

Johannes Kastl und Edgar Remmele

Einfluss von Additiven auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff

Rapsölkraftstoff unterscheidet sich von fossilem Dieselmotorkraftstoff unter anderem im Fließverhalten. Ziel der im Folgenden vorgestellten Versuche war es, die Wirksamkeit von zehn verschiedenen Additiven auf das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff zu untersuchen, speziell bei Temperaturen unter 0 °C. Zu diesem Zweck wurde ein Messverfahren entwickelt, das auf der Messung der dynamischen Viskosität beruht. Dabei wurde die Temperatur der zu untersuchenden Probe mit einem Temperaturprofil definiert verändert und die dynamische Viskosität kontinuierlich gemessen. Die untersuchten Additive unterschieden sich deutlich in ihrer Wirksamkeit, die außerdem von der Konzentration abhängig war. Aussagen zur Praxistauglichkeit der Additivanwendung können zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht getroffen werden.

Schlüsselwörter

Rapsölkraftstoff, Additiv, Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen, dynamische Viskosität

Keywords

Rapeseed oil fuel, additive, cold flow behaviour, dynamic viscosity

Abstract

Kastl, Johannes and Remmele, Edgar

Influence of additives on the cold flow behaviour of rapeseed oil fuel

Landtechnik 65 (2010), no. 6, pp. 453-445, 2 figures, 1 table, 6 references

Rapeseed oil fuel differs from fossil diesel fuel amongst others in regard to the cold flow behaviour. The goal of the study presented in the following was to investigate the effectiveness of ten different additives in regard to improve the flow behaviour, especially at temperatures below 0 °C. Therefore a test method has been developed, which uses the measurement of the dynamic viscosity. The temperature of the sample was altered using a defined temperature profile, the dynamic viscosity was measured continuously. The effectiveness of the additives was significantly different, also the influence of the temperature could be seen. Currently nothing can be said about the suitability for daily use.

Die Zugabe von Additiven zur Verbesserung einer oder mehrerer Eigenschaften von Rapsölkraftstoff ist durch die Norm DIN 51605 „Kraftstoffe für pflanzenölsaugliche Motoren – Rapsölkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren“ [1] ausdrücklich erlaubt. Bedingung ist, dass keine Verschlechterung im Betriebsverhalten oder in der Wirksamkeit der Abgasnachbehandlung auftritt. Außerdem muss der additivierte Kraftstoff weiterhin als „nicht wassergefährdend“ gemäß der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS, [2]) eingestuft bleiben. Im Gegensatz zu Dieselmotorkraftstoffen ist die Zugabe von Additiven bei Rapsölkraftstoff bisher jedoch nicht üblich.

Eine Eigenschaft, in der sich Rapsölkraftstoff von Dieselmotorkraftstoff unterscheidet, ist das Fließverhalten. Die Viskosität von Rapsölkraftstoff ist bei Raumtemperatur schon bedeutend höher als die von Diesel, und nimmt beim Abkühlen nochmals stark zu, bis es zum Erstarren des Öles kommt. Dieser Unterschied im Fließverhalten kann durch Erwärmung des Kraftstoffs gemindert werden, dennoch kommt es zu Einschränkungen der Nutzbarkeit. Bisher wurde nicht ausreichend untersucht, ob das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff durch Zugabe von Additiven beeinflusst werden kann.

Problemstellung und Zielsetzung

Aufgrund der anderen chemischen Struktur von Pflanzenölen sind die für Dieselmotorkraftstoffe entwickelten Messmethoden zur Beschreibung des Fließverhaltens für Rapsölkraftstoff nicht geeignet. Der Unterschied in der Struktur wirft auch die Frage auf, ob für Dieselmotorkraftstoff entwickelte Zusätze bei Rapsölkraftstoff eine Wirkung zeigen.

Ziel der Versuche war es daher, handelsübliche Additive für die Anwendung in fossilen Dieselmotorkraftstoffen, Fettsäuremethylestern oder Pflanzenölen auf ihre Wirksamkeit

hinsichtlich des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff zu untersuchen. Hierzu war die Entwicklung einer Messmethode notwendig, die für die Untersuchung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff geeignet ist.

Stand des Wissens

Aus den wenigen verfügbaren Veröffentlichungen zum Fließverhalten von Rapsölkraftstoff ist bekannt, dass dessen dynamische Viskosität beim Abkühlen stark ansteigt. Widmann et al. [3] beschrieben den Einfluss der Zeit auf das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen. Demnach erstarrt kalt gepresstes Rapsöl bei einer Temperatur von -10 °C nach 72 h, bei -25 °C jedoch bereits nach 6 h. Remmele et al. [4] sowie Remmele [5] untersuchten das Fließverhalten von Rapsölkraftstoff durch Messung der dynamischen Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter. Die Messungen zeigten einen Einfluss der Abkühlrate auf die dynamische Viskosität. Auch Bahl [6] führte Messungen mit einem Rotationsviskosimeter durch, hier wurden vier Additive bei sieben diskreten Temperaturen untersucht. Es konnte ein Einfluss der Additive auf das Fließverhalten nachgewiesen werden, die ebenfalls durchgeführte Bestimmung des Pour Points zeigte hingegen keine Unterschiede. Unter Berücksichtigung der bisherigen Ergebnisse [3; 4; 5] erscheint die Messung bei diskreten Temperaturen ohne Beachtung des Abkühlprozesses als unzureichend.

Material und Methoden

Bei den Untersuchungen wurden zehn Additive verschiedener Hersteller verwendet, die im Folgenden als K01 bis K10 bezeichnet werden. Pro Additiv wurden drei verschiedene Konzentrationen untersucht: die Konzentration laut Herstellerempfehlung (Ausgangskonzentration) sowie jeweils die halbe und doppelte Ausgangskonzentration. Die Ausgangskonzentrationen bewegten sich im Bereich von 0,2-3,2 Vol.-%. Zu beachten ist, dass die Herstellerempfehlung sich meist auf die Anwendung in Dieselmotoren bezieht.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit wurde eine Methode entwickelt, die auf der Messung der dynamischen Viskosität basiert. Die zu messende Probe wird dabei anhand des in **Tabelle 1** angegebenen Temperaturprofils von 20 °C bis auf -30 °C abgekühlt und dann wieder auf die Ausgangstemperatur 20 °C erwärmt. Das Gerät (Anton Paar MCR101) misst die dynamische Viskosität nach der sogenannten „controlled shear stress“-Methode (CSS), das heißt, dass die Drehzahl vom Gerät so angepasst wird, dass die Schubspannung auf einem definierten Wert gehalten wird. Je höher die dynamische Viskosität, desto weniger Energie trägt die Rotorbewegung ein.

Die Nullprobe ohne Additive sowie jede Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischung wurden dreifach bestimmt, aus den drei Einzelmessungen jeder Probe wurde anschließend ein gemittelter Viskositätsverlauf gebildet. Die Wirksamkeit wurde bewertet durch den Vergleich der gemittelten Viskositätsverläufe der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen mit dem gemittelten Verlauf der Nullprobe.

Tab. 1

Profil zur definierten Veränderung der Proben temperatur

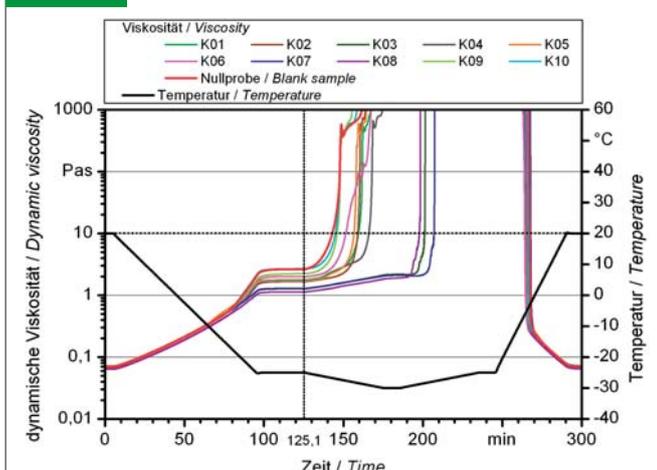
Table 1: Profile for the well-defined alteration of the sample temperature

Bezeichnung Name	Dauer in Minuten Duration in minutes	Beschreibung Description
Stabilisierungsphase 1 Stabilization phase	5	konstant 20 °C constant 20 °C
Abkühlphase 1 Cooling phase 1	90,1	Abkühlrate $0,5\text{ K/min}$ Cooling rate 0.5 K/min
Stabilisierungsphase 2 Stabilization phase 2	30	konstant -25 °C constant -25 °C
Abkühlphase 2 Cooling phase 2	50,1	Abkühlrate $0,1\text{ K/min}$ Cooling rate 0.1 K/min
Stabilisierungsphase 3 Stabilization phase 3	10	konstant -30 °C constant -30 °C
Aufheizphase 1 Heating phase 1	50,1	Heizrate $0,1\text{ K/min}$ Heating rate 0.1 K/min
Stabilisierungsphase 4 Stabilization phase 4	10	konstant -25 °C constant -25 °C
Aufheizphase 2 Heating phase 2	45,1	Heizrate 1 K/min Heating rate 1 K/min
Stabilisierungsphase 5 Stabilization phase 5	10	konstant 20 °C constant 20 °C

Ergebnisse

In **Abbildung 1** sind die gemittelten Viskositätsverläufe der Nullprobe (ohne Additive) sowie der Mischungen der zehn untersuchten Additive in der Ausgangskonzentration aufgetragen. Bis zu einem Zeitpunkt von 80 min (Temperatur der Probe ca. $-17,5\text{ °C}$) stimmte die dynamische Viskosität der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen vergleichsweise gut mit der Nullprobe überein. Im weiteren Verlauf bis zum Ende der zweiten Stabilisierungsphase bei -25 °C fächerten die Kurven auf, die Werte lagen am Ende der Stabilisierungsphase (in der Abbildung dargestellt durch die senkrechte Linie) zwischen 1,13 Pas (K08) und 2,68 Pas (K10). Die Nullprobe ohne Additive wies zu diesem Zeitpunkt eine dynamische Viskosität von 2,65 Pas auf. Neben den Mischungen des Additivs K08 zeigten die Additive K07 und K03 mit dynamischen Viskositäten von ca. 1,3 Pas die größte Änderung verglichen mit der Nullprobe. Beim weiteren Abkühlen der Proben zeigten sich starke Unterschiede der Kurvenverläufe sowohl verglichen mit der Nullprobe als auch zwischen den verschiedenen Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen. Die Mischungen der Additive K09 und K10 zeigten nur geringe Abweichungen, wohingegen die Mischungen der Additive K07, K08 sowie K03 sich am stärksten von der Nullprobe unterschieden. Deutlich wurde dieser Unterschied beim Vergleich der Zeitpunkte, bei denen die dynamische Viskosität der Proben einen Wert von 10 Pas überstieg. Die Viskosität der Nullprobe überschritt diesen Wert nach ca. 143 min, die Zugabe der Additive K07, K08 und K03 bewirkte eine Verschiebung

Abb. 1



Profil zur definierten Veränderung der Probestemperatur sowie die dynamischen Viskositäten der Nullprobe ohne Additive und der Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen in der Ausgangskonzentration
 Fig. 1: The temperature profile for the well-defined alteration of the sample temperature plus the courses of the dynamic viscosity of the blank sample without additives and the different additive-rapeseed oil fuel-blends (base concentration)

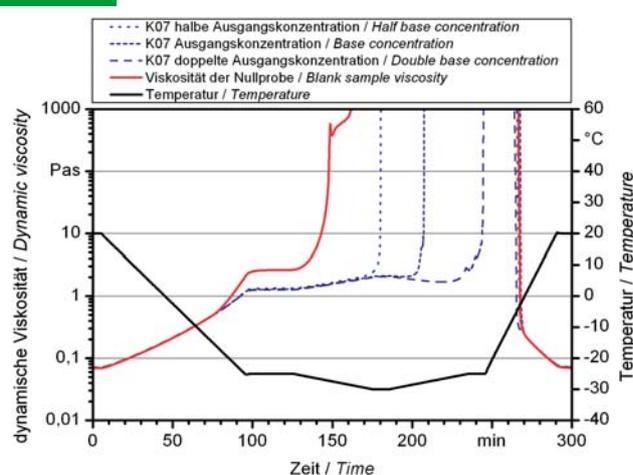
auf Werte von ca. 200 min. Die Mischungen der Additive K09 sowie K10 unterschieden sich mit Werten von ca. 145 min nur geringfügig von der Nullprobe, die Werte der Mischungen der Additive K01, K02, K04, K05 und K06 lagen zwischen 151 min und 166 min. Im Gegensatz zum Verhalten beim Abkühlen war beim Wiedererwärmen (Aufheizphase 2) nur ein geringer Unterschied zwischen der Nullprobe und den Additiv-Rapsölkraftstoff-Mischungen zu beobachten.

Neben der von den Herstellern empfohlenen Ausgangskonzentration wurden zwei weitere Konzentrationen untersucht, bei denen die Additive in halber und doppelter Ausgangskonzentration zugegeben wurden. In **Abbildung 2** sind die Verläufe der drei Mischungen des Additivs K07 im Vergleich mit der Nullprobe ohne Additive dargestellt. Auffallend war zum einen der deutliche Einfluss der Konzentration auf den steilen Anstieg der dynamischen Viskosität beim Abkühlen, zum anderen der geringe Einfluss der Konzentration bis zum Ende von Stabilisierungsphase 2. Auch hatte die Änderung der Konzentration nur geringen Einfluss auf den Verlauf der Viskosität in Aufheizphase 2.

Schlussfolgerungen

Das entwickelte Messverfahren zur Untersuchung des Fließverhaltens von Rapsölkraftstoff ist geeignet, den Einfluss von Additiven auf die dynamische Viskosität zu beschreiben. Im Labor konnte ein deutlicher Unterschied in der Wirksamkeit der getesteten Additive festgestellt werden. Als Erfolg versprechend stellten sich die Additive K07, K08 sowie K03 dar. Neben der Beurteilung der Wirksamkeit müssen die Additive hinsichtlich ihres Einflusses auf andere kraftstoffrelevante Eigenschaften überprüft werden. Hier sind vor allem die in der Norm DIN 51605 genannten Parameter sowie das Wassergefährdungs-

Abb. 2



Vergleich der dynamischen Viskosität der Rapsölkraftstoff-Additiv-Mischungen des Additivs K07 in den drei Konzentrationsstufen Ausgangskonzentration, doppelte Ausgangskonzentration und halbe Ausgangskonzentration
 Fig. 2: Comparison of the viscosity courses of the three different mixtures of additive K07 (base concentration, double base concentration and half of base concentration)

tenzial zu nennen. Des Weiteren ist der Einfluss auf das Emissionsverhalten beim Betrieb mit additiviertem Kraftstoff sowie auf die Wirksamkeit der Abgasnachbehandlung zu klären.

Literatur

- [1] Deutsches Institut für Normung e. V. (2010): DIN 51605 - Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren - Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren
- [2] VwVwS (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS) vom 17. Mai 1999. Bundesanzeiger, Jg. 51, Nr. 98a vom 29. Mai 1999
- [3] Widmann, B. A.; Kaiser, T.; Brand, D. (1994): Technische Eignung von naturbelassenem, nicht additiviertem Rapsöl für den Einsatz als Sägekettenöl. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben für das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, Stand: 01. Dezember 1994. Hg. Landtechnik Weihenstephan, Freising, und Institut für Energie- und Umwelttechnik, München
- [4] Remmele, E.; Thuncke, K.; Widmann, B.; Wilharm, T.; Schön, H. (2000): Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenöltaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und BHKW - Endbericht zum Forschungsvorhaben. Gelbes Heft Nr. 69. Hg. Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, München
- [5] Remmele, E. (2002): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation, Technische Universität München, Lehrstuhl für Landtechnik, Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI (VDI-MEG), Nr. 400
- [6] Bahl, B. (2006): Verbesserung der Oxidationsstabilität und des Kältefließverhaltens von Rapsölkraftstoff durch Zusatz von Additiven. Diplomarbeit, Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung für Analytische, Technische und Umweltchemie

Autoren

Dipl.-Ing. Johannes Kastl ist wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sachgebiet „Biogene Kraft-, Schmier- und Verfahrensstoffe“ (Leitung **Dr. Edgar Remmele**) am Technologie- und Förderzentrum (TFZ), Schulgasse 18, 94315 Straubing, E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de

Danksagung

Die Autoren danken der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. für die Finanzierung der Untersuchungen (Förderkennzeichen 22004607).