

Wie in Kapitel 4.2 bereits beschrieben, wurden Mischungen von TEC und TBC mit Diesel- und Rapsölkraftstoff hergestellt. Dabei stellte sich heraus, dass bei DK als auch bei RK bei den Varianten mit 20 Masse-% und 80 Masse-% Beimischung zu TEC eine Entmischung stattfindet (siehe Abbildung 25). Diese Trennung des Triethylcitrats von den beiden Kraftstoffen ist die Folge der Polarität der Moleküle und der Dichteunterschiede (vgl. Kapitel 5.1.7) zu Diesel- und Rapsölkraftstoff.

Bei Mischungen mit 2,9 Masse-% TEC und Diesel- sowie Rapsölkraftstoff konnte keine Phasentrennung durch eine unten abgeschmolzene Glaspipette (12 ml) mit aufgesetztem Trichter festgestellt werden. Die Gestalt des Trichters mit der oben konisch und unten zylindrischen Form erleichtert eine Erkennung von Phasentrennungen.

Dieselkraftstoff ist sehr unpolar, da er zu großen Teilen aus Alkanen besteht, wie bereits in Kapitel 2.2.1 näher erläutert wurde. Diese zeichnen sich durch ihren hydrophoben und lipophilen Charakter aus.

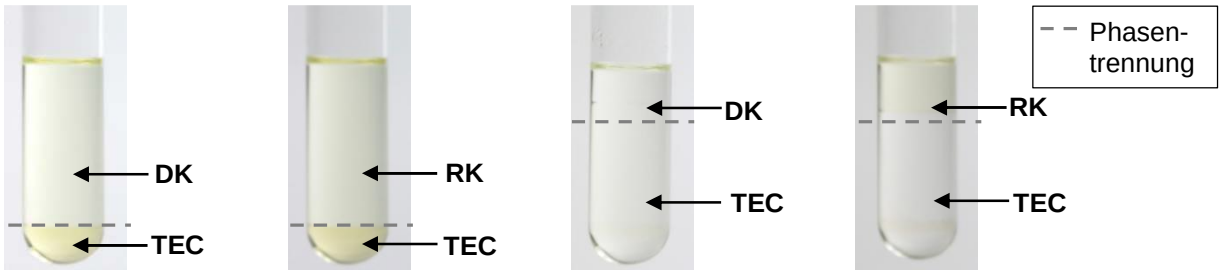
In den Samen der Rapspflanze liegt das Öl in Form von Lipiden vor, die dessen Zellmembran und Energiereserven darstellen. Lipide sind eine Sammelbezeichnung für Naturstoffe, deren hydrophober Anteil, welcher für die geringe Polarität sorgt, überwiegt. Rapsölkraftstoff ist damit ebenfalls aufgrund der enthaltenen Fettsäuren unpolar. [74]

TEC besteht hingegen aus polaren Molekülen. Durch einen lipophilen und hydrophilen Teil im Molekül herrscht ein elektrisches Dipolmoment.

Somit ist TEC nur bedingt in Diesel- und Rapsölkraftstoff löslich. Es sollten jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um herauszufinden, ob ein Emulgator die Mischbarkeit verbessern könnte. Möglicherweise müsste weitergehend geprüft werden, ob TEC als Beimischung zu anderen polaren Kraftstoffen, wie etwa Bioethanol, verwendet werden kann.

TBC besteht aus dem höheren Alkohol Butanol und lässt sich mit Diesel- und Rapsölkraftstoff mischen. Dies beruht darauf, dass TBC weniger polar ist als TEC.

Die Dichte von TEC beträgt 1144,8 kg/m^3, wie bereits in Kapitel 5.1.7 erläutert wurde. Daraus ergibt sich eine große Differenz zu DK mit 837,0 kg/m^3 und RK mit 919,9 kg/m^3. Wie in der Abbildung 25 zu erkennen ist, befindet sich aufgrund der Dichteunterschiede TEC bei allen vier Proben unterhalb der beigemischten Kraftstoffe DK und RK.



DK-TEC 20 RK-TEC 20 DK-TEC 80 RK-TEC 80

Abbildung 25: Entmischung von DK-TEC 20, RK-TEC 20, DK-TEC 80 und RK-TEC 80

5.2.1 Heizwert

Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, liegt der niedrigste Heizwert innerhalb der Mischungen bei RK-TBC 80 mit 27.908 kJ/kg. Der höchste Heizwert wird von DK-TBC 2,9 mit einem Wert von 42.401 kJ/kg erreicht.

Somit erscheint gemäß Abbildung 26 eine Verwendung von Zitronensäurestern in Dieselkraftstoff-Mischungen als geeignet, bei Anteilen an TEC von weniger als 30 Masse-%. Bei Mischungen mit Dieselkraftstoff und TBC ist dies der Fall, wenn nicht mehr als 40 Masse-% an TBC in der Mischung enthalten sind. Bei Mischungen mit Rapsölkraftstoff wird von TEC der geforderte Heizwert der Rapsölkraftstoff-Norm DIN 51605 von 36.000 kJ/kg ab einem Anteil von mehr als 5 Masse-% an TEC nicht mehr eingehalten. Mischungen mit Rapsölkraftstoff und TBC scheinen die Norm DIN 51605 dagegen erst ab einem Anteil von mehr als 10 Masse-% nicht mehr einhalten zu können.

Es sollte jedoch beachtet werden, wie bereits in Kapitel 5.1.11 beschrieben, dass das Eineinhalbfache Volumen an TEC und das 1,3-fache Volumen an TBC benötigt wird, um die gleiche Energiemenge wie bei Diesel- und Rapsölkraftstoff zu erhalten. Somit ist sind höhere Einspritzmengen auch bei Mischungen von TEC und TBC mit Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff unvermeidbar. Durch Anpassungen des Motors, wie etwa bei Flexible Fuel Vehicles (FFV), siehe Kapitel 2.3.1, könnte ein Einsatz dennoch durchaus denkbar sein.

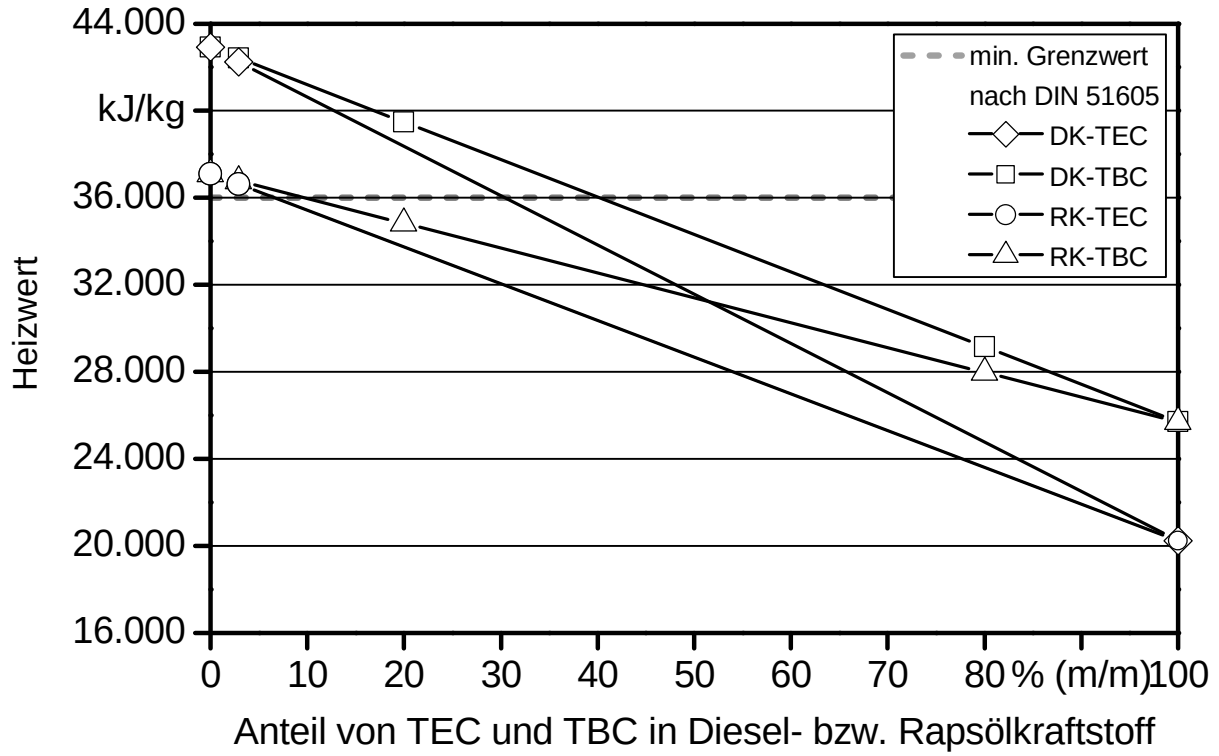


Abbildung 26: Heizwert (DIN 51900-1) von TEC und TBC in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu DK und RK

5.2.2 Oxidationsstabilität

Folgend wird die Oxidationsstabilität bei Mischungen von TEC und TBC mit Diesel- sowie Rapsölkraftstoff dargestellt. Hierbei wird der Einfluss der beiden Zitronensäureester auf die Dieselmotorkraftstoffe Diesel- und Rapsölkraftstoff ermittelt.

Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoff-Mischungen

Abbildung 27 zeigt den Einfluss des Anteils an Dieselkraftstoff in TEC und TBC auf die Oxidationsstabilität bei 110 ℃. Bei einem Anteil v on 2,9 Masse-% TEC in Dieselkraftstoff liegt eine Oxidationsstabilität von 18,9 h vor. Dieser Wert liegt höher als der von Dieselkraftstoff-Mischungen mit 2,9 Masse-% an TBC bei 16,8 h. Es ist erkennbar, dass mit zunehmendem Anteil an TBC die Oxidationsstabilität bei Dieselkraftstoff-Mischungen steigt. Dieselkraftstoff mit 20 Masse-% TBC hat dabei einen Mittelwert von 22,2 h und Dieselkraftstoff mit 80 Masse-% TBC einen von 26,6 h.

Daraus lässt sich erkennen, dass der Anteil an TEC und TBC keine positiven Auswirkungen auf die Oxidationsstabilität herbeiführt. Der Wert des Referenzdieselkraftstoffes wird bei 26,6 h zwar erreicht aber von DK-TBC 80 nicht überschritten. Dadurch ist erkennbar, dass sich die Prüfmethode DIN EN 15751 möglicherweise nicht zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoff-Mischungen mit TEC und TBC eignet, da eine Absenkung bei Zugabe der Zitronensäureester als unrealistisch erscheint (vgl.

Kapitel 5.14). Bei weiteren Analysen sollte die Eignung der Prüfmethode speziell untersucht werden.

Es ist zu beachten, dass bei der Messung der Oxidationsstabilität der Reinstoffe TEC und TBC ein Messabbruch bei 100 h stattgefunden hat. Somit liegt der Messwert über 100 h und kann in Abbildung 27 nicht spezifisch dargestellt werden.

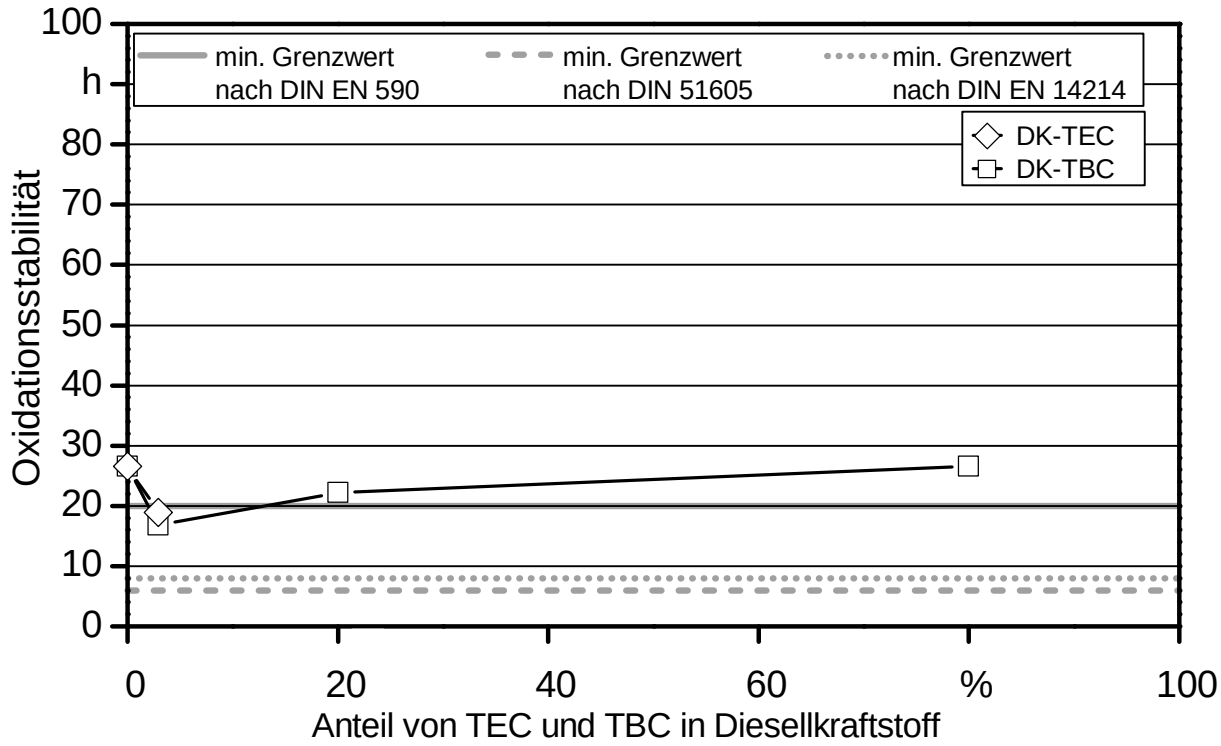


Abbildung 27: Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK

Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff-Mischungen

Wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, weisen Rapsölkraftstoff (8,3 h) und Mischungen von Rapsölkraftstoff mit 2,9 Masse-% TEC (8,4 h) einen ähnlichen Wert auf. RK-TBC 2,9 liegt im Vergleich zu RK-TEC 2,9 etwas höher mit 8,6 h. Mit zunehmendem Anteil an Masse-% von TBC erhöht sich die Oxidationsstabilität deutlich. Die Mischung aus Rapsölkraftstoff und einem Anteil von 20 Masse-% TBC liegt bei einem Wert von 12,8 h und bei einem 80 Masse-% Anteil bei 56,6 h. Diese Werte befinden sich somit deutlich über dem Messwert von Rapsölkraftstoff.

Als Schlussfolgerung ist somit erkennbar, dass ein steigender Anteil an TBC in Rapsölkraftstoff zu einer Verbesserung der Oxidationsstabilität beiträgt. Dies ist bereits bei einem geringen Anteil von 2,9 Masse-% an TBC festzustellen. Es ist jedoch anzumerken, dass diese Aussage abhängig von der Zeit und den Lagerungsbedingungen ist, in der die Probe in Mischung vorliegt. Denn es könnte sein, dass sich bei längerer Lagerung die Oxidationsstabilität verändert.

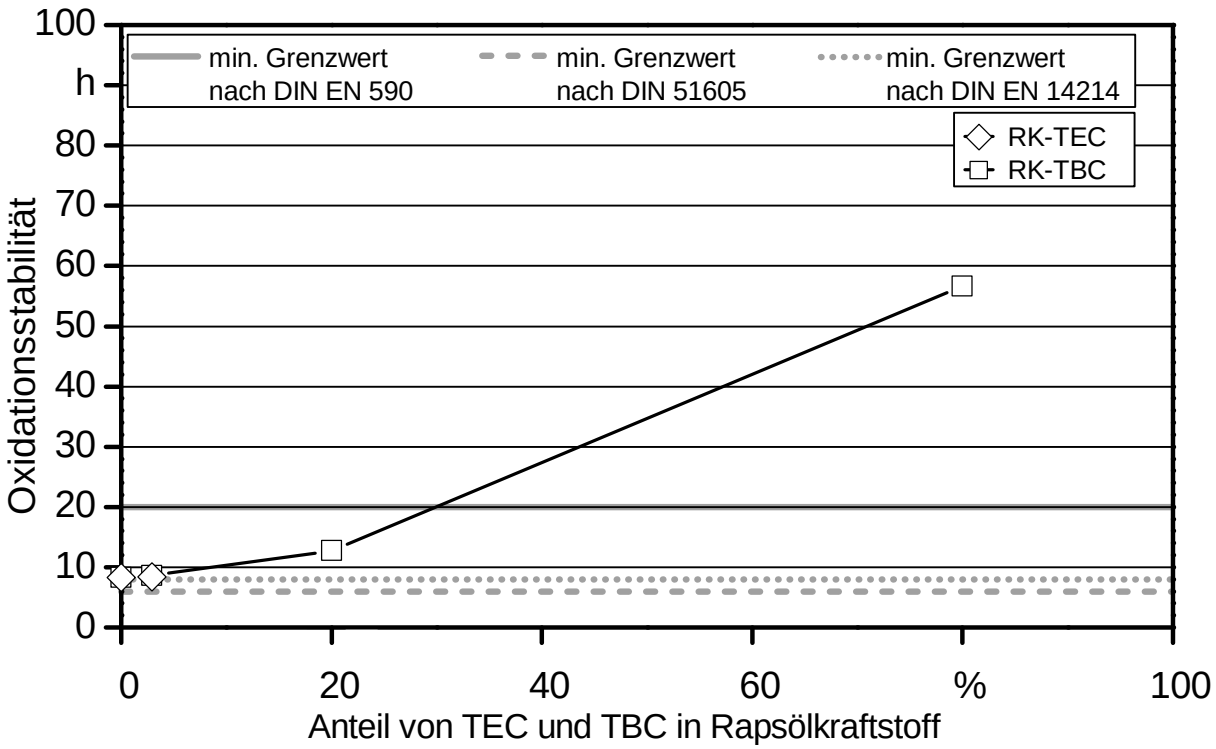


Abbildung 28: Oxidationsstabilität (DIN EN 15751) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK

5.2.3 Dynamische Viskosität

Im Folgenden wird der Einfluss von Diesel- und Rapsölkraftstoff auf TEC und TBC durch die Ermittlung der dynamischen Viskosität analysiert. Dabei wird das Fließverhalten in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur genauer untersucht. Zur besseren Darstellung erfolgt jeweils eine logarithmische Skalierung der y-Achse.

Dynamische Viskosität von TEC-/TBC-Dieselkraftstoff-Mischungen

In Abbildung 29 ist die dynamische Viskosität von TEC-/TBC-Dieselkraftstoff-Mischungen im Vergleich zu einem Referenzdiesel, mit dem in Kapitel 4.4 näher erläuterten Temperaturverlauf, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass DK-TBC 80 die höchste dynamische Viskosität mit 0,48 Pas kurz nach dem Erreichen der Temperatur von -30 °C aufweist. Die nächst geringere dynamische Viskosität zeigt DK-TBC 20 mit einem Maximalwert von 0,05 Pas ebenfalls knapp nach dem Erreichen der Höchsttemperatur von -30 °C. Dieser Wert liegt knapp über denen von DK-TEC 2,9 und DK-TBC 2,9. Diese beiden weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf mit einem Maximalpunkt bei etwa 0,03 Pas bei einer Temperatur von -30 °C. Die geringste dynamische Viskosität besitzt Dieselkraftstoff mit 0,02 Pas bei -30 °C.

Somit ist zu erkennen, dass Dieselkraftstoff-Mischungen mit einem steigenden Anteil an TBC eine höhere dynamische Viskosität besitzen. Liegt der Anteil an TEC oder TBC bei 2,9 Masse-% ist eine ähnliche dynamische Viskosität wie bei reinem Dieselkraftstoff zu erwarten.

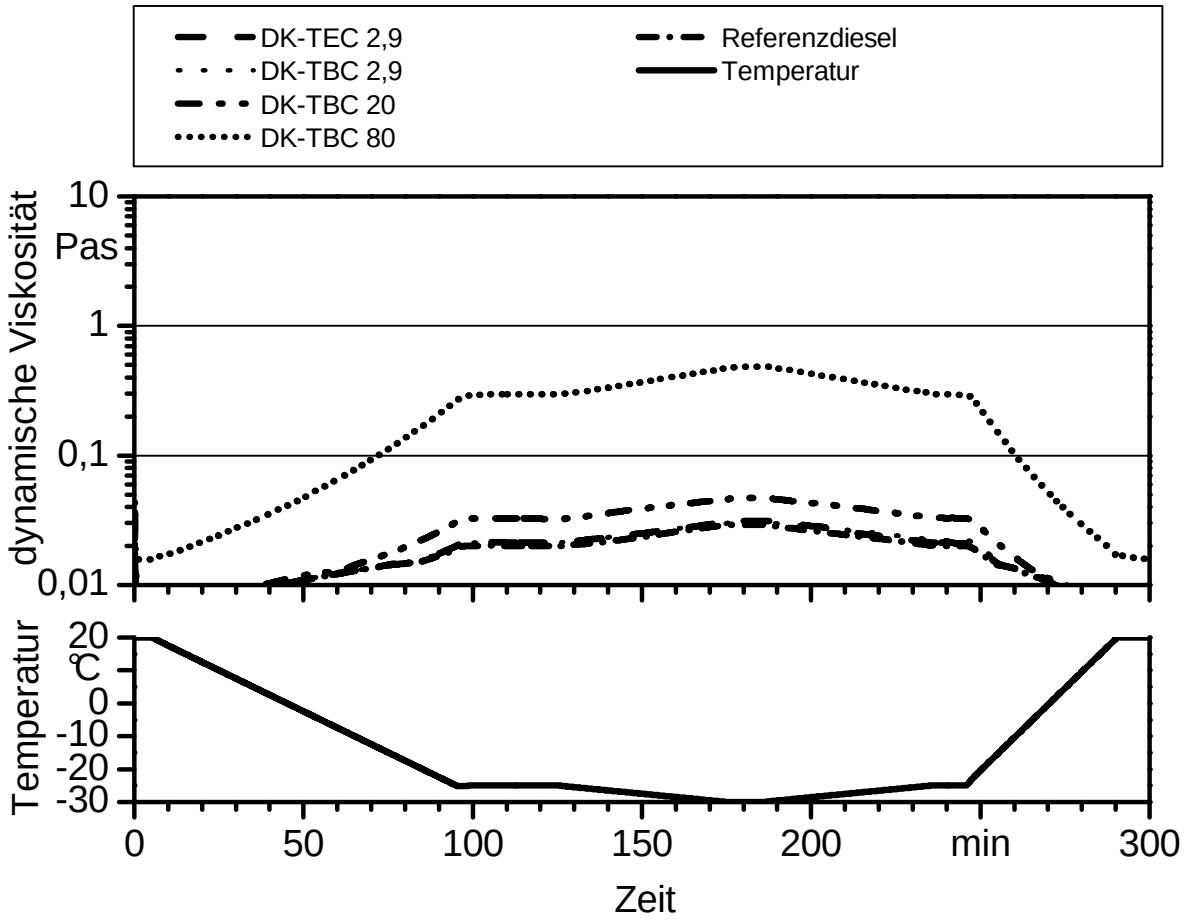


Abbildung 29: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK

Dynamische Viskosität von TEC-/TBC-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Die dynamische Viskosität von TEC-/TBC-Rapsölkraftstoff-Mischungen wird innerhalb der in Kapitel 4.4 beschriebenen Temperaturprofile analysiert (siehe Abbildung 30). Bei einer Zeit von 100 Minuten und einer Temperatur von -25 °C findet bei Rapsölkraftstoff, bei Mischungen aus Rapsölkraftstoff mit 2,9 Masse-% TEC bzw. 2,9 Masse-% TBC oder 20 Masse-% TBC der Phasenübergang von flüssig zu fest statt. RK, RK-TEC 2,9 und RK-TBC 2,9 erreichen den festen Aggregatszustand schneller, als RK-TBC 20. Diese Mischung aus Rapsölkraftstoff und 20 Masse-% TBC kann erst bei einer Temperatur von -28 °C als fest angesehen werden, wohingegen jene Phase bei RK, RK-TEC 2,9 und RK-TBC 2,9 schon bei einer Temperatur von -25 °C eintritt. Der feste Aggregatszustand ist bei den Proben RK, RK-TEC 2,9, RK-TBC 2,9 und RK-TBC 20 bis zu einer Temperatur von -10 °C zu erkennen. Dies kann auch als ein Hysterese ähnliches Verhalten bezeichnet werden, da die Flüssigphase hier vom vorausgehenden Aggregatszustand und den damit verbundenen Reaktionen, Erstarren und Schmelzen, der Probe abhängig ist und nicht nur von der Temperatur. Hinzu kommt, dass diese Reaktionen meist auch eine Folge der Zeit sowie des Abkühl- bzw. Aufheizgradienten sind.

RK-TBC 80 bleibt flüssig bei einem Maximalwert von 1,67 Pas im Temperaturbereich von -30 °C. Damit kann darauf geschlossen werden, d ass ein hoher Anteil an TBC vorteilhafte Auswirkungen auf die dynamische Viskosität bei Mischungen mit Rapsölkraftstoff erzeugt.

Das „zähflüssige“ Verhalten von Rapsölkraftstoff kann somit durch TEC und TBC vorteilhaft beeinflusst werden und sich positiv auf das Verhalten in Förder- und Einspritzpumpe auswirken. Vor allem bei einem Anteil von 80 Masse-% TBC in Rapsölkraftstoff erscheint die Verwendung dieser Mischung im Niedrigtemperaturbereich als positiv.

Bei einem Anteil von 80 Masse-% TBC kann somit das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff vorteilhaft beeinflusst werden. Bei weitergehenden Untersuchungen in einem Motor könnte überprüft werden, ob sich diese positive Eigenschaft auf das Verhalten in Förder- und Einspritzpumpe auswirkt.

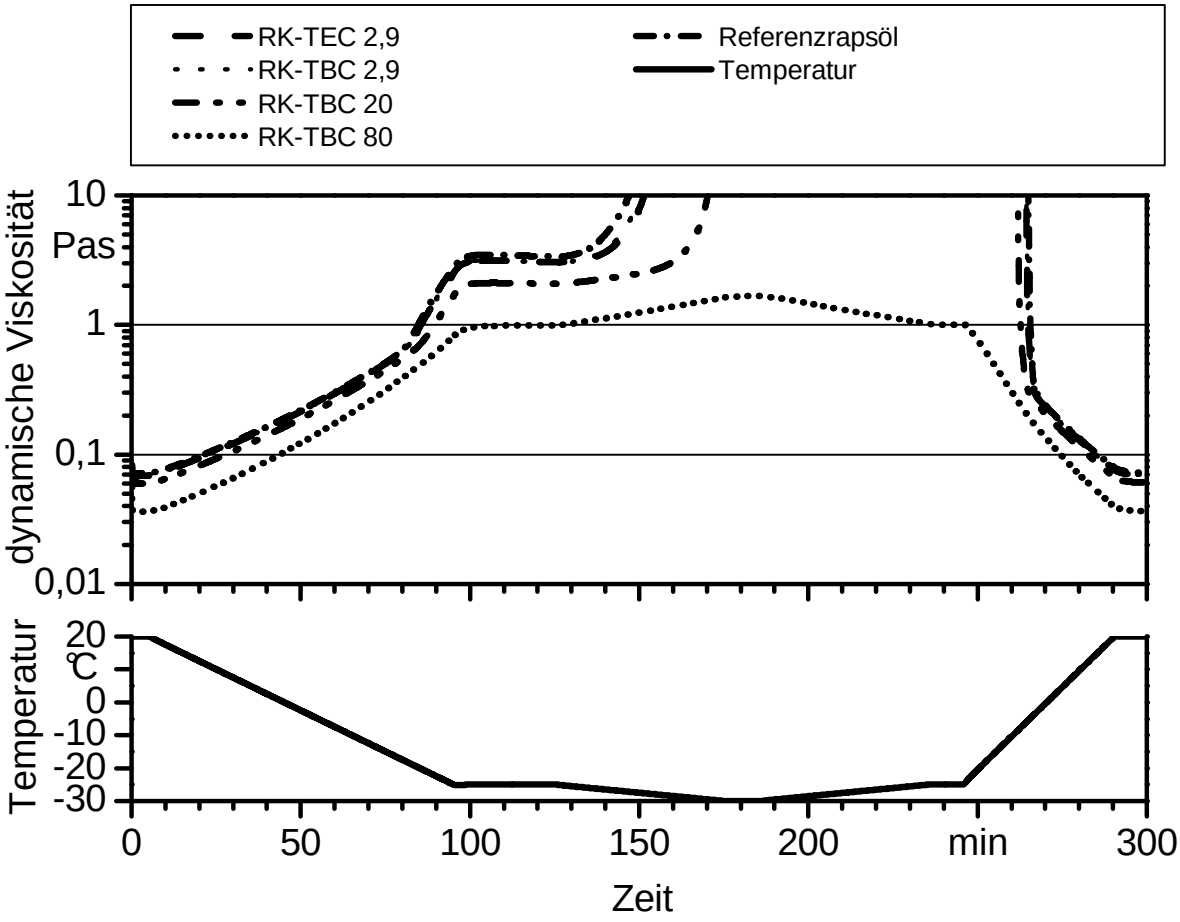


Abbildung 30: Dynamische Viskosität (DIN 53019-1) von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK

5.2.4 Zündverzug

Bei Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff wird der Zündverzug ebenfalls bei 34 bar bestimmt, um bessere Vergleichswerte mit den vorhergehenden Messungen von reinem TEC und TBC erzielen zu können. Dies wurde bereits in Kapitel 4.4 näher erläutert. Zustande gekommene Messungenauigkeiten werden durch die Standardabweichung ausgedrückt.

Zündverzug von TEC-/TBC-Dieselkraftstoff-Mischungen

Der in Abbildung 31 dargestellte Zündverzug von Dieselkraftstoff-Mischungen zeigt eine Zunahme bei höherem Anteil an TBC Masse-%. Alle gemessenen Werte liegen höher als der Zündverzug von Dieselkraftstoff mit 2,6 ms bei einer Standardabweichung von 0,1 ms. DK-TEC 2,9 hat einen Zündverzug von 2,7 ms mit einer Standardabweichung von 0,1 ms. Im Vergleich dazu hat DK-TBC 2,9 mit demselben Anteil an Dieselkraftstoff ebenfalls einen Zündverzug von 2,7 ms bei einer Standardabweichung von 0,1 ms. Bei einem Anteil von 20 Masse-% TBC in Dieselkraftstoff liegt der Zündverzug bei 2,9 ms mit einer Standardabweichung von 0,1 ms und der von einem Anteil an 80 Masse-% TBC bei 5,4 ms mit einer Standardabweichung von 0,1 ms.

Eine Zugabe von TEC oder TBC wirkt sich negativ auf den Zündverzug von Dieselkraftstoff aus. Bei einer Zugabe von 80 Masse-% TBC beträgt der Zündverzug das Doppelte mit 5,4 ms, bei einer Standardabweichung von 0,14 ms, verglichen mit einem Anteil von 2,9 Masse-%.

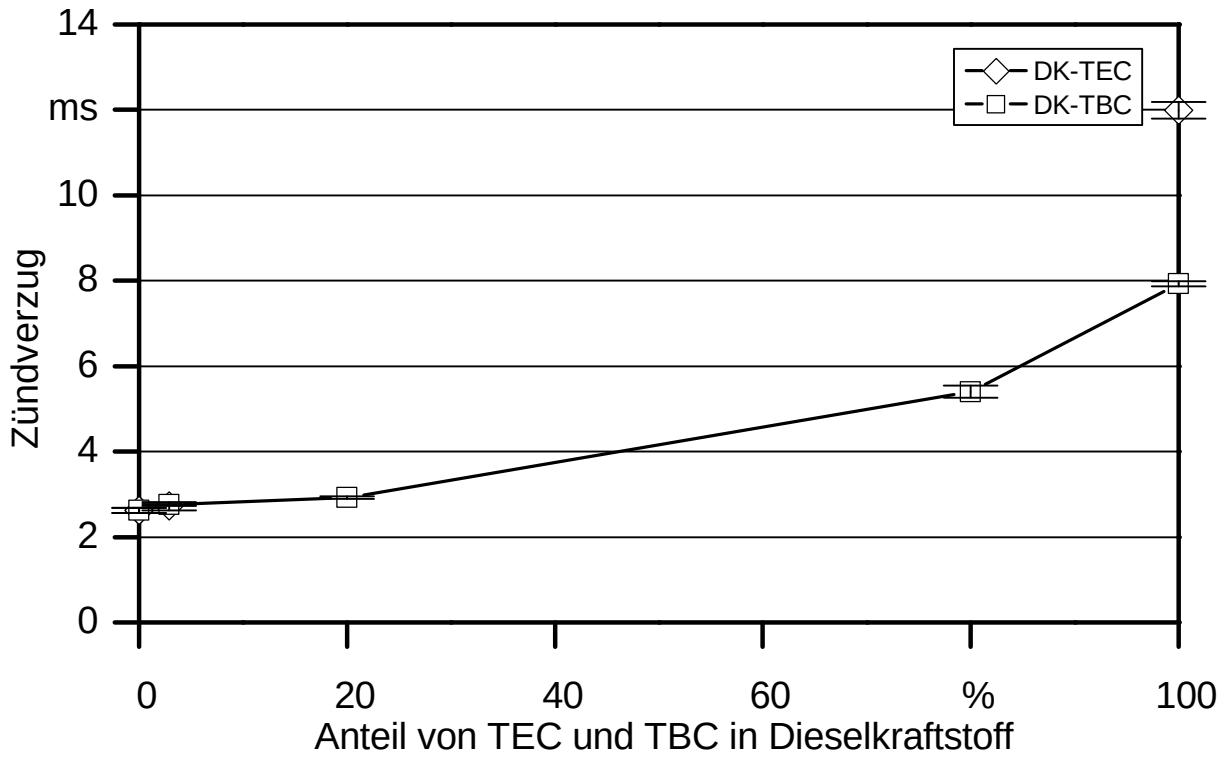


Abbildung 31: Zündverzug von Mischungen aus TEC bzw. TBC und DK

Zündverzug von TEC-/TBC-Rapsölkraftstoff-Mischungen

Wie in Abbildung 32 zu erkennen ist, liegt der geringste Zündverzug bei reinem Rapsölkraftstoff mit 2,6 ms und einer Standardabweichung von 0,1 ms. Damit besitzt Rapsölkraftstoff den gleichen Zündverzug wie Dieselkraftstoff. Hierbei handelt es sich um Messwerte die nicht erwartungsgemäß sind. Anhand weiterer Untersuchungen sollten die Ursachen dafür geklärt werden.

Eine Zugabe von 2,9 Masse-% TEC zu Rapsölkraftstoff verlängert den Zündverzug nicht. Eine Mischung von Rapsölkraftstoff aus 2,9 Masse-% sowie 20 Masse-% TBC führt zu keiner deutlichen Zunahme des Zündverzugs. Dabei liegen die Werte von RK-TBC 2,9 und von RK-TBC 20 bei 2,7 ms, in beiden Fällen mit einer Standardabweichung von 0,1 ms. Der Zündverzug von einer Mischung aus Rapsölkraftstoff und 80 Masse-% TBC ist mit 4,8 ms und einer Standardabweichung von 0,2 ms doppelt so lang wie der von reinem Rapsölkraftstoff.

Da kein Unterschied zwischen RK-TBC 2,9 und RK-TBC 20 erkennbar ist, lässt sich darauf schließen, dass sich im Masse-% Bereich von 2,9 bis 20 der Einfluss von TBC nicht auf den Zündverzug auswirkt.

Es ist erkennbar, dass sich der Anteil von 80 Masse-% TBC im Rapsölkraftstoff nicht vorteilhaft auf die Zündwilligkeit auswirkt. Bei einem Anteil von 20 und 2,9 Masse-% sind lediglich geringe Abweichungen vom Referenzkraftstoff RK erkennbar. Durch weitere Untersuchungen könnte analysiert werden, ab welchem Masse-% Anteil die Verlängerung des Zündverzugs eintritt und welcher Verlauf dabei zu beobachten ist.

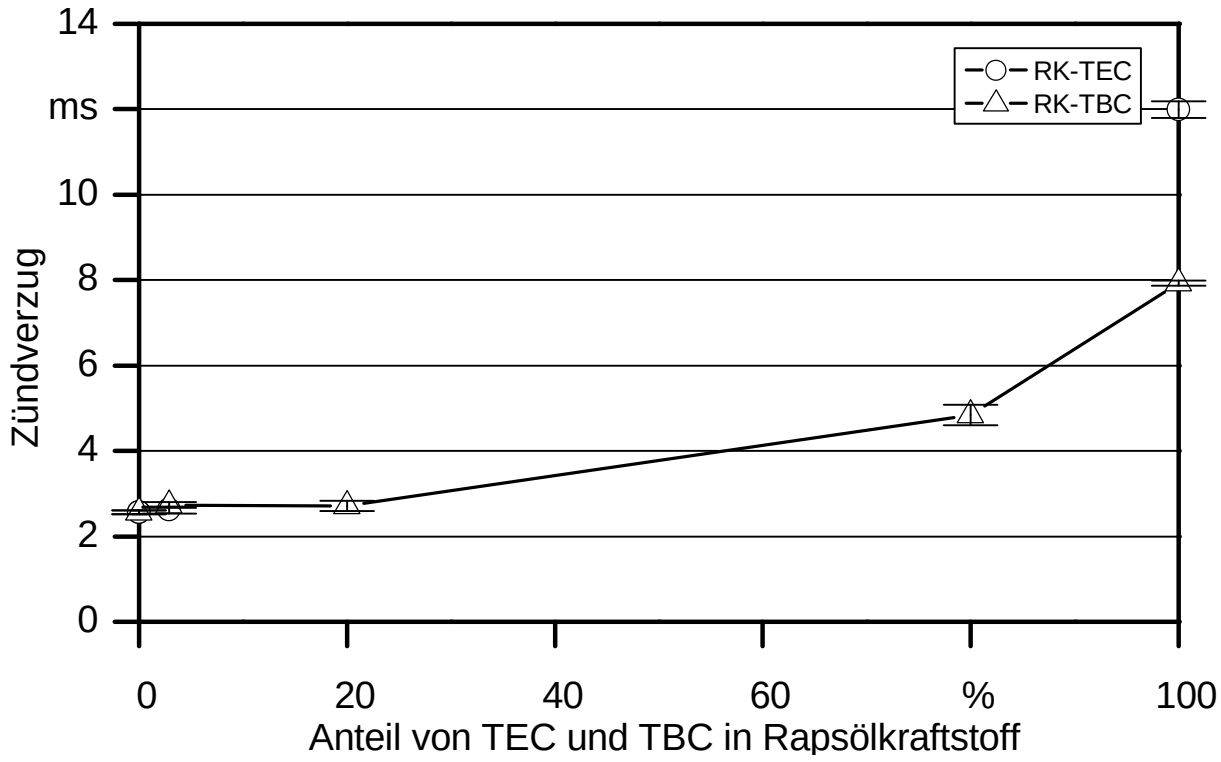


Abbildung 32: Zündverzug von Mischungen aus TEC bzw. TBC und RK

5.3 Adaption der Prüfmethoden hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Qualitätsermittlung von Triethylcitrat und Tributylcitrat

Durch die Analyse von TEC und TBC anhand genormter Prüfmethoden, ergaben sich im Laufe der Versuchsdurchführung einige Unstimmigkeiten hinsichtlich der Tauglichkeit für die Qualitätsermittlung. Darauf soll in diesem Kapitel kurz eingegangen werden.

Bei Messungen der dynamischen Viskosität wird ein Messbecher mit Verschlussdeckel verwendet. Zwischen diesen beiden Edelstahl-Formen befindet sich ein ringförmiges Dichtungselement. Um ein Austreten der Probe längerfristig gewährleisten zu können, ist eine Anpassung dieses O-Rings an TEC bzw. TBC notwendig. Der herkömmliche O-Ring besteht aus NBR 70, ein Nitril-Kautschuk mit einer chemischen Zusammensetzung von Acrylnitril-Butadien. Nach etwa 10 Messungen konnte bereits ein Ausweiten und Erweichen dieses Dichtungselements festgestellt werden. Als Alternative werden ein Edelstahlring und ein Ring aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verwendet. Eine weitere Option stellen Fluorkautschuk (Viton) und Perfluorkautschuk dar, welche sehr beständig gegen chemisch aggressive Stoffe sind. In Folge dessen sollten TEC und TBC auf ihre Materialverträglichkeit hin untersucht werden.

Ebenfalls ist zu beachten, dass bei der Ermittlung der Gesamtverschmutzung keine Filter bei der Bestimmung von TEC aus Cellulosenitrat verwendet werden können. Hierbei zeigte sich bei der Anwendung eine enorme Zersetzung des Filters. In der DIN EN 12662:2008 [31] wird bei der Bestimmung der Verschmutzung von Mitteldestillaten bei Diesel-, Rapsöl- und Fettsäure-Methylester-Kraftstoffen ein Glasfaserfilter vorgeschrieben. Dieser zeigte keine Probleme bei den Analysen.

Wie bereits in Kapitel 4.4 erläutert wurde, zeigt TEC einen sehr geringen Energiegehalt. Bei fortführenden Untersuchungen sollte bei der Bestimmung des Zündverzugs auf einen ausreichenden Brennkammerdruck geachtet werden. Eine Voreinstellung von 34 bar zeigte dabei plausible Werte. Es sollte jedoch weitergehend überprüft werden, ob eine Zündung auch bei niedrigeren Druckeinstellungen möglich ist.

Bei den übrigen angewendeten Prüfmethoden, näher in Kapitel 4.4 erläutert, zeigten sich keine Auffälligkeiten hinsichtlich der Tauglichkeit für TEC und TBC.

5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Wie bereits in Kapitel 4.6 erläutert, kann durch einen Mangel an fundierten Daten eine notwendige Vollkostenrechnung für TEC und TBC nicht erfolgen. Es sind lediglich Verkaufspreise entsprechend von Angaben eines regionalen Vertriebsleiters der Firma *Jungbunzlauer AG* bekannt. [61]

Um eine Kosten-Vergleichbarkeit mit Diesel- und Rapsölkraftstoff herstellen zu können, wird der Heizwert-spezifische Produktpreis berechnet, wie in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Berechnung Heizwert-spezifischer Preise je Energieeinheit

	TEC	TBC	DK	RK	Einheit
Heizwert	20.250[9]	25.700[9]	42.900[10]	37.100[10]	kJ/kg
Verkaufspreis	2,00	2,15-2,20	0,79	1,18	Euro/kg
Spez. Preise je Energieeinheit	9,87	8,36-8,56	1,86	3,19	Eurocent/MJ

Dichte[10]: DK: 837,0 kg/m^3, RK: 919,9 kg/m^3

Erwartungsgemäß besitzen Diesel- und Rapsölkraftstoff durch ihren hohen Energiegehalt den niedrigsten Heizwert-spezifischen Produktpreis (siehe Abbildung 33). Rapsölkraftstoff liegt mit 3,19 Eurocent/MJ dabei deutlich hinter Dieselkraftstoff mit 1,86 Eurocent/MJ. TBC besitzt einen Heizwert-spezifischen Produktpreis von 8,36 bis 8,56 Eurocent/MJ. TEC ist mit Kosten von 9,87 Eurocent/MJ über mehr als das Fünffache teurer als Dieselkraftstoff. Ab einem Preis für TEC von 0,42 Euro pro Liter und von 0,49 Euro pro Liter für TBC erscheinen, anhand eigener Berechnungen, die beiden Zitronensäureester rentabler im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Die größere Wirtschaftlichkeit gegenüber Rapsölkraftstoff tritt bei einem Literpreis von weniger als 0,73 Euro für TEC und bei 0,85 Euro pro Liter für TBC ein.

Allerdings sind hierbei die Unterschiede in der Höhe der Energie- und Mehrwertsteuer nicht berücksichtigt.

[9] Analysen am TFZ, Technologie- und Förderzentrum
[10] Analysen von der Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft

Durch eventuelle Anpassungen an den Motor können die Kosten für die Nutzung von TEC und TBC steigen. Jedoch ist bei der Verwendung von Rapsölkraftstoff im Motor ebenso eine Umrüstung zur Anpassung an das Kraftstoffsystem notwendig. Es ist auch zu beachten, dass bei einer größeren Abnahme von TEC und TBC eine Preisdegression stattfinden kann. Als Reaktion darauf sollte dann gegebenenfalls ein neuer Vergleich der beiden Zitronensäureester mit Diesel- und Rapsölkraftstoff, bezogen auf den Heizwert-spezifischen Preis je Energieeinheit, erfolgen.

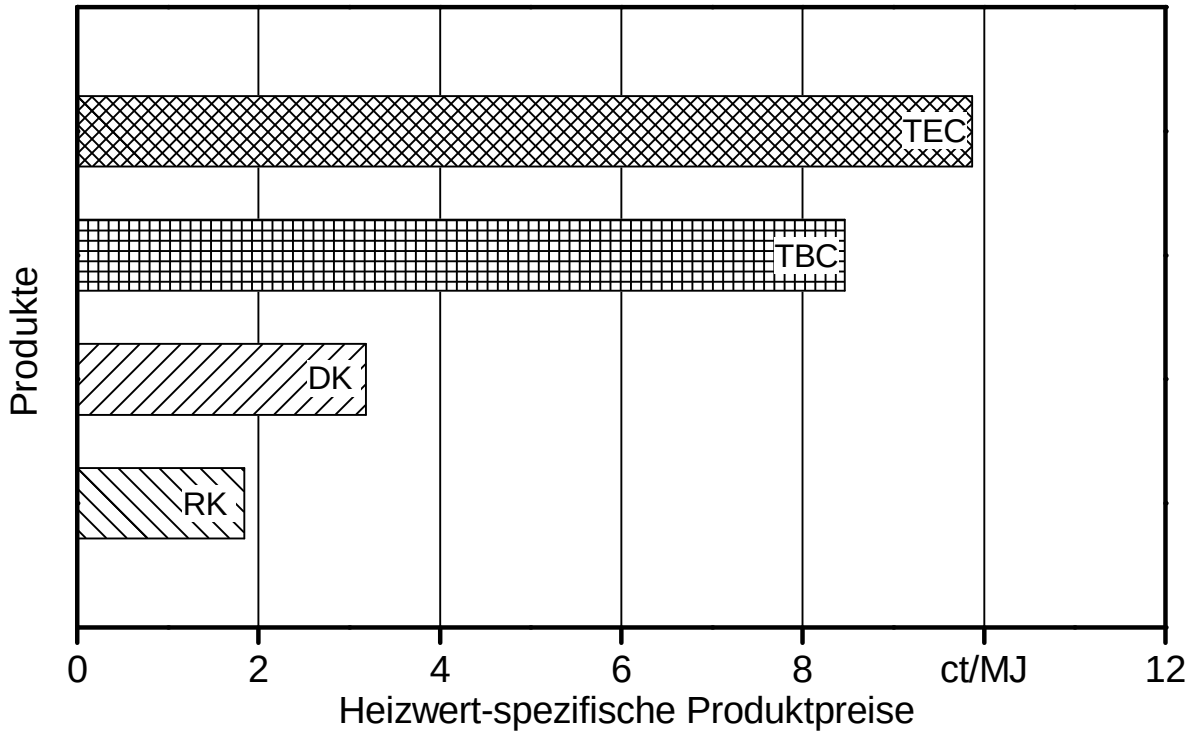


Abbildung 33: Heizwert-spezifischer Produktpreis von RK, DK, TBC und TEC netto, ohne Energiesteuer

5.5 Folgerungen für die Eignung als Kraftstoff

Triethylcitrat und Tributylcitrat werden auf ihre Eigenschaften und Eignung als Kraftstoff untersucht, um als Ersatz für Dieselkraftstoffe Anwendung zu finden. Hierfür werden normierte Prüfmethoden angewendet.

Die Reinheit der Proben wurde durch eine Messung mit einem Massenspektrometer am Wissenschaftszentrum, Straubing bestätigt. Die massenspektrometrischen Analysen sind dem Anhang 4 zu entnehmen.

Grundlage für die Einordnung der Ergebnisse ist die DIN EN 590. Diese Norm ist für Dieselkraftstoffe bei der Anwendung in Serien-Dieselmotoren gültig. Die DIN 51605 bezieht sich auf pflanzenöltaugliche Motoren, welche Abweichungen durch kraftstoffbedingte Umbaumaßnahmen gegenüber dem Serien-Dieselmotor aufweisen. Bei der DIN EN 14214 wird anhand der Eigenschaften mehrmals Bezug, durch ähnliche Grenzwerte, auf die DIN EN 590 genommen. Somit gilt die DIN EN 590 als Basis der aus den Analysewerten abgeleiteten Schlussfolgerungen.

Alle analysierten Proben von TEC und TBC konnten die Grenzwerte von Aschegehalt, Destillationsverlauf, Gesamtverschmutzung, Koksrückstand, Säurezahl und Schmierfähigkeit für Dieselkraftstoff einhalten. Diese Kennwerte stellen sich als positiv dar und stehen einer Anwendung für den Einsatz als Kraftstoff in einem Dieselmotor nicht im Weg. Dahingegen ist der etwas erhöhte Wert der Dichte von TEC und TBC abweichend von den Anforderungen an Dieselkraftstoff und erfordert gegebenenfalls eine Anpassung des Motors. Beim Wassergehalt ist ebenfalls ein höherer Wert als der in der Dieselkraftstoff-Norm vorgegebene, feststellbar. Dies kann aus Gründen der Lagerung zustande gekommen sein. Das Verhältnis der Elementarzusammensetzung von TEC und TBC besteht darin, dass bei TBC ein 8 Masse-% höherer Kohlenstoffgehalt, ein mehr als 9 Masse-% niedriger Sauerstoffgehalt und ein gering unterschiedlicher Wasserstoffgehalt gegenüber TEC erkennbar ist. Die Ursache dafür liegt in der Zusammensetzung der Moleküle, da TBC eine längere Kohlenstoffkette besitzt als TEC. Gegenüber Dieselkraftstoff ist bei TEC ein vierfacher und bei TBC ein dreifacher Gehalt an Sauerstoff in Masse-% feststellbar.

Die dynamische Viskosität bei den Reinsubstanzen TEC und TBC lässt auf eine geringere Fließfähigkeit als bei Dieselkraftstoff schließen. Hinzu kommt, dass bei der Ermittlung der kinematischen Viskosität ein fester Aggregatszustand bei einer Temperatur von -20 °C bei TEC und TBC beobachtet werden kann. Bei TEC ist bei einer Temperatur von -10 °C dieser feste Zustand immer noch feststellbar . Diese Eigenschaft sollte bei beiden Zitronensäureestern bei weiteren Untersuchungen bei einem Einsatz im Niedrig-Temperaturbereich noch genauer geprüft werden. Die dynamische Viskosität kann bei Mischungen mit 20 und 80 Masse-% Anteil an TEC nicht durchgeführt werden, da nach kurzer Zeit eine Entmischung stattfindet. Deshalb wird eine Mischung von TEC und Dieselkraftstoff lediglich bei einem Anteil an 2,9 Masse-% TEC analysiert. Bei dieser Variante kann keine Phasentrennung nachgewiesen werden. Bei weiteren Mischungen mit Dieselkraftstoff stellt sich heraus, dass erwartungsgemäß bei einem höheren Anteil an Mas-

se-% von TBC, im Falle von DK-TBC 20 und DK-TBC 80, die dynamische Viskosität zunimmt. Es kann zugleich festgestellt werden, dass bei einem Anteil von 2,9 Masse-% an TEC oder TBC eine kaum veränderte dynamische Viskosität gegenüber reinem Dieselkraftstoff vorhanden ist. Bei Rapsölkraftstoff kann durch Zugabe von TEC und TBC die Viskosität der Mischung verringert werden. Dies begründet sich durch die höhere Viskosität von Rapsölkraftstoff gegenüber TEC und TBC. Die Zugabe von 20 Masse-% TBC zu Rapsölkraftstoff führt zu einem verzögerten Übergang in die feste Phase beim Abkühlen unterhalb eines Temperaturniveaus von etwa -20 ℃. Ein höherer Anteil an TBC von 80 Masse-% führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Verringerung der dynamischen Viskosität, was die Wintertauglichkeit von Rapsölkraftstoff deutlich verbessern kann. Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle Proben die dynamische Viskosität des Referenzdiesels überschreiten. Somit ist davon auszugehen, dass eine Abstimmung des Dieselmotors mit der höheren Kraftstoffviskosität erforderlich ist, um gegebenenfalls z. B. Komponenten der Kraftstoffförderung, die Zerstäubung des Kraftstoffes an den Einspritzdüsen sowie die Elektronik, hierbei vor allem die Motorsteuerung, anzupassen.

Die Oxidationsstabilität von 20 Stunden, als Grenzwert für Dieselkraftstoff der DIN EN 590, wird von TEC und TBC um ein Vielfaches übertroffen. Dies kann ein Merkmal für eine geringe Neigung zur Oxidation und damit verbundener Alterung der beiden Stoffe sein. Dies sollte aber durch weitere Untersuchungen mit einer Langzeitlagerung überprüft werden. Bei den Mischungen hingegen zeigte sich diese positive Eigenschaft nur bei Rapsölkraftstoff-Mischungen. Hierbei stellte sich eine positive Oxidationsstabilität bereits bei einem geringen Anteil von 2,9 Masse-% ein. Der in der DIN EN 590 vorgeschriebene minimale Grenzwert von 20 Stunden kann hingegen nur von RK-TBC 80 eingehalten werden. Bei Mischungen mit Dieselkraftstoff ist von DK-TBC 20 und von DK-TBC 80 zumindest ein Einhalten des Dieselkrafstoff-Wertes möglich, ansonsten ist nur eine Verschlechterung durch Zugabe von TBC zu verzeichnen. Im Vergleich liegen die Mischungen mit Rapsölkraftstoff jedoch stets unter den Werten von Dieselkraftstoff mit gleichem Anteil an Masse-%. Eine positive Ausnahme stellt RK-TBC 80 dar, welches den Kennwert der DIN EN 590 um das fast Dreifache übersteigt. Daraus ist darauf zu schließen, dass bei einer Zugabe von Dieselkraftstoff ein Nachteil bei der Oxidationsstabilität von TEC und TBC erzeugt wird. Die oxidative Polymerisation bei Rapsölkraftstoff kann hingegen durch den positiven Einfluss der beiden Zitronensäureester eine Verbesserung dieses Parameters zur Folge haben. Hierzu ist zu erwähnen, dass bei einer Mischung zweier Proben erwartet wird, dass sich die Werte zwischen den beiden Oxidationsstabilitäten der jeweiligen Stoffe einordnen. Auf Grund dessen sollte bei weiteren Untersuchungen verfolgt werden, ob die Messung der Oxidationsstabilität mit der Prüfmethode DIN EN 15751 lediglich für Dieselkraftstoff, aber nicht für TEC oder TBC geeignet ist. Es ist jedoch nicht ausschließbar, dass bei TEC und TBC eine Alterung durch Temperatur, UV-Licht oder den Zeitfaktor stärker beeinflusst wird, als durch Oxidation.
Eine notwendige Überprüfung der Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit des Prüfverfahrens der Oxidationsstabilität, durch Ringversuche in Analyselabors, kann aufgrund der anfallenden hohen Kosten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

Der Zündverzug von TEC und TBC verhält sich verglichen mit dem Dieselkraftstoff sehr unvorteilhaft aufgrund der verlängerten Zündwilligkeit. Dies kann zu einer verschleppten Verbrennung führen, was wiederum einen schlechten Wirkungsgrad und einen Anstieg der Emission zur Folge haben kann.
Aufgrund der schlechten Zündwilligkeit von TEC kann die Messung nicht bei den für Diesel- und Rapsölkraftstoff standardisierten Bedingungen mit konstantem Volumen, erfolgen, sondern wird bei einem höheren Brennkammerdruck von 34 bar durchgeführt. TBC zeigt dabei einen Zündverzug von 7,9 ms. Dieser ist in etwa dreimal so hoch als der von Dieselkraftstoff mit 2,6 ms, welcher als Referenzkraftstoff dient. TEC weist unter diesen Bedingungen sogar einen mehr als viermal so hohen Zündverzug mit 12,0 ms im Vergleich zu Dieselkrafstoff auf. Bei Mischungen mit Dieselkraftstoff spiegelt sich erwartungsgemäß das negative Zündverhalten von TEC und TBC wider. Bei DK-TEC 2,9 und DK-TBC 2,9 sind nur geringe Abweichungen mit etwa 0,1 ms Unterschied zu DK erkennbar. Bei Anteilen von 20 und 80 Masse-% dagegen, werden die Auswirkungen von TBC deutlicher. Bei DK-TBC 80 ist der Zündverzug doppelt so hoch wie bei Dieselkraftstoff. Auch bei Mischungen mit Rapsölkraftstoff zeigen sich die zündungsverlängernden Eigenschaften der beiden Zitronensäureester in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.
Der deutlich längere Zündverzug von TEC und TBC gegenüber Diesel- und Rapsölkraftstoff führt dazu, dass eine Anpassung des Verbrennungsprozesses (z. B. durch höhere Aufladung, frühere Einspritzung etc.) bei konventionellen Dieselmotoren notwendig sein wird. Daneben gilt zu prüfen, ob durch Zündverbesserungsadditive der Zündverzug von TEC und TBC den deutlich niedrigeren Werten von Diesel- und Rapsölkraftstoff angenähert werden kann.

Der Heizwert von TEC und TBC ist als vergleichsweise gering anzusehen. Die Energie, welche bei der Verbrennung frei wird, kann somit im Vergleich zu Dieselkraftstoff als niedrig eingestuft werden. Dabei liegt TBC mit einem mittleren Heizwert von 25.700 kJ/kg noch etwas über den Werten von TEC mit 20.250 kJ/kg. Verglichen mit Dieselkraftstoff, bei einem Heizwert von 42.900 kJ/kg, liegt der Heizwert von TBC etwa 40 % unterhalb dessen und bei TEC sogar mehr als 50 %. Bei den Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff ist zu erkennen, dass ein steigender Anteil an TEC und TBC sich negativ auswirkt. Da vor allem der Heizwert eine bedeutende Kenngröße für einen Kraftstoff ist, zeigen beide Zitronensäureester eine nachteilige Eignung durch diese bezeichnende Eigenschaft. Grund dafür ist die geringere Energiedichte von TEC und TBC, weshalb ein 1,3-faches Volumen an TBC und ein eineinhalbfaches Volumen an TEC notwendig ist, um die gleiche Leistung eines Verbrennungsmotors zu erreichen.

Allgemein ist eine Verbesserung der Werte bei der Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff-Mischungen sowie der dynamischen Viskosität bei Rapsölkraftstoff-Mischungen bei Zugabe von TEC und TBC zu erkennen. Ein Nachteil durch die beiden Zitronensäureester bei Mischungen mit Diesel- und Rapsölkraftstoff kann beim Zündverzug und beim Heizwert festgestellt werden. Von Nachteil sind auch die dynamische Viskosität und die Oxidationsstabilität bei Mischungen aus Dieselkraftstoff und TEC bzw. TBC.

In einem Vergleich zwischen TEC und TBC ergeben sich einige Unterschiede innerhalb der Parameter. Bei den Kennwerten der Abgeleiteten Cetanzahl bzw. des Zündverzugs

und des Heizwerts zeigt TEC nachteiligeres Verhalten auf als TBC. Da diese ausschlaggebend für den Einsatz in einem Selbstzündungsmotor sind, scheint TBC die größeren Vorteile zu besitzen. Auch beim Heizwert-spezifischen Produktpreis stellt sich TBC als vorteilhafter gegenüber TEC dar.

Außerdem sollte in einem nächsten Schritt das Emissionsverhalten überprüft werden, insbesondere hinsichtlich der Partikelemissionen. Denn bei einer Anwendung in einem Prüfmotor könnte bei einem Rußfilter der hohe Sauerstoffanteil von TEC und TBC eine vorteilhafte Förderung des Kraftstoffes herbeiführen.

Hinzu kommt, dass einzelne Prüfverfahren zur Bestimmung der dynamischen Viskosität, der Gesamtverschmutzung und des Zündverzugs nicht für die Anwendung bei TEC und TBC aufgrund der Materialunverträglichkeit geeignet sind.

Die Angaben von JUNGBUNZLAUER AG [50] anhand der technischen Datenblätter, siehe Kapitel 2.3.2 Tabelle 6, konnten bei keiner der Auswertungen bestätigt werden und somit ist eine Vergleichbarkeit als sehr schwierig anzusehen. Dies kann auf verschieden Analysemethoden beruhen oder an Veränderungen des Stoffes liegen. Durch eine größere Anzahl an verschiedenen Chargen eines oder mehrerer Hersteller könnten die Darlegungen von *Jungbunzlauer AG* verifiziert werden.

Abschließend kann anhand der Ergebnisse der Analysen festgestellt werden, dass Triethylcitrat sowie Tributylcitrat nachteilige Eigenschaften bezogen auf ihre Eignung als Dieselkraftstoff besitzen, welche ausschlaggebend für den Einsatz in einem Motor sind. Deshalb können Triethylcitrat und Tributylcitrat, ohne der Gefahr auftretender technischer Probleme während des Betriebes, nicht in derzeitig verfügbare Dieselmotoren eigesetzt werden. Es besteht hingegen die Möglichkeit kraftstoffrelevante Eigenschaften durch nachträgliche Additivierung zu verbessern bzw. eine Anpassung von Dieselmotoren an die spezifischen Eigenschaften der beiden Zitronensäureester zu betreiben. Ansonsten könnte der Einsatz der Reinsubstanzen Triethylcitrat und Tributylcitrat in Spezialmotoren oder Schwerölmotoren eine Alternative zu Dieselkraftstoff darstellen. Triethylcitrat und Tributylcitrat sind auch als Blendkomponente zu Rapsölkraftstoff denkbar. Diese Eignung von solchen TEC-/TBC-Rapsölkraftstoff-Mischungen sollte jedoch durch weitere Untersuchungen nachgewiesen werden. Anhand weiterer umfangreicher Untersuchungen sollte auch das Betriebs- und Emissionsverhalten von Triethylcitrat und Tributylcitrat in Dieselmotoren analysiert werden. Im Betracht der Wirtschaftlichkeit sollte der Preis von TEC und TBC stark gesenkt werden, um als konkurrenzfähig gegen Diesel- und Rapsölkraftstoff zu wirken.

6 Zusammenfassung

Um dem Rückgang der fossilen Reserven entgegen zu wirken und den mit ihrer Nutzung verbundenen Klimawandel abzuschwächen, fordert die Europäische Union in der Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RL 2009/28/EG) den Anteil an Energie aus Erneuerbaren Quellen auszubauen. In Deutschland muss deshalb ein festgelegter Mindestanteil an Biokraftstoffen von der Mineralölwirtschaft in Verkehr gebracht werden.

Triethylcitrat und Tributylcitrat werden derzeit für industrielle Produkte genutzt. Die Verwendung der beiden Zitronensäureester als Kraftstoff erlangt erstmals durch die Patentanmeldung DE 10 2009 015 441 A1 an Bedeutung.

Um die Eigenschaften und die Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff für Dieselmotoren bewerten zu können, werden beide hinsichtlich ihrer kraftstoffrelevanten Kennwerte umfassend durch Laboranalysen untersucht.

Danach wird die Einhaltung der Anforderungen durch Abgleich mit den Normen DIN EN 590 für Dieselkraftstoff, DIN 51605 für Rapsölkraftstoff und DIN EN 14214 für Fettsäure-Methylester-Kraftstoff geprüft. Analyseverfahren die in der DIN EN 590 verwendet werden, finden dabei bevorzugt Anwendung. Dazu werden 22 kraftstoffrelevante Eigenschaften von Triethylcitrat und Tributylcitrat überprüft. Die Grenzwerte, verglichen mit der DIN EN 590, werden von Triethylcitrat und Tributylcitrat beim Aschegehalt, dem Destillationsverlauf, der Gesamtverschmutzung, des Koksrückstandes, der Säurezahl und der Schmierfähigkeit eingehalten. Verglichen mit Dieselkraftstoff weisen die Dichte und der Wassergehalt von beiden Zitronensäureestern auf ein geringfügig nachteiliges Verhalten hin. Die dynamische Viskosität von Triethylcitrat und Tributylcitrat zeigt die höhere Zähflüssigkeit gegenüber Dieselkraftstoff auf. Die Oxidationsstabilität hingegen wird von beiden Zitronensäureestern eingehalten und lässt somit auf eine vorteilhafte Lagerstabilität schließen. Als deutlicher Nachteil erweisen sich jedoch der längere Zündverzug und der geringere Heizwert von Triethylcitrat und Tributylcitrat.

Im weiteren Verlauf werden die Eigenschaften von Triethylcitrat- und Tributylcitrat-Mischkraftstoffen ebenfalls anhand des Heizwertes, der Oxidationsstabilität, der dynamischen Viskosität und des Zündverzuges analysiert. Die Mischungen finden dabei mit Rapsöl- und Dieselkraftstoff statt. Bei Mischungen mit Triethylcitrat stellt sich heraus, dass bei den Proben mit 20 und 80 Masse-% nach kurzer Zeit eine Entmischung mit dem jeweiligen Mischkraftstoff stattfindet. Dies beruht auf den unterschiedlichen Polaritäten und Verhältnissen der Dichte von Triethylcitrat zu Diesel- sowie Rapsölkraftstoff. Bei Mischungen mit Dieselkraftstoff sind vergleichsweise negative Auswirkungen auf die Kraftstoffeigenschaften feststellbar. Bei Rapsölkraftstoff-Mischungen dagegen, ist durch die Zugabe von Tributylcitrat eine Verbesserung der dynamischen Viskosität und der Oxidationsstabilität erkennbar. Allerdings ist auch wie bei Mischungen mit Dieselkraftstoff ein nachteiliges Verhalten bezüglich des Zündverzugs und des Heizwerts erkennbar.

Mit vorausgehenden Anpassungen des Motors könnten Triethylcitrat und Tributylcitrat eine Alternative zu Dieselkraftstoff, insbesondere als Beimischkomponente, ergeben. Dies sollte durch weitergehende Untersuchungen zum Betriebs- und Emissionsverhalten überprüft werden.

Summary

To counteract the decline of fossil reserves and to reduce climate change the European Union demands in its Renewable Energy Directive (2009/28/EC) an extended share of renewable energy sources. Therefore in Germany a binding minimum share of biofuel from the oil economy must be put into circulation.

Currently, triethylcitrate and tributylcitrate are used for industrial purposes. However the use of these two citric acid esters as fuel gained importance with the application for patent DE 10 2009 015 411 A1.

To evaluate the characteristics and the suitability of triethylcitrate and tributylcitrate as fuel for diesel engines, both were fully investigated by laboratory analysis in relation to fuel relevant parameters.

After that the fulfillment of the demands is examined by comparison with the standards DIN EN 590 for diesel fuel, DIN 51605 for rapeseed oil fuel and DIN EN 14214 for fatty acid-methyl-ester fuel. The testing procedures specified in the DIN EN 590 are used predominantly. For this 22 fuel relevant qualities of triethylcitrate and tributylcitrate are examined. The figures of ash content, distillation process, contamination, coke residue, acid number and lubricity meet the requirements of DIN EN 590. Compared to diesel fuel the density and water content of both citric acid esters show minor disadvantageous reaction. The dynamic viscosity of triethylcitrate and tributylcitrate is higher than pure diesel fuel. However the oxidation stability is fulfilled by both and therefore indicates advantageous storage stability. The extended ignition delay and the lower heating value can be seen as a significant disadvantage.

Further on, the qualities of triethylcitrate and tributylcitrate fuel mixtures are analyzed on the basis of heating value, oxidation stability, dynamic viscosity and ignition delay. The mixtures are prepared with rapeseed oil fuel and diesel fuel. With mixtures of triethylcitrate it is figured out that for the samples with a share of 20 and 80 mass percent, phase separation with the prevailing blended fuel happens after a short time. This is based on the differing polarities and the ratio of density of triethylcitrate to diesel and rapeseed fuel. When mixed with diesel fuel, only disadvantageous effects in the reactions of the analyzed qualities can be examined in comparison to diesel fuel. However rapeseed oil fuel mixtures show an improvement of the dynamic viscosity and the oxidation stability through addition of tributylcitrate. Though, like mixtures with diesel fuel a disadvantageous reaction of the ignition delay and decrease of the heating value is discernible.

With prior motor adjustments, triethylcitrate and tributylcitrate could be an alternative to diesel fuel particularly when blended with other fuels. This should be proved by further examinations of the operating and emission behavior.

Quellenverzeichnis

[1] ANASTASSIADIS, S., REHM, H.-J. (2006): Citiric acid production from glucose by yeast Candida olephila ATCC 20177 under batch, continuous and repeated batch cultivation.Chile: Electronic Journal of Biotechnologie, Seite 26-39

[2] ANON (2009): Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraft- und Brennstoffen – 10. BImSchV) vom 08.12.2010 (BGBl I S. 1849)

[3] ANTRANIKIAN, G. (2005): Angewandte Mikrobiologie. Berlin: Springer-Verlag, 536 Seiten

[4] ARPE, H.-J. (2007): Industrielle Organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 6. vollständig überarbeitete Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 536 Seiten, ISBN: 978-3-527-31540-6

[5] ATTENBERGER, A.; REMMELE, E. (2003): Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff. Berichte aus dem TFZ, Nr. 6. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 82 Seiten

[6] BASSHUYSEN, R. VAN; SCHÄFER, F. (2004): Lexikon Motorentechnik - Die Verbrennung von A-Z. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 1078 Seiten

[7] BELITZ, H.-D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. (2007): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 6., vollst. überarb. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1118 Seiten, ISBN 978-3-540-73201-3

[8] BOCKISCH, M. (1993): Nahrungsfette und -öle. Stuttgart: Eugen Ulmer GmbH & Co, 694 Seiten

[9] BRYSCH, S. (2008): Biogene Kraftstoffe in Deutschland. Biodiesel, Bioethanol, Pflanzenöl und Biomass-to-Liquid im Vergleich. Hamburg: Diplomica GmbH, Band 12, 192 Seiten, ISBN: 978-3-8366-0671-4

[10] BUNDESAMT FÜR WIRTSCHAFT UND AUSFUHRKONTROLLE (2011): Amtliche Mineralöldaten für die Bundesrepublik Deutschland. URL: http://www.bafa.de/bafa/de/energie/mineraloel_rohoel/amtliche_mineraloeldaten/2011/index.html vom 7.12.2011, 10:34 MEZ, BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN BIOETHANOLWIRTSCHAFT E. V. (2010): Marktdaten – Die deutsche Bioethanolwirtschaft in Zahlen. URL: http://www.bdbe.de/branche/marktdaten/ vom 7.12.2011, 7:53 MEZ

[11] BUNDESMINISTERIUM DER FINANZEN (2011): Glossar – Energiesteuer, 4 Seiten

[12] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (2005): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Änderung der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe vom 27. Juli 2005. Liste nicht wassergefährdender Stoffe gemäß Nummer 1.2a (Anhang 1); Liste wassergefährdende Stoffe, Stoffgruppen und Gemische gemäß Nummer 2.1.1 (Anhang 2), Bundesanzeiger, Jg. 57, Nr. 142a vom 30. Juli 2005, 36 Seiten

[13] BUNDESMINISTERIUM FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ, ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (BMELV), REF.535 (2005): Biokraftstoffe, Publikation, 36 Seiten

[14] DAHMEN, B. (2007): Bioethanolerzeugung in Deutschland. Konzepte - Entwicklungen - Perspektiven für die Landwirtschaft. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI); May-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik (MEG) (Hrsg.): Ohne Landtechnik keine Bioenergie. Tagung Landtechnik für Profis 2007 - Magdeburg, 16.-17. Januar 2007. Tagungsband. VDI-Berichte, Nr. 1976. Düsseldorf: VDI-Verlag, Seite 23-40, ISBN 978-3-18-091976-8

[15] DÄUMLER, K. et al. (2007): Grundlagen der Investitions- und Wirtschaftlichkeitsrechnung, 12. Auflage. Herne: Neue Wirtschafts-Briefe GmbH & Co. KG, 400 Seiten, ISBN 978-3-482-52302-12

[16] DEMIRBAS, A. (2010): Green Energy and Technology – Biorefineries – for biomass upgrading facilities. London: Springer Verlag, 237 Seiten, ISBN 1865-3529

[17] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1994): DIN EN 24260: Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Verbrennung nach Wickbold; Deutsche Fassung: EN 24260:1994. Berlin: Beuth, 19 Seiten

[18] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1995): DIN EN ISO 10370: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Koksrückstandes; Deutsche Fassung: EN ISO 10370:1995. Berlin: Beuth, 10 Seiten

[19] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1997): EN ISO 12185: Bestimmung der Dichte; Deutsche Fassung: EN ISO 12185:1996. Berlin: Beuth, 11 Seiten

[20] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1999): DIN EN ISO 2160: Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test; Deutsche Fassung: EN ISO 2160. Berlin: Beuth, 14 Seiten

[21] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1999): DIN EN ISO 3104: Petroleum products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity; Deutsche Fassung: DIN EN ISO 3104:1996+AC 1999. Berlin: Beuth, 12 Seiten

[22] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2000): DIN 51900-1: Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Berlin: Beuth, 20 Seiten

[23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2002): DIN EN ISO 12937: Mineralölerzeugnisse – Bestimmun des Wassergehaltes – Coulometrische Titration nach Karl Fischer; Deutsche Fassung: EN ISO 12937:200. Berlin: Beuth, 14 Seiten

[24] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2003): DIN EN 14104: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung der Säurezahl; Deutsche Fassung: EN 14104:2003. Berlin: Beuth, 10 Seiten

[25] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2003): EN 14111: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Iodzahl; Deutsche Fassung: EN 14111:2003. Berlin: Beuth, 10 Seiten

[26] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2003): EN ISO 2719: Bestimmung des Flammpunktes – Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel; Deutsche Fassung: EN ISO 2719:2002. Berlin: Beuth, 29 Seiten

[27] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2003): EN ISO 6245: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Asche; Deutsche Fassung: EN ISO 6245:2002. Berlin: Beuth, 10 Seiten

[28] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2007): DIN EN 15195: Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Kraftstoffen aus Mitteldestillaten in einer Verbrennungskammer mit konstantem Volumen; Deutsche Fassung: EN 15195:2007. Berlin: Beuth, 24 Seiten

[29] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2008): DIN 51625:Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanolkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth, 8 Seiten

[30] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2008): DIN 53019-1: Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern – Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie. Berlin: Beuth, 22 Seiten

[31] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2008): DIN EN 12662: Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten; Deutsche Fassung: EN 12662:2008. Berlin: Beuth, 15 Seiten

[32] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2008): DIN EN ISO 12156-1: Dieselkraftstoff – Methode zur Bestimmung der Schmierfähigkeit unter Verwendung eines Schwingungsverschleiß-Prüfgerätes (HFRR) – Teil 1: Prüfverfahren (ISO 12156-1:2006); Deutsche Fassung: EN ISO 12156-1:2006. Berlin: Beuth, 16 Seiten

[33] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2009): DIN EN 14214: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung: DIN EN 14214:2011-08. Berlin: Beuth, 16 Seiten

[34] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2009): DIN EN 15751: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Kraftstoff Fettsäure-Methylester (FAME) und Mischungen mit Dieselkraftstoff – Bestimmung der Oxidationsstabilität; Deutsche Fassung: EN 15751:2009. Berlin: Beuth, 20 Seiten

[35] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): DIN 51605: Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren – Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth, 16 Seiten

[36] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): DIN EN 16144: Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Mitteldestillatkraftstoffen – Verfahren mit festen Einspritzzeiten in einer Verbrennungskammer konstanten Volumens; Deutsche Fassung: prEN 16144:2010. Berlin: Beuth, 21 Seiten

[37] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): DIN EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung: EN 590:2009+A1:2010. Berlin: Beuth, 12 Seiten

[38] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2011): DIN 51627-6: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Prüfverfahren – Teil 6: Direkte Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenölen durch optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES). Berlin: Beuth, 12 Seiten

[39] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2011): DIN EN ISO 3405: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Destillationsverlaufs bei Atmosphärendruck; Deutsche Fassung: EN ISO 3405:2011. Berlin: Beuth, 41 Seiten

[40] DOBIASCH, A. (2000): Einfluss der chemischen und physikalischen Eigenschaften von regenerativen Kraftstoffen auf das Emissionsverhalten von Verbrennungsmotoren, Fortschritt-Berichte VDI: Reihe 12, Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik. Düsseldorf: VDI-Verlag, 173 Seiten

[41] ELLSÄSSER, S. (2000): Körperpflegekunde und Kosmetik. Berlin: Springer-Verlag, 296 Seiten, ISBN 3-540-66866-7

[42] EUROPÄISCHES PARLAMENT; EUROPÄISCHER RAT (2009): Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG. Ausgabe vom 5.6.2009. Amtsblatt der Europäischen Union, Nr. L140, S. 16-62

[43] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (2011): Basisdaten Bioenergie Deutschland – September 2011, Nr. 469. Gülzow: unbekannter Verlag, 47 Seiten

[44] FÖRSTER, A. (2006): Die Nutzung der Hefe Yarrowia lipolytica zur Produktion von Citronensäure aus nachwachsenden Rohstoffen, Dissertation: Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden, 134 Seiten

[45] GEITMANN, S. (2005): Erneuerbare Energien und alternative Kraftstoffe. Kremmen: Hydrogeit Verlag, 209 Seiten

[46] HAGENOW, G., REDERS, K. (2007): Dieselkraftstoff für Fahrzeugmotoren. Teil I Der Arbeitsprozess des Dieselmotors, Kapitel 4 Kraftstoffe. In: Mollenhauer, K.; Tschöke, H. (Hrsg.): Handbuch Dieselmotoren. 3., neu bearbeitete Auflage. Berlin: Springer-Verlag, Seite 86-104, ISBN 978-3-540-72164-2

[47] HOEPKE E. et al. (2010): Nutzfahrzeugtechnik: Grundlagen, Systeme, Komponenten. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 509 Seiten, ISBN 3834809950

[48] HORTON, H. ROBERT, LAURENCE A. MORAN, K. GRAY SCRIMGEOUR, J. RAWN D., PERRY, M. D. (2008): Biochemie. 4. Aufl., München: Pearson Education, ISBN 978-3-8273-7312-0, 1088 Seiten

[49] INGENDOH, A., MÄRZ, U. (2010):Zitronensäureester als Kraft- und Heizstoffe, Offenlegungsschrift, DE 10 2009 015 441 A1. Berlin: Deutsches Patentamt, 7 Seiten

[50] JUNGBUNZLAUER AG (2004):Specialities – Citrofol. Basel (Schweiz): Technisches Datenblatt, 6 Seiten

[51] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; BAUMBACH, G.; EDELMANN, W.; GOOD, J.; HOFBAUER, H.; LE-WANDOWSKI, I.; MEIER, D.; MORY, A.; NUSSBAUMER, T; OBERNBERGER, I.; REMMELE, E.; SENN, T; SPLIETHOFF, H.; STELZER, T; WELLING, J.; WIDMANN, B. (2009): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2te Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1030 Seiten

[52] KASTL, J.; REMMELE, E. (2011): Additivierung von Rapsölkraftstoff. Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit. Berichte aus dem TFZ, Nr. 25. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 212 Seiten, ISBN ISSN 1614-1008

[53] KOßMEHL, S.-O. UND HEINRICH, H. (1998): The Automotive Industry's Views of the Standards for Plant Oil-Based Fuels. In: Plant Oils as Fuels. Pro-ceedings of the Symposium, Potsdam, Germany, February 16-18, 1997. MARTINI, N. UND SCHELL, J. (Hrsg.), Berlin: Springer-Verlag, Seite 18-28

[54] LAUTENSCHLÄGER, K.-H.; SCHRÖTER, W.; WANNINGER, A. (2007): Taschenbuch der Chemie. Frankfurt am Main: Harri Deutsch, 890 Seiten, ISBN 978-8171-1761-1

[55] LEITENBERGER, B. (2009): Was ist drin? Die Tricks der Industrie bei der Lebensmittelkennzeichnung verstehen und durchschauen. Norderstedt: Books on Demand GmbH, 208 Seiten, ISBN 9783837035612

[56] MASTNY, L.; HUNT, S. C.; EASTERLY, J.; FAAIJ, A.; FLAVIN, C.; FREIMUTH, L.; FRITSCHE, U.; LASER, M.; LYND, L.; MOREIRA, J.; PACCA, S.; SAWIN, J. L.; SORKING, L.; STAIR, P. SZWARC, A.; TRINIDADE, S. (2007): Biofuels for Transport. Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture, Worldwatch Institute. London: Earthscan, 452 Seiten, ISBN 978-1-84407-422-8

[57] MERKER, G. P.; SCHWARZ, C.; TEICHMANN, R. (2011): Grundlagen Verbrennungsmotoren – Funktionsweise, Simulation, Messtechnik. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 5. Auflage, 779 Seiten

[58] MERKER, G.P., STIESCH G. (1999): Technische Verbrennung, Motorische Verbrennung. Leipzig: Teubner Verlag, 159 Seiten

[59] MOLLENHAUER, K. (1997): Handbuch - Dieselmotoren. 1. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1029 Seiten

[60] PRÖMPER, C. (1993): Biochemie der Citronensäureproduktion in Aspergillus Niger. Inaugural-Dissertation: Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 77 Seiten

[61] REGIONALER VERTRIEBSLEITER (2011): Telefonat vom 6. November 2011 mit der Firma Jungbunzlauer AG

[62] REIF, K.; SCHUMACHER, H.; RAATZ, T.; GRIESHABER, H.; ULLMANN, J.; WINTRICH, T.; STEIN, J. O.; BRUOGNOLO, H.; SIMON, H.; STIPEK, T.; LACKNER, J.; ALVAREZ-AVILA, C.; POTSCHIN, R.; LANDHÄUSER, F.; DREßLER, W.; KÜGLER, T.; BREUER, N.; HAUBER, T.; SCHALLER, J. K.; SCHERNEWSKI, R.; STEIN, S. WIRTH, R.; DURST, M.; KELLER, M.; BREUER, N.; BECHER, S.; EGGERT, T.; KREH, A.; HINNER, B.; PELKA, R.; DRIEDGER, G.; LEHLE, W.; SCHAUER, W. (2010): Dieselmotor-Management im Überblick einschließlich Abgastechnik.1. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 210 Seiten, ISBN 978-3-8348-1313-8

[63] 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

[64] RJASANOWA, K. (2006): Mathematik für Bauingenieure. Leipzig: Carl Hanser Verlag, 375 Seiten, ISBN: 978-3-446-40479-3

[65] RÖMPP Chemie Lexikon (1990), 9. Auflage, Band 1-6. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 762 Seiten

[66] SCHMIDT, A. (2011): Kostenrechnung, 6. Auflage. Stuttgart: W. Kohlhammer GmbH, 472 Seiten, ISBN 978-3-17-022100-0

[67] SCHWANK, U. (1986): Gewinnung von Ethanol aus Cellulose, Lactose und Xylose mit Hilfe von Hefen und Enzymen. Institut für Lebensmitteltechnologie und analytische Chemie, Lehrstuhl für chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie München, 184 Seiten

[68] FIRMA MERCK (2008): Triethylcitrat und Tributylcitrat zur Synthese. Darmstadt: Sicherheitsdatenblatt, 4 Seiten

[69] STEGER, R. (2006): Kosten- und Leistungsrechnung, 4. Auflage. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 586 Seiten, ISBN 978-3-486-58136-2

[70] SYASSEN, O. (1996): Biodiesel - ein vernünftiger Kraftstoff? Technische Überwachung. Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen, Seite 50-53 und 63-65

[71] THUNEKE, K.; WIDMANN, B. (2002): Rapsöl als Schlepperkraftstoff - Techniken und Perspektiven. Landtechnik Weihenstephan, Tagungsband zur Landtechnischen Jahrestagung am 4. Dezember 2002 in Deggendorf, 132 Seiten

[72] TOXICOLOGICAL DATA, COMPILED BY THE NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH (NIH), USA, (2009), New York: selected and distributed by Technical Database Services (TDS)

[73] UFOP – UNION ZUR FÖRDERUNG VON ÖL- UND PROTEINPFLANZEN E. V. (2012): UFOP – Marktinformation, Ölsaaten und Biokraftstoffe. Berlin: Ausgabe Januar 2012, 6 Seiten

[74] WATTER, H. (2011): Regenerative Energiesysteme – Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 360 Seiten, ISBN 978-3834810403

[75] WIDMANN, B. (1994): Gewinnung und Reinigung von Pflanzenölen in dezentralen Anlagen Einflussfaktoren auf die Produktqualität und den Produktionsprozess. Forschungsbericht. „Gelbes Heft“ Nr. 51. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 310 Seiten

[76] WIDMANN, B.; APFELBECK, R; GESSNER B. H. UND PONTIUS, P. (1992): Verwendung von Rapsöl zu Motorentreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. "Gelbes Heft 40" (Gesamtbericht). München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Eigenverlag, 650 Seiten

[77] XU, J.; JIANG, J; WIE, L. V.; GAO, Y. (2011): Synthesis of tributylcitrat using solid acid as a catalyst. Chemicel Engineering Communications, Band 198, Heft 4, Seiten 474-482

[78] YOUNG, J. O. (1984): Citronensäurefermentation auf Lignocellulose-Substraten, Dissertation: Fakultät Allgemeine und Angewandte Naturwissenschaften der Universität Hohenheim, 86 Seiten

Anhang

Anhang 1: Analysezertifikat Triethylcitrat

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen	: TFZ Z 0272-K268-11 SV/km
Ihr Auftrag	: K268
Ihr Auftrag vom	: 28.10.2011
Eingegangen am	: 31.10.2011
Probenahme	: Kunde
Prüfbericht vom	: 21.11.2011
Seite	: 1 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TEC Triethylcitrat	201230	Cetanzahl	DIN EN 15195	18,4	-
		Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	1144,8	kg/m3
		Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	171,0	°C
		Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	<0,01	% (m/m)
		Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	>100	h
		HFRR (Lubricity) 60°C	DIN EN ISO 12156-1	224	µm
		Heizwert, unterer (alle Korrekturen)	DIN 51 900-2	20100	J/g
		Kohlenstoffgehalt	DIN 51732	52,3	% (m/m)
		Wasserstoffgehalt		7,3	% (m/m)
		Stickstoffgehalt		<0,5	% (m/m)
		Schwefelgehalt	DIN EN 24260	6,8	mg/kg
		Chlorgehalt	DIN 51 727	0,004	% (m/m)
		Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	375	mg/kg
		Oxidasche	DIN EN ISO 6245	<0,005	% (m/m)
		Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	1	Korr.Grad
		Destillationsverlauf	DIN EN ISO 3405	siehe Anhang	-

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30
D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de

Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen : TFZ Z 0272-K268-11 SI/km
Ihr Auftrag : K268
Ihr Auftrag vom : 28.10.2011
Eingegangen am : 31.10.2011
Probenahme : Kunde
Prüfbericht vom : 21.11.2011
Seite : 2 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TEC Triethylcitrat	201230	Dichte (-20 °C)	DIN EN ISO 12185	1184,2	kg/m3
		Dichte (-10 °C)		1174,2	kg/m3
		Dichte (0 °C)		1161,6	kg/m3
		Dichte (10 °C)		1152,1	kg/m3
		Dichte (20 °C)		1141,4	kg/m3
		Dichte (30 °C)		1131,7	kg/m3
		Dichte (40 °C)		1121,2	kg/m3
		Dichte (50 °C)		1110,5	kg/m3
		Dichte (60 °C)		1099,0	kg/m3
		Dichte (70 °C)		1085,8	kg/m3
		Dichte (80 °C)		1072,8	kg/m3
		Dichte (90 °C)		1058,9	kg/m3
		Dichte (100 °C)		1044,5	kg/m3
		Kin. Viskosität (-20 °C)	DIN EN ISO 3104	fest	mm2/s
		Kin. Viskosität (-10 °C)		fest	mm2/s
		Kin. Viskosität (0 °C)		133,3	mm2/s
		Kin. Viskosität (10 °C)		61,08	mm2/s
		Kin. Viskosität (20 °C)		32,07	mm2/s
		Kin. Viskosität (30 °C)		18,80	mm2/s
		Kin. Viskosität (40 °C)		11,66	mm2/s
		Kin. Viskosität (50 °C)		7,920	mm2/s
		Kin. Viskosität (60 °C)		5,749	mm2/s
		Kin. Viskosität (70 °C)		4,378	mm2/s
		Kin. Viskosität (80 °C)		3,452	mm2/s
		Kin. Viskosität (90 °C)		2,797	mm2/s
		Kin. Viskosität (100 °C)		2,318	mm2/s

J. Bernath (stellv. Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30
D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de

Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen : TFZ Z 0272-K268-11 SI/km
Ihr Auftrag : K268
Ihr Auftrag vom : 28.10.2011
Eingegangen am : 31.10.2011
Probenahme : Kunde
Prüfbericht vom : 21.11.2011
Seite : 3 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TEC Triethylcitrat	201230	ICP-Screening:	ICP-OES		
		Silbergehalt		<0,5	mg/kg
		Aluminiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Bariumgehalt		<0,5	mg/kg
		Calciumgehalt		<0,5	mg/kg
		Cadmiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Chromgehalt		<0,5	mg/kg
		Kupfergehalt		<0,5	mg/kg
		Eisengehalt		<0,5	mg/kg
		Kaliumgehalt		<0,5	mg/kg
		Magnesiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Mangangehalt		<0,5	mg/kg
		Molybdängehalt		<0,5	mg/kg
		Natriumgehalt		0,7	mg/kg
		Nickelgehalt		<0,5	mg/kg
		Phosphorgehalt		<0,5	mg/kg
		Bleigehalt		<0,5	mg/kg
		Silizium		<0,5	mg/kg
		Zinngehalt		<0,5	mg/kg
		Titangehalt		<0,5	mg/kg
		Vanadiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Zinkgehalt		<0,5	mg/kg

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30
D-86356 Neusäss
telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de
Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

W. Herzog GmbH Germany Druck-Datum :02.11.2011 10:20

Herzog MP 626 - HDA 627/628 Gerätenummer : 1 - ---
Software - Version : HDA 3.0C

Probe-Nummer : 201230
Probe-Beschreibung : CRM 1002 TMG 020770
Datum der Messung: 02.11.2011 08:47:17

Dest.-Norm : ISO 3405 - G4
Dest.-Gruppe : 4
Thermometer : 8C/8F
Meßprogramm : Diesel ISO 3405

	Kondensator	Vorlage
Temperatur - Start :	50 °C	23 °C
Temperatur - Delta :	-- °C	-- °C
Temperatur - Ende :	50 °C	23 °C

Anheiz-Temperatur 1 : 630 °C
Anheiz-Temperatur 2 : 630 °C
Anheiz-Temperatur Umschaltzeit : 300 s
Destillations- Geschw. : 4,5 ml/min
Nach Heizungskurve fahren : Nein

Destillationsende auf : max. Temperatur
DE Temperaturabfall : 2 °C
Trockenpunkt-Erfassung : ohne
Trockenpunkt-Verschiebung : -- s

Letzte Heizleistungskorrektur : 93 Vol. %
Heizleistungskorrektur um : -- %
Max. Restdestillationsdauer : 5 min

Korrekturen der Temperatur : Barom. Korr. nach D-86
Luftdruck : 967,0 hPa
Destillationsrückstand : 0,6 ml
Ausbeute : 98,4 Vol % (unkorr.: 98,1 Vol %)
Destillationsverlust : 1,0 ml (unkorr.: 1,3 ml)
Abbruchpunkt : -- ml / -- °C

	Korrigiert		Unkorrigiert	
	Volumen	Temperatur	Volumen	Temperatur
Destillierpunkt 1 :	* 2,2 ml *	250,0 °C	* 2,3 ml *	250,0 °C
Destillierpunkt 2 :	* -- *	350,0 °C	* -- *	350,0 °C
Destillierpunkt 3 :	10,0 ml	* 283,7 °C *	10,0 ml	* 281,4 °C *
Destillierpunkt 4 :	50,0 ml	* 285,9 °C *	50,0 ml	* 283,6 °C *
Destillierpunkt 5 :	90,0 ml	* 294,5 °C *	90,0 ml	* 292,2 °C *
Destillierpunkt 6 :	95,0 ml	* 296,7 °C *	95,0 ml	* 294,4 °C *
Destillierpunkt 7 :	--	* -- *	--	* -- *
Destillierpunkt 8 :	--	* -- *	--	* -- *
Destillierpunkt 9 :	* -- *	--	* -- *	--
Destillierpunkt 10 :	* -- *	--	* -- *	--

Volumen	Dest.-geschw.	Dest.-Temp :	Barom. Korr.	Verlustkorr.
DB	902,0 s	87,4 °C	88,9 °C	-
5 %	251,0 s	278,6 °C	280,9 °C	-
10 %	7,1 ml/min	281,4 °C	283,7 °C	-
15 %	4,8 ml/min	279,6 °C	281,9 °C	-
20 %	4,1 ml/min	280,7 °C	283,0 °C	-
30 %	4,6 ml/min	281,5 °C	283,8 °C	-
40 %	4,5 ml/min	282,1 °C	284,4 °C	-
50 %	4,5 ml/min	283,6 °C	285,9 °C	-
60 %	4,5 ml/min	284,9 °C	287,2 °C	-
70 %	4,6 ml/min	287,0 °C	289,3 °C	-
80 %	4,4 ml/min	289,5 °C	291,8 °C	-
85 %	4,6 ml/min	290,8 °C	293,1 °C	-
90 %	4,4 ml/min	292,2 °C	294,5 °C	-
95 %	30,9 s	294,4 °C	296,7 °C	-
DE	62,0 s	296,6 °C	299,0 °C	-

Anhang 2: Analysezertifikat Tributylcitrat

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trentiner Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen	:	TFZ Z 0272-K268-11 SI/km
Ihr Auftrag	:	K268
Ihr Auftrag vom	:	28.10.2011
Eingegangen am	:	31.10.2011
Probenahme	:	Kunde
Prüfbericht vom	:	21.11.2011
Seite	:	4 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TBC Tributylcitrat	201231	Cetanzahl	DIN EN 15195	25,4	-
		Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	1046,1	kg/m3
		Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	125,0	°C
		Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	0,04	% (m/m)
		Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	>100	h
		HFRR (Lubricity) 60°C	DIN EN ISO 12156-1	255	µm
		Heizwert, unterer (alle Korrekturen)	DIN 51 900-2	25600	J/g
		Kohlenstoffgehalt	DIN 51732	60,3	% (m/m)
		Wasserstoffgehalt		9,0	% (m/m)
		Stickstoffgehalt		<0,5	% (m/m)
		Schwefelgehalt	DIN EN 24260	14,2	mg/kg
		Chlorgehalt	DIN 51 727	<0,001	% (m/m)
		Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	408	mg/kg
		Oxidasche	DIN EN ISO 6245	<0,005	% (m/m)
		Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	1	Korr.Grad
		Destillationsverlauf	DIN EN ISO 3405	siehe Anhang*	-

* Normgerechte Destillation nicht möglich; nach ca. 10% dest. Volumen ist die max. Anheiztemperatur erreicht, ohne dass weitere Probe überdestilliert.

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trentiner Ring 30
D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de

Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen	: TFZ Z 0272-K268-11 SI/km
Ihr Auftrag	: K268
Ihr Auftrag vom	: 28.10.2011
Eingegangen am	: 31.10.2011
Probenahme	: Kunde
Prüfbericht vom	: 21.11.2011
Seite	: 5 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TBC Tributylcitrat	201231	Dichte (-20 °C)	DIN EN ISO 12185	1080,2	kg/m3
		Dichte (-10 °C)		1069,6	kg/m3
		Dichte (0 °C)		1061,3	kg/m3
		Dichte (10 °C)		1052,9	kg/m3
		Dichte (20 °C)		1044,4	kg/m3
		Dichte (30 °C)		1034,8	kg/m3
		Dichte (40 °C)		1025,8	kg/m3
		Dichte (50 °C)		1016,6	kg/m3
		Dichte (60 °C)		1006,0	kg/m3
		Dichte (70 °C)		994,4	kg/m3
		Dichte (80 °C)		982,3	kg/m3
		Dichte (90 °C)		969,9	kg/m3
		Dichte (100 °C)		956,7	kg/m3
		Kin. Viskosität (-20 °C)	DIN EN ISO 3104	fest	mm2/s
		Kin. Viskosität (-10 °C)		179,6	mm2/s
		Kin. Viskosität (0 °C)		88,57	mm2/s
		Kin. Viskosität (10 °C)		48,56	mm2/s
		Kin. Viskosität (20 °C)		29,76	mm2/s
		Kin. Viskosität (30 °C)		17,32	mm2/s
		Kin. Viskosität (40 °C)		12,52	mm2/s
		Kin. Viskosität (50 °C)		8,613	mm2/s
		Kin. Viskosität (60 °C)		6,447	mm2/s
		Kin. Viskosität (70 °C)		4,998	mm2/s
		Kin. Viskosität (80 °C)		3,999	mm2/s
		Kin. Viskosität (90 °C)		3,275	mm2/s
		Kin. Viskosität (100 °C)		2,720	mm2/s

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30
D-86356 Neusäss

telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de

Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30 • 86356 Neusäss

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Schulgasse 18
D-94315 Straubing

Ihr Zeichen : TFZ Z 0272-K268-11 SI/km
Ihr Auftrag : K268
Ihr Auftrag vom : 28.10.2011
Eingegangen am : 31.10.2011
Probenahme : Kunde
Prüfbericht vom : 21.11.2011
Seite : 6 von 6

Prüfbericht : 197016

Prüfmuster	ASG-ID	Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Einheit
TFZ-TBC Tributylcitrat	201231	ICP-Screening:	ICP-OES		
		Silbergehalt		<0,5	mg/kg
		Aluminiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Bariumgehalt		<0,5	mg/kg
		Calciumgehalt		<0,5	mg/kg
		Cadmiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Chromgehalt		<0,5	mg/kg
		Kupfergehalt		<0,5	mg/kg
		Eisengehalt		<0,5	mg/kg
		Kaliumgehalt		<0,5	mg/kg
		Magnesiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Mangangehalt		<0,5	mg/kg
		Molybdängehalt		<0,5	mg/kg
		Natriumgehalt		45,0	mg/kg
		Nickelgehalt		<0,5	mg/kg
		Phosphorgehalt		9,6	mg/kg
		Bleigehalt		<0,5	mg/kg
		Silizium		<0,5	mg/kg
		Zinngehalt		<0,5	mg/kg
		Titangehalt		<0,5	mg/kg
		Vanadiumgehalt		<0,5	mg/kg
		Zinkgehalt		<0,5	mg/kg

J. Bernath (Technischer Leiter)

Dieser Prüfbericht bezieht sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfmuster und darf nicht ohne Genehmigung des Prüflaboratoriums auszugsweise vervielfältigt werden. Aufbewahrung der Prüfmuster: 4 Wochen ab Datum des Prüfberichts.
Weitere Informationen siehe allg. Geschäftsbedingungen unter www.asg-analytik.de

ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH
Trantinar Ring 30
D-86356 Neusäss
telefon 0049 821 450423-0
fax 0049 821 486 25 19
e-mail info@asg-analytik.de
Geschäftsführer:
Dr. Thomas Wilharm
Amtsgericht Augsburg HRB 12297

W. Herzog GmbH Germany Druck-Datum :02.11.2011 10:57

Herzog MP 626 - HDA 627/628 Gerätenummer : 1 - ---
Software - Version : HDA 3.0C

Probe-Nummer : 201231
Probe-Beschreibung : CRM 1002 TMG 020770
Datum der Messung: 02.11.2011 10:25:26

Dest.-Norm : ISO 3405 - G4
Dest.-Gruppe : 4
Thermometer : 8C/8F
Meßprogramm : Diesel ISO 3405

	Kondensator	Vorlage
Temperatur - Start :	50 °C	23 °C
Temperatur - Delta :	-- °C	-- °C
Temperatur - Ende :	50 °C	23 °C

Anheiz-Temperatur 1 : 630 °C
Anheiz-Temperatur 2 : 630 °C
Anheiz-Temperatur Umschaltzeit : 300 s
Destillations- Geschw. : 4,5 ml/min
Nach Heizungskurve fahren : Nein

Destillationsende auf : max. Temperatur
DE Temperaturabfall : 2 °C
Trockenpunkt-Erfassung : ohne
Trockenpunkt-Verschiebung : -- s

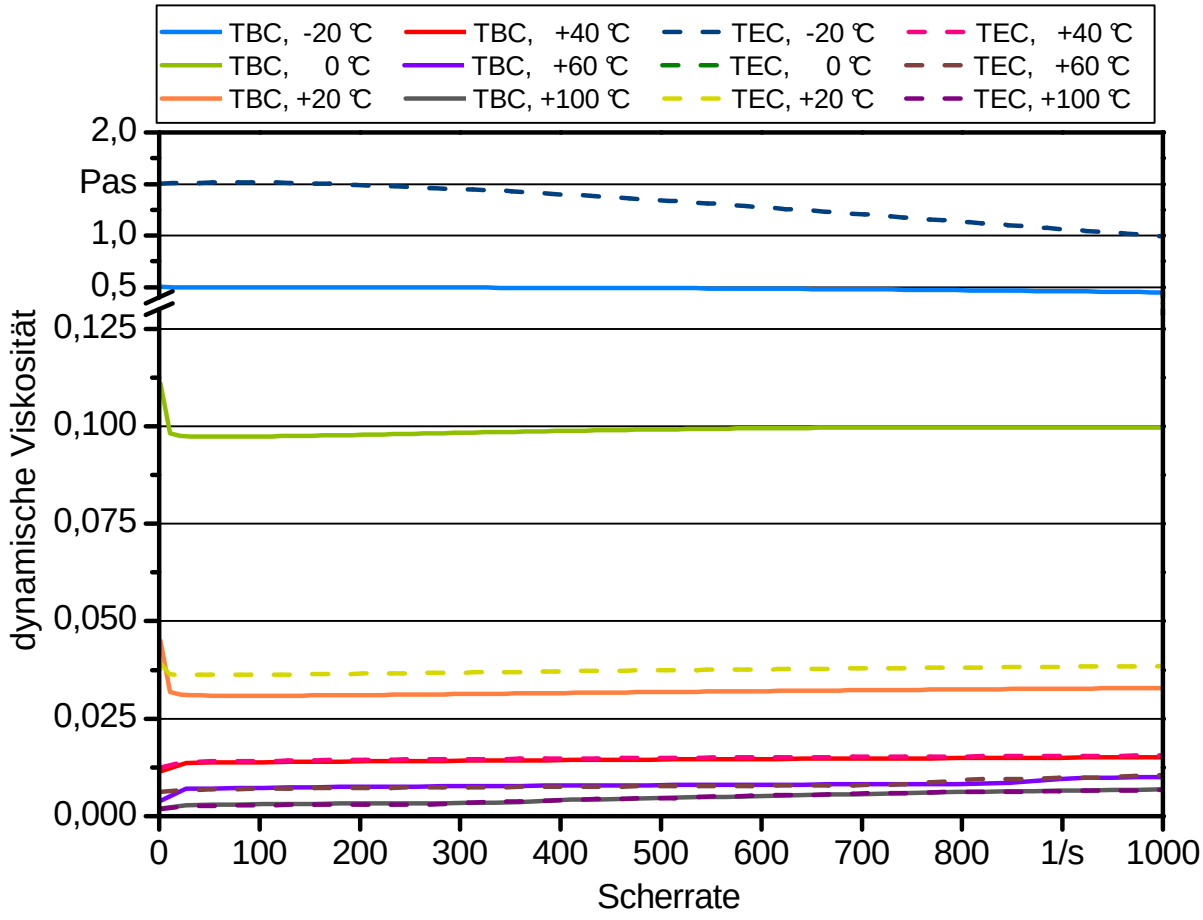
Letzte Heizleistungskorrektur : -- Vol. %
Heizleistungskorrektur um : -- %
Max. Restdestillationsdauer : 5 min

Korrekturen der Temperatur : Barom. Korr. nach D-86
Luftdruck : 966,0 hPa
Destillationsrückstand : -- ml
Ausbeute : -1,0 Vol % (unkorr.: -1,0 Vol %)
Destillationsverlust : -- ml (unkorr.: -- ml)
Abbruchpunkt : 100,8 ml / 255,3 °C

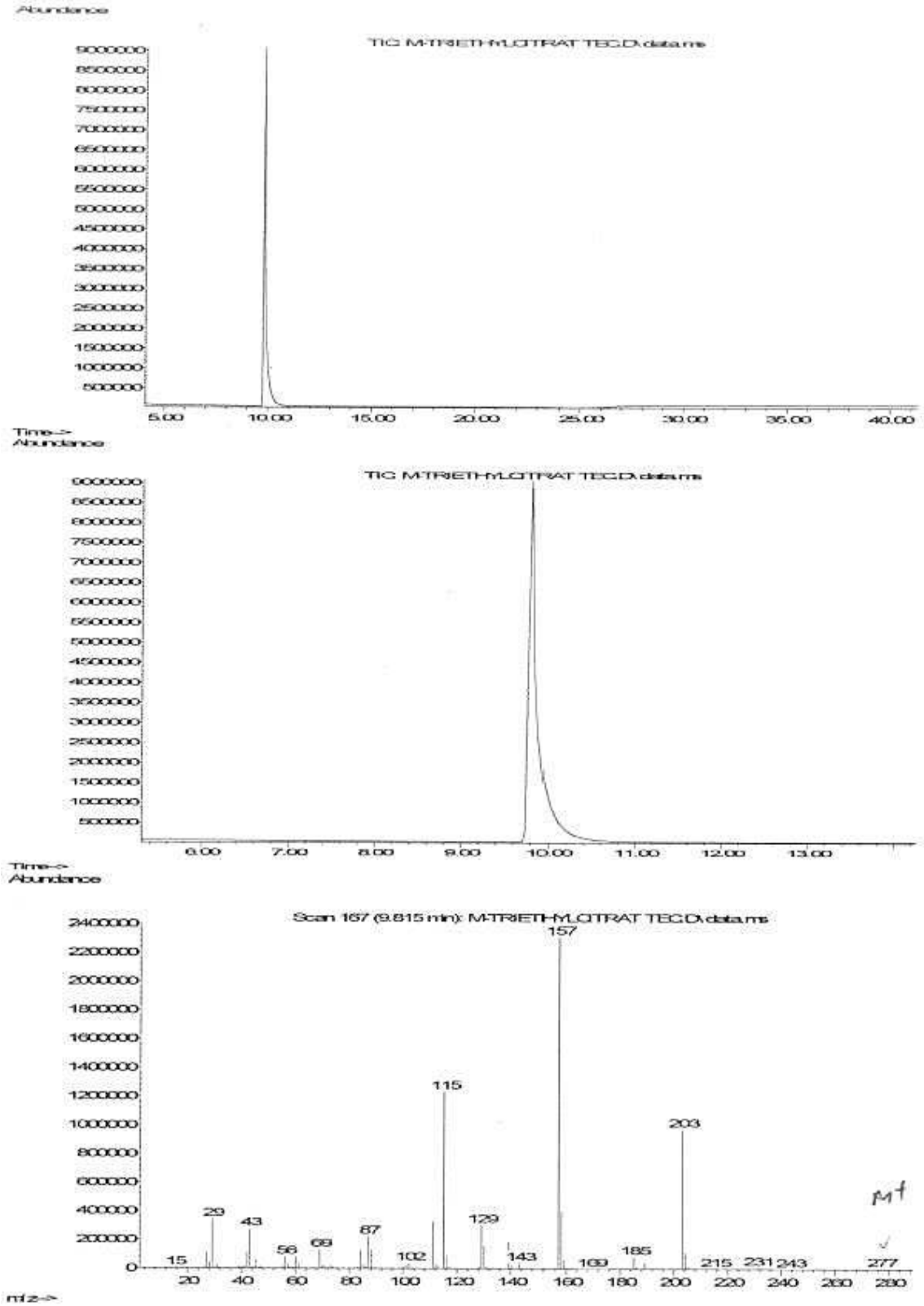
	Korrigiert Volumen	Korrigiert Temperatur	Unkorrigiert Volumen	Unkorrigiert Temperatur
Destillierpunkt 1 :	* 37,8 ml *	250,0 °C	* 42,8 ml *	250,0 °C
Destillierpunkt 2 :	* -- *	350,0 °C	* -- *	350,0 °C
Destillierpunkt 3 :	10,0 ml	* 235,4 °C *	10,0 ml	* 233,3 °C *
Destillierpunkt 4 :	50,0 ml	* 254,7 °C *	50,0 ml	* 252,5 °C *
Destillierpunkt 5 :	90,0 ml	* 258,5 °C *	90,0 ml	* 256,3 °C *
Destillierpunkt 6 :	95,0 ml	* 258,2 °C *	95,0 ml	* 256,0 °C *
Destillierpunkt 7 :	--	* -- *	--	* -- *
Destillierpunkt 8 :	--	* -- *	--	* -- *
Destillierpunkt 9 :	* -- *	--	* -- *	--
Destillierpunkt 10 :	* -- *	--	* -- *	--

Volumen	Dest.-geschw.	Dest.-Temp :	Barom. Korr.	Verlustkorr.
DB	846,0 s	111,1 °C	112,7 °C	-
5 %	169,0 s	207,1 °C	209,1 °C	-
10 %	4,2 ml/min	233,3 °C	235,4 °C	-
15 %	5,3 ml/min	235,6 °C	237,8 °C	-
20 %	7,3 ml/min	238,6 °C	240,8 °C	-
30 %	15,3 ml/min	244,4 °C	246,6 °C	-
40 %	28,6 ml/min	248,6 °C	250,8 °C	-
50 %	46,6 ml/min	252,5 °C	254,7 °C	-
60 %	61,8 ml/min	254,7 °C	256,9 °C	-
70 %	86,9 ml/min	256,1 °C	258,3 °C	-
80 %	101,9 ml/min	256,6 °C	258,8 °C	-
85 %	111,7 ml/min	256,6 °C	258,8 °C	-
90 %	121,0 ml/min	256,3 °C	258,5 °C	-
95 %	0,6 s	256,0 °C	258,2 °C	-

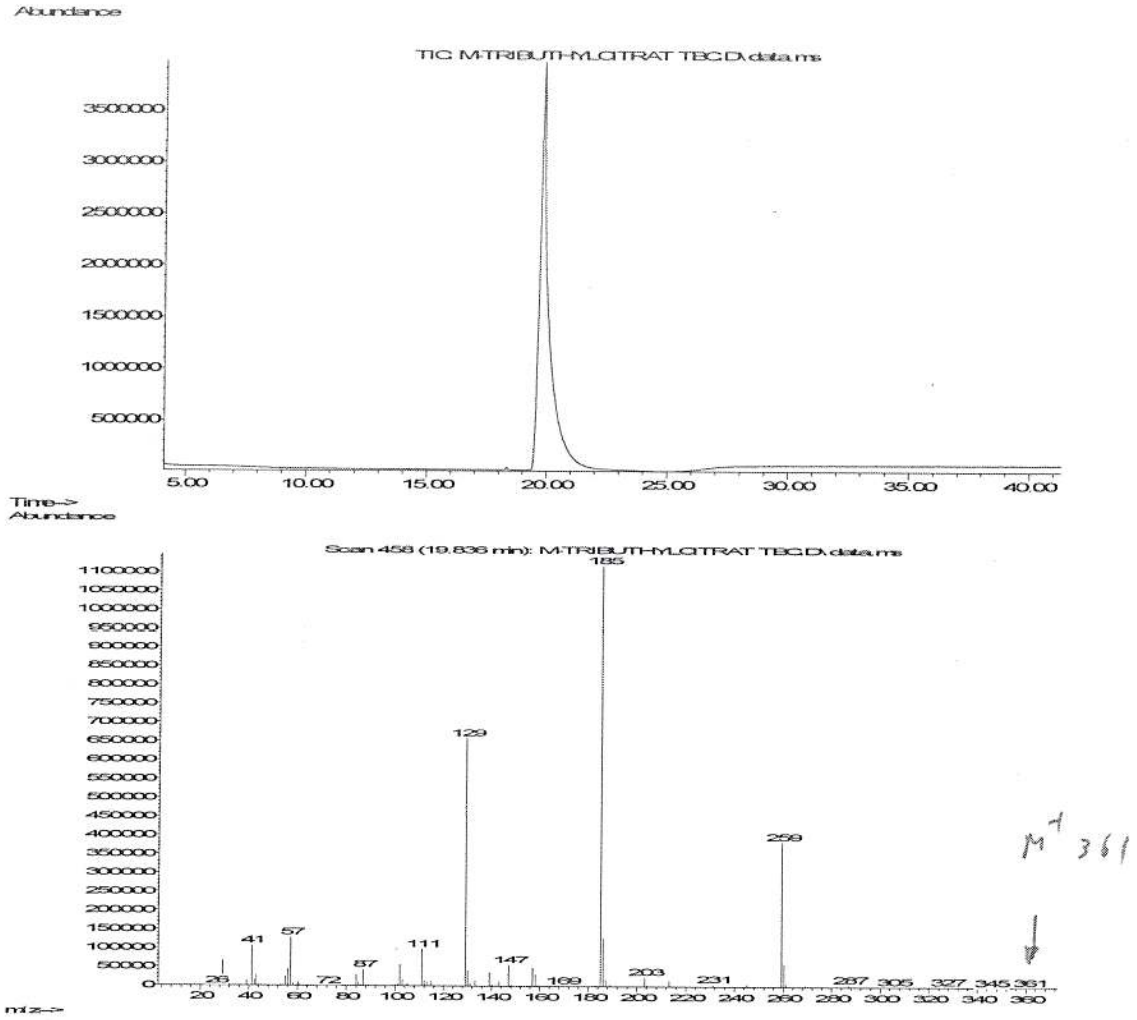
Anhang 3: Scherrate von TEC und TBC bei verschiedenen Temperaturen



Anhang 4: Massenspektrometrische Analyse von TEC



Anhang 5: Massenspektrometrische Analyse von TBC



Erklärung

Verfasser/in:

Maria Theresa Hofeneder

Betreuer/in:

Prof. Dr. Heidrun Rosenthal

Thema der Arbeit:

Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

Ich erkläre hiermit, dass ich die Arbeit gemäß § 35 Abs. 7 RaPO (Rahmenprüfungsordnung für die Fachhochschulen in Bayern) selbstständig verfasst, noch nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Ort Datum Unterschrift Verfasser

Erklärung bzgl. der Zugänglichkeit von Diplom-/Bachelor-/Masterarbeiten

Verfasser/in:

Maria Theresa Hofeneder

Betreuer/in:

Prof. Dr. Heidrun Rosenthal

Thema der Arbeit:

Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff

Ich bin damit einverstanden, dass die von mir angefertigte Arbeit mit o.g. Titel innerhalb des Bibliothekssystems der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf aufgestellt und damit einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich gemacht wird. Die Arbeit darf im Bibliothekskatalog der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf (und zugeordneten Verbundkatalogen) nachgewiesen werden und steht allen Nutzern der Bibliothek entsprechend den jeweils gültigen Nutzungsmodalitäten der Hochschulbibliothek der HSWT zur Verfügung. Ich bin mir auch darüber im klaren, dass die Arbeit damit von Dritten ohne mein Wissen kopiert werden kann.
Die Veröffentlichung der Arbeit habe ich mit meinem Betreuer und falls zutreffend, mit der Firma/Institution abgesprochen, die eine Mitbetreuung übernommen hatte.

☐ Ja
☐ Ja, nach Ablauf einer Sperrfrist von ____ Jahren
☐ Nein

Ort Datum Unterschrift Verfasser

Fachgebiet:

Umweltsicherung
☐ Abfall
☐ Boden
☐ Wasser
☐ Analytik, Mikrobiologie
☐ Ökologie & Naturschutz
☐ Umwelttechnik, EDV
☐ Verwaltung, Recht, Wirtschaft
☐ Umweltmanagement
☐ Erneuerbare Energien

Landwirtschaft
☐ Pflanzliche Erzeugung
☐ Tierische Erzeugung
☐ Agrarökonomie
☐ Landtechnik
☐ Erneuerbare Energien
☐ Agrarökologie
☐ Vieh und Fleisch

☐ **Ernährung und Versorgungsmanagement**
☐ Lebensmittelmanagement

Master:
☐ Energiemanagement und Energietechnik
☐ MBA Agrarmanagement
☐ MBA Regionalmanagement

Als Betreuer bin ich mit der Aufnahme in das Bibliothekssystem der Hochschule Weihenstephan-Triesdorf einverstanden.

Ort Datum Unterschrift des Betreuers