

Verfahren zur Modifikation von Fettsäuremethylestern – Überblick über neuere Entwicklungen

Axel Munack*, Jürgen Krahl**, Michael Petchatnikov*, Lasse Schmidt* und Michael Meier***

Zusammenfassung

Es werden Möglichkeiten diskutiert, wie Biokraftstoffe für Dieselmotoren so weiter entwickelt werden können, dass sie auch in modernen bzw. zukünftigen Motorgenerationen eingesetzt werden können. Dazu werden zunächst einmal die aktuellen Probleme mit Biokraftstoffen erörtert. Beim Reinkraftstoff ist es vor allem die zu hohe Siedelinie, die einer Verwendung in heutigen PKW-Motoren mit Partikelfilter entgegensteht. Bei Mischkraftstoffen treten Probleme bei biogenen Anteilen von 10 % bis 20 % auf, wenn der Biokraftstoff gealtert und damit oxidiert ist: es bilden sich dann Oligomere, die als Sedimente ausfallen und sowohl zu Filterverstopfungen als auch zu unerwünschten Nebenprodukten bei der dieselmotorischen Verbrennung führen können. Hier muss man versuchen, mit polaren Lösungsmitteln, also z. B. Alkoholen, die Sedimente wieder in Lösung zu bringen bzw. deren Ausfall von vornherein zu unterbinden. Im Falle des Reinkraftstoffs untersuchen wir zurzeit ein katalytisches Verfahren zur Verkürzung der Fettsäureketten, die Metathese, so dass sich Kraftstoffe mit besserem Siedeverhalten ergeben.

Schlüsselworte: Biodiesel, Mischkraftstoff, Siedeverhalten, Metathese

Abstract

Processes to modify fatty acid methyl esters – survey on recent developments

Opportunities for further developments in biofuels for diesel engines are discussed with the aim to use them also in modern and even future diesel engine generations. For this purpose, the actual problems with biofuels are discussed. For the neat fuel, the high boiling curve is the main obstacle to use this fuel in modern passenger cars with particle filter. With blends, problems are encountered when the biogenic share is in the range of 10 to 20 % and the fuel is aged, which means oxidized. Then oligomers are formed that precipitate as sediments and can lead to filter blocking or undesirable combustion products in the exhaust gas. In this case one can try, by means of polar solvents, like alcohols, to resolve the sediments or to prevent the oligomers from sedimentation. In case of the neat fuel, we are actually carrying out a research project in which a catalytic shortening of the fatty acids by a so-called metathesis reaction is applied. This should lead to fuels with improved boiling behavior.

Keywords: Biodiesel, blends, boiling behavior, metathesis

* Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, axel.munack@vti.bund.de

** Hochschule Coburg, Friedrich-Streib-Str. 2, 96450 Coburg, krahl@hs-coburg.de

*** Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Organische Chemie, Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe, m.a.r.meier@kit.edu

1 Einleitung

Sowohl im PKW- als auch im Nutzfahrzeugsbereich haben sich die Anforderungen an die einzuhaltenden Abgasgrenzwerte in den vergangenen Jahren ständig verschärft. Insbesondere die Einführung des Dieselpartikelfilters hat dabei dazu geführt, dass im PKW-Bereich für Neufahrzeuge keine Freigaben zum Einsatz von Biodiesel (meist RME, B100) mehr erteilt wurden. Es muss jedoch das Bestreben sein, einen hohen Biogenitätsanteil an den eingesetzten Kraftstoffen zu erhalten, um der Landwirtschaft weitere Einkommensmöglichkeiten offen zu halten und fossile Kraftstoffe zu substituieren und somit die endlichen Ressourcen zu schonen bzw. zur Reduktion der Emission klimarelevanter Gase beizutragen.

In diesem Beitrag werden Möglichkeiten vorgestellt, wie Biokraftstoffe so weiter entwickelt werden können, dass vorhandene unerwünschte Eigenschaften verbessert werden können. Dafür ist es erforderlich, die derzeitigen Probleme mit Biokraftstoffen zunächst zu sammeln und anschließend, aufgeteilt in Blends und Reinkraftstoff, Verbesserungspotenziale aufzuzeigen. Dies erfolgt in den folgenden Kapiteln.

2 Probleme mit FAME Biokraftstoffen

2.1 Reinkraftstoff

Abbildung 1 zeigt die Siedelinien einiger Kraftstoffe für Dieselmotoren. Ein Vergleich der Siedeverläufe für fossilen Dieselkraftstoff (DK) und Rapsölmethylester (RME) zeigt deutliche Unterschiede: Während DK von ca. 165 °C ausgehend relativ kontinuierlich bei Erhöhung der Temperatur verdampft, also aus sehr vielen unterschiedlich siedenden Komponenten besteht, beginnt die Siedelinie für RME bei ca. 300 °C und ca. 95 % des Kraftstoffs verdampft im Bereich von 335 °C bis 350 °C. Neben der Beobachtung, dass hier erhebliche Unterschiede zwischen DK und RME existieren, kann man feststellen, dass die hohe Siedelinie letztlich zur Rücknahme der Freigaben für Biodiesel im Falle von Diesel-PKW geführt hat – der im Zuge des Regenerationszyklus für den Dieselpartikelfilter einmal ins Motoröl eingetragener RME verbleibt auch bei höheren Motoröltemperaturen darin und führt zur Verschlechterung der Schmierwirkung oder auch zur Polymerisation. Der in Abbildung 1 als relativ gut geeignet erscheinende FAME (Fatty Acid Methyl Ester) Kokosnussölmethylester ist für den Motorbetrieb unter nordeuropäischen Bedingungen ungeeignet, da sein Schmelzpunkt zu hoch liegt und Kokosnussöl als Kraftstoff (zumindest derzeit) auch viel zu teuer ist. Detaillierte Angaben zu Fettsäuremustern von verschiedenen Pflanzenölen und deren Eigenschaften sind der Literatur, z. B. Knothe et al., 2010, oder Mittelbach und Remschmidt, 2004, zu entnehmen.

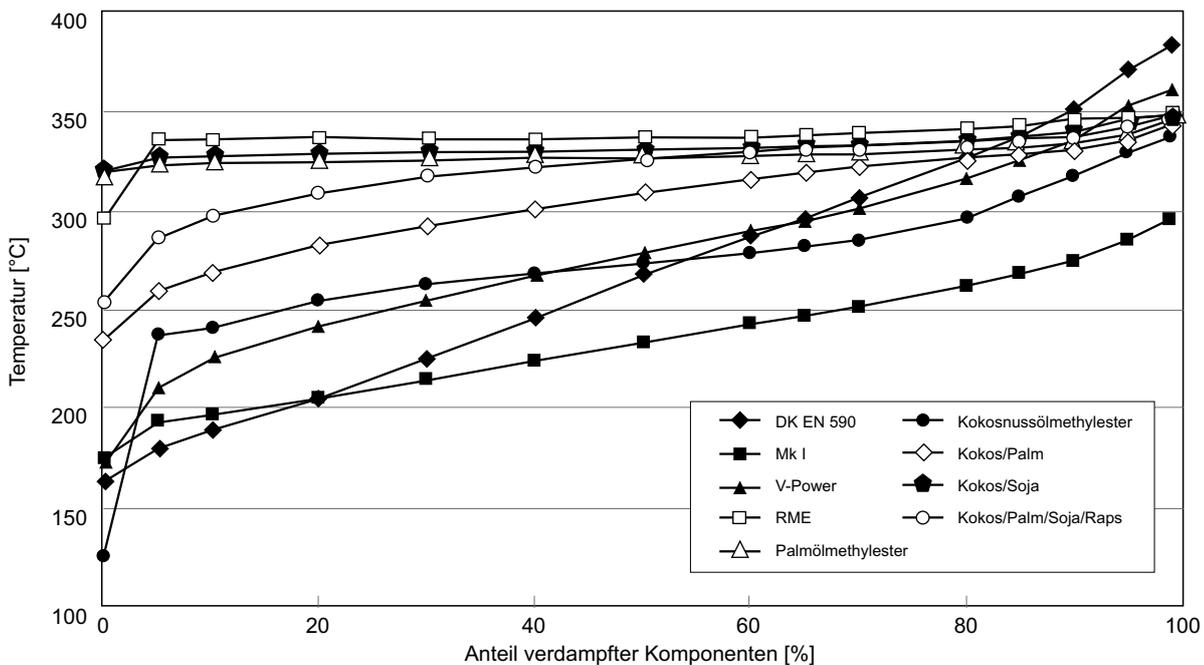


Abbildung 1: Siedelinien verschiedener FAME im Vergleich zu Dieselkraftstoff (Fischer, 2007)

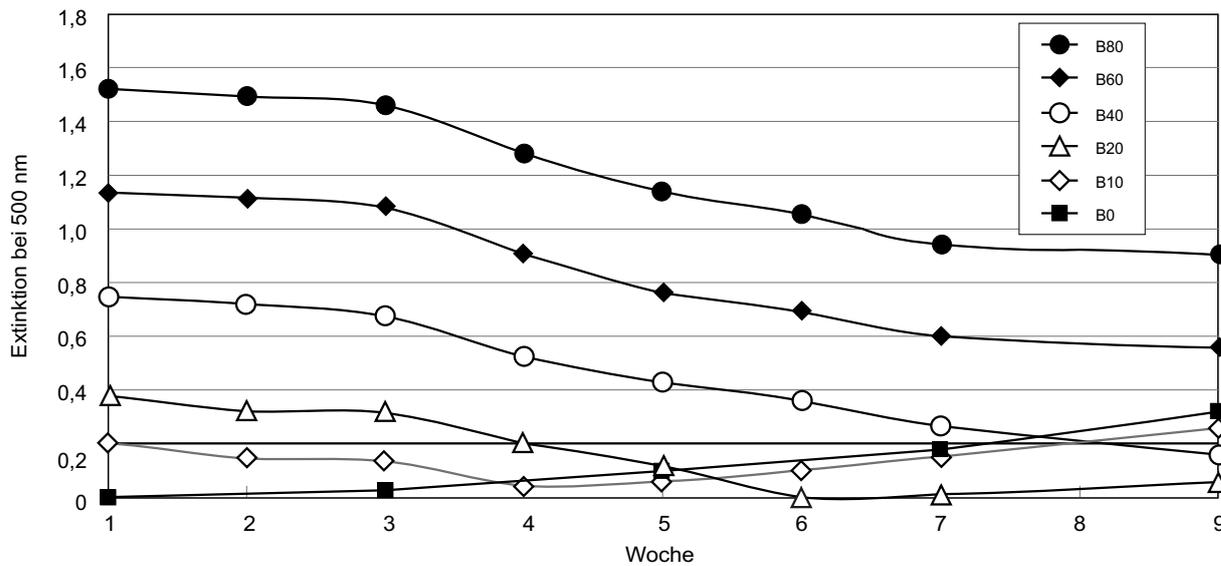


Abbildung 2:
 Alterung von unterschiedlichen Biodiesel-Blends

2.2 Blends

In eigenen Versuchsreihen, vgl. Munack et al. (2009), zeigten Blends zwischen B0 und B100 eine deutliche Verfärbung, wenn sie mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt waren. Die Alterung verläuft, wie die in Abbildung 2 dargestellten Extinktionen bei 500 nm zeigen, als Reaktion 0. Ordnung. Es werden ganz offensichtlich einige Stoffe, die in Biodiesel enthalten sind, im Sonnenlicht entsprechend der Anzahl an eingestrahlt Photonen abgebaut (paralleler Abfall aller Kurven in den ersten Wochen). Danach beginnt die Bildung anderer Stoffe (Anstieg der Extinktionen nach Erreichen des Minimums).

Die Alterung lässt sich beschleunigen. Wir haben Versuche mit Thermooxidation bei 110 °C und Luftzufuhr und mit UV-induzierter Oxidation, ebenfalls mit Einleitung von gefilterter Luft, vorgenommen. Dabei erkennt man recht gut in Abbildung 3 den Abbau von Substanzen wie vermutlich Carotinoiden und Tocopherolen (Wellenlängen 425, 450, 476 nm); dies sind Substanzen, die bekanntermaßen antioxidative Wirkung haben.

Die sich nach dem Verbrauch der Antioxidantien bildenden Stoffe sedimentieren (zumindest teilweise). Trübungen sind bei der Mischung von oxidiertem RME mit DK deutlich mit bloßem Auge zu erkennen. Die Sedimentbildung in Abhängigkeit von der Blendkonzentration

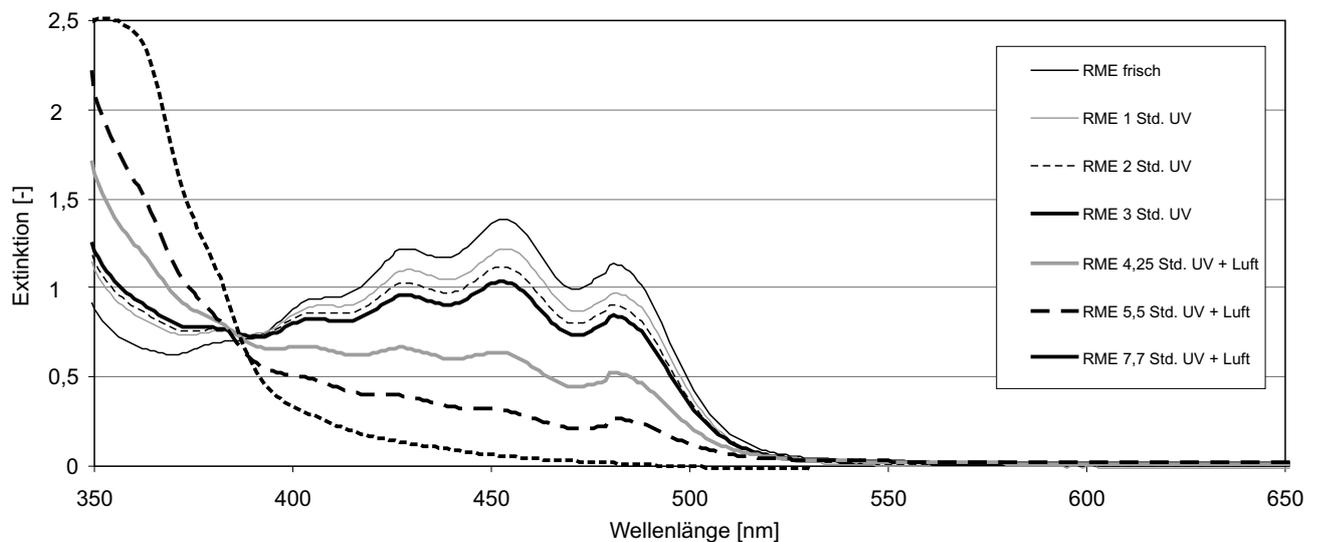
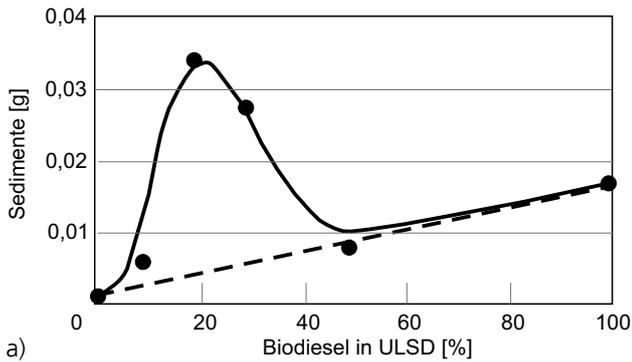
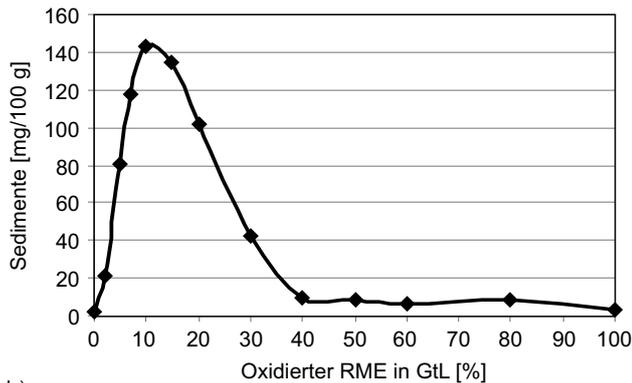


Abbildung 3:
 Abbau von Carotinoiden bei künstlicher Alterung von Biodiesel mit UV-Strahlung

zeigt Abbildung 4a/b. Dabei ist ein Ergebnis von Fang und McCormick (2006) oben (Abbildung 4a) zu sehen. Die Autoren haben Sojaölmethylester mit Ultra Low Sulfur Diesel Fuel (ULSD) gemischt und die sich bildenden Sedimente ermittelt. Unsere Ergebnisse zeigt Abbildung 4b (unten). Dabei wurde oxidiertes RME mit GTL gemischt. Neben dem Paper von Fang und McCormick und unseren Ergebnissen haben wir bisher lediglich eine weitere Publikation zur Sedimentbildung mit FAME-DK-Blends finden können. Peyton, McGinnis und Bureman (2008) berichten ebenfalls über Sedimente bei Blends. Während Fang und McCormick die Bildung von Polymeren, speziell Dimeren und Trimeren für die Präzipitate herleiten, haben Peyton et al. (2008) Azelainsäuremethylester und Hexansäuremethylester als Oxidationsprodukte in gemischten FAME und in Sojaölmethylester gefunden. Interessant dabei ist, dass diese Oxidationsprodukte in B100 ebenfalls nachweisbar waren, aber nicht sedimentierten. Die Autoren führen dies auf genügend viele polare Moleküle in B100 zurück, die in der Lage sind, diese Stoffe in Lösung zu halten.



a)



b)

Abbildung 4a/b: Sedimentbildung bei unterschiedlichen Blends; a) Ergebnisse von Fang und McCormick (oben); b) eigene Ergebnisse (unten)

Insofern bilden Mischkraftstoffe im Bereich von B10 bis B20 tatsächlich besondere Fälle, die ein außergewöhnliches Verbrennungsverhalten dieser Blends gegenüber den Reinkomponenten möglich erscheinen lassen. Ob die

von uns beobachtete Erhöhung der Mutagenität für diese Blends ebenfalls durch Oxidationsprodukte bzw. Polymere erklärt werden kann, muss zunächst offen bleiben. Abbildung 5 zeigt jedenfalls einen Verlauf der mit dem Ames-Test ermittelten Abgas-Mutationsraten, der den Sedimentationsverläufen sehr ähnlich ist. Es könnte durchaus sein, dass die gebildeten hochmolekularen Substanzen keinen echten Siedepunkt aufweisen, sondern unter Zersetzung verbrennen und dabei mutagene Abgasprodukte entstehen. Dieser Vermutung müsste in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden.

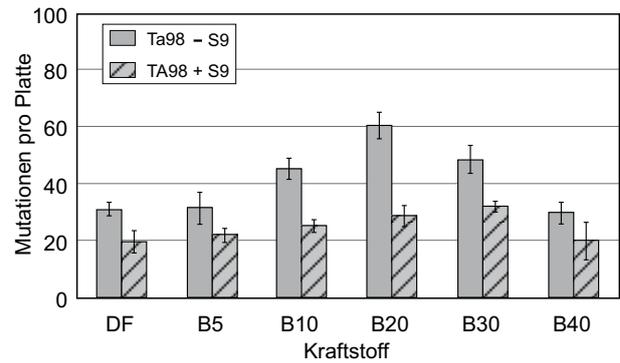


Abbildung 5: Ergebnisse von AMES-Tests mit unterschiedlichen Biodiesel-Blends

3 Problemlösungsmöglichkeiten

3.1 Blends

In unseren Experimenten haben wir unterschiedliche Möglichkeiten gefunden, die Sedimente wieder in Lösung zu bringen. Eine naheliegende Methode besteht darin, weiteren – frischen – RME zuzugeben. Wie Abbildung 6a am Beispiel von B10 mit GTL zeigt, führt dies zur Auflösung der Präzipitate und die Antioxidantien sind im Spektrum wieder deutlich erkennbar. Allerdings wird mit insgesamt ca. 30 % eine Gesamt-RME-Konzentration erreicht, die weit über den gemäß EN 590 zulässigen Grenzen für eine Zumischung von biogenen Komponenten liegt. Dieses Vorgehen wäre damit nur in Sonderfällen im Rahmen des Betriebs von Kraftfahrzeug-Flotten möglich.

Eine weitere in unseren Untersuchungen gebundene Möglichkeit zur Auflösung der Präzipitate besteht in der Zugabe von Alkoholen. Abbildung 6b zeigt, wie durch Zugabe von relativ geringen Mengen von Butanol eine Auflösung gelingt. In weiteren, hier nicht gezeigten Experimenten konnten wir nachweisen, dass auch durch Ethanol-Zugabe eine ähnlich gute Lösung erreicht werden kann. Damit ist nachgewiesen, dass durch die Hinzufügung weiterer biogener Komponenten zu B10-Blends eine Sedimentierung von Oxidationsprodukten oder Polymeren zuverlässig verhindert werden kann. Allerdings

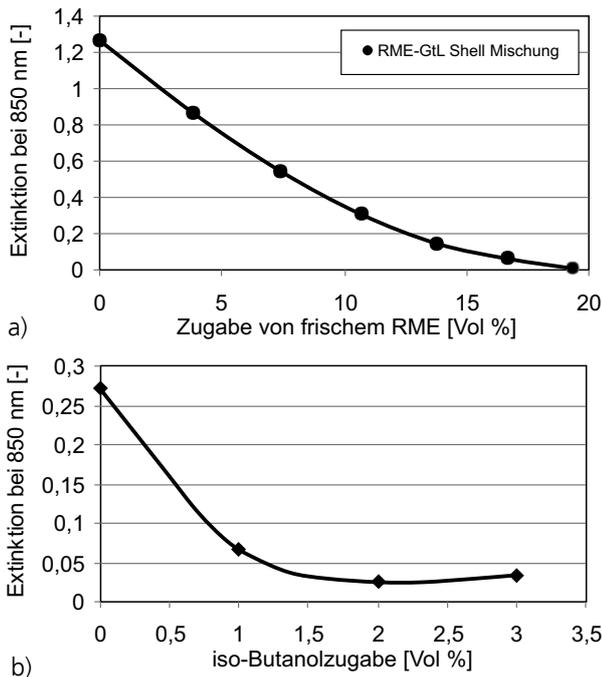


Abbildung 6a/b:
 Auflösung von Präzipitaten: a) durch Zugabe von frischem RME (oben); b) durch Zugabe von Alkoholen (unten)

senken kurzkettige Alkohole den Flammpunkt des Kraftstoffgemisches erheblich unter den zulässigen Grenzwert ab. Auch die Frage, wie stabil ein DK-RME-Alkohol-Blend ist, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Ein weiteres positives Ergebnis lässt sich jedoch schon einmal anführen: Die NO_x -Emission der Blends (gekennzeichnet mit E2) erreichen etwa nur die Höhe von fossilem Dieselmotorkraftstoff, vgl. Abbildung 7.

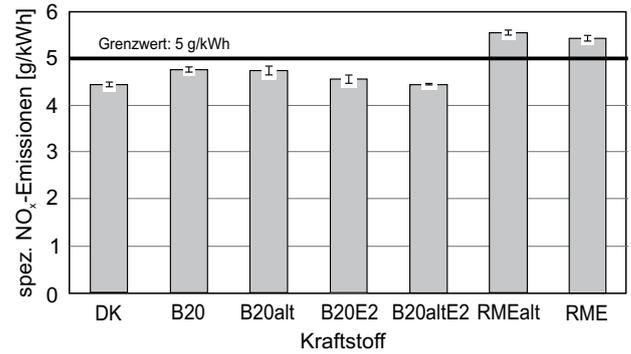


Abbildung 7:
 Vergleich der NO_x -Emissionen unterschiedlicher Blendkraftstoffe und ihrer reinen Komponenten

3.2 Reinkraftstoff

Anforderungen an den Reinkraftstoff RME wurden im Jahre 2007 auf dem GCIRC-Kongress in Wuhan diskutiert und in Krahl et al. (2007) eingehend dargestellt. Demnach sind Kettenlängen der Pflanzenöle von 12 bis 16 C-Atomen anzustreben, um die Siedelinie näher an diejenige von DK heranzubringen. Hinsichtlich eines genügend tiefen Schmelzpunkts sind keine gesättigten Verbindungen gewünscht, sondern ungesättigte. Andererseits soll die Polymerisation auch nicht zu sehr begünstigt werden, so dass Moleküle mit mehr als zwei Doppelbindungen als ungünstig anzusehen sind. Damit ist das gewünschte Pflanzenölspektrum auf C12:1 bis C16:2 festgelegt. Dies ist eine technische Anforderung an den zukünftigen Einsatz von FAME als Kraftstoff; ob diese Forderung durch kon-

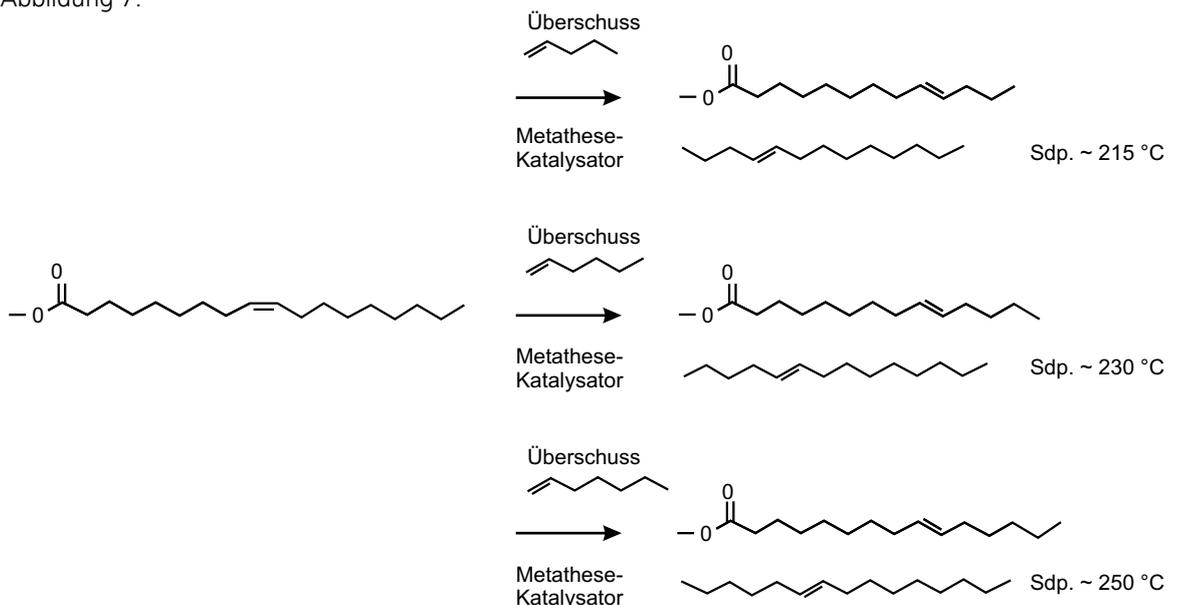


Abbildung 8:
 Schematischer Weg von Kreuzmetathese-Reaktionen von Methyloleat, einer Biodieselmotorkomponente

ventionelle Pflanzenzüchtung oder genetisch veränderte Sorten jemals erfüllbar sein wird, wollen wir hier nicht diskutieren.

Eine weitere Möglichkeit, kürzere Kettenlängen zu erzeugen, bildet die Olefin-Metathese, eine chemische Reaktion, die auch in der Oleochemie (Chemie mit Fettsäurederivaten aus Pflanzenölen) bekannt ist (Rybak et al., 2008). Ob dieser Reaktionsmechanismus auch im Falle von FAME-Kraftstoff einsetzbar ist, sollen Untersuchungen in einem aktuellen Forschungsprojekt zeigen. Der prinzipiell vorliegende Weg ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Das hier erstmals für einen Kraftstoff angewandte Vorgehen beruht auf der Kreuzmetathese von Biodiesel mit kurzkettigen Alkenen, wie z. B. 1-Hexen. Dies verursacht eine Reduzierung der Kettenlänge des Biodiesels, wie in der Abbildung dargestellt ist.

Danksagung

Die Autoren danken dem Verband der Deutschen Bio-kraftstoffindustrie e.V. (VDB) sowie der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) für die Förderung entsprechender Forschungsprojekte.

Literatur

- Fang HL, McCormick RL (2006) Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. SAE Tech Pap 2006-01-3300
- Fischer J (2007) Persönliche Mitteilung
- Knothe G, Krahl J, Van Gerpen J (eds) (2010) The biodiesel handbook. Urbana IL : AOCS Press, 501 p
- Krahl J, Munack A, Bockey D (2007) Property demands on future biodiesel. Landbauforsch Völkenrode 57(4):415-418
- Mittelbach M, Remschmidt C (2004) Biodiesel : the comprehensive handbook. Graz : Selbstverl, 332 p
- Munack A, Petchatnikov M, Schmidt L, Krahl J (2009) Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotoren bei Blends“ : Projektnummer 7-TA-VDB. Braunschweig, 56 p
- Peyton K, McGinnis T, Bureman P (2008) Preventing sediment formation In stored biodiesel fuel blends. Biodiesel Mag 2008/Dec
- Rybak A, Fokou PA, Meier MAR (2008) Metathesis as a versatile tool in oleochemistry. Eur J Lipid Sci Technol 110:797-804