



Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe und Rohstoffe

Aktueller Stand der förderpolitischen Rahmenbedingungen bei Biokraftstoffen in Deutschland und der EU

Dieter Bockey,

Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V., Berlin

Einführung

Auslöser für die Förderung von Biokraftstoffen war im Jahr 1993 die Einführung der sogenannten Flächenstilllegungsverpflichtung mit dem Ziel, den weiteren Zuwachs von nicht mehr finanzierbaren Getreideüberschüssen zu begrenzen. 1990 wurde die Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP) gegründet, u.a. mit dem Ziel für die stillgelegten Ackerflächen (D: ca 1 Mio. ha, EU (15): ca. 4,5 Mio ha) eine Nutzungsalternative zu entwickeln. Der landwirtschaftliche Berufsstand setzte sich erfolgreich dafür ein, dass auf Stilllegungsflächen nachwachsende Rohstoffe für Nichtnahrungsmittelzwecke angebaut werden durften. Die UFOP entwickelte daher eine Vielzahl von Aktivitäten (Öffentlichkeitsarbeit zur Absatzförderung von B100/Tankstellenausbau/Forschungsförderung), um schrittweise die Markteinführung von Biodiesel als Reinkraftstoff voranzutreiben. Die Gründungsphase fiel zusammen mit dem ersten internationalen Umweltgipfel in Rio de Janeiro. Seinerzeit waren sich die Regierungschefs einig, dass schließlich verpflichtende Maßnahmen (Kyoto-Protokoll) für den Klima- und Ressourcenschutz richtungsweisende Instrumente nationaler Umweltpolitikstrategien sein müssen. Vor diesem Hintergrund erlebte die Reinkraftstoffvermarktung einen mühsamen, wenn auch stetig wachsenden Aufschwung, begleitet von einer grundsätzlich positiven Akzeptanz in der Öffentlichkeit. Raps als Multitalent liefert mit seinem Ölanteil (40%) nicht nur die erforderliche Energiedichte als grundsätzliche Voraussetzung zur Substitution von Diesel, sondern überdies mit Rapsschrot eine wertvolle Eiweißfuttermittelquelle, die die Abhängigkeit von Sojaimporten reduziert.

In diesem Fahrwasser und in Verbindung mit einer allerdings von einer Überkompensationsprüfung begleiteten und befristeten Steuerbegünstigung, entwickelte sich der Markt für Biodiesel als Reinkraftstoff. In 2007 wurde an über 1.900 öffentlichen Tankstellen Biodiesel angeboten und mit dem Absatz zusammen im Transportgewerbe ca. 3,3 Mio. Biodiesel zzgl. 0,7 Mio. t Rapsölkraftstoff (ca. 13 % des Dieselmotorkraftstoffs) abgesetzt.

Die förderpolitischen Rahmenbedingungen haben sich seitdem erheblich geändert, weil die preisliche Vorzüglichkeit gegenüber dem Dieselmotorkraftstoff schließlich durch eine schrittweise Teilbesteuerung und ab dem Jahr 2013 durch eine volle Besteuerung kompensiert und durch die Beimischungsverpflichtung gemäß des sog. Biokraftstoffquotengesetzes abgelöst wurde. Die energetische Quote beträgt 2014 6,25% und wird ab 2015 durch eine Treibhausgasbindungsverpflichtung abgelöst. Die endgültige Entscheidung des Bundestages über die konkrete Ausgestaltung stand zum Redaktionsschluss noch nicht fest. Die positive Entwicklung der Biodieselmotorkraftstoffvermarktung als Reinkraftstoff schritt aus Sicht der Finanzpolitiker zu schnell voran, hohe Steuerausfälle wurden befürchtet.

Rechtsgrundlage für die nationale Förderung von Biokraftstoffen in der Europäischen Union war der sogenannte Aktionsplan Biokraftstoffe (2003/30/EG). Dieser sah jedoch für die Mitgliedstaaten nicht verpflichtende Ziele vor, beginnend im Jahr 2005 mit 2 Prozent und im Jahr 2010 mit 5,75 Prozent. Die Berichterstattung der Mitgliedstaaten machte deutlich, dass diese nicht verpflichtenden Ziele keine ausreichende Motivation waren, die Umstellung auf regenerative Energiequellen im Transportsektor voranzutreiben.

EU-Klimaschutzpolitik und die RED

Unter der deutschen Rapspräsidentschaft wurde im Jahr 2007 das sogenannte EU-Klimaschutzprogramm beschlossen. Erstmals wurden für alle Mitgliedstaaten verpflichtende Zielvorgaben für den Klimaschutz (20 Prozent Treibhausgasminderung gegenüber 1990) Energieeffizienzvorgaben (20 Prozent) sowie ein Unterziel für Erneuerbare Energien im Transportsektor in Höhe von 10 Prozent, gemessen am Endenergieverbrauch, vorgegeben. Gesetzlich verankert wurden diese Zielvorgaben in der Renewable Energy Directive (2009/28/EC) – RED. Die RED verpflichtet die Mitgliedstaaten mit nationalen Aktionsplänen den erforderlichen Biokraftstoffbedarf für die Zielerreichung aufzuzeigen. Diese Aktionspläne (EU-Biodieselbedarf 2020: ca. 21 Mio. t) machten klar, dass das vorgegebene Ziel ohne Anpassung der Kraftstoffnormen für Diesel und Bioethanol (blend walls) und durch zusätzliche Importe (Biomasserohstoff / Biokraftstoffe) nicht erfüllt werden kann. Die UFOP hatte - leider ohne Erfolg - wiederholt gefordert, dass nur mit einer wissenschaftsbasierten Biokraftstoffstrategie in Verbindung mit der erforderlichen Begleitforschung sowie einer Biomasserohstoffstrategie, dieses zeitnahe Ziel erfüllt und mit einer breit angelegten europäischen Öffentlichkeitsarbeit die erforderliche öffentliche Akzeptanz (Tank/Teller-Diskussion) hergestellt werden kann.

Bei einem geschätzten Dieserverbrauch von 205 Mio. Tonnen im Jahr 2020 würden ca. 22,5 Mio. Tonnen Biodiesel benötigt, entsprechend einer Rapsanbaufläche von ca. 16 Mio. Hektar. Wird die Zumischungsbeschränkung für Biodiesel gemäß der Europäischen Dieselmotorkraftstoffnorm (EN 590 - B7) zugrunde gelegt, müssten immerhin noch 13,5 Mio. Tonnen Biodiesel beigemischt werden, dies entspricht rund 9,6 Mio. Hektar Rapsanbau. In der EU tatsächlich angebaut werden ca. 6,4 Mio. Hektar. Erwartungsgemäß kritisch wurde deshalb die Frage diskutiert, ob die Einführung dieser verpflichtenden Zielvorgabe und die Umsetzung in nationales Recht durch Quotenverpflichtungen, der hierfür erforderliche Rohstoffbedarf zu negativen Auswirkungen bei der Nahrungsmittelversorgung und zu höheren Agrarpreisen (Tank/Teller-Diskussion) führen könnte und für den Marktausgleich zusätzliche Anbauflächen (indirekter Landnutzungs-Effekt –iLUC) geschaffen (schlimmstenfalls durch Urwaldrodung) werden müssen. Das Thema indirekte Landnutzungsänderungen ist bis heute eines der Kernthemen in der politischen Auseinandersetzung. Die RED sah deshalb bereits einen Prüfauftrag an die Kommission vor, verbunden mit der Ermächtigung, einen Legislativvorschlag (s.u.) vorzulegen. Allerdings gibt die bestehende RED bereits besondere Mindestkriterien für die Anrechnung auf die Zielvorgabe bzw. für den Marktzugang von Biokraftstoffen oder für deren Herstellung bestimmte Rohstoffe in die Europäische Union vor – und dies ist neu. Diese umfassen Treibhausgasminderungsanforderungen in Höhe von zurzeit 35 Prozent bzw. ab 2017 mindestens 50 Prozent sowie den Nachweis, dass der Rohstoff von Flächen stammt, die bereits vor dem 1. Januar 2008 landwirtschaftlich genutzt wurden. Die RED ist damit der „Treiber“ für die internationale Implementierung von Nachhaltigkeitskriterien, zu denen u. a. auch die Anerkennung der internationalen Arbeitsnormen (ILO) gehört. Diese Anforderungen müssen durch von der EU-

Kommission zugelassene Zertifizierungssysteme (aktuell 17) geprüft und über die gesamte Warenkette hinweg dokumentiert werden. Man stelle sich analoge Kriterien bei fossilen Rohstoffen/Kraftstoffen oder im Textilbereich vor!

Im Fokus der medialen Auseinandersetzung stand und steht insbesondere das Thema Palm- und Sojaöl. Nicht nur die UFOP, sondern auch Greenpeace beauftragte Untersuchungen zur Rohstoffzusammensetzung von Biodiesel an öffentlichen Tankstellen. Erwartungsgemäß war insbesondere in der Sommerperiode der Anteil an importierten Pflanzenölen (Palm-, Palmkern und Sojaöl) am größten. Die Winterqualität (Anforderung minus 20 Grad Celsius) ist dagegen praktisch nur mit Rapsölmethylester erfüllbar. Mit hydriertem Pflanzenöl (HVO) trat jedoch ein neuer „Wettbewerber“ in den europäischen Markt ein, allerdings mit einem Gesamtpotenzial von nur 2 Mio. Tonnen. Die Richtlinie sieht überdies vor, dass Biodiesel aus Abfallölen (z. B. Frittenöl) doppelt auf die Quotenverpflichtung angerechnet werden kann. Im Lichte dieser Rahmenbedingungen stellt sich naturgemäß die Frage, ob die Mindestanforderung gemäß der europäischen Norm für Biodiesel – EN 14214 – immer gewährleistet wird oder hierdurch auch Qualitätsprobleme importiert werden? Die europäische Biodieselwirtschaft gibt hierauf keine Antwort.

Stand der Beschlusslage der Europäischen Institution

Die Kommission hatte im Oktober 2012 ihren Vorschlag zur Änderung der europäischen Richtlinie vorgelegt. Dieser sieht eine bis 2020 zeitliche Begrenzung und Deckelung von Biokraftstoffen aus Nahrungsmittelpflanzen in Höhe von 5 Prozent und eine 4- bzw. 2-fach-Anrechnung für Biokraftstoffe aus Rest- und Abfallstoffen vor. Im Rahmen der Berichterstattung sollen iLUC-Faktoren als Maluswerte nach Rohstoffarten (Stärke, Zucker, Ölpflanzen) differenziert zunächst in Form der Berichterstattung eingeführt werden. Dieser Vorschlag entwickelte sich zu einem der wichtigsten Streitpunkte in der Erneuerbare-Energien-Politik der Europäischen Union. Als Voraussetzung für die Einleitung des sog. Trilogverfahrens müssen auch das Europäische Parlament und der zuständige Ministerrat – in diesem Fall der Energieministerrat – einen Standpunkt beschließen. Erst im September 2013 kam das Europäische Parlament zu einem Beschluss. Dieser sieht eine Deckelung von Biokraftstoffen aus Nahrungsmittelpflanzen in Höhe von 6 Prozent sowie die Streichung der Vierfachtanrechnung von Biokraftstoffen aus Reststoffen vor, stattdessen eine Doppeltanrechnung. Dafür soll nach Vorstellung des Europäischen Parlamentes aber eine Unterquote in Höhe von 2,5 Prozent fortschrittlicher Biokraftstoffe eingeführt werden. Unter fortschrittliche Biokraftstoffe versteht die Politik nicht eine verbesserte Kraftstoffqualität, sondern Biokraftstoffe aus Rohstoffherkünften, die nicht mit Nahrungsmittelmärkten konkurrieren. Für Biokraftstoffe aus völlig neuen bzw. Anbauflächen unabhängige Biomasse, wie z. B. Algenöl oder die Methanisierung von Windenergie (Power to Gas) sollen vierfach auf die Quotenverpflichtung bzw. Zielerfüllung angerechnet werden.

Der Energieministerrat verständigte sich Mitte Juni 2014 auf einen Standpunkt. Dieser sieht 7 Prozent als Deckelung bei Biokraftstoffen aus Nahrungsmitteln vor und hat überdies den Bedenken der Biokraftstoffverbände und insbesondere der Landwirtschaft Rechnung getragen, kein verpflichtendes Unterziel für fortschrittliche Biokraftstoffe einzuführen, sondern ein freiwilliges Ziel in Höhe von 0,5 Prozent. Die hieraus hergestellten Biokraftstoffe können zweifach auf die Quotenverpflichtung angerechnet werden. Der Rat hat, wie das Parlament, anerkannt, dass bezüglich der Frage zur Einführung von iLUC-Faktoren und der wissenschaftlichen Beurteilung der Ursache-Wirkungsbeziehungen noch erheblicher Forschungsbedarf besteht und deshalb eine Berichterstattungspflicht eingeführt werden soll.

Insgesamt ist festzustellen, dass der Regelungsumfang und die Regelungstiefe ein für Außenstehende nicht mehr nachvollziehbares Maß erreicht haben. Es wird daher auch Aufgabe der Biokraftstoffverbände sein, im Rahmen ihrer Öffentlichkeitsarbeit die entsprechende Transparenz in Bezug auf die Regelungsanforderungen herzustellen. Denn schließlich darf im positiven Sinne nicht übersehen werden, dass mit diesen durchaus sehr komplizierten Regelungen zugleich umfassende und sehr wahrscheinlich stetig steigende Anforderungen an die Nachhaltigkeitszertifizierung in Drittstaaten einhergehen. Die Diskussion über die Qualität der Zertifizierung, Kontrollmaßnahmen usw. reicht auch in diese Länder hinein. Insofern müssen Nicht-Regierungsorganisationen gerade hier tätig sein und sind gefordert, die Qualität der Zertifizierungssysteme und der Zertifizierungsstellen im Blick zu behalten. Der WWF hatte hierzu im Auftrag der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe eine Studie geführt, die EU-Kommission hat eine Studie mit dem gleichen Ziel und der Ableitung von Verbesserungsvorschlägen vergeben. Kurzum: Biokraftstoffe übernehmen hier eine Pionieraufgabe, denn analoge Anforderungen auf internationaler Ebene gibt es praktisch nur im Ökolandbau.

Wie sieht die Perspektive aus?

Die Biokraftstoffbranche fordert angesichts der historischen Entwicklung der förderpolitischen Rahmenbedingungen und der aktuellen Diskussion zur Novellierung der RED längerfristig verlässliche Rahmenbedingungen ein. Unter den gegebenen Rahmenbedingungen sind Investitionen in Forschung und Entwicklung oder auch Anlagentechnologien für die strategische Weiterentwicklung von Biokraftstoffen auf Basis von Reststoffen oder neuen Rohstoffen wie auch die Entwicklung von Power to Gas nicht möglich. Der Investitionsbedarf steigt bei gleicher Kapazität im Vergleich zu herkömmlichen Biokraftstoffproduktionsanlagen überproportional an. Es gibt kaum Investitionen, außer diese werden mit erheblichen Steuermitteln gefördert. Das Beispiel CHOREN zur Produktion von BtL-Kraftstoffen in Sachsen ist ein warnendes Beispiel einer verfehlten Förderung.

Die Beimischung von Biokraftstoffen in Form von verpflichtenden Mengenanteilen hat sich als Instrument zur Erfüllung der Zielvorgabe auf europäischer Ebene durchgesetzt. Aber auch in anderen Ländern wie z. B. Südamerika oder Asien wurden inzwischen gesetzliche Regelungen für eine Mindestverwendung von Biokraftstoffen als Beimischungskomponente eingeführt. Der internationale Preiswettbewerb wird dazu führen, dass nicht zuletzt aus Kostengründen die Diversifikation der Rohstoffe für die Biokraftstoffherstellung weiter zunehmen wird. Hiermit einhergehend ist aber auch die Forschung gefordert, den Prozess zu begleiten, damit nicht nur möglichst kosten- und treibhausgas-effiziente Biokraftstoffe den Marktzugang finden, sondern auch Biokraftstoffe, die in ihrer Qualität mit der zukünftigen Qualitätsentwicklung bei fossilen Kraftstoffen mithalten können.



Methodenentwicklung, Messtechnik und Sensorik

Bestimmung des Alterungsgrades von Motoröl/Grundöl durch dielektrische Messmethoden

Jacqueline Böhm, Jens Junge, Mustafa Eskiner, Markus Knorr

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wurde der Alterungsgrad eines Grundöl- 10 % (v/v) RME-Gemisch bestimmt. Als Messmethode wurde die Frequency-Domain-Methode ausgewählt, mit deren Hilfe die relative Permittivität bzw. der Verlustfaktor während der Alterung bestimmt werden kann. Das Gemisch alterte in einem Temperaturschrank bei ständiger Luftzufuhr. Während der Alterung wurden Proben entnommen und mit verschiedenen Messmethoden auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Probenreihe zeigte zwei Farbänderungen während der Alterung. Zwischen diesen Farbumschwüngen war ein starker Anstieg des Verlustfaktors messbar. Dieser war auf die Bildung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren zurückzuführen, welche mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten. Diese Banden bauten sich ab dem zweiten Farbumschwung wieder ab. Währenddessen bildete sich eine zähe Ablagerung auf dem Boden der Probenwanne. Hieraus ließ sich schlussfolgern, dass die Stoffe zu etwas höhermolekularem weiterreagiert haben und sich dann am Boden ablagerten. Diese Vermutung konnte mit GPC-Messungen bestätigt werden. Das Gemisch begann erst ab dem ersten Farbumschwung zu altern, was an einem deutlichen Viskositätsanstieg zu erkennen war. Der RME hatte sich somit komplett abgebaut und es bildeten sich Oligomere.

Einleitung

Ein moderner Dieselmotor ist mit einem Dieselpartikelfilter (DPF) ausgestattet, da bei der Verbrennung des Kraftstoffs Partikel produziert werden. DPF müssen je nach Betriebszustand einer Regeneration unterworfen werden. Um den Filter zu regenerieren, erfolgt eine späte Nacheinspritzung von Dieselkraftstoff in den Brennraum. Diese wird so eingeleitet, dass der Kraftstoff nicht im Zylinder, sondern im Katalysator verbrennt und somit die Betriebstemperatur des DPF erhöht. Dadurch wird der DPF auf eine erhöhte Temperatur gebracht und die Rußpartikel zu Kohlendioxid verbrannt werden [1].

Durch die Nacheinspritzung gelangt unverbrannter Kraftstoff in das Motoröl. Im Dieselkraftstoff ist nach dem Biokraftstoffquotengesetz eine Maximalbeimischung von 7 % (v/v) Biodiesel enthalten [2]. Dieser besitzt einen höheren Siedebereich (ca. 310 °C – 330 °C) und kann im Motoröl verbleiben, während mineralischer Dieselkraftstoff aufgrund seines Siedeverhaltens zum großen Teil wieder aus dem Motoröl ausdampft. Der verbleibende Biodiesel führt zu einer Verdünnung des Motoröls sowie zu einer Verringerung der Viskosität des Motoröls [3].

Bei längerem Betrieb führt der eingetragene Biodiesel zur Ölverdickung, welche durch die Oxidation des Biodiesels hervorgerufen wird. Die Bildung von Oligomere und Ölschlamm ist möglich, was die

Schmierung des Motors beeinträchtigt. Dies kann zu Verstopfungen von Ventilen und Düsen führen und somit den Verschleiß steigern [4].

Motoröl enthält rund 22 % (v/v) an Additiven [5], welche die Alterung des Öls hinauszögern sollen. Da die Alterung des Öls und nicht der Abbau der Additive gemessen werden soll, wird Grundöl statt Motoröl verwendet. Es werden die Veränderungen des Dielektrikums mit einem kapazitivem Sensor gemessen.

Materialien und Methoden

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Durchführung des Versuches. Es wird auf den Aufbau, sowie die Durchführung der Arbeit eingegangen.

Versuchsaufbau

Die Alterung wird bei einer Temperatur von 92 °C durchgeführt. Die Wahl der Temperatur erfolgt nach der ungefähren Realtemperatur des Motoröls in der Ölwanne des Dieselmotors. Der Luftfluss beträgt 141 L/h und wird über Flussregler auf alle Fritten gleichmäßig verteilt. Das zu untersuchende Gemisch von 5,5 L besteht aus Grundöl mit 10 % (v/v) Rapsölmethylester (RME) und altert über insgesamt 496 Stunden. In Abbildung 1 ist der verwendete Messaufbau dargestellt.

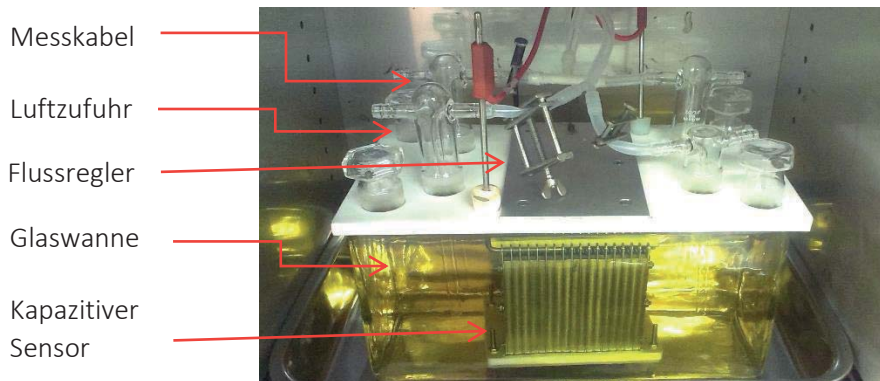


Abbildung 1 Verwendeter Versuchsaufbau mit einem Grundöl- 10 % (v/v) RME-Gemisch

Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Alterung wird die Leerkapazität C_0 des Sensors bestimmt. Während der Alterung bei 92 °C werden, je nach Änderung der Messwerte, in einem Bereich von 1 h – 10 h die Kapazität C und der Verlustfaktor $\tan\delta$ gemessen. Der Verlustfaktor wird dabei in Abhängigkeit der Frequenzen 0 Hz bis 20 kHz in 20 Hz- Schritten und 20 kHz bis 100 kHz in 200 Hz- Schritten bestimmt. Aus der Leerkapazität C_0 und der Kapazität C lässt sich die relative Permittivität wie folgt berechnen:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0}$$

Formel 1 Bestimmung der relativen Permittivität

Zusätzlich finden noch regelmäßige Probenentnahmen statt. Je nach Farbänderung des Gemischs werden 2 bis 4 Proben täglich über eine Alterungsdauer von 496 Stunden entnommen. Die

auffälligsten Proben werden entnommen und von links nach rechts, im zeitlichen Verlauf, dargestellt (Abbildung 2). Bei der rechten Probe handelt es sich um die Ablagerung, welche sich während der Alterung auf dem Boden der Glaswanne gebildet hat.

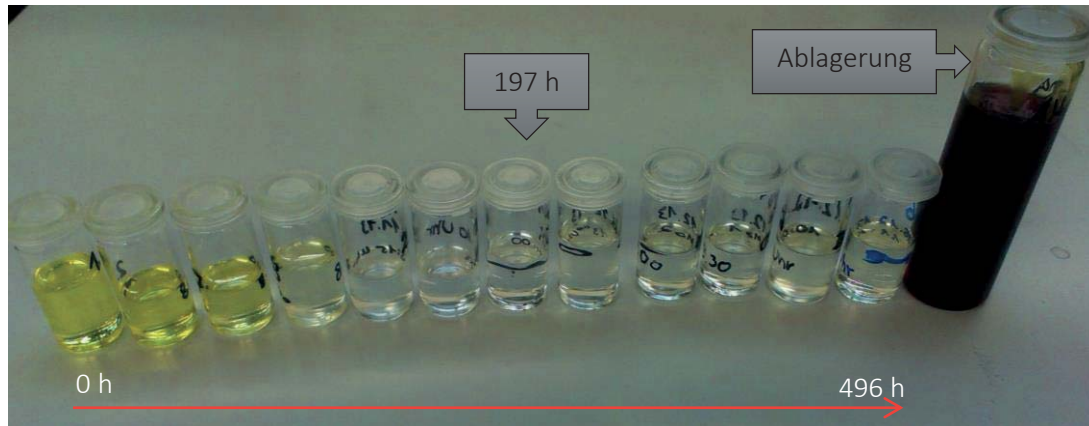


Abbildung 2 Farbänderung der auffälligen Proben und die Ablagerung

Die Probenreihe wird erst klarer und farbloser, bis sie sich ab einem Farbumschlag bei 197 h wieder verfärbt.

Um einen Überblick der Veränderungen der Proben zu erhalten, wird mit jeder genommenen Probe eine Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)-Messung durchgeführt. Die Zusammensetzung der auffälligsten Proben kann mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer (GCMS) bestimmt werden. Mit der genauen Molmassenverteilung der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Messung konnten Ergebnisse der vorherigen Messungen bestätigt und relativen molaren Massen der gebildeten Oligomere untersucht werden. Zur Bestätigung des Viskositätsanstieges während der Alterung wird mit den auffälligen Proben eine Viskositätsmessung mit dem Viskosimeter durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Auswertung der gesammelten Messdaten. Hier wird auf die einzelnen Messergebnisse sowie Zusammenhänge zwischen diesen eingegangen.

Relative Permittivität

Aus der Kapazität wird, wie in Formel 1 beschrieben, die relative Permittivität berechnet und für drei Frequenzen in ein Diagramm eingezeichnet (Abbildung 3). Zu erkennen ist, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Linien nahezu deckungsgleich sind. Es liegt demnach eine Frequenzunabhängigkeit der relativen Permittivität vor. Daraus wird ersichtlich, dass die in dieser Arbeit verwendeten Frequenzen von 20 Hz – 100 kHz unter der molekülspezifischen Relaxationsfrequenz liegen. Dadurch kann sich die Orientierungspolarisation immer vollständig ausbilden und somit eine Frequenzunabhängigkeit entstehen.

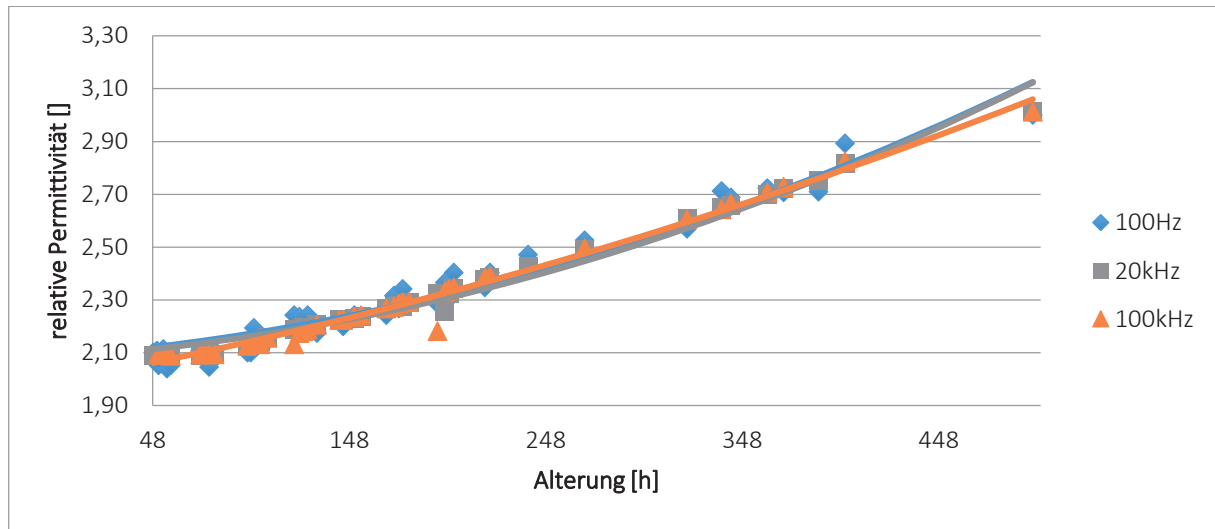


Abbildung 3 Zeitlicher Verlauf der relativen Permittivität bei 92°C

Verlustfaktor

Bei den niedrigen Frequenzen, steigt mit zunehmendem Alterungsgrad der Verlustfaktor immer stärker an. Bei den höheren Frequenzen gab es im Bereich von ca. 90 Stunden bis ca. 200 Stunden einen Anstieg des Verlustfaktors (Abb. 4 transparenter Bereich). Zu dieser Zeit finden auch zwei Farbumschwünge der Proben statt. Daraus folgt, dass zwischen den Farbumschwüngen erst hohe Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste entstehen, die sich bis zum zweiten Farbumschwung wieder abbauen.

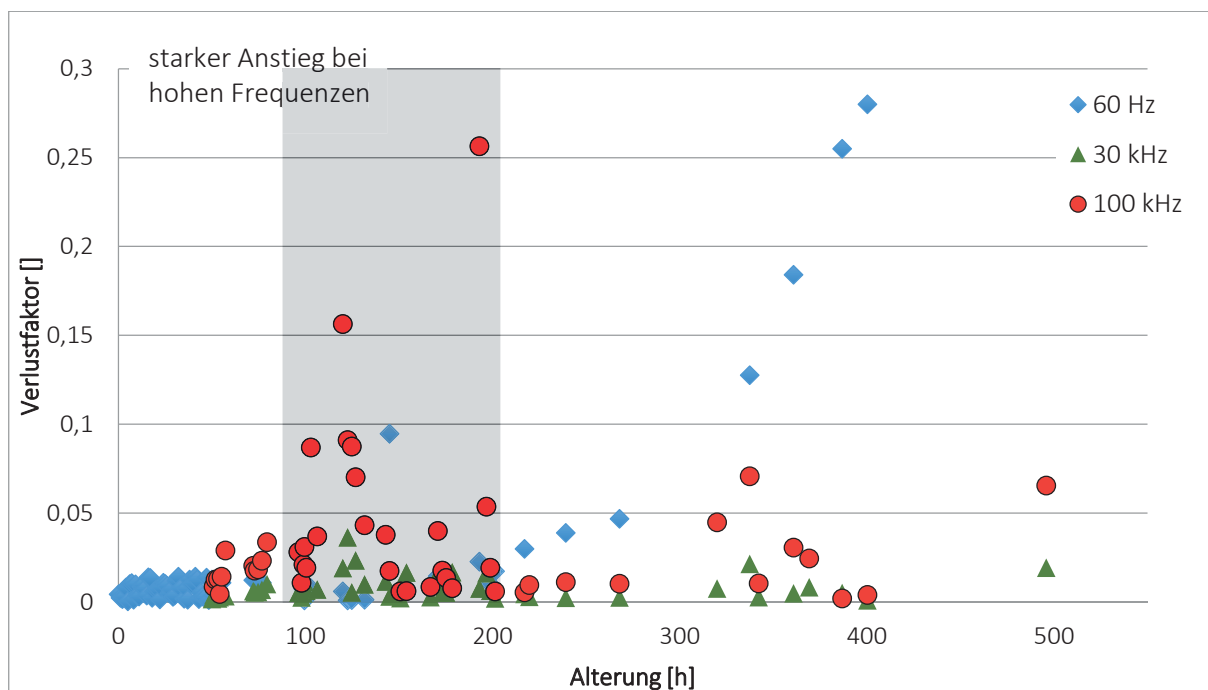


Abbildung 4 Zeitlicher Verlauf des Verlustfaktors bei 92 °C

FTIR – Messung

Um das Verhalten der Proben bei der Oxidation des Grundöl-RME-Gemischs zu untersuchen, werden FTIR-Spektren aufgenommen (Abbildung 5/Abbildung 6).

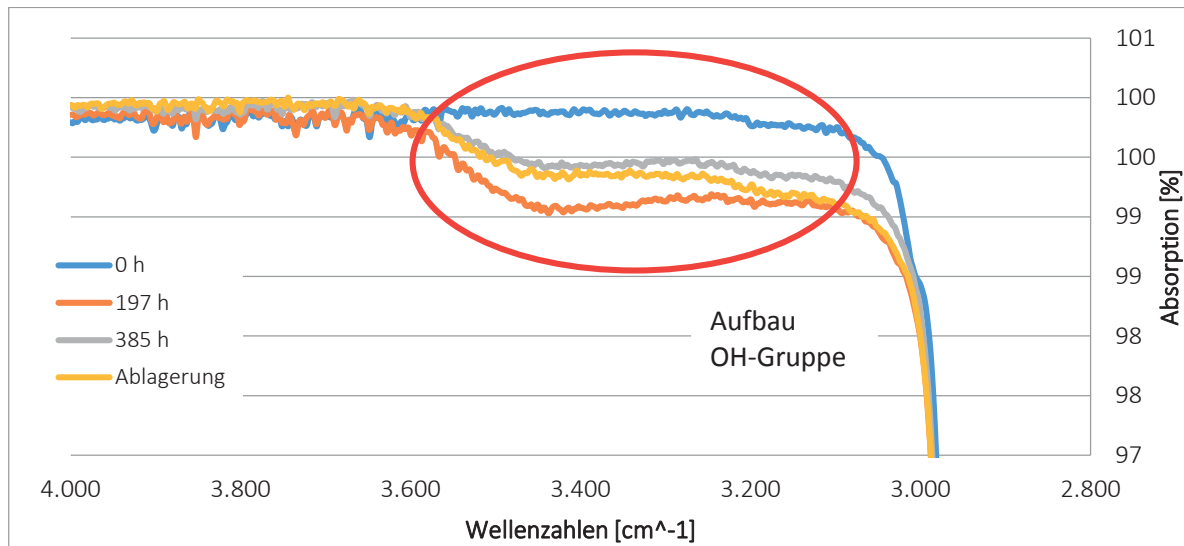


Abbildung 5 Veränderung der Hydroxylgruppe

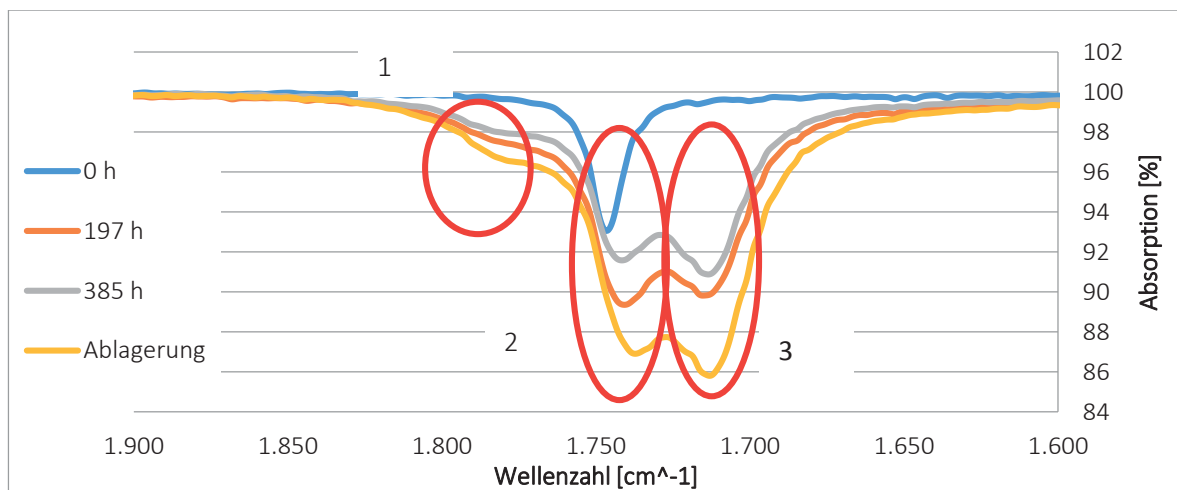


Abbildung 6 Veränderung der Carbonylgruppe

In zwei Bereichen wird eine besondere Veränderung des Spektrums erkannt. Im ersten Bereich (Abbildung 5) ist ein Aufbau der OH-Gruppe zu erkennen, welche durch oxidative Abbauprodukte wie Carbonsäuren oder Alkohole verursacht werden kann. In Bereich 2 (Abbildung 6) steigt die Carbonylbande, welches auf Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone zurückzuführen ist. Aufgefallen ist auch, dass der Graph in diesem Bereich nach dem Farbumschwung bei 197 h wieder sinkt. Der Grund dafür könnte sein, dass sich während der Alterung die Stoffe zu etwas höhermolekularen reagiert haben und eine Ablagerung am Boden der Wanne bilden. Zu erkennen ist dies auch am vergleichbaren Anstieg des Ablagerungsgraphen (Abbildung 6).

GCMS - Messung

Aus der GCMS-Messung werden zwei Bereiche hervorgehoben, da sie merkliche Veränderungen aufweisen.

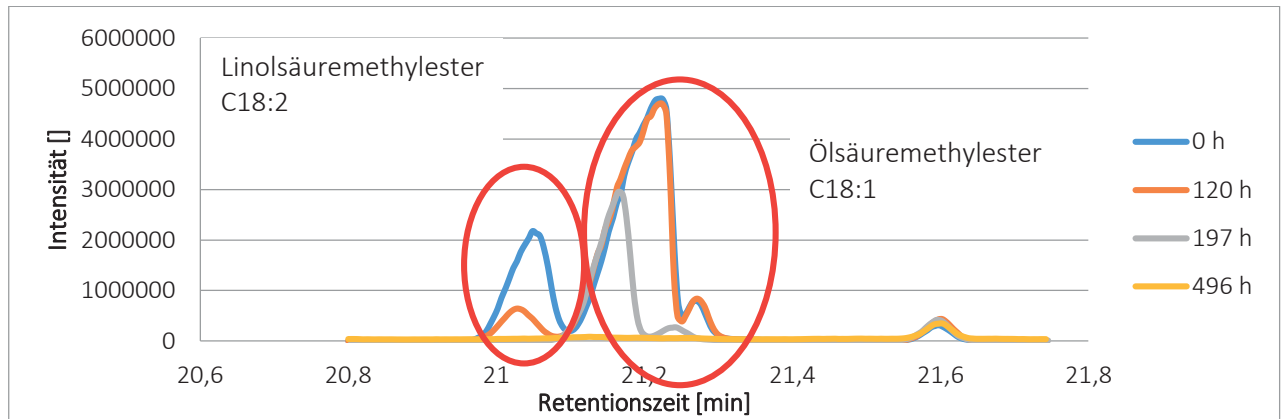


Abbildung 7 Bereich 1 der GC/MS-Messung mit Abbau von C18:2 und C18:1

In Abbildung 7 ist bei der Retentionszeit von 21,05 min ein Abbau der Linolsäuremethylester C18:2 zu erkennen. Besonders aufgefallen ist, dass sich erst ab dem Farbumschwung bei 197 h der rechte Peak bei 21,2 min abbaut, während der C18:2 Peak zu diesem Zeitpunkt schon nicht mehr zu sehen ist. Der rechte Peak bei 21,2 min Retentionszeit entspricht Ölsäuremethylester C18:1, der sich bis 496 h ebenfalls komplett abbaut.

In Abbildung 8 ist ein Anstieg der Trans- und Cis-Verbindungen eines Epoxides bei 24,26 min und 24,5 min Retentionszeit zu erkennen. Dabei handelt es sich um ein Keton. Wie schon in der FTIR-Messung gesehen, wird sich das Keton nach dem Farbumschwung bei 197 h wieder abbauen.

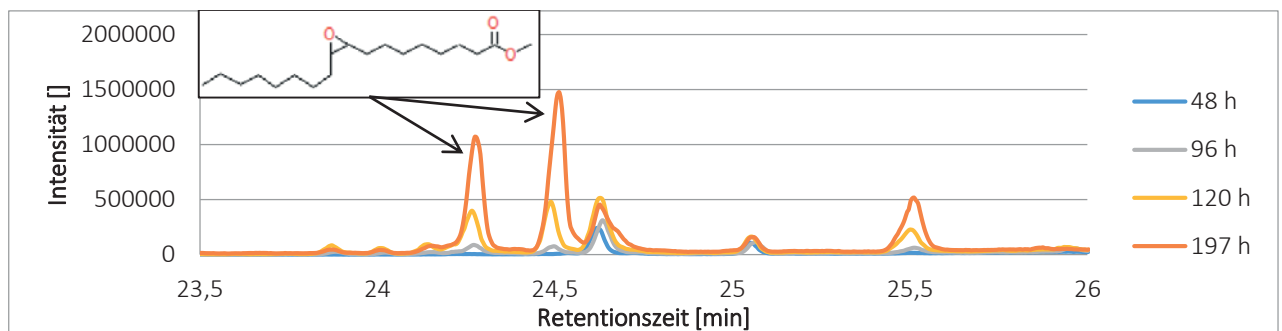


Abbildung 8 Bereich 2 der GC/MS - Messung mit Anstieg des Ketons

GPC - Messung

Wie bei der GCMS-Messung, konnte mittels GPC-Messung der Abbau von RME festgestellt werden (Abbildung 9). Bei der GPC-Messung werden die relativen molaren Massen zum Kalibrierstandard Polyethylen Glycol der verschiedenen Proben ermittelt. Hierbei fiel auf, dass sich links neben dem sich abbauenden RME-Peak (etwa 400 g/mol) nach ca. 197 Stunden ein weiterer Peak bei einer molaren Masse von circa 300 g/mol aufzubauen beginnt (siehe Abbildung 9). Es konnte jedoch mittels GPC nicht bestimmt werden, um was es sich dabei genau handelt. Im Bereich zwischen 1200 g/mol und 2000 g/mol bilden sich Oligomere.