Technische Universität München

Emissions- und Betriebsverhalten eines Blockheizkraftwerks beim Einsatz biogener Kraftstoffe

Aufbau eines BHKW-Versuchsstandes und Messungen

Masterarbeit

·GEORG HUBER·

durchgeführt am

Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe

Masterstudiengang Nachwachsende Rohstoffe

Betreuer an der TU München: Dr. Doris Schieder
Betreuer am Technologie- und Förderzentrum: Dr. Edgar Remmele
Dr. Klaus Thuneke

Straubing, September 2012

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **3**

Abbildungsverzeichnis **5**

Tabellenverzeichnis **7**

Abkürzungsverzeichnis **9**

1 Einleitung **13**

2 Aufgabenstellung **15**

3 Stand des Wissens **17**

3.1 Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) **17**

3.1.1 Blockheizkraftwerk 17
3.1.2 Einsatzgebiete und Stand der Nutzung 19
3.1.3 Rahmenbedingungen 20

3.2 Dieselmotor **22**

3.3 Kraftstoffe **24**

3.3.1 Dieselkraftstoff 24
3.3.2 Rapsölkraftstoff 26
3.3.3 Bioethanol 29
3.3.4 Tributylcitrat 30
3.3.5 Triethylcitrat 32

3.4 Emissionen **32**

3.4.1 Grundlagen 32
3.4.2 Kohlenstoffdioxid (CO_2) 34
3.4.3 Stickstoffoxide (NO_x) 34
3.4.4 Kohlenstoffmonoxid (CO) 35
3.4.5 Kohlenwasserstoffe (C_nH_m) 35
3.4.6 Staub 36

3.5 Bisherige Untersuchungen zu Ethanol- bzw. Tributylcitrat Mischkraftstoffen für den Einsatz in Dieselmotoren **37**

4 Aufbau des Versuchsstandes **41**

4.1 Aufbau und Einbindung des Blockheizkraftwerkes **41**

4.1.1 Einbindung in das Heizungswassersystem 43
4.1.2 Stromeinspeisung 44
4.1.3 Abgasführung 44
4.1.4 Kraftstoffversorgung 45

4.2 Datenerfassung **46**

4.3 Sensorik und Datenverwertung **47**

5 Material und Methoden **51**

5.1 Versuchskraftstoffe ... 51
5.2 Emissionsmesstechnik ... 55
5.2.1 Kontinuierlich erfasste Messgrößen ... 55
5.2.2 Diskontinuierlich erfasste Messgröße ... 58
5.3 Auswertung ... 59

6 Ergebnisse und Diskussion ... 61
6.1 Eigenschaften der Versuchskraftstoff-Mischungen ... 61
6.1.1 Zündverzug ... 61
6.1.2 Heizwert ... 62
6.2 Betriebsverhalten und Abgasemissionen ... 64
6.2.1 Mischkraftstoff Rapsöl-Ethanol ... 64
6.2.2 Mischkraftstoff Rapsöl-Tributylcitrat ... 69
6.2.3 Mischkraftstoff Rapsöl-Tributylcitrat-Ethanol ... 73
6.3 Wirkungsgrad ... 77
6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerung ... 78

7 Zusammenfassung und Ausblick ... 81

Summary ... 83

Quellenverzeichnis ... 85

Eidesstattliche Erklärung ... 90

Anhang... ... 91

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: BHKW-Komponenten - Definition und Abgrenzung (nach VDI, 2004 [51]) 18

Abbildung 2: Direkt einspritzender Dieselmotor (Quelle: Volkswagen AG) 23

Abbildung 3: Motor mit Wirbelkammerverfahren, 1: Einspritzdüse; 2: Wirbelkammer; 3: Glühstift (Quelle: Bosch GmbH) 23

Abbildung 4: Strukturformel von Ethanol (C_2H_5OH) nach [37] 29

Abbildung 5: Strukturformel von Tributylcitrat ($C_{18}H_{32}O_7$) nach [47] 31

Abbildung 6: BHKW-Versuchsstand 42

Abbildung 7: Anbindung des BHKW an das Heizungssystem (vereinfachte Darstellung mit den wichtigsten Bauteilen) 43

Abbildung 8: Abgassystem des Blockheizkraftwerkes 45

Abbildung 9: Kraftstoffsystem des Blockheizkraftwerks 46

Abbildung 10: Ansicht des Frontpanels mit Betriebswerten im LabVIEW-Programm 47

Abbildung 11: Schema der verschiedenen Kraftstoffvarianten 52

Abbildung 12: Kraftstoffbehälter mit Versuchskraftstoff und Rührwerk 54

Abbildung 13: Gasanalysesystem mit Kalibriergasflaschen (links) 57

Abbildung 14: Abgasmessstrecke mit Sonden und Sensoren 57

Abbildung 15: Probenahmesonde für die Gesamtstaubbestimmung von Paul Gothe Messtechnik 58

Abbildung 16: Zündverzug der Rapsöl-TBC-Mischkraftstoffe 61

Abbildung 17: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Ethanol-Blends 63

Abbildung 18: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Tributylcitrat-Blends 63

Abbildung 19: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Ethanol-Tributylcitrat-Blends 64

Abbildung 21: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2) 66

Abbildung 22: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2) 67

Abbildung 23: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2) 68

Abbildung 24: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)(hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2) 68

Abbildung 25: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 70

Abbildung 26: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 71

Abbildung 27: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 72

Abbildung 28: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 72

Abbildung 29: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 74

Abbildung 30: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 75

Abbildung 31: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 76

Abbildung 32: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) 76

Abbildung 33: Wirkungsgrade des BHKW beim Einsatz der verschiedenen Versuchskraftstoffmischungen..... 77

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren an Dieselkraftstoff, Auswahl aus DIN EN 590 2009+A1:2010 [18] 25

Tabelle 2: Anforderungen und Prüfverfahren an Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605 [17] 27

Tabelle 3: Übersicht über alle Messsignale, die in LabVIEW erfasst werden 48

Tabelle 4: Übersicht über alle untersuchten Kraftstoffmischungen 53

Tabelle 5: Kontinuierlich erfasste Abgasbestandteile – Technische Daten der Messgeräte und Messunsicherheiten in den zur Verwendung gekommenen Messbereichen 56

Tabelle 6: Gasdichten der kontinuierlich erfassten Messgrößen 60

Abkürzungsverzeichnis

min^{-1}	Umdrehungen pro Minute
3D	Dreidimensional
AB	Arbeitsbereich
ACZ	Abgeleitete Cetanzahl
AG	Aktiengesellschaft
BAFA	Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
c. c.	closed cup
$C_{12}H_{20}O_7$	Triethylcitrat
$C_{18}H_{32}O_7$	Tributylcitrat
C_2H_2	Ethin
C_2H_5OH	Ethanol
$C_4H_{10}O$	Butanol
$C_6H_8O_7$	Zitronensäure
ca.	circa
CFD	Computational Fluid Dynamics
CFPP	Cold Filter Plugging Point
C_nH_m	Kohlenwasserstoffe
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
ct	€-Cent
d. h.	das heißt

DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dieselkraftstoff
DOP	degree of penetration
E	Ethanol
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
et al.	und andere
etc.	et cetera, und so weiter
EU	Europäische Union
Fa.	Firma
FAME	Fettsäuremethylester ("Biodiesel")
FIT	Fuel Ignition Tester
Gew.-%	Gewichtsprozent
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde
H	Wasserstoff
H_2O	Wasser
hPa	Hektopascal
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
KOH	Kaliumhydroxid
kW_{el}	Kilowatt elektrisch
kWh_{el}	Kilowattstunde elektrische
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
max.	Maximum
min	Minute
min.	Minimum
Mio.	Millionen
n	Strichprobenanzahl

N_2	Stickstoff
NI	National Instruments
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	Stickstoffoxide (NO + NO2)
o. g.	oben genannt
O_2	Sauerstoff
OH	Hydroxygruppe
ORC	Organic Rankine Cycle
PC	Personal Computer
ppm	parts per million
Pt100	Platin-Widerstandsthermometer mit 100 Ohm bei 0 °C
RK	Rapsölkraftstoff
s.	siehe
SCR	selective catalytic reduction
T	Temperatur
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TBC	Tributylcitrat
TEC	Triethylcitrat
TFZ	Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, Straubing
u. a.	unter anderem
USA	Vereinigte Staaten von Amerika
V	Volumen
v. a.	vor allem
VDI	Verband deutscher Ingenieure
vgl.	vergleiche
VI	Virtual Instrument
Vol.-%	Volumenprozent

VwO	Branntweinverwertungsverordnung
VwVwS	Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe
wsd	Wear Scar Diameter
z. B.	zum Beispiel
η_{el}	Elektrischer Wirkungsgrad
η_{th}	Thermischer Wirkungsgrad
ρ	Dichte

1 Einleitung

Klimawandel, Umweltverschmutzung und ein verschwenderischer Umgang mit Energieträgern sind Themen, die ständig aus den Medien zu vernehmen sind und zweifelsfrei miteinander in Verbindung gebracht werden können. Zwar hat die Menschheit mittlerweile verstanden, dass die Nutzung von fossilen Rohstoffen zur Bereitstellung von Elektrizität, Wärme und Mobilität und der damit verbundene Ausstoß von Abgasen zu unwiderruflichen Schäden an Ökosystemen, Veränderungen des Klimas, Smog in den Ballungszentren und vielen weiteren Problemen führen kann, trotzdem steigt deren Verbrauch immer noch an. Hinzu kommt die Endlichkeit dieser nicht erneuerbaren Ressourcen, was zwangsläufig zu einer Verknappung und Verteuerung führt [9][27].

Die Europäische Union hat deshalb im Rahmen des Energie- und Klimapolitik-Pakets das 20-20-20 Ziel ausgerufen. Bis zum Jahr 2020 sollen 20 % weniger Treibhausgase ausgestoßen werden, der Gesamtanteil an erneuerbaren Energien auf 20 % steigen und die Energieeffizienz um 20 % erhöht werden. Angestrebt wird des Weiteren ein Anteil von 10 % Biokraftstoffen im Verkehrssektor [42].

Eine Möglichkeit diese Ziele zu erreichen, ist der Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplung, womit Strom und Wärme hocheffizient und parallel dort erzeugt werden, wo diese auch benötigt werden. Die dabei zum Einsatz kommenden Blockheizkraftwerke, die zumeist aus einem Verbrennungsmotor und einem Generator bestehen, können sowohl Grund- als auch Spitzenlast abdecken, sind unabhängig von der Witterung bedarfsgerecht einsetzbar - im Gegensatz zu anderen regenerativen Energien wie Windkraft oder Fotovoltaik - und lassen sich zu virtuellen Kraftwerken mit zentraler Steuerung vernetzen [15].

Werden diese Aggregate zusätzlich mit Kraftstoffen biogenen Ursprungs und aus nachhaltiger Erzeugung befeuert, besteht ein hohes Treibhausgaseinsparpotential. Ein Beispiel hierfür ist Rapsölkraftstoff, der mit geringem Aufwand dezentral hergestellt werden kann, sich durch eine geringe Ökotoxizität auszeichnet und mit nur geringen Anpassungen in konventionellen Dieselmotoren eingesetzt werden kann. In Frage kommen auch Biokraftstoffe der zweiten Generation, die durch chemische oder biochemische Prozesse aus lignocellulosehaltiger Biomasse hergestellt werden können. Der Vorteil ist hier eine breitere Rohstoffbasis, damit einhergehend eine geringere direkte Flächenkonkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und eine möglicherweise noch bessere Treibhausgasbilanz [47][5].

Biokraftstoffe sind nicht nur in reiner Form einsetzbar. Es sind auch verschiedene Mischungen möglich, um einerseits einen Teil fossilen Kraftstoffs zu ersetzen und andererseits die Kraftstoffeigenschaften zu optimieren. Unter anderem kann Bioethanol, ein Alkohol gewonnen aus nachwachsenden Rohstoffen, zu Ottokraftstoff beigemischt werden. Durch den steigenden Bedarf an Dieselkraftstoff gibt es jedoch auch Bestrebungen Mischkraftstoffe aus Ethanol und Diesel bzw. Rapsöl herzustellen und einzusetzen. Weitere mögliche, bislang jedoch noch weniger bekannte Dieselsubstitute sind die Zitronensäureester Tributylcitrat (TBC) und Triethylcitrat (TEC), deren Nutzung als Kraftstoff die Patentanmeldung, DE 10 2009 015 441 A1 mit dem Offenlegungstag

30. September 2010 zugrunde liegt. Die Grundkomponenten dieser beiden Citrate, Zitronensäure und Butanol bzw. Ethanol, können ebenfalls aus nachwachsenden Rohstoffen biochemisch hergestellt und anschließend durch eine Veresterung chemisch verbunden werden [29][26][57].

Durch den Einsatz derartiger Kraftstoffe kann nicht nur dem Klimawandel entgegengewirkt werden, sondern durch deren chemische Eigenschaften ist auch eine positive Auswirkung auf die Emission limitierter Abgasbestandteile im Vergleich zu fossilem Dieselkraftstoff zu erwarten. HOFENEDER (2012) [25] ermittelte die wichtigsten kraftstoffrelevanten Eigenschaften von TBC und TEC erstmals im Labor. Erkenntnisse, ob und wie die Beimischung unterschiedlicher Anteile von Ethanol, TBC und TEC zu Rapsölkraftstoff den Motorbetrieb beeinflussen und sich auf das Abgasverhalten auswirken sind notwendig, um die Einsparung und das Potenzial zur Emissionsminderung beurteilen zu können.

2 Aufgabenstellung

Der Umfang der vorliegenden Arbeit umfasst den Aufbau eines voll funktionsfähigen BHKW-Versuchsstandes und Untersuchungen mit innovativen Biokraftstoffen.

Als Versuchsträger stand ein Pflanzenöl-Blockheizkraftwerk zur Verfügung, das bereits 10.000 Betriebsstunden absolviert hatte und für verschiedene wissenschaftliche Arbeiten Verwendung fand. Die erzeugte thermische und elektrische Energie sollte zur Nutzung in das Heizungssystem und das Niederspannungsnetz des Technikums des Technologie- und Förderzentrum eingespeist werden. Des Weiteren sollte das BHKW mit der notwendigen Messtechnik ausgestattet werden, um wichtige Betriebsparameter aufzeichnen und überwachen zu können. Es sollte auch eine Abgasmesstrecke integriert werden, mit der mithilfe von verschiedenen Abgasanalyseeinrichtungen, die wichtigsten Bestandteile des Abgases bei Bedarf kontinuierlich erfasst und ebenfalls mittels einer Betriebsdatenerfassungssoftware aufgezeichnet werden konnten.

Am Ende sollte ein jederzeit einsatzbereites Blockheizkraftwerk aufgebaut worden sein, dass einen Beitrag zur nachhaltigen Energieversorgung liefert, als Anschauungsobjekt für interessierte Besucher des Kompetenzzentrums für Nachwachsende Rohstoffe dient und wissenschaftliche Untersuchungen an einem Praxis-BHKW ermöglicht.

Anknüpfend an HOFENEDER (2012) [25] sollten für den zuvor aufgebauten praxisnahen Versuchsstand geeignete Mischungen der Zitronensäureester Tributylcitrat (TBC), Triethylcitrat (TEC) und Rapsölkraftstoff ausgewählt, hergestellt und deren Auswirkungen auf das Emissions- und Betriebsverhalten des o. g. BHKW untersucht werden. In der Patentanmeldung [26] wurde die besonders rußarme Verbrennung der Zitronensäureester herausgestellt. Diese Eigenschaft wird auch Ethanol zugeschrieben, deshalb sollten auch Mischungen aus Rapsöl und Bioethanol als Kraftstoff am BHKW-Versuchsstand eingesetzt werden. Die Ergebnisse sollten mit Referenzmessungen unter Verwendung von reinem Rapsölkraftstoff sowie Dieselkraftstoff verglichen werden. Schließlich sollte beurteilt werden, ob sich die ausgewählten Kraftstoffmischungen für den Praxiseinsatz eignen und eine Verringerung der Abgasemissionen bewirken können.

3 Stand des Wissens

3.1 Kraft-Wärme-Kopplung (KWK)

Kraft-Wärme-Kopplung ist nach §3 des Kraft-Wärme-Kopplungsgesetzes die gleichzeitige Umwandlung von eingesetzter Energie in Strom und Wärme in einer ortsfesten technischen Anlage. KWK-Anlagen sind Dampfturbinen-Anlagen (Gegendruckanlagen, Entnahme und Anzapfkondensationsanlagen), Gasturbinen-Anlagen (mit Abhitzekessel oder mit Abhitzekessel und Dampfturbinen-Anlage), Verbrennungsmotoren-Anlagen, Stirling-Motoren, Dampfmotoren-Anlagen, ORC (Organic Rankine Cycle)-Anlagen sowie Brennstoffzellen-Anlagen, in denen Strom und Nutzwärme erzeugt werden. Die Nutzwärme ist die aus einem KWK-Prozess ausgekoppelte Wärme, die außerhalb der KWK-Anlage für die Raumheizung, die Warmwasserbereitung, als Prozesswärme oder für die Kälteerzeugung verwendet wird. Die nutzbare Nettostromerzeugung ist die an den Generatorklemmen gemessene Stromerzeugung einer Anlage abzüglich des für ihren Betrieb erforderlichen Eigenverbrauchs [2].

Das Ziel der Kraft-Wärme-Kopplung ist es, einen möglichst großen Anteil der eingesetzten Primärenergie zu nutzen und damit einen Beitrag zur Schonung fossiler und natürlicher Ressourcen zu leisten und eine Minderung von Abgasschadstoffen und Treibhausgasen zu erreichen. Es ist möglich durch KWK eine Einsparung an Primärenergieträgern von 40 % und eine CO_2-Reduktion von 60 % beim Einsatz von Erdgas und von bis zu 100 % beim Einsatz von biogenen Kraftstoffen gegenüber der getrennten Erzeugung von Strom und Wärme in modernen Kraftwerken und Heizkesseln zu erreichen [15].

3.1.1 Blockheizkraftwerk

Ein Verbrennungsmotoren-Blockheizkraftwerk (BHKW) besteht aus einem oder mehreren BHKW-Modulen, einer Schaltanlage, Abgasabführung, Zu- und Abluftanlage, Schallschutzdämmung und Aufstellungsraum, siehe Abbildung 1 [52]. Der zentrale Baustein eines BHKW-Moduls ist das BHKW-Aggregat, welches sich aus einem Verbrennungsmotor und einem Generator zusammensetzt, welche über eine Kupplung mechanisch gekoppelt und über eine Lagerung am Fundament fixiert sind. Des Weiteren sind in einem BHKW-Modul noch zusätzliche Komponenten wie Wärmeübertrager, Steuerungs-, Regelungs- und Überwachungseinrichtungen, Anlasser, Komponenten des Ansaug-, Abgas-, Kraftstoff- und Schmierölsystems sowie Sicherheitseinrichtungen erforderlich [52].

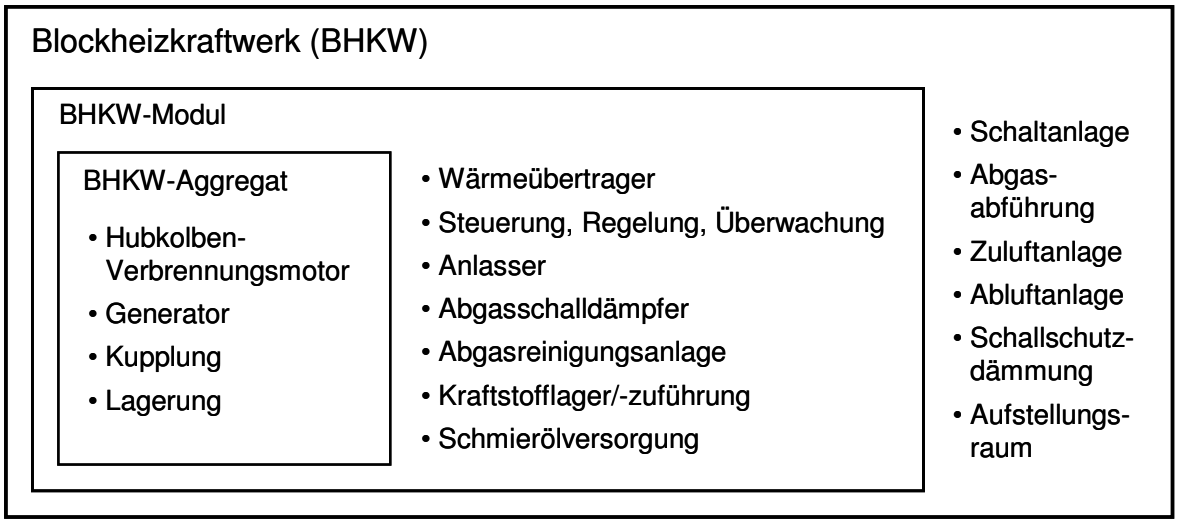


Abbildung 1: BHKW-Komponenten - Definition und Abgrenzung (nach VDI, 2004 [52])

Die im Motor erzeugte mechanische Energie wird im Generator in elektrische Energie umgewandelt. Ein Großteil der Wärmeenergie aus den Kühlkreisläufen des Motors und dem Motorabgas wird mit Hilfe von Wärmetauschern an ein Transportmedium übertragen und den Verbrauchern zugeführt.

Blockheizkraftwerke sind in den meisten Fällen wärmegeführt, d. h. auf den Wärmebedarf eines Verbrauchers ausgelegt und werden parallel zum elektrischen Netz betrieben. Alternativ können sie auch stromgeführt zur netzunabhängigen Inselversorgung eingesetzt werden. Eine sorgfältige Auslegung nach den Richtlinien VDI 3985 „Grundsätze für Planung, Ausführung und Abnahme von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen mit Verbrennungskraftmaschinen“ und VDI 2067 Blatt 7 (ersetzt durch Blatt 1 und Blatt 20) zur „Wirtschaftlichkeit gebäudetechnischer Anlagen“ ist für einen späteren wirtschaftlichen Betrieb eines BHKW entscheidend [47].

Sind Einrichtungen zur Speicherung oder Abfuhr der Wärme vorhanden, kann der Betrieb der KWK-Anlagen weitgehend flexibel gestaltet werden. Dadurch tragen die Anlagen auch zur Systemintegration fluktuierender erneuerbarer Energien (z. B. Windkraft oder Photovoltaik) bei. Sie können bei Stromüberschuss kurzfristig vom Netz genommen werden bzw. bei Bedarf sehr schnell unabhängig von der Witterung in Betrieb genommen werden.

Pflanzenöl-Blockheizkraftwerke

Die Eigenschaften von Pflanzenöl im Vergleich zu Diesel-BHKW erfordern angepasste Anlagenkomponenten. Dies betrifft besonders Kraftstofflagerung, -system, -vorwärmung, Einspritzsystem und Motortechnik. Da Pflanzenöle Alterungsvorgängen ausgesetzt sind, die durch Sauerstoffzutritt, Licht, Wärme und katalytisch wirkende Metalle wie z. B. Kupfer begünstigt werden, sollten diese Einflussgrößen bei der Lagerung möglichst vermieden werden. Besonders gealterter Kraftstoff kann ansonsten während des Betriebs Ablagerungen in den Kraftstoffleitungen und Verharzungen an den Einspritzdüsen bilden.

Aufgrund der höheren Viskosität von Pflanzenöl sollten die Komponenten der Kraftstoffzuführung großzügig dimensioniert werden und das Einspritzsystem von hoher Qualität sein. Um eine ausreichende Zerstäubung des Kraftstoffes während der Einspritzung in den Zylinder zu erreichen, sind eine unmittelbar vorgeschaltete Kraftstoffvorwärmung und ein sehr hoher Einspritzdruck vorteilhaft. Bei unzureichender Gemischbildung kann unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl gelangen, dessen Schmierwirkung beeinträchtigen und zu Motorschäden führen [8].

3.1.2 Einsatzgebiete und Stand der Nutzung

Kraft-Wärme-Kopplung kann überall dort eingesetzt werden, wo Wärme gebraucht wird. Nah- und Fernwärmenetze in Städten oder Industriebetriebe mit einem hohen Bedarf an Prozesswärme können durch Heizkraftwerke mit thermischer Energie versorgt werden. Mit kleineren und kompakten Blockheizkraftwerken können einzelne Wohn-, Büro- und Kaufhäuser oder Hotels, aber auch öffentliche Einrichtungen wie Schwimmbäder und Krankenhäuser beheizt werden. In beiden Fällen wird meist die erzeugte elektrische Energie ins öffentliche Netz eingespeist und trägt zu einer nachhaltigen Energieversorgung bei. An abgelegenen Orten, ohne Anbindung an das Elektrizitätsnetz (z. B. bewirtschaftete Almen) können Blockheizkraftwerke die alleinige Versorgung mit Strom und Wärme sicherstellen.

In Deutschland liegt der Anteil von KWK-Strom bei 13,2 % der Brutto-Gesamtelektrizitätserzeugung und damit nur knapp über dem europäischen Durchschnitt von 11,7 %. Ziel der Bundesregierung ist eine Verdopplung dieses Wertes bis 2020 auf 25 % (s. Kapitel 3.1.3). In Ländern in denen schon in den 1960er bzw. 1980er Jahren mit der Förderung der Kraft-Wärme-Kopplung begonnen wurde, liegen die Anteile deutlich höher, beispielsweise in Dänemark bei 49,2 %, in den Niederlanden bei 33,2 % und in Finnland bei 36,2 % [19].

Das gesamte KWK-Potenzial in Deutschland liegt gemäß einer im Auftrag der Bundesregierung erstellten Studie bei 351 Milliarden Kilowattstunden. Das sind knapp 60 % der gesamten heutigen Stromerzeugung. Gleichzeitig könnten 328 Milliarden Kilowattstunden Nutzwärme produziert werden – ein Drittel des heutigen Bedarfs. Um dies zu realisieren müssten bestehende Heizkraftwerke modernisiert und ihre Auslastung gesteigert werden, neue Fern- und Nahwärmenetze entstehen, der KWK-Anteil in der Industrie stark ausgebaut und die Beheizung von Gebäuden durch KWK-Anlagen vorangetrieben werden [15].

Vor allem ist das Potenzial für Mini-BHKW bis 20 kW_{el} gemäß Angaben des BMU enorm. So werden z. B. 26 Mio. Wohnungen mit ca. 17 Mio. Zentralheizungen versorgt. Nur ein Zehntel dieser Heizkessel entspricht dem Stand der Technik. 20 % sind älter als 24 Jahre mit schlechten Wirkungsgraden unter 65 %. Veraltete Heizungsanlagen durch hoch energieeffiziente Mini-BHKW zu ersetzen, könnte die Versorgungssicherheit im zukünftigen Energiemix erhöhen, den CO_2-Ausstoß reduzieren und Strom und Wärme bezahlbar halten [12].

Pflanzenöl-Blockheizkraftwerke

Als Brennstoffe für BHKW werden überwiegend Erdgas, Biogas, Heizöl und Pflanzenöle (v. a. Rapsöl) eingesetzt. Pflanzenölbetriebene BHKW zeichnen sich gegenüber mit fossilen Kraftstoffen betriebenen BHKW durch verschiedene Umweltvorteile aus. Der Einsatz von Rapsölkraftstoff wirkt sich positiv auf die Schonung von Ressourcen und den Schutz des Klimas aus. Des Weiteren ist Rapsöl durch seine schnelle biologische Abbaubarkeit und geringe Ökotoxizität im Falle von Leckagen weniger schädlich für Boden und Gewässer. Deshalb sind Rapsöl-BHKW vor allem in umweltsensiblen Gebieten, z. B. im Alpenraum oder in hochwassergefährdeten Gebieten, wo beim Austritt von Heizöl oder Dieselkraftstoff beträchtliche Umweltschäden entstehen können, eine sinnvolle Alternative. Rapsöl-BHKW werden häufig auch in ländlichen Gebieten eingesetzt. Die dezentrale Produktion und Nutzung des Rapsöls als Kraftstoff sowie des Presskuchens als wertvolles Eiweißfuttermittel ist hoch energieeffizient. Zudem werden Importe von Soja und Mineralöl gesenkt, der damit verbundene Transportaufwand vermieden und die regionale Strukturentwicklung positiv beeinflusst [47].

3.1.3 Rahmenbedingungen

Kraft-Wärme-Kopplungsgesetz

Das Kraft-Wärme-Kopplungsgesetz (genauer: Gesetz für die Erhaltung, die Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung) ist die nationale Umsetzung der Richtlinie 2004/8/EG der Europäischen Union. "Zweck des Gesetzes ist es, einen Beitrag zur Erhöhung der Stromerzeugung aus Kraft-Wärme-Kopplung in der Bundesrepublik Deutschland auf 25 Prozent durch den befristeten Schutz, die Förderung der Modernisierung und des Neubaus von Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen (KWK-Anlagen), die Unterstützung der Markteinführung der Brennstoffzelle sowie die Förderung des Neu- und Ausbaus von Wärmenetzen, in die Wärme aus KWK-Anlagen eingespeist wird, im Interesse der Energieeinsparung, des Umweltschutzes und der Erreichung der Klimaschutzziele der Bundesregierung zu leisten" [2].

Das KWK-Gesetz regelt die Abnahme und die Vergütung von Kraft-Wärme-Kopplungsstrom (KWK-Strom) aus KWK-Anlagen auf Basis von Steinkohle, Braunkohle, Abfall, Abwärme, Biomasse sowie gasförmigen oder flüssigen Brennstoffen. Dabei ist eine Anschluss-, Abnahme- und Vergütungspflicht definiert, die den Anlagenbetreiber gegenüber dem Netzbetreiber insofern absichert, indem eine vorrangige Abnahme des erzeugten Stromes festgeschrieben wird. Des Weiteren wird für den KWK-Strom ein Zuschlag zu dem zwischen dem KWK-Anlagenbetreiber und dem Netzbetreiber vereinbarten Preis nach definierten Kategorien festgesetzt. Zusätzliche Zuschlagszahlungen werden für den Neubau und den Ausbau von Wärmenetzen, sofern die KWK-Anlagen und die Wärmenetze im Geltungsbereich dieses Gesetzes liegen und die Voraussetzungen für die Zulassung der KWK-Anlagen erfüllt sind, festgesetzt. KWK-Strom, der nach dem Erneuerbare-Energien-Gesetz vergütet oder direkt vermarktet wird, fällt nicht in den Anwendungsbereich dieses Gesetzes [2].

Richtlinie zur Förderung von KWK-Anlagen bis 20 kW_{el}

Am 17.01.2012 wurde vom Bundesumweltministerium die neue Richtlinie für die Förderung von Mini-KWK Anlagen bis 20 kW_{el} in Kraft gesetzt. Dieses neue Förderprogramm wird vom Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA) administriert. Dort können seit 1. April 2012 Förderanträge eingereicht werden [12].

Betreiber von neuen Mini-Blockheizkraftwerken bis 20 kW_{el} erhalten demnach einen einmaligen Investitionszuschuss, der nach der elektrischen Leistung der Anlagen gestaffelt ist. Voraussetzung für eine Förderung ist das Erfüllen bestimmter Effizienzanforderungen. Die Primärenergieeinsparung muss für Anlagen kleiner 10 kW_{el} mindestens 15 % und für Anlagen von 10 kW_{el} bis einschließlich 20 kW_{el} mindestens 20 % betragen. Außerdem muss ein Gesamtjahresnutzungsgrad von mindestens 85 % erreicht werden. Zusätzlich muss ein ausreichend groß dimensionierter Wärmespeicher, eine Steuerung und Regelung für eine wärme- und stromgeführte Betriebsweise inklusive eines intelligenten Wärmespeichermanagements sowie ein Messsystem zur Bestimmung des aktuellen Strombedarfs vorhanden sein. Fördervoraussetzung ist zudem, dass die Anlagen in einer Liste enthalten sind, die auf der Homepage des BAFA veröffentlicht ist. Hersteller entsprechender BHKW können unter Angabe von technischen Daten, wie thermischen und elektrischen Wirkungsgrad, thermischer und elektrischer Leistung, Primärenergieeinsparung und eines Nachweises der Einhaltung der TA-Luft die Aufnahme in die Liste förderfähiger KWK-Anlagen beantragen [13].

Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG)

"Zweck dieses Gesetzes ist es, insbesondere im Interesse des Klima-und Umweltschutzes eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu ermöglichen, die volkswirtschaftlichen Kosten der Energieversorgung auch durch die Einbeziehung langfristiger externer Effekte zu verringern, fossile Energieressourcen zu schonen und die Weiterentwicklung von Technologien zur Erzeugung von Strom aus Erneuerbaren Energien zu fördern" [3].

Durch das EEG werden die Netzbetreiber zur vorrangigen Abnahme von Strom aus erneuerbaren Energien verpflichtet. Neben dieser Sicherheit erhalten die Anlagenbetreiber 20 Jahre lang eine festgelegte Einspeisevergütung die nach Technologie und Größenordnung der Anlagen gestaffelt ist. So soll ein wirtschaftlicher Betrieb der Anlagen gewährleistet werden und zudem Marktanreize geschaffen werden. Der Vergütungssatz für Neuanlagen sinkt jährlich um einen gewissen Prozentsatz (Degression), mit dem Ziel, dass Anlagen stetig effizienter und kostengünstiger werden und langfristig ohne Hilfe auf dem Markt bestehen können. Durch die zusätzlichen Kosten für die Förderung haben die Elektrizitätsversorgungsunternehmen für jede an Letztverbraucher gelieferte Kilowattstunde Strom eine EEG-Umlage an die Übertragungsnetzbetreiber zu entrichten. Diese beträgt für das Jahr 2012 3,592 ct/kWh und wird wiederum durch höhere Strompreise an den Endverbraucher berechnet, besonders energieintensive Industriebetriebe sind befreit davon.

Für Pflanzenölbetriebene BHKW bestand bis zur letzten Novellierung des EEG ein Anspruch auf Vergütung nach dem EEG, wenn die zur Gewinnung von flüssiger Biomasse verwandten Rohstoffe den Anforderungen der Nachhaltigkeitsverordnung (siehe nächster Absatz) entsprachen. Nach EEG 2012 § 27 (5) besteht dieser Anspruch nur noch für Anlagen, die flüssige Biomasse nur zur Anfahr-, Zünd- und Stützfeuerung benötigen (Biogas-BHKW mit Zündstrahlmotor). Damit fallen Pflanzenöl- oder Bioalkoholkraftstoffe bei der üblichen Nutzung in ab 2012 in Betrieb genommenen verbrennungsmotorischen BHKW-Anlagen nicht mehr unter die EEG-Vergütung.

Biomassestrom - Nachhaltigkeitsverordnung

Zweck dieser Verordnung ist die Sicherstellung der nachhaltigen Produktion von Strom und Wärme aus flüssiger Biomasse. Unter anderem werden der Schutz von Flächen mit hohem Naturschutzwert, mit hohem Kohlenstoffbestand, von Torfmoor sowie die nachhaltige landwirtschaftliche Bewirtschaftung der Anbauflächen über ein Zertifizierungssystem sichergestellt. So soll die Rodung von Regenwald oder der Umbruch von Grünlandflächen für den Anbau von Energiepflanzen zur Erzeugung von Kraftstoffen verhindert werden. Des Weiteren muss für die eingesetzte flüssige Biomasse ein Treibhausgasminderungspotential nachgewiesen werden. Dies beträgt zunächst 35 % gegenüber der fossilen Referenz ab 2017 steigen die Anforderungen dann auf 50 % und ab 2018 für neu in Betrieb genommene Anlagen auf 60 % [4].

Nur wenn die Kriterien dieser Verordnung eingehalten werden, kann eine eventuelle steuerliche Begünstigung des Kraftstoffes oder eine Anrechnung auf die Biokraftstoffquote erfolgen. Des Weiteren müssen Kraftstoffe die in Bestandsanlagen, die vor dem 01.01.2012 in Betrieb genommen wurden und nach EEG vergütet werden, die Nachhaltigkeitsanforderungen erfüllen.

3.2 Dieselmotor

Die in Pflanzenöl-BHKW am häufigsten eingesetzte Verbrennungskraftmaschine ist der Dieselmotor. Dieser wurde im Jahr 1892 von Rudolf Diesel zum Patent angemeldet und seitdem kontinuierlich hinsichtlich Leistung, Effizienz und Schadstoffemissionen optimiert. Unterschieden werden Dieselmotoren nach dem Arbeitsprinzip (2- bzw. 4-Takt), mit bzw. ohne Aufladung und nach dem Einspritzprinzip. Hier sind Vor- oder Wirbelkammereinspritzverfahren sowie direkte Einspritzverfahren wie Pumpe-Düse oder Common-Rail zu nennen. Dieselmotoren sind in allen Leistungsbereichen von wenigen kW bis in den hohen zweistelligen MW-Bereich verfügbar und für viele Einsatzzwecke ideal.

Beim Dieselmotor wird der Kraftstoff in die im Zylinder hochverdichtete, heiße Luft eingespritzt, es entsteht ein heterogenes Luft-Kraftstoffgemisch mit lokalen Bereichen zündfähigen Gemisches und es kommt schließlich zu einer Selbstzündung. Charakteristisch ist dabei ein Luftüberschuss im Normalbetrieb. Die Anpassung der Energiezufuhr an die

Motorbelastung erfolgt über die Gemischqualität, also die Menge des eingespritzten Kraftstoffs [39].

Bei Motoren mit direkter Kraftstoffeinspritzung in den Brennraum (siehe Abbildung 2), können schlecht arbeitende Düsen, eine schlechte Gemischbildung und schwer siedender Kraftstoff dazu führen, dass flüssiger Kraftstoff über die Zylinderwand in das Motoröl eingetragen wird. Dadurch kann es zu einem schnelleren Verschleiß des Schmieröls und bei nicht rechtzeitigem Ölwechsel zu Motorschäden kommen [8].

Bei Wirbelkammermotoren erfolgt die Einspritzung des Kraftstoffes nicht direkt in den Brennraum sondern in eine über einen Verbindungskanal verbundene Nebenkammer (siehe Abbildung 3). In dieser Nebenkammer setzt die Verbrennung ein und der Kammerinhalt wird in den Zylinder geblasen. Dadurch wird eine intensive Vermischung des Unverbranntem mit der im Hauptbrennraum vorhandenen Luft erreicht [39]. Dieses Prinzip ist also beim Einsatz von langsamer verdampfenden Pflanzenölen als Kraftstoff aufgrund der starken Verwirbelung des Gemisches und der bei diesen Motoren verwendeten Zapfeneinspritzdüsen sehr gut für die Verbrennung von Pflanzenöl geeignet [8]. In modernen Kraftfahrzeugen findet das Wirbelkammerverfahren kaum noch Anwendung, da es aufgrund höherer Strömungsverluste einen schlechteren Wirkungsgrad des Motors zur Folge hat. Beim Einsatz im BHKW ist dies aber durch die zusätzliche Nutzung der Abwärme weniger problematisch.

Abbildung 2: Direkt einspritzender Dieselmotor (Quelle: Volkswagen AG)

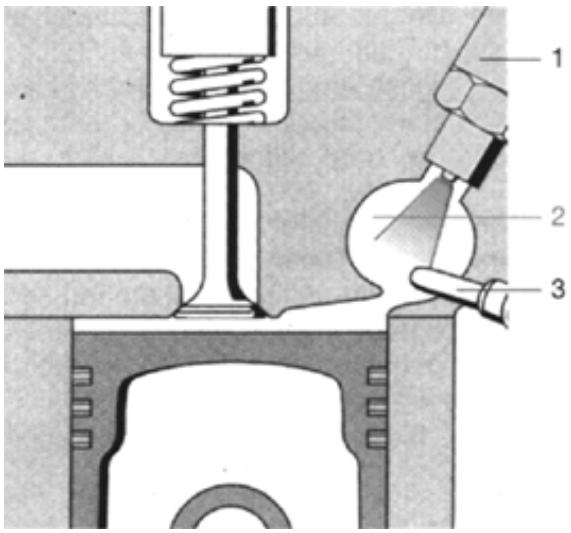


Abbildung 3: Motor mit Wirbelkammerverfahren, 1: Einspritzdüse; 2: Wirbelkammer; 3: Glühstift (Quelle: Bosch GmbH)

3.3 Kraftstoffe

Für Dieselmotoren kommen verschiedene Kraftstoffe in Betracht. Den größten Anteil dabei hält derzeit fossiler Dieselkraftstoff. Im Hinblick auf den Rückgang der fossilen Reserven, den damit verbundenen Preisanstieg und weltweite Klimaschutzziele steigt jedoch auch der Einsatz alternativer, biogener Kraftstoffe wie Biodiesel, Pflanzenöl oder synthetische Kraftstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe.

Die notwendigen Eigenschaften des Kraftstoffes sind durch die Art der Zündung und der Gemischbildung bestimmt. Treibstoff für Dieselmotoren muss generell zündwillig sein. Diese Eigenschaft wird durch die Cetanzahl ausgedrückt und im herkömmlichen Dieselkraftstoff durch schwersiedende, langkettige Kohlenwasserstoffe erreicht, die zum Zerfallen neigen und durch die Bildung freier Radikale die Selbstzündung begünstigen [39].

Um nachteilige Eigenschaften eines Kraftstoffes zu verbessern, werden diese häufig mit Zusatzstoffen additiviert, um beispielweise die Zündwilligkeit zu erhöhen, das Kälteverhalten zu verbessern oder Schadstoffemissionen zu reduzieren. Auch sind in Zukunft Mischungen aus verschiedenen Kraftstoffen fossilen bzw. biogenen Ursprungs denkbar um zum einen die Kraftstoffeigenschaften positiv zu beeinflussen und zum Anderen auch die in der Biokraftstoff- bzw. Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung vorgeschriebenen Mindesteinsparungen an CO_2-Emissionen einhalten zu können und die von der EU vorgegebenen Biokraftstoffquotenziele zu erreichen.

3.3.1 Dieselkraftstoff

Heutzutage wird Dieselkraftstoff fast ausschließlich aus Erdöl gewonnen. Der klassische Herstellungsweg ist dabei die Destillation von Rohöl, wobei aus den anfallenden Mitteldestillaten der Dieselkraftstoff gewonnen wird. Um die Ausbeute zu erhöhen, gibt es verschiedene Cracking-Verfahren, bei denen schwer siedende Rohölfraktionen in leichter siedende aufgebrochen werden. In einem weiteren Schritt muss der Schwefelgehalt des Produktes reduziert werden, um den in der DIN EN 590 [18] spezifizierten Grenzwert von 10 mg/kg einhalten zu können. Um die Qualität weiter zu erhöhen, bzw. die in der Norm geforderten Eigenschaften, siehe Tabelle 1, zu erreichen ist auch eine Additivierung des Kraftstoffes möglich. Dabei werden häufig Substanzen eingesetzt, die die Zündwilligkeit erhöhen, das Kälteverhalten verbessern, die Schaumbildung beim Tanken dämpfen, die Einspritzpumpe vor Verschleiß schützen, Korrosionen im Kraftstoffsystem mindern, die Lagerstabilität erhöhen oder die Einspritzdüsen sauber halten [23].

Tabelle 1: Allgemeine Anforderungen und Prüfverfahren an Dieselkraftstoff, Auswahl aus DIN EN 590 2009+A1:2010 [18]

Eigenschaften	**Einheiten**	**Grenzwerte**		**Prüfverfahren**
		min.	**max.**	
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	Gew.-%	-	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)	Gew.-%	-	0,30	EN ISO 10370
Aschegehalt	Gew.-%	-	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)	Korrosions grad	Klasse 1		EN ISO 2160
Fettsäuremethylestergehalt (FAME)	Vol.-%	-	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

Der aus Erdöl gewonnene Dieselkraftstoff ist ein heterogenes Gemisch aus deutlich mehr als 200 verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, unterteilbar in Paraffine, Naphthene, Aromaten und Olefine. Diese enthalten aufgrund des genormten Siedebereiches in etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatome. Die vorhandenen Normalparaffine, sind kettenförmige, gesättigte Alkane, die mit zunehmender Kettenlänge instabiler werden und da-

mit ausschlaggebend für die Zündwilligkeit des Kraftstoffes sind. Nachteilig ist jedoch deren schlechtes Fließverhalten bei Kälte. Naphthene sind ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe, mit mittlerer Zündwilligkeit, jedoch gutem Kälteverhalten. Olefine (Alkene) sind einfach oder mehrfach ungesättigte, (verzweigt-) kettenförmige Kohlenwasserstoffe. Sie haben niedrigere, jedoch immer noch recht hohe Cetanzahlen im Vergleich zu Normalparaffinen, die physikalischen Eigenschaften und das Brennverhalten unterscheiden sich kaum. Aromaten sind ringförmige Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen. Im Dieselkraftstoff sind viele unterschiedliche Aromaten vorhanden, die sich durch die Anzahl der aromatischen Ringsysteme und die Art und Anordnung von Seitenketten unterscheiden. Dementsprechend unterschiedlich sind auch deren physikalische Eigenschaften. Aromaten mit langen Seitenketten verhalten sich ähnlich den Paraffinen, polycyclische Aromaten sind jedoch wegen ihrer geringen Zündwilligkeit und erhöhten Staubemissionen unerwünscht und in der DIN EN 590 [18] auf maximal 8 % begrenzt [23].

Ein weiterer, mit Diesel fast identischer Kraftstoff, der allerdings aus steuerrechtlichen Gründen nur in ortsfesten Anlagen also Blockheizkraftwerken oder Heizungsanlagen eingesetzt werden darf, ist Heizöl nach DIN 51603-1. Auch hierbei handelt es sich um ein Mitteldestillat fossilen Ursprunges. Zusätzlich ist seit 2009 auch ein Bio-Heizöl nach DIN V 51603-6 mit einem Anteil von bis zu 10 % FAME ("Biodiesel") erhältlich [24].

3.3.2 Rapsölkraftstoff

Die in Deutschland am häufigsten angebaute Ölpflanze ist Raps (Brassica napus). Aus dessen Samen gewonnenes Öl kann sowohl zur Ernährung als auch zur energetischen und stofflichen Nutzung eingesetzt werden. Ein Einsatz als Kraftstoff in pflanzenöltauglichen Motoren ist prinzipiell möglich, sofern bestimmte Qualitätsanforderungen eingehalten werden. REMMELE (2002) [43] identifizierte die für eine Standardisierung von Rapsölkraftstoff notwendigen Kenngrößen. Diese sind zum einen durch den Rohstoff bestimmt (z. B. Viskosität oder Zündwilligkeit) und zum anderen von der Verarbeitung (z. B. Gesamtverschmutzung und Wassergehalt). Die Anforderungen an Rapsöl als Kraftstoff in pflanzenöltauglichen Motoren sind seit 2010 in der Norm DIN 51605 [17] definiert und in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Anforderungen und Prüfverfahren an Rapsölkraftstoff gemäß DIN 51605 [17]

Eigenschaften	**Einheit**	**Grenzwerte**		**Prüfverfahren**
		min.	**max.**	
Visuelle Begutachtung	Frei von sichtbaren Verunreinigungen und Sedimenten sowie freiem Wasser			
Dichte bei 15 °C	kg/m³	910,0	925,0	DIN EN ISO 3675 oder DIN EN ISO 12185 inkl. ISO 12185 Technical Corrigendum 1
Kinematische Viskosität bei 40 °C	mm²/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 = abgeleitete Cetanzahl)	-	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

Pflanzenöle sind ein Gemisch von Estern aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin (Propantriol) und unterschiedlichen Fettsäuren. In der Regel sind alle drei Alkoholgruppen des Glycerins durch eine Esterbindung mit einem Fettsäurerest verbunden. Diese sogenannten Triglyceride haben einen Massenanteil von 98 % im Pflanzenöl [43]. Die Fettsäuren sind in erster Linie einbasige, unverzweigte Monocarbonsäuren, die aus einer Carboxylgruppe und einer unterschiedlich langen Kohlenstoffkette mit einer fast ausschließlich geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen bestehen. Am häufigsten kommen Fettsäuren mit 16 oder 18 Kohlenstoffatomen vor. Liegen in der Kohlenstoffkette der Fettsäuren ausschließlich Einfachbindungen ("gesättigte Bindungen") vor, spricht man von gesättigten Fettsäuren. Gibt es auch Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen spricht man von ungesättigten Fettsäuren. Die Nomenklatur der Fettsäuren folgt den Regeln der Chemie, wobei für die wichtigsten Fettsäuren häufig Trivialnamen verwendet werden. Üblicherweise werden die Anzahl der Kohlenstoffatome und der Doppelbindungen in der Kette angegeben. So steht z. B. C18:1 für die Ölsäure mit 18 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung. Als Fettsäuremuster bezeichnet man die Anteile an bestimmten Fettsäuren im Fettsäurespektrum des Pflanzenöls. Dieses ist genetisch fixiert und für die jeweilige Ölpflanze charakteristisch [10].

Wie in Tabelle 1 und Tabelle 2 ersichtlich, ist die Cetanzahl von Rapsölkraftstoff im Gegensatz zu Dieselkraftstoff niedriger. Bei Diesel wird als Minimalwert eine Cetanzahl von 51 angegeben und bei Rapsölkraftstoff eine abgeleitete Cetanzahl von mindestens 40. Die Cetanzahl von Dieselkraftstoff wird mit einem Prüfmotor ermittelt, dieses Verfahren ist jedoch für Rapsölkraftstoff nur bedingt geeignet. Verfahren bei denen die Zündverzugszeit in einem Constant-Volume-Messgerät bestimmt, und davon ausgehend eine abgeleitete Cetanzahl berechnet wird, sind für die Bestimmung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff besser geeignet [17]. Auch beim Heizwert weist Rapsöl einen geringeren Wert auf. Berücksichtigt man allerdings die höhere Dichte des Pflanzenöls, erhält man als für die motorische Verbrennung relevanten, volumenbezogenen Heizwert nahezu identische Werte. Es ist also rechnerisch nur ein geringfügig höherer spezifischer Kraftstoffverbrauch beim Einsatz von Rapsöl gegenüber Diesel zu erwarten.

Die kinematische Viskosität von Rapsöl ist bei 40 °C in etwa zehnmal so hoch wie bei Diesel und nähert sich erst bei einer Erwärmung auf 100 °C dem Vergleichswert an [17]. Deshalb sind Anpassungen des Kraftstoff- und Einspritzsystems eines Seriendieselmotors notwendig, um einen ausreichenden Volumenstrom sowie eine gute Zerstäubung zu gewährleisten.

3.3.3 Bioethanol

Die chemische Verbindung Ethanol (C_2H_5OH, siehe Abbildung 4) kann sehr vielfältig eingesetzt werden, u. a. als Trinkalkohol, für chemische und pharmazeutische Anwendungen oder auch als Kraftstoff. Ethanol wird häufig auch als Bioethanol, Äthanol oder einfach als Alkohol als Abkürzung für Ethylalkohol bezeichnet. Es kann aus fossilen Energieträgern hergestellt werden, wird jedoch weltweit hauptsächlich aus nachwachsenden Rohstoffen über eine bio-chemische Fermentation produziert [31].

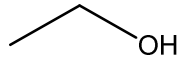


Abbildung 4: Strukturformel von Ethanol (C_2H_5OH) nach [37]

Ethanol ist leichtentzündlich und die Explosionsgrenzen liegen zwischen 3,4 und 15,0 Vol.-% bei Mischung mit dem 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. Ferner ist Ethanol ein Dipol und besitzt ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende. Durch Wechselwirkungen aufgrund dieser Polarität können Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden und der Siedepunkt liegt relativ hoch. Mischungen mit Lösungsmitteln wie etwa Wasser, Ether, Chloroform, Benzin und Benzol sind deshalb auch in jedem Verhältnis möglich. Ethanol unterliegt der Wassergefährdungsklasse 1, schwach wassergefährdend[2] (VwVwS (2005) [14]) und besitzt einen Heizwert von 29.680 kJ/kg [45].

Die Fermentation oder alkoholische Gärung ist die übliche Grundlage der Alkoholgewinnung aus Biomasse. Ausschließlich Zucker kann bei diesem Vorgang durch Mikroorganismen in Ethanol und CO_2 umgewandelt werden. Da jedoch auch Kohlenhydrate wie Stärke oder Cellulose in vergärbare Zucker umgewandelt werden können, stehen als potentielle Rohstoffe stärke- bzw. zuckerhaltige Feldfrüchte wie Getreide, Kartoffeln, Zuckerrüben oder Zuckerrohr, aber auch lignocellulosehaltige Biomasse wie Holz, Stroh oder organische Abfälle zur Verfügung. Besonders bei der Gewinnung von Ethanol aus organischen Reststoffen wird ein hohes Treibhausgasminderungspotential (z. B. bei der Gewinnung aus Weizenstroh: 85 %) erhofft [5][31].

Ethanol kann in speziellen Reinethanolmotoren als Reinkraftstoff eingesetzt werden. Häufiger findet es jedoch Anwendung als Beimischkomponente zu Ottokraftstoff. Maximal 20 bis 25 Vol.-% können dazu ohne signifikante Änderung am Motor beigemengt werden, in speziellen "flexible-fuel" Fahrzeugen bis zu 85 % [31]. Durch die höhere Oktanzahl und damit auch höheren Klopffestigkeit von Ethanol gegenüber Benzin, sind Motoren mit einem höheren Verdichtungsverhältnis und somit einem höheren Wirkungsgrad realisierbar. Dieselkraftstoff kann bis zu 30 % Ethanol beigemischt werden, geeignete

[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.

Motoren werden derzeit jedoch nicht in Serie produziert. Durch die viel zu niedrige Cetanzahl ist ein Einsatz als Reinkraftstoff in Dieselmotoren problematisch [31][29][38].

Der Sauerstoffgehalt im Ethanol führt zu einem niedrigeren Heizwert, verglichen mit reinen Kohlenwasserstoffen wie Diesel oder Benzin. Dies erfordert somit einen höheren Kraftstoffdurchsatz beim Einsatz als Reinkraftstoff wie auch bei Blends bei gleichem Wirkungsgrad [39].

Eine Beimischung von Ethanol zu Rapsölkraftstoff in der Größenordnung wie bei Dieselkraftstoff ist ebenfalls möglich. SLEZACKOVA und BRATSKY (2009) [46] untersuchten Mischungen mit bis zu 15 % Ethanol und stellten dabei eine Verbesserung der Rußemissionen und eine Reduktion der bei Rapsöl im Vergleich zu Diesel relativ hohen Viskosität fest.

Durch die Beimischung von leichtentzündlichem Ethanol zu Diesel bzw. Pflanzenöl sinkt deren Flammpunkt. Dies kann je nach Alkoholanteil zu einer Änderung der jeweiligen Gefahrenklasse der Mischkraftstoffe führen und hat somit eine Bedeutung für die Lagerung und den Transport [16][38].

Ein weiteres Problem bei der Herstellung von Ethanol-Diesel bzw. -Pflanzenöl Mischkraftstoffen ist die geringe Mischbarkeit der Komponenten aufgrund der unterschiedlichen Polarität. Deshalb ist es notwendig Lösungsvermittler bzw. Emulgatoren oder auch mechanische Emulgiergeräte einzusetzen um eine stabile Mischung vor dem Einsatz in einem Motor herzustellen. Eine weitere Möglichkeit ist, die beiden Komponenten über getrennte Kraftstoff- und Einspritzsysteme zuzuführen [38].

Je nach Rohstoff für die Alkoholherstellung kann die Treibhausgasbilanz der Rapsöl-Ethanol-Mischung gegenüber reinem Rapsöl möglicherweise verbessert werden. Des Weiteren ist auch rein chemisch bedingt der CO_2-Ausstoß bei der Verbrennung von Ethanol gegenüber Diesel durch das geringere C/H Verhältnis reduziert.

3.3.4 Tributylcitrat

Die chemische Verbindung Tributylcitrat ($C_{18}H_{32}O_7$, siehe Abbildung 5) ist ein Ester aus der organischen Tricarbonsäure Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) und 1-Butanol ($C_4H_{10}O$). Es wird hauptsächlich in der Lebensmittel- und Kunststoffindustrie als Weichmacher eingesetzt und erfüllt somit hohe Anforderungen hinsichtlich Gesundheits- und Umweltschutz. Verwendet wird es dabei zur Herstellung von medizinischen Behältern sowie für Kinderspielzeug und Lebensmittelverpackungen. Tributylcitrat wird auch in Arzneimitteln, als harntreibendes Mittel oder zur Behandlung des Magen-/Darmtraktes, eingesetzt [25].

Die Grundstoffe Butanol und Zitronensäure können, genau wie Ethanol, durch biochemische Fermentation aus Zuckern hergestellt werden. Es besteht also auch hier die Möglichkeit, organische Reststoffe als Rohstoff zu nutzen. Zur Herstellung des Endproduktes Tributylcitrat werden beide Ausgangsstoffe in einem geeigneten Reaktor und durch Zugabe eines Katalysators verestert [57].

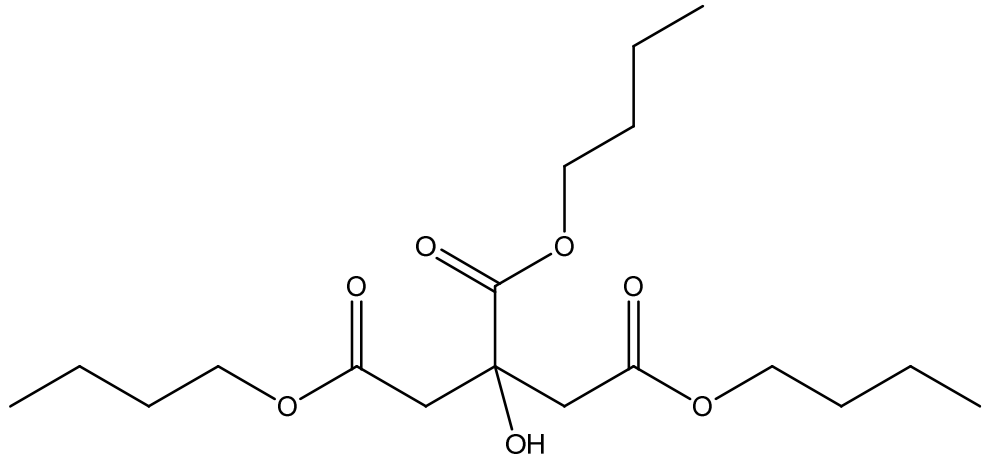


Abbildung 5: Strukturformel von Tributylcitrat ($C_{18}H_{32}O_7$) nach [48]

Die Möglichkeit Tributylcitrat als Heiz- und Kraftstoff in stationären und mobilen Verbrennungsmotoren zu verwenden, wurde von INGENDOH et al. (2010) [26] zum Patent angemeldet.

HOFENEDER (2012) [25] untersuchte die Eigenschaften und Eignung des Zitronensäureesters als Kraftstoff. Das Herstellverfahren, alle relevanten Kennwerte sowie die Wirtschaftlichkeit sind in dieser Arbeit ausführlich beschrieben. Die kraftstoffrelevanten Grenzwerte, bezogen auf die für Dieselkraftstoff gültige Norm DIN EN 590 [18], wurden von der untersuchten Charge beim Aschegehalt, beim Destillationsverlauf, bei der Gesamtverschmutzung, dem Koksrückstand, der Säurezahl und der Schmierfähigkeit eingehalten. Die Dichte und der Wassergehalt von Tributylcitrat lagen außerhalb der Grenzwerte der Norm. Die dynamische Viskosität des Zitronensäureesters zeigt eine höhere Zähflüssigkeit gegenüber Dieselkraftstoff auf. Die Oxidationsstabilität hingegen wird eingehalten und lässt somit auf eine gute Lagerstabilität schließen. Als deutlicher Nachteil erweisen sich der längere Zündverzug und der geringere Heizwert. Durch die Beimischung von Tributylcitrat zu Dieselkraftstoff sind insgesamt eher negative Auswirkungen auf die Kraftstoffeigenschaften von Diesel feststellbar. Bei Rapsölkraftstoff-Mischungen dagegen kann durch die Zugabe von Tributylcitrat eine Verbesserung der dynamischen Viskosität und der Oxidationsstabilität erreicht werden. Allerdings sind auch, wie bei Mischungen mit Dieselkraftstoff, Nachteile bezüglich des Zündverzugs und des Heizwerts erkennbar. Aufgrund der guten Löslichkeit von Tributylcitrat sowohl in Diesel- als auch in Rapsölkraftstoff sind Mischungen in beliebigem Verhältnis möglich [25].

Ein großer Vorteil bei der Verwendung von Tributylcitrat als Kraftstoff ist laut Patentanmelder eine deutliche Reduktion der Rußemissionen. Dies wurde bislang jedoch nur qualitativ an einem realen Motor getestet und nicht mit genormten Methoden an einem geeigneten Prüfstand mit Zahlenwerten belegt [26].

3.3.5 Triethylcitrat

Bei der chemischen Verbindung Triethylcitrat ($C_{12}H_{20}O_7$) handelt es sich wie bei dem in Kapitel 3.3.4 beschriebenen Tributylcitrat ebenfalls um einen Zitronensäureester der jedoch nicht mit Butanol sondern mit Ethanol als Alkoholkomponente aufgebaut ist. Dieser Stoff wurde ebenfalls mit gleicher Patentschrift von INGENDOH et al. (2010) [26] als biogener Dieselersatzkraftstoff zum Patent angemeldet und von HOFENEDER (2012) [25] untersucht. Dabei wurden insgesamt ungünstigere Eigenschaften für die Nutzung im Dieselmotor gegenüber Tributylcitrat festgestellt. Vor allem wegen der mangelnden Löslichkeit in unpolaren Kraftstoffen wird darauf in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

3.4 Emissionen

Beim Betrieb von Verbrennungsmotoren entstehen Abgase, die in die Luft gelangen. Die zunehmende Luftverschmutzung hat in den letzten Jahrzehnten dazu geführt, dass bestimmte Inhaltsstoffe dieser Emissionen gesetzlich begrenzt wurden und deren Grenzwerte wiederholt verschärft werden. Manche der toxischen Inhaltstoffe wirken sich direkt auf die Gesundheit des Menschen aus, andere sind klimawirksam. Im Folgenden werden die wichtigsten Schadstoffe die von Motoren emittiert werden, sowie ihre Entstehung, Wirkung und mögliche Wege der Vermeidung beschrieben.

3.4.1 Grundlagen

Entstehung von Emissionen

Ziel des Dieselprozesses ist es die in einem Kraftstoff gespeicherte chemische Energie in mechanische Energie umzuwandeln. Dazu wird dieser in hochverdichtete, heiße Luft eingespritzt und verbrennt in einer exothermen Reaktion. Neben der angestrebten Wärme als Grundlage für die Gewinnung mechanischer Energie entstehen des Weiteren Lärm und Abgase.

In Abschnitt 3.3 sind mögliche Kraftstoffe für Dieselmotoren beschrieben und ihre Zusammensetzung dargestellt. Prinzipiell handelt es sich bei allen um einfache bzw. sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe. Werden diese mit Luft verbrannt, entstehen unter idealen Bedingungen nur die weitgehend unschädlichen aber klimarelevanten Produkte Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasserdampf H_2O. Bei der realen Verbrennung finden sich im Abgas eines Dieselmotors jedoch noch weitere Komponenten wie elementarer Sauerstoff O_2 und Stickstoff N_2, Kohlenstoffmonoxid CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe C_nH_m, Stickstoffoxide NO und NO_2, die zusammenfassend auch als NO_x bezeichnet werden, Staub, Schwefelverbindungen, Aldehyde, Zyanid, Ammoniak und spezielle Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Phenatren, Pyren und Fluoren. Diese sind teilweise stark gesundheitsschädlich und ihre Emission deshalb in der Abgasgesetzgebung limitiert [40].

Die Verbrennung von flüssigen Brennstoffen in Motoren gliedert sich nach WARNATZ et. al. (2001) [54] in drei Phasen:

- Aufheizphase, in der Wärme auf das Brennstofftröpfchen übertragen wird, sich dadurch dessen Temperatur der Siedetemperatur annähert und die Verdampfung einsetzt,
- Verdampfungsphase, in der durch Diffusion Brennstoffdampf in die Gasphase wandert und ein brennbares Gemisch entsteht und
- Verbrennungsphase, in der das Gemisch schließlich zündet und verbrennt.

Die Zeitspanne zwischen der Einspritzung und Zündung wird üblicherweise Zündverzug genannt. Eine Zündung kann nur dann erfolgen, wenn die Edukte ausreichend vermischt werden und die Konzentration des Sauerstoffs und der Kohlenwasserstoffe über den stoffspezifischen Zündgrenzen liegen. Durch Kompression wird dem Gemisch Energie zugeführt und damit Bedingungen für eine Radikalkettenreaktion geschaffen. Nachdem reaktive Radikale thermisch erzeugt wurden, kommt es je nach vorliegenden Bedingungen zu Kettenfortpflanzungsreaktionen unter Oxidation, Kettenverzweigungsreaktionen die eine explosionsartige Verbrennung initiieren oder auch zum Kettenabbruch. Ausgehend von der Abstraktion eines Wasserstoffatoms werden anschließend in der bestehenden Flamme Kohlenwasserstoffe immer weiter aufgespalten und oxidiert. Da es jedoch selbst bei modernster Reaktionsführung nicht zu einer kompletten Umsetzung der Kohlenwasserstoffe und Nebenreaktionen mit Inertgasen und Verunreinigungen im Kraftstoff kommt, sind die Abgase der Verbrennung ein heterogenes Gemisch aus den bereits zuvor genannten Molekülen [54][35][21].

Vorschriften zu Emissionen

Bereits in den 1960er Jahren wurden in den USA und in den 1970er Jahren in Europa erste Grenzwerte für einige Abgaskomponenten festgelegt und seither ständig verschärft. 1996 wurde die Luftqualitäts-Rahmenrichtlinie 96/62/EG der EU geschaffen. In Deutschland ist die Grundlage für die Reglementierung von Schadstoffen in Abgasen das Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG). Grenzwerte für schädliche Abgasemissionen werden in der 22. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (22. BImSchV) allgemein und der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) anlagenbezogen festgelegt [47].

Für die Errichtung und den Betrieb von pflanzenölbetriebenen Blockheizkraftwerken mit einer Feuerungswärmeleistung von mindestens 1 MW, ist eine Genehmigung nach dem BImSchG erforderlich und es sind Emissionsgrenzwerte für die Abgaskomponenten Kohlenstoffmonoxid, Gesamtstaub, Stickstoffoxide und organische Stoffe (Formaldehyd) gemäß der TA Luft vom 24. Juli 2002 einzuhalten. Für kleinere, immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtige Anlagen gelten diese Grenzwerte nicht, jedoch gilt das Minimierungsgebot des BImSchG [1].

3.4.2 Kohlenstoffdioxid (CO_2)

Bei der Verbrennung wird aus dem im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff durch dessen Oxidation mit Sauerstoff Kohlenstoffdioxid (CO_2) gebildet. Die Menge der Freisetzung dieses klimawirksamen Gases bei dieser beabsichtigten exothermen Reaktion ist damit proportional zur umgesetzten Brennstoffmenge und deren Kohlenstoffanteil. Beim Einsatz fossiler Energieträger wird Kohlenstoff in Form von CO_2 in die Atmosphäre emittiert, der bereits vor Jahrmillionen in der Erdkruste eingelagert wurde. Es kommt zu einer Anreicherung dieses Klimagases und der anthropogene Treibhauseffekt wird verstärkt. Dient Biomasse als Brennstoff bzw. Kraftstoff auf biogener Basis, wird nur so viel CO_2 in die Atmosphäre ausgestoßen wie ihr kurz zuvor durch das Pflanzenwachstum entzogen wurde. Je nach Art und Herstellungsweg des Biokraftstoffes wird jedoch auch fossile Energie für die Bereitstellung und Verarbeitung des Ausgangsmaterials eingesetzt und es ergibt sich damit ein unterschiedlich hohes CO_2-Einsparpotential. Hierbei spielt auch die Vornutzung der Anbaufläche für den Rohstoff eine entscheidende Rolle. So wirkt sich beispielsweise der Anbau von Kulturpflanzen auf ehemaligen Wald- oder Dauergrünlandflächen sehr negativ und der Anbau auf ehemals degradiertem Land bzw. die Nutzung von organischen Reststoffen (ohne Landverbrauch) sehr positiv auf die Ökobilanz aus [31][11].

Im Bericht "Climate Change 2007" [9] stellt das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) eindeutig fest, dass eine Erwärmung des Klimasystems auf der Erde aufgetreten ist, dass der größte Teil des beobachteten Anstiegs der mittleren globalen Temperatur seit Mitte des 20. Jahrhunderts sehr wahrscheinlich durch den beobachteten Anstieg der anthropogenen Treibhausgaskonzentrationen verursacht wurde und dass sich dadurch negative Auswirkungen auf die Umwelt abzeichnen. Als wichtigstes anthropogenes Treibhausgas wird darin CO_2 genannt, dessen Konzentrationen in der Atmosphäre seit der Industrialisierung signifikant gestiegen ist und dies hauptsächlich auf die Nutzung fossiler Brennstoffe zurückzuführen ist.

Neben der Einsparung fossiler Energie und der Erhöhung der Effizienz technischer Prozesse, kann durch den Einsatz von Biokraftstoffen mit einem möglichst hohen Treibhausgaseinsparpotential dem Fortschreiten des globalen Klimawandels voraussichtlich entgegengewirkt werden.

Neben der Klimawirkung von Kohlenstoffdioxid hat dieses geruchlose Gas auch direkte Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen. Bei deutlich höheren Anteilen als der normalen Konzentration von ca. 400 ppm in der Umgebungsluft, können Atemprobleme, Schläfrigkeit, Kopfschmerzen und Schwindel bis hin zur Bewusstlosigkeit auftreten. Da CO_2 schwerer ist als Luft, kann es sich in Senken ansammeln, den Sauerstoff komplett verdrängen und zum Erstickungstod führen [49].

3.4.3 Stickstoffoxide (NO_x)

Für die Stickstoffoxide NO und NO_2, die zusammenfassend als NO_X bezeichnet werden gibt es prinzipiell drei Entstehungswege bei der Verbrennung von Biomasse:

- Bei hohen Temperaturen während der Verbrennung entstehen aus molekularem Stickstoff und Sauerstoff in der Verbrennungsluft *thermische Stickstoffoxide,*
- bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffradikalen in der Flammenfront entstehen ebenfalls aus Luftstick- und Luftsauerstoff *Prompt-Stickstoffoxide,*
- und bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Brennstoffen entstehen aus dem Brennstoff-Stickstoff und Luftsauerstoff *Brennstoff-Stickstoffoxide* [31].

Stickstoffoxide sind für die Bildung von bodennahem Ozon, Smog und die Überdüngung und Versauerung des Bodens mitverantwortlich. Des Weiteren sind sie klimawirksam und verstärken den Treibhauseffekt. Vor allem Stickstoffdioxid hat auch eine direkte, schädliche Wirkung auf die menschliche Gesundheit und kann zu Atembeschwerden und Augenreizungen führen. Stickstoffmonoxid ist auch ein körpereigen gebildeter Botenstoff, so dass von außen zugeführte NO-Mengen in Regelungsmechanismen eingreifen und diese stören können [50][54].

Strategien zur Vermeidung von NO_X sind innermotorische Maßnahmen bei denen die Verbrennungstemperatur gesenkt wird, wie später Einspritzbeginn oder Ladeluftkühlung, sowie Beimischung von Wasser zum Kraftstoff oder auch die (gekühlte) Abgasrückführung, um den Sauerstoffgehalt im Verbrennungsgemisch zu reduzieren. Des Weiteren können NO_X-Emissionen durch Abgasnachbehandlung mit einem SCR-Katalysator (selective catalytic reduction) reduziert werden [40][7].

3.4.4 Kohlenstoffmonoxid (CO)

Kohlenstoffmonoxid ist ein starkes Atemgift. Es entsteht aufgrund unvollständiger Oxidation des Kraftstoffes zu CO_2, bei Sauerstoffmangel oder unzureichender Gemischbildung im Motor [40][51].

CO-Emissionen können ebenfalls durch innermotorische Maßnahmen wie Aufladung, zur Erhöhung des Sauerstoffangebots, oder Erhöhung des Einspritzdruckes zur Verbesserung der Kraftstoffzerstäubung, reduziert werden. Serienmäßig werden bei Dieselmotoren zur Abgasnachbehandlung seit langem Oxidationskatalysatoren eingesetzt in denen unvollständig oxidierte Kohlenwasserstoffe an edelmetallhaltigen Beschichtungen zu CO_2 und gegebenenfalls H_2O oxidiert werden [40].

3.4.5 Kohlenwasserstoffe (C_nH_m)

Wie bei der Entstehung von CO ist die Emission von unverbrannten bzw. teiloxidierten Kohlenwasserstoffen auf die nicht vollständige Umsetzung des Kraftstoffs zu Wasser und Kohlendioxid zurückzuführen. Kohlenwasserstoffemissionen setzen sich aus einer Vielzahl von Substanzen zusammen. Diese können zum einen toxikologisch wenig relevant sein (z.B. Alkane oder Alkene), zum anderen beinhaltet diese Stoffklasse aber auch kanzerogene (z.B. Benzol), atmosphärisch wirksame oder sommersmogverursachende Substanzen [41].

Zur Reduktion von Kohlenwasserstoffemissionen stehen die gleichen Möglichkeiten wie bei CO zur Auswahl, vor allem eine optimale Gemischaufbereitung und der Einsatz eines Oxidationskatalysators [40].

3.4.6 Staub

Unter dem Sammelbegriff Staub im Kontext motorischer Emissionen versteht man üblicherweise die Gesamtmasse von Feststoffen und daran angelagerter flüchtiger oder löslicher Bestandteile im Abgas. Darunter fallen mit dem größten Anteil Ruß (elementarer Kohlenstoff), gefolgt von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, die aus dem Kraftstoff und Schmieröl stammen, Schwefel- und Metallverbindungen sowie Wasser. Ruß entsteht vor allem in Bereichen mit Luftmangel. Es sind zwei verschiedene Entstehungshypothesen anerkannt:

- Elementarkohlenstoff-Hypothese: Hierbei wird angenommen, dass Kraftstoff bei der Verbrennung vollständig in elementaren Kohlenstoff und Wasserstoff dissoziiert, der Wasserstoff schneller in die sauerstoffhaltige Umgebung diffundiert und sich die Kohlenstoffatome zu Clustern zusammenlagern.
- Polyzyklen-Hypothese: Hierbei wird davon ausgegangen, dass Kraftstoff bei der Verbrennung zunächst durch Pyrolyse in Ethin-Moleküle (C_2H_2) zersetzt wird und sich diese in polyzyklische und später in graphitische Strukturen zusammenlagern.

Die so entstandenen Primärpartikel bilden durch Agglomeration sehr schnell die eigentlichen Rußpartikel, welche zum Großteil im Brennraum oxidiert werden. Die übrigen nicht vollständig oxidierten Rußpartikel können nur durch einen Partikelfilter aus dem Abgas abgeschieden werden [40].

Die gesundheitliche Gefahr von Partikeln hängt stark von deren Konzentration und Größe ab. Besonders Ultrafeinpartikeln wird eine Gesundheitsgefährdung zugerechnet, da diese bis in die Bronchiolen und Alveolen der Lunge vordringen und von dort auch in die Blutbahn gelangen können. Generell besteht in Gebieten mit erhöhter Staubkonzentration ein erhöhtes Risiko für Atemwegs- und Herz-Kreislauferkrankungen. Auch eine kanzerogene Wirkung wird assoziiert [41].

Neben dem bereits erwähnten Partikelfilter als Mittel der Wahl zur Abgasnachbehandlung und nachträglichen Abscheidung von Staub, gibt es auch innermotorische Möglichkeiten zur Optimierung der Verbrennung. Hierbei ist unter anderem ein sehr hoher Einspritzdruck zu erwähnen, wodurch eine bessere Gemischaufbereitung erreicht wird und somit die Rußbildung verringert und die Nachoxidation der entstandenen Partikel verbessert wird. Nachteile dieser Verfahren sind, dass diese häufig mit einer Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs und einer Zunahme der Stickstoffoxidemissionen, dem sogenannten Partikel-NO_x-Trade-Off, einhergehen. Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Staubemissionen ist der Einsatz von Kraftstoffen mit molekular gebundenem Sauerstoff [47][40].

3.5 Bisherige Untersuchungen zu Ethanol- bzw. Tributylcitrat Mischkraftstoffen für den Einsatz in Dieselmotoren

BACH et. al. (2011) [7] untersuchten den Einfluss von Diesel-Ethanol-Wasser-Emulsionskraftstoffen auf die Dieselmotor-Emissionen mit dem Ziel, die Grenzwerte nach Abgasstufe 3B (EN 2004/26/EG) nur durch innermotorische Maßnahmen in Kombination mit einem Emulsionskraftstoff einzuhalten. Dazu wurden in einem ersten Schritt Versuche an einem Einzylinder-Forschungsmotor mit Diesel-Ethanol-Emulsionen durchgeführt. Diese wurden mittels eines Emulgierers direkt vor der Hochdruckpumpe in Konzentration zu 10, 15 und 20 Vol.-% Ethanol hergestellt. Bei 10 % Ethanolanteil wurden etwa 45 % Rußminderung und bei 20 % Ethanolanteil 90 % Rußminderung im Vergleich zu reinem fossilen Dieselkraftstoff festgestellt. Als ursächlich für die Reduktion der Rußemission werden zum einen der erhöhte Zündverzug und dadurch der höhere Anteil der vorgemischten Verbrennung und zum anderen das günstige Sauerstoffangebot durch Beimischung des Alkohols angegeben. Diese Effekte führten jedoch zu einer Erhöhung der thermischen Stickstoffoxide, dem im Rahmen dieser Untersuchung mittels Beimischung von Wasser zur Absenkung des Verbrennungstemperaturniveaus in einem zweiten Schritt entgegengewirkt wurde.

JANSSEN et. al. (2011) [29] untersuchten die Auswirkung der Beimischung von bis zu 40 Vol.-% E85 (85 % Ethanol und 15 % Ottokraftstoff) zu Dieselkraftstoff und stellten fest, dass ein Betrieb mit bis zu 30 Vol.-% ohne Anpassung des Motors möglich ist und dies zu fast rußfreiem Betrieb führt. Als Grund dafür werden ebenfalls ein höherer Zündverzug und der Sauerstoffgehalt des Ethanols angegeben. Bei einer Beimischung von 40 Vol.-% wurden im Niedriglastbereich keine stabilen Zündbedingungen mehr erreicht [29].

Von der Firma O_2Diesel Corp. aus Newark, USA wurde eine Technologie entwickelt, die es ermöglicht, stabile Ethanol-Diesel-Mischungen herzustellen, die in den meisten Dieselmotoren ohne technische Einschränkungen eingesetzt werden kann. Dieser sogenannte O_2Diesel™ besteht aus 91,7 Vol.-% Diesel (z. B. nach EN 590), 7,7 Vol.-% Ethanol und 0,6 Vol.-% Additiven. In umfangreichen Emissionstests in den USA wurden deutliche Minderungen bei den Schadstoffemissionen festgestellt. Partikel (Feinstaub) konnten um 20 - 46 % reduziert werden, NO_x um 2 - 6 %, CO um 12 - 23 % und Ruß um bis zu 70 %. O_2Diesel™ wird heute bereits erfolgreich von Nutzfahrzeugflottenbetreibern in den USA und Brasilien eingesetzt und damit ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Luftqualität in den Ballungszentren geleistet [44].

Es sind auch bereits Systeme kommerziell verfügbar, die eine automatische Beimischung von Ethanol in Kraftfahrzeugen bewerkstelligen. Von der Firma bioltec systems GmbH in Nittenau ist ein System verfügbar, das lastabhängig eine variable Konzentration von Ethanol in Dieselkraftstoff herstellt und kurz vor der Einspritzpumpe emulgiert. Hintergrund ist die geringe Mischbarkeit der Kraftstoffe und des Weiteren hat sich eine feste Mischungskonzentration in transienten Lastprofilen als wenig praktikabel erwiesen. Im Niedriglastbereich kann ein hoher Ethanolanteil aufgrund der geringen Zündwilligkeit zu Zündaussetzern führen, im höheren Drehzahl- und mittleren Lastbereich sind jedoch

Konzentration von bis zu 70 % Ethanol möglich und bewirken eine deutliche Verbesserung der Emissionen. Bei Versuchsmessungen an Motoren renommierter Hersteller wurde eine Reduktion von Staubemissionen von bis zu 50 % in transienten Zyklen mit variablem Ethanolanteil erreicht. Hierbei wurde auch eine Reduktion der NO_x-Emissionen in bestimmten Lastpunkten durch die Beimischung von Ethanol festgestellt und der übliche Partikel-Stickstoffoxid-Trade-Off relativiert. Begründet wird dieses Phänomen dadurch, dass die Verdampfung des Ethanols bei der Einspritzung zu einer Abkühlung und zur Bildung kleinerer Dieseltröpfchen führt. Dies reduziert NO_x und Staub gleichzeitig und erhöht den Wirkungsgrad. Auch die besondere Eignung der Common-Rail-Technik für derartige Mischkraftstoffe wurde herausgestellt, da hier das Gemisch ständig unter Überdruck steht und keine Blasenbildung und damit verbundene Kavitationserscheinungen wie bei konventionellen Systemen auftreten können [33][32].

SLEZACKOVA und BRATSKY (2009) [46] untersuchten die Auswirkungen der Beimischung von Ethanol und Butanol zu Pflanzenöl auf deren wichtigste Eigenschaften als Kraftstoff und deren Emissionsverhalten beim Einsatz in einem Automobil auf einem Rollenprüfstand. Es wurde festgestellt, dass bei einer Ethanol-Konzentration von 10 Vol.-% die Dichte um 2 %, die kinematische Viskosität um 49 % und die Cetanzahl um 20 % abnahmen. Hinsichtlich der Emissionen wurde abhängig von der Fahrzeuggeschwindigkeit in verschiedener Höhe, jedoch mit eindeutiger Tendenz steigende C_nH_m und NO_x Emissionen mit steigendem Ethanol-Anteil gemessen. Die "smoke density" verringerte sich bei einer Beimischung von 10 Vol.-% Ethanol von 46,6 % auf 25,3 % gegenüber reinem Pflanzenöl.

Untersuchungen bzgl. Tributylcitrat als Kraftstoff oder Beimischkomponente zu Kraftstoffen sind bislang wenige bis keine vorhanden. Lediglich die Patentanmelder INGENDOH et al. (2010) [26] führten Versuche zum Emissions- und Betriebsverhalten - jedoch ohne präzise Messtechnik - durch und es konnte nur qualitativ eine geringere Rußemission gegenüber Dieselkraftstoff festgestellt werden.

Hinsichtlich anderer sauerstoffhaltiger Kraftstoffe liegen zahlreiche Untersuchungen anhand von realen Messungen aber auch Simulationsmodellen vor, jedoch sind die genauen Mechanismen der Rußbildung und -oxidation noch nicht völlig geklärt. JANSSEN et. al. (2009) [30] untersuchten das Emissionsverhalten von Decanol am Einzylinder-Forschungsmotor und mittels 3D-CFD-Kalkulation. Dabei wurde eine Rußminderung, abhängig vom Lastpunkt von bis zu 90 % gemessen und folgende verantwortliche Mechanismen mittels der Simulation identifiziert:

- Alkohole haben in der Regel eine höhere Verdampfungsenthalpie als Dieselkraftstoff, was zu lokalen Temperatursenken in der Zone der Rußbildung führt und daher der notwendige Temperaturbereich von 1500 - 2500K nicht erreicht wird.
- Ruß-Vorläufermoleküle können nur entstehen nachdem alle Sauerstoffatome aus dem Kraftstoffmolekül entfernt wurden, somit sind oxidierende Moleküle schon früher in heißen Bereichen verfügbar und die Rußoxidation beginnt schon während der Rußbildung.

Für die Beimischung von Ethanol kommen demnach beide Mechanismen in Frage, für die Beimischung von Tributylcitrat nur der zweite, da die Verdampfungsenthalpie geringer als bei Dieselkraftstoff ist.

Fazit

In bisherigen Untersuchungen wurden generell positive Auswirkungen auf das Staubemissionsverhalten mit steigendem Anteil sauerstoffhaltiger Kraftstoffe festgestellt. Schon ein relativ geringer Anteil von Ethanol im Dieselkraftoff kann zu einem nahezu rußfreien Motorbetrieb führen. Hinsichtlich der Stickstoffoxide wurden unterschiedliche Auswirkungen dokumentiert, die Beimischung von Alkoholen zu Diesel bzw. Rapsölkraftstoff kann sich positiv als auch negativ auswirken. Hinsichtlich der Beimischung von Tributylcitrat und dessen Auswirkung auf das Emissionsverhalten eines Verbrennungsmotors sind bislang keine wissenschaftlichen Daten bekannt, jedoch wird durch den molekular gebundenen Sauerstoffanteil und allgemeinen Untersuchungen zu derartigen Kraftstoffen eine Verbesserung der Staubemissionen erwartet. Ein Vergleich des Emissionsverhaltens von Ethanol- bzw. Tributylcitrat-Mischkraftstoffen wurde daher noch nicht durchgeführt.

4 Aufbau des Versuchsstandes

Ein pflanzenöltaugliches Blockheizkraftwerk, welches zuerst an einem anderen Standort betrieben wurde, wurde im Technikum des TFZ neu aufgebaut. Die später produzierte elektrische und thermische Energie sollte im Gebäude genutzt werden können und das Aggregat dafür an das Heizungssystem und das Stromnetz des Technikums angeschlossen werden. Des Weiteren musste ein geeignetes Kraftstoffsystem aufgebaut und die Abgasführung aus dem Technikum realisiert werden, um den Dauerbetrieb des Aggregates zu ermöglichen. Zusätzlich sollte der Versuchsstand und das Aggregat mit Sensoren und einer kontinuierlichen Datenaufzeichnung ausgestattet werden, um den gesamten Aufbau für wissenschaftliche Untersuchungen nutzen zu können.

4.1 Aufbau und Einbindung des Blockheizkraftwerkes

Bei dem untersuchten Blockheizkraft (BHKW) handelte es sich um das für Pflanzenöl geeignete Modell KW7-3K AP des Herstellers KW Energie GmbH und Co. KG in 92342 Freystadt. Es bestand aus einem Dreizylinder Kubota 1703-BG 4-Takt-Wirbelkammer-Dieselmotor mit 1,647 l Hubraum und einem wassergekühlten Emod Asynchrongenerator mit einer Nenndrehzahl von 1500 min^{-1}. Die Nennleistung laut Betriebsanleitung des BHKW betrug 7,5 kW elektrisch und 15 kW thermisch, die elektrische Leistung wurde jedoch nachträglich vom Hersteller auf 8 kW erhöht. Die Steuerung des BHKW vom Typ AMG1/A war in einem separaten Schaltschrank untergebracht und verfügte über eine Netzausfall-, Netzfrequenz- und Netzspannungsüberwachung sowie diverse Schutzeinrichtungen und Anzeigen [20][36].

Das Kühlsystem des BHKW bestand aus zwei Kreisläufen. Der Primärkreislauf stellte ein intern geschlossenes System dar. Hier passierte das Kühlwasser zunächst den Motor und nahm dessen Abwärme auf. Nach dem Motoraustritt wurde ein Abgaswärmetauscher durchströmt und dem Abgas zusätzliche Wärme entzogen um einen möglichst hohen thermischen Wirkungsgrad zu erreichen. Zum Schluss wurde die aufgenommene Wärme in einem Plattenwärmetauscher an den Sekundärkreislauf übertragen. Des Weiteren saßen im Primärkreislauf eine elektrische Heizung zur Vorwärmung des Systems und eine elektrische Umwälzpumpe. Der Sekundärkreislauf wurde mit dem externen Heizungssystem verbunden. Das Heizungswasser passierte zunächst den Generator und kühlte diesen, bevor es im Plattenwärmetauscher des internen Kreislaufs die Wärme vom Primärkreislauf aufnahm. Regelgröße in diesem System war die Kühlwasseraustrittstemperatur nach dem Motor im Primärkreislauf. Diese Temperatur wurde von der BHKW-Steuerung überwacht und durch Regelung des Volumenstroms im Sekundärkreislauf konstant gehalten.

Zum Zeitpunkt der Wiederinbetriebnahme des BHKW hatte dies bereits ca. 9600 Betriebsstunden absolviert. Es wurde schon zuvor als Versuchsträger bei ver-

schiedenen Forschungsprojekten der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik in Weihenstephan genutzt, z. B. in THUNEKE (2009) [47] und WIDMANN et al. (2002) [55].

Das BHKW wurde im Arbeitsbereich 3 (AB3) des Technikums des Technologie- und Förderzentrums in Straubing aufgestellt (siehe Abbildung 6) und angeschlossen, dies wird im Folgenden detailliert beschrieben. Als Träger für die Schaltschränke und sonstige benötigte Bauteile für Kraftstoff-, Abgas- und Heizungssystem wurde ein Gestell aus Aluminiumprofilen aufgebaut und ebenfalls in unmittelbarer Nähe des BHKW aufgestellt. Der Prüfstand war so konzipiert, dass jederzeit auch problemlos andere BHKW Modelle angeschlossen und geprüft werden konnten. In Abbildung 6 ist der komplette Aufbau dargestellt.

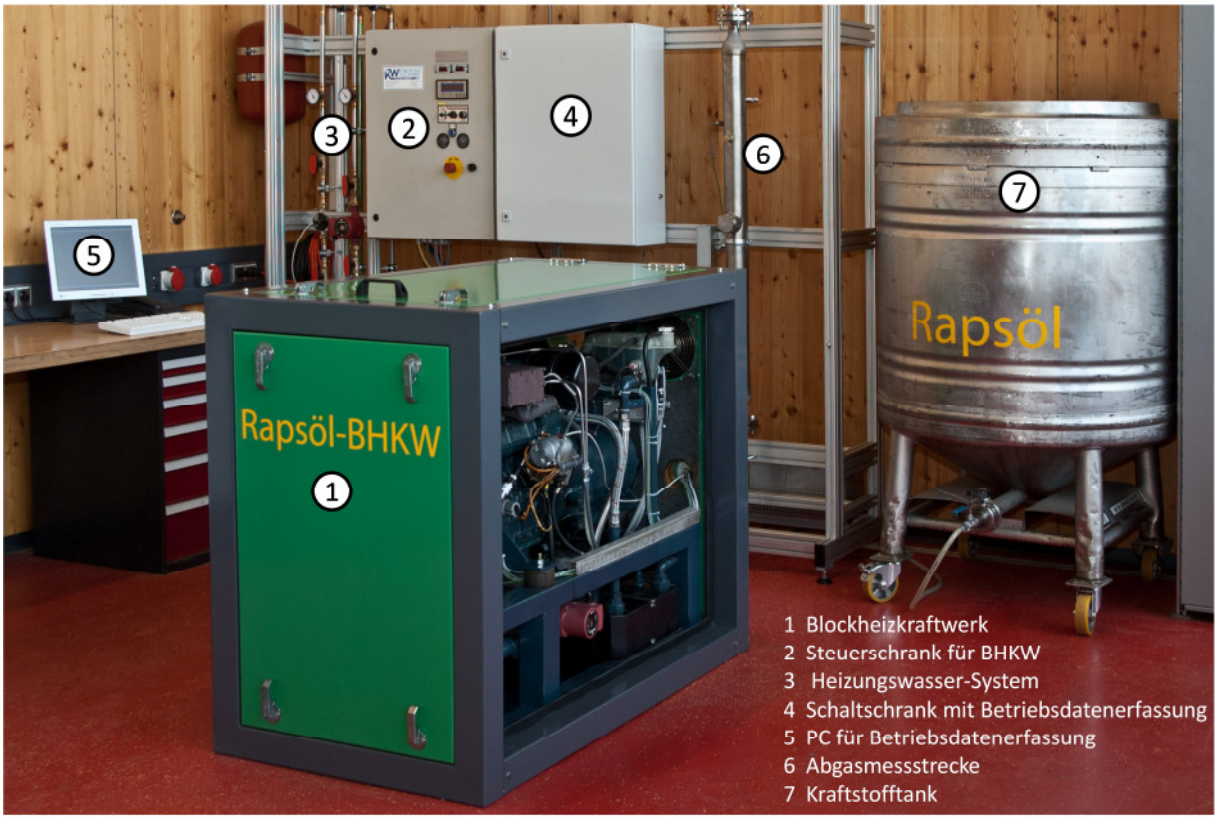


Abbildung 6: BHKW-Versuchsstand

4.1.1 Einbindung in das Heizungswassersystem

Um die Abwärme des BHKW auch zur Erzeugung von Raumwärme in den Einrichtungen des TFZ nutzen zu können, wurde das Aggregat an das Heizungssystem des Technikums angeschlossen. Im direkt benachbarten Arbeitsbereich 2 (AB2) waren die erforderlichen Anschlüsse bereits vorbereitet und es mussten nur zwei Bohrungen durch die Wand vorgenommen und etwa 1,5 m Leitung verlegt werden, um den Prüfstand damit zu verbinden. Zur Entkopplung wurde zwischen dem Heizungssystem des Gebäudes und dem Heizkreislauf des BHKW ein Wärmetauscher installiert. Ein Volumenstrom durch den Wärmetauscher war auf Gebäudeseite durch die Umwälzpumpe der Heizungsanlage und auf Seiten des Prüfstandes durch die von der BHKW-Steuerung getaktete Umwälzpumpe sichergestellt. Des Weiteren enthielt das Heizungssystem am Prüfstand zwei frontal angeströmte Temperatursensoren im Vor- und Rücklauf, einen Volumenstromsensor, Entlüftungsventile, eine Sicherheitsgruppe mit Überdruckventil, Entlüfter und Manometer, ein Ausdehnungsgefäß, eine Befülleinrichtung und Absperrvorrichtungen. In Abbildung 7 ist der prinzipielle Aufbau dargestellt. Vor- und Rücklauf des BHKW waren über flexible Schläuche mit dem Prüfstand verbunden. Zur Vermeidung unnötiger Wärmeverluste und damit verbundener Verfälschungen der gemessenen thermischen Leistung wurde das komplette System von einer Fachfirma isoliert.

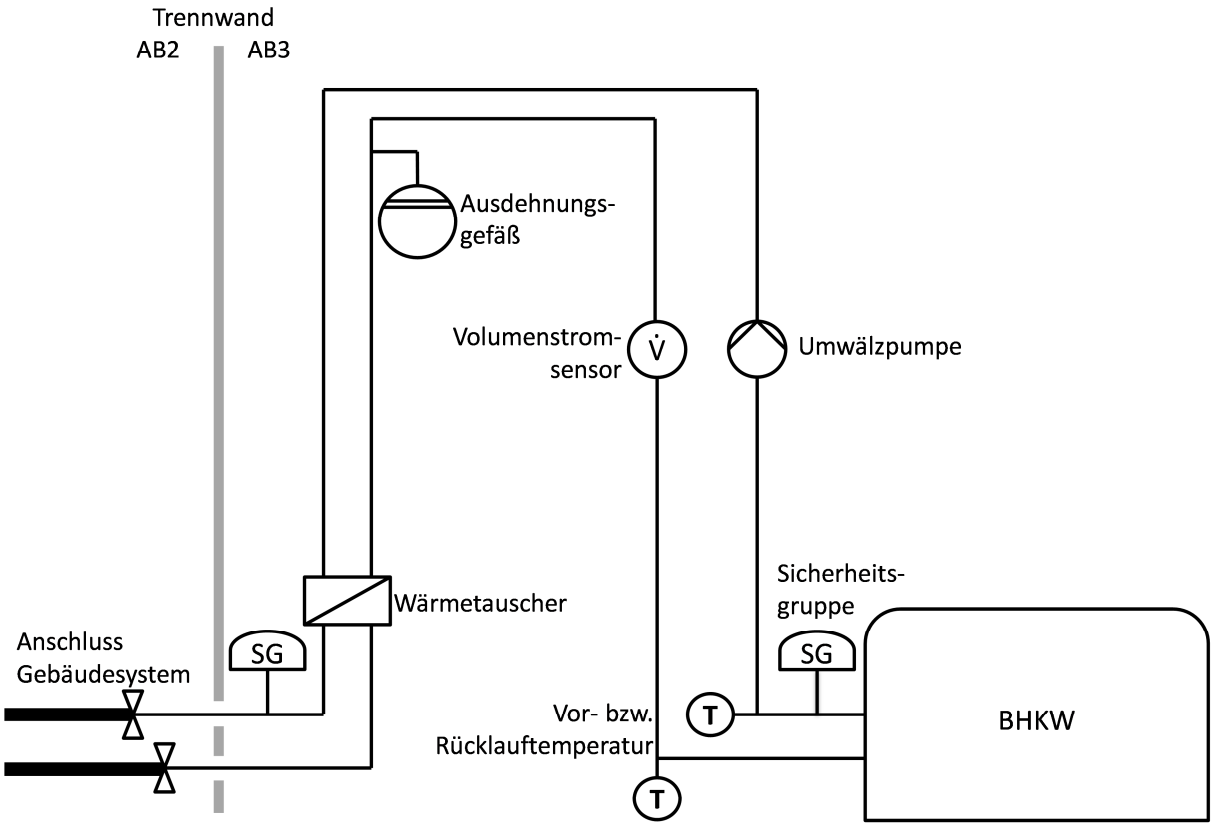


Abbildung 7: Anbindung des BHKW an das Heizungssystem (vereinfachte Darstellung mit den wichtigsten Bauteilen)

4.1.2 Stromeinspeisung

Die vom Blockheizkraftwerk erzeugte elektrische Energie wurde ebenfalls ins Gebäudesystem eingespeist und konnte im TFZ genutzt werden. Hierfür wurde ebenfalls bereits beim Bau des Technikums eine 400 V-Drehstrom-Einspeisestelle mit Zähler im Keller des Gebäudes vorgesehen. Zum Anschluss wurde ein entsprechendes Kabel verlegt. Der Zähler wurde regelmäßig abgelesen und die per Kraft-Wärme-Kopplung erzeugte Energie wurde auf der im Foyer des TFZ installierten Kohlendioxid-Einspar-Uhr berücksichtigt. Die eingespeiste Strommenge des Aggregates war stets geringer als der minimale Dauerstromverbrauch des Technikums, so dass in der Regel keine Einspeisung ins öffentliche Netz erfolgte. Demnach wurde auch keine Einspeisevergütung mit dem Netzbetreiber vereinbart, sondern es wurde die komplette Energie als Eigenbedarf genutzt.

4.1.3 Abgasführung

Die Abgase des Motors wurden über ein Edelstahlrohr zu einer Messstrecke nach VDI 2066 [53] zur Bestimmung der Staubbeladung des Abgases sowie einer Anschlussmöglichkeit für ein Gasanalysegerät geführt. Des Weiteren wurde ein Schalldämpfer in die Abgasleitung eingebaut um die Geräuschemissionen in die Umgebung auf ein Minimum zu reduzieren. Da sich ein geeigneter Kamin zur Einleitung der BHKW-Abgase nur im benachbarten Arbeitsbereich 2 befand, musste ein Wanddurchbruch vorgenommen und eine bauaufsichtlich zugelassene Wanddurchführung installiert werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 8 dargestellt. Des Weiteren wurde vom zuständigen Bezirkskaminkehrermeister eine Überwachung der Außentemperatur des Kaminrohres beim Dachdurchtritt als notwendig erachtet. Aus diesem Grund wurde ein Temperaturschalter mit Anlegefühler installiert, der im Falle einer Überhitzung einen Not-Aus beim BHKW verursacht. Zur Vermeidung von Kondensat im Abgasrohr wurde das komplette Rohr mit Isolierschalen und verzinktem Blechmantel isoliert. Sollte dennoch unter ungünstigen Bedingungen Kondensat entstehen, wurden zwei Ablaufhähne installiert. Für den Dauerbetrieb des BHKW außerhalb von Versuchen wurde zusätzlich ein alternatives Abgasrohr zum Austausch der vom Durchmesser deutlich dickeren Emissionsmessstrecke gefertigt, um ein Verrußen auf Grund der Strömungsgeschwindigkeitsreduktion zu vermeiden.

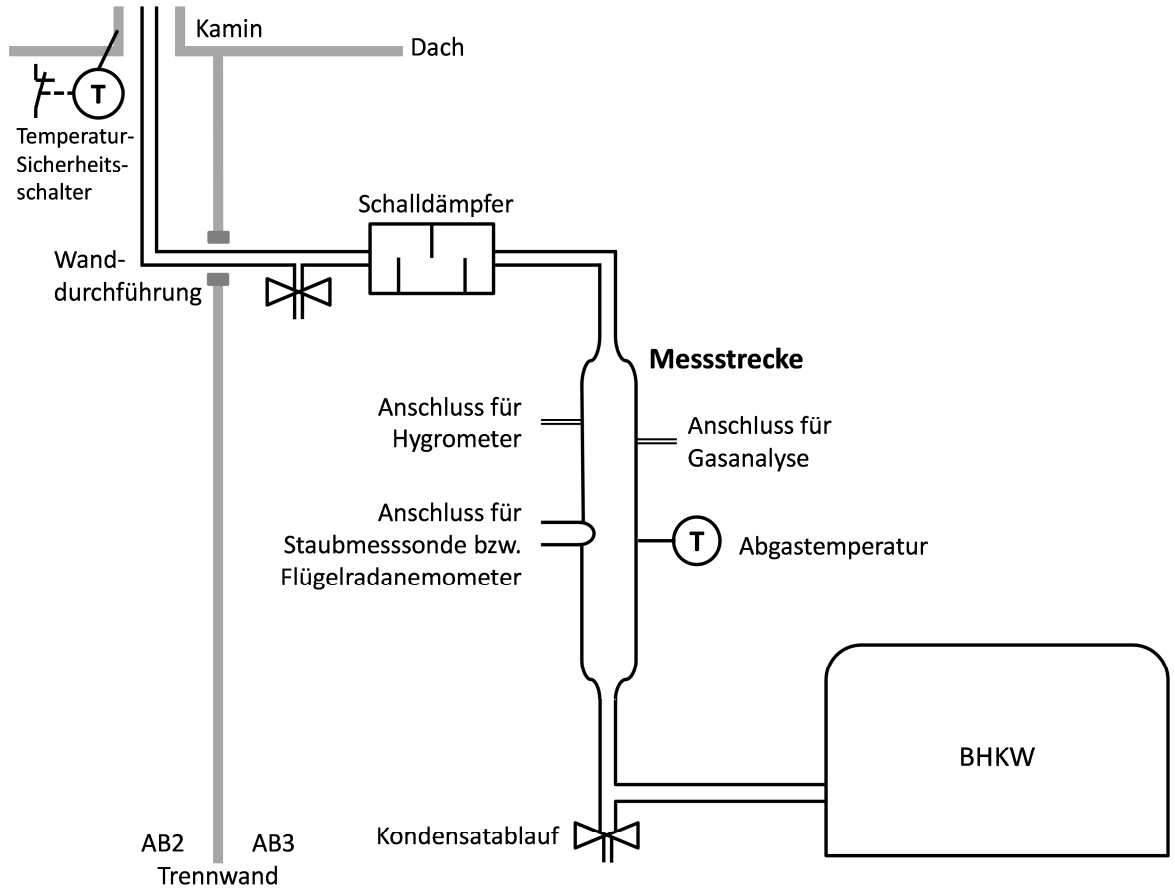


Abbildung 8: Abgassystem des Blockheizkraftwerkes

4.1.4 Kraftstoffversorgung

Die Versorgung des BHKW mit Kraftstoff wurde flexibel gestaltet und ist in Abbildung 9 dargestellt. Für Dauerlaufversuche standen große Edelstahltanks zur Verfügung, für Kurzzeitmessungen mit Spezialkraftstoffen konnten aber auch kleine Kunststoffbehälter angeschlossen werden. Die Anbindung erfolgte jeweils mit einem flexiblen Schlauch zu einem Dreiwegehahn, um ohne das Aggregat stoppen zu müssen, zwischen verschiedenen Kraftstoffen wechseln zu können. Diese Einspeisestelle ist zudem mit einem Temperatursensor versehen, um die jeweilige Kraftstofftemperatur messen zu können. Darauf folgen ein Vorfilter und ein Volumenstromsensor. Zuletzt wurde das bis hier nur aus einer Leitung bestehende System über einen automatischen Entlüfter (Oventrop Toc-Uno-B) in ein System mit Vor- und Rücklauf überführt. Die Förderung des Kraftstoffes erfolgte mittels einer elektrischen Zahnradpumpe, die zum eigenen Schutz mit einem Überlauf zum Rücklaufsystem verbunden war. Die Kraftstoffvor- und -rücklaufanschlüsse des BHKW waren über flexible Hydraulikschläuche mit der Pumpe verbunden und sind ebenfalls mit Sensoren zur Erfassung der Temperatur ausgestattet. Beim kompletten Kraftstoffsystem wurde auf die chemische Beständigkeit aller Komponenten gegenüber Pflanzenölen geachtet.

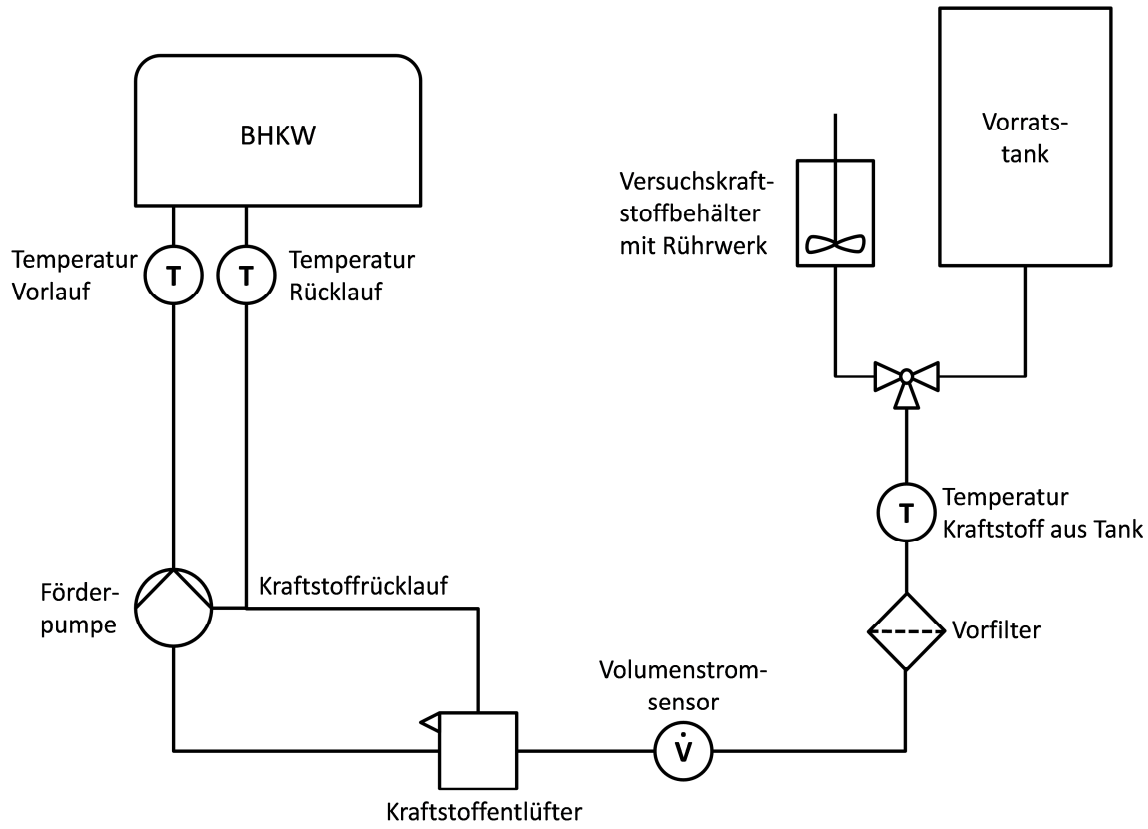


Abbildung 9: Kraftstoffsystem des Blockheizkraftwerks

4.2 Datenerfassung

Die elektronische Datenerfassung des BHKW erfolgte mit Hard- und Software der Firma National Instruments (NI) aus Austin, Texas, USA. Als Hardware wurde ein CompactRIO System ausgewählt, dessen Chassis je nach Anwendung mit verschiedenen Ein- und Ausgangsmodulen bestückt werden konnte. Die Programmierung erfolgte mit der Software LabVIEW (**Lab**oratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench). Der Kern von LabVIEW war die datenflussorientierte Programmiersprache "G". Mit dieser wurden sogenannte VI (Virtual Instruments) programmiert. Im Gegensatz zu den meisten anderen Programmiersprachen wurden hier nicht Anweisungen Zeile für Zeile untereinander geschrieben sondern grafische Strukturen erstellt. Im Blockdiagramm wurden dazu Ein- und Ausgabevariablen über die gewünschten Funktionen verknüpft, LabVIEW verfügte dazu über Bibliotheken von Funktionen zur Signalerzeugung, -verarbeitung und zur Regelungstechnik. Ferner gab es Funktionen zur Kommunikation, zur Dateibearbeitung und anderes mehr. Die Funktionen im Blockdiagramm wurden zum einen über das Frontpanel mit Daten versorgt. Hier wurden Bedienelemente wie Schalter, Drehknöpfe etc. integriert und diese konnten analog zu konventionellen Messgeräten vom Benutzer beeinflusst werden. Des Weiteren wurden dem Blockdiagramm Daten über die Eingänge der

entsprechenden Hardware-Module zur Verfügung gestellt. Die Datenausgabe konnte durch verschiedene Anzeigeelemente im Frontpanel (Abbildung 10) gestaltet werden bzw. konnten die aufgenommenen Daten direkt in einer Datei abgespeichert werden [22][28].

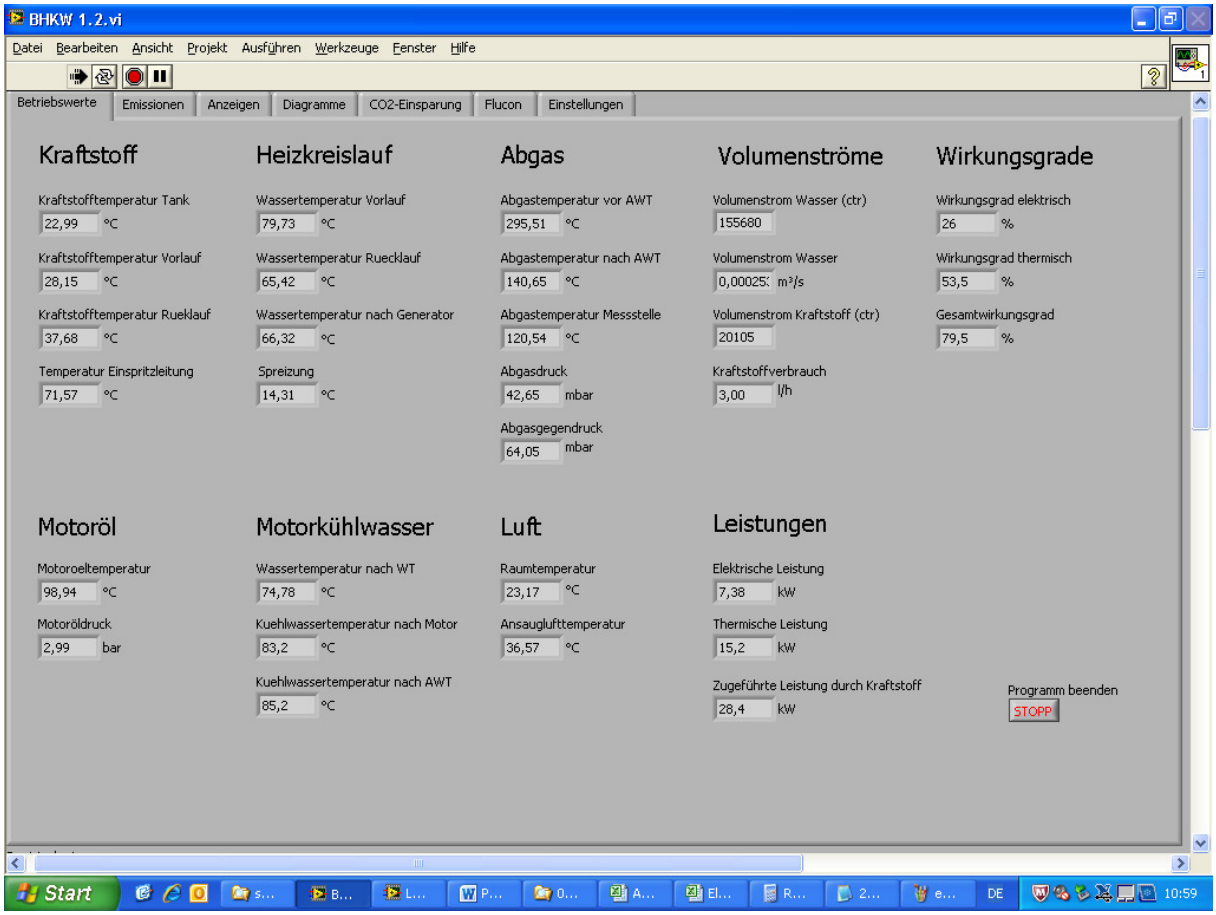


Abbildung 10: Ansicht des Frontpanels mit Betriebswerten im LabVIEW-Programm

4.3 Sensorik und Datenverwertung

In Tabelle 3 sind alle in LabVIEW erfassten Messgrößen dargestellt. Es wurden alle Werte kontinuierlich erfasst, im Frontpanel dargestellt und in einem einstellbaren Zeitintervall aufgezeichnet.

Tabelle 3: Übersicht über alle Messsignale, die in LabVIEW erfasst werden

Nr.	Beschreibung	Sensortyp bzw. Ausgangssignal
1	Kraftstofftemperatur im Tank	Widerstandsthermometer Pt100
2	Kraftstofftemperatur Motor Vorlauf	Widerstandsthermometer Pt100
3	Kraftstofftemperatur Motor Rücklauf	Widerstandsthermometer Pt100
4	Kraftstofftemperatur Einspritzleitung	Thermoelement Typ K
5	Motoröltemperatur	Widerstandsthermometer Pt100
6	Ansauglufttemperatur	Widerstandsthermometer Pt100
7	Abgastemperatur vor Abgaswärmetauscher	Thermoelement Typ K
8	Abgastemperatur nach Abgaswärmetauscher	Thermoelement Typ K
9	Abgastemperatur Emissionsmessstrecke	Thermoelement Typ K
10	Raumtemperatur	Widerstandsthermometer Pt100
11	Vorlauftemperatur Heizungswasser	Widerstandsthermometer Pt100
12	Rücklauftemperatur Heizungswasser	Widerstandsthermometer Pt100
13	Temperatur Heizungswasser nach Generator	Widerstandsthermometer Pt100
14	Kühlwasser vor Motor	Widerstandsthermometer Pt100
15	Kühlwasser nach Motor	Widerstandsthermometer Pt100
16	Kühlwasser nach Abgaswärmetauscher	Widerstandsthermometer Pt100
17	Abgasdruck vor Abgasnachbehandlung	Druckmessumformer; 0-1,6 bar; 4-20 mA
18	Abgasdruck nach Abgasnachbehandlung	Druckmessumformer; 0-1,6 bar; 4-20 mA
19	Motoröldruck	Druckmessumformer; 0-10 bar; 4-20 mA
20	Volumenstrom Kraftstoff	Ovalrad-Sensor; 1800 Impulse/l
21	Volumenstrom Heizungswasser	Durchflussmesser; 45 Impulse/l
22	Elektrische Leistung	Netzanalysegerät 0-20 mA
23	Strömungsgeschwindigkeit Abgas	Flügelradanemometer 4-20 mA

Da neben den Rohwerten auch daraus resultierende Größen dargestellt werden sollten, wurden folgende Betriebsparameter von der Software aus den Messwerten abgeleitet:

Kraftstoffverbrauch

Der verwendete Ovalradsensor der Firma B.I.O-TECH, Vilshofen lieferte bei einer Messgenauigkeit von ±1 % 1800 Impulse pro Liter. Mittels der Software wurden die Impulse in einem einstellbaren Zeitintervall gezählt und so der Verbrauch pro Stunde berechnet und im Frontpanel dargestellt.

Zugeführte Leistung durch Kraftstoff

Aus dem ermittelten Kraftstoffverbrauch und dem einstellbaren Heizwert und der Dichte des verwendeten Kraftstoffes, wurde die dem Blockheizkraftwerk in Form von Kraftstoff zugeführte Leistung berechnet und ebenfalls im Frontpanel dargestellt.

Thermische Leistung

Die thermische Leistung des Blockheizkraftwerkes wurde mittels der Größen Volumenstrom, Dichte und spezifischer Wärmekapazität des Heizungswassers sowie der Spreizung zwischen Vor- und Rücklauftemperatur ermittelt. Der Volumenstrom wurde mit einem im Heizkreislauf installiertem Volumenstromsensor der Firma B.I.O-TECH, Vilshofen mit einer Messgenauigkeit von ±2 % und einem Ausgangsignal von 45 Impulsen pro Liter gemessen. Wie beim Kraftstoffvolumenstrom wurden die Impulse in einem einstellbarem Zeitintervall gezählt und so der Durchfluss ermittelt. Dichte und spezifische Wärmekapazität konnten nach Bedarf an die vorliegenden Bedingungen (Temperatur und Druck) manuell angepasst werden. Die Spreizung zwischen Vor- und Rücklauftemperatur wurde mittels zweier paarweise selektierter Pt100 Widerstandsthermometer gemessen. Beim Einbau wurde darauf geachtet, dass diese unmittelbar beim Ein- bzw. Austritt aus dem BHKW lagen und frontal angeströmt wurden.

Wirkungsgrade

Aus der mittels Netzanalysegerät gemessenen elektrischen Leistung und der berechneten thermischen sowie der durch den Kraftstoff zugeführten Leistung wurden durch einfache Division thermischer, elektrischer und Gesamtwirkungsgrad berechnet und im Frontpanel angezeigt.

5 Material und Methoden

Als Versuchsträger für die Emissionsmessungen diente das in Kapitel 4 beschriebene Blockheizkraftwerk. Für die Versuche mit den verschiedenen Kraftstoffen wurde der Aufbau mit zusätzlichen Messgeräten und Zubehör ausgestattet, die im Folgenden beschrieben werden. Die Messungen wurden bei jeweils ca. 90 % der Nennlast (also bei ca. 7,3 kW elektrisch) des Aggregates durchgeführt, um es auch beim Einsatz von Mischkraftstoffen mit geringerem Heizwert auf vergleichbarem Leistungsniveau betreiben zu können. Um den Einfluss der Kraftstoffe auf die unbehandelten Rohemissionen des Aggregates untersuchen zu können, wurde für die Dauer der Messungen der Oxidationskatalysator entfernt.

5.1 Versuchskraftstoffe

Für die Versuche wurde Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 [17] verwendet, dabei handelte es sich um Rapsölvollraffinat des Herstellers Brökelmann, Hamm. Des Weiteren Tributylcitrat (TBC) des Herstellers Jungbunzlauer GmbH, Ladenburg und Bioethanol der Firma Richter GmbH, Nerdlen. Die Analysezertifikate der jeweiligen Kraftstoffe sind in Anhang 1 bis 6 zu finden.

Mischungsversuche

Im Vorfeld der Versuche wurden jeweils 50 ml verschiedener Blends hergestellt um die Mischbarkeit der einzelnen Komponenten zu prüfen. Die jeweiligen Gemische und das Ergebnis der Versuche sind in Tabelle 4 dargestellt. Bei Mischungen von Rapsölkraftstoff mit einem Ethanolanteil von bis zu 10 Gew.-% konnte bei Raumtemperatur keine Entmischung beobachtet werden, bei höheren Mischungen stellte sich allerdings nach kurzer Zeit eine deutliche Phasentrennung ein. Bei Temperaturen von ca. +4 °C ist auch schon bei 10 Gew.-% Ethanolanteil eine Entmischung erkennbar. Rapsölkraftstoff und TBC sind in beliebigem Verhältnis mischbar, Ethanol und TBC ebenfalls. Während der Mischversuche wurde festgestellt, dass Tributylcitrat als Lösungsvermittler zwischen Rapsöl und Ethanol wirkt. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Ethanol und TBC ist bei Raumtemperatur in beliebiger Konzentration mit Rapsöl mischbar. Auch bei +4 °C ist bei <15 Gew.-% Ethanol und <15 Gew.-% TBC keine Entmischung über mehrere Tage erkennbar, bei höheren Mischungen allerdings schon.

Die Blends sind mit einem Kürzel aus einer Kombination der Abkürzung der Beimischkomponente im Rapsölkraftstoff und dem jeweiligen Anteil in Prozent benannt. So steht beispielsweise E10 für ein Gemisch aus 90 Gew.-% Rapsölkraftstoff und 10 Gew.-% Ethanol, TBC20 für 80 Gew.-% Rapsölkraftstoff und 20 Gew.-% Tributylcitrat, E5TBC5 für 90 Gew.-% Rapsölkraftstoff, 5 Gew.-% Ethanol und 5 Gew.-% Tributylcitrat, siehe Abbildung 11 und Tabelle 4.

Der Beimischungsanteil von 2,9 Gew.-% Ethanol bzw. Tributylcitrat begründet sich in den Reglementierungen der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe. Danach dürfen dem als nicht wassergefährdend eingestuften Rapsöl max. 2,9 Gew.-% eines Stoffes der Wassergefährdungsklasse 1 (z. B. Ethanol, Tributylcitrat) beigemischt werden, damit das Gemisch weiterhin als nicht wassergefährdend eingestuft wird.

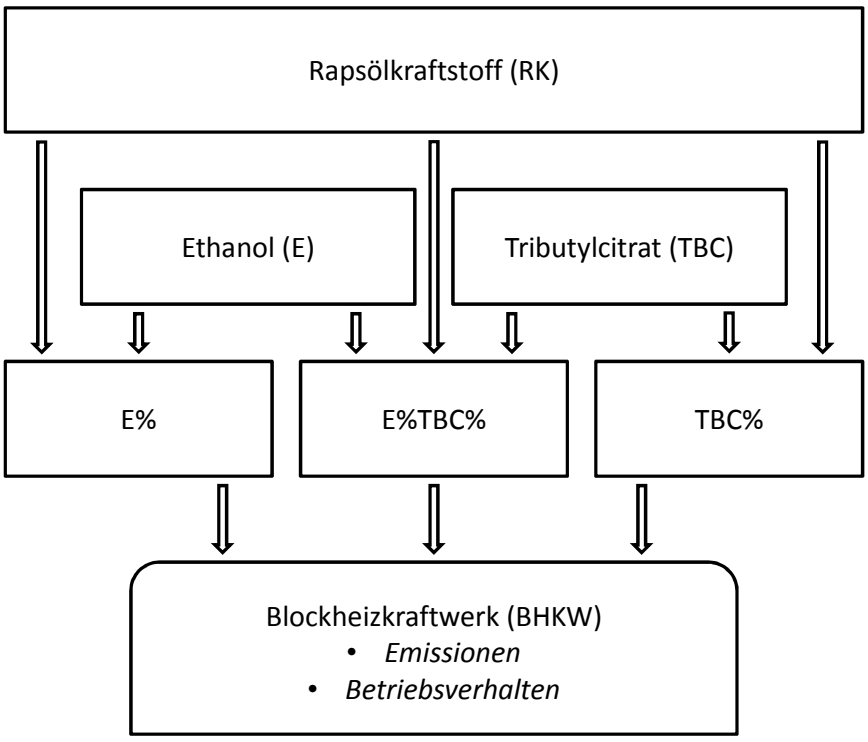


Abbildung 11:Schema der verschiedenen Kraftstoffvarianten

In Tabelle 4 sind alle untersuchten Kraftstoffmischungen und deren Zusammensetzung dargestellt. Insgesamt wurden 19 unterschiedliche Blends hergestellt und auf Mischbarkeit geprüft. Davon wurden 13 ausgewählt, im BHKW-Testbetrieb eingesetzt und deren Auswirkungen auf das Betriebs- und Emissionsverhalten untersucht.

Als Referenz wurden zudem Messreihen mit fossilem Dieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff durchgeführt.

Tabelle 4: Übersicht über alle untersuchten Kraftstoffmischungen

Name des Blends	Massenanteil Rapsölkraft-stoff	Massenanteil Bioethanol	Massenanteil Tributylcitrat	Bei Raum-temperatur mischbar	BHKW-Testbetrieb
E2,9	97,1 %	2,9 %	0 %	ja	ja
E6	94 %	6 %	0 %	ja	ja
E10	90 %	10 %	0 %	ja	ja
E15	85 %	15 %	0 %	nein	nein
E20	80 %	20 %	0 %	nein	nein
E30	70 %	30 %	0 %	nein	nein
TBC2,9	97,1 %	0 %	2,9 %	ja	ja
TBC10	90 %	0 %	10 %	ja	ja
TBC20	80 %	0 %	20 %	ja	ja
TBC30	70 %	0 %	30 %	ja	ja
TBC40	60 %	0 %	40 %	ja	ja
TBC50	50 %	0 %	50 %	ja	ja
E5TBC5	90 %	5 %	5 %	ja	ja
E10TBC10	80 %	10 %	10 %	ja	ja
E15TBC15	70 %	15 %	15 %	ja	ja[3]
E25TBC25	50 %	25 %	25 %	ja	ja[4]
E30TBC10	60 %	30 %	10 %	nein	nein
E25TBC15	60 %	25 %	15 %	nein	nein
E22,5TBC17,5	60 %	22,5 %	17,5 %	ja	nein

Für die Versuche wurden jeweils 14 kg des Versuchskraftstoffes in einem 30 l Behälter hergestellt, siehe Abbildung 12. Dazu wurde der Behälter auf eine Waage gestellt und die entsprechende Masse der Komponenten eingewogen. Mittels eines Rührgerätes wurden die Kraftstoffe anschließend homogenisiert und auch während der gesamten Messdauer gerührt um eine Entmischung zu vermeiden.

[3] Emissionsmessung wurde durchgeführt, diese musste jedoch aufgrund eines kraftstoffbedingten Leistungseinbruchs bei der zweiten 30 min-Mittelwertsbestimmung abgebrochen werden.

[4] Emissionsmessung wurde durchgeführt, musste jedoch aufgrund eines kraftstoffbedingten Leistungseinbruchs noch vor der ersten 30 min-Mittelwertsbestimmung abgebrochen werden

Abbildung 12: Kraftstoffbehälter mit Versuchskraftstoff und Rührwerk

Bestimmung von Heizwert und Dichte

Die Heizwerte der einzelnen Versuchskraftstoffe wurden mit einem Bombenkalorimeter ermittelt und sind in Anhang 7 dargestellt. Die dafür notwendige Elementarzusammensetzung wurde aus der Elementaranalyse des Pflanzenöls sowie der chemischen Formel und der entsprechenden Molmassen der Elementarbestandteile der Beimischkomponenten berechnet, siehe Anhang 7. Die Dichte der Gemische wurde über die bekannte Dichte der Einzelkomponenten ermittelt und bei der Auswertung mit der in der DIN 51605 [17] angegebenen Formel zur Dichte/Temperaturumrechnung auf die jeweils während des Versuches am Volumenstrommesser vorherrschende Kraftstofftemperatur umgerechnet.

Bestimmung des Zündverzuges der Mischkraftstoffe

Zur Erleichterung der Interpretation der Ergebnisse der Emissionsmessungen am BHKW wird der Zündverzug der eingesetzten Mischkraftstoffe ermittelt. Dieser Kennwert wird mit einem „Fuel Ignition Tester (FIT)“ gemessen. Bei diesem Prüfverfahren wird in eine

Hochdruckkammer, in welcher sich erhitzte, verdichtete Luft befindet (34 bar, 525 °C), der zu prüfende Kraftstoff eingespritzt und die Zeit bis zum erstmaligen Überschreiten von 0,2 bar, bezogen auf das Druckniveau vor der Einspritzung gemessen.

Eine ausführliche Beschreibung des Fuel Ignition Testers findet sich in den Berichten von ATTENBERGER et al. (2003) [6] und KASTL et al. (2011) [34]. In beiden Berichten werden der Ablauf der Messung und die Auswertemethodik genauer erläutert.

Aufgrund der Belegung des FIT durch andere Forschungsvorhaben, sowie diversen technischen Defekten, konnten nicht alle Mischkraftstoffe hinsichtlich des Zündverzuges analysiert werden. Es wurden lediglich bestimmte ausgewählt, für die dann ein mittlerer Zündverzug aus je 20 Zündsequenzen berechnet werden konnte, siehe Anhang 7.

5.2 Emissionsmesstechnik

5.2.1 Kontinuierlich erfasste Messgrößen

Die im Versuchsstand kontinuierlich gemessenen Parameter und die hierfür eingesetzten Messgeräte sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die angewandten Messmethoden entsprechen standardisierten Verfahren und sind in den jeweiligen DIN-Normen und VDI-Richtlinien dokumentiert. Das nicht fest am BHKW-Versuchsstand installierte, mobile Gasanalysesystem (Abbildung 13) wurde über eine Ethernetverbindung mit der in Abschnitt 4 beschriebenen Messdatenerfassung gekoppelt. Alle Messwerte der kontinuierlich analysierten Abgasbestandteile konnten so zusammen mit den direkt aufgenommenen Parametern (Temperaturen, Leistungen, Volumenströme etc.) in einer gemeinsamen Datei aufgezeichnet werden.

Tabelle 5: Kontinuierlich erfasste Abgasbestandteile – Technische Daten der Messgeräte und Messunsicherheiten in den zur Verwendung gekommenen Messbereichen

Messgröße	Messgerät/ Hersteller	Messprinzip/ -verfahren	Aktiver Messbereich	Max. Messunsicherheit beim Messbereichsendwert
CO_2	AO 2020 Fa. ABB	Infrarot-absorption	0 - 20 Vol.-%	0,4 Vol.-%
CO	AO 2020 Fa. ABB	Infrarot-absorption	0 - 100 ppm 100 - 2000 ppm	2 ppm 40 ppm
NO_x (= NO + NO_2)	CLD 822 Mhr Fa. Eco Physics	Chemi-luminiszenz	0 - 50 ppm 50 - 2500 ppm	2 ppm 10 ppm
O_2	AO 2020 Fa. ABB	Para-magnetismus	0 - 21 Vol.-%	0,2 Vol.-%
C_nH_m (als Propan-äquivalent)	Thermo FID Fa. Mess- & Analyse-technik GmbH	Flammen-ionisation	0 - 100 ppm	4 ppm

Abbildung 13: Gasanalysesystem mit Kalibriergasflaschen (links)

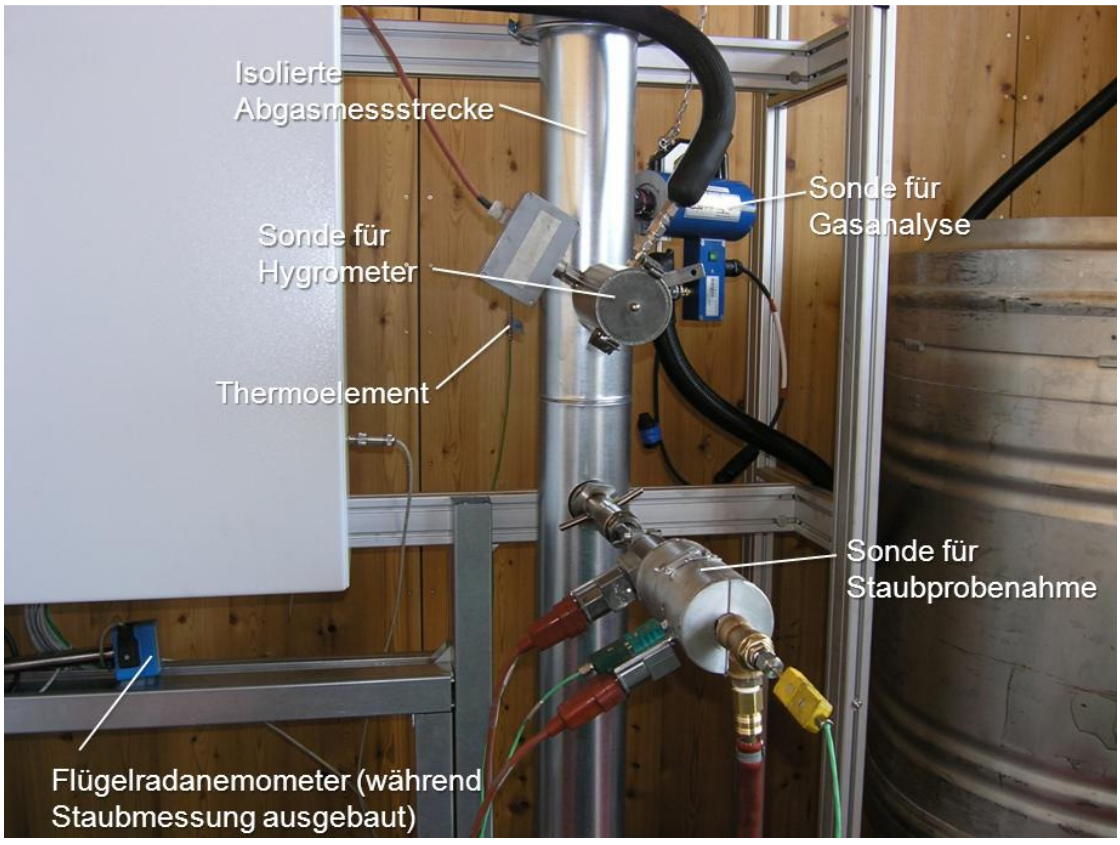


Abbildung 14: Abgasmessstrecke mit Sonden und Sensoren

5.2.2 Diskontinuierlich erfasste Messgröße

Die Bestimmung der Gesamtstaubemissionen erfolgte gemäß der in der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [53] beschriebenen Messverfahren. Bei den Probenahmen wurde ein staubbeladener Teilgasstrom unter isokinetischen Bedingungen entnommen und einem Rückhaltesystem zur Staubabscheidung zugeführt, siehe Abbildung 14. Als Abscheidemedium wurden Munktell Glasfaserplanfilter MG 160 (Retention > 99,998 % gemäß DOP (0,3 µm), Durchmesser 45 mm) verwendet. Dieses Filtermaterial erfüllt somit die Mindestanforderungen der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [53] (Retention > 99,5 % bei 0,3 µm und > 99,9 % bei 0,6 µm). Die Abscheidemedien wurden im Filterkopfgerät eingesetzt, welches außerhalb des Abgaskanals angeordnet war („Outstack“). Die verwendete Probenahmesonde ist in Abbildung 15 zu sehen.

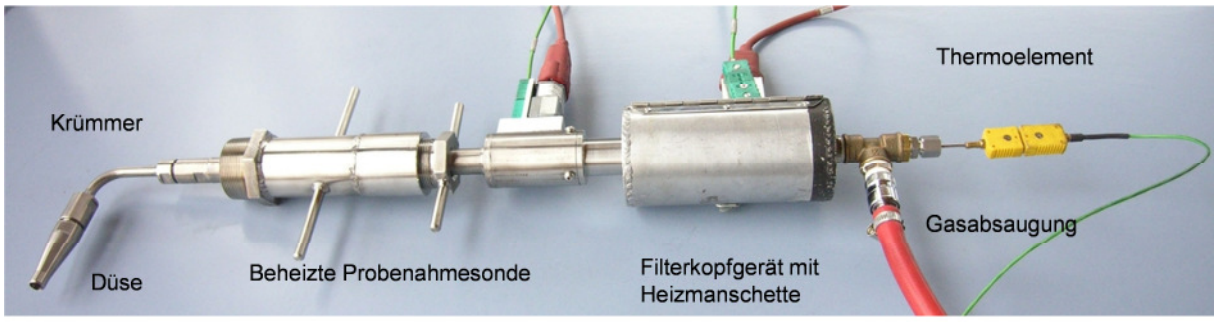


Abbildung 15: Probenahmesonde für die Gesamtstaubbestimmung von Paul Gothe Messtechnik

Das Absaugrohr und das Rückhaltesystem wurden mit einer Heizmanschette beheizt, um eine Unterschreitung des Abgastaupunktes im Filtersystem zu vermeiden. Die Temperatur der elektrischen Begleitheizung wurde an die vorherrschende Probenahmetemperatur angepasst, jedoch maximal auf 180 °C im unverdünnten Abgas beheizt. Nach dem Filterkopfgerät gelangte das Messgas in die Absaugapparatur. Diese bestand aus einer Einheit zur Gastrocknung, den Geräten zur Ermittlung des Volumenstroms sowie des Gaszustandes (Druck und Temperatur) und einer Saugpumpe. Die Einhaltung der isokinetischen Probenahme erfolgte mit einer automatischen Regeleinrichtung. Die dafür notwendigen Parameter Abgasgeschwindigkeit und -temperatur an der Probenahmestelle sowie der Wasserdampfgehalt des Abgases wurden der Regelung per Handeingabe zur Verfügung gestellt und regelmäßig angepasst. Die Abgasgeschwindigkeit wurde vor jeder Messreihe für jeden Kraftstoff direkt an der Staubprobenahmestelle per Flügelradanemometer gemessen und ein Halbstundenmittelwert im stationären Betrieb des BHKW berechnet. Die Abgastemperatur wurde mittels eines Thermoelements in der Abgasmessstrecke bestimmt. Der Wasserdampfgehalt mittels eines Hygrometers (Ultrakust, Hygrophil-h, Typ 4220) mit eigener, beheizter Absaugsonde in der Messstrecke kontinuierlich gemessen.

Die Gesamtstaubprobenahme erfolgte nach Umstellung auf den jeweiligen Versuchskraftstoff und einem zweistündigem Betrieb zur Spülung des Systems und Erreichen eines stationären Betriebszustandes nach Möglichkeit für 30 Minuten in dreifacher Wiederholung. Außerplanmäßig abgebrochen wurde die Staubmessung, wenn die Filterbeladung so groß war, dass die Leistungsgrenze der Absaugpumpe erreicht wurde. Gegebenenfalls wurden Fehlmessungen wiederholt. Die Bestimmung der Staubmasse erfolgte nach Konditionierung gravimetrisch mit einer elektronischen Analysenwaage (Fa. Mettler, Auflösung: 1 µg) durch Einwiegen der unbeladenen Filtermedien und Rückwiegen der beladenen Filter entsprechend der VDI-Richtlinie 2066 Blatt 1 [53]. Die Filtermedien wurden jeweils bei 180 °C vor- und 160 °C nachbehandelt.

5.3 Auswertung

Die vom Betriebsdatenerfassungssystem aufgenommenen Betriebsdaten und die Rohwerte der kontinuierlich erfassten Emissionsgrößen wurden automatisch in einer tabellarisch aufgebauten txt-Datei im 10 s-Takt abgespeichert. Am Ende jeder Halbstundenmessungen wurden diese dann in eine Excel-Tabelle übertragen und ein Halbstundenmittelwert gebildet. In der Regel wurden für jeden eingesetzten Kraftstoff drei Messungen durchgeführt und somit auch drei Halbstundenmittelwerte (n=3) berechnet. Aus diesen wiederum wurden für jeden Versuchskraftstoff ein arithmetischer Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Diese wurden dann mit Hilfe des Programms Origin graphisch in Form von Diagrammen dargestellt.

Die Emissionsrohdaten wurden vor der Auswertung noch in folgenden Schritten auf eine einheitliche Darstellungsweise in Milligramm pro Kubikmeter (mg/m³) trockenes Abgas unter Normbedingungen bei 1013 hPa und 273,15 K, bezogen auf einen einheitlichen Sauerstoffgehalt von 5 Vol.-% umgerechnet.

Zunächst wurden die Halbstundenmittelwerte der im feuchten Abgas bestimmten C_nH_m Konzentrationen mit Formel (1) auf Gehalte im trockenen Abgas umgerechnet. Als Konzentration von Wasser (H_2O) wurde der mittels Hygrometer bestimmte, durchschnittliche Wert von 8 Vol.-% eingesetzt.

$$C_nH_m\,(trocken) = C_nH_m\,(feucht) \times \frac{1}{1 - H_20} \qquad (1)$$

In einem weiteren Schritt wurden die nun auf trockenes Abgas umgerechneten C_nH_m Konzentrationen und die bereits in trockenem Abgas bestimmten NO_x und CO Konzentrationen gemäß den Anforderung der TA Luft mittels Formel (2) auf einen einheitlichen Sauerstoffgehalt von 5 Vol.-% bezogen.

$$E_{5\,Vol.\text{-}\%O_2} = E_{(Messwert)} \times \frac{21\,Vol.\text{-}\% - 5\,Vol.\text{-}\%}{21\,Vol.\text{-}\% - O_{2\,(Messwert)}} \qquad (2)$$

Zuletzt wurden die standardisierten Volumenkonzentrationen durch Multiplikation mit den in Tabelle 6 aufgeführten Gasdichten auf Massenkonzentrationen umgerechnet.

Tabelle 6: Gasdichten der kontinuierlich erfassten Messgrößen

Parameter	Dichte ρ in kg/m³
CO	1,251
NO_x	2,053 (Gasdichte von NO_2)
C_nH_m	1,607

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Eigenschaften der Versuchskraftstoff-Mischungen

6.1.1 Zündverzug

Um die Ergebnisse der Emissionsmessungen besser interpretieren zu können, ist die Kenntnis über das Zündverhalten des Kraftstoffes hilfreich. HOFENEDER (2012) [25] ermittelte für Rapsölkraftstoff, TBC2,9[5], TBC20, TBC80 und reines Tributylcitrat die Zündverzüge im "Fuel Ignition Tester (FIT)". Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse noch um die Kraftstoffe TBC10, TBC30, TBC40 und TBC50 ergänzt. Die Messwerte sind in Abbildung 16 dargestellt.

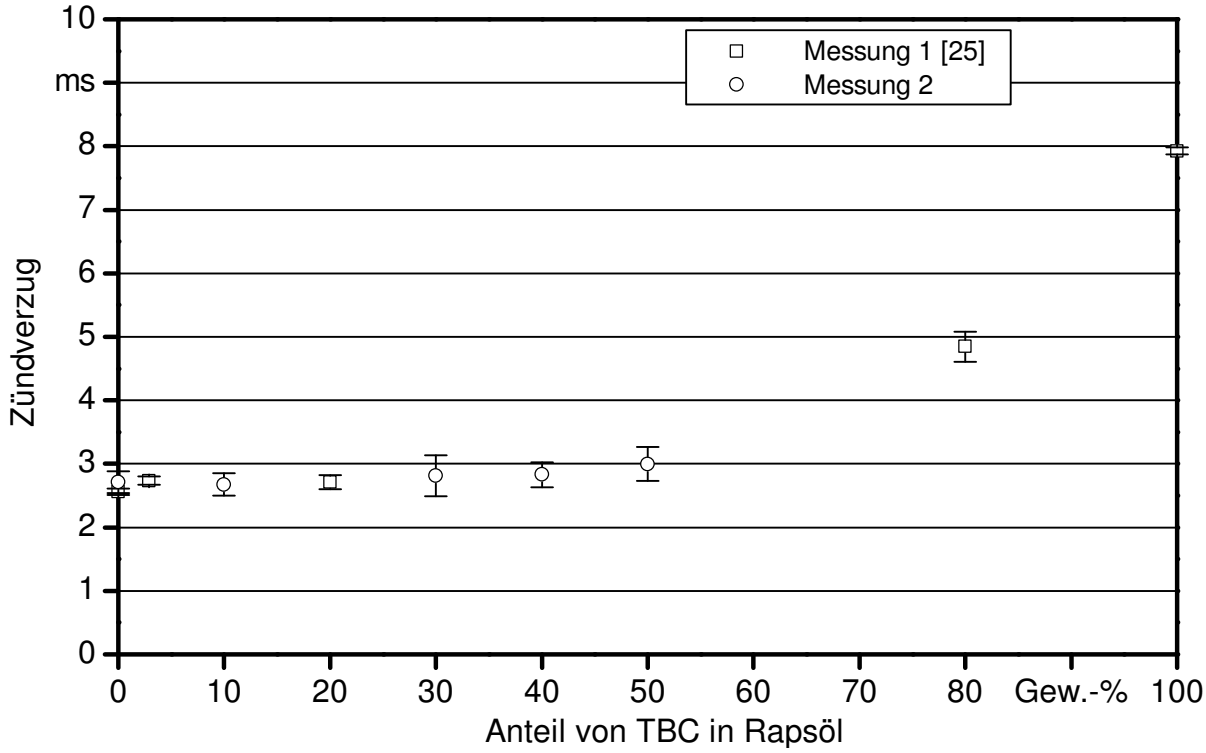


Abbildung 16: Zündverzug der Rapsöl-TBC-Mischkraftstoffe

Mit steigender Konzentration von Tributylcitrat ist zunächst nur ein sehr geringer Anstieg des Zündverzuges festzustellen. Das bedeutet, dass, solange genügend Rapsölkraftstoff im Gemisch vorhanden ist, dieser unter gleichen Bedingungen mit nahezu gleicher Verzögerung zündet und die Beimischkomponente "mitverbrennt". Erst wenn der Anteil des wenig zündwilligen Tributylcitrat deutlich höher ist als der des zündwilligeren Rapsöles, ist ein höherer Zündverzug der Mischungen messbar. So ist bei TBC80 der ermittelte Wert mit 4,8 ms annähernd doppelt so hoch wie bei reinem Rapsöl mit 2,5 ms [25] bzw. 2,7 ms. Reines Tributylcitrat weist einen Zündverzug von 7,9 ms auf [25]. Es wurde auch

[5] TBC2,9 ist ein Gemisch aus 2,9 Gew.-% Tributylcitrat und 97,1 Gew.-% Rapsölkraftstoff, entsprechend enthält TBC10 10 Gew.-% Tributylcitrat und 90 Gew.-% Rapsölkraftstoff etc.

festgestellt, dass durch die Beimischung von TBC der Druckanstieg in der Brennkammer des FIT flacher wird, was bedeutet, dass die Verbrennung langsamer voranschreitet und somit geringere Temperaturspitzen auftreten.

Auch die ethanolhaltigen Mischkraftstoffe E6, E10, E5TBC5 und E10TBC10 wurden hinsichtlich des Zündverzuges untersucht. Auch hier waren die Werte im Bereich von Rapsölkraftstoff und auch die Druckanstiege waren wie bei den TBC-Blends flacher, siehe Anhang 7 und 9.

6.1.2 Heizwert

Wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, sind bei Raumtemperatur maximal 10 Gew.-% Ethanol in Rapsölkraftstoff löslich. Es wurden deshalb Versuchskraftstoffe mit 2,9, 6 und 10 Gew.-% hergestellt und im BHKW eingesetzt. Bei der Bestimmung der Heizwerte im Bombenkalorimeter konnte bei der Mischung E6 selbst nach vierfacher Bestimmung keine zufriedenstellende Wiederholbarkeit erreicht werden, da sich offensichtlich das Ethanol teilweise zwischen dem Einwiegen und der eigentlichen Heizwertbestimmung verflüchtigt. Bei allen anderen Mischungen wurde die maximal zulässige Abweichung von 120 J/g bei Doppelbestimmung eingehalten. In Abbildung 17 sind die Heizwerte für die verschiedenen Mischungen dargestellt. Aufgrund des niedrigeren Heizwertes von Ethanol gegenüber Rapsöl ist beim Gemisch-Heizwert mit steigendem Alkoholanteil ein Rückgang zu erkennen. Damit also das Blockheizkraftwerk mit Ethanol-Beimischung die gleiche Leistung abgeben kann wie ohne Beimischung, muss bei jeder Einspritzung mehr Kraftstoff in den Zylinder gefördert werden. Dieser Trend eines steigenden Kraftstoffverbrauchs mit zunehmendem Ethanolanteil wurde wie erwartet während der Messungen nachgewiesen und ebenfalls in Abbildung 17 dargestellt.

Auch Tributylcitrat hat einen geringeren Heizwert als Rapsöl, deshalb ist auch bei den Gemisch-Heizwerten der Rapsöl-TBC-Blends und der Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends eine stetige Abnahme mit Erhöhung der Beimischkomponenten zu erkennen. Der Kraftstoffverbrauch steigt entsprechend an, siehe Abbildung 18 und Abbildung 19.

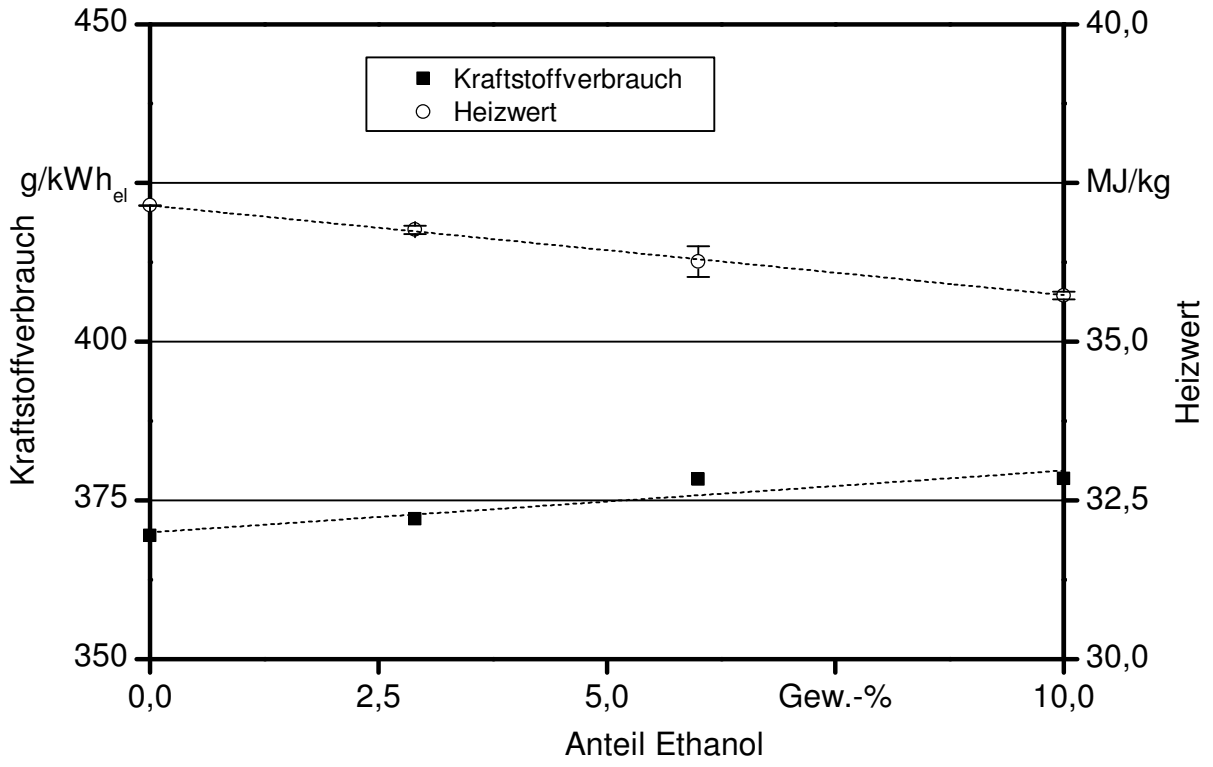


Abbildung 17: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Ethanol-Blends

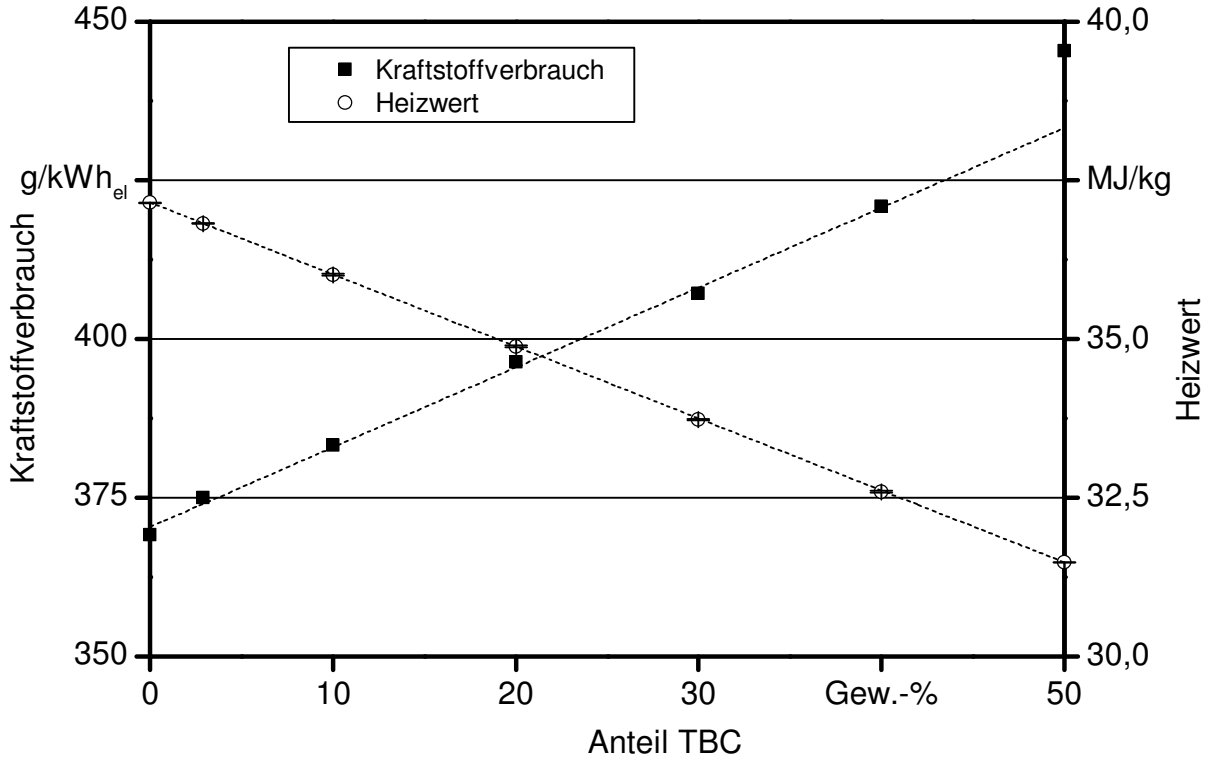


Abbildung 18: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Tributylcitrat-Blends

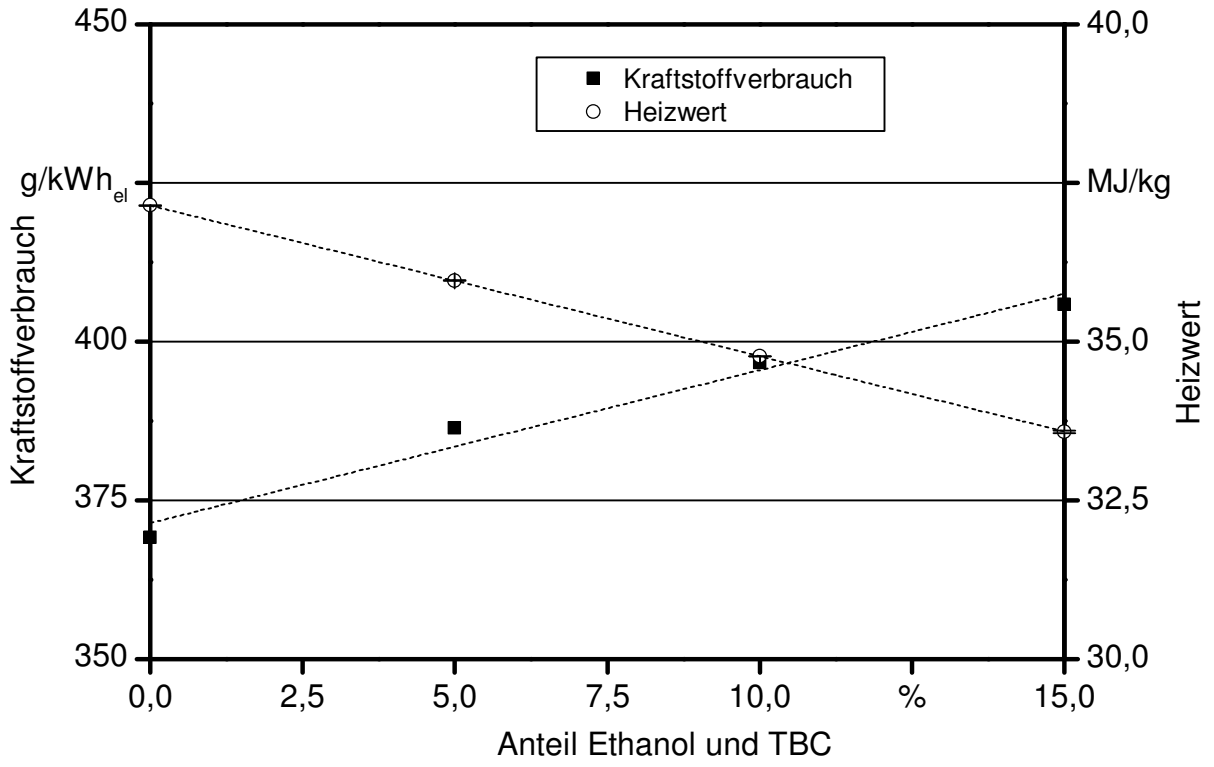


Abbildung 19: Heizwert und Verbrauch der Rapsöl-Ethanol-Tributylcitrat-Blends

6.2 Betriebsverhalten und Abgasemissionen

6.2.1 Mischkraftstoff Rapsöl-Ethanol

Allgemeines Betriebsverhalten

Außer des in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Mehrverbrauchs konnten im Betriebsverhalten des Blockheizkraftwerkes beim Einsatz von Rapsöl-Ethanol-Mischkraftstoffen keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Eine einwandfreie Funktion des Aggregats war zu jeder Zeit gegeben und alle Betriebsparameter waren über die Dauer der Versuche, je Kraftstoff ca. 3-4 h, nicht auffällig. Über das Langzeitverhalten kann keine Aussage getroffen werden.

Abgasemissionen

In den Abbildungen 20 bis 23 sind die ermittelten Emissionswerte der einzelnen Rapsöl-Ethanol-Blends dargestellt. Bei der Auswertung der ersten Messreihe für Staub und Kohlenmonoxid (hellgraue Balken, links) wurde festgestellt, dass bei E2,9 die Werte der drei Halbstundenmittelwerte signifikant unterschiedlich waren und über die Dauer der Messreihe stark zurück gingen (Staub: 59, 47 und 38 mg/m^3; CO: 266; 229 und 205 mg/m^3; in chronologischer Reihenfolge). Ein Grund dafür könnte sein, dass aufgrund der mehrjährigen Stilllegung des Aggregats vor dem Wiederaufbau und des ersten Einsatz eines ethanolhaltigen Kraftstoffes eine Reinigungswirkung im Kraftstoffsystem während der Messreihe stattgefunden hat. Aus diesem Grund wurde zu einem späteren Zeitpunkt

eine zusätzliche Messreihe mit RK, E2,9 und E6 durchgeführt (dunkelgraue Balken, rechts in den Diagrammen). Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Messtechnik war eine Wiederholung der E10 Messungen, für die ein zusätzlicher Messtag notwendig gewesen wäre, nicht mehr möglich. Außerdem wurde bei der Wiederholungsmessung Rapsöl einer neueren Charge des gleichen Herstellers mit einer etwas besseren Zündwilligkeit verwendet (siehe Anhang 1 und 2), da die erste Charge bereits bei der ersten Messreihe aufgebraucht wurde. Der Einfluss dieser geringfügig abweichenden Rapsölqualität auf die Emissionen ist jedoch als eher gering einzuschätzen. Einen größeren Einfluss auf die Messergebnisse haben die bei der Wiederholung der Messungen unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, vor allem die geringere Motortemperatur aufgrund deutlich niedrigerer Rücklauftemperatur des Heizkreises (vergleiche Anhang 8, RK_1: 63 °C, RK_2: 37 °C). Die Ergebnisse sind also nur bedingt vergleichbar. Auch THUNEKE (2009) [47] stellte bei Messungen am gleichen Aggregat deutliche Schwankungen der Kohlenmonoxid- und Staubemissionen zwischen den einzelnen Messtagen fest. Generell kann auch nicht ganz ausgeschlossen werden, dass es im Kraftstoffsystem zu Entmischungen der Komponenten kommt, bzw. Ethanol durch die erhöhten Temperaturen im Kraftstoffvor- bzw. -rücklauf, die Siedetemperatur von nur 78 °C und den von der Kraftstoffpumpe ansaugseitig erzeugten Unterdruck in die Gasphase übergeht und es zu Blasenbildung und damit verbundenen Unregelmäßigkeiten bei der Einspritzung kommt.

Der Einfluss der Beimischung von bis zu 10 Gew.-% Ethanol zu Rapsölkraftsoff auf die Stickstoffoxidemissionen an dem untersuchten Aggregat bei 90 % der Nennlast ist sehr gering, alle Werte der gemessenen Kraftstoffmischungen liegen geringfügig über dem Niveau von Dieselkraftstoff, siehe Abbildung 20. Mit steigender Alkoholkonzentration ist, mit Ausnahme des Ausreißers bei E6 in der ersten Messreihe, nur eine leichte Abnahme der Stickstoffoxidkonzentration zu beobachten. Bei der Wiederholungsmessung war der Ausstoß tendenziell etwas geringer als bei der ersten Messung, was auf das geringere Temperaturniveau zurückzuführen ist, da Stickstoffoxide vornehmlich bei hohen Temperaturen im Brennraum gebildet werden (siehe Kapitel 3.4.3). Der Grund für den Ausreißer ist unklar, die Abgastemperaturen liefern hier keine Erklärung, da die Abgastemperatur in diesem Fall nicht erhöht war. Hinsichtlich der Auswirkungen der Ethanolbeimischung zu Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff wurden in bisherigen Untersuchungen keine eindeutigen Tendenzen festgestellt, ein steigender Ethanolanteil kann abhängig von eingesetztem Motor sowie Last- und Drehzahlbereich höhere, gleichbleibende aber auch niedrigere NO_x-Emissionen hervorrufen, was durch verschiedene Effekte beeinflusst wird. Die höhere Verdampfungsenthalpie des Alkohols senkt die Verbrennungstemperatur und kann die Bildung von thermischen Stickstoffoxiden verringern, der höhere Sauerstoffanteil im Ethanol kann jedoch auch deren Entstehung begünstigen. Die aus der Literatur bekannten leicht erhöhten NO_x-Emissionen von Rapsöl gegenüber Dieselkraftstoff wurden bei beiden Messreihen nachgewiesen (siehe Kapitel 3.5).

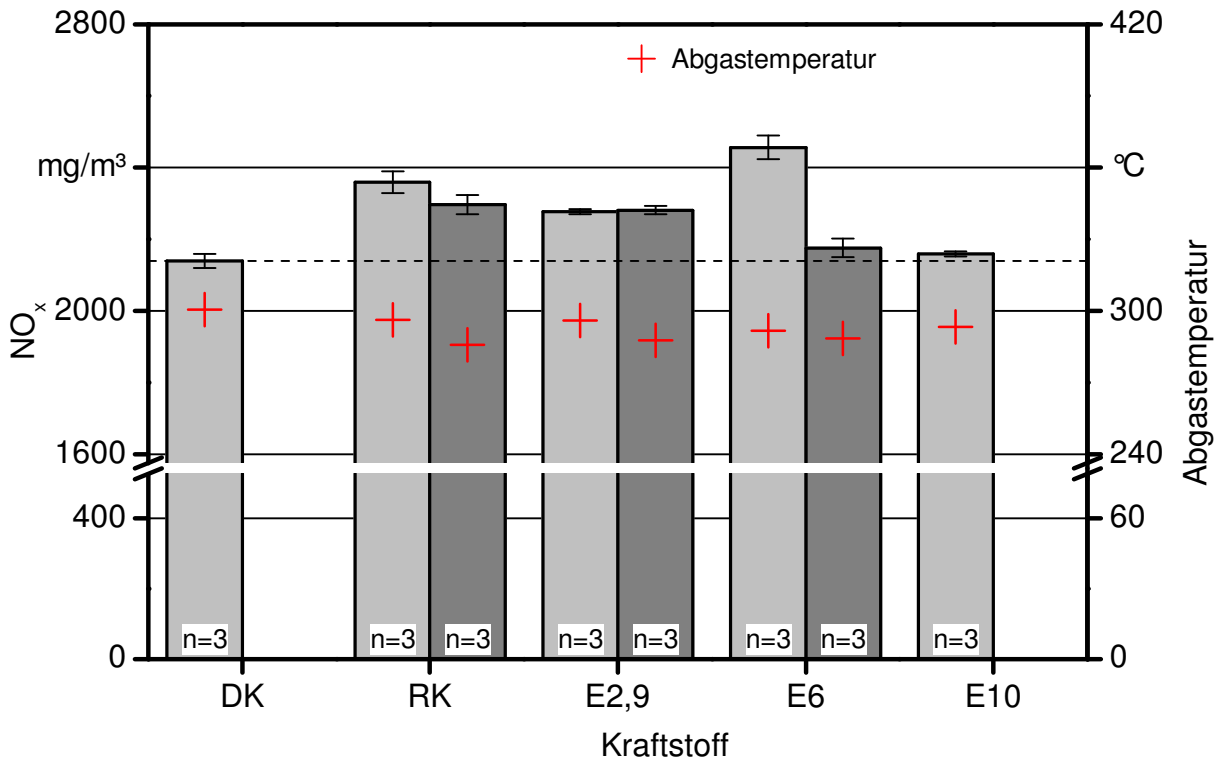


Abbildung 20: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2)

Bei der ersten Messreihe wurde bei E6 und E10 deutlich weniger Staub emittiert als bei E2,9 und reinem Rapsöl, siehe Abbildung 21. Allerdings fiel die Messung von E2,9 durch stark schwankende Messwerte auf, wie bereits anfangs des Kapitels erwähnt wurde. Im Gegensatz zu reinem Rapsöl wurden bei E6 bzw. E10 ca. 40 % weniger Staub ausgestoßen, dieser Wert liegt sehr genau im Bereich der von BACH et al. (2011) [7] gemessenen Werte. Bei der Wiederholungsmessung lagen die Unterschiede bei den verschiedenen Anteilen beigemischten Ethanols etwa im Rahmen der Streuung der Messwerte einer Variante und es wurde keine Verbesserung der Staubemissionen erreicht. Bei beiden Messungen mit Rapsölkraftstoff wurden wie erwartet geringere Staubemissionen als bei Dieselkraftstoff gemessen. In der ersten Versuchsreihe um 17 % weniger, bei der Wiederholungsmessung sogar 47 % weniger, wobei bei der Wiederholungsmessung deutlich günstigere Umgebungsbedingungen vorgeherrscht haben (niedrigeres Temperaturniveau des Motors). Aus der Literatur ist bekannt, dass der Sauerstoffanteil in Rapsölkraftstoff zu geringeren Staubemissionen gegenüber Dieselkraftstoff führt. Durch die Beimischung von Ethanol zu Rapsölkraftstoff kann der Sauerstoffanteil noch weiter gesteigert werden und zudem die Verbrennungstemperatur aufgrund der höheren Verdampfungsenthalpie des Alkohols gesenkt werden, was sich ebenfalls günstig auf die Entstehung von Staub auswirken kann, jedoch auch dessen Oxidation im späteren Verbrennungsverlauf hemmen kann (siehe Kapitel 3.5). Der Einfluss der Umgebungsbedingungen kann sich also in ähnlicher Weise auswirken wie die Beimischung von Ethanol

im Bereich der Löslichkeit in Rapsöl bei Raumtemperatur (bis ca. 10 Gew.-%). Um zu prüfen, ob signifikante Verbesserungen hinsichtlich der Staubemissionen unabhängig der Umgebungsbedingungen durch höhere Dosierungen von Ethanol in Rapsölkraftstoff erreicht werden können, sind jedoch entweder chemische Emulgatoren bzw. mechanische Emulgiergeräte notwendig.

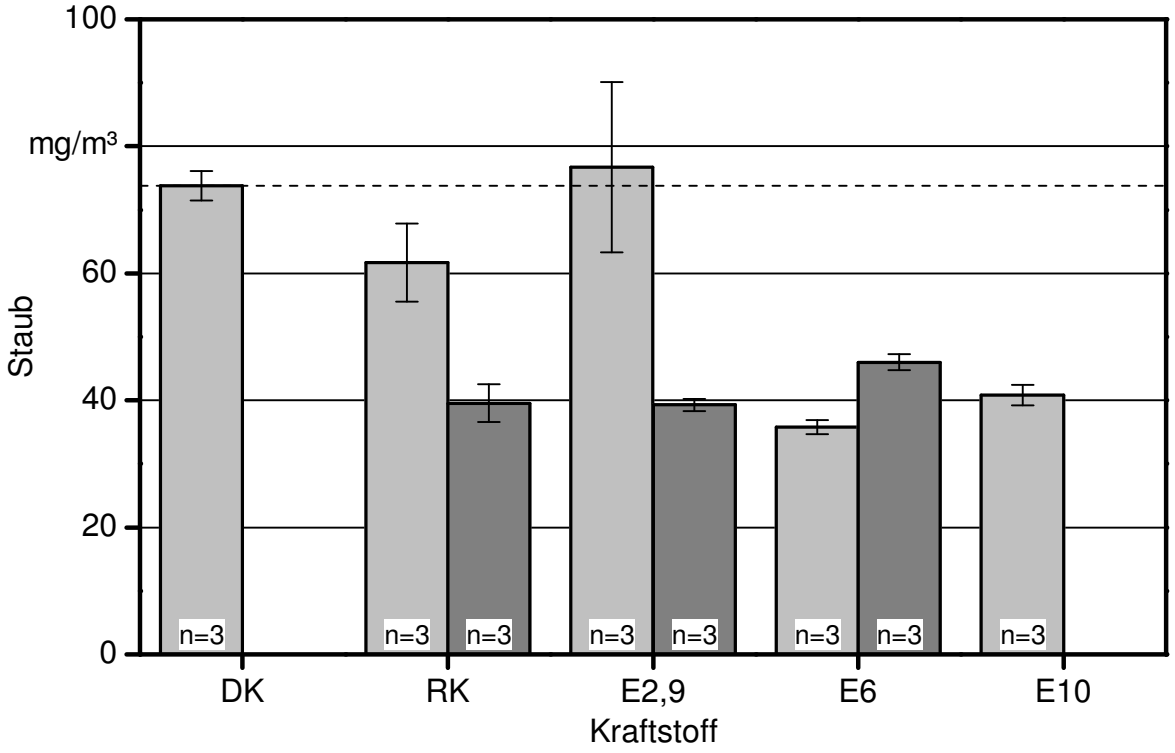


Abbildung 21: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2)

Bei den Emissionen von unverbrannten, flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid konnte durch Beimischung von bis zu 10 Gew.-% keine signifikante Veränderung festgestellt werden, siehe Abbildung 22 und Abbildung 23. Mit Ausnahme des Ausreißers bei E2,9 waren die CO-Emissionswerte der ersten Messreihe unabhängig des Ethanolanteils knapp unterhalb des Niveaus von Dieselkraftstoff. Die Werte der zweiten Messreihe sind mit denen der ersten in der Höhe vergleichbar, jedoch ist hier ein tendenziell leichter Anstieg mit steigendem Ethanolanteil erkennbar. Die C_nH_m-Emissionen bei Verwendung von Rapsölkraftstoff und Rapsöl-Ethanol-Blends liegen sehr konstant ca. 30 % unterhalb von Dieselkraftstoff. Die geringe Auswirkung der niedrig dosierten Beimischung von Ethanol hinsichtlich der Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen deckt sich mit den Angaben in anderen wissenschaftlichen Untersuchungen [29][46]. Des Weiteren können die hier im Rohabgas gemessenen Werte durch den normalerweise in dem verwendeten Aggregat verbauten Oxidationskatalysator um ein vielfaches gesenkt werden und werden deshalb nicht weiter betrachtet [47].

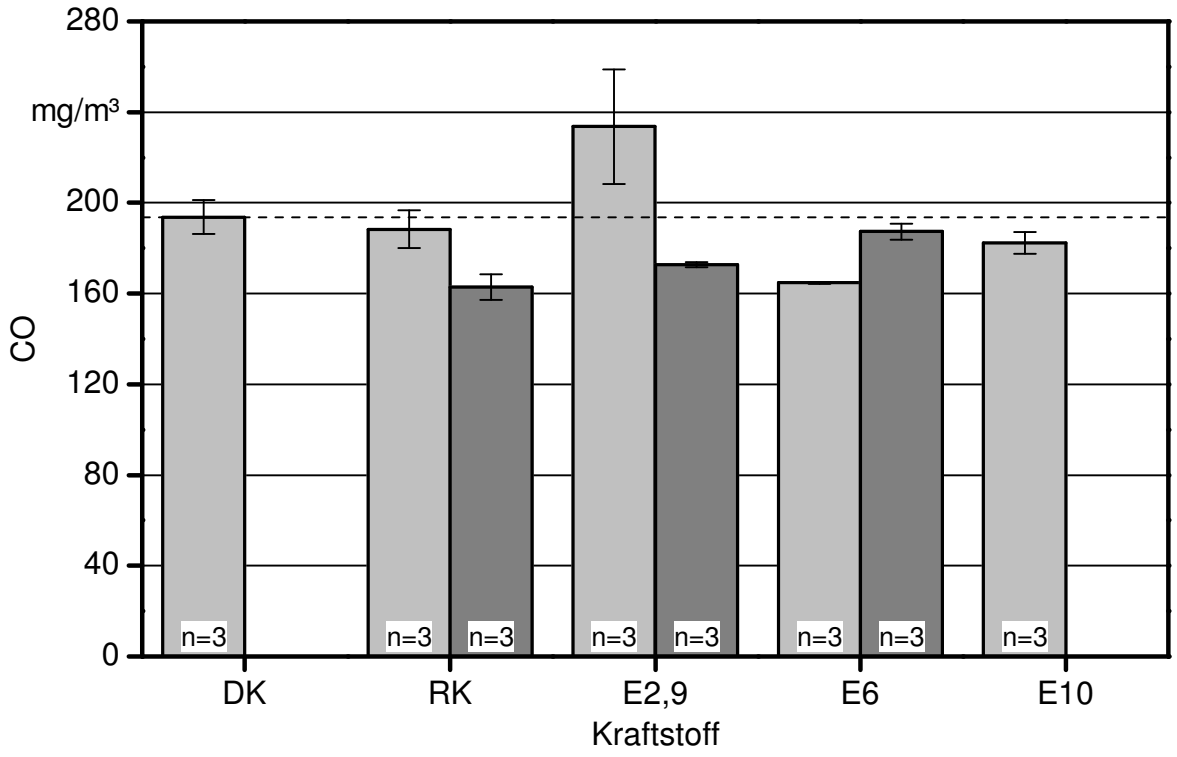


Abbildung 22: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite) (hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2)

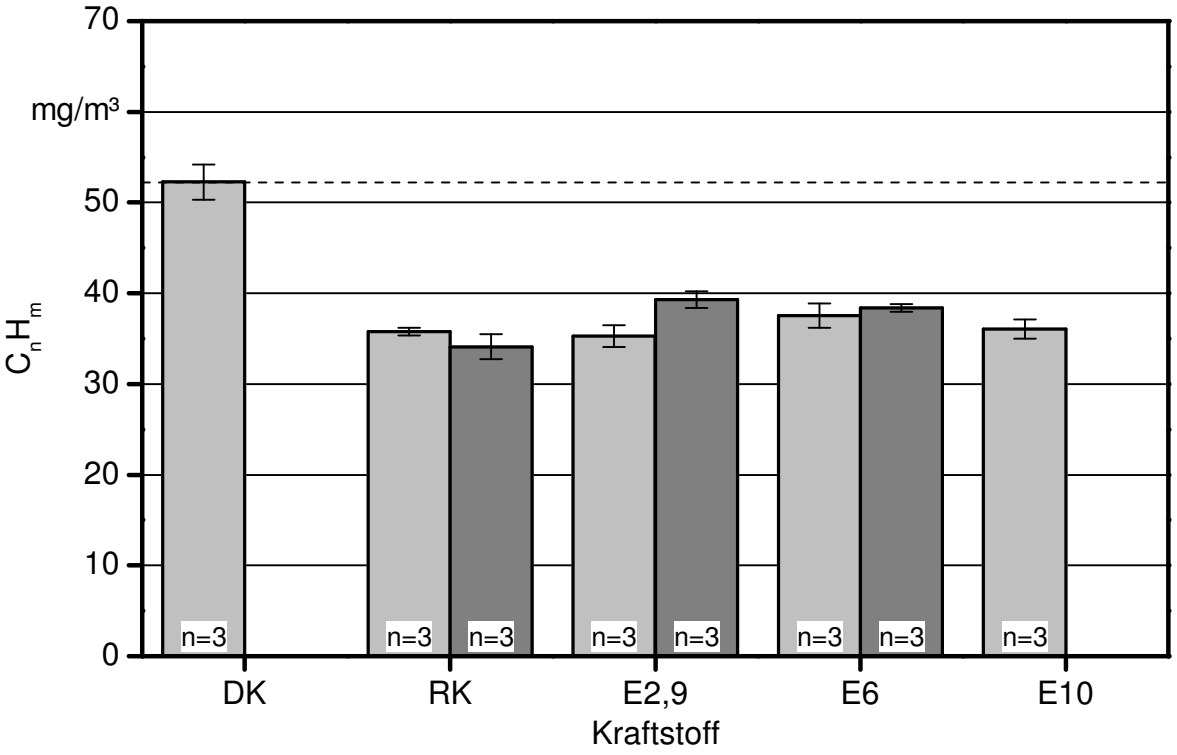


Abbildung 23: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)(hellgraue Balken links: Messreihe 1, dunkelgraue Balken rechts: Messreihe 2)

6.2.2 Mischkraftstoff Rapsöl-Tributylcitrat

Allgemeines Betriebsverhalten

Wie beim Betrieb des Blockheizkraftwerkes mit den Rapsöl-Ethanol-Blends, wurden beim Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends während der kompletten Versuchsdurchführung keine Unregelmäßigkeiten am Blockheizkraftwerk beobachtet. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 dargestellt, wurde heizwertbedingt ein deutlicher Mehrverbrauch an Kraftstoff mit steigendem TBC Anteil gemessen. Bis zu einer Beimischung von 40 Gew.-% erfolgte der Anstieg linear und erst bei höherer TBC-Konzentration überproportional, siehe Abbildung 18. Da ab 40 Gew.-% auch eine Verschlechterung der Emissionswerte festgestellt wurde, und demnach das Optimum überschritten wird, wurde die Messreihe bei einem TBC-Anteil von 50 Gew.-% beendet.

Abgasemissionen

Hinsichtlich der Emissionen wurde bei den Kraftstoffmischungen mit Tributylcitrat im Gegensatz zu denen mit Ethanol Werte mit geringeren Schwankungen gemessen. Dies kann einerseits auf die gute Löslichkeit der beiden Stoffe und auf den höheren Siedebereich von TBC zurückgeführt werden, aber auch darauf, dass das Aggregat zum Zeitpunkt der Messreihe mit TBC bereits eine längere Einlaufzeit absolviert hatte und deshalb der Motorbetrieb gleichmäßiger erfolgte.

Bei den Stickstoffoxidemissionen wurde mit steigendem TBC-Gehalt des Mischkraftstoffes bis TBC30 ein geringer Rückgang gemessen, bei den höheren Mischungen dann ein deutlicherer Rückgang, bei dem sogar das Niveau von Dieselkraftstoff um bis zu 7 % unterschritten wird, siehe Abbildung 24. Diese Beobachtung ist zunächst entgegen den Erwartungen, da ein steigender Sauerstoffgehalt eher zu steigenden NO_x-Emissionen führt und hier auch keine erhöhte Verdunstungsenthalpie der Beimischkomponente, wie bei den Ethanol-Blends, vorliegt. Jedoch können die bei der Bestimmung des Zündverzuges gewonnen Erkenntnisse eine Erklärung dafür liefern. Durch den flacheren Druckanstieg kann auf geringere Temperaturspitzen während der Verbrennung geschlossen werden, was zu einer verminderten Bildung von thermischen Stickstoffoxiden führt, vgl. Kapitel 3.4.3. Des Weiteren muss durch den geringeren Heizwert von TBC mit zunehmendem Anteil mehr Kraftstoff eingespritzt werden, um die gleiche Leistung des Aggregats aufrechtzuerhalten. Dies führt zum einen dazu, dass mehr Flüssigkeit verdampft werden muss, die Brennraumtemperatur sinkt und weniger thermische Stickstoffoxide entstehen. Zum anderen, dass sich die Verbrennung aufgrund der notwendigen längeren Düsenöffnungszeit zunehmend verlängert und sich das Ende der Verbrennung in Richtung spät verschiebt. Bei TBC40 und TBC50 kann dies die Ursache für eine sehr späte und unvollständige Verbrennung mit geringeren lokalen Temperaturspitzen und folglich geringeren NO_x-Emissionen sein. Die genaue Ursache konnte jedoch mit den vorhandenen Möglichkeiten nicht geklärt werden. Nur durch weitergehende Untersuchungen an einem Prüfmotor mit Zylinderindizierung könnten weitere Erkenntnisse gewonnen werden. Sollte sich dieses Verhalten als charakteristisch für diesen Kraftstoff erweisen, wäre eine gleichzeitige Reduktion von Staub- und Stickstoffoxid-Emissionen durch die Beimi-

schung von TBC möglich. Wohingegen andere (innermotorische) Maßnahmen zur Reduktion von NO_x gewöhnlich zu einer Erhöhung der Staubemissionen führen.

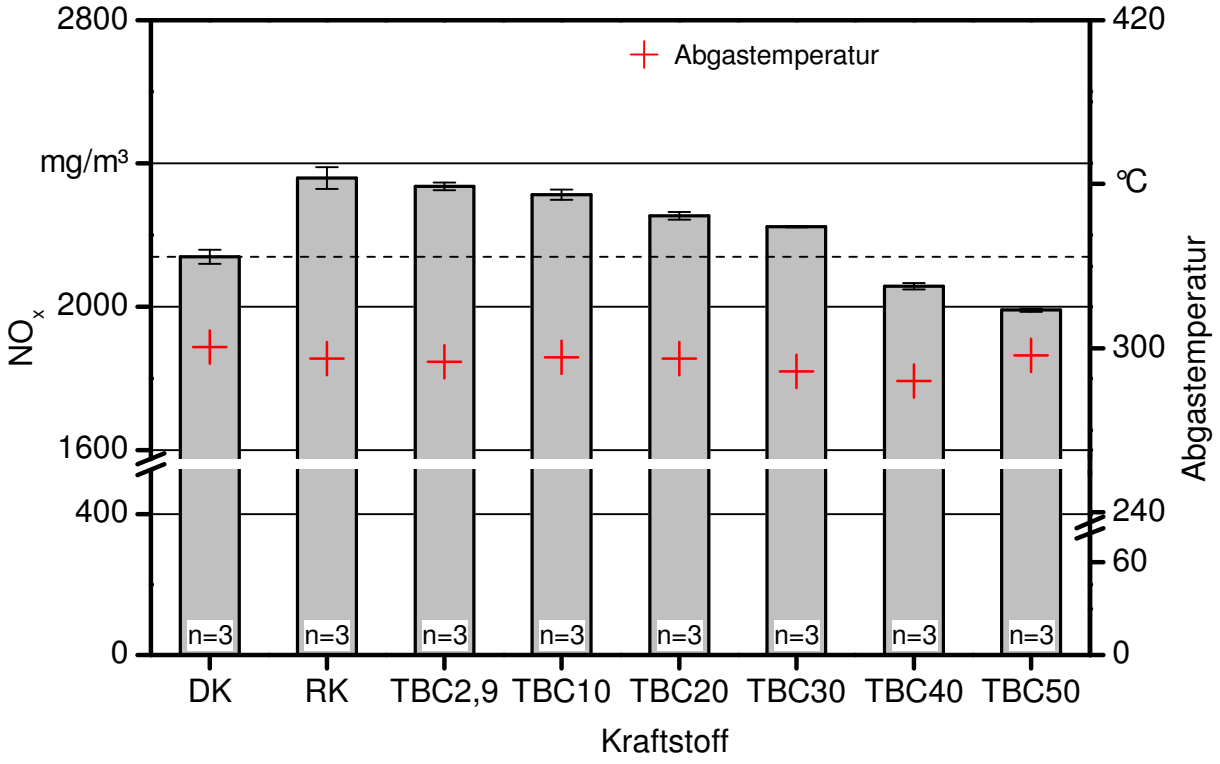


Abbildung 24: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

Wie erwartet und in der Patentschrift genannt wird, wurde mit steigendem Anteil von Tributylcitrat als Beimischkomponente in Rapsölkraftstoff ein deutlicher Rückgang bei den Staubemissionen gemessen, siehe Abbildung 25. Erst ab einem Anteil von 50 Gew.-% ist wieder ein Anstieg zu erkennen, was durch die bereits erwähnte Verlängerung der Verbrennungsphase zu erklären ist. Durch die Verschiebung der Verbrennung in Richtung spät, bleibt nicht mehr genügend Zeit, um die entstandenen Rußpartikel komplett zu oxidieren und diese werden unverbrannt ausgestoßen. Bei TBC30 wurde die geringste Beladung des Abgases mit einem durchschnittlichen Wert von ca. 23 mg/m³ gemessen und liegt somit 51 % unterhalb des Wertes von Dieselkraftstoff und 41 % unterhalb des Wertes von Rapsölkraftstoff. Werden die Staubemissionen beim Einsatz von TBC30 jedoch mit denen von Rapsölkraftstoff der zweiten Messreihe mit Ethanolbeimischung verglichen (vgl. Kapitel 6.2.1) so ergibt sich nur eine deutliche geringere Reduktion von ca. 8 %. Es wurde also eine Reduktion der Staubemissionen durch die Beimischung von Tributylcitrat im Vergleich zu Diesel- und Rapsölkraftstoff am verwendeten Blockheizkraftwerk nachgewiesen. Der Grund dafür ist der mit der Konzentration von TBC deutlich steigende Anteil von molekular gebundenem Sauerstoff im Kraftstoff (siehe Kapitel 3.5 und Anhang 8). Allerdings kann die Schwankungsbreite mit gleicher Kraftstoffart an un-

terschiedlichen Messtagen bei veränderten Rahmenbedingungen zu ähnlichen Unterschieden führen.

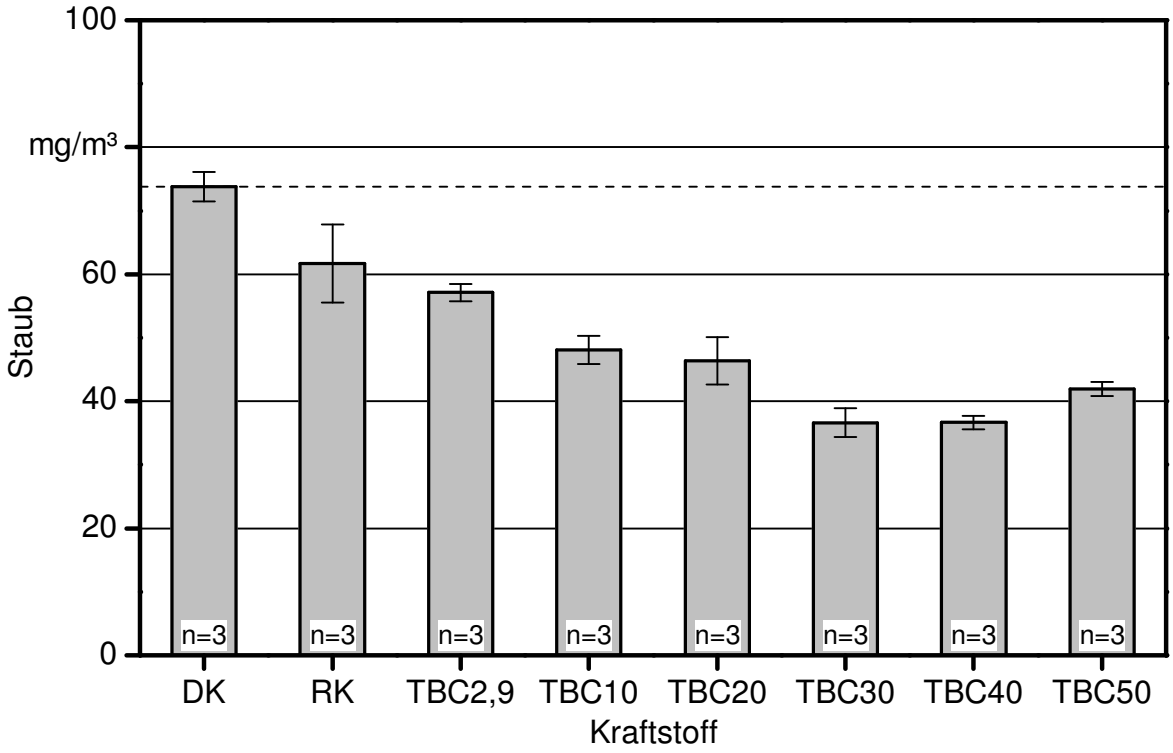


Abbildung 25: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

Bei den CO- und C_nH_m-Emissionen konnten bis 30 Gew.-% Beimischung von TBC keine signifikanten Veränderungen festgestellt werden. Erst ab 40 Gew.-% ist im Vergleich zu Rapsölkraftstoff ein deutlicher Anstieg zu erkennen, siehe Abbildung 26 und Abbildung 27, was wie bei den Staubemissionen auf eine Verlängerung der Brennphase und eine zunehmend unvollständige Oxidation zurückzuführen ist.

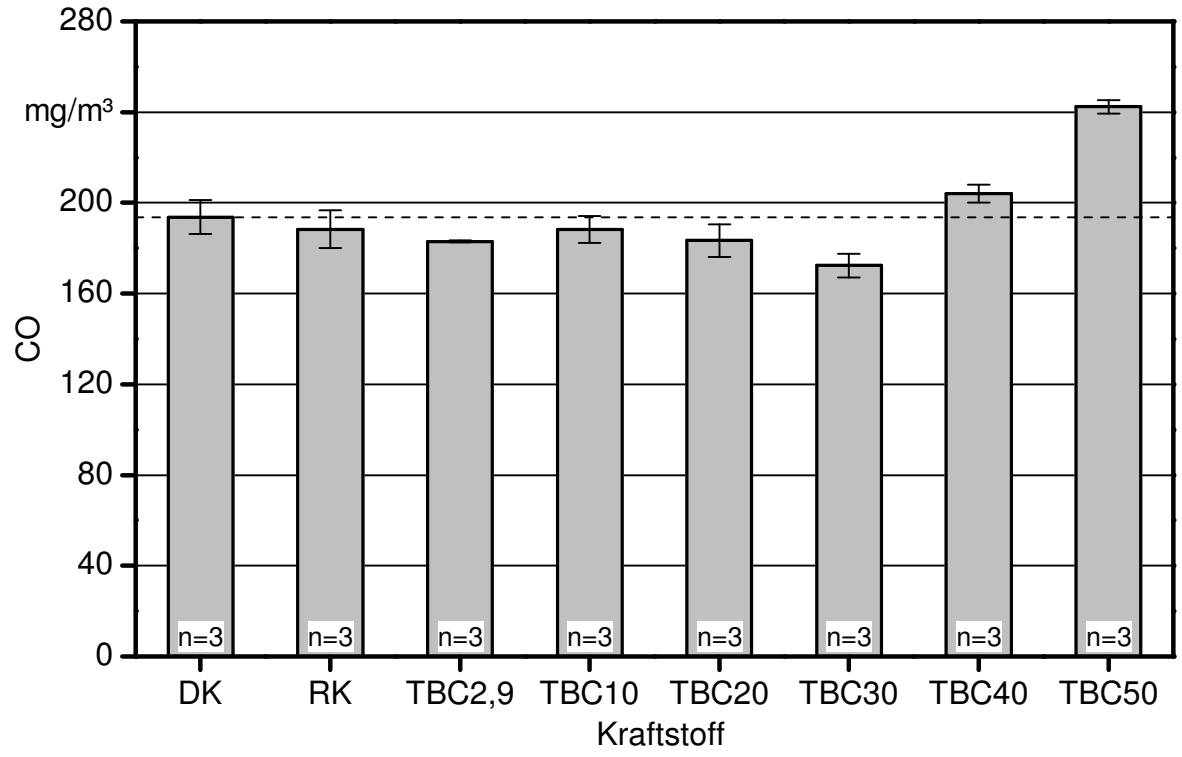


Abbildung 26: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

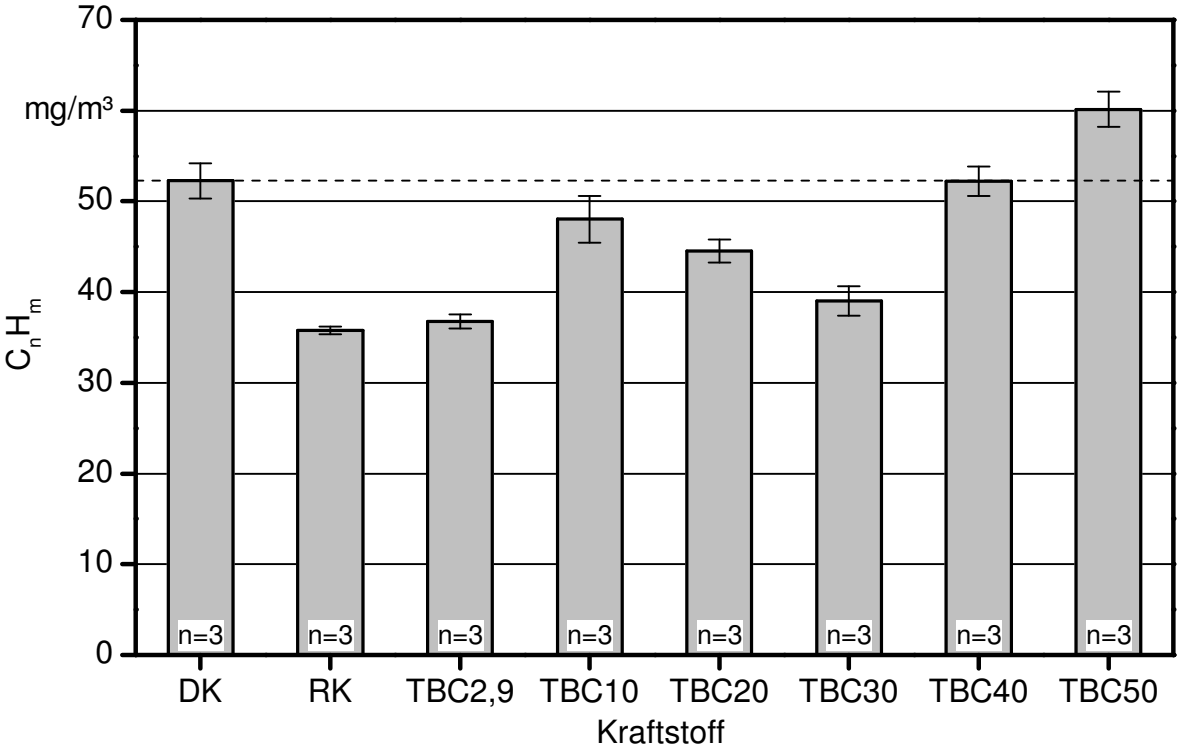


Abbildung 27: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

6.2.3 Mischkraftstoff Rapsöl-Tributylcitrat-Ethanol

Wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt, ist Ethanol nur begrenzt in Rapsölkraftstoff löslich. Jedoch ist ein Gemisch aus gleichen Teilen TBC und Ethanol bei Raumtemperatur in beliebiger Dosierung mit Rapsölkraftstoff mischbar. Aus diesem Grund und mit der Absicht den möglichen Ethanolanteil über 10 Gew.-% hinaus zu steigern und den Einfluss auf das Emissionsverhalten zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe mit Mischungen aus Rapsöl, TBC und Ethanol durchgeführt.

Allgemeines Betriebsverhalten

Bei den Mischungen mit jeweils 5 bzw. 10 Gew.-% der Beimischkomponenten war ein normaler Betrieb des Aggregates ohne Auffälligkeiten möglich. Bei den Mischungen mit jeweils 15 bzw. 25 Gew.-% war jedoch kein Dauerbetrieb mehr möglich. Bei E15TBC15 kam es während der zweiten Halbstundenmessung zu einem Leistungseinbruch bis hin zum automatischen Abstellen des Aggregats. Bei E25TBC25 trat dasselbe Phänomen bereits während der Spülphase vor der ersten Halbstundenmessung auf, sodass damit keine Emissionsmessungen durchgeführt werden konnten.

Abgasemissionen

Wie schon bei den Rapsöl-TBC-Blends wurden entgegen der Erwartungen bei den Mischkraftstoffen mit Ethanol und Tributylcitrat teilweise deutlich geringere Stickstoffoxidemissionen als bei reinem Rapsölkraftstoff gemessen, siehe Abbildung 28. Die größte Minderung von 31 % trat bei E15TBC15 auf, hierbei handelt es sich jedoch um eine Einzelmessung und es war kein stabiler Betrieb des Aggregats mehr möglich. Als Ursache für die geringeren NO_x-Emissionen kommen wie schon in den vorigen Abschnitten erläutert, die höhere spezifische Verdampfungswärme des Alkohols, sowie der langsamere Druckanstieg bei der Verbrennung der Gemische in Betracht.

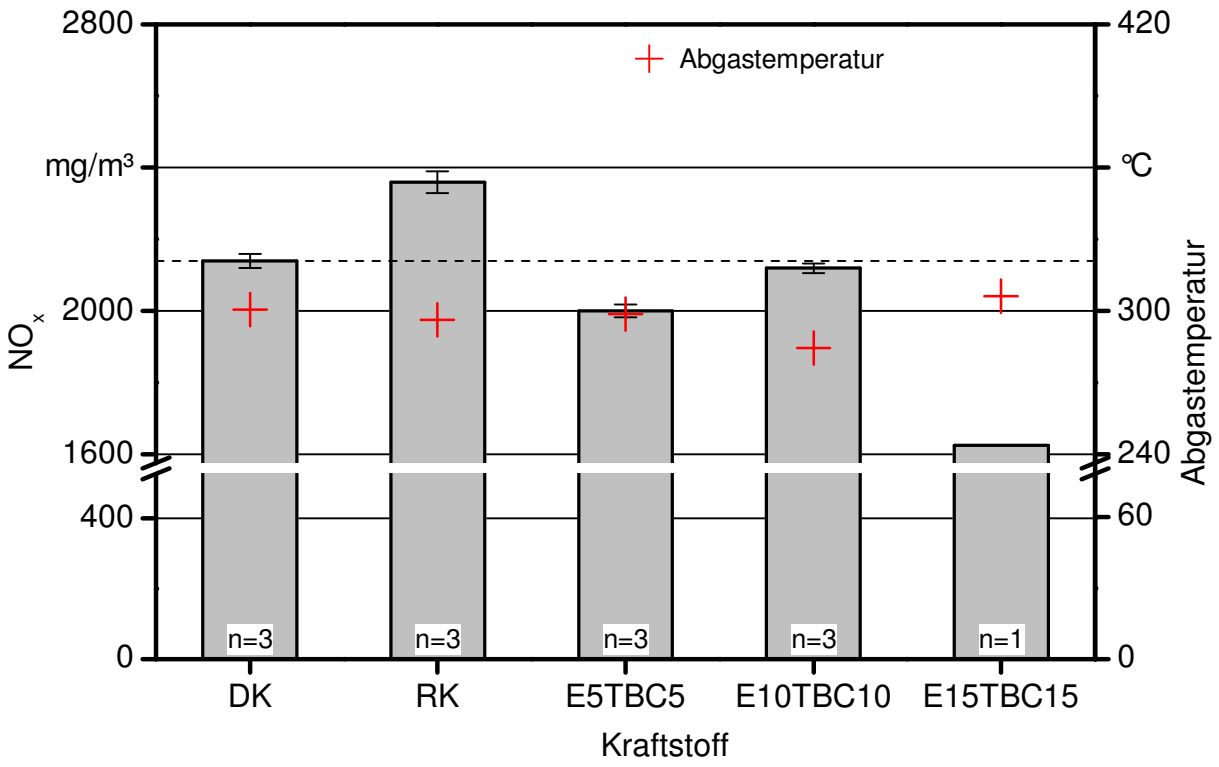


Abbildung 28: Stickstoffoxidemissionen und Abgastemperaturen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

Auch bei den Staubemissionen ist bei den Rapsöl-Ethanol-Tributylcitrat-Mischkraftstoffen eine eindeutig sinkende Tendenz mit steigender Konzentration zu erkennen, siehe Abbildung 29. Bei E10TBC10 wird ein Minimum erreicht das 47 % unter dem Wert von Dieselkraftstoff, 36 % unter dem Wert von reinem Rapsölkraftstoff und etwa auf demselben Niveau wie E10 liegt. Auch hier bestätigt sich also, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt im Kraftstoff (siehe Kapitel 3.5 und Anhang 7) eine Reduktion der Staubemissionen erreicht werden kann. Bei E15TBC15 ist ein leichter Anstieg gegenüber E10TBC10 erkennbar. Dieser Wert ist jedoch aufgrund der Einzelbestimmung und der kurz nach dessen Messung aufgetreten, kraftstoffbedingten Betriebsprobleme des Aggregats wenig belastbar.

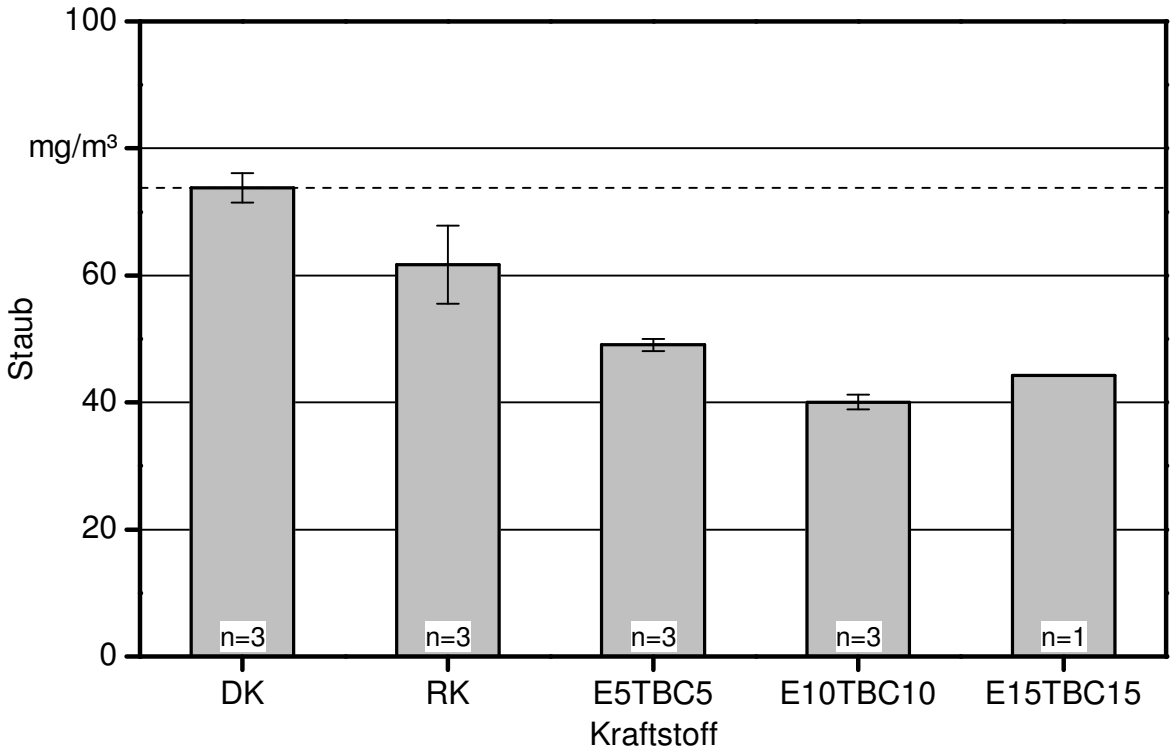


Abbildung 29: Staubemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

Bei den Kohlenmonoxidemissionen konnte keine deutliche Veränderung durch die gleichzeitige Beimischung von Ethanol und Tributylcitrat zu Rapsölkraftstoff festgestellt werden. Bei allen drei Mischungen liegen die Werte knapp über dem Niveau von reinem Rapsöl und Dieselkraftstoff, siehe Abbildung 30. Die Kohlenwasserstoffemissionen liegen hingegen bei allen drei Mischungen deutlich über denen von Rapsölkraftstoff und bei E5TBC5 sogar knapp über dem Wert von Diesel, siehe Abbildung 31.

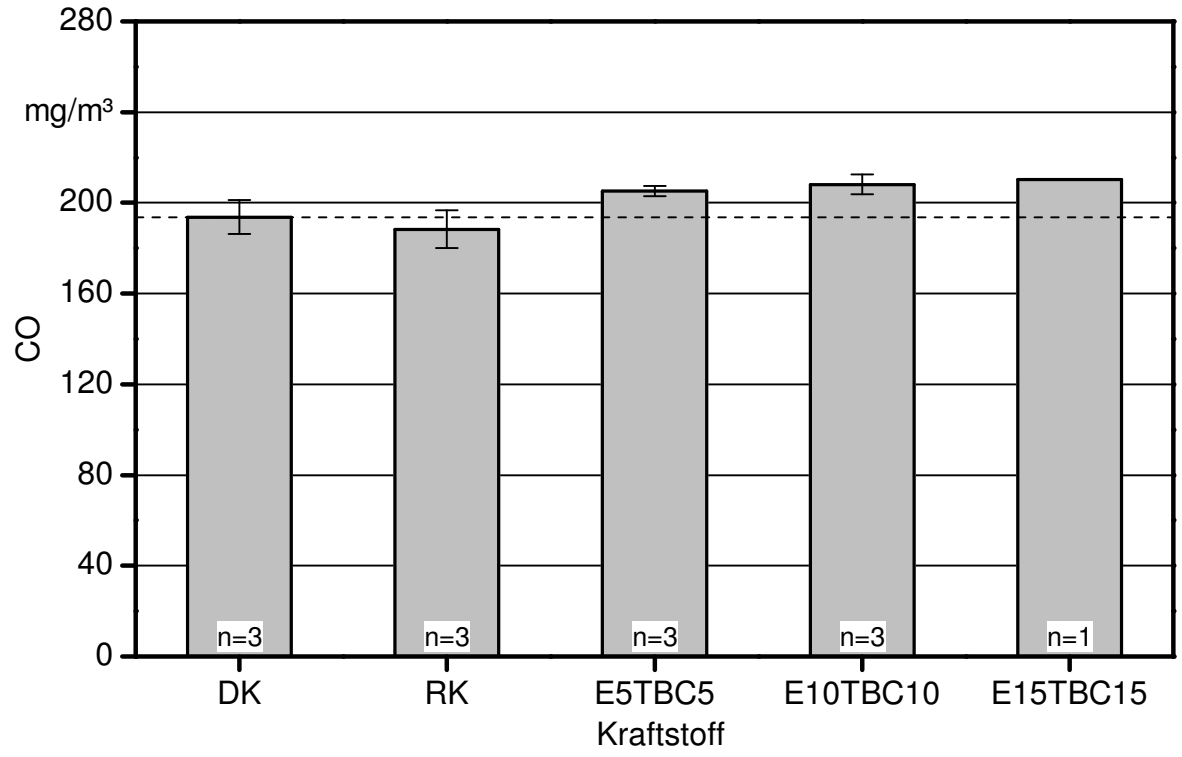


Abbildung 30: Kohlenmonoxidemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

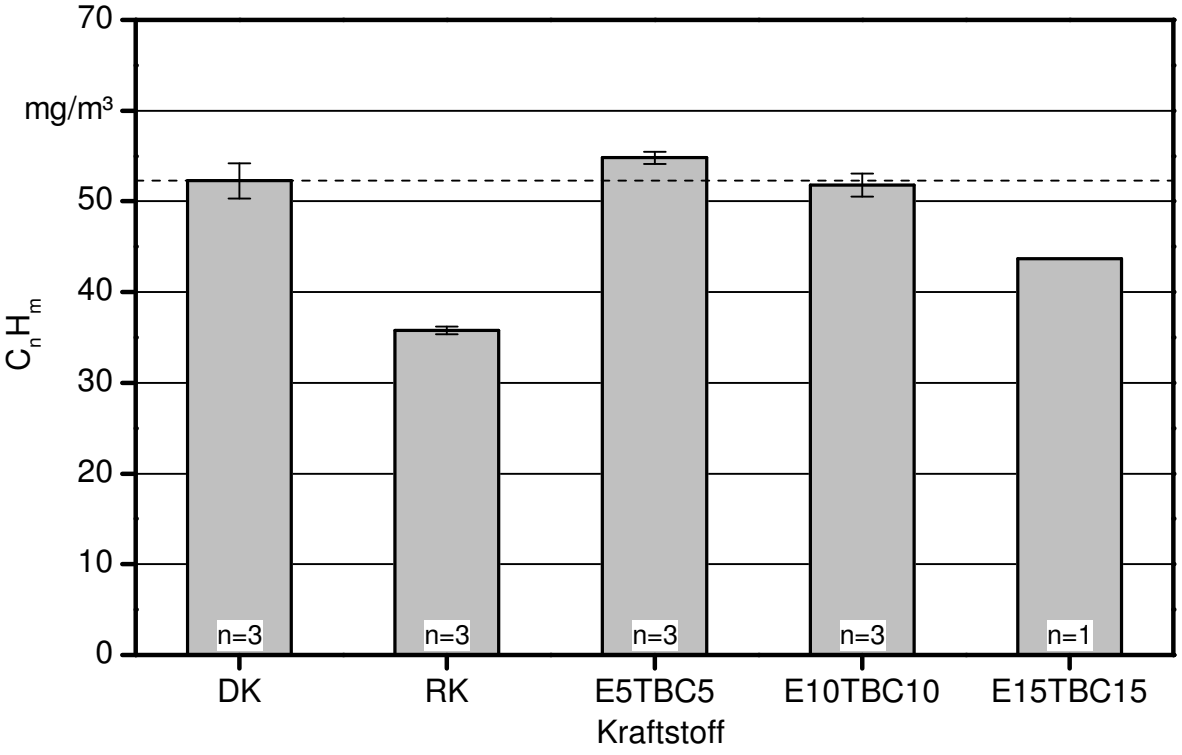


Abbildung 31: Kohlenwasserstoffemissionen des BHKW im Betrieb mit Rapsöl-Ethanol-TBC-Blends und Dieselkraftstoff (Mittelwerte aus n Halbstundenmittelwerten mit Schwankungsbreite)

6.3 Wirkungsgrad

In Abbildung 32 sind der thermische und elektrische Wirkungsgrad des Blockheizkraftwerkes beim Einsatz der verschiedenen Versuchskraftstoffe dargestellt. Bei den elektrischen Wirkungsgraden sind kaum Unterschiede zu erkennen, lediglich E10 erreicht mit 26,6 % einen leicht überdurchschnittlichen und TBC50 mit 25,7 % einen geringfügig niedrigeren Wert. Bei den thermischen Wirkungsgraden sind unabhängig von der Art der Beimischkomponenten leicht steigende Tendenzen mit Zunahme der Konzentration von Ethanol und bzw. oder TBC zu erkennen. Eine Ausnahme stellt nur TBC50 dar, hier ist der Gesamtwirkungsgrad im Vergleich zu dem niedriger dosierten TBC40 um 1,2 % schlechter. Dieses Verhalten kann anhand der Emissionswerte erklärt werden. Wenn weniger unvollständig oxidierte Kohlenwasserstoffe ausgestoßen werden, wird der Energiegehalt des Kraftstoffes besser genutzt und der Wirkungsgrad steigt. In dieses Bild passt auch die Verschlechterung des Wirkungsgrades bei TBC50, da hier auch die Emissionen von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Staub im Vergleich zu TBC40 ansteigen. Auch KANGLER [33] stellte durch die Beimischung von Ethanol bessere Motorwirkungsgrade fest, siehe Kapitel 3.5.

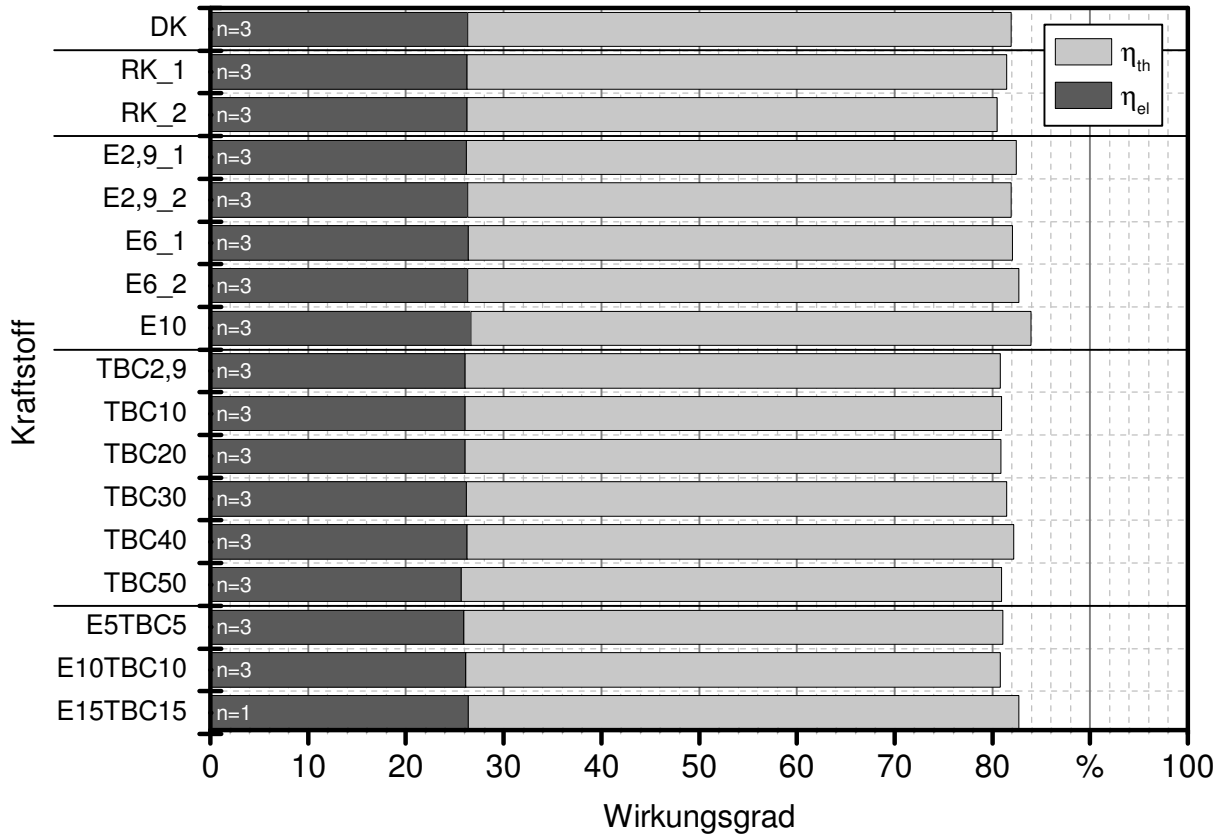


Abbildung 32: Wirkungsgrade des BHKW beim Einsatz der verschiedenen Versuchskraftstoffmischungen

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerung

Rapsölkraftstoff und Ethanol

Die Beimischung von Ethanol zu Rapsölkraftstoff ist durch die begrenzte Löslichkeit auf ca. 10 Gew.-% bei Raumtemperatur begrenzt. Eine Verschlechterung des Zündverhaltens wurde bis zu dieser Konzentration nicht festgestellt. Durch den geringeren Heizwert des Alkohols ist jedoch ein mit steigendem Anteil ansteigender Kraftstoffverbrauch zu erkennen. Schon eine relativ geringe Ethanolkonzentration kann zu einer deutlichen Verbesserung der Staubemissionswerte führen. Bei einer Messreihe wurden durch eine Beimischung von nur 6 Gew.-% Ethanol eine Reduktion um über 40 % im Vergleich zu reinem Rapsöl erreicht. Durch die jedoch bei einem Praxis-BHKW an unterschiedlichen Messtagen deutlich schwankenden Randbedingungen, ist dieser Effekt nicht immer gleich ausgeprägt. Ähnliche Werte wurden auch in anderen Untersuchungen bzgl. der Beimischungen von Ethanol zu Diesel- bzw. Rapsölkraftstoff aufgrund des hohen molekular gebundenen Sauerstoffgehaltes des Alkohols erreicht, siehe Kapitel 3.5. Unabhängig von äußeren Einflüssen wurde ein leichter Rückgang der Stickstoffoxidemissionen mit steigendem Ethanolanteil am ausgewählten Betriebspunkt (90 % Nennlast) ermittelt. Bei den Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen wurden keine signifikanten Veränderungen beobachtet.

Rapsölkraftstoff und Tributylcitrat

Tributylcitrat ist in Rapsölkraftsoff unbegrenzt löslich und eine Beimischung in beliebiger Konzentration möglich. Bis zu einem TBC-Anteil von 50 Gew.-% wurde keine deutliche Verschlechterung des Zündverzugs der Gemische festgestellt. Durch den geringeren Heizwert des Zitronensäureesters ist jedoch ein mit steigendem Anteil ansteigender Kraftstoffverbrauch zu erkennen. Bei den Stickstoffoxidemissionen wurde eine stetige Abnahme von bis zu 15 % mit steigender TBC-Konzentration beobachtet. Zudem wurde auch bei der Staubbeladung des Abgases bis zu einem Tributylcitratgehalt des Rapsölkraftstoffes von 30 bis 40 Gew.-% eine kontinuierliche Reduktion um bis zu 40 % erreicht, bei höherer Dosierung steigt der Wert wieder an. Die Angaben in der Patentschrift zu geringeren Staubemission bei der Verwendung von TBC als Kraftstoff konnte also bestätigt werden. Bei den Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen wurden zunächst keine eindeutigen Veränderungen bis 30 Gew.-% beobachtet, bei höheren Dosierungen dann aber ein deutlicher Anstieg.

Rapsölkraftstoff und Tributylcitrat und Ethanol

Tributylcitrat kann als Emulgator zwischen Ethanol und Rapsölkraftstoff eingesetzt werden. Im Gegensatz zu reinem Ethanol ist ein Gemisch aus gleichen Teilen des Alkohols und TBC bei Raumtemperatur unbegrenzt in Rapsöl löslich. Bei dem verwendeten BHKW und dem gewählten Betriebspunkt war eine maximale Konzentration von je 10 Gew.-% möglich. Bei höherer Dosierung war kein störungsfreier Motorbetrieb mehr gewährleistet. Bis zu dieser Dosierung wurde auch keine Verlängerung des Zündverzuges festgestellt. Aufgrund des geringeren Heizwertes der Komponenten der Mischkraftstoffe wurde ein Mehrverbrauch an Kraftstoff mit steigendem Anteil gemessen. Von allen

verwendeten Versuchskraftstoffen wurden bei dieser Versuchsreihe die niedrigsten Stickstoffoxidemissionen erreicht. Bei einer Konzentration von je nur 5 Gew.-% trat eine Minderung von 15 % auf. Auch die Staubbeladung des Abgases ist mit steigendem Anteil an Ethanol und TBC stark rückläufig. Der niedrigste Wert mit einer um 35 % geringeren Konzentration wurde bei der Mischung mit je 10 Gew.-% erreicht. Die Kohlenmonoxidemissionen zeigen im Gegensatz zu Rapsölkraftstoff nur leicht erhöhte Werte, die Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Abgas sind etwas stärker erhöht und liegen im Bereich von Dieselkraftstoff.

Rapsölkraftstoff und Triethylcitrat

Triethylcitrat weist im Vergleich zu Tributylcitrat ungünstigere Eigenschaften als Beimischkomponente zu Rapsölkraftstoff auf [25]. Zusätzlich ist es kaum in Pflanzenöl bzw. Dieselkraftstoff löslich und die Herstellung ist im Vergleich zu Ethanol komplexer und entsprechend teurer. Aus diesen Gründen wurde zunächst auf eine Versuchsreihe im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Fazit

Ein Einsatz von Tributylcitrat und bzw. oder Ethanol als Beimischung zu Rapsölkraftstoff ist bis zu bestimmten Konzentrationen ohne Anpassung eines in Standardkonfiguration betriebenen Pflanzenöl-Blockheizkraftwerkes möglich. Zumindest im Kurzzeitversuch, bei einer konstanten Last von 90 % der Nennleistung, konnten keine nachteiligen Auswirkungen auf den Betrieb des Aggregates festgestellt werden. Über die Langzeitwirkung eines entsprechenden Mischkraftstoffes auf verschiedene Motorbauteile oder auch das Schmieröl können keine Aussagen getroffen werden.

Eindeutig positive Auswirkungen wurden hinsichtlich der Staub- und Stickstoffoxidemissionen ermittelt. Die Konzentration dieser beiden Abgaskomponenten konnte durch den Einsatz von Mischkraftstoffen gleichzeitig reduziert werden. Bei Ethanol sind schon bei einer Konzentration von 6 bis 10 Gew.-% deutliche Verbesserungen möglich, bei Tributylcitrat sind deutlich höhere Konzentration von ca. 30 Gew.-% nötig, um einen ähnlichen Effekt zu erzielen. Auch ein Gemisch aus je 10 Gew.-% dieser beiden Komponenten führte zu einer deutlichen Reduktion der Staub- und NO_x-Emissionen. Die beiden weiteren limitierten Abgaskomponenten Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe wiesen jeweils gleichbleibende bis leicht erhöhte Werte auf, was jedoch durch einen Oxidationskatalysator weitgehend egalisiert werden kann.

Anhand der Messdaten und der Daten aus der Literatur kann Ethanol im Vergleich zu Tributylcitrat als Beimischkomponente zu Rapsölkraftstoff - bei geringerer Dosierung - eine insgesamt vorteilhaftere Wirkung auf das Emissionsverhalten eines Pflanzenöl-BHKW zugeschrieben werden. Nachteilig ist jedoch die sehr begrenzte Mischbarkeit des polaren Alkohols und des unpolaren Öles. Aus dieser Sicht scheint eine Mischung aus Rapsölkraftstoff als Grundkomponente mit relativ hoher Zündwilligkeit, Ethanol zur Minderung von Staub- und NO_x-Emissionen und Tributylcitrat als Emulgator und ebenfalls als Emissionsverbesserer als am besten geeignet. Sollte sich im Langzeitversuch keine Schädigung des Motorsystems ergeben, scheint eine derartige emissionsoptimierte

Kraftstoffmischung für den Einsatz in stationär betriebenen Motoren geeignet, wenn die Ergebnisse vom Versuchsmotor auf andere Motoren (v. a. moderne, direkt einspritzende mit Abgasnachbehandlung) übertragen werden können. Hinzu kommen neben der geringeren Umweltschädlichkeit der Abgase eines entsprechenden Mischkraftstoffes zusätzliche kraftstoffrelevante Vorteile wie eine geringere Viskosität oder auch eine erhöhte Oxidationsstabilität. Die höheren Kosten von Tributylcitrat (ca. 8 ct/MJ[6]) im Vergleich zu Rapsöl und Ethanol (je ca. 3 ct/MJ[6]) sind jedoch ein deutlicher Nachteil [25][56].

Derzeit wird zur Einhaltung der jeweils gültigen Abgasstufe hauptsächlich auf innermotorische Maßnahmen bzw. Abgasnachbehandlungssysteme in Verbindung mit Reinkraftstoffen gesetzt. Da jedoch in Zukunft mit weiteren Verschärfungen in der Reglementierung von Emissionen zu rechnen ist und auch Kraftstoffe mit einer möglichst hohen CO_2-Einsparung eingesetzt werden sollen, könnte sich durchaus eine Nachfrage nach emissionsoptimierten Biokraftstoffmischungen ergeben. Speziell bei stationär betriebenen Blockheizkraftwerken im urbanen Bereich, könnte nur durch geringfügige Beimischung von Ethanol und bzw. oder Tributylcitrat ohne teure Nachrüstung von Filtern der zunehmenden Feinstaubproblematik entgegengewirkt werden. Dazu sind jedoch noch weitere Untersuchungen, wie Langzeittests an verschiedenen Aggregaten inklusive regelmäßiger Schmierölkontrolle und Analysen des Abgases hinsichtlich nicht limitierter, schädlicher Abgasbestandteile (z. B. Aldehyde) nötig. Über die Auswirkungen in anderen Betriebspunkten bzw. transienten Lastzyklen wie sie in Kraftfahrzeugen auftreten, können noch keine Aussagen getroffen werden und es Bedarf ebenfalls weiterer Untersuchungen.

[6] Angabe in Eurocent pro Megajoule Energiegehalt, ohne Steuern

7 Zusammenfassung und Ausblick

Kraft-Wärme-Kopplung bietet die Möglichkeit einer nachhaltigen Energieversorgung, die in Deutschland noch ein enormes Ausbaupotential aufweist. Durch die hohe Rohstoffeffizienz von Blockheizkraftwerken kann eine erhebliche Einsparung von Treibhausgasen erreicht werden. Wird ein derartiges Aggregat zusätzlich mit nachhaltig produziertem Biokraftstoff wie, z. B. Rapsölkraftstoff betrieben, kann dessen Umweltfreundlichkeit noch weiter gesteigert werden.

Rapsölkraftstoff zeichnet sich durch eine geringe Ökotoxizität, der Möglichkeit der dezentralen Erzeugung und einer hohen Einsparung an Kohlendioxidemissionen gegenüber Dieselkraftstoff aus. Zudem treten in der Regel aufgrund des molekular gebundenen Sauerstoffs geringere Staubemissionen beim Einsatz als Kraftstoff in pflanzenöltauglichen Dieselmotoren auf. Nachteilig sind jedoch die meist erhöhten Stickstoffoxidemissionen.

Neben Pflanzenölen sind weitere Biokraftstoffe auf Basis von Zucker, Stärke oder Lignocellulose verfügbar. Beispiele dafür sind Ethanol und Tributylcitrat, beide können prinzipiell aus biogenen Reststoffen hergestellt werden und besitzen deshalb ein besonders großes Treibhausgaseinsparpotential. Aufgrund der geringen Zündwilligkeit ist ein Einsatz als Reinkraftstoff in konventionellen Dieselmotoren nicht möglich, aber eine begrenzte Beimischung zur Verbesserung des Emissionsverhaltens denkbar.

Bisherige Untersuchungen beschäftigen sich vor allem mit der Beimischung von Ethanol in Otto- oder Dieselkraftstoff. Einzelne Erfahrungen mit Rapsöl-Ethanol-Mischungen liegen ebenfalls vor, z. B. bei SLEZACKOVA und BRATSKY (2009) [46]. Für die Beimischung von Tributylcitrat zu Rapsölkraftstoff existieren bislang keine veröffentlichten Ergebnisse. In der Patentschrift DE 10 2009 015 441 A1 ist lediglich die rußmindernde Wirkung qualitativ beschrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein BHKW-Versuchsstand im Technikum des Technologie- und Förderzentrums in Straubing aufgebaut und das pflanzenöltaugliche Aggregat mit der notwendigen Sensorik und Messdatenerfassung zur Aufzeichnung der Betriebs- und Emissionswerte ausgestattet. Des Weiteren wurden Versuche mit unterschiedlichen Mischkraftstoffen aus der Hauptkomponente Rapsöl und Zusätzen von Ethanol und Tributylcitrat in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Um eine Versorgung des Aggregats mit einer gleichbleibenden Kraftstoffqualität zu gewährleisten, wurde besonders auf die Mischbarkeit der Komponenten geachtet.

Durch Beimischung von Ethanol und bzw. oder Tributylcitrat zu Rapsölkraftstoff konnte das Emissionsverhalten des im vorliegenden Bericht untersuchten Blockheizkraftwerkes deutlich verbessert werden. Bei den Staubemissionen wurde eine Verringerung um über 40 % erreicht und die Stickstoffoxidemissionen konnten unter das Niveau von Dieselkraftstoff gesenkt werden, ohne konstruktive Veränderungen am Aggregat vorzunehmen oder ein Abgasnachbehandlungssystem nachzurüsten. Als Grund dafür wurden ein steigender Anteil molekular gebundenen Sauerstoffs und ein flacherer Druckanstieg wäh-

rend der Verbrennungsphase identifiziert. Bei den Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen traten kaum Veränderungen auf. Während der Kurzzeituntersuchungen wurde bis zu bestimmten Konzentrationen der Beimischkomponenten nicht nur ein problemloser Betrieb des Aggregates festgestellt, sondern sogar eine Wirkungsgradsteigerung um über 2 % ermittelt. Während der Versuche wurde innerhalb der einzelnen Messreihen eine gute Wiederholbarkeit der Werte erreicht, aufgrund der schwankenden Randbedingungen an einem Praxis-BHKW wurden jedoch teilweise deutliche Unterschiede zwischen den Messreihen an verschiedenen Tagen festgestellt.

Insgesamt ist die Verbesserung des Emissionsverhaltens des untersuchten Pflanzenöl-BHKW durch Beimischung von Ethanol stärker als durch die Beimischung von Tributylcitrat. Alkohol ist in Rapsöl jedoch nur sehr begrenzt löslich, Tributylcitrat kann aber als Emulgator verwendet werden. Das ternäre System bildet eine stabile Mischung und nutzt die stark emissionsverbessernde Wirkung von Ethanol.

In einem weiteren Schritt sollten Dauerversuche mit den Blends durchgeführt werden, die durch gute Mischbarkeit der Komponenten, geringe Emissionswerte und hohe Wirkungsgrade als am besten geeignet erscheinen, um so die Eignung als alternativen Kraftstoff für Dieselmotoren zu verifizieren. Des Weiteren sollten auch Versuche mit anderen Motoren und an weiteren relevanten Betriebspunkten durchgeführt werden.

Falls in Zukunft stabile politische Rahmenbedingungen für den Einsatz von derartigen Biokraftstoffmischungen geschaffen werden und ein wirtschaftlicher Betrieb von damit betriebenen Blockheizkraftwerken sichergestellt wird, könnte dadurch ein wertvoller Beitrag zu einer sicheren, regelbaren, nachhaltigen und emissionsreduzierten Energieversorgung geleistet werden.

Summary

Combined heat and power generation (CHP) is a promising possibility for a sustainable energy supply and has a huge development potential in Germany. Due to the high efficiency of CHP plants, an enormous amount of greenhouse gas emissions can be avoided. If such a system is operated with sustainably produced biofuels, such as rapeseed oil, its environmental friendliness can be increased additionally.

Fuel from rapeseed oil is characterized by a low ecological toxicity, the possibility of a decentralized production and a high saving in carbon dioxide emissions compared to diesel fuel. In addition, less dust is emitted if vegetable oil is burned in a compatible diesel engine due to the molecularly bound oxygen. The normally increased nitrogen oxide emissions however are a disadvantage.

Additionally to vegetable oils, sugar-, starch- or lignocellulose-based biofuels are available, too. Examples are ethanol or tributylcitrate. Both can be produced from biogenic residues and therefore have a huge greenhouse gas saving potential. Due to their low ignitibility the use of ethanol or tributylcitrate as a pure fuel for conventional diesel engines is impossible, but a limited admixture in order to improve the emission behavior is possible.

Previous studies focused on blending gasoline or diesel fuel with ethanol. Only few experiences with rapeseed oil ethanol blends are available, e.g. SLEZACKOVA and BRATSKY (2009) [46]. Concerning admixture of tributylcitrate to rapeseed oil fuel, there are currently no published results available. Only in the patent DE 10 2009 015 441 A1 the dust emission reducing effect is described qualitatively.

Within the scope of this work a CHP test stand was built up in the technical center of the technology and support center in Straubing. The vegetable oil compatible unit was equipped with the necessary sensors and data logger in order to record the operating and emission behavior. Furthermore experiments with different fuel mixtures consisting of rapeseed oil as main component and various contents of ethanol and tributylcitrate were carried out. In order to ensure the supply of the engine with a constant fuel quality, special attention was paid to the miscibility of the components.

By adding ethanol or tributylcitrate to rapeseed oil fuel, the emission behavior of the examined CHP unit was significantly improved. A reduction in dust emissions of more than 40 % was achieved and the nitrogen oxide emissions could be reduced below the level of diesel fuel without any structural changes of the unit or retrofitting of an exhaust gas aftertreatment system. As main reasons an increasing content of molecularly bound oxygen and a slower pressure increase during the combustion phase were identified. The hydrocarbon and carbon monoxide emissions were hardly influenced. During the short-term studies not only a trouble-free operation of the unit, up to certain concentrations of the admixture components, was assessed, but also an increase in engine efficiency by more than 2 % was measured. During the experiments a good repeatability of the results was achieved within each test series, but due to the varying ambient conditions on a practical CHP, considerable differences between different days have occurred.

Generally the improvement of the emission behavior of the examined vegetable oil CHP, by blending its rapeseed oil fuel with ethanol, was higher than by blending it with tributylcitrate. However, alcohol and vegetable oil are hardly soluble, but tributylcitrate can be used as an emulsifier. The ternary system forms a stable mixture and has the strong emission reducing effect of ethanol.

In a further step long term tests with the most promising blends, with adequate miscibility of the components, good emission behavior and high engine efficiency should be carried out in order to verify their suitability as an alternative fuel for diesel engines. Furthermore experiments with other types of engines and at different operating points must be conducted.

If in the future stable political requirements and an economical operation of biofuel CHP plants should be available, optimized biofuel blends could provide a valuable contribution to a safe, controllable, sustainable and emission reduced energy supply.

Quellenverzeichnis

[1] ANONYMUS (2002): Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft) vom 24. Juli 2002 (GMBl. 2002, Heft 25-29, S. 511-605)

[2] ANONYMUS (2002): Gesetz für die Erhaltung, die Modernisierung und den Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung (Kraft-Wärme-Kopplungsgesetz), Ausfertigungsdatum: 19.03.2002, Zuletzt geändert durch Art. 11 G v. 28.7.2011 I 1634

[3] ANONYMUS (2008): Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG), Ausfertigungsdatum: 25.10.2008, Zuletzt geändert durch Art. 2 Abs. 69 G v. 22.12.2011 I 3044

[4] ANONYMUS (2009): Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von flüssiger Biomasse zur Stromerzeugung (Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung - BioSt-NachV), Ausfertigungsdatum: 23.07.2009, Zuletzt geändert durch Art. 2 Abs. 70 G v. 22.12.2011 I 3044

[5] ANONYMUS (2009): Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von Biokraftstoffen (Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung - Biokraft-NachV), Ausfertigungsdatum: 30.09.2009, Zuletzt geändert durch Art. 2 Abs. 71 G v. 22.12.2011 I 3044

[6] 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

[7] BACH, F.; LÜFT, M.; BARTOSCH, S.; SPICHER, U. (2011): Einfluss von Diesel-Ethanol-Wasser-Emulsionskraftstoffen auf die Dieselmotor-Emissionen. MTZ Motortechnische Zeitschrift, Jg. 72, Nr. 5, S. 408–414

[8] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (LFU) (2003): Pflanzenölbetriebene Blockheizkraftwerke. 12 Seiten

[9] BERNSTEIN, LENNY; PACHAURI, R. K.; REISINGER, ANDY (2008): Climate change 2007. Synthesis report. Geneva, Switzerland: IPCC. 103 Seiten. ISBN 92-9169-122-4

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

[11] BRINGEZU, S.; SCHÜTZ, H.; O'BRIEN, M.; KAUPPI, L.; HOWARTH, R. W.; MCNEELY, J.; OTTO, M.; WEIZSÄCKER, E. U. V.; BUSTAMANTE, E.; AKSORNKOAE, S.; SIRIBAN-MANALANG, A. B.; MCGLADE, J.; SUH, S. (2009): Assessing Biofuels. Towards sustainable production and use of resources. New York: United Nations Environment Programme (UNEP), 118 Seiten, ISBN 978-92-807-3052-4

[12] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU) (2012): Mini-KWK-Anlagen werden wieder durch das Bundesumweltministerium gefördert. Nationale Klimaschutzinitiative leistet wichtigen Beitrag zur Ausschöpfung der Energieeinsparpotenziale im Wärmemarkt, Datum: 18.01.2012. Pressemitteilung, BMU-Pressedienst Nr. 005/12. Berlin, 2 Seiten

[13] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU) (2012): Richtlinien zur Förderung von KWK-Anlagen bis 20 kW_{el}, Datum: 17.01.2012. Kontaktperson: Rid, U. Berlin, 5 Seiten

[14] 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

[15] BUNDESVERBAND KRAFT-WÄRME-KOPPLUNG E. V. (2009): Kraft-Wärme-Kopplung. Chance für Wirtschaft und Umwelt. 2. Aufl., 28.10.2009, 13 Seiten, URL: http://www.bkwk.de/aktuelles/Broschur/Broschur_Internet.pdf. (Stand: 23.04.2012)

[16] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1974): DIN 51755: Prüfung von Mineralölen und anderen brennbaren Flüssigkeiten. Bestimmung des Flammpunktes im geschlossenen Tiegel nach Abel-Pensky. März 1974. Berlin: Beuth, 6 Seiten

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

[18] 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

[19] EUROSTAT (2012): URL: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data/main_tables (Stand: 31.07.2012)

[20] FA. KONRAD WEIGEL ENERGIETECHNIK (1998): Betriebsanleitung. Blockheizkraftwerk. Typ KW7-3K-AP, 12 Seiten

[21] GARBE, T. (2002): Senkung der Emissionen eines PKW mit direkteinspritzendem Dieselmotor durch Verwendung von Kraftstoffen mit abgestimmtem Siede- und Zündverhalten. Dissertation. Universität Hannover, 144 Seiten

[22] GEORGI, W.; METIN, E. (2012): Einführung in LabVIEW. 5. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 568 Seiten, ISBN 978-3-446-42386-2

[23] 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

[24] HEIZOEL24 – INTERAID GMBH (2012): URL: http://www.heizoel24.de/heizoel-sorten (Stand: 02.08.2012)

[25] HOFENEDER, M. T. (2012): Eigenschaften und Eignung von Triethylcitrat und Tributylcitrat als Kraftstoff. Diplomarbeit. Durchgeführt am Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe. Hochschule Weihenstephan-Triesdorf, University of Applied Sciences. Weihenstephan-Triesdorf, 111 Seiten

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

[27] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2011): Key world energy statistics. URL: http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2011/key_world_energy_stats.pdf (Stand: 08.08.2012)

[28] JAMAL, R.; HAGESTEDT, A. (2001): LabVIEW. Das Grundlagenbuch. 3. Aufl. München: Addison-Wesley, 559 Seiten, ISBN 3-8273-1714-2

[29] JANSSEN, A.; JAKOB, M.; SCHNORBUS, T.; KOLBECK, A. (2011): Chancen und Herausforderungen der Ethanolbeimischung zum Dieselkraftstoff. MTZ Motortechnische Zeitschrift, Jg. 72, Nr. 7-8, S. 572–577

[30] JANSSEN, A.; MUETHER, M.; PISCHINGER, S.; KOLBECK, A.; LAMPING, M. (2009): Tailor-Made Fuels: The Potential of Oxygen Content in Fuels for Advanced Diesel Combustion Systems. SAE 2009 Fuels and Lubricants Meeting, San Antonio; 2009-01-2765

[31] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (2009): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2. Aufl. Dordrecht; Heidelberg; London; New York: Springer-Verlag, 1030 Seiten, ISBN 978-3-540-85094-6

[32] KANGLER, W. (2009): In situ variable Ethanol-Dieselmischung zur Emissonsverbesserung bei Serien-Dieselmotoren. In: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e. V. (OTTI) (Hrsg.): 18. Symposium BIOENERGIE. Festbrennstoffe - Europäische Bioenergiemärkte, Feuerungstechnik/Emissionsminderung, Bereitstellungskonzepte, Innovative Konzepte inkl. KWK, Bioenergie und nachhaltige Energieversorgung; Biokraftstoffe - Nachhaltigkeit, Kraftstoff. Wissen für Profis. Regensburg: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e. V. (OTTI), S. 262–266, ISBN 978-3-941785-07-6

[33] KANGLER, W. (2012): Alternative Kraftstoffe effizient genutzt; Präsentation und Telefonat mit dem Entwicklungsleiter der bioltec systems GmbH, Nittenau am 27.06.2012

[34] 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

[35] KOLLAR, M. (1999): Abgasemission und Betriebsverhalten beim Einsatz von Pflanzenölen im Wirbelkammer-Dieselmotor und Kochherd - Ein Beitrag zur Lösung von Energieproblemen in den Tropen und Subtropen. VDI-Reihe 15, Nr. 217. Düsseldorf: VDI-Verlag, 156 Seiten

[36] KUBOTA CORPORATION (1998): Bedienungsanleitung. Kubota Dieselmotor. Modelle D1403-BG. V1903-BG. F2803-BG. D1703-BG. V2203-BG. Druck: Japan, 50 Seiten

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

[38] MENRAD, H.; KÖNIG, A. (1982): Alkoholkraftstoffe. Innovative Energietechnik. Wien: Springer-Verlag, 279 Seiten, ISBN 3-211-81696-8

[39] MOLLENHAUER, K. (1997): Handbuch - Dieselmotoren, Berlin: Springer-Verlag, 1029 Seiten, ISBN 3-540-62514-3

[40] MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. (2007): Handbuch Dieselmotoren. 3. Aufl. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 536 Seiten, ISBN 978-3-540-72164-2

[41] MUNACK, A.; HERBST, L.; KAUFMANN, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; KRAHL, J.; BÜNGER, J. (2005): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben "Vergleich von Shell Mittel-Destillat, Premium-Dieselkraftstoff und fossilem Dieselkraftstoff mit Rapsölmethylester". Projektlaufzeit: 01.10.2004 - 31.03.2005. Braunschweig: Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), 36 Seiten

[42] REICHERT, G. (2009): Klimaschutz in der Europäischen Union. Das EU-Klimaschutzpaket vom 23. April 2009. Centrum für Europäische Politik (CEP). URL: http://www.cep.eu/fileadmin/user_upload/Kurzanalysen/Klima-Dossier/CEP-Dossier_EU-Klimaschutz.pdf (Stand: 06.08.2012)

[43] 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

[44] RETHWILM, H. (2005): Emissionsminderung durch Ethanolbeimischung zu Diesel. In: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e. V. (OTTI) (Hrsg.): 14. Symposium BIOENERGIE - Festbrennstoffe, Flüssigkraftstoffe, Biogas, 24. und 25. November 2005, Kloster Banz, Bad Staffelstein. Regensburg: Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e. V. (OTTI), S. 242–244, ISBN 3-934681-42-5

[45] RÖMPP CHEMIE LEXIKON (1990), 9. Auflage, Band 1-6. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 762 Seiten

[46] SLEZACKOVA, M.; BRATSKY, D. (2009): Diesel fuels from renewable sources. In: SLOVNAFT VÚRUP, Inc. Research Institute of Petroleum and Hydrocarbon Gases Bratislava Slovak Republic (Hrsg.): 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009.

[47] THUNEKE, K (2009): Untersuchungen zu Abgasemissionen und zum Einsatz von Staubfiltersystemen bei rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken. Dissertation. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI, Nr. 478, 191 Seiten, ISSN-Nr. 0931-6264

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

[49] UMWELTBUNDESAMT (2008): Gesundheitliche Bewertung von Kohlendioxid in der Innenraumluft. URL: http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/publikationen/adhoc/kohlendioxid_2008.pdf, (Stand: 19.06.12)

[50] UMWELTBUNDESAMT (2012): URL: http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/no.htm. (Stand: 20.06.2012)

[51] UMWELTBUNDESAMT (2012): URL: http://www.umweltbundesamt.de/luft/schadstoffe/co.htm. (Stand: 20.06.2012)

[52] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE E. V. (2004): VDI 3985: Grundsätze für Planung, Ausführung und Abnahme von Wärme-Kraft-Kopplungsanlagen mit Verbrennungskraftmaschinen. Februar 1996. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 63 Seiten

[53] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE E. V. (2006): VDI 2066 Blatt 1: Messen von Staub. Staubmessung in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung. November 2006. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 111 Seiten

[54] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. (2001): Verbrennung. Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. 3. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 326 Seiten, ISBN 3-540-42128-9

[55] WIDMANN, B. A.; THUNEKE, K.; LINK, H.; REMMELE, E. (2002): Pflanzenölbetriebene Blockheizkraftwerke. Betriebs- und Emissionsverhalten ausgewählter bayerischer Anlagen, Schwachstellenanalyse und Bewertung. Abschlussbericht. Nr. 175. München: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), 159 Seiten

[56] WORLD ASSOCIATION OF BEET AND CANE GROWERS (2012): FlashMarket April – Mai 2012. URL: http://www.wabcg.org/ (Stand: 08.08.2012)

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

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Es wurden keine anderen Quellen und Hilfsmittel, als die im Quellenverzeichnis angegebenen benutzt. Alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit war in dieser oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung.

_____

Unterschrift

Anhang

Anhang 1: Analyse Rapsölkraftstoff 1

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwert DIN 51605:2010-09	Einheit
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	919,9	900 - 925	kg/m^3
Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	266,5	min. 101	°C
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	35,53	max. 36,0	mm^2/s
Heizwert, unterer	DIN 51 900-2	37,1	min. 36	MJ/kg
Cetanzahl	DIN EN 15195	44,1	min. 40	-
Iodzahl	DIN EN 14111	109	max. 125	g Iod/100g
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	3,1	max. 10	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	21	max. 24	mg/kg
Säurezahl	DIN EN 14104	0,034	max. 2,0	mg KOH/g
Oxidationsstabilität 110 °C	DIN EN 14112	10,1	min. 6,0	h
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<0,5	max. 12	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	max. 20	mg/kg
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	158	max. 750	mg/kg
C12:0 / Laurinsäure	ISO 5508	<0,1	-	% (m/m)
C14:0 / Myristinsäure		<0,1	-	% (m/m)
C16:0 / Palmitinsäure		4,8	-	% (m/m)
C16:1 / Palmitoleinsäure		0,3	-	% (m/m)
C18:0 / Stearinsäure		1,7	-	% (m/m)
C18:1 / Ölsäure		62,2	-	% (m/m)
C18:2 / Linolsäure		20,5	-	% (m/m)
C18:3 / Linolensäure		7,8	-	% (m/m)
C20:0 / Arachinsäure		0,6	-	% (m/m)
C20:1 / Gadoleinsäure		1,2	-	% (m/m)
C22:0 / Behensäure		0,3	-	% (m/m)
C22:1 / Erucasäure		0,3	-	% (m/m)
C24:0 / Lignocerinsäure		0,1	-	% (m/m)

Anhang 2: Analyse Rapsölkraftstoff 2

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwert DIN 51605:2010-09	Einheit
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	**920,1**	910,0 - 925,0	kg/m^3
Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	**> 101**	min. 101	°C
Kin. Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	**35,45**	max. 36,0	mm^2/s
Heizwert, unterer	DIN 51 900-2	**37,4**	min. 36,0	MJ/kg
Cetanzahl	DIN EN 15195	**46,2**	min. 40	-
Iodzahl	DIN EN 14111	**110**	max. 125	g Iod/100g
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	**1,1**	max. 10	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	**2**	max. 24	mg/kg
Säurezahl	DIN EN 14104	**0,057**	max. 2,0	mg KOH/g
Oxidationsstabilität 110 °C	DIN EN 14112	**9,1**	min. 6,0	h
Phosphorgehalt	DIN 51627-6	**1,7**	max. 3,0*	mg/kg
Calciumgehalt		**1,2/1,2****	max. 1,0*	mg/kg
Magnesiumgehalt		**<0,5**	max. 1,0*	mg/kg
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	**64**	max. 750	mg/kg

Anhang 3: Analyse Dieselkraftstoff

Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Grenzwerte		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	52,1	52,0	54,0	-
Dichte (15 °C)	ISO 3675	837	833,0	837,0	kg/m3
Destillationsbeginn, IBP	DIN EN ISO 3405	177,0	-	-	% (V/V)
10 % (V/V) aufgefangen bei		206,0	-	-	% (V/V)
50 % (V/V) aufgefangen bei		262,4	-	-	°C
90 % (V/V) aufgefangen bei		328,0	-	-	°C
95 % (V/V) aufgefangen bei		347,8	345	350	°C
Destillationsende, FBP		365,0	-	370	°C
Flammpunkt P.-M.	DIN EN ISO 2719	65,0	55	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-30	-	-5	% (V/V)
Cloudpoint	ISO 3015	-8	-	-	mm2/s
Kin. Viskosität (30 °C)	DIN EN ISO 3104	3,057	-	-	mm2/s
Kin. Viskosität (40 °C)		2,498	2,300	3,300	mm2/s
Gesamtaromaten	IP 391	27,8	-	-	% (m/m)
Monoaromaten		24,6	-	-	% (m/m)
Diaromaten		3,0	-	-	% (m/m)
Polyaromaten (2 + 3)		3,2	3,0	6,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	ASTM D5453	8,5	-	10	mg/kg
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,1	-	0,2	% (m/m)
Korrosionswirkung auf Kupfer	DIN EN ISO 2160	1	-	1	Korr.Grad
Oxidasche	DIN EN ISO 6245	<0,001	-	0,010	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	0,0030	-	0,02	% (m/m)
Säurezahl	ASTM D 974	<0,02	-	0,02	mg KOH/g
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	0,012	-	0,025	mg/ml
HFRR (Lubricity) 60°C	CEC-F-06-A-96	379	-	400	µm
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN 51 627-1	<0,5	-	none added	% (m/m)
Kohlenstoffgehalt	ASTM D 3343	85,9	-	-	% (m/m)
Wasserstoffgehalt		13,4	-	-	% (m/m)
C:H Ratio (H=1)		6,4	-	-	-
H:C Ratio (C=1)		0,155	-	-	-
Heizwert, unterer	ASTM D 3338	42,9	-	-	MJ/kg
Heizwert, unterer		18441	-	-	Btu/lb

Anhang 4: Analyse Bioethanol

RICHTER CHEMIE

Chemische Produkte • Lohnabfüllung

Richter GmbH
Konrad-Zuse-Str.3
54552 Nerdlen, GERMANY

Tel. (+49) 06592-958 525
Fax: (+49) 06592-958 462
info@richter-chemie.de

Produktspezifikation BioFair-Ethanol 100%

Parameter	Test Method	Unit	Actual value	Specification
Ethanol	DIN 12603	% mas	99,9	min 99,9
Water	DIN EN ISO 12937	ppm	507	max. 2000
Density at 20°C	DIN 12603	kg/m³	789,9	789,2-792,3
Appearance	visual		clear and bright	clear and bright
Smell-flavour	DIN 10950		neutral	neutral
Methanol	GC Verbio- Method	ppm	49	max. 300
Higher alcohols (C^2-C^5)	GC Verbio- Method	ppm	1452	max. 2000
Ester [calculated as Ethylacetate]	GC Verbio- Method	ppm	228	max. 500
Aldehydes [calculated as Acetaldehyde]	GC Verbio- Method	ppm	179	max. 500
Acidity [calculated as acetic acid]	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	24	max. 40
Chloride	ASTM 4929 B	ppm	<1,0	max. 1,0
Sulphur	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	<1,0	max. 1,0
Content of sodium	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	<1,0	max. 1,0
Iron	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	<1,0	max. 1,0
Nitrogen as NH^3	ASTM D1614-03	ppm	<1,0	max. 1,0
Content of copper	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	<0,1	max. 1,0
Content of phosphorus	analog DIN EN ISO 11885 (E22)	ppm	<0,5	max. 0,5
insoluble Matter	ASTM D 1353:2003	mg/100ml	<10	max. 10

* Bioethanol vergällt mit 0,3 g Denatoniumbenzoat (Bitrex) auf 100 l r.A. und 1% MEK

Version: Juli 2009

Anhang 5: Analyse Triethylcitrat

Jungbunzlauer Ladenburg GmbH
Dr. -Albert-Reimann-Str. 18
DE-68526 Ladenburg
Tel: +49-6203-104 0
www.jungbunzlauer.com

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
im Kompetenzzentrum f. nachw. Rohstoffe
Schulgasse 18
94315 Straubing

Jungbunzlauer

Analysenzertifikat

Erstellungsdatum	Ihre Bestellnummer/ Datum	Lieferschein / Abgangsdatum
10.04.2012	Email Herr Prettereb / 04.04.2012	80371953 000010 / 10.04.2012
Unsere Referenz / Datum	**Kundennummer**	**Eintreffdatum**
348835 000010 / 05.04.2012	213971	12.04.2012

Material / Produkt / Bezeichnung
101791 / FÜR VERSUCHE / CITROFOL® AI in 25 kg Kanistern

Versandstelle
Jungbunzlauer Ladenburg GmbH, Industriegebiet 1 / Altwasser Nord,- 68526 Ladenburg

Charge	Menge	Herstelldatum	Verfallsdatum**	Produktionswerk
3026921	25 KG	23.11.2011	11.2014	Ladenburg, Germany

Triethylcitrat

Eigenschaften:
Klare, viskose, farblose bis fast farblose Flüssigkeit; wesentlich geruchlos; löslich in Wasser, mischbar mit Ethanol und Ether

Parameter	Einheit	Spezifikation		Wert
Eigenschaften				entspricht
Geruch				entspricht
Identifikation	gemäß Vorschriften			entspricht
Farbe	APHA		< = 30,0	0,0
Farbe	BG		> = 6,5	entspricht*
Trübung	NTU		< = 2,00	0,14
Acidität (als Citronensäure)	%		< = 0,020	0,002
Gehalt	%		> = 99,00	99,95
Nebenprodukte einzeln	%		< = 0,2	entspricht
Nebenprodukte total	%		< = 0,5	entspricht
Wasser (KF)	%		< = 0,25	0,01
Schwermetalle als Pb	mg/kg		< = 5	entspricht*
Arsen	mg/kg		< = 3	entspricht*
Blei	mg/kg		< = 1	entspricht*
Quecksilber	mg/kg		< = 1	entspricht*
Sulfatasche	%		< = 0,1	entspricht*
Brechungsindex (n) 25/D		1,439	- 1,441	1,441
Spezifische Dichte (d) 25/25		1,135	- 1,139	1,138

Wir bestätigen hiermit, dass dieses Produkt den Anforderungen der aktuellsten Ausgabe der Europäischen Pharmakopoe (Ph. Eur.), der United States Pharmacopeia (USP), des Food Chemicals Codex (FCC) und der EU Richtlinie 2008/84/EG entspricht. Alle analytischen Methoden entsprechen den Vorschriften der aktuellsten Ausgabe der Ph. Eur., der USP, des FCC oder äquivalenten Testmethoden. Testmethoden sind auf Anfrage erhältlich.

*) die Analyse wird mit "In-Process Control"-Tests oder stichprobenartigen Endprodukt-Tests bestätigt.
**) Das auf der Verpackung aufgedruckte Verfallsdatum kann sich um einen Monat vom AZ unterscheiden, sofern die Charge über den Monatswechsel hinaus produziert wurde.

Dieses EDV erstellte Zertifikat ist ohne Unterschrift gültig.

Dr. Jochen Jung
Quality Control Manager

ISO 9001:2008 zertifiziert von DNV Zertifizierung und Umweltgutachter GmbH.

Anhang 6: Analyse Tributylcitrat

Jungbunzlauer Ladenburg GmbH
Dr. -Albert-Reimann-Str. 18
DE-68526 Ladenburg
Tel: +49-6203-104 0
www.jungbunzlauer.com

Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
im Kompetenzzentrum f. nachw. Rohstoffe
Schulgasse 18
94315 Straubing

Jungbunzlauer

Analysenzertifikat

Erstellungsdatum	Ihre Bestellnummer/ Datum	Lieferschein / Abgangsdatum
10.04.2012	Email Herr Prettereb / 04.04.2012	80371953 000030 / 10.04.2012
Unsere Referenz / Datum	**Kundennummer**	**Eintreffdatum**
348835 000030 / 05.04.2012	213971	12.04.2012

Material / Produkt / Bezeichnung
112814 / FÜR VERSUCHE / CITROFOL® BI in 25 kg Fässern

Versandstelle
Jungbunzlauer Ladenburg GmbH, Industriegebiet 1 / Altwasser Nord,- 68526 Ladenburg

Charge	Menge	Herstelldatum	Verfallsdatum**	Produktionswerk
3026727	25 KG	28.10.2011	10.2014	Ladenburg, Germany

Tributylcitrat

Eigenschaften:
Klare, praktisch farblose, ölige Flüssigkeit; unlöslich in Wasser, mischbar mit Ethanol, Isopropanol, Aceton und Toluol

Parameter	Einheit	Spezifikation		Wert
Eigenschaften				entspricht
Identifikation				entspricht
Farbe	APHA		< = 50,0	5,1
Trübung	NTU		< = 5,00	0,20
Spezifische Dichte (d) 25/25		1,037	- 1,045	1,042
Brechungsindex (n) 25/D		1,443	- 1,445	1,444
Acidität (als Citronensäure)	%		< = 0,020	0,002
Wasser (KF)	%		< = 0,200	0,012
Schwermetalle als Pb	mg/kg		< = 10	entspricht*
Gehalt	%		> = 99,0	99,7

Wir bestätigen hiermit, dass dieses Produkt den Anforderungen der aktuellsten Ausgabe der United States Pharmacopeia (USP) entspricht. Alle analytischen Methoden entsprechen den Vorschriften der aktuellsten Ausgabe der USP oder äquivalenten Testmethoden. Testmethoden sind auf Anfrage erhältlich.

*) die Analyse wird mit "In-Process-Control"-Tests oder stichprobenartigen Endprodukt-Tests bestätigt.
**) Das auf der Verpackung aufgedruckte Verfallsdatum kann sich um einen Monat vom AZ unterscheiden, sofern die Charge über den Monatswechsel hinaus produziert wurde.

Dieses EDV-erstellte Zertifikat ist ohne Unterschrift gültig.

Dr. Jochen Jung
Quality Control Manager

ISO 9001:2008 zertifiziert von DNV Zertifizierung und Umweltgutachter GmbH.

Anhang 7: Eigenschaften der Mischkraftstoffe

Kenngröße	Einheit	E2,9	E6	E10	TBC2,9	TBC10
C-Gehalt[7]	Gew.-%	76,76	75,98	74,96	76,99	75,75
H-Gehalt[7]	Gew.-%	11,64	11,69	11,75	11,52	11,33
O-Gehalt[7]	Gew.-%	11,59	12,33	13,28	11,48	12,92
Dichte (15 °C)[8]	kg/m³	916	911	905	923	932
Heizwert ($H_{u,p\ (an)}$)[9]	kJ/kg	36762	36262	35727	36819	36011
Zündverzug[10]	ms	--	2,7	2,5	2,7[11]	2,7

Kenngröße	Einheit	TBC20	TBC30	TBC40	TBC50	E5TBC5
C-Gehalt[7]	Gew.-%	74,00	72,24	70,49	68,74	75,36
H-Gehalt[7]	Gew.-%	11,07	10,80	10,54	10,27	11,54
O-Gehalt[7]	Gew.-%	14,93	16,95	18,97	20,99	13,10
Dichte (15 °C)[8]	kg/m³	944	956	969	982	918
Heizwert ($H_{u,p\ (an)}$)[9]	kJ/kg	34882	33731	32594	31480	35962
Zündverzug[10]	ms	2,7[11]	2,8	2,8	3,0	2,8

Kenngröße	Einheit	E10TBC10	E15TBC15	E25TBC25
C-Gehalt[7]	Gew.-%	73,21	71,07	66,78
H-Gehalt[7]	Gew.-%	11,49	11,43	11,32
O-Gehalt[7]	Gew.-%	15,30	17,50	21,90
Dichte (15 °C)[8]	kg/m³	916	915	911
Heizwert ($H_{u,p\ (an)}$)[9]	kJ/kg	34769	33578	31404
Zündverzug[10]	ms	2,7	--	--

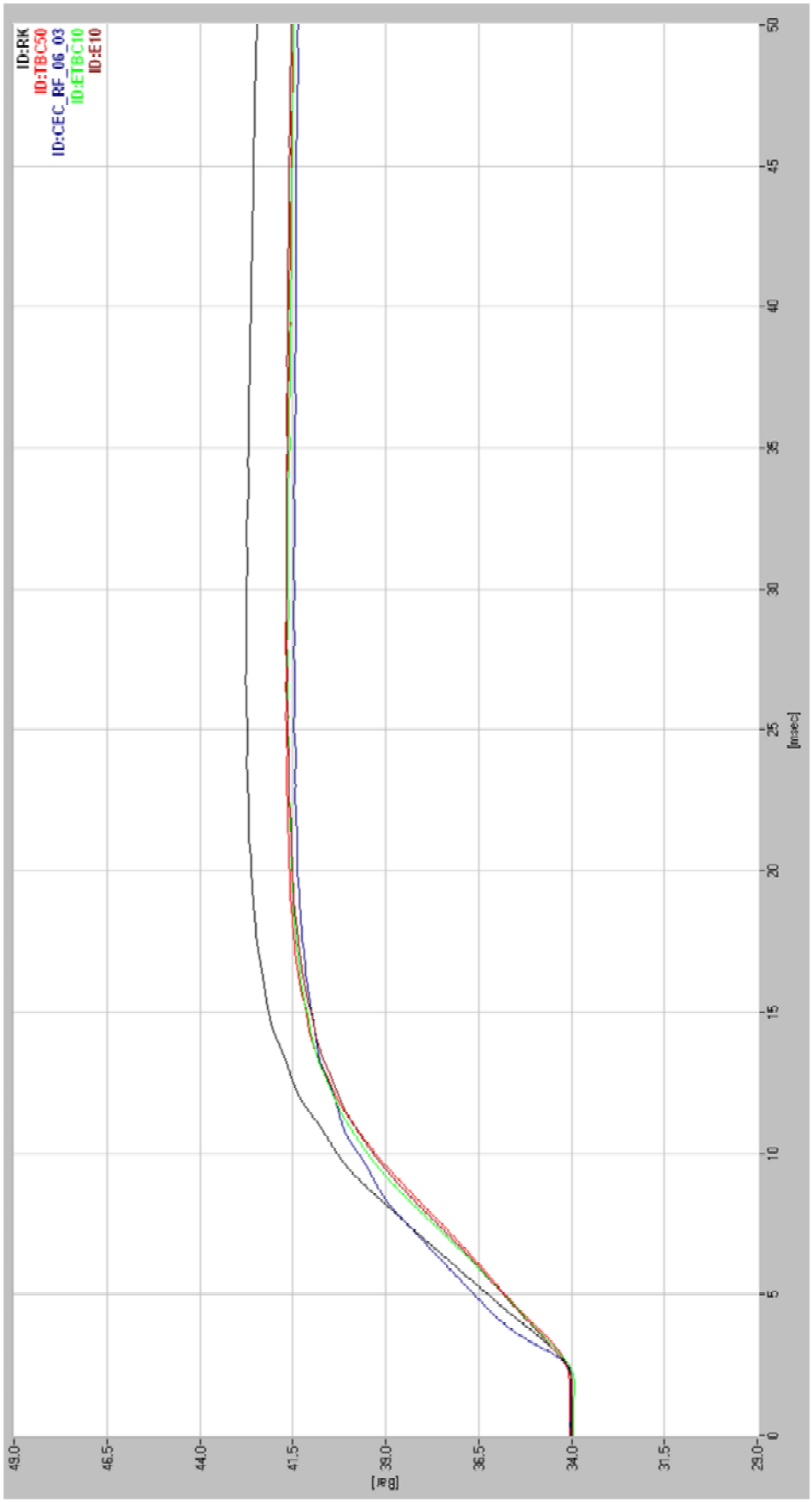
[7] Berechnet über Elementarzusammensetzung der Reinstoffe und deren Massenanteil im Gemisch
[8] Berechnet über Dichte der Reinstoffe und deren Massenanteil im Gemisch
[9] Bestimmt im Bombenkalorimeter, unterer Heizwert, im Analysezustand nicht wasserfrei
[10] Bestimmt im Fuel Ignition Tester bei 34 bar und 525 °C
[11] Wert von HOFENEDER (2012) [25]

Anhang 8: Betriebs- und Emissionswerte (Mittelwert aus drei Halbstundenmittelwerten)

Kennwert	Einheit	DK	RK_1	RK_2	E2,9_1	E2,9_2
Kraftstofftemperatur	°C	26,2	20,7	26,0	22,6	25,6
Motoröltemperatur	°C	101,8	97,4	92,2	97,8	92,4
Ansauglufttemperatur	°C	42,9	34,5	36,6	36,6	37,1
Abgastemperatur vor Abgaswärmetauscher	°C	300,4	296,1	285,9	296,0	287,8
Abgastemperatur nach Abgaswärmetauscher	°C	145,3	136,7	133,7	139,2	135,3
Abgastemperatur Emissionsmessstrecke	°C	124,4	116,3	115,4	118,9	116,7
Vorlauftemperatur Heizungswasser	°C	82,9	77,8	72,9	77,9	72,9
Rücklauftemperatur Heizungswasser	°C	68,3	63,4	36,8	63,5	38,8
Kühlwassertemperatur vor Motor	°C	77,8	72,7	64,7	72,8	64,9
Kühlwassertemperatur nach Motor	°C	86,4	81,2	73,4	81,3	73,7
Motoröldruck	bar	2,8	2,9	3,1	2,9	3,1
Kraftstoffverbrauch umgerechnet auf 7,5kW$_{el}$	g/kWh$_{el}$	318,9	369,1	369,5	373,3	372,1
Volumenstrom Wasser	l/h	916,0	930,6	361,4	939,1	391,7
Elektrische Leistung	kW	7,36	7,39	7,33	7,32	7,36
Thermische Leistung	kW	15,55	15,54	15,15	15,71	15,52
Kraftstoffzufuhr	kW	27,98	28,15	27,94	27,94	27,94
Wirkungsgrad elektrisch	%	26,3	26,3	26,2	26,2	26,4
Wirkungsgrad thermisch	%	55,6	55,2	54,2	56,2	55,6
Wirkungsgrad gesamt	%	81,9	81,5	80,5	82,4	81,9
O_2	Vol.-%	10,9	11,0	11,1	11,0	11,0
CO_2	Vol.-%	7,4	7,6	7,5	7,5	7,6
CO	mg/m³	193,8	188,4	162,8	233,7	172,6
NO_x	mg/m³	2139	2358	2297	2277	2281
C_nH_m	mg/m³	52,3	35,8	34,1	35,3	39,3
Staub	mg/m³	73,8	61,7	39,6	76,7	39,3

Kennwert	Einheit	E6_1	E6_2	E10	TBC2,9
Kraftstofftemperatur	°C	22,5	26,4	23,6	22,4
Motoröltemperatur	°C	98,0	92,6	97,6	98,7
Ansauglufttemperatur	°C	35,5	37,5	38,1	36,1
Abgastemperatur vor Abgaswärmetauscher	°C	291,6	288,4	293,2	295,0
Abgastemperatur nach Abgaswärmetauscher	°C	136,8	136,4	137,4	140,1
Abgastemperatur Emissionsmessstrecke	°C	117,0	117,7	117,8	119,9
Vorlauftemperatur Heizungswasser	°C	78,5	72,9	78,0	79,7
Rücklauftemperatur Heizungswasser	°C	64,3	39,9	63,6	65,4
Kühlwassertemperatur vor Motor	°C	73,5	64,9	73,0	74,7
Kühlwassertemperatur nach Motor	°C	82,0	73,8	81,4	83,2
Motoröldruck	bar	2,9	3,1	2,9	2,9
Kraftstoffverbrauch umgerechnet auf 7,5kW$_{el}$	g/kWh$_{el}$	374,5	378,0	378,4	375,0
Volumenstrom Wasser	l/h	929,9	412,4	937,6	925,8
Elektrische Leistung	kW	7,30	7,36	7,25	7,34
Thermische Leistung	kW	15,40	15,76	15,60	15,41
Kraftstoffzufuhr	kW	27,68	27,96	27,23	28,15
Wirkungsgrad elektrisch	%	26,4	26,3	26,6	26,1
Wirkungsgrad thermisch	%	55,6	56,4	57,3	54,7
Wirkungsgrad gesamt	%	82,0	82,7	83,9	80,8
O_2	Vol.-%	11,0	11,0	11,1	11,0
CO_2	Vol.-%	7,5	7,6	7,5	7,5
CO	mg/m³	164,7	187,3	182,3	183,0
NO_x	mg/m³	2456	2175	2159	2336
C_nH_m	mg/m³	37,6	38,4	36,1	36,8
Staub	mg/m³	35,8	46,0	40,9	57,1

Kennwert	Einheit	TBC10	TBC20	TBC30	TBC40
Kraftstofftemperatur	°C	25,1	25,8	23,3	26,5
Motoröltemperatur	°C	99,4	99,7	99,5	92,6
Ansauglufttemperatur	°C	39,1	39,7	39,1	37,9
Abgastemperatur vor Abgaswärmetauscher	°C	296,6	296,2	291,4	287,9
Abgastemperatur nach Abgaswärmetauscher	°C	142,0	143,0	140,7	136,0
Abgastemperatur Emissionsmessstrecke	°C	121,8	123,2	121,2	117,8
Vorlauftemperatur Heizungswasser	°C	80,0	80,1	80,2	73,0
Rücklauftemperatur Heizungswasser	°C	65,6	65,7	65,8	38,3
Kühlwassertemperatur vor Motor	°C	75,0	75,1	75,2	64,8
Kühlwassertemperatur nach Motor	°C	83,5	83,6	83,8	73,7
Motoröldruck	bar	2,9	2,8	2,9	3,1
Kraftstoffverbrauch umgerechnet auf 7,5kW$_{el}$	g/kWh$_{el}$	383,3	396,4	407,1	420,9
Volumenstrom Wasser	l/h	917,2	916,8	922,0	392,3
Elektrische Leistung	kW	7,31	7,30	7,31	7,40
Thermische Leistung	kW	15,38	15,37	15,40	15,78
Kraftstoffzufuhr	kW	28,02	28,04	27,88	28,20
Wirkungsgrad elektrisch	%	26,1	26,0	26,2	26,2
Wirkungsgrad thermisch	%	54,9	54,8	55,2	56,0
Wirkungsgrad gesamt	%	81,0	80,9	81,4	82,2
O_2	Vol.-%	11,0	11,0	11,1	11,0
CO_2	Vol.-%	7,6	7,7	7,7	7,8
CO	mg/m³	188,2	183,4	172,3	204,1
NO_x	mg/m³	2312	2253	2223	2057
C_nH_m	mg/m³	48,0	44,5	39,0	52,2
Staub	mg/m³	48,1	46,4	36,6	36,7

Kennwert	Einheit	TBC50	E5TBC5	E10TBC10	E15TBC15
Kraftstofftemperatur	°C	27,8	25,7	24,5	22,7
Motoröltemperatur	°C	101,8	100,6	91,8	99,0
Ansauglufttemperatur	°C	42,3	40,5	35,5	37,9
Abgastemperatur vor Abgaswärmetauscher	°C	297,3	298,7	284,5	306,3
Abgastemperatur nach Abgaswärmetauscher	°C	145,1	143,2	133,9	142,3
Abgastemperatur Emissionsmessstrecke	°C	125,4	123,5	115,8	121,6
Vorlauftemperatur Heizungswasser	°C	82,3	81,6	72,6	79,7
Rücklauftemperatur Heizungswasser	°C	67,4	67,1	34,0	65,4
Kühlwassertemperatur vor Motor	°C	77,1	76,6	64,2	74,7
Kühlwassertemperatur nach Motor	°C	85,9	85,1	73,0	83,0
Motoröldruck	bar	2,8	2,8	3,2	2,9
Kraftstoffverbrauch umgerechnet auf 7,5kW$_{el}$	g/kWh$_{el}$	445,3	386,4	396,7	405,8
Volumenstrom Wasser	l/h	912,8	916,0	343,9	933,8
Elektrische Leistung	kW	7,33	7,27	7,36	7,27
Thermische Leistung	kW	15,78	15,49	15,43	15,50
Kraftstoffzufuhr	kW	28,54	28,07	28,20	27,53
Wirkungsgrad elektrisch	%	25,7	25,9	26,1	26,4
Wirkungsgrad thermisch	%	55,3	55,2	54,7	56,3
Wirkungsgrad gesamt	%	81,0	81,1	80,8	82,7
O_2	Vol.-%	10,8	11,0	11,1	10,9
CO_2	Vol.-%	8,0	7,6	7,5	7,6
CO	mg/m³	242,3	205,1	208,1	210,2
NO_x	mg/m³	1990	2000	2119	1625
C_nH_m	mg/m³	60,2	54,8	51,8	43,7
Staub	mg/m³	42,0	49,1	40,1	31,4

Anhang 9: Druckverlauf verschiedener Kraftstoffe im "Fuel Ignition Tester"