

Zünd-, Verbrennungs- und Emissionsverhalten verschiedener Pflanzenöle

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

des

Zentrums für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Dipl.-Ing. (FH) Peter Emberger
geb. am 04.08.1979 in Kötzting

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Dietrich Hebecker (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff (Technische Universität München)

Prof. Dr.-Ing. Peter Pickel (John Deere European Technology Innovation Center)

Eingereicht am: 15.10.2012

Verteidigung am: 08.05.2013

Danksagung

Herzlich danken möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dietrich Hebecker für die Übernahme der Betreuung meiner Arbeit und vor allem für die hervorragenden, wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Anregungen. Ebenso gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pickel vom John Deere European Technology Innovation Center (JD ETIC) für die Annahme als Doktorand zu Beginn meiner Dissertation, die Möglichkeit auch nach seinem Weggang von der Martin-Luther-Universität wissenschaftliche Fragestellungen meiner Arbeit zu diskutieren und für die Bereitstellung des Traktors für die Versuche. Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff von der Technischen Universität München möchte ich für die kurzfristige Begutachtung der Arbeit danken.

Ein ganz herzliches Dankeschön gilt Herrn Dr. Edgar Remmele und Herrn Dr. Klaus Thuneke vom Technologie- und Förderzentrum (TFZ) in Straubing für die hervorragende fachliche Betreuung, die hilfreichen Anregungen, das unermüdliche Korrekturlesen und die freundschaftliche Zusammenarbeit. Herrn Dr. Bernhard Widmann möchte ich für die uneingeschränkte Nutzung der Versuchseinrichtungen des TFZ danken.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen vom TFZ, vor allem den „Ölern“, für die Unterstützung und angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere Herrn Thomas Gassner, Herrn Sebastian Kirner und Herrn Thomas Kießlinger, mit denen ich den Traktorenprüfstand aufbauen und betreiben durfte, möchte ich danken. Ohne eure Unterstützung wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Ebenso möchte ich Frau Anja Rocktäschel und Frau Sonja Plankl für die Wägung von unzähligen Partikelfiltern danken. Herrn Dr. Thomas Wilharm, ASG Analytik Service Gesellschaft mbH in Augsburg, danke ich für die Durchführung von Kraftstoffanalysen und die fachliche Beratung.

Frau Dr. Stefanie Dieringer (JD ETIC) danke ich für die großartige Zusammenarbeit und die Freiheiten im Umgang mit dem John Deere Traktor. Ebenso möchte ich mich beim Lehr-, Versuchs-, und Fachzentrum für ökologischen Landbau in Kringell, insbesondere Herrn Heinrich Freund, Herrn Johann Blöchinger und Herrn Wolfgang Löw für die Bereitstellung und Betreuung des Fendt Traktors bedanken. Herrn Klaus Lettenmeyer und Herrn Sven Böttcher von der Versuchsstation Grub danke ich für zuverlässige Betreuung des John Deere Traktors während der Zeiten zwischen den Messungen.

Mein herzliches Dankeschön geht an meine Eltern und Geschwister sowie meine Freunde für die unermüdliche und ausdauernde Unterstützung. Meiner WG danke ich für die schöne Zeit in der alten „Jungmeier Villa“.

Meiner Freundin Agnes danke ich für die entgegengebrachte Liebe, Unterstützung und Aufmunterung während der Erstellung der Arbeit (und für die Befreiung vom Putzplan).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis		V
Abbildungsverzeichnis		VII
Tabellenverzeichnis		XI
Abkürzungsverzeichnis		XIII
1 Einleitung und Problemstellung		1
2 Stand des Wissens		5
2.1 Pflanzenöle		5
2.1.1 Strukturbezogene Kenngrößen von Pflanzenölen		7
2.1.2 Nutzung von Pflanzenölen als Kraftstoff		8
2.1.3 Qualitätsanforderungen und Eigenschaften von Pflanzenöl als Kraftstoff		9
2.2 Dieselmotor		11
2.2.1 Verbrennungssystem		12
2.2.2 Kraftstoff-Einspritzsystem		12
2.3 Pflanzenöлтаugliche Dieselmotoren		14
2.4 Dieselmotorische Verbrennung		16
2.5 Zündwilligkeit von Kraftstoffen		20
2.5.1 Bestimmung der Zündwilligkeit mit Prüfmotoren		20
2.5.2 Bestimmung der Zündwilligkeit in Brennkammern mit konstantem Volumen.....		22
2.5.3 Bisherige Untersuchungen zur Zündwilligkeit von Pflanzenölen		23
2.6 Schadstoffbildung im Dieselmotor		26
2.6.1 Stickstoffoxide (NO _x)		27
2.6.2 Kohlenstoffmonoxid (CO).....		28
2.6.3 Kohlenwasserstoffe (HC)		29
2.6.4 Partikelmasse-Emissionen (PM)		30
2.7 Gesetzliche Vorgaben zum Schadstoffausstoß		31
2.8 Einfluss von Kraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten		33
2.8.1 Konventioneller Dieselkraftstoff.....		33
2.8.2 Fettsäuremethylester		35
2.8.3 Pflanzenöl		37
2.9 Folgerungen aus dem Stand des Wissens		40
3 Zielstellung		43
4 Auswahl und Charakterisierung der Pflanzenöle		47
4.1 Auswahl der Pflanzenöle.....		47
4.2 Eigenschaften der Pflanzenöle		48

4.2.1	Fettsäurezusammensetzung	48
4.2.2	Strukturbezogene Kenngrößen der Pflanzenöle.....	49
4.2.3	Kraftstoffrelevante Eigenschaften der Pflanzenöle	52
4.3	Evaluierung von Kenngrößen zur Charakterisierung der Pflanzenöle.....	55
4.3.1	Regressionsanalyse	55
4.3.2	Ergebnisse	57
4.4	Schlussfolgerungen.....	60
5	Zünd- und Verbrennungsverhalten verschiedener Pflanzenöle	63
5.1	Bestimmung des Zünd- und Verbrennungsverhaltens	63
5.1.1	Datenauswertung	65
5.1.2	Untersuchungsvarianten	68
5.2	Ergebnisse der Versuche	69
5.2.1	Zünd- und Verbrennungsverhalten	69
5.2.2	Zündverzug	76
5.2.3	Einordnung der Ergebnisse	83
5.3	Schlussfolgerungen.....	87
6	Emissionsverhalten verschiedener Pflanzenöle.....	91
6.1	Bestimmung des Emissionsverhaltens.....	91
6.1.1	Traktoren.....	91
6.1.2	Untersuchungsvarianten	92
6.1.3	Prüfstand.....	93
6.1.4	Prüfzyklus.....	96
6.1.5	Datenauswertung	98
6.2	Ergebnisse zum Betriebsverhalten während der Emissionsmessung ...	100
6.2.1	Nenn- und Zwischendrehzahl.....	100
6.2.2	Leerlauf	107
6.2.3	Einordnung der Ergebnisse	109
6.3	Ergebnisse zum Emissionsverhalten	109
6.3.1	Stickstoffoxid-Emissionen (NO _x)	111
6.3.2	Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO).....	119
6.3.3	Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC)	125
6.3.4	Partikelmasse-Emissionen (PM)	129
6.3.5	Einordnung der Ergebnisse	135
6.4	Schlussfolgerungen.....	137
7	Zusammenfassung	141
	Quellenverzeichnis	145
	Anhang.....	159

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Herstellung von Fettsäuremethylester (FAME) aus Triacylglyceriden (nach WIDMANN et al. (2001) [162]).....	9
Abbildung 2:	Sequentielle Darstellung der dieselmotorischen Gemischbildung und Verbrennung (nach MOLLENHAUER (1997) [112])	17
Abbildung 3:	Schematischer Einspritz- und Brennverlauf eines DI-Dieselmotors mit Zündverzug und Verbrennungsphasen (nach MERKER und SCHWARZ (2009) [110])	18
Abbildung 4:	Konzeptionelles Modell der Dieselerverbrennung nach DEC (1997) [34] und FLYNN et al. (1999) [63].....	19
Abbildung 5:	Prinzipskizze der Rußbildung nach BOCKHORN (nach MERKER und SCHWARZ (2009) [110])	31
Abbildung 6:	Systemmodell zur Verbrennung von Kraftstoffen in einem Zündwilligkeitsmessgerät mit Eingangs-, Betriebs- und Zielgrößen	43
Abbildung 7:	Systemmodell zur Verbrennung von Kraftstoffen im Gesamtsystem Traktor mit wesentlichen Eingangs-, Betriebs-, Einfluss- und Zielgrößen der Untersuchung.....	44
Abbildung 8:	Übersicht zur Auswahl der in der Arbeit verwendeten Pflanzenöle	47
Abbildung 9:	Berechnete Heizwerte und kinematische Viskositäten (40 °C) in Abhängigkeit von den gemessenen Größen	59
Abbildung 10:	Berechnete Oberflächenspannung (50 °C) in Abhängigkeit von der gemessenen Oberflächenspannung.....	60
Abbildung 11:	Schematischer Aufbau des Fuel-Ignition-Tester (nach FUELTECH AS)	63
Abbildung 12:	Einfluss der Glättung mittels Savitzky-Golay Filters 2. Ordnung auf die Darstellung der gemittelten Druckdifferenz in der Brennkammer und deren Ableitung (Geschwindigkeit der Druckänderung)	66
Abbildung 13:	Charakteristische Punkte im Verlauf der Druckdifferenz in der Brennkammer und der Geschwindigkeit der Druckänderung	68
Abbildung 14:	Untersuchungsvarianten zur Ermittlung des Zündverhaltens verschiedener Pflanzenöle und von Dieselkraftstoff.....	69
Abbildung 15:	Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselkraftstoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 3,4 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C)	70
Abbildung 16:	Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselkraftstoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 2,2 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C)	73

Abbildung 17: Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselkraftstoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 1,0 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C).....	75
Abbildung 18: Einordnung der verschiedenen Pflanzenöle anhand des gemessenen Zündverzugs im Vergleich zum Referenzdieselmotorkraftstoff mit einer Cetanzahl von 53,9 bei verschiedenen Brennkammerdrücken	78
Abbildung 19: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen sowie Mittelwerte und Spannweiten der gemessenen Zündverzögerungen verschiedener Pflanzenöle bei verschiedenen Brennkammerdrücken in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff (DK)	79
Abbildung 20: Vergleich der berechneten Zündverzögerungen mit den Mittelwerten und Spannweiten der gemessenen Zündverzögerungen der beiden Modelle	81
Abbildung 21: Vergleich von nach Modell 1 berechneten Zündverzögerungen für technische Triacylglyceride mit Messdaten von FREEDMAN et al. (1990) [65].....	82
Abbildung 22: Einfluss des Brennkammerdrucks auf den mit Modell 1 berechneten Zündverzug für verschiedene MD (links) und MC (rechts).....	82
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Auswirkungen von Doppelbindungen und Kettenlänge der Fettsäuren von verschiedenen Pflanzenölen auf den Zündverzug.....	87
Abbildung 24: Schematische Darstellung der Untersuchungsvarianten zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Pflanzenöle auf das Emissionsverhalten von pflanzenölmotortauglichen Traktoren	93
Abbildung 25: Schematischer Aufbau des Traktorenprüfstands	94
Abbildung 26: Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4	97
Abbildung 27: Mittelwerte und Standardabweichung der Einspritzmengen der verschiedenen Pflanzenöle bei Prüfphase 1 und 5 in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) sowie Einspritzmengen von Dieselmotorkraftstoff (DK)	102
Abbildung 28: Mittelwerte der Zapfwellenleistung von Traktor 1 bei den Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie für die Pflanzenöle (PÖ) und Dieselmotorkraftstoff (DK)	104
Abbildung 29: Mittelwerte der Zapfwellenleistung von Traktor 2 bei den Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B für die verschiedenen Pflanzenöle (PÖ) und Dieselmotorkraftstoff (DK)	105
Abbildung 30: Relatives Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung $(P_{ZW}/P_B)_{PÖ}/(P_{ZW}/P_B)_{DK}$ in Abhängigkeit von MC	

beim Einsatz der verschiedenen Pflanzenöle (PÖ) in Prüfphase 1 und 5 im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)	106
Abbildung 31: Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B in Abhängigkeit von der in den Zylinder pro Hub eingebrachten Brennstoffenergiemenge Q_B für Nenndrehzahlprüfphasen mit den verschiedenen Pflanzenölen und Dieselkraftstoff	107
Abbildung 32: Mittelwerte und Standardabweichung der Einspritzmenge m_B und der zugeführten Brennstoffenergiemenge Q_B in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) für die verschiedenen Pflanzenöle sowie für Dieselkraftstoff (DK)	108
Abbildung 33: Mittelwert und Spannweite des berechneten Verbrennungsluftverhältnisses λ in Abhängigkeit von der Einspritzmenge m_B von Traktor 1 während des Prüfzyklus	110
Abbildung 34: Mittelwert und Spannweite des berechneten Verbrennungsluftverhältnisses λ in Abhängigkeit von der Einspritzmenge m_B von Traktor 2 während des Prüfzyklus	111
Abbildung 35: Mittelwerte und Spannweite der Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B	112
Abbildung 36: Mittelwerte und Spannweiten der Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B	113
Abbildung 37: Mittelwerte und Spannweiten der Stickstoffoxid-Emissionen in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den einzelnen Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$).....	117
Abbildung 38: Spezifische Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)	119
Abbildung 39: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B	120
Abbildung 40: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B	121
Abbildung 41: Mittelwerte und Spannweiten der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$).....	122
Abbildung 42: Spezifische Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK) ...	124

Abbildung 43: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B	125
Abbildung 44: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B	126
Abbildung 45: Mittelwerte und Spannweiten der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$)	128
Abbildung 46: Spezifische Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff (DK).....	129
Abbildung 47: Mittelwerte und Spannweite der Partikelmasse-Emissionen (PM) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B	130
Abbildung 48: Mittelwerte und Spannweite der Partikelmasse-Emissionen (PM) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B	131
Abbildung 49: Mittelwerte und Spannweiten der Partikelmasse-Emissionen (PM) in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$; logarithmische Darstellung)	133
Abbildung 50: Spezifische Partikelmasse-Emissionen (PM) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff (DK).....	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Globale Produktion der acht bedeutendsten Pflanzenöle im Jahr 2011 (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (2012) [153])	2
Tabelle 2:	Übersicht und physikalische Daten wichtiger Fettsäuren [22]	5
Tabelle 3:	Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle [31][101]	6
Tabelle 4:	Schmelz- und Erstarrungsbereich verschiedener Pflanzenöle [135]	7
Tabelle 5:	Iodzahl und Verseifungszahl verschiedener Pflanzenöle [31][101].....	8
Tabelle 6:	Ausgewählte Eigenschaften von Diesel-, Rapsöl- und Pflanzenölkraftstoff nach den entsprechenden Normen [45][44][47][60]	10
Tabelle 7:	Oberflächenspannung für Diesel, FAME und verschiedene Pflanzenöle bei 50 und 100 °C [57].....	11
Tabelle 8:	Anwendungsbereich und Technische Daten der Prüfgeräte zur Bestimmung der Abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) [46][43]	23
Tabelle 9:	Literaturangaben zu Cetanzahlen von verschiedenen Pflanzenölen, ermittelt mit verschiedenen Messgeräten	26
Tabelle 10:	Emissionsgrenzwerte und deren Einführungsdatum nach EU-Richtlinie 97/68/EG [58] (zuletzt geändert durch 2010/26/EU) für Dieselmotoren in mobilen landwirtschaftlichen Maschinen.....	32
Tabelle 11:	Auswirkungen von Dieselkraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten von Light-Duty (LD) und Heavy-Duty (LD) Dieselmotoren [75]	34
Tabelle 12:	Untersuchungen zum Emissionsverhalten von Pflanzenölen bei denen der Untersuchungsumfang mehr als ein Pflanzenöl umfasste (Untersuchungen von Pflanzenöl/Dieselmischungen sind nicht enthalten)	38
Tabelle 13:	Fettsäuremuster der verwendeten Pflanzenöle ermittelt nach ISO 5508 [79] (Hauptbestandteile > 20 % hervorgehoben)	48
Tabelle 14:	Strukturbezogene Kenngrößen der verwendeten Pflanzenöle (aufsteigend sortiert nach dem Sättigungsgrad)	51
Tabelle 15:	Mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC und mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD der Pflanzenölmischungen.....	52
Tabelle 16:	Elementarzusammensetzung und daraus abgeleitete Kenngrößen der verwendeten Pflanzenöle (mit Ausnahme der Pflanzenölmischungen sortiert nach MD)	53
Tabelle 17:	Kraftstoffrelevante Eigenschaften der verwendeten Pflanzenöle (mit Ausnahme der Pflanzenölmischungen sortiert nach MD).....	55
Tabelle 18:	Technische Daten des verwendeten Fuel-Ignition-Testers.....	64

Tabelle 19:	Mittelwerte der im FIT gemessenen Zündverzögerungen für verschiedene Pflanzenöle und Dieselkraftstoff bei unterschiedlichen Brennkammerdrücken (Pflanzenöle aufsteigend sortiert nach MD)	77
Tabelle 20:	Berechnete Konstanten zu den Modellen zur Abschätzung des Zündverzögerungen verschiedener Pflanzenöle im FIT anhand des Brennkammerdrucks und strukturbezogener Kenngrößen der Pflanzenöle.....	80
Tabelle 21:	Energieaufwand für die Dissoziation eines H Atoms [17].....	85
Tabelle 22:	Technische Daten der Traktoren	91
Tabelle 23:	Prüfphasenspezifische Korrekturfaktoren $K_{i,n}$ für CO_2 , CO und NO_x zum Abgleich der mit verschiedenen Analysatoren gemessenen Gaskonzentrationen	95
Tabelle 24:	C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4	97
Tabelle 25:	Eingestellte Drehzahlen, Verweildauer vor der Partikelprobenahme sowie Partikelprobenahmedauer für die Traktoren	98
Tabelle 26:	Verwendete Berechnungsverfahren nach ISO 8178-1 [80] zur Berechnung bestimmter Größen	99
Tabelle 27:	Mittelwerte und Standardabweichungen des ermittelten Kraftstoffverbrauchs im Betrieb bei Vollast bei Nenn- und Zwischendrehzahl.....	101
Tabelle 28:	Mittlere zugeführte Brennstoffenergiemenge für die Vollastprüfphasen (Prüfphase 1 und 5).....	103
Tabelle 29:	Mittelwerte und Standardabweichungen der ermittelten Zapfwellenleistungen für die Vollastprüfphasen (Prüfphase 1 und 5) ..	104
Tabelle 30:	Mittelwerte und Standardabweichungen der Leerlaufdrehzahlen (in min^{-1}) von Traktor 2 für die untersuchten Pflanzenöle und Dieselkraftstoff.....	107

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen für die Pflanzenöle, Pflanzenölmischungen und Dieselkraftstoff

HO	High Oleic Sonnenblumenöl (HO-Sonnenblumenöl)
JA	Jatrophaöl
KH	Pflanzenölmischung aus Kokosnussöl und HO-Sonnenblumenöl
KL	Pflanzenölmischung aus Kokosnussöl und Leinöl
KO	Kokosnussöl
LD	Leindotteröl
LO	Leinöl
MA	Maiskeimöl
PA	Palmöl
RA	Rapsöl
SB	Sonnenblumenöl
SJ	Sojaöl
PÖ	Pflanzenöl allgemein
DK	Dieselmkraftstoff

Verwendete Formelzeichen

a_{O_2}	Massenanteil von Sauerstoff in der Luft
$A_{r,H}$	relative Atommasse von Wasserstoff in g/mol
$A_{r,C}$	relative Atommasse von Kohlenstoff in g/mol
$A_{r,I}$	relative Atommasse von Iod in g/mol
$A_{r,K}$	relative Atommasse von Kalium in g/mol
APE	Allyl Position Equivalent
BAPE	Bis-Allyl Position Equivalent
C	Konstante in J/mol
$c_{i,n,FTIR}$	Konzentration der mit dem FTIR ermittelten Schadstoffkomponente i bei Prüfphase n in ppm bezogen auf das Volumen
$c_{i,n,j}$	Konzentration der mit Analysator j ermittelten Schadstoffkomponente i bei Prüfphase n in ppm bezogen auf das Volumen
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen in J/(kg*K)
D	Konstante in J/mol
DBE	Double Bond Equivalent
e_i^2	Summe der quadrierten Residuen
E_a	scheinbare Aktivierungsenergie
f_a	Faktor zur Überprüfung der Gültigkeit der Umgebungsbedingungen
FS	relativer Anteil der Fettsäuren des Pflanzenöls in Masse-%
H_u	Heizwert (früher: unterer Heizwert) in J/kg
i	Übersetzungsverhältnis Motorendrehzahl zu Zapfwelldrehzahl
i	Zählvariable

XIV Abkürzungsverzeichnis

IZ	Iodzahl in g Iod/100g
k	Zählvariable
$K_{i,n}$	Korrekturfaktor der Schadstoffkomponente i bei Prüfphase n zum Abgleich der verschiedenen Gasanalytoren
L_{\min}	stöchiometrischer Luftbedarf in kg/kg (Luft / Brennstoff)
m	Masse in kg
m_B	Einspritzmenge pro Arbeitshub in mg/Hub
\dot{m}_B	Kraftstoffverbrauch in kg/h
$\dot{m}_{i,n}$	Massenstrom der Schadstoffkomponente i bei Prüfphase n in g/h
MC	mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen der Fettsäuren der Triacylglyceride
MD	mittlere Anzahl an Doppelbindungen der Fettsäuren der Triacylglyceride
$m_{\text{spez},i}$	spezifische Emissionen der Schadstoffkomponente i in g/kWh _{ZW}
M_{ZW}	Drehmoment an der Zapfwelle in Nm
M_{O_2}	Molare Masse von Sauerstoff (O ₂) in g/mol
M_{TG}	Molare Masse des durchschnittlichen Triacylglycerides in g/mol
M_i	Molare Masse der Fettsäure i in g/mol
$N_{C,i}$	Anzahl der Kohlenstoff-Atome der Fettsäure i
n	Konstante
$n_{D,i}$	Anzahl der Doppelbindungen der Fettsäure i
$n_{AP,i}$	Anzahl der allylen Positionen der Fettsäure i
$n_{BAP,i}$	Anzahl der bis-allylen Positionen der Fettsäure i
n_Z	Anzahl der Zylinder
n_{ZW}	Drehzahl an der Zapfwelle in min ⁻¹
n_M	Drehzahl des Motors in min ⁻¹
p	Druck in Pa
p	Wahrscheinlichkeit des t- oder F-Tests, dass die Nullhypothese gilt
P_B	Brennstoffleistung in W
P_N	Nennleistung in W
p_B	Brennkammerdruck in Pa
p_U	Umgebungsdruck in Pa
P_{ZW}	Zapfwellenleistung in W
$P_{ZW,n}$	Zapfwellenleistung bei Prüfphase n in kW
Q_B	zugeführte Brennstoffenergiemenge in J/Hub
dQ_H/dt	Heizverlauf in J/ms
R	universelle Gaskonstante in J/(mol*K)
R^2_{korr}	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
RSS	Summe der Quadrate der nicht erklärten Varianz
$s_{\hat{\beta}_i}$	Standardfehler des geschätzten Regressionskoeffizienten
s_e	Standardfehler der Regressionsfunktion
t	Zeit in s
t	t-Wert
T	Temperatur in °C
T_B	Brennkammertemperatur in K
T_U	Umgebungstemperatur in K

TSS	Summe der Quadrate der gesamten Varianz
U	innere Energie in J
U.No.	Unsaturation Number
W_n	Wichtungsfaktor nach ISO 8178-4
x	unabhängige Variable
y	abhängige Variable
V	Volumen in m ³
VZ	Verseifungszahl in mg KOH/g
β_0	konstanter Faktor der Regressionsfunktion
β_k	k-ter Regressionskoeffizient
$\hat{\beta}_i$	geschätzter Regressionskoeffizient
ε	Fehler des Regressionsmodells
λ	Verbrennungsluftverhältnis
ξ_H	Wasserstoffanteil des Kraftstoffes in kg/kg
ξ_C	Kohlenstoffanteil des Kraftstoffes in kg/kg
ξ_O	Sauerstoffanteil des Kraftstoffes in kg/kg
σ	Oberflächenspannung in N/m
τ_{ZV}	Zündverzug in ms
$\tau_{ZV1,0}$	Zündverzug bei 1,0 MPa Brennkammerdruck in ms
$\tau_{ZV2,2}$	Zündverzug bei 2,2 MPa Brennkammerdruck in ms
$\tau_{ZV3,4}$	Zündverzug bei 3,4 MPa Brennkammerdruck in ms
ν	Kinematische Viskosität in mm ² /s

Weitere verwendete Kurzbezeichnungen

ACZ	Abgeleitete Cetanzahl
AGR	Abgasrückführung
Bh	Betriebsstunden
CLD	Chemilumineszenz-Detektor
CO	Kohlenstoffmonoxid
CR	Hochdruckspeicher-Einspritzsystem (Common-Rail System)
DI	Direkteinspritzung (Direct Injection)
FIA	Fuel Ignition Analyzer
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FIT	Fuel Ignition Tester
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskop
HC	Kohlenwasserstoffe
IDI	Indirekteinspritzung (Indirect Injection)
ND	Nenn Drehzahl
NDIR	Nicht-dispersiver Infrarotabsorptionsanalysator
NO _x	Stickstoffoxide
PDE	Einspritzsystem Pumpe-Düse-Einheit

XVI Abkürzungsverzeichnis

PLD	Einspritzsystem Pumpe-Leitung-Düse
PM	Partikelmasse
PMD	Paramagnetischer-Detektor
ZD	Zwischendrehzahl

1 Einleitung und Problemstellung

Die zunehmende Verknappung fossiler Energieträger, der steigende globale Energiebedarf und die Notwendigkeit den Treibhausgasausstoß zu reduzieren, um die Folgen des Klimawandels zu minimieren, stellen wichtige Herausforderungen des 21. Jahrhunderts dar. Neben der Steigerung der Energieeffizienz muss der Ausbau von erneuerbaren Energiequellen vorangetrieben werden. Von allen erneuerbaren Energieträgern leistete im Jahr 2010 die Biomasse mit ca. 55 % den größten Beitrag zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen [27].

Für Biomasse stehen unterschiedliche Konversionstechnologien zur Verfügung, aus denen feste, flüssige und gasförmige Gebrauchsenergieträger hergestellt werden können. Der Bereitstellung von flüssigen Energieträgern kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, da diese Vorteile hinsichtlich der Speicher- und Transportfähigkeit aufweisen [73]. Die derzeit am häufigsten genutzten flüssigen Bioenergieträger sind Pflanzenöle, Pflanzenölmethylester und Bioethanol. Aufgrund der vergleichsweise hohen Energiedichte sind diese Energieträger vorzüglich für den Einsatz als Kraftstoff in mobilen Anwendungen geeignet.

Im Bereich der landwirtschaftlichen Maschinen konnte in Deutschland und Europa in den letzten Jahren der Einsatz von Rapsöl als Kraftstoff erfolgreich demonstriert werden [123][128][72]. Die Herstellung von Rapsöl kann in dezentralen Anlagen erfolgen und kann somit einen Beitrag zur Wertschöpfung im ländlichen Raum leisten. Bei der Produktion von Rapsöl fällt zudem das Nebenprodukt Rapspresskuchen beziehungsweise Rapsextraktionsschrot an, welches ein hochwertiges Eiweißfuttermittel darstellt. Kraftstoff- und Futtermittelproduktion können somit auf derselben Fläche einhergehen. Durch den Einsatz von Rapsöl als Kraftstoff in Traktoren und weiteren landwirtschaftlichen Maschinen können gemeinsam mit der Nutzung der Kuppelprodukte als Futtermittel regionale Stoffkreisläufe weitestgehend geschlossen werden. Darüber hinaus weist Rapsölkraftstoff im Vergleich zu anderen Biokraftstoffen eine besonders positive Klimabilanz auf. So besteht bereits heute die Möglichkeit die Mindest-Treibhausgaseinsparung von 60 %, welche nach der Richtlinie 2009/28/EG ab 2018 verbindlich ist, einzuhalten [147].

Neben der Verwendung von Rapsöl wird zunehmend auch die Nutzung von anderen Pflanzenölen als Kraftstoff diskutiert. In Tabelle 1 sind die Pflanzenöle mit den weltweit höchsten Produktionsmengen für das Jahr 2011 aufgeführt. Insbesondere Soja- und Sonnenblumenöl, die auch in europäischen Ländern erzeugt werden können, stellen hinsichtlich der produzierten Menge eine interessante Alternative zu Rapsöl dar. Neben den in Tabelle 1 genannten Pflanzenölen existiert eine weitaus größere Anzahl an verschiedenen Ölpflanzen, bei denen die Eigenschaften des daraus gewinnbaren Pflanzenöls zur Verwendung als Kraftstoff in Motoren zum Teil gänzlich unbekannt sind. Durch den Einsatz von Pflanzenölen aus verschiedenen Ölpflanzen könnte jedoch die Rohstoffbasis verbreitert und ein Beitrag zur Erhöhung der Biodiversität auf landwirtschaftlichen Flächen geleistet werden.

Tabelle 1: Globale Produktion der acht bedeutendsten Pflanzenöle im Jahr 2011 (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (2012) [153])

Pflanzenöl	Produktion in 2011 in Mio. t
Palmöl	50,57
Sojaöl	42,91
Rapsöl	22,81
Sonnenblumenöl	13,17
Palmkernöl	5,70
Baumwollsaatöl	5,35
Erdnussöl	5,16
Kokosnussöl	3,68

Auf der Basis von bisherigen Erfahrungen, primär gesammelt mit den ersten vier Pflanzenölen von Tabelle 1, beschäftigt sich seit Herbst 2007 eine Arbeitsgruppe des Normungsausschusses NA 062-06-32-02 am Deutschen Institut für Normung mit der Erarbeitung der Vornorm DIN SPEC 51623 [47][132] für Pflanzenölkraftstoff. Auf europäischer Ebene wurde das CEN Workshop Agreement CWA 16379 [32] im Dezember 2011 verabschiedet. Ziel dieser Arbeiten ist die Definition von Mindestanforderungen an relevanten Kraftstoffeigenschaften, um den Einsatz von Pflanzenölen in pflanzenöлтаuglichen Motoren zu ermöglichen. In Bezug auf die Zündwilligkeit, einer wichtigen beschreibenden Größe für Kraftstoffe von Selbstzündungsmotoren, wurde in beiden Dokumenten angemerkt, dass die Prüfverfahren für die Bestimmung von Pflanzenölen adaptiert werden müssen und Ergebnisse hinsichtlich der Vergleichbarkeit derzeit nicht vorliegen.

Die Entwicklung serienmäßiger pflanzenöлтаuglicher Motoren beschränkt sich derzeit weitgehend auf den Bereich der landwirtschaftlichen Maschinen. Für dieses Marktsegment stellten führende Landmaschinenhersteller Lösungen zum Einsatz von Pflanzenöl, primär Rapsöl, in Traktoren vor. Neue Entwicklungen im Bereich der Landmaschinenmotoren sind, neben der Reduzierung des Kraftstoffbedarfs, geprägt von steigenden Anforderungen hinsichtlich des Emissionsverhaltens. Die Emissionsgrenzwerte sind durch den Gesetzgeber limitiert und werden in den nächsten Jahren weiter abgesenkt. Das Emissionsverhalten kann über verschiedene innermotorische Maßnahmen oder über Abgasnachbehandlung beeinflusst werden. Es ist jedoch bekannt, dass auch die Wahl der Kraftstoffart beziehungsweise der Kraftstoffqualität einen Einfluss auf das Emissionsverhalten hat.

Problemstellung

Im Hinblick auf die Nutzung von verschiedenen Pflanzenölarnten als Kraftstoff liegen vergleichsweise wenige Erfahrungen vor. Die meisten Untersuchungen existieren derzeit für Rapsöl, da dies in Mitteleuropa das bedeutendste Pflanzenöl darstellt. In Bezug auf das Emissionsverhalten von pflanzenölbetriebenen Motoren bei der Verwendung verschiedener Pflanzenöle stellen sich insbesondere folgende Fragen:

- Beeinflusst die Pflanzenölarnte das Abgasemissionsverhalten?
- In welchem Zusammenhang stehen die Zündwilligkeit und das Emissionsverhalten von Pflanzenölen?
- Gibt es charakteristische Eigenschaften von Pflanzenölen anhand derer auf die Zündwilligkeit und andere Kraftstoffeigenschaften geschlossen werden kann?

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Klärung dieser Fragestellungen leisten. Hierbei müssen sowohl die Grundlagen der dieselmotorischen Verbrennung, der Schadstoffbildung im Dieselmotor, der Verfahren zur Messung der Zündwilligkeit, des chemischen Aufbaus von Pflanzenölen und entsprechende Forschungsarbeiten herangezogen werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse können Folgerungen gezogen werden, um die Fragestellungen einzugrenzen und eine genaue Zielsetzung der Arbeit zu formulieren.

2 Stand des Wissens

2.1 Pflanzenöle

Pflanzenöle bestehen überwiegend aus Triacylglyceriden (auch als Triglyceride bezeichnet) und einigen Nebenbestandteilen wie zum Beispiel freien Fettsäuren, Lecithinen und Vitaminen. Triacylglyceride sind Ester von drei Fettsäuren mit dem dreiwertigen Alkohol Glycerin. Chemische und physikalische Eigenschaften der Triacylglyceride werden durch Art und Verteilung der Fettsäuren bestimmt. Die Art der Fettsäure wird zum einen durch die Kettenlänge und zum anderen durch die Anzahl an Doppelbindungen charakterisiert. Dabei werden Fettsäuren ohne Doppelbindung als gesättigt, mit einer Doppelbindung als einfach-ungesättigt und mit mehreren Doppelbindungen als mehrfach-ungesättigt bezeichnet. Um physikalische Eigenschaften von Triacylglyceriden abzuschätzen, können die Summe der Kettenlänge der mit dem Glycerin veresterten Fettsäuren oder die Anzahl an Doppelbindungen pro Triacylglycerid herangezogen werden [22].

In Tabelle 2 sind wichtige Fettsäuren mit Bezeichnung und physikalischen Daten aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht und physikalische Daten wichtiger Fettsäuren [22]

Fettsäure (Trivialname)	Anzahl Kohlenstoff Atome	Anzahl Doppel- bindungen	Kurzbe- zeich- nung	Molare Masse in g/mol	Dichte in kg/m ³ (Tem- peratur in °C)	Schmelz- punkt ¹⁾ in °C
Capronsäure	6	0	C6:0	116,16	929,0 (20)	-4
Caprylsäure	8	0	C8:0	144,22	908,8 (20)	16,7
Caprinsäure	10	0	C10:0	172,27	885,8 (40)	31,3
Laurinsäure	12	0	C12:0	200,32	883,0 (20)	43,5
Myristinsäure	14	0	C14:0	228,38	858,4 (60)	54,4
Palmitinsäure	16	0	C16:0	256,43	848,7 (70)	62,9
Palmitoleinsäure	16	1	C16:1	254,42	900,3 (15)	0,5
Stearinsäure	18	0	C18:0	284,49	940,8 (20)	69,6
Ölsäure	18	1	C18:1	282,47	895 (15)	13
Linolsäure	18	2	C18:2	280,44	902,0 (20)	-5,2
Linolensäure	18	3	C18:3	278,42	904,6 (20)	-11
Arachinsäure	20	0	C20:0	312,54	824,0 (100)	75,4
Gadoleinsäure	20	1	C20:1	310,52	888,2 (25)	24,5
Behensäure	22	0	C22:0	340,59	822,1 (100)	79,9
Erucasäure	22	1	C22:1	338,58	860 (55)	33,5
Lignocerinsäure	24	0	C24:0	368,65	820,7 (100)	84,2

¹⁾ Doppelbindungen der Fettsäuren in der natürlich am häufigsten vorkommenden cis-Form

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren steigt mit steigender Kettenlänge und fällt mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen. Insbesondere die natürlich am häufigsten vorkommenden cis-Doppelbindungen führen zu einem starken Abfall des Schmelzpunktes. Begründet liegt dies in der Form der Moleküle, die aufgrund der fehlenden Drehbarkeit der Doppelbindungen einen oder mehrere starre Knicke aufweisen. Die dadurch verursachte geringere Symmetrie führt zu einer Behinderung des Kristallisationsprozesses und damit zu einem niedrigeren Schmelzpunkt [17].

Die Fettsäurezusammensetzungen von verschiedenen Pflanzenölen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle [31][101]

Fettsäure	Erdnussöl [31]	Kokosnussöl [31]	Leinöl [101]	Leindotteröl [101]	Palmöl [31]	Rapsöl ¹⁾ [31]	Sojaöl [31]	Sonnenblumenöl [31]
C6:0 in Masse-%	ND	ND-0,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C8:0 in Masse-%	ND	4,6-10	k.A.	k.A.	ND	ND	ND	ND
C10:0 in Masse-%	ND	5,0-8,0	k.A.	k.A.	ND	ND	ND	ND
C12:0 in Masse-%	ND-0,1	45-53	k.A.	k.A.	ND-0,5	ND	ND-0,1	ND-0,1
C14:0 in Masse-%	ND-0,1	17-21	k.A.	ND-0,2	0,5-2,0	ND-0,2	ND-0,2	ND-0,2
C16:0 in Masse-%	8,0-14	7,5-10	5-7	5-6	39-48	2,5-7,0	8,0-14	5,0-7,6
C16:1 in Masse-%	ND-0,2	ND	<0,5	0-2	ND-0,6	ND-0,6	ND-0,2	ND-0,3
C18:0 in Masse-%	1,0-4,5	2,0-4,0	2-6	2-3	3,5-6,0	0,8-3,0	2,0-5,4	2,7-6,5
C18:1 in Masse-%	35-69	5,0-10	10-24	12-24	36-44	51-70	17-30	14-39
C18:2 in Masse-%	12-43	1,0-2,5	12-24	15-22	9,0-12	15-30	48-59	48-74
C18:3 in Masse-%	ND-0,3	ND-0,2	45-71	33-39	ND-0,5	5,0-14	4,5-11	ND-0,3
C20:0 in Masse-%	1,0-2,0	ND-0,2	<0,5	0,4-1,5	ND-1,0	0,2-1,2	0,1-0,6	0,1-0,5
C20:1 in Masse-%	0,7-1,7	ND-0,2	<0,6	12-16	ND-0,4	0,1-4,3	ND-0,5	ND-0,3
C22:0 in Masse-%	1,5-4,5	ND	k.A.	0,2-0,3	ND-0,2	ND-0,6	ND-0,7	0,3-1,5
C22:1 in Masse-%	ND-0,3	ND	k.A.	2,2-3	ND	ND-2,0	ND-0,3	ND-0,3
C24:0 in Masse-%	0,5-2,5	ND	k.A.	0,2-0,3	ND	ND-0,3	ND-0,5	ND-0,5

¹⁾ erucasäurearm; k.A.: keine Angabe; ND: nicht detektiert

Zwischen den verschiedenen Pflanzenölen lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Kokosnussöl weist beispielsweise einen hohen Anteil von kurzkettigen, gesättigten Fettsäuren auf, während die Triacylglyceride von Leinöl zum größten Teil aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren bestehen. Die Art und die Stellung der Fettsäuren im Triacylglycerid verursachen auch die Unterschiede im Schmelzbereich der verschiedenen Pflanzenöle. Tabelle 4 zeigt die Schmelz- und Erstarrungsbereiche von Pflanzenölen.

Tabelle 4: Schmelz- und Erstarrungsbereich verschiedener Pflanzenöle [135]

Pflanzenöl	Schmelzbereich in °C	Erstarrungsbereich in °C
Erdnussöl	-5	k.A.
Kokosnussöl	21 bis 25	k.A.
Leinöl	-16 bis -20	-18 bis -27
Leindotteröl	k.A.	-11 bis -18
Palmöl	27 bis 43	31 bis 41
Rapsöl ¹⁾	k.A.	-2 bis -10
Sojaöl	k.A.	-8 bis -16
Sonnenblumenöl	k.A.	-16 bis -18

¹⁾ erucasäurearm; k.A.: keine Angabe

2.1.1 Strukturbezogene Kenngrößen von Pflanzenölen

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung von Fetten wurden in der älteren Fettchemie Kennzahlen definiert, die aus dem Verbrauch von Reagenzien bei der quantitativen Analyse bestimmter funktioneller Gruppen berechnet werden. Durch neuere Analysemethoden, wie z. B. der Gaschromatographie, kann die Fettsäurezusammensetzung bestimmt werden und viele Kennzahlen sind veraltet. Kennzahlen die heute noch herangezogen werden sind die Iod-, Verseifungs-, Hydroxyl- und Säurezahl [17]. Die ersten drei Kennzahlen stellen strukturbezogene Kennzahlen dar, während die Säurezahl eine qualitätsbezogene Kennzahl darstellt [86].

Die Iodzahl dient als Maß für die durchschnittliche Anzahl an Doppelbindungen. Bei der Bestimmung der Iodzahl werden die Doppelbindungen der Triacylglyceride aufgebrochen und Iod angelagert. Der Verbrauch an Iod in g pro 100 g Probe wird als Iodzahl definiert [22]. Die Verseifungszahl ist ein indirektes Maß für das durchschnittliche Molekulargewicht eines Triacylglycerides [22], die Hydroxylzahl wird zur Bestimmung von Hydroxylgruppen verwendet [36]. Die Iod- und Verseifungszahlen einiger Pflanzenöle sind in Tabelle 5 dargestellt. Von den aufgeführten Pflanzenölen weist Kokosnussöl die geringste und Leinöl die höchste Iodzahl auf.

KNOTHE (2002) [86] stellte fest, dass die Iodzahl einen zu allgemeinen Index darstellt, um auf physikalische und chemische Eigenschaften von verschiedenen Fettsäurezusammensetzungen zu schließen. Ein Kritikpunkt, den auch GLUSHENKOVA (1970) [68] formulierte, ist die Abhängigkeit der Iodzahl vom Molekulargewicht der Fettsäure beziehungsweise des Triacylglycerides. GLUSHENKOVA (1970) [68] schlug daher die Einführung des vom Molekulargewicht unabhängigen Index „Unsaturation Number“ vor, KNOTHE (2002) [86] definierte das „Double Bond Equivalent“ (DBE). Beide Kenngrößen errechnen sich aus der Fettsäurezusammensetzung. Ein DBE ist definiert als das Äquivalent zu einem Masse-% einer einfach ungesättigten Fettsäure, die in einer fetthaltigen Mischung vorhanden ist. Enthält eine Mischung beispielsweise ein Masse-% Linolsäure, so erhöht diese das DBE der Mischung um zwei, ein Masse-% Linolensäure entsprechend um drei.

Tabelle 5: Iodzahl und Verseifungszahl verschiedener Pflanzenöle [31][101]

Pflanzenöl	Iodzahl in g Iod/100 g	Verseifungszahl in mg KOH/g
Erdnussöl [31]	73 bis 107	184 bis 195
Kokosnussöl [31]	7 bis 10	242 bis 263
Leinöl [101]	165 bis 190	180 bis 196
Leindotteröl [101]	124 bis 153	185 bis 194
Palmöl [31]	53 bis 57	200 bis 205
Rapsöl ¹⁾ [31]	94 bis 120	170 bis 180
Sojaöl [31]	124 bis 136	189 bis 195
Sonnenblumenöl [31]	115 bis 136	186 bis 194

¹⁾ erucasäurearm

KNOTHE (2002) [86] merkte weiter an, dass bei der Iodzahl alle Doppelbindungen als gleich reaktiv behandelt werden. Dass sowohl Anzahl als auch Position von Doppelbindungen die Oxidationsgeschwindigkeit beeinflussen, ist aus Untersuchungen zur Autoxidation von Fetten bekannt. Insbesondere bis-Allylstellungen in langkettigen mehrfach-ungesättigten Fettsäuren sind anfälliger für Autooxidationsprozesse als Allylstellungen. Er führte daher zwei weitere Strukturindizes ein, die den allylen und bis-allylen Stellungen in ungesättigten Fettsäuren Rechnung tragen sollen. Der erste Index ist das „Allylic Position Equivalent“ (APE). Ein APE ist definiert als das Äquivalent zu einer Allylstellung die in 1 % einer fetthaltigen Mischung enthalten ist. Das APE für ein Masse-% Ölsäure beträgt demnach zwei, da sich die Methylgruppen neben der Doppelbindung in Allylstellung befinden. Der zweite Index ist das „Bis-Allylic Position Equivalent“ (BAPE) und stellt das Äquivalent einer bis-Allylstellung in einem Masse-% einer fetthaltigen Mischung dar. Ein Masse-% der natürlich vorkommenden Linolsäure entspricht somit einem BAPE, ein Masse-% der natürlich vorkommenden Linolensäure zwei BAPE.

Bei Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Mischungen verschiedener Fettsäuren wurde eine sehr gute Korrelation ($R^2=0,983$) zwischen der Oxidationsstabilität und dem BAPE Index festgestellt, eine Korrelation mit der Iodzahl hingegen führte zu keinen guten Ergebnissen [94].

2.1.2 Nutzung von Pflanzenölen als Kraftstoff

Naturbelassene Pflanzenöle können nur in pflanzenöлтаuglichen Dieselmotoren eingesetzt werden, da sich Pflanzenöl und Dieselmotoren in wesentlichen Eigenschaften unterscheiden und Anpassungen des Motorsystems erfordern (siehe Kapitel 2.3). Alternativ dazu können aus den Pflanzenölen durch verschiedene Techniken Kraftstoffe hergestellt werden, die in ihren Eigenschaften konventionellen Kraftstoffen auf Mineralölbasis nahe kommen [162]. Das derzeit am weitesten verbreitete Verfahren ist die Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol zu Pflanzenölmethylestern beziehungsweise Fettsäuremethylestern (FAME) [162][93]. Dabei wird der dreiwertige Alkohol Glycerin durch drei Me-

thanolmoleküle ersetzt. Der Vorgang wird als Umesterung bezeichnet, da die Esterbindung erhalten bleibt. In Abbildung 1 ist der Vorgang der Umesterung dargestellt.

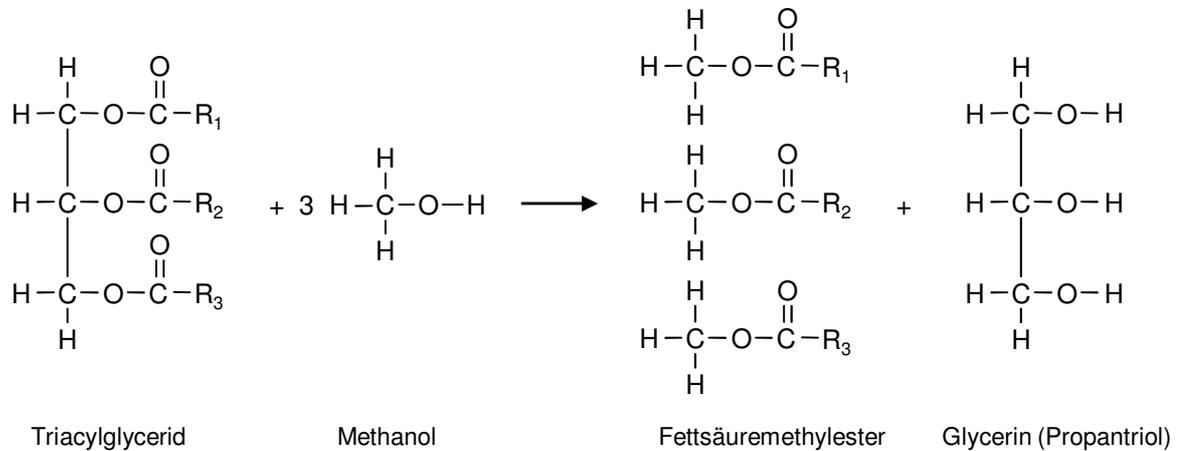


Abbildung 1: Herstellung von Fettsäuremethylester (FAME) aus Triacylglyceriden (nach WIDMANN et al. (2001) [162])

2.1.3 Qualitätsanforderungen und Eigenschaften von Pflanzenöl als Kraftstoff

Qualitätsanforderungen für Rapsölkraftstoff sind nach DIN 51605 [44] festgelegt, für weitere Pflanzenölkraftstoffe wurde im Juni 2012 die DIN SPEC 51623 [47] vorgelegt. Auf europäischer Ebene wurde im Dezember 2011 das CEN Workshop Agreement CWA 16379 [60] verabschiedet, in dem ebenfalls Qualitätsanforderungen für Pflanzenöl definiert wurden. In Tabelle 6 sind ausgewählte Eigenschaften von Diesel-, Rapsöl- und Pflanzenölkraftstoff nach den entsprechenden Normen aufgeführt. Im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff weisen die Pflanzenölkraftstoffe eine höhere Dichte auf, hinsichtlich des zulässigen Schwefelgehaltes unterscheiden sich die Kraftstoffe nicht. Bei den Pflanzenölkraftstoffen sind zusätzlich Grenzwerte zu Iodzahl (nur in den nationalen Normen), Säurezahl, Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalt in den Normen aufgeführt. Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren im Pflanzenöl [22], die zu Korrosion, Verschleiß und Rückstandsbildung im Motor führen können [130]. Phosphor, Calcium und Magnesium können im Kraftstoffsystem, im Brennraum und im Abgasnachbehandlungssystem zu Ablagerungen führen [132]. Hinsichtlich des Heizwertes sind für Dieselmotorkraftstoff keine Anforderungen nach DIN EN 590 [45] gestellt. Übliche Heizwerte bewegen sich im Bereich von ca. 42 bis 43 MJ/kg [113] und sind somit höher als die der Pflanzenölkraftstoffe mit etwa 37,5 MJ/kg [47].

Tabelle 6: Ausgewählte Eigenschaften von Diesel-, Rapsöl- und Pflanzenölkraftstoff nach den entsprechenden Normen [45][44][47][60]

Eigenschaft	Einheit	Dieselmkraftstoff DIN EN 590	Rapsölmkraftstoff DIN 51605	Pflanzenölmkraftstoff DIN SPEC 51623	Pflanzenölmkraftstoff CWA 16379
Dichte (15 °C)	kg/m ³	820 - 845	910 - 925	900 - 930	910 - 940
Cetanzahl / Zündwilligkeit	-	min. 51,0 ¹⁾	min. 40 ²⁾	min. 40 ²⁾	n.d.
Kinematische Viskosität (40 °C)	mm ² /s	2,0 – 4,5	max. 36,0	n.d.	max. 40
Kinematische Viskosität (50 °C)	mm ² /s	n.d.	n.d.	max. 35,0	max. 50
Heizwert	MJ/kg	n.d.	min. 36,0	min. 36,0	min. 36,0
Flammpunkt (Pensky-Martens)	°C	min. 55	min. 101	min. 101	min. 101
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 10	max. 10	max. 10	max. 10
Iodzahl	g Iod/100g	n.d.	max. 125	max. 125	n.d.
Säurezahl	mg KOH/g	n.d.	max. 2,0	max. 2,0	max. 2,0

n.d.: nicht definiert; ¹⁾ Cetanzahl; ²⁾ Zündwilligkeit ausgedrückt als abgeleitete Cetanzahl

Für die kinematische Viskosität sind in den Pflanzenölnormen für verschiedene Temperaturen unterschiedliche zulässige Maximalwerte angegeben. Die kinematische Viskosität ist neben der Temperatur auch abhängig von der Pflanzenölarart und bewegt sich beispielsweise für Rapsöl bei 40 °C im Bereich von 34 bis 36 mm²/s [130]. Bei der gleichen Temperatur ist die kinematische Viskosität von Dieselmkraftstoff nach DIN EN 590 etwa um den Faktor zehn geringer. Durch Temperaturerhöhung kann die kinematische Viskosität der Pflanzenöle verringert werden [22].

Neben der Viskosität stellt auch die Oberflächenspannung eine wichtige Eigenschaft dar, welche zum Beispiel das Zerstäubungsverhalten beeinflusst [74]. Hierzu wurden für Pflanzenöle bisher jedoch nur wenige Untersuchungen durchgeführt [57]. In Tabelle 7 sind Oberflächenspannungen für Diesel, FAME und verschiedene Pflanzenöle bei 50 und 100 °C nach ESTEBAN et al. (2012) [57] aufgeführt. Mit steigender Temperatur verringert sich die Oberflächenspannung der Kraftstoffe. Dabei weisen die Pflanzenöle bei gleicher Temperatur eine um etwa 20 bis 30 % höhere Oberflächenspannung als Dieselmkraftstoff auf. Eine höhere Oberflächenspannung bedingt einen höheren Energieaufwand zur Änderung der Tröpfchenoberfläche [78][146].

Tabelle 7: Oberflächenspannung für Diesel, FAME und verschiedene Pflanzenöle bei 50 und 100 °C [57]

Temperatur in °C	Oberflächenspannung in mN/m						
	Diesel	FAME	Rapsöl	Sonnen- blumenöl	Sojaöl	Palmöl	Mais- keimöl
50	25,5	29,1	31,3	31,5	31,6	30,7	31,4
100	21,7	24,7	27,6	27,7	27,7	27,1	27,6

Auch das Verdampfungsverhalten stellt eine wichtige Größe für Dieselkraftstoffe dar. Hierzu wird das Destillationsverhalten (bei Atmosphärendruck) untersucht und mit bestimmten Eckpunkten aus dem Siedeverlauf verglichen, die in der DIN EN 590 vorgegeben sind. So dürfen bei einer Temperatur von 250 °C maximal 65 Vol.-% und müssen bei 350 °C mindestens 85 Vol.-% verdampft sein [45]. Bei Pflanzenölen ist die Ermittlung des Siedeverhaltens mit den üblichen Verfahren nicht möglich, da es zu einer thermischen Zersetzung der Pflanzenöle kommt [44][130][20][161]. Aufgrund dessen wurden hierzu in den Pflanzenölnormen keine Anforderungen gestellt. Untersuchungen von WIDMANN et al. (1992) ergaben für Rapsöl einen Siedebeginn von etwa 215 °C und für Dieselkraftstoff von 183 °C. Bei ca. 320 °C und einem verdampften Volumen von 15 % musste die Bestimmung des Siedeverlaufs aufgrund der Zersetzungsprozesse abgebrochen werden. DEMIRBAS (1998) [35] untersuchte den Siedeverlauf von Maiskeimöl, Leinöl, Haselnussöl und Mohnöl. Auch hier war eine Zersetzung der Pflanzenöle festzustellen. Zwischen den Pflanzenölen waren kaum Unterschiede zu beobachten. Pflanzenöle weisen somit ein anderes Siedeverhalten als Dieselkraftstoff auf und der Siedebeginn liegt über dem von Dieselkraftstoff.

2.2 Dieselmotor

„Dieselmotor wie Ottomotor sind prinzipiell Energiewandler, die im Kraftstoff chemisch gebundene Energie in mechanische Energie (Nutzarbeit) wandeln, indem sie die im Motor durch Verbrennung freigesetzte Wärme einem thermodynamischen Kreisprozess zuführen und als Druck-Volumen-Arbeit nutzen“ MOLLENHAUER (2002) [113].

Der Verbrennung geht die Aufbereitung des Kraftstoffes voraus, um ein zündfähiges Gemisch aus Kraftstoff und Luft zu erhalten. Beim Dieselmotor erfolgt die Gemischaufbereitung nach dem Einspritzen des Kraftstoffes in die hoch verdichtete und erwärmte Luft des Brennraumes kurz vor dem Oberen Totpunkt des Kolbens. Nach der Einspritzung entsteht ein heterogenes Kraftstoff-Luft-Gemisch, bestehend aus über den Brennraum verteilten Kraftstofftröpfchen von wenigen Tausendstel Millimeter Durchmesser, welche zum Teil flüssig und zum Teil von einem Kraftstoffdampf-Luft-Gemisch umgeben sind. Der Beginn der Verbrennung erfolgt durch Selbstzündung des aufbereiteten zündfähigen Gemisches, wobei nur im Bereich der Kraftstofftröpfchen Zündgrenzen im Bereich des

stöchiometrischen Gemisches bestehen. Die Anpassung an die Motorbelastung erfolgt durch Veränderung der Energiezufuhr und damit auch der Gemischqualität [113].

Nach MOLLENHAUER (2002) [113] setzt sich das System Dieselmotor aus einem Komplex von Teilsystemen zusammen:

- Kraftstoffsystem
- Einspritzsystem
- Verbrennungssystem
- Aufladesystem
- Abgassystem
- Schmiersystem
- Mechanische Systeme
- Kühlsystem

Eine detaillierte Beschreibung der Systeme ist in der Fachliteratur [15][112][113][114][134] ausführlich dargestellt, ein kurzer Auszug zu ausgewählten Teilsystemen wird im Folgenden gegeben.

2.2.1 Verbrennungssystem

Die Verbrennungssysteme von Selbstzündungsmotoren werden konstruktiv unterschieden in Verfahren mit direkter Einspritzung (DI), indirekter Einspritzung (IDI) und hybriden Brennverfahren. Bei letzteren werden bestimmte otto- und dieselmotorische Merkmale kombiniert. Bei den indirekt einspritzenden Systemen wird der Dieselmotorkraftstoff in einen Nebenbrennraum eingespritzt, welcher sich im Zylinderkopf befindet. Dort findet die Gemischbildung, Zündung und der Beginn der Verbrennung statt, welche sich dann in den Hauptbrennraum fortsetzt. Beim direkt einspritzenden Verfahren ist der Brennraum nicht unterteilt und besteht aus einer Mulde im Kolben und einem veränderlichen Kolbenspalt zwischen Kolben und Zylinderkopf. Der Kraftstoff wird direkt in den Brennraum eingebracht. Dieselmotoren mit indirekter Einspritzung hatten lange Zeit Vorteile hinsichtlich der Geräusch- und Schadstoffemissionen gegenüber Motoren mit Direkteinspritzung. DI-Motoren weisen jedoch einen höheren Wirkungsgrad als Kammermotoren auf und die Nachteile hinsichtlich der Geräuschentwicklung konnten durch neue Einspritzsysteme minimiert werden. Aus diesen Gründen haben IDI-Motoren stark an Bedeutung verloren.

2.2.2 Kraftstoff-Einspritzsystem

Das Diesel-Einspritzsystem kann in die fünf funktional getrennten Sub-Systeme Einspritzventil, Hochdrucksystem, Niederdrucksystem, Spritzverstellersystem und Regelung/Steuerung eingeteilt werden [113]. Zwischen den ersten drei Subsystemen besteht eine hydraulische Verbindung, die weiteren Systeme sind bei modernen Motoren zunehmend elektronisch beziehungsweise elektrisch eingebunden.

Das Niederdrucksystem umfasst im Wesentlichen Kraftstofftank, Förderpumpe, Kraftstofffilter, Kraftstoffkühler sowie Vor- und Rücklaufleitungen zur Hochdruckpumpe.

Im Hochdrucksystem wird mittels Kolbenpumpen die erforderliche Einspritzleistung (Zerstäubungsarbeit an der Einspritzdüse bezogen auf die Einspritzdauer) erbracht. Dabei wird unterschieden in Systeme, bei denen diese Leistung synchron zum Arbeitszyklus erzeugt wird und Systeme, bei denen kein zeitsynchroner Zusammenhang zwischen Erzeugung der Einspritzleistung und Arbeitszyklus des Motors besteht. Wesentlicher Bestandteil der Weiterentwicklung von Einspritzsystemen für DI-Motoren war eine stetige Erhöhung des max. Einspritzdruckes auf bis zu über 2000 bar. Bei IDI-Motoren, deren Weiterentwicklung weitgehend eingestellt wurde, ist der max. Einspritzdruck in den Nebenbrennraum bei 400 bar verblieben [16]. Nach ROBERT BOSCH GMBH (2004) [134] können folgende Bauarten von Einspritzsystemen unterschieden werden (mit Ausnahme des letzten handelt es sich um zeitsynchrone Systeme):

- Reiheneinspritzpumpen
- Verteilereinspritzpumpen
- Einzeleinspritzpumpen
- Pumpe-Düse-Einheit (PDE)
- Pumpe-Leitung-Düse (PLD)
- Hochdruckspeicher-System (Common-Rail System (CR))

Bei Reiheneinspritzpumpen erfolgt die Druckerzeugung für jeden Motorzylinder durch ein Pumpenelement, welches von der Nockenwelle der Pumpe angetrieben wird. Verteilereinspritzpumpen bestehen aus einem zentralen Druckerzeuger mit rotierendem Verteilsystem für die einzelnen Motorzylinder. Einzelzylinderpumpen werden üblicherweise durch die Nockenwelle des Motors angetrieben. Pumpe-Düse-Einheiten bestehen aus einer Einzelzylinderhochdruckpumpe in Kombination mit der Einspritzdüse, bei Pumpe-Leitung-Düse Systemen ist zwischen der Einzelzylinderhochdruckpumpe und der Einspritzdüse eine kurze Hochdruckleitung. Die Einspritzmengendosierung erfolgt je nach Variante bei älteren Systemen über Steuerkanten an den Pumpenkolben oder bei modernen Systemen über Magnetventile. Common-Rail Systeme verfügen über einen Hochdruckspeicher und ermöglichen dadurch eine Entkopplung von Druckerzeugung und Einspritzung. Dadurch ergibt sich im Vergleich zu dennockengesteuerten Systemen ein drehzahlunabhängiger und kontinuierlich verfügbarer Einspritzdruck. Auch Einspritzmenge und –zeitpunkt können unabhängig von der Förderphase der Hochdruckpumpe eingestellt werden.

Das Einspritzventil, auch Einspritzdüse, hat unter anderem die Aufgabe den Kraftstoff zu zerstäuben und im Brennraum zu verteilen. Es beeinflusst somit die Gemischbildung wesentlich. Einspritzdüsen bestehen zumeist aus Düsenkörper und –nadel. Die Düsen-nadel wird durch eine Druckfeder in den Nadelsitz gedrückt und verschließt die Einspritzdüse. Die Federkraft bestimmt den Öffnungsdruck der Düse. Übersteigt der durch das Hochdrucksystem erzeugte Kraftstoffdruck den Öffnungsdruck, so hebt die Düsen-nadel vom Sitz ab und Kraftstoff wird über die Spritzbohrungen in den Brennraum geför-

dert. Die Einspritzdüse wird geschlossen, wenn der Kraftstoffdruck den Öffnungsdruck unterschreitet.

Bei Common-Rail Systemen steht der Kraftstoffdruck im Ruhezustand sowohl über als auch unter der Düsennadel an. Die Injektion wird eingeleitet, indem im Raum über der Düsennadel, dem Steuerraum, ein Druckabfall über ein Ventil herbeigeführt wird. Aufgrund der Druckdifferenz hebt die Düsennadel ab und die Injektion beginnt. Durch schließen des Ventils baut sich der Kraftstoffdruck im Steuerraum über der Düse wieder auf, die Düsensfeder drückt die Düsennadel zurück in den Sitz und die Injektion wird beendet.

Bei IDI-Motoren kommen vorwiegend Zapfendüsen zum Einsatz. Zapfendüsen besitzen ein zentrales Spritzloch in welches die Düsennadel mit dem Spritzzapfen eintaucht. Bei DI-Motoren werden Lochdüsen verwendet. Anzahl und Durchmesser der in der Düsenkuppe gelegenen Spritzlöcher hängen dabei von der benötigten Einspritzmenge, der Brennraumform und dem Luftwirbel im Brennraum ab. Die Düsengeometrie hat direkten Einfluss auf das Emissionsverhalten des Motors [134].

Aufgabe des Spritzverstellersystems ist die Einstellung des Einspritzbeginns in Abhängigkeit von Last, Drehzahl und Temperatur mit dem Ziel das Verbrauchs-, Emissions- und Geräuschverhalten zu optimieren [15]. Bei älteren Einspritzsystemen erfolgt die Einstellung durch mechanische beziehungsweise mechanisch-hydraulische Komponenten, während dies bei modernen Einspritzsystemen durch elektronische Regelungen erfüllt wird.

2.3 Pflanzenöлтаugliche Dieselmotoren

Im Vergleich zu herkömmlichen Dieselmotoren sind pflanzenöлтаugliche Dieselmotoren speziell an die Kraftstoffeigenschaften von Pflanzenöl angepasst. Die Anpassungen können bereits bei der Konstruktion der Motoren erfolgen, wie zum Beispiel beim Motor der Firma Elsbett, oder sie werden nachträglich an Seriidieselmotoren durchgeführt [149][130].

Prinzipiell können pflanzenöлтаugliche Motoren hinsichtlich ihres Kraftstoffsystems in folgende zwei Kategorien unterteilt werden [151]:

- Ein-Kraftstoff-Systeme
- Zwei-Kraftstoff-Systeme

Bei Ein-Kraftstoff-Systemen wird der Motor in allen Betriebszuständen mit Pflanzenöl betrieben. Insbesondere den kritischen Betriebsphasen wie zum Beispiel Kaltstart oder Schwachlastbetrieb ist größte Aufmerksamkeit zu schenken, um einen zuverlässigen Betrieb des Motors zu gewährleisten. Bei Zwei-Kraftstoff-Systemen kann der Motor wahlweise mit Dieselmotorkraftstoff oder Pflanzenöl betrieben werden. Für den Startvorgang, die Warmlaufphase und gegebenenfalls weitere ungünstige Betriebszustände wird der

Motor mit Dieselmotorkraftstoff betrieben. Werden Betriebsbedingungen erreicht, die eine störungsfreie Verwendung von Pflanzenöl zulassen, so wird manuell oder automatisch auf den Betrieb mit Pflanzenöl umgeschaltet. Vor dem Abstellen wird der Motor wieder mit Dieselmotorkraftstoff betrieben, um das Kraftstoffsystem zu spülen und den nächsten Startvorgang wieder mit Dieselmotorkraftstoff ausführen zu können.

Je nach Motortyp und Umrüstvariante werden folgende Anpassungen in unterschiedlichen Kombinationen durchgeführt [130][149]:

- Ersetzen von nicht pflanzenölverträglichen Materialien (zum Beispiel Schläuche und Dichtungen)
- Vergrößerung des Kraftstoffleitungsquerschnitts
- Ersetzen des Kraftstofffilters und gegebenenfalls Einbau eines zusätzlichen Kraftstofffilters
- Einbau von Kraftstoffvorwärmanrichtungen an Kraftstofftanks, Leitungen, Filtern, Pumpen und Einspritzdüsen
- Ersetzen der Kraftstoffförderpumpe
- Ersetzen der Einspritzpumpe
- Ersetzen oder Modifikation der Einspritzdüsen
- Ersetzen oder Modifikation der Glühkerzen und der Vorglüheinrichtung (zum Beispiel verlängerte Glühzeit)
- Vorwärmung des Motors mittels Kühlwasserheizung vor beziehungsweise während des Kaltstarts und der Warmlaufphase
- Modifikation der Brennraumgeometrie
- Änderungen an den Ein- und Auslassventilen
- Modifikationen in der Kraftstoffführung
- Steigerung des Einspritzdrucks
- Anpassungen der mechanischen oder elektronischen Motorsteuerung (zum Beispiel Einspritzzeitpunkt und Einspritzmenge)
- Einbau von Steuerungselementen für die Umschaltung von Dieselmotorkraftstoff auf Pflanzenöl (bei Zwei-Kraftstoff-Systemen)
- Einbau von Systemen zur Kraftstofferkennung bei Wechselbetankung

Im Jahr 2008 waren in etwa 20 Systemanbieter für die Umrüstung von landwirtschaftlichen Maschinen in Deutschland tätig [160]. Seit 2007 bietet die Deutz AG serienmäßig einen pflanzenöлтаuglichen Motor an, der mit einem Zwei-Kraftstoff-System ausgestattet ist. Die Motorentwicklung erfolgte gemeinsam mit den Traktorenherstellern AGCO GmbH (Fendt) und Same Deutz-Fahr Deutschland GmbH. Traktoren der beiden Hersteller sind seit 2008 in Deutschland erhältlich [151]. Die John Deere Werke Mannheim haben ebenfalls einen pflanzenöлтаuglichen Motor entwickelt der jedoch mit einem Ein-Kraftstoff-System ausgestattet ist. Um die Praxistauglichkeit zu demonstrieren, befinden sich seit 2008 mit diesem Motor ausgestattete Traktoren in einem Feldtest [124].

2.4 Dieselmotorische Verbrennung

Der durch die Verbrennung verursachte Anstieg von Druck und Temperatur im Motor liefert die Nutzarbeit und ist der entscheidende Vorgang im Arbeitsprozess. Der Verbrennungsablauf ist durch hochdynamische Strömungsvorgänge, molekularen Transport und chemische Reaktionen gekennzeichnet und entzieht sich aufgrund seiner Komplexität der exakten Berechnung [125].

MOLLENHAUER (1997) [112] unterteilt die dieselmotorische Verbrennung in Einspritzung und Strahlzerfall, Kraftstoffverdampfung und Diffusion sowie Zündung und Verbrennung.

Die Einspritzung erfolgt beim Dieselmotor kurz vor dem Ende des Kompressionstaktes in die verdichtete Luft. Durch die konstruktive Ausführung der Einspritzanlage kann der zeitliche Verlauf gezielt beeinflusst werden. Der Zerfall des Einspritzstrahles erfolgt durch zwei Mechanismen [114]. Der Primärzerfall im Düsennahbereich wird ausgelöst durch turbulente Strömungen und Kavitation in der Düse, der Sekundärzerfall infolge von aerodynamischen Kräften im Fernfeld der Düse. Eine hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Kraftstofftropfen und Umgebung schafft freie Tropfenoberfläche und begünstigt somit Stofftransport und Wärmeübergang. Infolge des Wärmetransports der erhitzten Luft zum flüssigen Kraftstoff kommt es zu einer Verdampfung des Kraftstoffes in der äußeren Hülle des Tropfens. In dieser entstandenen Diffusions- beziehungsweise Reaktionszone wird das Kraftstoff/Luft-Gemisch zündfähig. Das Zündverhalten hängt von der Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von Zündradikalen aufgrund von thermischer Anregung der Moleküle ab. Die Selbstzündungsbedingungen werden durch Druck und Temperatur im Brennraum sowie durch die lokalen Kraftstoffdampfkonzentrationen beeinflusst.

Der Zündwilligkeit des Kraftstoffes kommt ebenfalls eine sehr große Bedeutung zu. Der Zeitraum zwischen Kraftstoffeinspritzung und Selbstzündung des Kraftstoffes wird als Zündverzug bezeichnet und unterteilt in physikalischen und chemischen Zündverzug. Dabei umfasst der physikalische Zündverzug alle Abläufe bis zur Erzeugung des reaktionsfähigen Kraftstoff/Luft-Gemisches, während der chemische Zündverzug die Zeitspanne der Vorreaktionen zur Bildung der Zündradikale umfasst. Eine Trennung von physikalischem und chemischem Zündverzug ist kaum möglich, da beide Prozesse teilweise parallel ablaufen [133]. In Abbildung 2 ist sequenziell die dieselmotorische Gemischbildung und Verbrennung dargestellt.

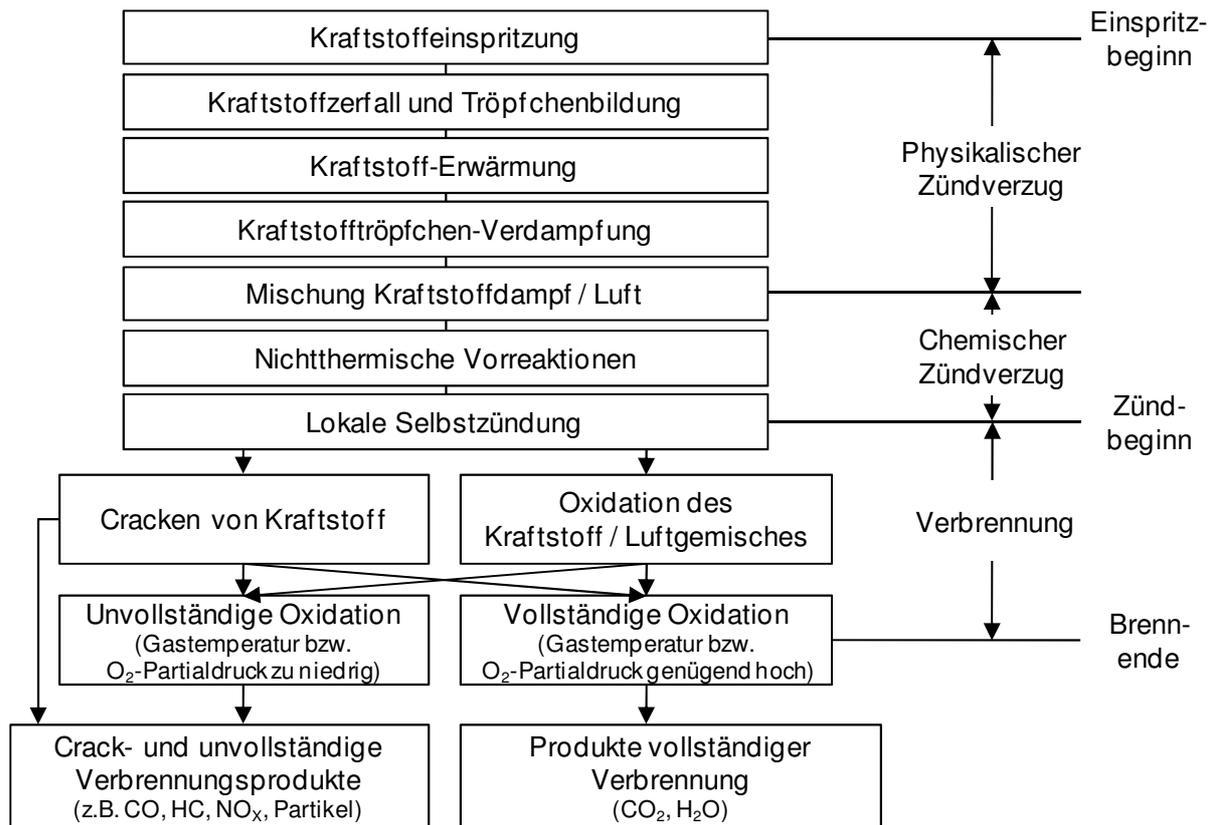


Abbildung 2: *Sequentielle Darstellung der dieselmotorischen Gemischbildung und Verbrennung (nach MOLLENHAUER (1997) [112])*

Eine Verkürzung des Zündverzuges erfolgt durch Zunahme von folgenden Einflussgrößen [112]:

- Temperatur im Brennraum
- Druck im Brennraum
- Zündwilligkeit (Cetanzahl) des Kraftstoffes
- Kraftstofftemperatur
- Einspritzdruck

Die nach der Zündung stattfindende Verbrennung lässt sich in drei Phasen unterteilen [110][112][74]. Die erste Phase umfasst die vorgemischte Verbrennung, bei welcher der während der Zündverzugszeit eingespritzte, aufbereitete und reaktionsfähige Brennstoff sehr schnell verbrennt. In der zweiten Phase wird der Verbrennungsvorgang durch die Gemischaufbereitung bestimmt. Alle Vorgänge, von der Kraftstoffeinspritzung bis zur Herstellung des reaktionsfähigen Kraftstoffdampf/Luft-Gemisches, finden parallel zur Verbrennung statt. Die dritte Phase der Verbrennung ist gekennzeichnet durch eine langsamere Umsetzung des zuletzt eingebrachten Kraftstoffes sowie von verbliebenen Verbrennungszwischenprodukten. Gründe für die langsame Umsetzung sind unter anderem eine Abnahme der Gastemperatur sowie eine Verringerung der turbulenten Ladungsbewegung. Mit niedrigeren Temperaturen sinken auch die Reaktionsraten, so dass der Verbrennungsablauf vermehrt chemisch kontrolliert wird [110].

Der Zündverzug sowie die einzelnen Verbrennungsphasen für einen DI-Dieselmotor sind in Abbildung 3 mit Hilfe des schematischen Einspritz- und Brennverlaufs dargestellt.

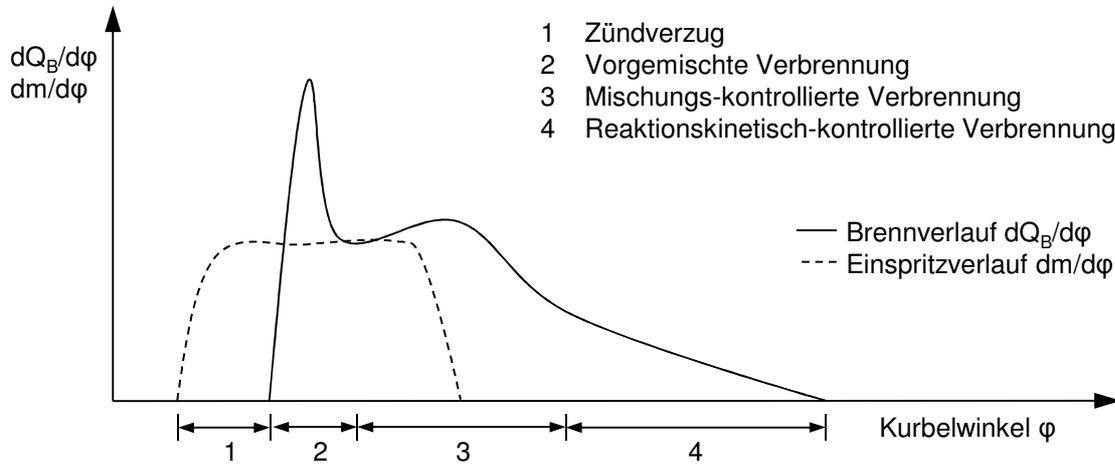


Abbildung 3: Schematischer Einspritz- und Brennverlauf eines DI-Dieselmotors mit Zündverzug und Verbrennungsphasen (nach MERKER und SCHWARZ (2009) [110])

DEC (1997) [34] und FLYNN et al. (1999) [63] entwickelten ein konzeptionelles Modell, welches die mischungs-kontrollierte Verbrennungsphase quasi-stationär beschreibt (siehe Abbildung 4). Der kalte Kraftstoffstrahl dringt in den Brennraum ein, vermischt sich mit heißer Luft und verdunstet. Beim Eindringen des Kraftstoffstrahles in die Diffusionsflamme werden zudem durch Verwirbelungen heiße Produkte unvollständiger Verbrennung in den Strahl eingetragen, wodurch sich die Temperatur des Luft/Kraftstoffgemisches auf ca. 825 K erhöht und Oxidationsreaktionen beschleunigt werden. Dabei wird der gesamte lokal zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht und der Kraftstoff teilweise oxidiert. Es bildet sich eine vorgemischte Flamme aus. Das Luftverhältnis in diesem Bereich beträgt ca. 0,25 und es werden ca. 15 % der gesamten Verbrennungswärme freigesetzt. Unter den teiloxidierten Produkten befinden sich auch die Vorläufersubstanzen, die stromabwärts zur Partikelbildung führen. Um den Einspritzstrahl bildet sich eine Diffusionsflamme aus. Bewegen sich die teiloxidierten Verbrennungsprodukte in die Diffusionsflamme, so werden sie weiter zu CO_2 und Wasser oxidiert und die Temperaturen steigen auf bis zu 2700 K. Aufgrund der hohen Temperaturen und der Verfügbarkeit von Sauerstoff bilden sich in diesem Bereich Stickoxide (siehe Kapitel 2.6.1) [63][110].

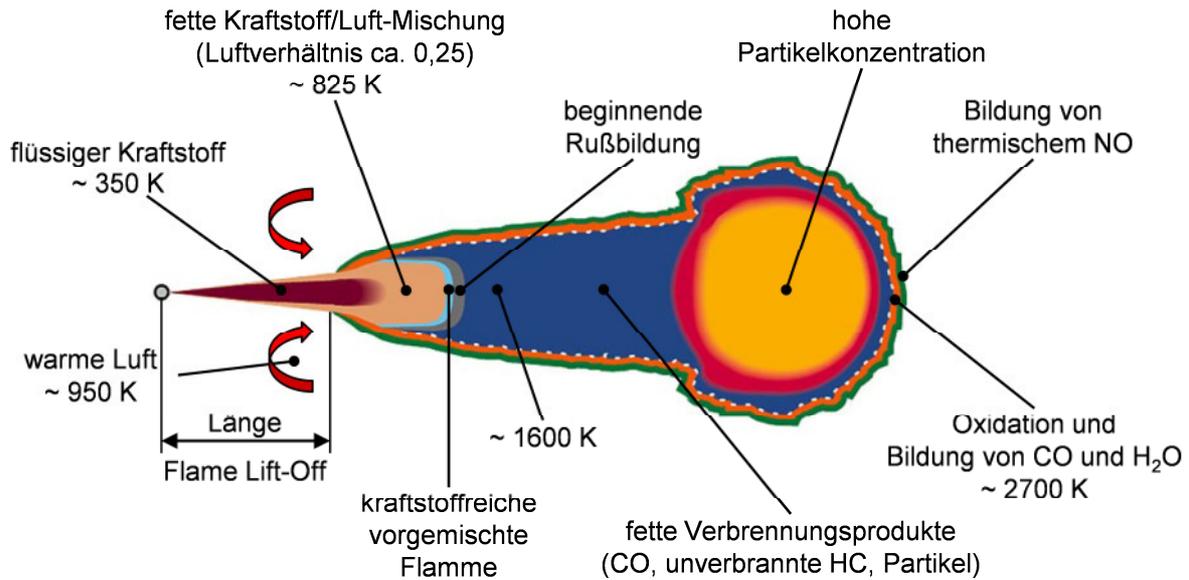
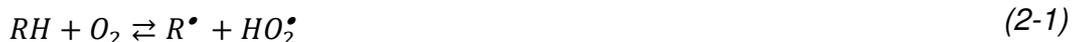


Abbildung 4: Konzeptionelles Modell der Dieselerverbrennung nach DEC (1997) [34] und FLYNN et al. (1999) [63]

Reaktionsmechanismus der Zündung von Kohlenwasserstoffen

MERKER und SCHWARZ (2009) [110] beschreiben die Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen als einen Kettenprozess mit einer großen Anzahl beteiligter Spezies und Reaktionen. Insbesondere bei motorischen Anwendungen liegt die Temperatur nach der Kompression im Normalfall bei weniger als 1000 K. Bei Temperaturen von weniger als 900 K liegt ein komplexer Kettenverzweigungsmechanismus vor, bei dem zu Beginn ein H Atom vom Brennstoffmolekül abgespalten wird. Liegen zu Beginn der Zündung nur wenige Radikale im System vor, so verläuft die H Abstraktion primär über die langsame Reaktion mit Sauerstoff nach Reaktion (2-1). Die Kohlenwasserstoffmoleküle reagieren im weiteren Verlauf auch mit anderen gebildeten Radikalen wie zum Beispiel O[•], H[•], OH[•]. An das Alkylradikal R[•] lagert sich Sauerstoff nach Reaktion (2-2) an.



Die RO₂[•] Radikale durchlaufen im Anschluss eine interne Isomerisierungsreaktion, bei der ein H Atom abstrahiert und an die O-O-Gruppe nach Reaktion (2-3) angelagert wird. Das entstandene Hydroperoxy-Alkylradikal R'OOH[•] reagiert mit einem weiteren Sauerstoffmolekül (Reaktion (2-4)) und es erfolgt wiederum eine Isomerisierungsreaktion (2-5), bei der ein Ketohydroperoxidmolekül OR''OOH[•] und ein OH[•] Radikal entsteht. Das Molekül zerfällt im Anschluss unter Bildung eines Carbonylradikals OR''O[•] und von OH[•] weiter. In dem beschriebenen Mechanismus findet somit eine Kettenverzweigung statt, die im Niedertemperaturzündprozess zu einem ersten Wärmeanstieg führt.



Das Gleichgewicht der Reaktion (2-2) ist jedoch stark temperaturabhängig und verschiebt sich bei Temperaturen ab ca. 900 K nach links und der Kettenverzweigung wird die Grundlage entzogen. Dieser Prozess wird als degenerierte Kettenverzweigung bezeichnet. In diesem mittleren Temperaturbereich werden zunehmend Alkene und HO_2^\bullet (Reaktion (2-7)) gebildet und das HO_2^\bullet reagiert nach (2-8) weiter zu Wasserstoffperoxid H_2O_2 , welches anfänglich vergleichsweise inert ist.



Die Temperatur steigt weiterhin an, bis oberhalb von ca. 1000 K das Wasserstoffperoxid sehr schnell zersetzt und eine zweite Zündphase eingeleitet wird. Hierbei werden große Mengen an OH^\bullet Radikalen freigesetzt, die Zündung beschleunigt sich und es kommt zu einer zweiten Phase der Wärmefreisetzung, die einen Hochtemperaturoxidationsmechanismus einleitet. Nach MERKER und SCHWARZ (2009) [110] ist dies der maßgebliche Mechanismus für die Selbstzündung im motorischen Bereich.

Die Reaktionsraten und damit die Zündverzugszeit hängen von der Anzahl und Art der Wasserstoff/Kohlenstoffverbindungen und damit vom Kraftstoff ab.

2.5 Zündwilligkeit von Kraftstoffen

Die Zündwilligkeit des Kraftstoffes ist für den selbstzündenden Dieselmotor von entscheidender Bedeutung. Unzureichende Zündwilligkeit des Kraftstoffs führt zu einem verlängerten Zündverzug, was höhere Druckspitzen und damit höhere Abgas- und Geräuschemissionen nach sich zieht [114]. Im Folgenden werden Verfahren zur Bestimmung der Zündwilligkeit vorgestellt, auf welche auch in den Kraftstoffqualitätsnormen Bezug genommen wird.

2.5.1 Bestimmung der Zündwilligkeit mit Prüfmotoren

Die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoff wird häufig durch die Cetanzahl ausgedrückt. Die Cetanzahl wird in einem Prüfmotor nach DIN EN ISO 5165 (1999) [39] beziehungsweise

ASTM D 613 (CFR-Prüfmotor) oder DIN 51773 [48] (BASF-Prüfmotor) ermittelt. Die genannten Verfahren beruhen auf der Messung des Zündverzuges des Testkraftstoffes im Vergleich zu einer bekannten Kraftstoffmischung mit gleichem Zündverzug in einem Prüfmotor. Als Vergleichskraftstoffe dienen nach DIN 51773 das sehr zündwillige Hexadekan (Cetan) und das zündträge 1-Methyl-Naphthalin. Der Volumenanteil an Hexadekan an der Vergleichsmessung definiert die Cetanzahl. Eine Cetanzahl von 52 entspricht somit einer Vergleichskraftstoffmischung aus 52 Vol.-% Hexadekan und 48 Vol.-% 1-Methyl-Naphthalin. Nach DIN EN ISO 5165 wird zur Herstellung der Vergleichsmischung anstelle von 1-Methyl-Naphthalin 2,2,4,4,6,8,8-Hepta-Methyl-Nonan (HMN) verwendet. Der Wechsel erfolgte im Jahr 1962, da HMN Vorteile hinsichtlich Verfügbarkeit und Stabilität aufweist. Für HMN wird eine Cetanzahl von 15 festgelegt.

Die Verfahren zur Bestimmung der Cetanzahl mit Prüfmotoren geraten zunehmend in Kritik [61]. Ein Kritikpunkt am Messverfahren mit dem CFR-Prüfmotor ist, dass das Verfahren 1938 entwickelt wurde und die Motorkomponenten nicht mehr dem heutigen Stand der Technik entsprechen [61][138][102]. Sowohl der CFR- als auch der BASF-Prüfmotor arbeiten nach einem Verbrennungsverfahren mit Indirekteinspritzung und scheinen für direkteinspritzende Dieselmotoren nicht repräsentativ zu sein [61]. Probleme tauchen auch bei der Messung von alternativen Kraftstoffen sowie Kraftstoffen mit Zündbeschleunigern auf [139]. Aus verschiedenen Untersuchungen zur Eignung von Rapsöl als Kraftstoff ist bekannt, dass die bisher aufgeführten Prüfverfahren ohne Adaptionen nicht für die Messung von Pflanzenölen geeignet sind [19][130][161].

Auch die Cetanzahlskalierung an sich wird nach RYAN und STAPPER (1987) [139] von mehreren Wissenschaftlern in Frage gestellt.

RYAN und CALLAHAN (1988) [138] fassen die Nachteile der Cetanzahlmessung nach ASTM D 613 zusammen:

- Die Definition der Cetanzahl basiert auf Hexadekan und HMN, beides sind Isomere von C_{16} -Paraffinen, während die meisten Dieselmotorenkraftstoffe auch aus anderen Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Aromaten bestehen.
- Die Cetanzahlmessung ist kein richtiges Maß für die Zündverzugszeit oder die Zündtemperatur, da bei der Messung im Prüfmotor der Zündverzug für alle Kraftstoffe durch Variation der Kompression konstant gehalten wird. Auch die Zündtemperatur des Kraftstoffes wird nicht ermittelt, denn der Kraftstoff wird aufgrund der Variation der Kompression in eine Umgebung mit unterschiedlichen Temperaturen eingespritzt.

Bei der Messung im BASF-Prüfmotor nach DIN 51773 [48] wird der Zündverzug ebenfalls konstant gehalten. Im Unterschied zur DIN EN ISO 5165 (1999) [39] wird dies durch Drosseln der Ansaugluftmenge bei konstanter Drehzahl von 1000 min^{-1} realisiert. Dadurch verändern sich im Zylinder sowohl der Druck als auch die Temperatur.

Weitere motorische Verfahren zur Bestimmung der Cetanzahl verwendeten JOHNSTON und HARRINGTON (1983) [83] und KRÜMLING (1997) [102], die sich jedoch nicht durchsetzen konnten.

2.5.2 Bestimmung der Zündwilligkeit in Brennkammern mit konstantem Volumen

Entwicklungen von nicht-motorischen Messgeräten zur Bestimmung des Zündverhaltens von Flüssigkraftstoffen waren bereits Anfang des 20. Jahrhunderts verfügbar [117]. Jedoch führten erst Untersuchungen des Southwest Research Institute, U.S.A., dokumentiert von RYAN (1985) [137], RYAN und STAPPER (1987) [139] und RYAN und CALLAHAN (1988) [138] sowie Weiterentwicklungen der Advanced Engine Technology Ltd., beschrieben in ALLARD et al. (1996) [4], ALLARD et al. (1997) [3], ALLARD et al. (1999) [5] und ALLARD et al. (2001) [6], zu einem anerkannten Prüfverfahren. Das Prüfverfahren basiert auf der Messung mit dem Ignition Quality Tester (IQT) und wurde in den U.S.A. 2003 standardisiert nach ASTM D 6890 [9]. Die zur ASTM äquivalente DIN EN 15195 [43] wurde 2007 veröffentlicht.

Ein weiteres Gerät mit gleichem Messprinzip ist der Fuel Ignition Analyser (FIA) beziehungsweise Fuel-Ignition-Tester (FIT). Die Entwicklung des Gerätes wurde von DATS-CHEFSKI und RICKEARD (1993) [33] sowie FISKAA und WHITE (1994) [62] dokumentiert. Das Gerät ist Basis für das standardisierte Prüfverfahren nach ASTM D 7170, erstmalig eingeführt 2006, und der dazu äquivalenten E DIN EN 16144 [46], letztere wurde 2010 vorgestellt.

Sowohl DIN EN 15195 [43] als auch E DIN EN 16144 [46] können für Dieselkraftstoffe und nicht-mineralölstämmige Mitteldestillate angewendet werden, wobei darauf hingewiesen wird, dass die Beziehung zwischen der sogenannten abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) und dem Verbrennungsverhalten nicht vollständig geklärt ist.

Das Messprinzip beider Geräte beruht darauf, dass der zu untersuchende Kraftstoff in eine Brennkammer konstanten Volumens eingespritzt wird, in der sich komprimierte und erhitzte Luft befindet. Direkt nach der Einspritzung ist anfänglich ein Druckabfall zu verzeichnen, verursacht durch die Verdampfung des Kraftstoffes. Der verdampfte Kraftstoff entzündet sich im Anschluss und aufgrund der fortschreitenden Verbrennung steigt der Druck in der Kammer schlagartig an. Der Einspritzbeginn wird bei beiden Geräten mittels eines Düsennadelsensors detektiert und das Ende des Zündverzuges wird anhand des beginnenden Druckerstieges ermittelt. Hierbei unterscheiden sich beide Geräte im Detail. Beim IQT wird das Ende des Zündverzuges definiert als der Zeitpunkt, an dem der anfänglich kurzzeitig abgefallene Druck in der Verbrennungskammer wieder den Ausgangsdruck vor der Einspritzung erreicht hat. Im FIT ist das Ende des Zündverzuges erreicht, wenn der Druck in der Verbrennungskammer um 0,02 MPa höher liegt als der Ausgangsdruck. Mit Hilfe des so ermittelten Zündverzuges kann mit den jeweiligen in der Prüfvorschrift empirisch bestimmten Gleichungen die ACZ errechnet werden. Der Anwendungsbereich sowie weitere Unterschiede der Prüfvorschriften beziehungsweise Prüfgeräte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Anwendungsbereich und Technische Daten der Prüfgeräte zur Bestimmung der Abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) [46][43]

Prüfvorschriften	DIN EN 15195	E DIN EN 16144
Anwendungsbereich Abgeleitete Cetanzahl	34 - 62	35 - 60
Anwendungsbereich Zündverzug	3,3 - 6,4 ms	2,9 - 4,9 ms
Einspritzdüse	Zapfendüse	Einlochdüse
Brennkammervolumen	213 ± 2 ml	600 ± 30 ml
Betriebsdruck in der Brennkammer	2,137 MPa	2,40 MPa
Temperatur in der Brennkammer	515 - 565 °C	510 ± 50 °C
Kraftstofftemperatur an der Einspritzpumpe	35 ± 3 °C	35 ± 2 °C

ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] zeigten die prinzipielle Eignung eines FIT zur Bestimmung der ACZ von Rapsölkraftstoff und stellten ein Prüfverfahren vor. In DIN 51605 wurde 2010 ein adaptiertes Verfahren in Anlehnung an DIN EN 15195 zur Bestimmung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff veröffentlicht. Ein wesentlicher Unterschied zu DIN EN 15195 ist, dass auch andere Verbrennungsprüfgeräte als der IQT erlaubt werden, wenn die Tauglichkeit in Ringversuchen nachgewiesen werden kann.

Darüber hinaus soll die Versuchsdurchführung abweichend von DIN EN 15195 mit folgenden Einstellungen stattfinden:

- Kraftstofftemperatur 75 °C
- Druck in der Brennkammer 2,2 MPa
- Temperatur in der Brennkammer 530 °C

Vorgaben zu den zulässigen Abweichungen der genannten Einstellparameter können der DIN 51605 nicht entnommen werden. Die Bestimmung der ACZ auf Basis des gemessenen Zündverzugs erfolgt abweichend von DIN EN 15195 anhand einer durch Referenzkraftstoffe ermittelten Kalibrierfunktion. Präzisionsdaten aus Ringversuchen liegen für das beschriebene Verfahren derzeit noch nicht vor.

2.5.3 Bisherige Untersuchungen zur Zündwilligkeit von Pflanzenölen

Untersuchungen in Prüfmotoren

GOERING et al. (1982) [69] versuchten die Cetanzahlen von zwölf Pflanzenölen mit dem CFR-Prüfmotor nach ASTM D 613 zu bestimmen. Die Messungen konnten jedoch nur mit einer modifizierten Prüfmethode nach ASTM D 613 durchgeführt werden, für Rizinusöl war auch nach den Modifikationen keine Messung realisierbar. Die Cetanzahlen variierten in einem Bereich von 34,6 für Leinöl und 49,1 für High-Oleic-Distelöl. Anhand der Messwerte der elf Pflanzenöle entwickelten die Autoren eine Formel zur Berechnung der Cetanzahl basierend auf der gewichteten durchschnittlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen und Doppelbindungen der Fettsäureketten. Steigende Kettenlänge sowie eine sin-

kende Anzahl an Doppelbindungen erhöhen demnach die Cetanzahl des Pflanzenöles. Das Bestimmtheitsmaß R^2 war mit 0,66 vergleichsweise gering. Aufgrund dessen vermuteten die Autoren, dass weitere Variablen einen beträchtlichen Einfluss auf die Cetanzahl haben.

Die Cetanzahlen von 20 verschiedenen Pflanzenölen wurden von DEMIRBAS (1998) [35] ebenfalls nach ASTM D 613 ermittelt, Anmerkungen zu gegebenenfalls notwendigen Abweichungen zur Prüfmethode sind nicht angegeben. Für sieben von elf Pflanzenölen sind die Ergebnisse mit denen von GOERING et al. (1982) [69] gut vergleichbar, bei den anderen sind größere Abweichungen festzustellen.

Für Rapsölkraftstoff wurden Cetanzahlmessungen an einem BASF-Prüfmotor von WIDMANN et al. (1992) [161] durchgeführt. Abweichend von DIN 51773 mussten der Düsenadelöffnungsdruck von 125 auf 160 bar erhöht und die Rapsölproben vorgewärmt werden. Trotz der Modifikationen kam es jedoch zu Ablagerungen im Brennraum und an der Einspritzdüse. Für Rapsöl wurde eine Cetanzahl von ca. 40 ermittelt.

KRÜMLING (1997) [102] ermittelte mit einem selbst entwickelten Verfahren Cetanzahlen für vier Pflanzenöle und führte einen Vergleich mit Ergebnissen aus Messungen mit dem BASF-Prüfmotor durch. Während er nach seinem Verfahren die Pflanzenöle unverdünnt einsetzen konnte, war für die Durchführung der Messungen im BASF-Prüfmotor eine Verdünnung mit Dieselkraftstoff notwendig. Mit dem neu entwickelten Verfahren wurden für die untersuchten Pflanzenöle immer erheblich höhere Cetanzahlen ermittelt als mit dem BASF-Motor. Der Autor erklärt die Differenzen anhand des unterschiedlichen Brennverfahrens.

Untersuchungen in Brennkammern mit konstantem Volumen

AUERBACH (2003) [11] ermittelte die ACZ von 11 verschiedenen Pflanzenölen und Altfett in einem Fuel Ignition Analyser. Angaben zu den Zündverzugszeiten sowie zu Druck und Temperatur in der Brennkammer sind der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Die ACZ wurde anhand von Kalibrierkurven abgeleitet, die durch Mischungen der Sekundärreferenzkraftstoffe T-22 (Cetanzahl 74,8) und U-15 (Cetanzahl 18,7) ermittelt wurden. Mit steigender Anzahl an Doppelbindungen und steigender Kettenlänge der Fettsäurereste wurde ein Abfall der ACZ festgestellt.

In weiteren Untersuchungen konnten lediglich für Rapsöl ACZ gefunden werden. So ermittelten ATTENBERGER und REMMELE (2003) [10] für Rapsölkraftstoff ACZ im Bereich von 37 bis 42.

Weitere Untersuchungen zum Zündverhalten verschiedener Pflanzenöle in Brennkammern mit konstantem Volumen sind nicht bekannt. Aufgrund dessen sollen an dieser Stelle auch bisherige Erfahrungen von verwandten Kraftstoffprodukten, wie zum Beispiel Fettsäuremethylestern, aufgeführt werden.

FREEDMAN et al. (1990) [65] untersuchten mehrere Fettsäuremethylester, Fettsäurealkohole und technische Triacylglyceride (bestehend aus drei gleichen Fettsäureresten) in einer Brennkammer mit konstantem Volumen und ermittelten sowohl Zündverzug als

auch eine ACZ. Der Brennkammerdruck betrug 3,5 MPa, die Brennkammertemperatur 580 °C, das Einspritzsystem war mit einer Zapfendüse ausgestattet und das Ende des Zündverzuges wurde definiert wie in der später eingeführten DIN EN 15195. Für die Triacylglyceride wurden Zündverzüge von 1,49 bis 3,85 ms ermittelt. Durch Messung des Zündverzugs von Primärreferenzkraftstoffen (Mischungen aus Hexadekan und HMN) wurde eine ACZ ermittelt. Jedoch zeigte sich die Cetanzahlskalierung als nicht anwendbar, da der Zündverzug von zwei Triacylglyceriden und drei Fettsäuremethylestern kürzer war als der Zündverzug von Hexadekan. Die Autoren schlugen daher vor, eine neue Skalierung für fetthaltige Stoffe einzuführen. Die Autoren bezeichnen diese als „Lipid Combustion Quality Numbers“, weitere Literaturquellen, in denen diese Skalierung angewendet wird, sind nicht bekannt. Zusätzlich wurde versucht, den Einfluss der chemischen Struktur der untersuchten Stoffe auf die ACZ zu klären. Für gesättigte Fettsäuremethylester und gesättigte Fettsäurealkohole wurden mit steigender Kettenlänge steigende ACZ beobachtet, während für die gesättigten Triacylglyceride ein gegenteiliges Verhalten festzustellen war. Als mögliche Erklärungen für das Verhalten der Triacylglyceride wurden aufgeführt, dass steigende Kettenlängen zu steigender Viskosität und Oberflächenspannung führen, welche wiederum den Zündverzug verlängern. Durch diese physikalischen Unterschiede kann es möglicherweise auch zu einem schnelleren chemischen Aufschluss und in der Folge zur Bildung freier Radikale kommen. Für alle untersuchten Stoffe wurde ein Anstieg des Zündverzugs mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen festgestellt. Es wurde vermutet, dass es vor der Zündung zur Bildung von freien Radikalen mit Doppelbindungen kommt, die im Vergleich zu Radikalen aus gesättigten Verbindungen eine höhere Wahrscheinlichkeit der Resonanzstabilisierung aufweisen. Weiterhin kann es in Anwesenheit von Doppelbindungen zur Bildung von stabileren Zwischenprodukten kommen.

Untersuchungen von KNOTHE et al. (1997) [88], KNOTHE et al. (2003) [95] und KNOTHE (2008) [87] bestätigen die Untersuchungen für verschiedene Fettsäureester, gemessen mit einem IQT. Anhand dieser und weiterer Literaturdaten formulierten LAPUERTA et al. (2009) [106] ein Modell für Fettsäureester mit den Eingangsgrößen durchschnittliche Anzahl an Doppelbindungen und Kettenlänge, um Cetanzahlen beziehungsweise ACZ vorhersagen zu können. Das Bestimmtheitsmaß lag bei max. 0,947, sowohl die Kettenlänge als auch die Anzahl der Doppelbindungen flossen quadratisch in das Modell ein.

Um Erklärungen für die beschriebenen Einflüsse zu erhalten, untersuchten KNOTHE et al. (1991) [90], KNOTHE et al. (1992) [91] und KNOTHE et al. (1992) [92] welche Komponenten in der Phase vor Verbrennungsbeginn von reinen Triacylglyceriden entstehen. Als Versuchsanlage diente eine Verbrennungskammer konstanten Volumens, aus der mittels einer Sonde im Zeitraum vor Beginn der Zündung Proben gezogen wurden. In den genannten Veröffentlichungen wird ein Abbau der Kohlenstoffketten zu Verbindungen mit kürzeren Ketten als primärer Reaktionsmechanismus beschrieben. Bei einer der Untersuchungen wurde jedoch auch die Bildung von aromatischen Verbindungen in erheblichem Umfang beobachtet. Weitere Untersuchungen wurden mit Fettsäuren und Fettsäuremethylestern durchgeführt [89]. Aromatische Verbindungen wurden hier insbesondere für die ungesättigten Fettsäuren und Fettsäuremethylester gefunden. Aromati-

sche Verbindungen weisen generell niedrige Cetanzahlen auf. Die Bildung von Zwischenprodukten niedriger Cetanzahlen während der Vorverbrennungsphase könnte somit eine Erklärung für niedrigere Cetanzahlen von ungesättigten Verbindungen sein. Die Autoren führen jedoch an, dass auch andere Faktoren eine Rolle spielen können.

Tabelle 9 gibt einen Überblick zu Literaturangaben von gemessenen Cetanzahlen verschiedener Pflanzenöle.

Bei ähnlichem Fettsäuremuster der in den Untersuchungen verwendeten Pflanzenöle, unterschieden sich die ermittelten Cetanzahlen zum Beispiel bei Leinöl selbst bei gleichem Messverfahren mit dem CFR-Prüfmotor um bis zu 8. Die Vergleichbarkeit nach DIN EN ISO 5165 beträgt 2,8¹ für ein Cetanzahlniveau von 40. Für niedrigere Cetanzahlen sind keine Angaben zu finden. Die Abweichungen zwischen den Literaturangaben liegen somit oftmals um mehr als das Doppelte über der Vergleichbarkeit.

Tabelle 9: Literaturangaben zu Cetanzahlen von verschiedenen Pflanzenölen, ermittelt mit verschiedenen Messgeräten

Messverfahren / Quelle	CFR- Prüfmotor / [69]	CFR- Prüfmotor / [35]	Prüfmotor mit Direktein- spritzung / [102]	BASF- Prüfmotor / [102]	FIA / [11]	IQT / [47]
Erdnussöl	41,8	34,6	k.A.	k.A.	47,5	k.A.
Rizinusöl	M.n.m.	42,3	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Baumwollsaatöl	41,8	33,7	k.A.	k.A.	45,1	k.A.
Palmöl	k.A.	k.A.	73,7	58,6	63,0	56,5
Kokosnussöl	k.A.	k.A.	89,6	58,8	k.A.	k.A.
Leinöl	34,6	27,6	k.A.	k.A.	<36	k.A.
Rapsöl	37,6	37,5	56,7	50,6	45,3	44,5
Sojaöl	37,9	38,1	k.A.	k.A.	42,7	41,2
Sonnenblumenöl	37,1	36,7	58,9	48,2	42,3	42,6

M.n.m.: Messung nicht möglich; k.A.: keine Angabe

2.6 Schadstoffbildung im Dieselmotor

Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Luft findet im Idealfall eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und des Wasserstoffs zu Wasser (H₂O) statt. Bei der realen motorischen Verbrennung treten jedoch auch immer Produkte

¹ In einem von 20 Fällen würden sich die Ergebnisse von zwei unterschiedlichen Laboratorien um mehr als 2,8 unterscheiden. Die in DIN EN ISO 5165 [39] angegebene Vergleichbarkeit beruht auf Daten, die zwischen 1978 und 1992 ermittelt wurden.

unvollständiger Verbrennung wie Kohlenstoffmonoxid (CO), teilweise unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) und Partikel auf sowie als unerwünschte Nebenprodukte Stickstoffoxide (NO_x) [125]. Eine Übersicht zur Entstehung von Schadstoffen bei der motorischen Verbrennung findet sich zum Beispiel bei PISCHINGER et al. (2009) [125], MOLLENHAUER und TSCHÖKE (2007) [114], MERKER und SCHWARZ (2009) [110] und WARNATZ et al. (2001) [156].

2.6.1 Stickstoffoxide (NO_x)

Im Anwendungsbereich des Dieselmotors werden zumeist die Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) als Stickstoffoxide bezeichnet [114]. Bei der motorischen Verbrennung entsteht primär NO, wobei der Anteil an NO₂ von NO_x unter mageren Bedingungen, höheren Abgasrückführaten sowie späten Einspritzzeitpunkten zunimmt [110].

Bei der Bildung von NO unterscheiden MERKER und SCHWARZ (2009) [110] vier Reaktionsmechanismen:

- Thermisches NO
- Prompt-NO
- NO durch N₂O
- NO aus Brennstoff-Stickstoff

Der wichtigste Entstehungsmechanismus im Dieselmotor ist die von ZELDOVICH im Jahr 1936 erstmals beschriebene Bildung von thermischem NO [114]. Dabei treten folgende Elementarreaktionen auf:



Reaktion (2-10) und (2-11) stellen dabei die Zeldovich-Kettenreaktion dar: Atomarer Sauerstoff (O) reagiert mit Stickstoff (N) aus N₂ zu NO und N. Der dabei entstehende Stickstoff reagiert mit O₂ zu NO und O. Grundbedingung für den Ablauf von Reaktion (2-10) und (2-11) ist das Vorhandensein von atomarem Sauerstoff, welcher nach Reaktion (2-9) bei Temperaturen von ca. 2200 K entsteht. Voraussetzung für die Entstehung von thermischem NO sind somit hohe lokale Spitzentemperaturen und lokaler Luftüberschuss. Die Zeldovich-Reaktionen sind prinzipiell Gleichgewichtsreaktionen, jedoch laufen die Verbrennungsvorgänge in Dieselmotoren so schnell ab, dass die Gleichgewichtskonzentrationen im Normalfall nicht erreicht werden. Das Absinken der Brennraumtem-

peratur während der Expansionsphase führt dann zu einem „Einfrieren“ der Rückreaktion, so dass sich entstandenes NO ab ca. 2000 K nicht mehr signifikant rückbildet [114].

Die Bildung von Prompt-NO in der Flammenfront stellt sich wesentlich komplexer dar als die thermische NO Bildung. Die Bildung von Prompt-NO ist eng mit der Bildung von CH-Radikalen verbunden und wird nur unter brennstoffreichen Bedingungen in der Flammenfront gebildet. Bezüglich des genau ablaufenden Reaktionsmechanismus besteht jedoch noch erheblicher Forschungsbedarf. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie läuft die Prompt-NO-Bildung bereits ab Temperaturen von ca. 1000 K ab. [110].

Der Reaktionsmechanismus der NO Erzeugung aus Lachgas (N_2O) lässt sich wie folgt beschreiben [110][156][84]:



Die Bildung von Lachgas erfolgt aus Stickstoff und atomarem Sauerstoff (Reaktion (2-13)). Die Reaktion läuft mit einem Stoßpartner M ab, der aus der Reaktion unverändert hervorgeht, jedoch zu einer Absenkung der Aktivierungsenergie im Vergleich zu Reaktion (2-10) führt. Die Bildung von NO erfolgt nach Gleichung (2-14). Der Reaktionsmechanismus ist von Relevanz, wenn magere Brennstoff/Luftgemische die Bildung von CH-Radikalen zurückdrängen und wenig Prompt-NO gebildet wird und wenn weiterhin die Temperaturen für die thermische NO-Bildung zu gering sind.

Da Brennstoffe, die in Verbrennungsmotoren im Straßenverkehr eingesetzt werden, praktisch keinen Stickstoff enthalten, spielt die Bildung von NO über Brennstoff-Stickstoff keine Rolle [110].

Die NO_x -Emissionen können durch den Prozessablauf im Dieselmotor stark beeinflusst werden. Die Verbrennungstemperatur kann durch Kühlung von Ladeluft und von rückgeführtem Abgas sowie durch spätes Einspritzen und Verbrennung nach dem Oberen Totpunkt abgesenkt werden. Die Abgasrückführung senkt das Sauerstoffangebot und führt gleichzeitig zu einer geringeren Brenngeschwindigkeit, was wiederum lokale Spitzentemperaturen begrenzt. Auch durch die höhere spezifische Wärmekapazität von CO_2 und H_2O im rückgeführten Abgas kommt es zur Absenkung der Spitzentemperaturen [114].

2.6.2 Kohlenstoffmonoxid (CO)

CO entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen als ein Oxidationszwischenprodukt. Bei stöchiometrischen Bedingungen und unter Sauerstoffüberschuss kann das CO theoretisch vollständig zu CO_2 nachoxidiert werden, bei lokalem Luftmangel bleibt es als unvollständiges Verbrennungsprodukt erhalten [110]. Bei Dieselmotoren kommt es aufgrund von niedrigen Temperaturen im unteren Teillastbereich zu einem Erliegen der Nachoxidation und somit zu einem Anstieg der CO-Emission [114].

ADOMEIT et al. (2006) [2] untersuchte die Entstehung von Ruß und CO an einem modernen DI-Dieselmotor. Grund hierfür waren Beobachtungen, dass der zunehmende Trend der Homogenisierung der dieselmotorischen Verbrennung zur Reduzierung von NO_x und Rußemissionen einhergeht mit einer Erhöhung der CO-Emissionen. Die Ergebnisse für den Teillastbereich zeigen, dass der Großteil der CO-Emissionen in mageren Flammzonen entsteht, insbesondere während der Voreinspritzung und im Randbereich des Einspritzstrahles. Durch schnelle Luftbeimischung in diesen mageren Zonen kommt es zu einer rußärmeren Verbrennung, jedoch mit niedrigen Temperaturen. Dies führt in diesen Zonen zu einem Einfrieren der Oxidation von CO. Ein längerer Zündverzug führt ebenfalls zu einer Erhöhung der CO-Emissionen, da der Anteil an mageren Verbrennungszonen dadurch zunimmt. Im Strahlkern selbst entstehen höhere Mengen an CO nur als Zwischenprodukt und werden bei zunehmender Verbrennungsdauer aufgrund von ausreichend hohen Temperaturen zu CO₂ weiter oxidiert.

2.6.3 Kohlenwasserstoffe (HC)

Unverbrannte Kohlenwasserstoffe entstehen, wenn unzureichend aufbereiteter Kraftstoff in Gebiete gelangt, in denen die Temperatur für die Verbrennung nicht mehr ausreicht. HC setzen sich aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten zusammen, unter anderem aus Polzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK).

Für die Entstehung von HC im Dieselmotor sind folgende Quellen bekannt [110]:

- Der äußere Rand des Einspritzstrahles, da die Gemischzusammensetzung außerhalb des Zündbereichs liegt.
- Der innere Bereich des Einspritzstrahles aufgrund zu fetter Gemischzusammensetzung.
- Flammenlöschung durch starken Druck- und Temperaturabfall während der Expansion.
- Wandanlagerung von Brennstoff, der dann wegen niedriger Temperaturen langsam verdampft und nicht vollständig oxidiert wird.
- Große Brennstofftropfen, die zum Beispiel durch erneutes Öffnen der Düsennadel entstehen und nur langsam verdampfen und verbrennen.
- Unverbrannter Brennstoff, der gegen Ende der Verbrennung aus dem Sacklochvolumen ausdampft sowie durch Injektorleckagen in den Brennraum gelangt.

Insbesondere durch die Reduzierung des Sacklochvolumens konnten die HC-Emissionen in den vergangenen Jahren deutlich reduziert werden [114]. Einen weiteren Einflussfaktor stellt der Zündverzug dar. Steigt dieser an, so kommt es auch zu einem Anstieg der Kohlenwasserstoff-Emissionen. Dies liegt an Kraftstoffteilen, die sich während der Zündverzugsphase soweit mit Luft vermischen, dass diese in zu mageren Verbrennungszonen vorliegen und eine vollständige Oxidation nicht mehr möglich ist [74].

2.6.4 Partikelmasse-Emissionen (PM)

Die Partikelmasse-Emissionen setzen sich aus Feststoffen und angelagerten flüchtigen oder löslichen Bestandteilen zusammen [114][58]. Die Prüfbedingungen zur Erfassung der Partikelmasse-Emissionen von Fahrzeugen und mobilen Maschinen und Geräten sind genau festgelegt, zum Beispiel nach ISO 8178 [80], Global Technical Regulation Nr. 11 [154] oder 97/68/EG [58]. Das Abgas wird dabei mit gefilterter Luft verdünnt und dadurch auf Temperaturen von < 52 °C abgekühlt. Die Partikel werden im Anschluss auf einem definierten Probenträger abgeschieden und die Gesamtmasse durch Wägung bestimmt. Der überwiegende Anteil der Partikel besteht aus elementarem Kohlenstoff (Ruß), Kohlenwasserstoffen und bei Verbrennung schwefelhaltiger Kraftstoffe auch aus Sulfaten, wobei die Zusammensetzung je nach Brennverfahren und Betriebspunkt variiert [110].

Derzeitige Vorstellungen zur Rußbildung gehen davon aus, dass Ruß aus dem Wachstum von PAK entsteht [110][156][84]. MERKER und SCHWARZ (2009) [110] beschreiben den Ablauf wie folgt:

- Brennstoffmoleküle werden unter sauerstoffarmen Bedingungen zu kleinen Kohlenwasserstoffen reduziert. Es kommt zur Bildung des ersten Benzolringes, dabei spielt insbesondere Ethin als Vorläufersubstanz eine entscheidende Bedeutung.
- Durch Polymerisation und fortschreitende Dehydrierung kommt es zur Bildung von PAK, dabei steigt der prozentuale Anteil an Kohlenstoff.
- Durch Kondensation bilden sich Rußkerne mit Abmessungen von ca. 1 bis 2 nm.
- Entstehung von Rußprimärteilchen durch Oberflächenwachstum und Koagulation, im Anschluss Anlagerung verschiedener Substanzen.
- Durch Agglomeration von Rußprimärteilchen entstehen lange kettenförmige Strukturen.
- Durch Oxidation mit Sauerstoff-Molekülen und OH-Radikalen Verkleinerung der Rußteilchen und Zwischenspezies.

In Abbildung 5 ist der Ablauf der Partikelentstehung schematisch dargestellt.

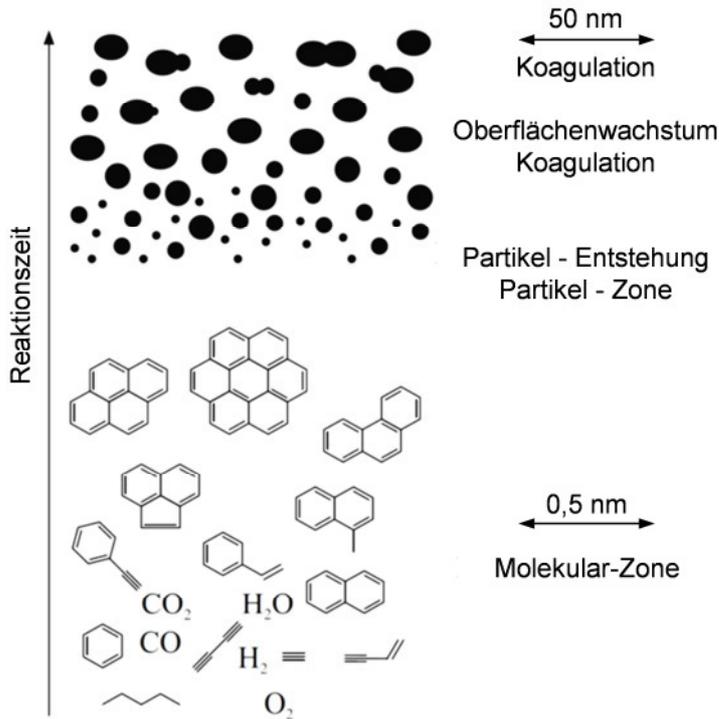


Abbildung 5: *Prinzipialskizze der Rußbildung nach BOCKHORN (nach MERKER und SCHWARZ (2009) [110])*

Ein Großteil des entstandenen Rußes oxidiert noch im Brennraum bei Temperaturen von über 1000 K, wenn durch Vermischung mit Luft wieder ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Sinkt jedoch die Mischungstemperatur sehr schnell unter einen bestimmten Wert, so kommt die Nachoxidation zum Erliegen und der verbleibende Ruß beziehungsweise die Partikel werden mit dem Abgas ausgestoßen. Eine innermotorische Maßnahme zur Reduktion der Partikelmasse-Emissionen ist die Nacheinspritzung. Durch Erhöhung der Turbulenz in der Brennkammer und durch Temperatursteigerung am Ende der Verbrennung wird die Rußoxidation gefördert. Die Wirksamkeit hängt jedoch stark vom Brennverfahren und betrachteten Kennfeldbereich ab [114]. Im Teillastbetrieb bei hohem Luftüberschuss bestehen die Partikel überwiegend aus organischen Komponenten, während im Vollastbetrieb bei einem geringen Luftüberschuss die Partikel zum größten Teil aus elementarem Kohlenstoff bestehen [110].

2.7 Gesetzliche Vorgaben zum Schadstoffausstoß

Die Einführung und Fortschreibung gesetzlicher Vorgaben zum Schadstoffausstoß stellen einen wesentlichen Antrieb für die weitere Entwicklung der Motortechnologie dar. Für landwirtschaftliche Traktoren gilt die Richtlinie 2000/25/EG [59], zuletzt geändert durch Richtlinie 2010/22/EU. Die Grenzwerte sind analog zur Richtlinie 97/68/EG [58], zuletzt geändert durch Richtlinie 2010/26/EU. Gesetzlich limitiert sind die Schadstoffkomponen-

ten NO_x , CO, HC und Partikelmasse. Die Grenzwerte für die limitierten Emissionskomponenten für Traktormotoren sind mit dem Jahr des Inkrafttretens in Tabelle 10, gestaffelt nach Leistungsklassen, dargestellt.

Tabelle 10: Emissionsgrenzwerte und deren Einführungsdatum nach EU-Richtlinie 97/68/EG [58] (zuletzt geändert durch 2010/26/EU) für Dieselmotoren in mobilen landwirtschaftlichen Maschinen

Leistung P_N in kW	NO_x in g/kWh	HC in g/kWh	CO in g/kWh	Partikel in g/kWh	Datum*
Stufe I					
$37 \leq P_N < 75$	9,2	1,3	6,5	0,85	Apr 1999
$75 \leq P_N < 130$	9,2	1,3	5,0	0,70	1999
$130 \leq P_N \leq 560$	9,2	1,3	5,0	0,54	1999
Stufe II					
$18 \leq P_N < 37$	8,0	1,5	5,5	0,8	2001
$37 \leq P_N < 75$	7,0	1,3	5,0	0,4	2004
$75 \leq P_N < 130$	6,0	1,0	5,0	0,3	2003
$130 \leq P_N \leq 560$	6,0	1,0	3,5	0,2	2002
Stufe IIIA					
$19 \leq P_N < 37$	7,5 ($\text{NO}_x + \text{HC}$)		5,5	0,6	2007
$37 \leq P_N < 75$	4,7 ($\text{NO}_x + \text{HC}$)		5,0	0,4	2008
$75 \leq P_N < 130$	4,0 ($\text{NO}_x + \text{HC}$)		5,0	0,3	2007
$130 \leq P_N \leq 560$	4,0 ($\text{NO}_x + \text{HC}$)		3,5	0,2	2006
Stufe IIIB					
$37 \leq P_N < 56$	4,7 ($\text{NO}_x + \text{HC}$)		5,0	0,025	2013
$56 \leq P_N < 75$	3,3	0,19	5,0	0,025	2012
$75 \leq P_N < 130$	3,3	0,19	5,0	0,025	2012
$130 \leq P_N \leq 560$	2,0	0,19	3,5	0,025	2011
Stufe IV					
$56 \leq P_N < 130$	0,4	0,19	5,0	0,025	Okt 2014
$130 \leq P_N \leq 560$	0,4	0,19	3,5	0,025	2014

*Datum für das Inverkehrbringen, Typgenehmigung ein Jahr vorher (außer für $130 \leq P_N \leq 560$)

Insbesondere für die NO_x - und Partikelmasse-Emissionen wurden die gesetzlichen Vorgaben in den letzten Jahren erheblich verschärft. Um die Anforderungen hinsichtlich der Partikel-Emissionen ab Stufe IIIB und der NO_x -Emissionen ab Stufe IV zu erfüllen, sind die Fortentwicklung des Motorsystems sowie nach heutigem Wissen der Einsatz von Abgasnachbehandlungstechnologien, wie Partikelfilter und/oder Entstickungskatalysato-

ren erforderlich [25][1]. In der Richtlinie 97/68/EG sind auch die anzuwendenden Prüfzyklen zur Bestimmung der Abgasemissionen aufgeführt. Bis Abgasstufe IIIA kann die Bestimmung aller limitierten Emissionen mittels eines stationären Prüfzyklus nach ISO 8178-4 erfolgen, ab Abgasstufe IIIB ist zusätzlich ein transienter Prüfzyklus anzuwenden.

2.8 Einfluss von Kraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten

Generell liegt die Herausforderung bei Untersuchungen zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften darin, eine Kraftstoffeigenschaft zu variieren, während die anderen konstant gehalten werden. Diese Aufgabe ist schwierig zu lösen [107][120]. Beispielsweise führt bei mineralölstämmigem Dieselkraftstoff eine Variation des Aromatengehaltes zu einer Änderung von Cetanzahl, Siedebereich, Viskosität und Dichte [108]. Zudem wird das Emissionsverhalten auch vom Motor an sich und der Art und Weise wie er belastet wird beeinflusst. Vergleichende Aussagen für Motoren und Kraftstoffe sind nur möglich, wenn definierte Motortestverfahren herangezogen werden [99]. Auch die Prüfzyklen sind in ihrem Ablauf und in ihren Messvorschriften zu unterschiedlich, als dass der Vergleich zwischen verschiedenen Prüfzyklen zulässig ist [152]. Verlässliche Trends zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften können erst bei einer größeren Anzahl von Untersuchungen an verschiedenen Fahrzeugen und Motoren abgeleitet werden [75][85]. Vor diesem Kontext werden abschließend bisherige Erkenntnisse zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften von konventionellem Dieselkraftstoff, Fettsäuremethylester und Pflanzenöl auf die Abgasbildung beschrieben.

2.8.1 Konventioneller Dieselkraftstoff

HOCHHAUSER (2008) [75] führte eine umfangreiche Literaturrecherche zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten von Fahrzeugen durch. Bei der Auswertung wurde festgestellt, dass in vielen Fällen inkonsistente oder widersprüchliche Schlussfolgerungen gezogen wurden. Als mögliche Gründe für unterschiedliche Ergebnisse beim Vergleich der Studien werden angegeben:

- Geringe Anzahl an untersuchten Motoren
- Anwendung unterschiedlicher Prüfzyklen
- Keine unabhängige Variation der untersuchten Kraftstoffeigenschaften bei gleichbleibenden anderen Kraftstoffeigenschaften

Tabelle 11 gibt einen Überblick zu den Ergebnissen für Light-Duty und Heavy-Duty Motoren. Als Datenbasis dienten 6 bis 17 Studien, je nach untersuchter Kraftstoffvariante. Zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften auf die Emissionen von Off-Road Motoren, zu dessen Gruppe auch Traktormotoren zählen, lag HOCHHAUSER (2008) [75] keine ausreichende Datenbasis vor, um gesicherte Aussagen zu treffen.

Tabelle 11: Auswirkungen von Dieselkraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten von Light-Duty (LD) und Heavy-Duty (HD) Dieselmotoren [75]

	Höhere Cetanzahl		Höhere Dichte		Höherer Aromatengehalt		Höherer Schwefelgehalt		Höheres Siedeende		Höherer FAME-Gehalt	
	LD	HD	LD	HD	LD	HD	LD	HD	LD	HD	LD	HD
HC	+	+	-	*	+	-	o	o	o	+	+	+
CO	+	+	-	*	+	*	o	o	o	+	+	+
NO _x	*	*	*	-	-	-	o	o	#	#	-	-
PM	-	#	-	*	-	-	-	-	-	-	+	+

+: Reduzierung; -: Erhöhung; o: keine Auswirkung;

*: keine Aussage wegen fehlender Daten; #: Daten vorhanden, jedoch keine Tendenz erkennbar

Insbesondere eine Erhöhung der Cetanzahl wirkt sich unabhängig von der untersuchten Motorenkategorie positiv auf die HC- und CO-Emissionen aus. Hinsichtlich der NO_x-Emissionen für beide und den PM-Emissionen für die HD Motorenkategorien lassen sich keine verallgemeinernden Schlüsse ziehen.

Eine Erhöhung des Gehalts an Fettsäuremethylester (FAME) als Beimischkomponente wirkt sich mit Ausnahme der NO_x-Emissionen auf alle weiteren Schadstoffkomponenten positiv aus. Die Reduzierung von PM wird auf den im Kraftstoff gebundenen Sauerstoffanteil zurückgeführt [75]. Nach JANSSEN et al. (2009) [82] steht im Kraftstoff gebundener Sauerstoff in kraftstoffreichen Zonen mit hoher Temperatur schneller zur Verfügung und leitet bereits während der Rußbildungsphase den Rußoxidationsprozess ein. FLYNN et al. (1999) [63] führen die reduzierte Rußbildung darauf zurück, dass größere Anteile an Kraftstoffkohlenstoff bereits am Anfang des Verbrennungsprozesses in fetten Zonen als CO vorliegen und aufgrund dessen weniger Kraftstoffkohlenstoff zur Bildung von Rußvorläuferverbindungen wie zum Beispiel Ethen oder Ethin zur Verfügung steht. Untersuchungen von BUCHHOLZ et al. (2004) [26] und WESTBROOK et al. (2005) [157] weisen darauf hin, dass auch die Art und Weise wie der Sauerstoff im Kraftstoff vorliegt von Bedeutung ist. Bei Esterverbindungen sind zwei Sauerstoffatome an einem Kohlenstoffatom gebunden, so dass dadurch nur ein Kohlenstoffatom der potentiellen Rußbildung entzogen ist. Sind die Sauerstoffatome auf zwei Kohlenstoffatome verteilt besteht ein höheres Potential die Rußbildung zu minimieren.

Wird die Cetanzahl durch Zugabe von Zündverbesserern erhöht, so wird häufig davon ausgegangen, dass die anderen physikalischen und chemischen Kraftstoffeigenschaften weitgehend konstant bleiben [29][107][104].

Untersuchungen von NUSZKOWSKI et al. (2009) [120] zum Einfluss von Cetanzahl erhöhenden Additiven auf die NO_x-Emission von unterschiedlichen Motorengenerationen zeigen, dass die Auswirkungen bei modernen Motoren weit weniger ausgeprägt sind als bei älteren Motoren. Insbesondere im Teillastbetrieb war bei den älteren Motoren eine Absenkung der NO_x-Emissionen mit Zündverbesserern festzustellen, wie auch Untersu-

chungen von LI und GÜLDER (1998) [107] bestätigen. Der modernste Motor innerhalb der Untersuchung von NUSZKOWSKI et al. (2009) [120] mit Baujahr 2004 ließ im Teillastbetrieb keine Beeinflussung durch Zündverbesserer erkennen. Bei Volllast wurden jedoch bis zu 3 % höhere NO_x -Emissionen beobachtet.

Ansätze zur Bestimmung neuartiger Kraftstoffkennzahlen, um die Schadstoffemissionen zumindest teilweise auf die molekulare Kraftstoffstruktur zurückzuführen, entwickelten JANSSEN et al. (2010) [81]. Demnach ist es möglich mit den Kraftstoffeigenschaften Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (H/C-Verhältnis), stöchiometrischer Luftbedarf (L_{\min}) und dem gemessenen motorischen Zündverzug das Emissionsverhalten (Ruß-, CO- und Geräuschemissionen) mit genügender Genauigkeit zu modellieren. Insbesondere für niedrige Rußemissionen ist ein Kraftstoff mit hohem H/C-Verhältnis, niedrigem stöchiometrischem Luftbedarf (hoher Sauerstoffanteil im Kraftstoff) und großem Zündverzug optimal.

2.8.2 Fettsäuremethylester

Beim Vergleich des Emissionsverhaltens von Fettsäuremethylestern (FAME) zu konventionellem Dieseldieselkraftstoff wird im Allgemeinen von einer Reduktion der Schadstoffemissionen von CO, HC und PM berichtet. Bei den NO_x -Emissionen kommt es dagegen zumeist zu einem Anstieg [76][105][70]. Die Reduktion der CO- und HC-Emissionen wird primär auf den Sauerstoffgehalt und die höhere Cetanzahl von FAME zurückgeführt (siehe auch Kapitel 2.8.1). Aufgrund der Abgasgesetzgebung stellen insbesondere die NO_x - und PM-Emissionen wichtige Faktoren bei der Entwicklung zukünftiger Motoren dar [105].

Es existieren einige Untersuchungen und Literaturstudien (CHENG et al. (2006) [30], LA-PUERTA et al. (2008) [105], SCHÖNBORN et al. (2009) [142], MUELLER et al. (2009) [116], SUN et al. (2010) [148], YE und BOEHMAN (2010) [164], HOEKMAN und ROBBINS (2012) [77], YE und BOEHMAN (2012) [165]) mit dem Ziel, den Anstieg der NO_x -Emissionen im Betrieb mit FAME im Vergleich zu konventionellem Dieseldieselkraftstoff zu erklären. Zumeist wird abschließend festgestellt, dass der Anstieg der NO_x -Emissionen nicht durch eine einzelne Kraftstoffeigenschaft beschrieben werden kann, sondern durch eine Überlagerung von mehreren gekoppelten Effekten entsteht, die sich zum Teil gegenseitig aufheben oder verstärken. Zwei Theorien zu den Ursachen des NO_x -Anstiegs bei der Verwendung von FAME im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff sind der frühere Einspritzvorgang und der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff.

Früherer Einspritzvorgang. Die gegenüber Dieseldieselkraftstoff niedrigere Kompressibilität von FAME führt zu einem schnelleren Druckanstieg in der Einspritzpumpe und die höhere Schallgeschwindigkeit zu einer schnelleren Fortpflanzung des Kraftstoffdrucks zu den Einspritzdüsen. Zusätzlich werden aufgrund der höheren Viskosität Leckströmungen in der Einspritzpumpe vermindert, wodurch es zu einer Erhöhung des Einspritzdruckes kommt. Resultierend daraus kommt es zu einem schnelleren und früheren Öffnen der Einspritzdüse und somit zu einem verfrühten Einspritzvorgang im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff und damit zu einer Verbrennung mit höheren Temperaturspitzen. Da die Tem-

peraturspitzen auch früher im Verbrennungsvorgang entstehen, bleiben die Bedingungen zur Bildung von NO_x länger erhalten, bis es zum Einfrieren der Reaktionen durch den Expansionsvorgang kommt [142]. Insbesondere für Motoren mit Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystemen ist dies nach LAPUERTA et al. (2008) [105] die schlüssigste Erklärung. Bei Common-Rail Einspritzsystemen wird das Öffnen der Düsennadel elektronisch und unabhängig vom Einspritzdruck eingeleitet, ein verfrühter Einspritzbeginn ist hier nicht zu beobachten [105][142]. Trotzdem kommt es zu einem Anstieg der NO_x -Emissionen im Vergleich zu Dieselkraftstoff.

Sauerstoff im Kraftstoff. Eine Schlüsselrolle bei der Entstehung von NO_x spielen nach HOEKMAN und ROBBINS (2012) [77] und YE und BOEHMAN (2012) [165] Kraftstoff/Luft-Mischungen, welche sich während des Zündvorganges und in der vorgemischten Selbstzündungszone (siehe hierzu auch Kapitel 2.4) näher an stöchiometrischen Bedingungen befinden. Nachdem FAME im Molekül gebundenen Sauerstoff enthält ist der stöchiometrische Luftbedarf geringer als bei Dieselkraftstoff und bei gleicher Durchmischung mit Luft werden stöchiometrische Bedingungen mit FAME schneller erreicht als mit Dieselkraftstoff. Es wird vermutet, dass es dadurch zu höheren lokalen und mittleren Temperaturen, geringeren Strahlungswärmeverlusten und einem kürzeren, beschleunigten Verbrennungsvorgang kommt. Geringere Strahlungswärmeverluste entstehen durch die reduzierte Rußbildung und dem dadurch reduzierten Wärmetransfer bei Bedingungen, die näher an der Stöchiometrie liegen. Ein kürzerer, beschleunigter Verbrennungsvorgang führt zu einem früheren Verbrennungsende während des Kreisprozesses, so dass eine Temperaturabsenkung durch die Kolbenbewegung im Expansionstakt während der Verbrennungsphase einen geringeren Einfluss ausübt. Diese Theorie würde auch die verminderten PM-, HC- und CO-Emissionen erklären. Zusätzlicher Forschungsbedarf ist jedoch notwendig, um diese Theorie zu verifizieren [116].

MUELLER et al. (2009) [116] und HOEKMAN und ROBBINS (2012) [77] kommen zu dem Ergebnis, dass der Anstieg der NO_x -Emissionen nicht durch eine einzelne Kraftstoffeigenschaft beschrieben werden kann, sondern durch eine Überlagerung von mehreren gekoppelten Effekten entsteht, die sich zum Teil gegenseitig aufheben oder verstärken.

MCCORMICK et al. (2001) [109], KNOTHE et al. (2006) [96], BAN-WEISS et al. (2007) [13], SCHÖNBORN et al. (2009) [142], PUHAN et al. (2010) [127] und BENJUMEA et al. (2011) [18] führten Untersuchungen zum Einfluss der Fettsäurezusammensetzung auf das Emissionsverhalten von NO_x durch. Übereinstimmend kommen alle zum Ergebnis, dass die NO_x -Emissionen mit höherem Anteil an Doppelbindungen im FAME zunehmen. SCHÖNBORN et al. (2009) [142] führten weitergehende Untersuchungen an einem Einzylinder-Forschungsmotor mit Common-Rail Einspritzsystem durch, um Gründe für den Anstieg der NO_x zu finden. Der Motor wurde bei konstanter Drehzahl und geringer Last betrieben. Bei den Versuchen wurde jeweils der Einspritzzeitpunkt und Zündzeitpunkt konstant gehalten und durch Zugabe des Zündverbesserers 2-Ethylhexylnitrat wurde in einer Testserie der Zündverzug konstant gehalten. Der Zündverzug verlängerte sich mit zunehmendem Anteil an Doppelbindungen, dadurch erhöht sich der Anteil der Wärmefreisetzung in der vorgemischten Verbrennungsphase und es kommt zu lokalen höheren Spitzentemperaturen, die zu einer vermehrten Produktion von thermischem NO führen.

Bei gleichem Zündverzug war jedoch immer noch ein, wenngleich verminderter, Anstieg der NO_x mit abnehmendem Sättigungsgrad festzustellen. Die Autoren führten dies auf höhere adiabatische Flammentemperaturen von ungesättigten FAME zurück und kommen zu dem Schluss, dass der Anstieg der NO_x durch mehrere überlagerte Effekte entsteht. Auch BAN-WEISS et al. (2007) [13] beschreiben den Einfluss von höheren adiabatischen Flammentemperaturen ungesättigter Verbindungen auf die NO_x -Emissionen.

Hinsichtlich der PM-Emissionen stellten KNOTHE et al. (2006) [96], SCHÖNBORN et al. (2009) [142] und MUNACK et al. (2011) [119] ebenfalls einen Anstieg mit höherem Doppelbindungsanteil fest, während McCORMICK et al. (2001) [109] keinen eindeutigen Trend erkennen konnte und die PM bis zu einer Dichte von 890 kg/m^3 konstant blieben. SCHÖNBORN et al. (2009) [142] führten den Anstieg der PM mit zunehmenden Doppelbindungen auf die direktere Bildung von Ethen und Ethin beim thermischen Zerfall zurück. Beide Substanzen stellen Vorläufer zur Bildung von Ruß dar.

Nach McCORMICK et al. (2001) [109] und SCHÖNBORN et al. (2009) [142] kommt es auch bei kürzerer Kettenlänge zu einem Anstieg der NO_x -Emissionen, während KNOTHE et al. (2006) [96] dies nicht bestätigen konnten und den Einfluss der Kettenlänge als vernachlässigbar einstufen. Als mögliche Gründe für die Unterschiede führen KNOTHE et al. (2006) [96] den moderneren DE-Dieselmotor mit Abgasrückführung im Vergleich zu McCORMICK et al. (2001) [109] an. SCHÖNBORN et al. (2009) [142] stellten fest, dass der längere Zündverzug von kürzeren FAME zum Anstieg der NO_x führt. Bei Einstellung des gleichen Zündverzugs mittels Zündverbesserern war jedoch ein geringfügiges Absinken der NO_x mit kürzerer Kettenlänge zu beobachten. Als Grund hierfür werden geringere adiabatische Flammentemperaturen von kürzeren FAME angeführt.

Die Kettenlänge der FAME scheint nach derzeitigem Stand des Wissens kaum einen Einfluss auf die PM-Emissionen zu haben [109][142][96].

2.8.3 Pflanzenöl

Zum Einfluss von Kraftstoffeigenschaften auf das Emissionsverhalten von Pflanzenölen finden sich weitaus weniger Untersuchungen als für Dieselmotorkraftstoff oder FAME. In zahlreichen Untersuchungen wurde ein Pflanzenöl beziehungsweise eine Pflanzenölqualität im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff untersucht, Aussagen zum Einfluss von bestimmten Eigenschaften der Pflanzenöle können nicht getroffen werden. Auch bei Untersuchungen mit mehreren Pflanzenölen wurden hierzu oft keine Angaben gemacht.

In Tabelle 12 ist das Ergebnis einer Literaturrecherche zu Untersuchungen zum Emissionsverhalten von verschiedenen Pflanzenölen aufgelistet. Zumeist wurde das Emissionsverhalten im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff diskutiert, ein Vergleich der Pflanzenöle untereinander anhand von strukturbezogenen Kenngrößen wurde jedoch in den wenigsten Fällen durchgeführt. Lediglich bei drei der 17 Untersuchungen werden Hinweise zum Einfluss von bestimmten Strukturgrößen der Pflanzenöle gegeben, weshalb diese im Anschluss näher vorgestellt werden.

Tabelle 12: Untersuchungen zum Emissionsverhalten von Pflanzenölen bei denen der Untersuchungsumfang mehr als ein Pflanzenöl umfasste (Untersuchungen von Pflanzenöl/Dieselmischungen sind nicht enthalten)

Quelle	untersuchte Pflanzenöle
BARSIC und HUMKE (1981) [14]	Erdnussöl, Sonnenblumenöl
GEYER et al. (1984) [67]	Baumwollsaatöl, Sonnenblumenöl
BOUCHÉ (1997) [23]	Rapsöl, Palmöl, Kokosöl, Edenor GTC ¹⁾
KOLLAR (1999) [97]	Rapsöl, Rilanit GTO ²⁾ , Myritol 318 ³⁾ , Myritol 318 + Zuschlagsstoffe
DOBIASCH (2000) [51] und MEYER-PITTRUFF et al. (2002) [111]	Distelöl, Erdnussöl, Hanföl, Leinöl, Leindotteröl, Maiskeimöl, Olivenöl, Rapsöl, Safloröl, Senföl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Traubenkernöl, Walnussöl, Jatrophaöl, High-Oleic Sonnenblumenöl
ALTIN et al. (2001) [8]	Baumwollsaatöl, Maiskeimöl, Mohnsamenöl, Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl
SPESSERT et al. (2004) [145]	Rapsöl, Sonnenblumenöl
DORN et al. (2007) [52]	Erdnussöl, Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl
SCHÜMANN et al. (2008) [143]	Leindotteröl, Rapsöl
RUAN et al. (2008) [136]	Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Leinöl
MORMINO et al. (2009) [115]	Palmöl, Rapsöl
REKSOWARDOJO et al. (2009) [129]	Jatrophaöl, Kokosnussöl, Palmöl
SOLTIC et al. (2009) [144]	Sojaöl, Sonnenblumenöl
DIERINGER et al. (2010) [50]	Jatrophaöl, Leindotteröl, Rapsöl, Sonnenblumenöl
EMBERGER et al. (2010) [56]	Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl
MUNACK et al. (2010) [118]	Kokosnussöl, Leinöl, Palmöl, Rapsöl, Sojaöl
YADAV und SINGH (2010) [163]	Jatrophaöl, Karanjaöl, Neemöl

¹⁾ Technisches Triacylglycerid mit gesättigten mittleren und kurzkettigen Fettsäuren

²⁾ Technisches Triacylglycerid hergestellt aus Palm- und Kokosnussöl

³⁾ Technisches Triacylglycerid hergestellt aus Talg tierischen Ursprungs

KOLLAR (1999) [97] untersuchte das Verhalten von Rapsöl und zwei technischen Triacylglyceriden Rilanit GTO (Ölsäuregehalt > 70 %) und Myritol 318 (70 % Caprylsäure und 30 % Caprinsäure) in einem Einzylinder Wirbelkammerdieselmotor (Baujahr 1982, Leistung 10,2 kW) im Vergleich zu Diesekraftstoff. Spezielle Anpassungen für den Betrieb mit Pflanzenölen wurden nicht durchgeführt. Mit den Ergebnissen, die unter Anwendung des D1 Prüfzyklus nach DIN EN ISO 8178 gewonnen wurden, konnte eine Regressionsanalyse für die Kraftstoffe durchgeführt werden. Es zeigte sich dabei, dass insbesondere höhere Iodzahlen auch eine Erhöhung von CO und HC nach sich ziehen. Keinen Einfluss zeigte die Iodzahl jedoch auf die NO_x-Emissionen bei diesem Prüfzyklus. Durch die Zugabe von Sojalecithin zu Myritol wurde der Phosphorgehalt von < 5 mg/kg auf 930 mg/kg angehoben, gleichzeitig kam es zu einer Erhöhung des Stick-

stoffgehaltes von < 5 mg/kg auf 615 mg/kg. Im Vergleich zu Myritol ohne Zuschlagsstoff kam es zu einer Erhöhung von CO und HC, die PM-Emissionen veränderten sich kaum. Hinsichtlich NO_x war eine Verminderung festzustellen, trotz des höheren Stickstoffgehaltes im Kraftstoff. Dies wurde auf einen verschleppten Brennverlauf und damit kürzere Verweilzeiten bei hoher Temperatur zurückgeführt. Die Zugabe von Ölsäure zu Myritol führte zu einem Anstieg der Säurezahl von 0,1 auf 10 mg KOH/g. Mit Ausnahme der NO_x verminderten sich alle anderen untersuchten Schadstoffkomponenten. Als mögliche Erklärung wurde eine Verkürzung des Zündverzugs durch Zugabe der Ölsäure genannt, was in Folge zu einer besseren Verbrennung und längeren Verweilzeiten bei hohen Temperaturen führte.

DOBIASCH (2000) [51] und MEYER-PITTROFF et al. (2002) [111] untersuchten den Einfluss verschiedener regenerativer Kraftstoffe auf das Emissionsverhalten eines Blockheizkraftwerkes (BHKW) vom Typ Panda 10. Das BHKW mit einer elektrischen Nennleistung von 6 kW war mit einem indirekt einspritzenden 3-Zylinder-Wirbelkammermotor ausgestattet und wurde auf einem konstanten Lastpunkt betrieben. Der Motor wurde mit einer Kraftstoffvorheizung ausgestattet, weitere Anpassungsmaßnahmen wurden nicht durchgeführt. Unter den Versuchskraftstoffen waren auch verschiedene Pflanzenöle. Mit steigender Anzahl ungesättigter Fettsäuren und damit steigender Iodzahl der Pflanzenöle wurde ein Anstieg der Emissionen von NO_x , CO und HC festgestellt. Bezüglich der CO und HC-Emissionen ist demnach eine Übereinstimmung mit KOLLAR (1999) [97] festzustellen.

Aktuellere Untersuchungen wurden von MUNACK et al. (2010) [118] an einem direkteinspritzenden LKW Motor (Mercedes-Benz OM 906 LA, 205 kW Nennleistung) der Abgasstufe EURO III mit Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystem durchgeführt. Als Prüfzyklus kam der 13-Stufen-Test nach Richtlinie 2005/55/EG zur Anwendung. Die Ergebnisse wurden als gewichtete Zykluswerte angegeben. Insgesamt wurden drei Testreihen in einem Zeitraum von zwei Jahren durchgeführt. Als Versuchskraftstoffe dienten Kokosnussöl, Palmöl, Rapsöl, Sojaöl, Leinöl und Dieselkraftstoff. Angaben zu bestimmten Anpassungen des Motors beziehungsweise des Kraftstoffsystems an den Betrieb mit den Pflanzenölen sind für diese Messreihen der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Hinsichtlich der Emissionen von NO_x , CO, HC und PM zeigten die Pflanzenöle unterschiedliche Tendenzen. Mit steigender Anzahl an Doppelbindungen wurde ein Anstieg der NO_x -Emissionen festgestellt. Bei den PM-Emissionen wurde die Einschätzung durch relativ große Standardabweichungen erschwert, eine eindeutige Aussage konnte nicht getroffen werden. Bei den CO-Emissionen im Betrieb mit Pflanzenölen wurden die geringsten Werte für Kokosnussöl und Palmöl ermittelt. Bezüglich der HC-Emissionen wurden ebenfalls die geringsten Werte für Kokosnussöl ermittelt. Mit Ausnahme von Kokosnussöl waren die HC-Emissionen für alle anderen untersuchten Pflanzenöle höher als mit Dieselkraftstoff. Neben den gesetzlich limitierten Abgaskomponenten wurden auch die Partikelanzahl, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und die Mutagenität der Abgase analysiert. Bei der Konzentration an PAK wurde eine Erhöhung mit steigender Iodzahl festgestellt. Dies war tendenziell auch bei der mutagenen Wirkung des Abgases zu beobachten.

Aufgrund der wenigen bisherigen Erfahrungen zum Emissionsverhalten von verschiedenen Pflanzenölen wird abschließend noch ein Überblick zum Emissionsverhalten von Rapsöl im Vergleich zu Dieselkraftstoff gegeben, da dies das derzeit am besten untersuchte Pflanzenöl darstellt.

Eine Literaturstudie zu Ergebnissen von Forschungsarbeiten im Zeitraum von 1985 bis 1996 zum Emissionsverhalten von Dieselmotoren, die mit Rapsöl im Vergleich zu Dieselkraftstoff betrieben wurden, führte TSCHÖKE (1997) [152] durch. Insgesamt wurden sehr hohe Streuungen zwischen den Ergebnissen der Untersuchungen festgestellt. Untersuchungen an Dieselmotoren, die für den Betrieb mit Rapsöl speziell angepasst waren, zeigten, dass bezüglich der gesetzlich limitierten Abgaskomponenten sowie der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) mit Rapsöl gleiche beziehungsweise bessere Werte als für Dieselkraftstoff erreicht werden können.

Es existieren zahlreiche aktuelle Untersuchungen zum Emissionsverhalten von Rapsölkraftstoff im Vergleich zu Dieselkraftstoff, zum Beispiel KRAHL et al. (2007) [100], THUNEKE et al. (2007) [150], THUNEKE et al. (2008) [151], WICHMANN (2008) [159], KRAHL et al. (2008) [98], BLASSNEGGER et al. (2009) [21], PICKEL und DIERINGER (2009) [123], MUNACK et al. (2010) [118]. Hinsichtlich der NO_x -Emissionen wurde zumeist ein Anstieg im Betrieb mit Rapsölkraftstoff im Vergleich zu Dieselkraftstoff festgestellt. Bei den Emissionen von CO, HC und PM sind jedoch häufig auch differierende Ergebnisse zu finden. Hierbei ist zu beachten, dass nicht alle Motoren auf den Betrieb mit Rapsöl optimiert waren und häufig nur einzelne Motoren Gegenstand der Untersuchung waren.

RATHBAUER et al. (2008) [128] führten im Rahmen eines Flottenversuchs mit 35 Traktoren Emissionsmessungen unter Anwendung des 8-Punkte-Prüfzyklus nach ISO 8178 durch. Die Motoren der Traktoren wurden mit unterschiedlichen Systemen auf den Betrieb mit Rapsöl angepasst. Die Leistungsabnahme erfolgte an der Zapfwelle. Im Vergleich zu Dieselkraftstoff ergaben sich im Betrieb mit Rapsöl im Mittel (Messungen aller Traktoren zu Beginn des Projektes) 11 % geringere CO, 55 % geringere HC und 14 % höhere NO_x -Emissionen. Bei der Abschlussvermessung nach dem Feldversuch waren im Vergleich zu Dieselkraftstoff noch 4 % geringere CO, 11 % höhere NO_x und 33 % geringere PM-Emissionen festzustellen. Die Veränderungen bei den CO- und NO_x -Emissionen wurden zum Teil auf Verschleiß an der Einspritzanlage zurückgeführt.

2.9 Folgerungen aus dem Stand des Wissens

Im Gegensatz zu Dieselkraftstoff, der aus einem Gemisch verschiedener Stoffgruppen besteht, sind alle Pflanzenöle einer Stoffgruppe, nämlich der Triacylglyceride zuzuordnen. Pflanzenöle unterscheiden sich primär durch die Zusammensetzung der am Glycerin gebundenen Fettsäuren. Es existieren mehrere verschiedene strukturbezogene Kenngrößen, die Informationen zu bestimmten Merkmalen geben und Rückschlüsse auf ein bestimmtes Verhalten, beispielsweise zur Alterung, zulassen. In den nationalen Normen DIN 51605 und DIN SPEC 51623 ist die Iodzahl als strukturbezogene Kenngröße

definiert. Das auf europäischer Ebene geltende Workshop Agreement CWA 16379 enthält keine strukturbezogene Kenngröße für Pflanzenöle. Zur Bedeutung von strukturbezogenen Kenngrößen für die Beurteilung der Eignung von Pflanzenölen als Kraftstoff liegen kaum Informationen vor. Stattdessen werden zumeist Eigenschaften wie die Dichte, der Heizwert, die kinematische Viskosität und vor allem die Zündwilligkeit beziehungsweise die Cetanzahl verwendet. Alle diese Größen sind auch in den genannten Normen enthalten.

Als eine der wichtigsten Eigenschaften wird häufig die Zündwilligkeit herangezogen. Im Rahmen der nationalen Normen kommen nicht-motorische Verfahren mit Brennkammern mit konstantem Volumen zur Bestimmung der Zündwilligkeit zur Anwendung. Ermittelt wird hierbei eine abgeleitete Cetanzahl (ACZ) in Anlehnung an DIN EN 15195, jedoch mit einigen Adaptionen. Verfahren mit Prüfmotoren haben sich bisher als nicht geeignet erwiesen. Im Workshop Agreement CWA 16379 wird auf eine Prüfung der Zündwilligkeit verzichtet, bis geeignete Messverfahren für Pflanzenöle entwickelt sind.

Die Anwendung der üblichen Cetanzahlskalierung für FAME und Triacylglyceride wird angezweifelt, da sich für diese Stoffgruppen Cetanzahlen ergeben können, die über die Cetanzahlskalierung hinausgehen (siehe Kapitel 2.5.3). Es stellt sich somit die Frage, ob es gegebenenfalls besser geeignete Kenngrößen gibt, welche die Zündwilligkeit beschreiben können.

Bisherige Untersuchungen zum Zündverhalten deuten darauf hin, dass sowohl die Anzahl an Doppelbindungen als auch die Kettenlänge der Fettsäure bei FAME und bei Pflanzenölen das Zündverhalten beeinflusst. Für FAME wurden hierzu Modelle entwickelt, um anhand der Fettsäurezusammensetzung abgeleitete Cetanzahlen zu bestimmen. Für Pflanzenöle wurden bisher keine ausreichenden Untersuchungen durchgeführt. Insbesondere liegen keine Informationen vor, ob es Strukturindizes gibt, die aus der Fettsäurezusammensetzung ableitbar sind und anhand derer Modelle zur Prognose des Zündverhaltens entwickelt werden können.

Während die Bedeutung der Zündwilligkeit als sehr groß angesehen wird, gibt es jedoch keine Informationen zu den Zusammenhängen zwischen dem in Zündwilligkeitsmessgeräten ermittelten Zündverhalten und beispielsweise dem Emissionsverhalten der gemessenen Kraftstoffe in modernen Dieselmotoren.

Moderne Dieselmotoren sind unter anderem durch ein Verbrennungsverfahren mit Direkteinspritzung und Hochdruckeinspritzsysteme gekennzeichnet. Sollen die Motoren mit Pflanzenöl betrieben werden, so sind verschiedene Anpassungsmaßnahmen vorzunehmen, damit es zu keinen Störungen kommt. Die Umrüstmaßnahmen können bei Serienmotoren durch spezialisierte Unternehmen nachträglich durchgeführt werden. Im Bereich der Landmaschinen sind aber auch direkt vom Hersteller freigegebene Dieselmotoren verfügbar.

Für den Betrieb von pflanzenöltauglichen Motoren mit Rapsöl liegen die meisten Erfahrungen zum Emissionsverhalten vor, während für andere Pflanzenöle bisher kaum Untersuchungen bekannt sind. Wurden im Rahmen von Forschungsarbeiten mehrere

Pflanzenöle untersucht, so wurde zumeist keine Bewertung der Pflanzenöle untereinander anhand der Fettsäurezusammensetzung oder von anderen strukturbezogenen Kenngrößen vorgenommen. Die wenigen vorliegenden Untersuchungen wurden an nicht mehr dem heutigen Stand der Technik entsprechenden oder an nicht für den Betrieb mit Pflanzenöl angepassten Motoren durchgeführt. Darüber hinaus wurde zumeist nur ein einzelner Betriebspunkt oder Ergebnisse aus gesamten Prüfzyklen miteinander verglichen. Dadurch lassen sich kaum Schlüsse ziehen, ob es bestimmte Betriebszustände gibt, in denen die Pflanzenöle ein voneinander abweichendes Emissionsverhalten aufzeigen.

3 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist es, geeignete strukturbezogene Kenngrößen von Pflanzenölen zu identifizieren und zu prüfen, ob damit wichtige Kraftstoffeigenschaften beschrieben werden können und ob Zusammenhänge mit dem Zünd-, Verbrennungs- und Emissionsverhalten bestehen.

In einem ersten Schritt werden bestimmte Pflanzenöle ausgewählt und charakterisiert. Hierzu sollen primär aus der Fettsäurezusammensetzung berechenbare strukturbezogene Kenngrößen herangezogen und untereinander sowie mit wichtigen Kraftstoffeigenschaften verglichen werden. Dadurch soll geprüft werden, inwiefern die aus der Fettsäurezusammensetzung ableitbaren Kenngrößen mit anderen kraftstoffrelevanten Eigenschaften zusammenhängen. Ziel ist dabei die Identifizierung geeigneter Kenngrößen, mit denen wichtige Kraftstoffeigenschaften abgeleitet werden können und die einen Erklärungsbeitrag bei gegebenenfalls auftretenden Unterschieden im Zünd- und Emissionsverhaltens verschiedener Pflanzenöle liefern können.

Im zweiten Schritt soll das Zünd- und Verbrennungsverhalten ausgewählter Pflanzenölarten in einem Zündwilligkeitsmessgerät ermittelt werden. Dabei soll geprüft werden, ob ein Zusammenhang zwischen dem Zündverhalten und den im ersten Teilziel identifizierten strukturbezogenen Kenngrößen der Pflanzenölen besteht, um ein Modell zur Schätzung des Zündverhaltens von Pflanzenölen und Pflanzenölmischungen zu entwickeln. Zur Analyse des Zünd- und Verbrennungsverhaltens soll ein Zündwilligkeitsmessgerät mit isochorer Verbrennungskammer dienen. In diesem Messgerät werden die zu untersuchenden Kraftstoffe mit synthetischer Luft verbrannt. Abbildung 6 zeigt schematisch ein Systemmodell, welches die Verbrennung von Kraftstoffen im Zündwilligkeitsmessgerät beschreibt.

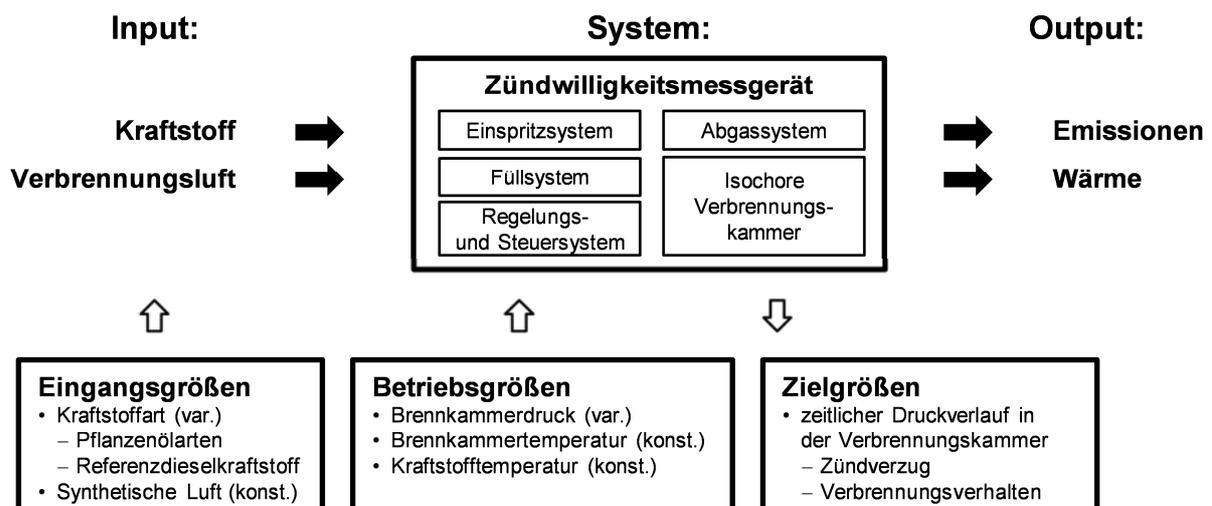


Abbildung 6: Systemmodell zur Verbrennung von Kraftstoffen in einem Zündwilligkeitsmessgerät mit Eingangs-, Betriebs- und Zielgrößen

Bei den Messungen sollen die Betriebsgrößen Brennkammer- und Kraftstofftemperatur gemäß DIN SPEC 51623 konstant gehalten werden. Der Brennkammerdruck soll hingegen variiert werden, um den Einfluss auf das Zünd- und Verbrennungsverhalten zu prüfen.

Der dritte Abschnitt der Arbeit soll dazu dienen, den Einfluss der verschiedenen Pflanzenölartern auf das Emissionsverhalten von modernen pflanzenöltauglichen Motoren zu bestimmen. Hierbei sollen Traktoren verwendet werden, da in den letzten Jahren nur in diesem Bereich Weiterentwicklungen der Pflanzenöltechnologie zu verzeichnen waren und entsprechend konfigurierte Motoren zur Verfügung stehen. Auftretende Unterschiede im Emissionsverhalten sollen in Zusammenhang mit den Erkenntnissen aus Teilziel 1 und 2 (Identifizierung von pflanzenölspezifischen Kennzahlen; Zünd- und Verbrennungsverhalten in einem Zündwilligkeitsmessgerät) diskutiert werden.

Für das komplexe System Traktor sind in Abbildung 7 die wesentlichen Input- und Output-Größen sowie die Teilsysteme dargestellt, die in Verbindung mit der Verbrennung von Kraftstoffen im Traktor stehen. Neben der Kraftstoffart sind auch Motorenöl und Verbrennungsluft wesentliche Eingangsgrößen, die das System beeinflussen können, jedoch nicht variiert werden sollen. Als wichtige emissionsrelevante Betriebsgrößen sollen auf dem Traktorenprüfstand die Gaspedalstellung und die Bremsleistung entsprechend den Vorgaben der ISO 8178 eingestellt werden, um repräsentative Betriebspunkte im Motorenkennfeld zu prüfen. Die wichtigsten Zielgrößen der Arbeit sind die gesetzlich limitierten Schadstoffkomponenten Stickstoffoxide (NO_x), Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und die Partikelmasse (PM).

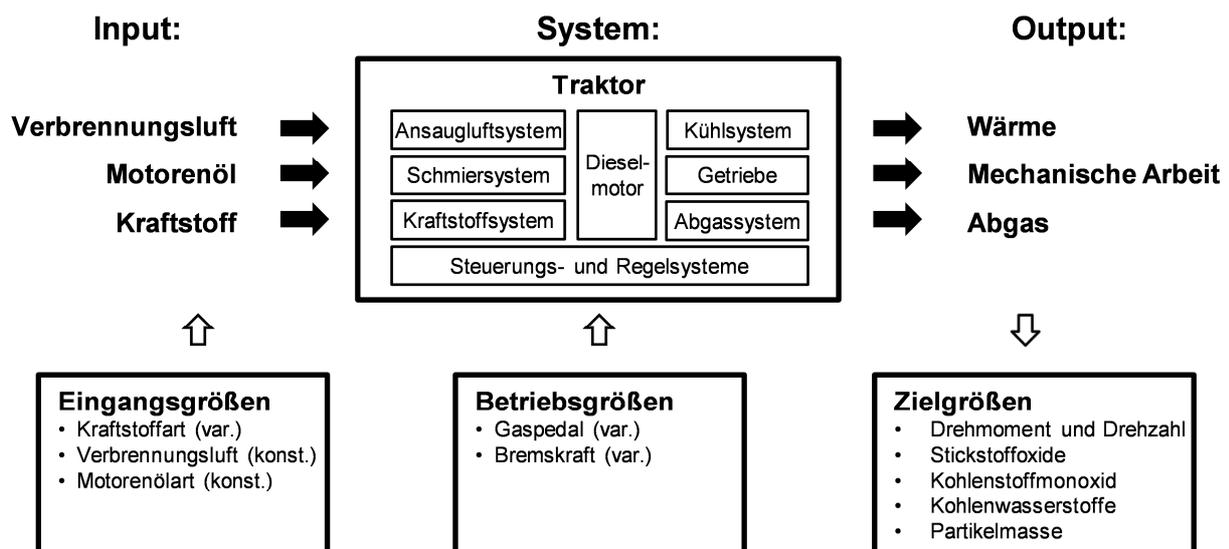


Abbildung 7: Systemmodell zur Verbrennung von Kraftstoffen im Gesamtsystem Traktor mit wesentlichen Eingangs-, Betriebs-, Einfluss- und Zielgrößen der Untersuchung

Mit den Ergebnissen und den daraus entwickelten Modellen soll es möglich sein das Potential von unbekanntem Pflanzenölen zur Verwendung als Kraftstoff in pflanzenöлтаuglichen Motoren einfach, schnell und kostengünstig beurteilen zu können. Dabei sollen insbesondere Einschätzungen über das zu erwartende Emissionsverhalten getroffen werden können. Weiterhin sollen für den Bereich der Normung von Pflanzenölkraftstoffen Hinweise zur Weiterentwicklung erarbeitet werden. Diese sollen vor allem den Bereich der Prüfverfahren zur Zündwilligkeit betreffen.

4 Auswahl und Charakterisierung der Pflanzenöle

Der molekulare Aufbau von Pflanzenölen, strukturbezogene Kenngrößen sowie Qualitätsanforderungen sind in Kapitel 2.1 dargestellt. Aufbauend darauf werden im Folgenden Pflanzenöle ausgewählt und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, strukturbezogenen Kenngrößen und wichtiger Kraftstoffeigenschaften analysiert. Es werden Zusammenhänge zwischen Kraftstoffeigenschaften und strukturbezogenen Kennzahlen untersucht, um dadurch geeignete Kennzahlen zu identifizieren, die im Rahmen der weiteren Untersuchung zur Charakterisierung verwendet werden können.

4.1 Auswahl der Pflanzenöle

Die Auswahl der Pflanzenöle zur Untersuchung des Zünd- und Emissionsverhaltens erfolgte primär nach aus der Literatur bekannten Fettsäurezusammensetzungen. Hierbei sollten Pflanzenöle identifiziert werden, die ein möglichst breites Spektrum abdecken. Aufgrund dieser Überlegung wurden zunächst sieben Pflanzenöle ausgewählt, die sich vor allem hinsichtlich ihres Sättigungsgrades unterscheiden. Neben diesen Pflanzenölen wurde noch Sojaöl aufgenommen, eines der vier mengenmäßig bedeutendsten Pflanzenöle. Zusätzlich wurde das bei der Stärkeherstellung als Nebenprodukt anfallende Maiskeimöl untersucht, da dieses Pflanzenöl auch in Deutschland verfügbar ist. Ein weiteres in der öffentlichen Diskussion stehendes Pflanzenöl ist das ungenießbare Jatrophaöl. Die Jatropha pflanze gilt als vielversprechende Rohstoffquelle für die Biokraftstoffproduktion, da diese auch auf tropischen Marginalstandorten angebaut werden kann [64]. Aufgrund dessen wurde auch Jatrophaöl mit in der Untersuchung berücksichtigt. Abbildung 8 gibt einen Überblick zur Auswahl der Pflanzenöle. Insgesamt wurden im Rahmen der Arbeit zehn verschiedene Pflanzenölararten verwendet.

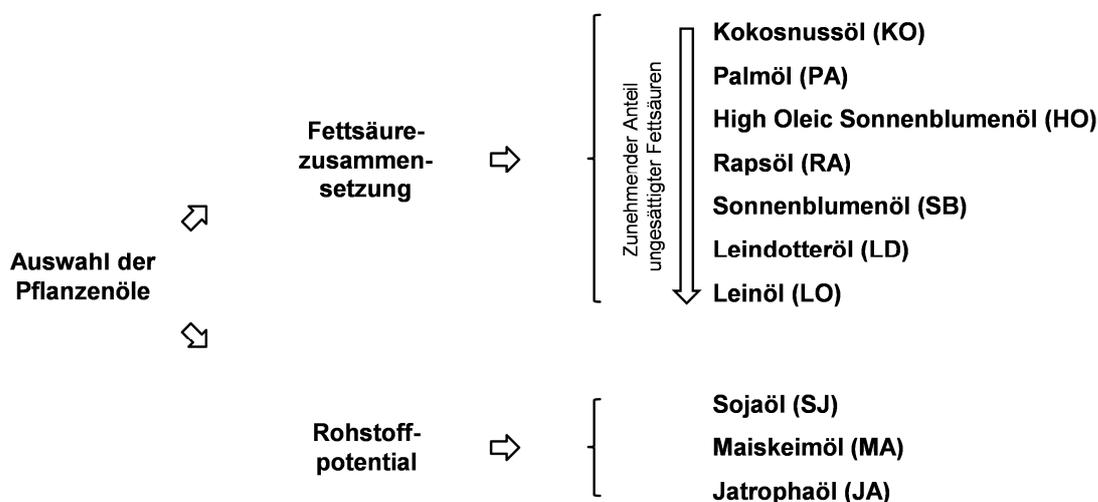


Abbildung 8: Übersicht zur Auswahl der in der Arbeit verwendeten Pflanzenöle

4.2 Eigenschaften der Pflanzenöle

4.2.1 Fettsäurezusammensetzung

Da die Fettsäurezusammensetzung von Pflanzenölen auch innerhalb der Arten variieren kann, wurde nicht auf vorhandene Literaturdaten zurückgegriffen sondern die Fettsäurezusammensetzung analytisch bestimmt. Die Analysen wurden unter Anwendung eines gaschromatographischen Verfahrens nach ISO 5508 [79] durchgeführt. Eine Übersicht zu den Ergebnissen ist in Tabelle 13 dargestellt. Die Fettsäurezusammensetzung entsprach überwiegend, mit Ausnahme von Sojaöl, den in Tabelle 3 angegebenen Literaturwerten. Das verwendete Sojaöl wies hingegen einen etwas höheren Gehalt an Ölsäure (C18:1) und einen etwas geringeren Gehalt an Linolsäure (C18:2) im Vergleich zu den Angaben im Codex Stan 210-1999 [31] auf. In allen Pflanzenölen ist die Ölsäure zu einem Anteil von > 18 Masse-% vertreten, mit Ausnahme von Kokosnussöl. Die Ölsäure ist die natürlich am häufigsten vorkommende Fettsäure [22]. Die Analysen spiegeln somit die natürlichen Verhältnisse wider.

Tabelle 13: Fettsäuremuster der verwendeten Pflanzenöle ermittelt nach ISO 5508 [79] (Hauptbestandteile > 20 % hervorgehoben)

Fettsäure	Einheit	KO	PA	HO	JA	RA	MA	SJ	SB	LD	LO
C6:0	Masse-%	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C8:0	Masse-%	7,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C10:0	Masse-%	6,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C12:0	Masse-%	45,4	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C14:0	Masse-%	17,6	0,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
C16:0	Masse-%	9,0	42,6	3,5	13,5	4,8	10,9	8,4	6,0	5,8	5,2
C16:1	Masse-%	1,9	0,2	0,1	0,9	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	<0,1
C18:0	Masse-%	2,6	4,6	3,2	5,7	1,7	1,9	3,5	3,4	2,5	4,6
C18:1	Masse-%	7,0	39,6	83,5	39,0	62,2	30,8	37,3	31,6	18,2	23,7
C18:2	Masse-%	1,6	10,7	7,6	39,9	20,5	53,3	40,4	56,2	20,4	16,4
C18:3	Masse-%	<0,1	0,3	0,2	0,5	7,8	1,3	8,0	1,0	32,6	48,9
C20:0	Masse-%	0,1	0,4	0,3	0,2	0,6	0,6	0,5	0,3	1,7	0,2
C20:1	Masse-%	<0,1	0,1	0,3	<0,1	1,2	0,3	0,7	0,3	14,1	0,2
C22:0	Masse-%	0,2	<0,1	0,9	<0,1	0,3	0,2	0,5	0,7	0,3	0,2
C22:1	Masse-%	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,2	<0,1	3,0	<0,1
C24:0	Masse-%	0,1	<0,1	0,3	<0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3

4.2.2 Strukturbezogene Kenngrößen der Pflanzenöle

In der vorliegenden Arbeit werden die aus dem Fettsäuremuster berechenbaren strukturbezogenen Kenngrößen herangezogen (siehe hierzu auch Kapitel 2.1.1). Daneben wird auch die Iodzahl mit einbezogen, da dies die einzige strukturbezogene Kenngröße ist, die in den Normen für Rapsöl und Pflanzenölkraftstoff enthalten ist. Die Iodzahl der verschiedenen Pflanzenöle wurde nach den Vorgaben der DIN EN 14111 ermittelt. Die Berechnung der strukturbezogenen Kenngrößen wird im Folgenden vorgestellt.

„Unsaturation Number“ nach GLUSHENKOVA (1970) [68] (U.No.)

$$U.No. = \frac{\sum \left(\frac{FS_i}{M_i} \cdot n_{D,i} \right)}{\sum \left(\frac{FS_i}{M_i} \right)} \cdot 100 \quad (4-1)$$

„Double Bond Equivalent“ nach KNOTHE (2002) [86] (DBE)

$$DBE = \sum (FS_i \cdot n_{D,i}) \quad (4-2)$$

„Allylic Position Equivalent“ nach KNOTHE (2002) [86] (APE)

$$APE = \sum (FS_i \cdot n_{AP,i}) \quad (4-3)$$

„Bis-Allylic Position Equivalent“ nach KNOTHE (2002) [86] (BAPE)

$$BAPE = \sum (FS_i \cdot n_{BAP,i}) \quad (4-4)$$

„Average number of double bonds“ nach KNOTHE (2002) [86] (db)

$$db = \sum \left(FS_i \cdot 2,21 \cdot \frac{IZ}{VZ} \right) \quad (4-5)$$

Hierbei entspricht FS_i (in Masse-%) dem Gewichtsanteil der Fettsäure i aus der gemessenen Fettsäurezusammensetzung, $n_{D,i}$ der Anzahl an Doppelbindungen der Fettsäure i , M_i (in g/mol) der molaren Masse der Fettsäure i , IZ der Iodzahl (in g Iod/100 g) und VZ der Verseifungszahl (in mg KOH/g). Die molare Masse der Fettsäuren wurde anhand der relativen Atommassen berechnet. Die verwendeten Konstanten sind Anhang 1 zu entnehmen. In Formel (4-3) entspricht $n_{AP,i}$ der Anzahl an Allylpositionen und in Formel (4-4) $n_{BAP,i}$ der Anzahl an Bis-Allylpositionen.

Die bisher vorgestellten Kenngrößen beschreiben den Sättigungsgrad der Triacylglyceride, beinhalten jedoch keine Information zur Kettenlänge der Fettsäuren. Um die Pflanzenöle zu unterscheiden, wurde zudem auch die Anzahl an Kohlenstoff-Atomen der Fettsäuren berücksichtigt.

Aus der Fettsäurezusammensetzung wurde hierzu die mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) aus den Gewichtsanteilen der Fettsäuren FS_i und der Anzahl an Kohlenstoff-Atomen $n_{C,i}$ wie folgt berechnet:

$$MC = \frac{\sum(FS_i \cdot n_{C,i})}{\sum FS_i} \quad (4-6)$$

Analog dazu wurde die mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD anhand von FS_i und der Anzahl an Doppelbindungen der Fettsäure $n_{D,i}$ ermittelt:

$$MD = \frac{\sum(FS_i \cdot n_{D,i})}{\sum FS_i} \quad (4-7)$$

Der Unterschied zwischen der MD und dem DBE besteht lediglich darin, dass bei der Berechnung der MD durch die Summe aller Gewichtsanteile der Fettsäuren dividiert wird. Dies erscheint bei der analytischen Bestimmung der einzelnen Fettsäuren notwendig, da die Summe aller Fettsäuren nicht immer genau 100 Masse-% ergibt.

Mit Hilfe von MD und MC kann die molare Masse des durchschnittlichen Triacylglycerides M_{TG} nach folgender Formel direkt berechnet werden:

$$M_{TG} = 2 \cdot A_{rH} + 3 \cdot A_{rC} + 6 \cdot A_{rO} + 3 \cdot (A_{rC} + 2 \cdot A_{rH}) \cdot MC - 6 \cdot A_{rH} \cdot MD \quad (4-8)$$

A_{rH} (in g/mol) ist die relative Atommasse von Wasserstoff, A_{rC} die relative Atommasse von Kohlenstoff und A_{rO} die relative Atommasse von Sauerstoff. Mit den in Anhang 1 aufgeführten relativen Atommassen ergibt sich die molare Masse wie folgt:

$$M_{TG} = (134,045 + 42,081 \cdot MC - 6,048 \cdot MD) \frac{g}{mol} \quad (4-9)$$

Mit Kenntnis von M_{TG} kann darüber hinaus eine berechnete Iodzahl IZ_{ber} (in g Iod/100 g) mit Hilfe von MD und der relativen Atommasse von Iod A_{rI} abgeleitet werden [86]:

$$IZ_{ber} = \frac{100 \cdot 2 \cdot A_{rI} \cdot 3 \cdot MD}{M_{TG}} \quad (4-10)$$

Auch die Verseifungszahl VZ_{ber} (in mg KOH/g) lässt sich mit folgender Beziehung anhand von M_{TG} berechnen [71]:

$$VZ_{ber} = \frac{1000 \cdot (A_{rK} + A_{rO} + A_{rH}) \cdot 3}{M_{TG}} \quad (4-11)$$

Mit Kenntnis der Iodzahl und der Verseifungszahl kann die nach KNOTHE (2002) [86] definierte „average number of double bonds“ (Formel (4-5)) ebenfalls berechnet werden.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Berechnungen und der Messungen für die verwendeten Pflanzenöle gegenübergestellt. Es ist festzustellen, dass sich der Sättigungsgrad der Pflanzenöle zwischen 0,12 und 2,04 MD bewegt. Die U.No., das DBE und die db zeigen erwartungsgemäß den gleichen Anstieg wie die MD. Hinsichtlich des APE sind für 8 von den 10 Pflanzenölen geringe Unterschiede ermittelt worden, während sich das

BAPE nur für Maiskeimöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl auf etwa gleichem Niveau befindet.

Beim Vergleich der berechneten und der gemessenen Iodzahlen liegen, mit Ausnahme von Kokosnussöl und HO-Sonnenblumenöl, die Abweichungen bei weniger als 2,5 %. Die größte relative Abweichung ist für Kokosnussöl festzustellen. Für dieses Pflanzenöl wird die niedrigste Iodzahl berechnet und gemessen. Für Kokosnussöl zeigen sich auch Abweichungen zwischen der gemessenen und der vom Lieferanten angegebenen Iodzahl. Dieser gibt für die Iodzahl im Datenblatt einen Wert von 10 g Iod/100 g an, welcher näher am berechneten Wert liegt. Eine genaue Ursache für die Abweichung konnte nicht gefunden werden. Dennoch kann festgestellt werden, dass die Iodzahl auf Basis von MD und MC, wie erwartet, gut berechnet werden kann.

Tabelle 14: Strukturbezogene Kenngrößen der verwendeten Pflanzenöle (aufsteigend sortiert nach dem Sättigungsgrad)

Kenngröße/ Eigenschaft	Einheit	KO	PA	HO	JA	RA	MA	SJ	SB	LD	LO
MC	-	13,0	17,1	18,0	17,7	18,0	17,8	17,9	17,9	18,4	17,9
MD	-	0,12	0,62	1,00	1,22	1,29	1,42	1,43	1,48	1,75	2,04
U.No.	-	9	60	100	120	129	141	143	147	177	204
DBE	-	12	62	100	121	128	142	143	147	175	203
APE	-	21	102	183	161	185	172	174	178	178	178
BAPE	-	2	11	8	41	36	56	56	58	86	114
IZ _{ber}	g Iod/100 g	14	56	86	106	111	124	124	128	149	177
Iodzahl ¹⁾	g Iod/100 g	7	56	90	105	113	125	127	131	151	174
VZ _{ber}	mg KOH/g	247	198	190	193	191	192	192	191	188	192
db	-	0,09	0,60	1,00	1,20	1,28	1,41	1,43	1,47	1,77	2,03

¹⁾ gemessene Iodzahl nach DIN EN 14111

Die errechnete mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC liegt zwischen 13,0 und 18,4. Jedoch unterschied sich nur bei Kokosnussöl die MC deutlich von den anderen Pflanzenölen. Um mehr Informationen zum Einfluss von MC auf die in den folgenden Abschnitten untersuchten Größen zu haben, wurden zwei Pflanzenölmischungen hergestellt und mit in die Untersuchung aufgenommen. Damit wurde eine Variation von der MC bei konstanter MD erreicht. Resultierend aus diesen Überlegungen wurde eine Mischung „KH“ aus 42,1 Masse-% Kokosnussöl und 57,9 Masse-% HO-Sonnenblumenöl sowie „KL“ aus 73,6 Masse-% Kokosnussöl und 26,4 Masse-% Leinöl hergestellt, um die MD von Palmöl zu erreichen. In Tabelle 15 sind MC und MD der Pflanzenölmischungen aufgeführt.

Tabelle 15: Mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC und mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD der Pflanzenölmischungen

Kenngroße	Einheit	KH	KL
MC	-	15,9	14,3
MD	-	0,63	0,63

4.2.3 Kraftstoffrelevante Eigenschaften der Pflanzenöle

Kraftstoffrelevante Eigenschaften von Pflanzenölen sind unter anderem in der DIN 51605 [44] und DIN SPEC 51623 [47] definiert. Hierbei kann nach REMMELE et al. (2009) [131] unterschieden werden in durch den Ölgewinnungsprozess beeinflussbare und nicht beeinflussbare Kenngrößen. Für die weiteren Überlegungen sollen jedoch keine beeinflussbaren Qualitätskenngrößen herangezogen werden, da diese durch eine entsprechende Prozessführung bei der Ölgewinnung angepasst werden können. In Anhang 2 sind die qualitätsbezogenen Eigenschaften der verwendeten Pflanzenöle aufgeführt. Im Folgenden sollen pflanzenölspezifische und für den motorischen Betrieb relevante Kenngrößen dargestellt werden. Auf Ausführungen zur Cetanzahl wird nachfolgend verzichtet, da das Zündverhalten in Kapitel 5 eingehender untersucht wird.

Weiterhin sollen Kraftstoffeigenschaften ermittelt werden, die gegebenenfalls das Emissionsverhalten beeinflussen (siehe hierzu auch Kapitel 2.7), sofern sie für die verwendeten Pflanzenöle zutreffend sind. Aufgrund dessen wurden folgende Kenngrößen bestimmt:

- Elementarzusammensetzung (Anteile von Kohlenstoff ξ_C , Wasserstoff ξ_H , Sauerstoff ξ_O)
- Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis (ξ_H/ξ_C)
- Stöchiometrischer Mindestluftbedarf (L_{\min})
- Dichte (ρ)
- Heizwert (H_u)
- Kinematische Viskosität bei 40 °C (ν)
- Oberflächenspannung bei 50 °C (σ)

Die Elementarzusammensetzung kann für die Pflanzenöle aus dem Fettsäuremuster unter Anwendung von mittlerer Anzahl an Doppelbindungen MD und mittlerer Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC wie folgt berechnet werden (in Spuren vorkommende Elemente werden vernachlässigt):

$$\xi_C = \frac{A_{rC}}{M_{TG}} \cdot (3 \cdot MC + 3) \quad (4-12)$$

$$\xi_H = \frac{A_{rH}}{M_{TG}} \cdot (6 \cdot MC - 2 \cdot MD + 2) \quad (4-13)$$

$$\xi_O = 1 - \xi_H - \xi_C \quad (4-14)$$

Der stöchiometrische Luftbedarf L_{\min} wurde mit Hilfe der in ISO 8178-1 (2006) [80] angegebenen Beziehung ermittelt (Schwefel wurde vernachlässigt, da in den Pflanzenölen Schwefel nur in Spuren enthalten ist):

$$L_{\min} = \left(\frac{c}{A_{rC}} + \frac{h}{4 \cdot A_{rH}} - \frac{o}{2 \cdot A_{rO}} \right) \cdot \frac{M_{O_2}}{a_{O_2}} \quad (4-15)$$

$$= (1,1761 \cdot MC - 0,3416 \cdot MD - 3,3620) \frac{kg}{kg}$$

M_{O_2} stellt hierbei die molare Masse von Sauerstoff dar und a_{O_2} den Massenanteil von Sauerstoff in der Luft (nach ISO 8178 [80]: 0,232 kg/kg). Da ξ_C , ξ_H und ξ_O anhand von MC und MD berechnet werden können und alle weiteren Größen Konstanten sind, lässt sich L_{\min} anhand dieser beiden Kenngrößen berechnen.

Die Elementarzusammensetzung unterscheidet sich zwischen den meisten Pflanzenölen kaum. Nur für Kokosnussöl, Palmöl und die Pflanzenölmischungen sind vergleichsweise größere Unterschiede festzustellen, siehe hierzu Tabelle 16. Aufgrund dessen sind auch hinsichtlich des stöchiometrischen Luftbedarfs L_{\min} und des Wasserstoff/Kohlenstoff Verhältnisses ξ_H/ξ_C nur bei Kokosnussöl, Palmöl und den Pflanzenölmischungen Differenzen ersichtlich.

Tabelle 16: *Elementarzusammensetzung und daraus abgeleitete Kenngrößen der verwendeten Pflanzenöle (mit Ausnahme der Pflanzenölmischungen sortiert nach MD)*

Pflanzenöl	ξ_C in kg/kg	ξ_H in kg/kg	ξ_O in kg/kg	L_{\min} in kg/kg	ξ_H/ξ_C in kg/kg
KO	0,742	0,118	0,141	11,93	0,158
PA	0,767	0,120	0,113	12,42	0,156
HO	0,773	0,118	0,108	12,46	0,153
JA	0,773	0,117	0,11	12,40	0,151
RA	0,775	0,117	0,109	12,41	0,151
MA	0,775	0,116	0,110	12,38	0,149
SJ	0,775	0,116	0,109	12,38	0,149
SB	0,775	0,115	0,109	12,38	0,149
LD	0,779	0,114	0,107	12,39	0,147
LO	0,778	0,112	0,110	12,30	0,144
KH	0,762	0,118	0,120	12,27	0,155
KL	0,753	0,116	0,131	12,05	0,154

Die Dichte wurde zum einen nach DIN EN ISO 12185 (bei 15 °C) ermittelt, kann aber wiederum für Pflanzenöle im flüssigen Aggregatzustand auch berechnet werden. Häufig wird hierzu auf die Schätzungsfunktion nach LUND zurückgegriffen, diese wird von HALVORSEN et al. (1993) [71] wie folgt beschrieben:

$$\frac{\rho_{ber}(15\text{ °C})}{\rho_w(15\text{ °C})} = 0,8475 + 0,00030 \cdot VZ + 0,00014 \cdot IZ \quad (4-16)$$

$\rho(15\text{ °C})$ stellt die Dichte des Pflanzenöles bei 15 °C, $\rho_w(15\text{ °C})$ die Bezugsdichte von Wasser bei 15 °C (999,1 kg/m³), VZ die Verseifungszahl und IZ die Iodzahl dar.

In Verbindung mit Formel (4-9), (4-10) und (4-11) ergibt sich für die Dichte somit folgender Zusammenhang in Abhängigkeit von MD und MC:

$$\frac{\rho_{ber}(15\text{ °C})}{\rho_w(15\text{ °C})} = 0,8475 + \frac{50,4954 + 10,6600 \cdot MD}{134,045 + 42,081 \cdot MC - 6,048 \cdot MD} \quad (4-17)$$

Der Heizwert H_u wurde nach DIN 51900-1, die kinematische Viskosität ν bei 40 °C nach DIN EN ISO 3104 und die Oberflächenspannung bei 50 °C nach DIN EN 14370 (Verwendung der Platten-Methode nach Wilhelmy) gemessen.

Tabelle 17 zeigt eine Übersicht der ermittelten kraftstoffrelevanten Eigenschaften. Der Heizwert bewegt sich für alle untersuchten Pflanzenöle zwischen 34,97 MJ/kg und 37,14 MJ/kg. Mit Ausnahme von Kokosnussöl und den Pflanzenölmischungen liegen alle Pflanzenöle in einem Bereich von $36,98 \pm 0,16$ MJ/kg eng beisammen. Für Kokosnussöl wurde der niedrigste Heizwert ermittelt.

Die gemessenen und mit Hilfe von MD und MC berechneten Dichten der Pflanzenöle stimmen sehr gut überein. Für Kokosnussöl und Palmöl sind keine berechneten Werte angegeben, da diese beiden Pflanzenöle bei 15 °C in festem Aggregatzustand vorliegen.

Für Kokosnussöl und Leinöl wurden mit 27,7 beziehungsweise 26,7 mm²/s die niedrigsten Viskositäten ermittelt, für Palmöl und HO-Sonnenblumenöl mit 41,1 und 39,4 mm²/s die höchsten. Die Oberflächenspannung bewegte sich für die gemessenen Pflanzenöle im Bereich von $30,8 \pm 1,4$ mN/m und unterscheidet sich nur in geringem Umfang. Kokosnussöl und Palmöl wiesen dabei die geringste Oberflächenspannung auf, Leinöl und Leindotteröl die höchste. Die Ergebnisse bewegen sich im Bereich der von ESTEBAN et al. (2012) [57] mit einem anderen Messverfahren ermittelten Werte.

Tabelle 17: Kraftstoffrelevante Eigenschaften der verwendeten Pflanzenöle (mit Ausnahme der Pflanzenölmischungen sortiert nach MD)

Pflanzenöl	H_u in MJ/kg	ρ (15 °C) in kg/m ³	ρ_{ber} (15 °C) in kg/m ³	ν (40 °C) in mm ² /s	σ (50 °C) in mN/m
KO	34,97	926 ^{*)}	n.a ^{*)}	27,7	29,4
PA	36,82	921 ^{*)}	n.a ^{*)}	41,1	29,4
HO	37,14	916	916	39,4	30,8
JA	36,93	919	919	33,9	30,6
RA	37,06	920	919	35,5	31,7
MA	37,13	922	922	32,4	31,6
SJ	37,12	922	922	32,9	31,7
SB	37,11	923	922	32,7	31,9
LD	37,05	924	924	30,6	32,0
LO	36,90	930	929	26,7	32,1
KH	36,21	n.e.	n.a ^{*)}	n.e.	30,3
KL	35,48	n.e.	n.a ^{*)}	n.e.	30,0

^{*)} KO und PA in festem Aggregatzustand; n.a.: nicht anwendbar, da nur für flüssige Pflanzenöle

4.3 Evaluierung von Kenngrößen zur Charakterisierung der Pflanzenöle

Anhand der bisher dargestellten und berechneten Eigenschaften zeichnet sich bereits ab, dass die mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC und die mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD geeignete strukturbezogene Kenngrößen sind, um auch andere Eigenschaften davon ableiten zu können. Im Folgenden soll daher geprüft werden, ob diese beiden Kenngrößen auch für die Beschreibung der gemessenen kraftstoffrelevanten Eigenschaften Heizwert, kinematische Viskosität und Oberflächenspannung herangezogen werden können. Dadurch soll evaluiert werden, wie gut diese beiden Kenngrößen zur Charakterisierung der verschiedenen Pflanzenöle und darüber hinaus auch für die Interpretation des Zünd- und Emissionsverhaltens geeignet sind. Mit Hilfe einer multiplen linearen Regressionsanalyse sollen daher Modelle zur Beschreibung von Heizwert, Viskosität und Oberflächenspannung in Abhängigkeit von diesen beiden Strukturkenngößen entwickelt werden.

4.3.1 Regressionsanalyse

Die Regressionsanalyse stellt ein statistisches Verfahren dar, welches für die Beschreibung und Erklärung von Zusammenhängen und zur Durchführung von Prognosen verwendet wird. Mit dem Verfahren werden Beziehungen zwischen einer abhängigen (zu erklärende) und einer oder mehreren unabhängigen Variablen (zur Erklärung dienend) analysiert [12]. Im Rahmen der Arbeit wird eine multiple lineare Regressionsanalyse un-

ter Verwendung der Software Origin 8.1 durchgeführt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zu den grundlegenden Beziehungen gegeben. Ausführlichere Informationen finden sich im digitalen Benutzerhandbuch von Origin 8.1 [121] oder zum Beispiel in BACKHAUS et al. (2008) [12].

Das Modell der multiplen linearen Regression kann allgemein wie folgt beschrieben werden [12][121]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (4-18)$$

Hierbei stellen y die abhängige Variable und x_1 bis x_k die unabhängigen Variablen dar. β_0 ist das konstante Glied der Regressionsfunktion, β_1 bis β_k sind die Regressionskoeffizienten und ε der Fehler des Modells. Die Regressionskoeffizienten sind so zu bestimmen, dass die Summe der quadrierten Residuen (e_i^2) minimal ist. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Software nach folgender Gleichung [121]:

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \rightarrow \min \quad (4-19)$$

Dabei stellt y_i den Wert der gemessenen abhängigen Variable und \hat{y}_i den durch die Regressionsfunktion geschätzten Wert der abhängigen Variable dar.

Um die Güte der Regressionsfunktion zu prüfen, werden die globalen Gütemaße korrigiertes Bestimmtheitsmaß (R^2_{korrr}), die F-Statistik und der Standardfehler herangezogen, zur Beurteilung der Güte der einzelnen Regressionskoeffizienten wird der t-Wert verwendet [12].

Das Bestimmtheitsmaß stellt das Verhältnis von der durch das Modell erklärten Streuung zur Gesamtstreuung dar und wird durch die Anzahl der unabhängigen Variablen beeinflusst. Das korrigierte Bestimmtheitsmaß berücksichtigt zusätzlich die Anzahl der unabhängigen Variablen. Durch die Aufnahme einer irrelevanten unabhängigen Variablen sinkt das korrigierte Bestimmtheitsmaß. Das korrigierte Bestimmtheitsmaß (R^2_{korrr}) errechnet sich folgendermaßen:

$$R^2_{\text{korrr}} = 1 - \frac{RSS \cdot (i - 1)}{TSS \cdot (i - k - 1)} \quad (4-20)$$

Dabei stellen i die Anzahl der Beobachtungswerte und k die Anzahl der unabhängigen Variablen dar. RSS ist die Summe der Quadrate der nicht erklärten Varianz, TSS die Summe der Quadrate der gesamten Varianz.

Um zu prüfen, ob die in das Modell einbezogenen Regressionskoeffizienten von Null verschieden sind, wird ein F-Test durchgeführt. Wenn der F-Wert Null ist, so ist die Nullhypothese anzunehmen und das Modell kann nicht zur Erklärung herangezogen werden. Übersteigt er einen kritischen Wert, so ist es unwahrscheinlich, dass die Nullhypothese richtig ist. Damit kann ausgeschlossen werden, dass alle Regressionskoeffizienten Null sind. Die theoretischen F-Werte, welche überschritten werden müssen, können für verschiedene Vertrauenswahrscheinlichkeiten aus Tabellen entnommen werden. In Origin

8.1 wird die Irrtumswahrscheinlichkeit direkt ausgegeben. Die im Rahmen der Arbeit akzeptierte Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt 5 %.

Zusätzlich wird der Standardfehler (s_ε) der Regressionsfunktion wie folgt berechnet:

$$s_\varepsilon = \sqrt{\frac{RSS}{i - k - 1}} \quad (4-21)$$

Der Standardfehler gibt an, welcher mittlere Fehler bei der Verwendung der Regressionsfunktion zur Erklärung der abhängigen Variablen gemacht wird.

Abschließend wird geprüft, ob sich die einzelnen Regressionskoeffizienten signifikant von Null unterscheiden und damit die Nullhypothese abgelehnt werden kann. Dazu wird der t-Test durchgeführt. Gilt die Nullhypothese, so folgt die t-Statistik einer t-Verteilung (Student-Verteilung) um den Mittelwert Null. Weicht der empirische t-Wert stark von Null ab, ist die Gültigkeit der Nullhypothese unwahrscheinlich. Wie auch beim F-Test wird beim t-Test der empirisch ermittelte Wert mit einem theoretischen Wert für ein bestimmtes Vertrauensintervall verglichen. Die akzeptierte Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt wie beim F-Test 5 %.

Der empirische t-Wert errechnet sich aus dem geschätzten Regressionskoeffizienten ($\hat{\beta}_i$) und dem Standardfehler des Regressionskoeffizienten ($s_{\hat{\beta}_i}$) wie folgt:

$$t = \frac{\hat{\beta}_i}{s_{\hat{\beta}_i}} \quad (4-22)$$

Übersteigt für einen Regressionskoeffizienten die Irrtumswahrscheinlichkeit 5 %, so wird die zugehörige unabhängige Variable aus dem Modell entfernt.

Für die Entwicklung des Modells zur Beschreibung des Heizwertes und der Oberflächenspannung der Pflanzenöle liegen insgesamt 12 Stichproben vor, für die kinematische Viskosität der Pflanzenöle 10.

4.3.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Regressionsanalysen für den Heizwert und die kinematische Viskosität vorgestellt. Es werden Modelle aufgezeigt, anhand derer diese beiden Kraftstoffeigenschaften unter Verwendung der beiden Variablen MD und MC geschätzt werden können.

Heizwert (früher: unterer Heizwert)

Der Heizwert $H_{u,ber}$ kann mit Hilfe von MC und MD wie folgt beschrieben werden:

$$H_{u,ber} = (0,480 \cdot MC - 0,215 \cdot MD + 28,755) \frac{MJ}{kg} \quad (4-23)$$

Das Bestimmtheitsmaß $R^2_{\text{kor}}r$ des Modells beträgt 0,981, das Modell sowie die Regressionskoeffizienten sind signifikant. Der Standardfehler beträgt 0,091 MJ/kg, die maximale Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Heizwert liegt bei 0,141 MJ/kg. Die Wiederholbarkeit der Messung des Heizwertes nach DIN 51900-1 [40] beträgt 0,140 MJ/kg und die Vergleichbarkeit 0,400 MJ/kg. Der maximale Unterschied zwischen den berechneten und gemessenen Heizwerten liegt damit knapp über der Wiederholbarkeit und weit unter der Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens. Das Berechnungsmodell ist somit sehr gut für die Bestimmung des Heizwertes geeignet.

Den größten Einflussfaktor auf den Heizwert hat die MC. Wird die MD aus dem Regressionsmodell entfernt, ergibt sich mit der MC als alleiniger Unabhängigen immer noch ein $R^2_{\text{kor}}r$ von 0,970, jedoch erhöht sich der Standardfehler auf 0,114 MJ/kg und die maximale Abweichung auf 0,192 MJ/kg. Für dieses Modell ergibt sich folgende Funktion:

$$H_{u,ber} = (0,419 \cdot MC + 29,544) \frac{MJ}{kg} \quad (4-24)$$

Kinematische Viskosität (40 °C)

Auch die kinematische Viskosität (40 °C) der verwendeten Pflanzenöle kann mit Hilfe der beiden Variablen wie folgt geschätzt werden ($R^2_{\text{kor}}r=0,964$):

$$v_{ber} = (4,564 \cdot MC - 12,905 \cdot MD - 30,053) \frac{mm^2}{s} \quad (4-25)$$

Der Standardfehler des Modells beträgt 0,871 mm²/s und die maximale Differenz zwischen der berechneten und gemessenen Viskosität liegt bei 1,26 mm²/s.

Eine Einordnung im Vergleich zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit nach DIN EN ISO 3104 [38] ist nur bedingt möglich, da sich die Angaben ausschließlich auf Mineralöle beziehen. Für Grundöle wird eine Vergleichbarkeit von 0,65 % vom Messwert angegeben. Die maximale Differenz zwischen der berechneten und gemessenen Viskosität beträgt 4,58 % und liegt somit deutlich über der Vergleichbarkeit. Nachdem die einzelnen kinematischen Viskositäten (40 °C) der Pflanzenöle sich in einem Bereich von 26,7 bis 41,1 mm²/s bewegen und die Unterschiede damit bei bis zu ca. 50 % liegen, erscheint das entwickelte Modell für eine Abschätzung ausreichend geeignet.

Oberflächenspannung (50 °C)

Bei der Oberflächenspannung (50 °C) konnte mittels der multiplen linearen Regression kein signifikanter Einfluss von MC festgestellt werden, so dass diese Variable nicht in das Modell aufgenommen wurde. Mit MD als einziger Variablen kann die Oberflächenspannung wie folgt bestimmt werden:

$$\sigma_{ber} = (1,71 \cdot MD + 29,01) \frac{mN}{m} \quad (4-26)$$

Das Bestimmtheitsmaß R^2_{korrr} des Modells beträgt 0,863 und ist somit im Vergleich zu den Modellen zur Ermittlung von Heizwert und kinematischer Viskosität deutlich geringer und deutet darauf hin, dass weitere Faktoren die Oberflächenspannung beeinflussen. Der Standardfehler des Modells beträgt 0,37 mN/m. In der DIN EN 14370 [41] wird zur Präzision des Messverfahrens bei physikalisch reinen Flüssigkeiten eine „Unsicherheit“ von $\pm 0,1$ mN/m angegeben. Erfahrungen beim Einsatz dieses Messverfahrens für Pflanzenöle liegen nicht vor, die Standardabweichung der Dreifach-Bestimmung der Proben liegt bei maximal 0,25 mN/m und somit unter dem Standardfehler des Modells. Zwischen den Pflanzenölen beträgt die Variation der Oberflächenspannung $\pm 5\%$ um 30,8 mN/m. Ein Großteil dieser Variation kann mit Hilfe des Modells und damit der Variablen MD erklärt werden, jedoch erscheint es nur für eine grobe Abschätzung geeignet.

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der mit den Formeln (4-23) und (4-25) berechneten Heizwerte und kinematischen Viskositäten den gemessenen Werten gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte gut mit den berechneten übereinstimmen. Dies verdeutlicht die Eignung der entwickelten Modelle zur Abschätzung dieser Eigenschaften anhand von MC und MD.

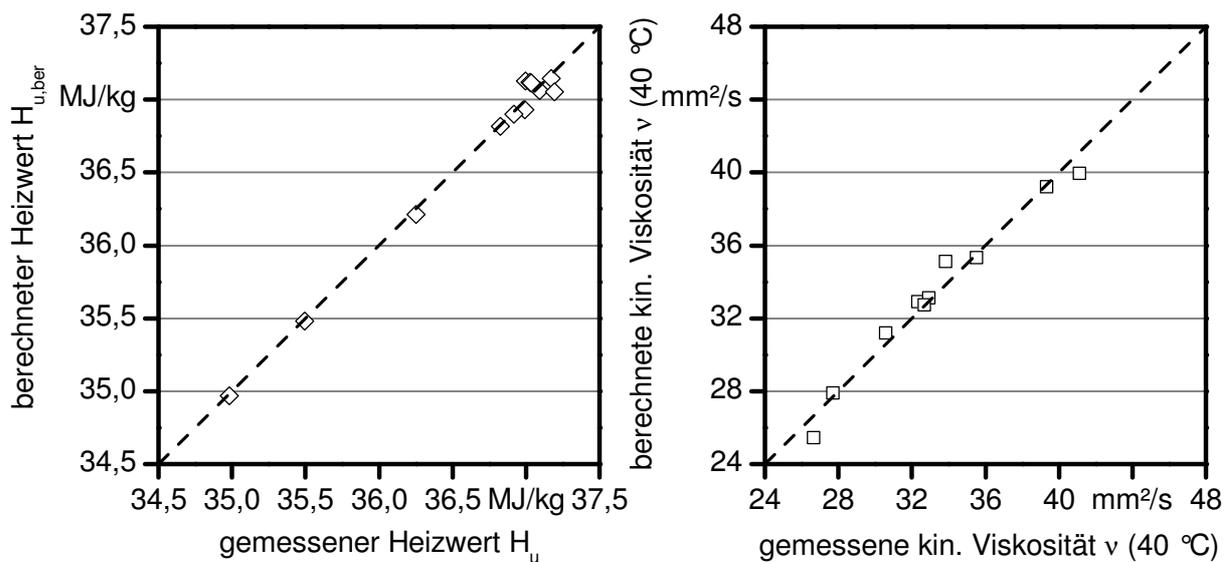


Abbildung 9: Berechnete Heizwerte und kinematische Viskositäten (40 °C) in Abhängigkeit von den gemessenen Größen

Die Ergebnisse der gemessenen und mit Formel (4-26) berechneten Oberflächenspannung der verschiedenen Pflanzenöle sind in Abbildung 10 dargestellt. Wenngleich die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten größer sind als bei den zwei vorherigen Modellen, so ist die Eignung von Formel (4-26) für eine Abschätzung der Oberflächenspannung anhand der Variable MD zu erkennen.

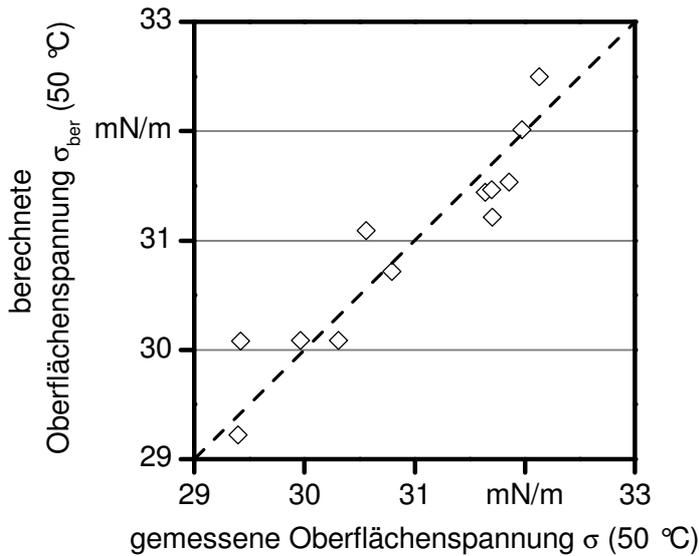


Abbildung 10: Berechnete Oberflächenspannung (50 °C) in Abhängigkeit von der gemessenen Oberflächenspannung

4.4 Schlussfolgerungen

Mit den direkt aus der Fettsäurezusammensetzung errechneten strukturbezogenen Kenngrößen mittlere Anzahl an Doppelbindungen (MD) und mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen (MC) können folgende Kraftstoffeigenschaften und Kenngrößen berechnet beziehungsweise abgeschätzt werden:

- Iodzahl
- Verseifungszahl
- Dichte ρ
- Elementarzusammensetzung (ξ_C , ξ_H , ξ_O)
- Stöchiometrischer Luftbedarf L_{min}
- Wasserstoff/Kohlenstoff Verhältnis (ξ_H/ξ_C)
- Heizwert H_u
- Kinematische Viskosität ν
- Oberflächenspannung σ (eingeschränkt)

Die beiden Kenngrößen sind somit sehr gut für die Charakterisierung der Pflanzenöle geeignet. Aufgrund dessen werden in den folgenden Kapiteln primär die mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD und die mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen MC zur Bestimmung des Einflusses der Pflanzenölart auf das Zünd- und Emissionsverhalten herangezogen.

Normung von Pflanzenölkraftstoff

In den Normen DIN 51605 [44] für Rapsölkraftstoff und DIN SPEC 51623 [47] für Pflanzenölkraftstoff ist die Iodzahl als strukturbezogene Kenngröße zur Beschreibung des Sättigungsgrades der Pflanzenöle enthalten. Weitere strukturbezogene Kenngrößen von Pflanzenölen sind in den Normen nicht aufgeführt und somit fehlt eine Größe zur Einordnung des zweiten Merkmals, nämlich der Kettenlänge der Fettsäuren. Während die Bedeutung einer solchen Größe für Rapsölkraftstoff aufgrund der auf Rapssaat eingeschränkten Rohstoffbasis geringer ist, wäre sie für die die Normung von Pflanzenölkraftstoff mit dem Anwendungsbereich für verschiedene Pflanzenölarten umso wichtiger.

Die strukturbezogene Kenngröße MC kann die Kettenlänge beschreiben und in Verbindung mit MD steht ein Wertepaar zur Verfügung, mit denen die Pflanzenöle sowohl bezüglich des Sättigungsgrades als auch der Kettenlänge beschrieben werden können. Die Ermittlung beider Kenngrößen ist aus der analytisch zu bestimmenden Fettsäurezusammensetzung möglich.

Weitere in den Normen enthaltene Kraftstoffeigenschaften, wie zum Beispiel die Dichte oder der Heizwert, können mittels MD und MC berechnet werden. Dadurch wäre ein Vergleich mit den analytisch ermittelten Eigenschaften möglich, der Hinweise auf eine etwaige Vermischung mit anderen Stoffen geben würde. Zusätzlich könnten durch die Angabe von Berechnungsformeln mithilfe von MD und MC auch die Elementarzusammensetzung und der stöchiometrische Mindestluftbedarf bestimmt werden. Diese Kraftstoffeigenschaften sind derzeit in keiner der genannten Normen für Pflanzenöl enthalten, sind aber beispielsweise zur Auswertung von Emissionsmessungen notwendig.

Es sollte daher geprüft werden, ob die beiden strukturbezogenen Kenngrößen MD und MC anstelle oder zusätzlich zur Iodzahl in die Pflanzenölkraftstoffnorm aufgenommen werden sollten. Voraussetzung wäre eine vollständige Analyse der Fettsäurezusammensetzung, zum Beispiel nach ISO 5508 [79]. Ein Vorteil hiervon wäre, dass aus der Analyse auch der Linolensäuregehalt hervorgehen würde, der nach DIN SPEC 51623 [47] ebenfalls anzugeben ist.

Weitere Forschungsarbeiten sind jedoch erforderlich, um die Eignung von MD und MC als Kraftstoffeigenschaft in einer verbindlichen Norm zu prüfen. Insbesondere zur Wiederhol- und Vergleichbarkeit der Prüfverfahren, die zur Bestimmung dieser Größen notwendig sind, liegen keine Informationen vor.

5 Zünd- und Verbrennungsverhalten verschiedener Pflanzenöle

Im Folgenden Abschnitt wird das Zünd- und Verbrennungsverhalten der verschiedenen Pflanzenöle in einem Zündwilligkeitsmessgerät untersucht. Nach Darstellung der verwendeten Materialien und der Vorgehensweise werden die Ergebnisse vorgestellt und in Verbindung mit den aus dem vorangegangenen Kapitel identifizierten strukturbezogenen Kenngrößen diskutiert. Hierbei werden Modelle entwickelt, mit denen das Zündverhalten anhand dieser Kenngrößen abgeschätzt werden kann.

5.1 Bestimmung des Zünd- und Verbrennungsverhaltens

Der Fuel-Ignition-Tester (FIT) der Firma FUELTECH AS ist ein Gerät zur Zündwilligkeitsbestimmung von Dieselmotorkraftstoffen mit konstantem Brennraumvolumen. In Abbildung 11 ist der schematische Aufbau des FIT dargestellt. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem isolierten und beheizbaren Hochdruckzylinder, einem Einspritzsystem mit wechselbarer Einspritzdüse, beheizbarem Kraftstoffbehälter, einem piezoresistiven Drucksensor zur Erfassung des Brennraumdruckes mit Messdatenerfassung und einem Nadelhubsensor zur Bestimmung des Beginns des Einspritzvorganges. Das Messprinzip des FIT ist in Kapitel 2.5.2 beschrieben. Die Füllung der Brennraum, in welche der Kraftstoff eingespritzt wird, erfolgt mit synthetischer, kohlenwasserstofffreier Luft.

In Tabelle 18 sind die technischen Daten des verwendeten FIT dargestellt.

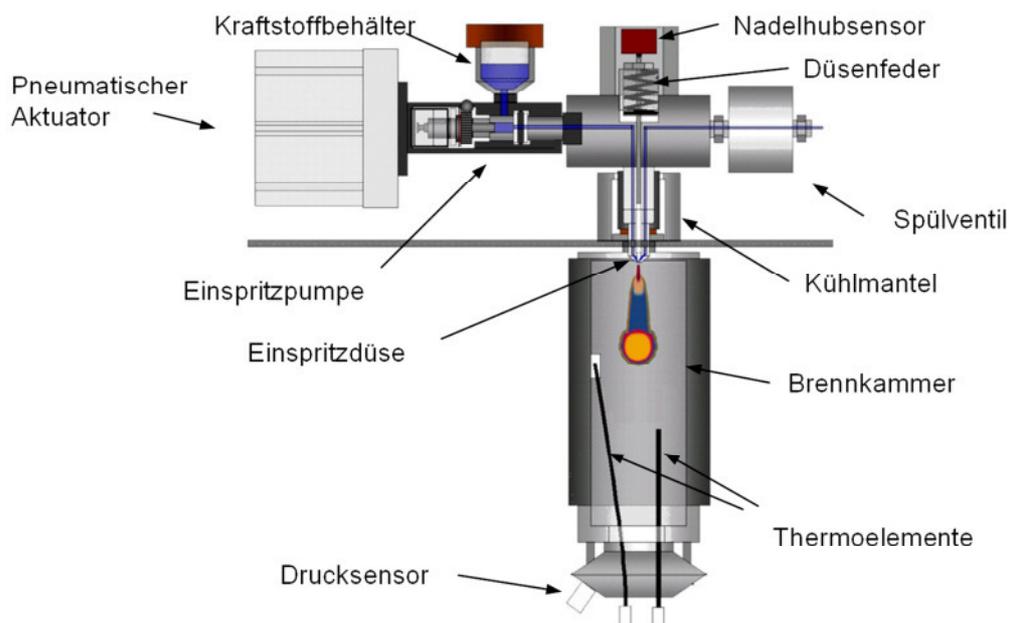


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des Fuel-Ignition-Tester (nach FUELTECH AS)

Tabelle 18: Technische Daten des verwendeten Fuel-Ignition-Testers

Eigenschaft	Wert / Typ
Brennkammervolumen	630 ml
Brennkammerdruck	variabel bis maximal 3,5 MPa (vor Injektion)
Brennkammertemperatur	variabel bis maximal 525 °C (vor Injektion)
Einspritzdüse	Einlochdüse
Düsenlochdurchmesser	0,25 mm
Düsennadelöffnungsdruck	33,0 MPa
Einspritzpumpe	Einzelzylindereinspritzpumpe
Drucksensor	Piezoresistiver Drucksensor Kistler RHU B01V0238
Aufzeichnungsfrequenz	20 kHz
Auflösung	0,01 MPa

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit umfasste ein Versuchsdurchlauf 24 Einspritzvorgänge. Für jedes Pflanzenöl wurden drei Versuchsdurchläufe durchgeführt. Die ersten vier Einspritzungen wurden verworfen und lediglich die letzten 20 für die weitere Auswertung herangezogen. Um die ordnungsgemäße Funktion des FIT zu überprüfen und festzustellen, wann eine Reinigung der Einspritzdüse nötig war, wurden zwischen den Versuchsdurchläufen mit Pflanzenöl Messungen mit Referenzdiesel der Qualität CEC RF 0603 durchgeführt (Eigenschaften des Referenzdiesels sind in Anhang 3 aufgeführt).

Bei den Versuchsvarianten mit den stärker ungesättigten Pflanzenölen, insbesondere Lein- und Leindotteröl, kam es während der Messungen schneller zu Ablagerungen an der Einspritzdüse als mit den anderen Pflanzenölen. Die Ablagerungen behinderten den Ausfluss des Kraftstoffes aus der Düse. Da das Einspritzvolumen durch den Kolbenhub der Einspritzpumpe vorgegeben ist, führten die Ablagerungen während der Messreihen zu einer Verlängerung der Düsennadelöffnungszeit um teilweise mehr als 30 %. Im Rahmen der Arbeit wurden nur Versuchsdurchläufe der Pflanzenöle verwendet, deren mittlere Düsennadelöffnungszeit bei $8 \text{ ms} \pm 5 \%$ lagen. Die Kraft, welche durch den pneumatischen Aktuator beim Einspritzvorgang auf den Kolben wirkt, ist bei allen Kraftstoffen gleich. Bei der Einspritzung von Dieselkraftstoff kam es trotz gleicher Einstellung des Einspritzsystems zu einer kürzeren Düsennadelöffnungszeit. Untersuchungen von BREUER (1994) [24] mit Diesel- und Rapsölkraftstoff an einem mechanischen Einspritzsystem zeigten ebenfalls eine längere Einspritzdauer und zusätzlich einen höheren Einspritzdruck, letzterer wird vom FIT jedoch nicht erfasst. Die Differenzen konnten auf die geringere Kompressibilität, höhere Viskosität und höhere Dichte von Rapsölkraftstoff zurückgeführt werden und können auch zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens

der Pflanzenöle im Vergleich zu Dieselkraftstoff im FIT herangezogen werden. Es ergab sich für Dieselkraftstoff eine mittlere Düsennadelöffnungszeit von 6 ms, auch hierbei wurden nur Versuchsdurchläufe herangezogen deren mittlere Öffnungszeit um maximal $\pm 5\%$ schwankten.

5.1.1 Datenauswertung

Der Zündverzug im FIT wird statisch festgelegt auf das erstmalige Überschreiten von 0,02 MPa des Brennkammerdrucks, bezogen auf das eingestellte Druckniveau vor der Einspritzung und wird durch die Software des Geräteherstellers (Version 4.62) bestimmt und ausgegeben. Der Zündverzug eines Versuchsdurchlaufs stellt hierbei den Mittelwert der 20 Zündverzüge aus den einzelnen Einspritzungen dar. Auf die Bestimmung einer „Abgeleiteten Cetanzahl“ zur Bewertung der Zündwilligkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der nicht geklärten Anwendbarkeit der Cetanzahlskalierung verzichtet, siehe hierzu Kapitel 2.5.

Zur Visualisierung des Druckverlaufs wurden die Rohdaten des Messgerätes verwendet und mit Hilfe der Software Origin 8.1 ausgewertet. Dabei wurde aus allen drei Versuchsdurchläufen (insgesamt 60 Einspritzungen) der mittlere Druckverlauf ermittelt. Anhand dieser Daten wurde die Druckanstiegsgeschwindigkeit berechnet. Dazu wurde der mittlere Druckanstieg mittels eines Savitzky-Golay Filters 2. Ordnung [141] über ein Zeitfenster von 1 ms geglättet. Die Filtermethode nach Savitzky-Golay zeichnet sich dadurch aus, dass es bei vorhandenen Maxima im Verlauf zu keiner merklichen Verschiebung auf der Abszisse durch die Glättung kommt [141]. Die daraus erhaltenen Daten wurden nach der Zeit abgeleitet, um die Druckanstiegsgeschwindigkeit zu ermitteln. Ohne vorherige Glättung weist die Ableitung des Druckanstiegs Schwingungen von > 2 kHz auf, was die Visualisierung der Daten erschwert. Diese hochfrequenten Schwingungen entstehen durch die auf 0,01 MPa beschränkte Auflösung der aufgezeichneten Messdaten des Druckanstiegs, wodurch dieser einen treppenartigen Anstieg aufweist. Durch die Ableitung des Anstiegs ergeben sich von Stufe zu Stufe auch Bereiche, in denen die Ableitung gegen null geht. Eine Darstellung der Rohdaten des Druckanstiegs einer Einzelein-spritzung und der hiervon abgeleiteten Druckanstiegsgeschwindigkeit ohne Glättung ist in Anhang 4 aufgeführt. Durch die Mittelung der 60 aufgezeichneten Einspritzungen wird der treppenartige Druckanstieg bereits geglättet und die Amplitude der Schwingung der Ableitung reduziert, sie wirkt sich jedoch immer noch störend auf die Darstellung aus (siehe Abbildung 12). Aufgrund dessen wurde der gemittelte Druckanstieg mittels des beschriebenen Filters geglättet.

Nach dem Schließen der Einspritzdüse beginnt der Druckanstieg sich zu verzögern und die Druckanstiegsgeschwindigkeit nimmt ab. Unabhängig vom untersuchten Kraftstoff waren hierbei nach der Datenaufbereitung niederfrequente Schwingungen von etwa 300 bis 500 Hz ersichtlich. Die Schwingungen gehen einher mit Schwankungen des Signals des Düsennadelhubsensors zum Ende des Einspritzvorgangs, welches auf ein Schwingen der Düsennadel hindeutet. Durch die Schwingungen der Düsennadel wird der

Durchfluss des Kraftstoffs durch die Düse beeinflusst, was sich im aus der Verbrennung resultierenden Druckanstieg zeigt.

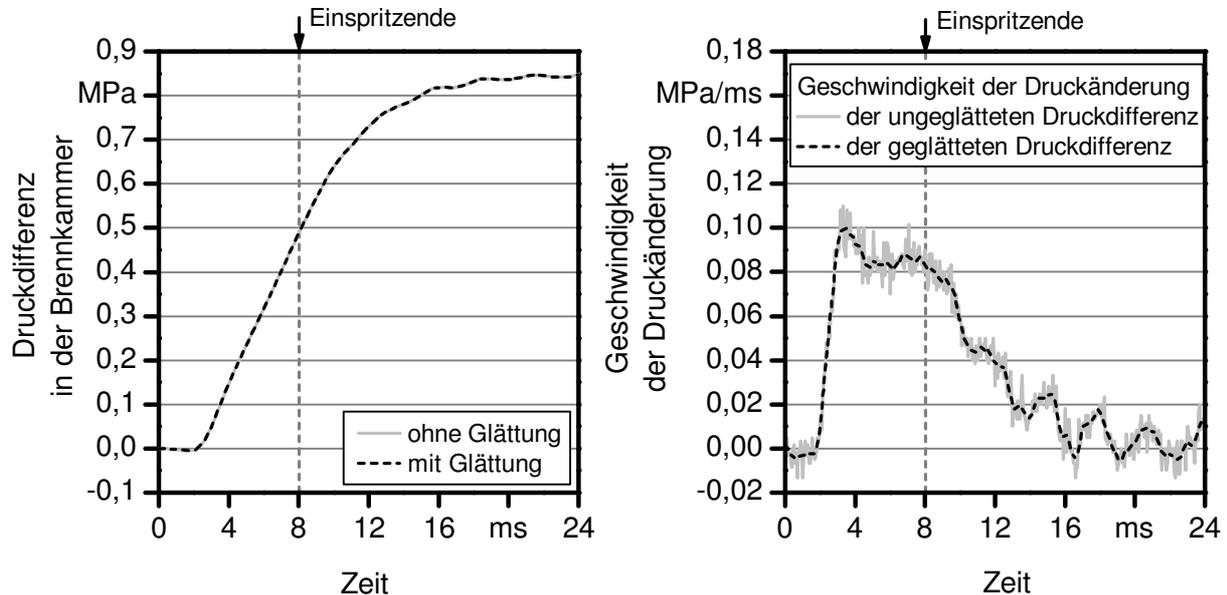


Abbildung 12: Einfluss der Glättung mittels Savitzky-Golay Filters 2. Ordnung auf die Darstellung der gemittelten Druckdifferenz in der Brennkammer und deren Ableitung (Geschwindigkeit der Druckänderung)

Anhand des Verlaufs der Druckanstiegsgeschwindigkeit kann eine qualitative Zuordnung zu den drei dieselmotorischen Verbrennungsphasen (vorgemischte, mischungskontrollierte und reaktionskinetisch-kontrollierte Verbrennungsphase) vorgenommen werden, siehe hierzu auch Abbildung 3. Bei Dieselmotoren wird die Zuordnung häufig anhand des Heiz- oder Brennverlaufes vorgenommen. Bei der Bestimmung des Heizverlaufes aus gemessenen Zylinderdruckdaten wird der Brennraum als eine homogene Zone betrachtet, bei der die Temperatur über den gesamten Zylinderinhalt gleich ist und für den Zylinderinhalt ein ideales Gasverhalten angenommen wird [74]. Darüber hinaus wird bei Dieselmotoren oftmals die in den Zylinder eingebrachte Masse des Kraftstoffs in erster Näherung vernachlässigt [78]. Diese Annahme kann auch beim FIT getroffen werden, da die Masse des Kraftstoffs im Vergleich zur komprimierten Luft in der Brennkammer selbst beim geringsten Druck von 1,0 MPa mit < 1 % abgeschätzt werden kann.

Der Heizverlauf dQ_H/dt wird definiert als die Differenz der bei der Verbrennung freiwerdenden Wärmemenge abzüglich von Wandwärmeverlusten [74][125] und errechnet sich nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik allgemein wie folgt:

$$\frac{dQ_H}{dt} = \frac{dU}{dt} + p \cdot \frac{dV}{dt} \quad (5-1)$$

Da beim FIT keine Volumenänderungsarbeit verrichtet wird, entspricht der Heizverlauf dQ_H/dt der zeitlichen Änderung der inneren Energie dU/dt des Systems:

$$\frac{dQ_H}{dt} = \frac{dU}{dt} = m \cdot c_v \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5-2)$$

Der Heizverlauf im FIT stellt somit eine Funktion der zeitlichen Änderung der Temperatur dT/dt in der Brennkammer dar. Hierbei ist anzumerken, dass der Heizverlauf während des Zündverzugs negativ wird, da zur Kraftstoffverdampfung Wärme benötigt wird. Mit Hilfe der idealen Gasgleichung, ohne Berücksichtigung der Änderung der spezifischen Gaskonstanten R , ergibt sich:

$$V \cdot \frac{dp}{dt} = m \cdot R \cdot \frac{dT}{dt} \leftrightarrow \frac{dT}{dt} = \frac{V}{m \cdot R} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (5-3)$$

Die Änderung der spezifischen Gaskonstanten aufgrund der sich zeitlich ändernden Gaszusammensetzung kann wegen des hohen Luftüberschusses vernachlässigt werden. Damit gilt für den Heizverlauf:

$$\frac{dQ_H}{dt} = \frac{c_v}{R} \cdot V \cdot \frac{dp}{dt} \quad (5-4)$$

Der Heizverlauf im FIT ist somit proportional zu der zeitlichen Druckänderung in der Brennkammer dp/dt . Die spezifische Wärmekapazität c_v ist temperaturabhängig und kann z.B. mit Hilfe der thermochemischen Datenbank von BURCAT und RUSCIC (2005) [28] berechnet werden. In Voruntersuchungen durchgeführte Berechnungen ergaben, dass durch die Bestimmung des Heizverlaufs keine Informationen hinzugewonnen werden können und sich die Änderung der spezifischen Wärmekapazität bei einer vereinfachend angenommenen homogenen Temperaturverteilung im Brennraum kaum auswirkt.

Aufgrund dessen erfolgt die Einteilung in die Verbrennungsphasen direkt anhand der Geschwindigkeit der Druckänderung.

Mit Hilfe des Verlaufs der Druckänderung und der Geschwindigkeit der Druckänderung können neben dem Zündverzug weitere charakteristische Punkte ermittelt werden (siehe Abbildung 13):

- Verbrennungsschwerpunkt (50 % der maximalen Druckänderung)
- Verbrennungsende (bei 95 % der maximalen Druckänderung)
- Maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit der 1. Verbrennungsphase (vorgemischte Verbrennung)

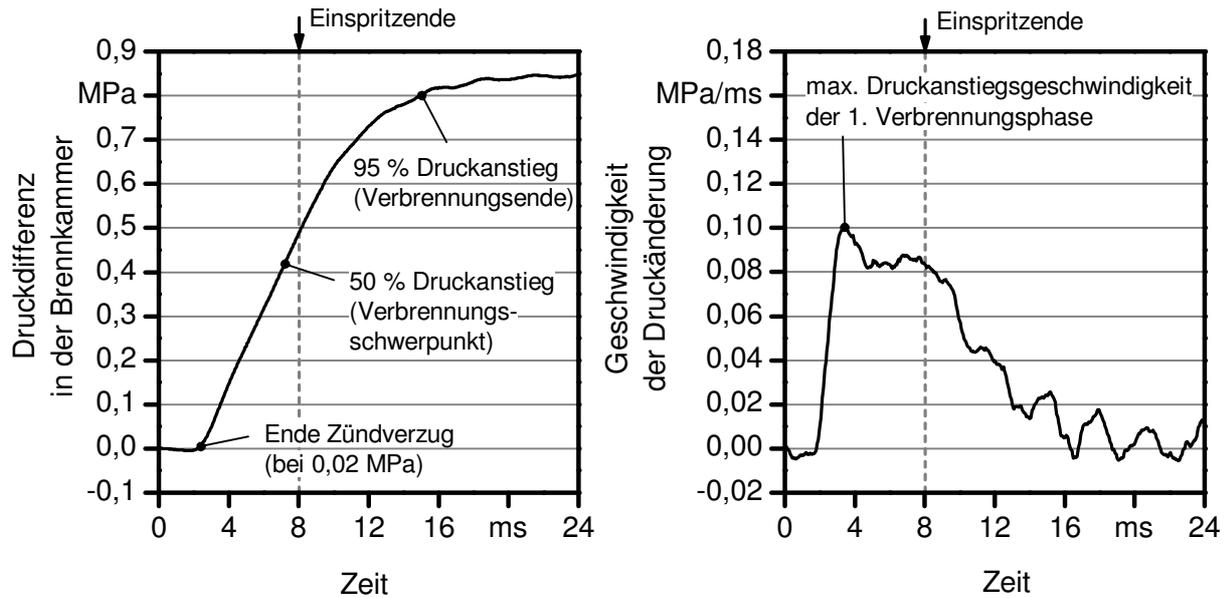


Abbildung 13: Charakteristische Punkte im Verlauf der Druckdifferenz in der Brennkammer und der Geschwindigkeit der Druckänderung

Mittels der in Kapitel 4.3.1 vorgestellten multivariaten Regressionsanalyse wird geprüft, ob gegebenenfalls vorhandene Unterschiede im Zündverhalten mit Hilfe der strukturbezogenen Kenngrößen MD und MC erklärt und Modelle zur Prognose des Zündverhaltens entwickelt werden können.

5.1.2 Untersuchungsvarianten

Ausgangsbasis für die Untersuchungen im FIT sollten die in der DIN 51605 festgelegten Bedingungen hinsichtlich Brennkammerdruck (2,2 MPa) und -temperatur (530 °C) sowie Kraftstofftemperatur (75 °C) sein. Mit der verwendeten Ausführung des FIT war jedoch lediglich eine Brennkammertemperatur von 525 °C zu realisieren. Kraftstofftemperatur und Brennkammerdruck konnten gemäß DIN 51605 eingestellt werden. Um mehr Informationen zum Zündverhalten zu erlangen, wurde der Brennkammerdruck variiert. Es wurde ein niedrigerer Druck von 1,0 MPa festgelegt, um gegebenenfalls vorhandene Unterschiede im Zündverhalten besser differenzieren zu können und ein höherer Druck von 3,4 MPa, um sich dem Bereich des Kompressionsenddruckes von Dieselmotoren vor der Einspritzung anzunähern. Beispielsweise liegt der Brennkammerdruck im Leerlauf des Motors von Traktor 1 aus Kapitel 6.1.1 im Bereich von etwa 3,5 MPa bei 10 °Kurbelwinkel vor dem Oberen Totpunkt und steigt bis zum Oberen Totpunkt auf 4,2 MPa an. Innerhalb dieses Kurbelwinkelbereichs erfolgt auch die Einspritzung des Kraftstoffs.

Die Untersuchungen wurden mit allen Pflanzenölen und Pflanzenölmischungen sowie mit Referenzdieselmotorkraftstoff nach CEC RF 0603 durchgeführt.

Für jede Untersuchungsvariante erfolgten drei Versuchsdurchläufe, mit Ausnahme von Dieselkraftstoff. Da der Dieselkraftstoff immer wieder zwischen den Messreihen zur Überprüfung der Gerätekonstanz eingesetzt wurde, lagen hierzu mehr Messdaten vor. Für die Variante Dieselkraftstoff wurden daher jeweils zehn Versuchsdurchläufe herangezogen.

Abbildung 14 gibt einen Überblick zu den Untersuchungsvarianten mit Eingangs-, Betriebs- und Zielgrößen.

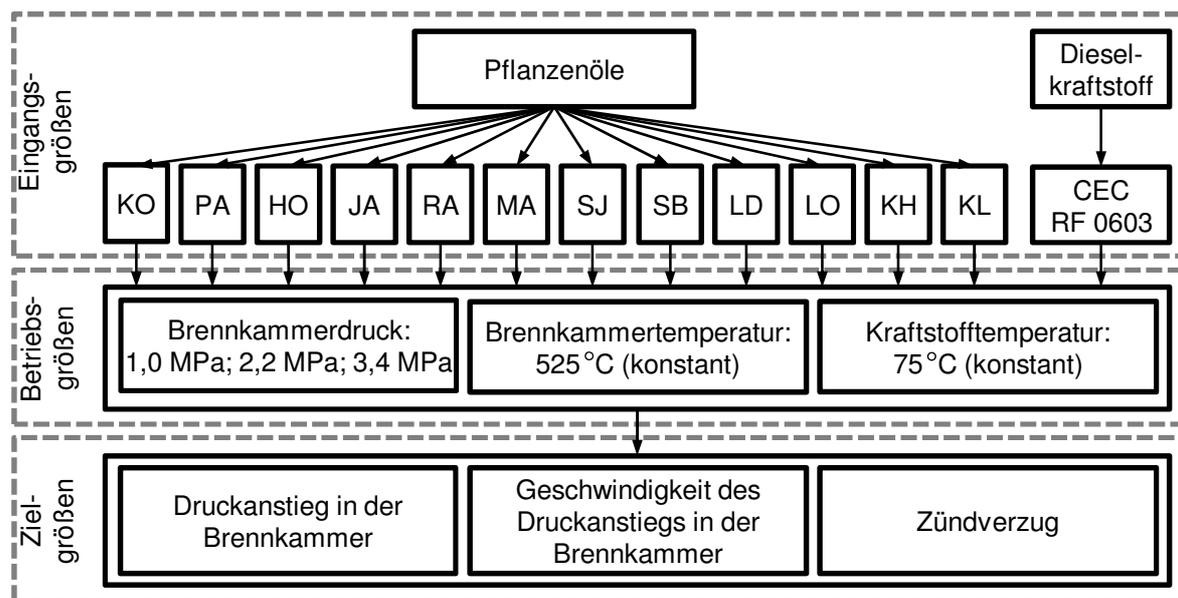


Abbildung 14: Untersuchungsvarianten zur Ermittlung des Zündverhaltens verschiedener Pflanzenöle und von Dieselkraftstoff

5.2 Ergebnisse der Versuche

5.2.1 Zünd- und Verbrennungsverhalten

Brennkammerdruck 3,4 MPa

Abbildung 15 zeigt den Druckanstieg in der Brennkammer, die daraus abgeleitete Druckanstiegsgeschwindigkeit bei der Einspritzung der verschiedenen Pflanzenöle und des Dieselkraftstoffs bei 3,4 MPa Brennkammerdruck und 525 °C Brennkammertemperatur sowie charakteristische Punkte, die anhand dieser Daten ermittelt werden können. Die maximale Druckdifferenz in der Brennkammer beträgt im Mittel für alle Pflanzenöle 0,86 MPa mit einer Spannweite von 0,82 bis 0,89 MPa. Die geringste Druckdifferenz weist Kokosnussöl (KO) auf, welches auch den geringsten Heizwert besitzt.

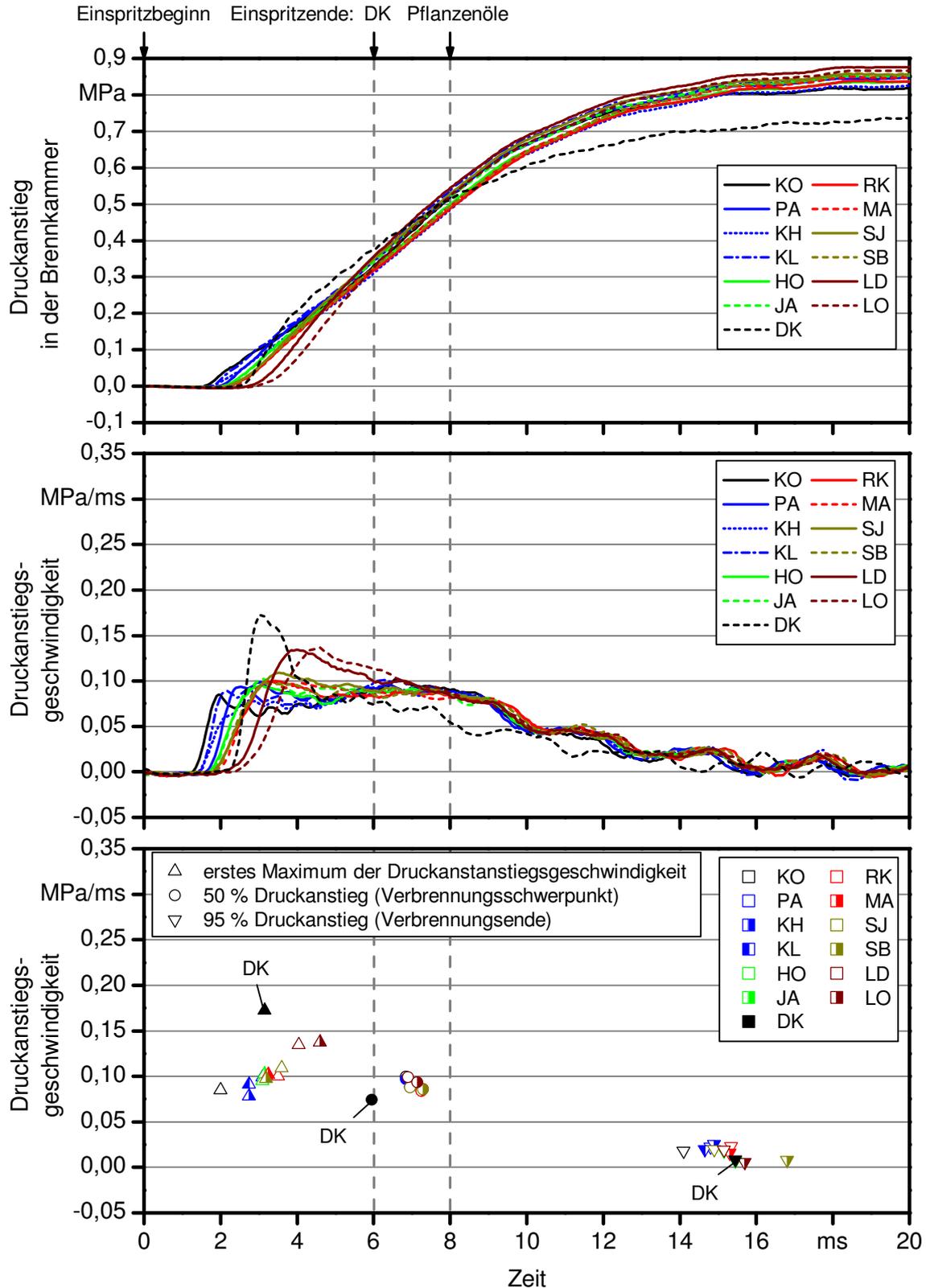


Abbildung 15: Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselmotorkraftstoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 3,4 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C)

Kokosnussöl verursacht von allen Pflanzenölen den frühesten Druckanstieg nach etwa 1,8 ms nach Einspritzbeginn, während für Leindotteröl (LD) und Leinöl (LO) der Druckanstieg erst nach etwa 2,5 bis 3 ms zu verzeichnen ist. Die Dauer von Einspritzbeginn bis zum Druckanstieg auf 0,02 MPa (festgelegt durch den Messgerätehersteller) drückt die Phase des Zündverzuges aus.

Nach dem ersten Druckanstieg erreicht die Geschwindigkeit des Druckanstiegs ein Maximum und fällt im Anschluss wieder etwas ab. Dies charakterisiert die erste Verbrennungsphase, welche als vorgemischte Verbrennung bezeichnet wird. Dieses Maximum wird als erstes von Kokosnussöl erreicht, gefolgt von der Pflanzenölmischung KL, Palmöl und der Pflanzenölmischung KH. Leinöl und Leindotteröl erreichen den maximalen Druckanstieg am spätesten. Bei den Pflanzenölen erhöht sich mit längerem Zündverzug die maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit in dieser Verbrennungsphase. Grund hierfür ist, dass bei einer späteren Zündung bereits mehr verdampfter Kraftstoff im Brennraum vorliegt, der sich innerhalb der Zündgrenzen befindet. Sind dann gegen Ende der Zündverzugszeit die Kettenreaktionen zur Bildung von Zündradikalen soweit fortgeschritten, dass sich der Kraftstoff lokal selbst entzündet, so verbrennt auch das restliche zündfähige Gemisch explosionsartig. Daraus resultieren der sehr schnelle Druckanstieg und die hohe Druckanstiegsgeschwindigkeit nach dem Zündverzug.

Mit Ausnahme von Leindotteröl und Leinöl ist ab ca. 5 ms die Druckanstiegsgeschwindigkeit zwischen den Pflanzenölen kaum zu unterscheiden. Der Verlauf der Geschwindigkeit des Druckanstiegs (dp/dt) von Leindotteröl und Leinöl trifft erst nach ca. 6 beziehungsweise ca. 7 ms auf den Verlauf der anderen. Der jeweilige Bereich, in dem sich die Druckanstiegsgeschwindigkeit der Pflanzenöle angleicht, stellt das Ende der ersten Verbrennungsphase für das jeweilige Pflanzenöl dar. Darauf folgt die Phase der mischungskontrollierten Verbrennung. Ab diesem Zeitpunkt unterscheidet sich dp/dt zwischen den Pflanzenölen kaum. Die maximalen Werte von dp/dt bewegen sich für alle Pflanzenöle nach 6 bis 8 ms nach der Einspritzung in etwa bei 0,08 bis 0,10 MPa/ms. Während dieser Verbrennungsphase sind somit keine Unterschiede im Verbrennungsverhalten zwischen den Pflanzenölen ersichtlich. Auch die Lage des Verbrennungsschwerpunkts, bei $7,1 \pm 0,2$ ms, unterscheidet sich zwischen den Pflanzenölen nicht.

Der Übergang von der zweiten in die dritte Verbrennungsphase, welcher zeitlich verzögert nach dem Ende des Einspritzvorganges auftritt, lässt sich anhand der Verläufe von dp/dt nicht eindeutig zuordnen. Festzustellen ist jedoch, dass auch in dieser Verbrennungsphase bis zum Verbrennungsende keine Unterschiede zwischen den Pflanzenölen im Verlauf von dp/dt zu beobachten sind. Der Punkt des Verbrennungsendes (95 % Druckanstieg) streut zwischen den verschiedenen Pflanzenölen stärker, was auf den flachen Verlauf des Druckanstiegs zum Verbrennungsende hin zurückzuführen ist.

Für den Brennkammerdruck von 3,4 MPa sind Differenzen zwischen den Pflanzenölen somit nur im Bereich des Zündverzuges und der nachfolgenden vorgemischten Verbrennungsphase ersichtlich.

Die maximale Druckdifferenz des Referenzdiesels ist um 10 bis 17 % geringer als die von den Pflanzenölen. Dies liegt an den physikalischen Unterschieden (Kompressibilität, Viskosität, Dichte), die zu einer geringeren Einspritzmenge und damit zu einem geringeren Energieeintrag in die Brennkammer führen (siehe Kapitel 5.1). Die Dauer des Zündverzugs entspricht in etwa dem von Rapsöl, Maiskeimöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl. Der folgende Druckanstieg in der ersten Verbrennungsphase erfolgt wesentlich stärker als bei den Pflanzenölen. Dies äußert sich auch anhand des Verlaufs von dp/dt , wo es zu einem steileren Anstieg und zu einem höheren Maximum kommt. Mit Ausnahme von Leindotteröl und Leinöl, liegt das Maximum bei Dieselkraftstoff in etwa 70 bis 100 % über dem der anderen Pflanzenöle. Nach der ersten Verbrennungsphase verbleibt dp/dt für ungefähr 2 ms bei 0,08 bis 0,10 MPa/ms und damit im Bereich, in dem sich auch die Pflanzenöle in der zweiten Verbrennungsphase befinden. Aufgrund des früheren Schließens der Einspritzdüse kommt es zu einem früheren Abfall von dp/dt , der jedoch tendenziell flacher verläuft. Deshalb bewegt sich das Verbrennungsende von Dieselkraftstoff im Bereich der anderen Pflanzenöle, trotz der früheren Beendigung des Einspritzvorgangs.

Brennkammerdruck 2,2 MPa

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse für die Messungen bei 2,2 MPa Brennkammerdruck dargestellt. Durch den um 1,1 MPa verminderten Brennkammerdruck kommt es zu einer Verschiebung der Druckanstiegskurven in Richtung spät. Der geringere Brennraumdruck und die damit einher gehende geringere Dichte der Luft in der Brennkammer beeinflussen die Aufbereitung des eingespritzten Kraftstoffs. Durch den niedrigeren Brennkammerdruck kommt es zu einer geringeren Auffächerung des Einspritzstrahles und einer schlechteren Durchmischung mit der heißen Luft [74]. In der Folge wird mehr Zeit benötigt bis genügend große Mengen verdampften Kraftstoffs für die Zündung zur Verfügung stehen.

Die Reihenfolge in der die Pflanzenöle den ersten Druckanstieg erreichen bleibt gleich, aber die Unterschiede zwischen den Pflanzenölen sind bei 2,2 MPa größer als bei 3,4 MPa Brennkammerdruck. Das Maximum des Druckanstiegs beträgt für alle Pflanzenöle im Mittel 0,85 MPa und liegt somit nur minimal niedriger als bei 3,4 MPa Brennkammerdruck. Hinsichtlich des Verlaufs von dp/dt sind im Vergleich zum Brennkammerdruck von 3,4 MPa für alle Kraftstoffe längere Zündverzüge und in der Folge höhere maximale Druckanstiegsgeschwindigkeiten während der vorgemischten Verbrennungsphase festzustellen. Es erfolgt somit auch ein größerer Teil des Druckanstiegs während dieser Verbrennungsphase, so dass die Bedeutung dieser Phase an der gesamten Kraftstoffverbrennung zunimmt. Mit Ausnahme von Leinöl, ist auch bei diesem Druckniveau mit längerem Zündverzug ein höheres Maximum von dp/dt festzustellen. Die zweite Verbrennungsphase ist nur für Kokosnussöl, Palmöl und die Pflanzenölmischungen gut erkennbar. Hier liegen die Druckanstiegsgeschwindigkeiten mit 0,08 bis 0,10 MPa/ms auf demselben Niveau wie bei 3,4 MPa Brennkammerdruck. Für alle anderen Pflanzenöle wird diese Geschwindigkeit erst zum Ende des Einspritzvorgangs erreicht. In der letzten Verbrennungsphase unterscheidet sich der Verlauf von dp/dt nicht zwischen den Pflanzenölen.

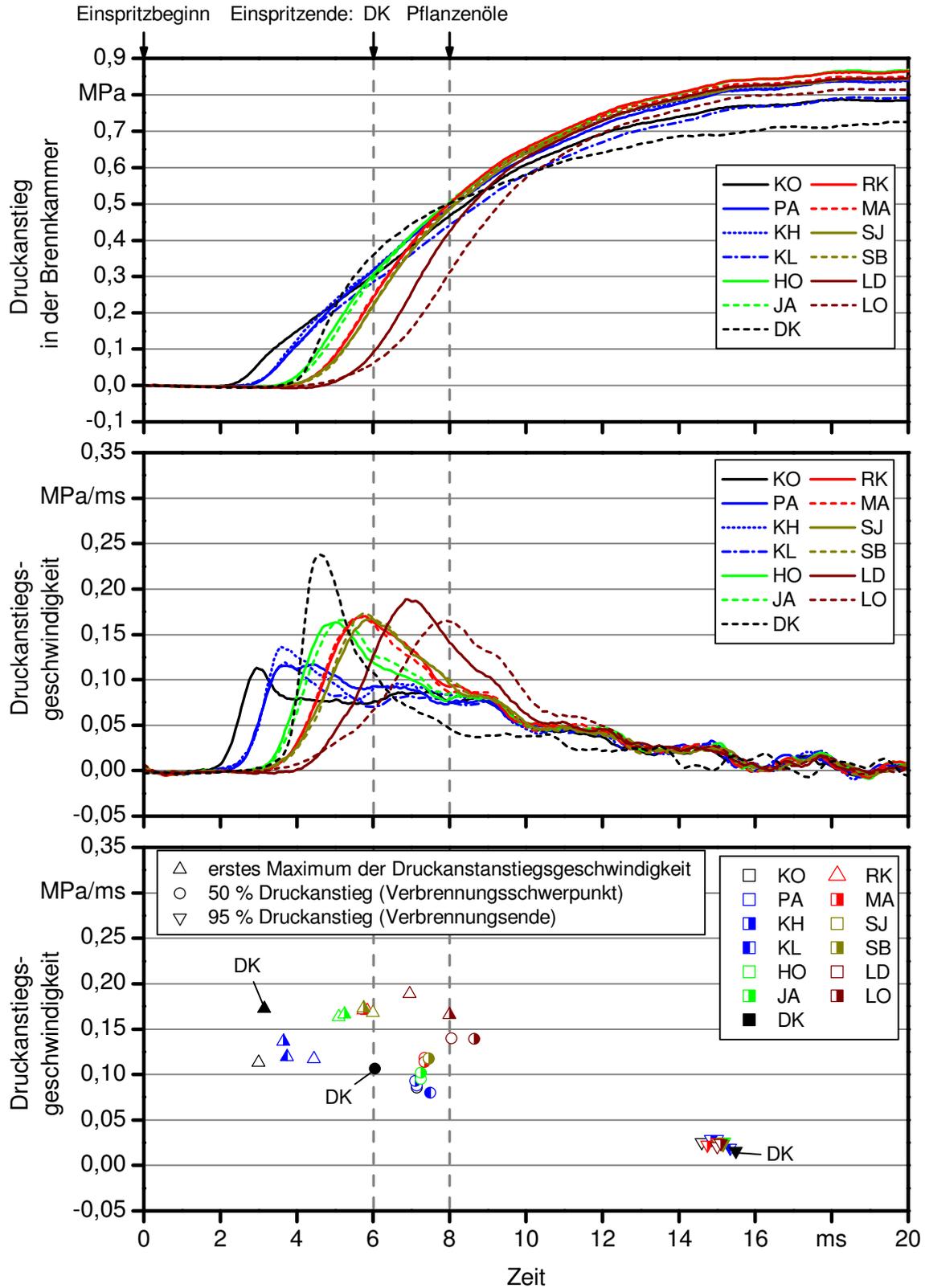


Abbildung 16: Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselmotorkraftstoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 2,2 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C)

Mit Ausnahme der beiden Pflanzenöle Leinöl und Leindotteröl, kann bezüglich der Lage des Verbrennungsschwerpunkts mit $7,3 \pm 0,2$ ms kein Unterschied zwischen den Pflanzenölen festgestellt werden und der Zeitpunkt entspricht in etwa dem bei 3,4 MPa Brennkammerdruck. Leindotteröl und Leinöl zünden erst nach etwa der Hälfte des Einspritzvorgangs und damit im Vergleich zu den anderen Pflanzenölen deutlich später. Dadurch verschiebt sich auch der Verbrennungsschwerpunkt für diese beiden Öle nach hinten. Das Verbrennungsende ist bei allen Pflanzenölen in etwa gleich. Wie bei 3,4 MPa Brennkammerdruck sind somit auch bei 2,2 MPa nur beim Zündverzug und in der ersten Verbrennungsphase wesentliche Unterschiede zwischen den Pflanzenölen erkennbar.

Beim Referenzdiesel ist bei einem Brennkammerdruck von 2,2 MPa, wie bei 3,4 MPa, eine größere maximale Druckanstiegsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Pflanzenölen festzustellen. Die zweite Verbrennungsphase ist bei Referenzdiesel nicht erkennbar, der Abfall von dp/dt verläuft wie beim Brennkammerdruck von 3,4 MPa. Der erste Druckanstieg mit Referenzdiesel erfolgt bei ca. 4 ms in etwa zur selben Zeit wie bei HO-Sonnenblumenöl und Jatropaöl.

Brennkammerdruck 1,0 MPa

Die weitere Absenkung des Brennkammerdruckes auf 1,0 MPa führt zu einer nochmals verzögerten Zündung und Verbrennung, wie aus Abbildung 17 hervorgeht. Für die meisten Pflanzenöle und auch für den Referenzdieselmotorkraftstoff findet ein deutlicher Druckanstieg erst nach Einspritzende statt. Für alle Kraftstoffe bewegt sich der Druckanstieg anfänglich vergleichsweise lang auf einem niedrigen Niveau. Das Maximum des Druckanstiegs liegt für die Pflanzenöle im Mittel bei ca. 0,75 MPa und damit deutlich niedriger als bei den anderen Brennkammerdrücken. Da die Einspritzmenge in etwa gleich bleibt (geringfügige Änderungen ergeben sich nur aufgrund des unterschiedlichen Gegendrucks in der Brennkammer) kann davon ausgegangen werden, dass der geringere Druckanstieg auch auf zunehmende unvollständige Verbrennung zurückgeführt werden kann. Aus motorischen Untersuchungen ist nach HEYWOOD (1988) [74] bekannt, dass ein längerer Zündverzug zu einer Erhöhung der Kohlenwasserstoffemissionen führt, da ein steigender Anteil an Kraftstoff aufgrund von zu starker Vermischung mit Luft außerhalb der Zündgrenzen liegt. Dies führt dazu, dass diese Kraftstoffanteile durch langsamere Reaktionsmechanismen oxidiert werden und daher häufig unvollständig ablaufen.

Die mischungs-kontrollierte Verbrennungsphase ist bei keinem der Kraftstoffe am Kurvenverlauf zu erkennen. Auch die durch einen langsamen Abfall von dp/dt gekennzeichnete dritte Verbrennungsphase ist nur bei Kokosnussöl, Palmöl und den Pflanzenölmischungen in Ansätzen zu erkennen. Die bei anderen Brennkammerdrücken beobachtete Tendenz, dass mit längerem Zündverzug das Maximum von dp/dt während der ersten Verbrennungsphase steigt, kann auch hier zum Teil beobachtet werden. Bei Leinöl und Leindotteröl jedoch ist das Maximum deutlich niedriger als bei den früher zündenden Pflanzenölen. Diese Pflanzenöle weisen den längsten Zündverzug und auch die größte Differenz im maximalen Druckanstieg im Vergleich zu den Messungen bei 3,4 und 2,2 MPa Brennkammerdruck auf. Dies deutet auf einen größeren Anteil unvollständiger Verbrennung im Vergleich zu den anderen Pflanzenölen hin.

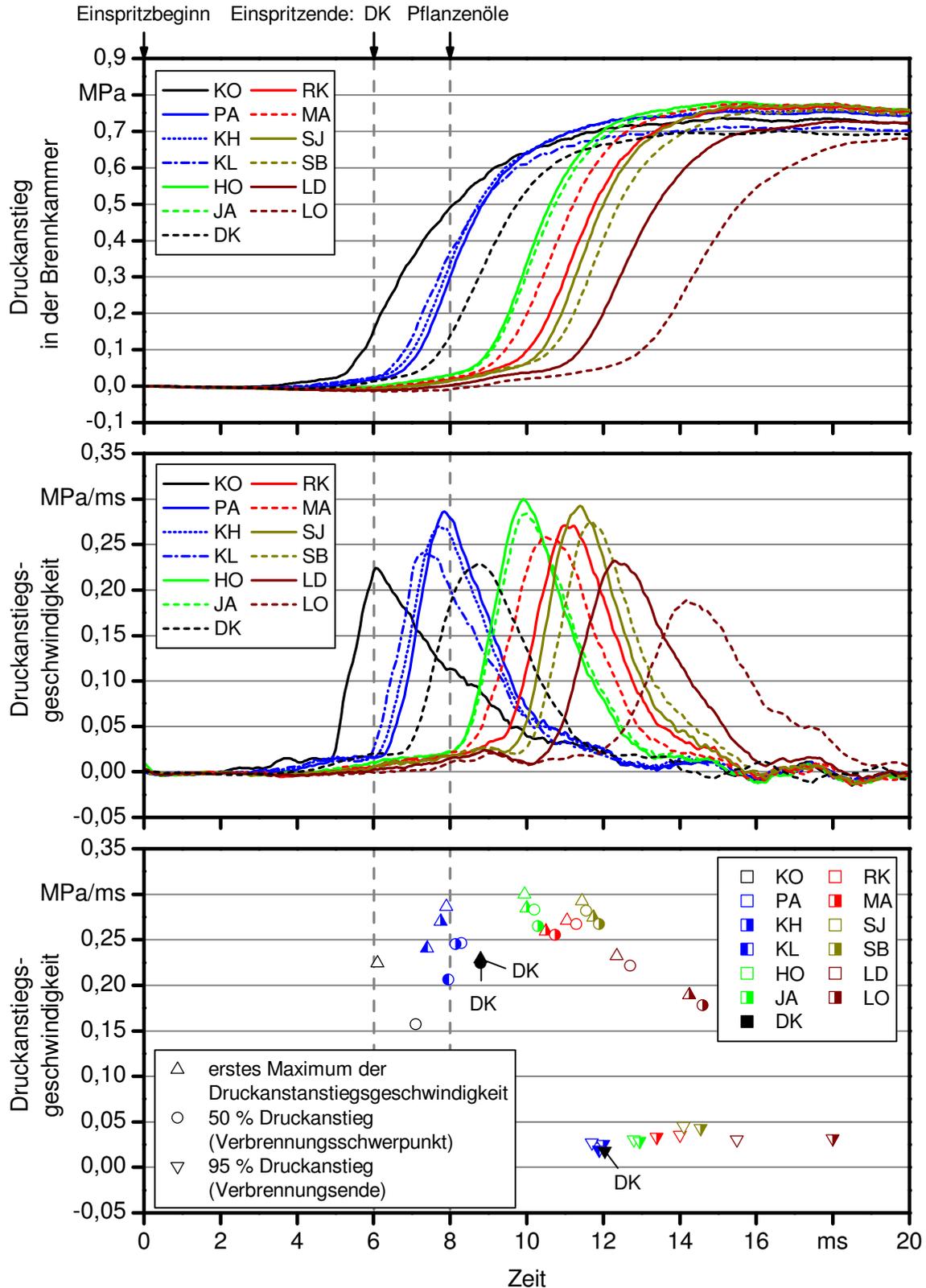


Abbildung 17: Druckanstieg und Druckanstiegsgeschwindigkeit in der Brennkammer des FIT bei Einspritzung verschiedener Pflanzenöle und Dieselloststoff (DK) sowie daraus abgeleitete charakteristische Punkte der Verbrennung (Brennkammerdruck: 1,0 MPa; Brennkammertemperatur: 525 °C)

Die Abweichung von der bisher beobachteten Tendenz zur höheren Druckanstiegsgeschwindigkeit während der ersten Verbrennungsphase bei längerem Zündverzug scheint hier von der unvollständigen Verbrennung dieser Pflanzenöle beeinflusst zu werden. Durch die späte Zündung wird auch der Verbrennungsschwerpunkt weiter nach hinten verschoben und liegt zeitlich nahe am Maximum der Druckanstiegsgeschwindigkeit.

Bei dem geringen Brennkammerdruck von 1,0 MPa dominieren der Zündverzug und die erste Verbrennungsphase den gesamten Verbrennungsverlauf, so dass die anderen beiden Phasen kaum noch zu identifizieren sind. Der Großteil der Verbrennung findet während der vorgemischten Verbrennungsphase statt.

Der anfänglich flache Druckanstieg des Referenzdiesels verläuft in etwa wie bei Palmöl und den Pflanzenölmischungen. Eine deutliche Beschleunigung des Druckanstiegs erfolgt jedoch zu einem späteren Zeitpunkt als bei den genannten Pflanzenölen. Der Verlauf von dp/dt des Referenzdiesels entspricht in seiner Form denjenigen der meisten Pflanzenöle.

Fazit

Es zeichnet sich ab, dass der FIT für die Bewertung des Zünd- und Verbrennungsverhaltens von Pflanzenölen gut geeignet ist. Unterschiede zwischen den Pflanzenölen sind primär im Zündverzug und der darauf folgenden ersten Verbrennungsphase festzustellen. Diese Differenzen nehmen bei fallendem Brennkammerdruck zu und sind beim niedrigsten untersuchten Brennkammerdruck von 1,0 MPa am stärksten zu beobachten. Dieser Brennkammerdruck ist zwar von realen motorischen Bedingungen am weitesten entfernt (siehe hierzu auch Kapitel 5.1.2), Unterschiede im Zünd- und Verbrennungsverhalten zwischen den Pflanzenölen sind jedoch deutlicher zu erkennen.

In den beiden letzten Verbrennungsphasen sind zwischen den Pflanzenölen keine Unterschiede zu verzeichnen, insofern diese nicht durch die erste Verbrennungsphase überlagert werden. Dies ist beispielsweise beim Druck von 1,0 MPa bei allen Pflanzenölen festzustellen. Die erste Verbrennungsphase wird durch die Dauer des Zündverzugs beeinflusst. Je länger der Zündverzug desto größer ist das Maximum der Druckanstiegsgeschwindigkeit während der ersten Verbrennungsphase. Im Zündverzug sind zwischen den Pflanzenölen große Unterschiede zu erkennen, welche sich auf den Ablauf der weiteren Verbrennung auswirken. Aufgrund dessen wird der Zündverzug im Folgenden näher untersucht.

5.2.2 Zündverzug

Einen Überblick zu den im FIT gemessenen Zündverzügen gibt Tabelle 19. Es ist bei allen Kraftstoffen mit steigendem Brennkammerdruck eine Verkürzung des Zündverzuges festzustellen. Bei den verschiedenen Pflanzenölen wurden sehr unterschiedliche Zündverzüge ermittelt, die sich hinsichtlich ihres absoluten Betrages mit steigendem Brennkammerdruck verringerten. Bei gleichem Brennkammerdruck wies Kokosnussöl

immer den kürzesten Zündverzug auf, während für Leinöl immer der längste festgestellt wurde.

Tabelle 19: Mittelwerte der im FIT gemessenen Zündverzögerungen für verschiedene Pflanzenöle und Dieselkraftstoff bei unterschiedlichen Brennkammerdrücken (Pflanzenöle aufsteigend sortiert nach MD)

Kraftstoff	MC	MD	Zündverzug in ms		
			Brennkammerdruck 1,0 MPa	Brennkammerdruck 2,2 MPa	Brennkammerdruck 3,4 MPa
KO	13,0	0,12	4,74	2,58	1,85
PA	17,1	0,62	6,06	3,14	2,25
KH	15,9	0,63	5,75	3,13	2,13
KL	14,3	0,63	5,54	3,12	2,01
HO	18,0	1,00	7,42	3,98	2,42
JA	17,7	1,22	7,55	4,11	2,45
RA	18,0	1,29	8,10	4,50	2,64
MA	17,8	1,42	7,90	4,48	2,70
SJ	17,9	1,43	8,30	4,56	2,59
SB	17,9	1,48	8,32	4,41	2,57
LD	18,4	1,75	8,96	5,48	3,13
LO	17,9	2,04	10,08	5,93	3,33
DK	- ¹⁾	- ¹⁾	6,16	4,03	2,75

¹⁾ Einordnung nicht möglich, da Dieselkraftstoff aus verschiedensten Kohlenwasserstoffen besteht

Palmöl sowie die Pflanzenölmischungen KH und KL lagen bezüglich ihres Zündverzuges bei allen Brennkammerdrücken nahe beisammen. Dies gilt insbesondere für den Brennkammerdruck von 2,2 MPa. KH und KL wurden mit dem Ziel gemischt, um die gleiche mittlere Anzahl an Doppelbindungen (MD) wie von Palmöl einzustellen. Es war jedoch auch eine geringfügige Abnahme des Zündverzugs in der Reihenfolge Palmöl, Mischung KH und Mischung KL festzustellen. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen (MC), also die Kettenlänge der Fettsäuren, ab. Auch für Rapsöl, Maiskeimöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl lagen die gemessenen Zündverzögerungen bei allen Brennkammerdrücken auf etwa gleichem Niveau. Diese Pflanzenöle sind ebenfalls durch eine ähnliche MD charakterisiert.

Der zum Vergleich untersuchte Referenzdieselmotorkraftstoff mit einer Cetanzahl von 53,9 wies mittlere Zündverzögerungen von 6,16 ms bei 1,0 MPa Brennkammerdruck, 4,03 ms bei 2,2 MPa und 2,75 ms bei 3,4 MPa auf. Beim niedrigsten Brennkammerdruck entspricht der Zündverzug in etwa dem von Palmöl, bei 2,2 MPa dem von HO-Sonnenblumenöl und Jatropaöl sowie bei 3,4 MPa eher dem von Rapsöl, Maiskeimöl, Sojaöl und Son-

nenblumenöl. Beim Versuch anhand des Referenzdieselmotors die Pflanzenöle zu unterscheiden in Pflanzenöle mit einer abgeleiteten Cetanzahl von über oder unter 53,9, ergibt sich in Abhängigkeit vom Brennkammerdruck eine jeweils andere Einordnung (siehe Abbildung 18). Während bei 1,0 MPa Brennkammerdruck nur vier Pflanzenöle eine höhere abgeleitete Cetanzahl aufweisen, so sind es bei 3,4 MPa zehn. Dies verdeutlicht die Problematik der Anwendung der Cetanzahlskalierung zur Bewertung der Zündwilligkeit von alternativen Kraftstoffen.

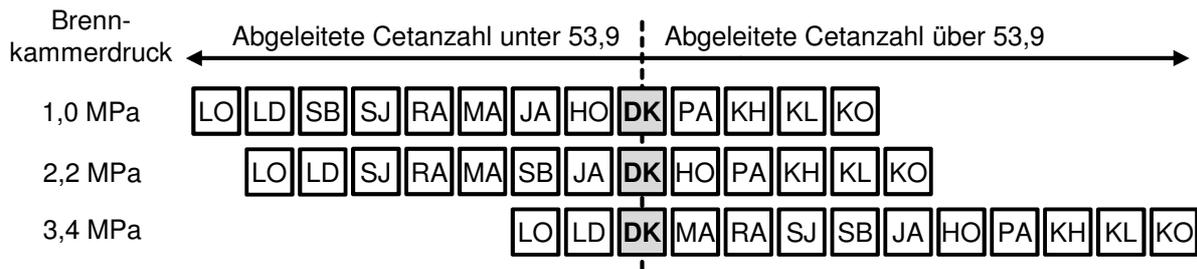


Abbildung 18: Einordnung der verschiedenen Pflanzenöle anhand des gemessenen Zündverzugs im Vergleich zum Referenzdieselmotors mit einer Cetanzahl von 53,9 bei verschiedenen Brennkammerdrücken

Die multiple lineare Regressionsanalyse (siehe Kapitel 4.3.1) zur Schätzung des Einflusses der aus der Fettsäurezusammensetzung berechneten Größen MD und MC auf den Zündverzug ergab, dass mit MC bei einem Signifikanzniveau von 5 % kein signifikanter Erklärungsbeitrag zu den gemessenen Zündverzügen geleistet werden kann. MC wurde deshalb als Variable aus dem Modell entfernt und eine weitere lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Hierbei wurde unabhängig vom Brennkammerdruck eine lineare Abhängigkeit des Zündverzuges der verschiedenen Pflanzenöle von der MD festgestellt. Mit steigender MD steigt auch der Zündverzug an. Die Abhängigkeit von der MD ist höchst signifikant und die Modelle der Regressionsanalyse weisen ein gutes korrigiertes Bestimmtheitsmaß auf. In den Gleichungen (5-5) bis (5-7) sind die Ergebnisse der Regressionsanalyse dargestellt, weitere statistische Details zu den Modellen können Anhang 5 entnommen werden.

$$\tau_{ZV1,0} = (2,81 \cdot MD + 4,20)ms \quad R_{korr}^2 = 0,972 \quad (5-5)$$

$$\tau_{ZV2,2} = (1,78 \cdot MD + 2,09)ms \quad R_{korr}^2 = 0,963 \quad (5-6)$$

$$\tau_{ZV3,4} = (0,75 \cdot MD + 1,66)ms \quad R_{korr}^2 = 0,914 \quad (5-7)$$

In Abbildung 19 sind die Ergebnisse zum Einfluss der MD auf den Zündverzug zusammenfassend dargestellt. Die Verlängerung des Zündverzuges von den untersuchten

Pflanzenölen kann somit primär auf die Unterschiede hinsichtlich der Anzahl an Doppelbindungen in den Fettsäuren zurückgeführt werden.

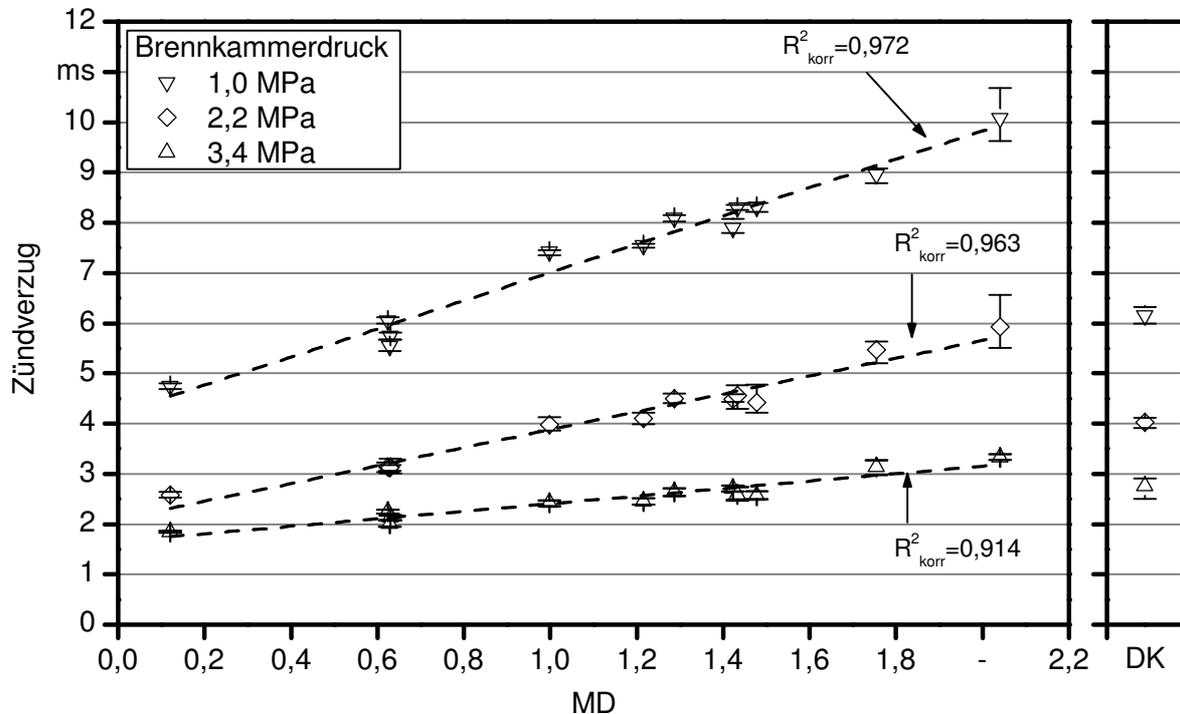


Abbildung 19: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen sowie Mittelwerte und Spannweiten der gemessenen Zündverzüge verschiedener Pflanzenöle bei verschiedenen Brennkammerdrücken in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff (DK)

Da die Dauer des Zündverzugs, neben der Pflanzenölart, vor allem auch durch den Brennkammerdruck beeinflusst wird, soll ein allgemeines Modell unter Einbezug des Brennkammerdruckes entwickelt werden. Ausgangsbasis hierfür ist folgender empirischer Ansatz, der nach HEYWOOD (1988) [74] und PISCHINGER et al. (2009) [125] weiteste Verbreitung zur Abschätzung des Zündverzugs fand:

$$\tau_{ZV} = A \cdot p_B^{-n} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T_B}\right)} \quad (5-8)$$

Neben dem Zündverzugs τ_{ZV} (in ms) stellt p_B (in MPa) den Brennkammerdruck, R (in J/(mol*K)) die universelle Gaskonstante und T_B (in K) die Brennkammertemperatur dar. A , n und E_a sind Konstanten, die anhand von Experimenten zu bestimmen sind und unter anderem vom Kraftstoff abhängen. E_a (in J/mol) wird dabei als scheinbare Aktivierungsenergie für den Selbstzündungsprozess bezeichnet [74].

Da anhand der bisherigen Ergebnisse bereits festgestellt werden kann, dass sich bei gleichem Brennkammerdruck der Zündverzugs der verschiedenen Pflanzenöle unter-

scheidet, sollen auch die zur Charakterisierung geeigneten Variablen MC und MD mit in den Ansatz zur Modellbildung aufgenommen werden. Aufgrund dessen wird E_a wie folgt substituiert:

$$E_a = D \cdot MD + C \cdot MC \quad (5-9)$$

D und C stellen die anhand der Messdaten zu bestimmenden Konstanten dar.

Da bisher MD als primäre Einflussgröße auf den Zündverzug bestimmt wurde und MC keinen signifikanten Erklärungsbeitrag leisten konnte, erfolgt die Substitution von E_a in einer zweiten Variante ohne MC:

$$E_a = D \cdot MD \quad (5-10)$$

Damit ergeben sich folgende zwei Modellgleichungen:

$$\tau_{ZV} = A \cdot p_B^{-n} \cdot e^{\left(\frac{D \cdot MD + C \cdot MC}{R \cdot T_B}\right)} \quad \text{Modell 1} \quad (5-11)$$

$$\tau_{ZV} = A \cdot p_B^{-n} \cdot e^{\left(\frac{D \cdot MD}{R \cdot T_B}\right)} \quad \text{Modell 2} \quad (5-12)$$

Die Bestimmung der Konstanten A, n, D und C erfolgte mit Hilfe der Software Origin 8.6 mittels Iteration bis zur Minimierung der nicht erklärten Residuen. Neben den insgesamt 36 Stichproben des gemessenen Zündverzugs (Tabelle 19) flossen die universelle Gas-konstante mit 8,3144621 J/(mol*K) und die Brennkammertemperatur mit 798 K in die Modelle ein. In Tabelle 20 sind die errechneten Konstanten beider Modelle dargestellt.

Tabelle 20: Berechnete Konstanten zu den Modellen zur Abschätzung des Zündverzugs verschiedener Pflanzenöle im FIT anhand des Brennkammerdrucks und strukturbezogener Kenngrößen der Pflanzenöle

	A	n	D in J/mol	C in J/mol
Modell 1	3,11	0,8229	2228	183
Modell 2	4,69	0,8224	2579	-

Mit beiden Modellen kann der Zündverzug der verschiedenen Pflanzenöle im FIT gut abgeschätzt werden. Modell 1, in dem beide strukturbezogenen Kenngrößen enthalten sind, weist mit einem korrigierten Bestimmtheitsmaß von 0,985 und einem Standardfehler von 0,28 ms etwas bessere Werte auf als Modell 2 mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,983 und einem Standardfehler von 0,30 ms. In Abbildung 20 sind die mittels der Modelle berechneten Zündverzüge im Vergleich zu den gemessenen dargestellt. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen, so dass eine gute Anwendbarkeit der Modelle zur Abschätzung des Zündverzugs von Pflanzenölen im FIT gegeben ist.

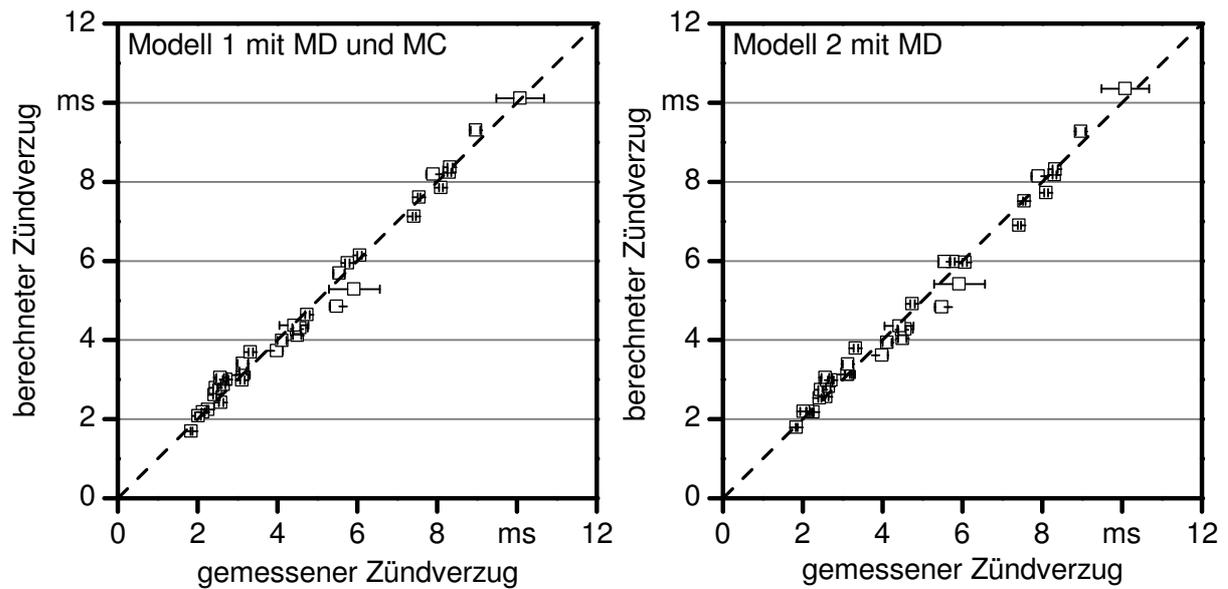


Abbildung 20: Vergleich der berechneten Zündverzüge mit den Mittelwerten und Spannweiten der gemessenen Zündverzüge der beiden Modelle

Ein durchgeführter Modellvergleich mit Hilfe des „Akaike Informationskriterium Tests“ ergibt, dass Modell 1 mit höherer Wahrscheinlichkeit für eine korrekte Erklärung der gemessenen Zündverzüge dienen kann. Im Unterschied zu den Modellen aus der multiplen linearen Regressionsanalyse kann bei diesem Modell auch MC einen signifikanten Erklärungsbeitrag leisten, dies wird durch den t-Test bestätigt.

Um die Allgemeingültigkeit des Modells besser einschätzen zu können, wurden Messdaten von FREEDMAN et al. (1990) [65] für technische Triacylglyceride herangezogen. Abbildung 21 zeigt die nach Modell 1 berechneten Zündverzüge im Vergleich zu den Messwerten. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Messwerte mit einem anderen Messgerättyp ermittelt wurden. Der verwendete Messgerättyp wies beispielsweise ein anderes Einspritzsystem mit einer Zapfendüse auf. Der Brennkammerdruck betrug bei den Messungen 3,5 MPa und die Brennkammertemperatur 580 °C. Diese Geräteeinstellungen weichen ebenfalls von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ab, werden aber innerhalb des Modells berücksichtigt. Trotz der aufgeführten Unterschiede, kann mit dem Modell der Zündverzug der technischen Triacylglyceride in guter Näherung beschrieben werden. Die Messdaten von FREEDMAN et al. (1990) [65] und die berechneten Zündverzüge sind in Anhang 6 aufgeführt. Weitere Messdaten zum Zündverzug von Pflanzenölen oder technischen Triacylglyceriden liegen nicht vor.

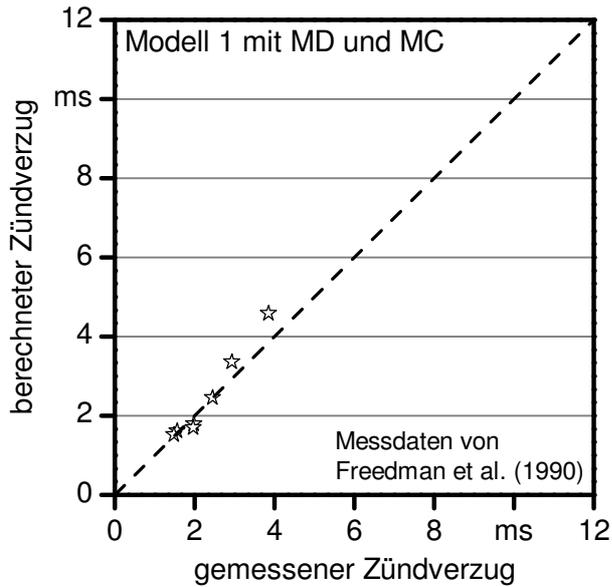


Abbildung 21: Vergleich von nach Modell 1 berechneten Zündverzügen für technische Triacylglyceride mit Messdaten von FREEDMAN et al. (1990) [65]

Abbildung 22 zeigt den Einfluss des Brennkammerdrucks auf den mit Modell 1 berechneten Zündverzug für verschiedene MD und MC.

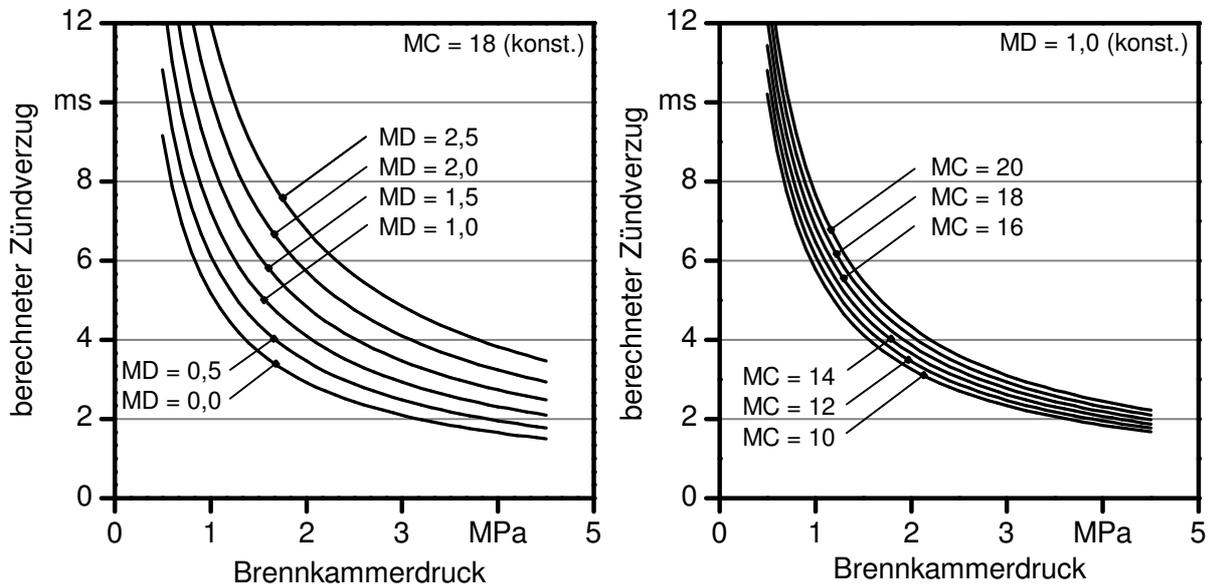


Abbildung 22: Einfluss des Brennkammerdrucks auf den mit Modell 1 berechneten Zündverzug für verschiedene MD (links) und MC (rechts)

Mit abnehmendem Brennkammerdruck steigt der Zündverzug an und die Größe des Einflusses von MD und MC auf den Zündverzug erhöht sich. Das Einbringen einer Doppelbindung wirkt sich im Vergleich zur Verlängerung der Kettenlänge der Fettsäure um ein

Kohlenstoffatom deutlich stärker aus. So führt die Erhöhung von MD um eine Einheit bei 2,2 MPa Brennkammerdruck zu einer Verlängerung des Zündverzugs von etwa 1 ms. Die Kettenlänge muss jedoch um zehn Kohlenstoffatome erweitert werden, um in etwa eine gleiche Auswirkung auf den Zündverzug zu erreichen wie eine Erhöhung von MD um eine Doppelbindung.

5.2.3 Einordnung der Ergebnisse

Neben dem Brennkammerdruck beeinflussen die Anzahl an Doppelbindungen und die Anzahl an Kohlenstoff-Atomen in den Fettsäuren der Triacylglyceride den Zündverzug sowie die darauf folgende erste Verbrennungsphase. Die Bedeutung dieser beiden Phasen am gesamten Zünd- und Verbrennungsverhalten nimmt mit geringerem Brennkammerdruck zu. Für die nachgelagerten Verbrennungsphasen kann kein Einfluss der Fettsäurezusammensetzung der Pflanzenöle festgestellt werden, sofern weitere Verbrennungsphasen erkennbar sind und nicht durch die erste Phase verdrängt werden.

Von den beiden strukturbezogenen Kenngrößen mittlere Anzahl an Doppelbindungen (MD) und mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) beeinflusst MD das Zündverhalten stärker als MC. Qualitativ zeigen die Ergebnisse eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von FREEDMAN et al. (1990) [65], welche mit technischen Triacylglyceriden und einem anderen Gerät gewonnen wurden, siehe hierzu auch Kapitel 2.5.3. Der Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge der Fettsäuren der Triacylglyceride auf das Zündverhalten war auch in dieser Untersuchung deutlich schwächer als der Einfluss der Doppelbindungen.

Anhand der ermittelten Zusammenhänge zwischen den strukturbezogenen Kenngrößen mit bestimmten Kraftstoffeigenschaften sowie dem Zündverzug, werden in Verbindung mit aus der Literatur bekannten Beziehungen mögliche Gründe für das beobachtete Verhalten abgeleitet. Hierbei soll unterschieden werden in Auswirkungen auf den physikalischen sowie den chemischen Zündverzug (siehe hierzu auch Kapitel 2.4), um Wirkungsweisen abschätzen zu können.

Physikalischer Zündverzug

Dem physikalischen Teil des Zündverzuges werden die Prozesse Kraftstoffzerstäubung, Tröpfchenbildung, Kraftstoffverdampfung und Mischung von Kraftstoff und Luft zugeteilt. Der Ablauf dieser Prozesse wird von Brennkammerdruck, -temperatur und -geometrie, Einspritzdruck, Düsenlochdurchmesser und Kraftstoffeigenschaften beeinflusst [74]. Bei gleichem Brennkammerdruck können die Unterschiede im physikalischen Zündverzug zwischen den Pflanzenölen somit primär auf die Kraftstoffeigenschaften zurückgeführt werden, da alle anderen Einflussfaktoren bei den Messungen mit dem FIT konstant bleiben.

Untersuchungen von EJIM et al. (2007) [53] zum Einfluss von Kraftstoffdichte, Oberflächenspannung und Viskosität von verschiedenen FAME auf das Zerstäubungsverhalten

an einer Einspritzdüse identifizierten die Viskosität als größten Einflussfaktor. Unterschiede in der Dichte und der Oberflächenspannung waren zu vernachlässigen. ALLEN et al. (1999) [7] kommen ebenfalls zum Ergebnis, dass Unterschiede von $\pm 5\%$ in der Oberflächenspannung kaum einen Einfluss auf das Zerstäubungsverhalten ausüben. Nachdem auch in dieser Untersuchung die größeren Differenzen zwischen den Pflanzenölen bei der kinematischen Viskosität liegen und sich die Oberflächenspannung sowie die Dichte nur in geringerem Maße unterscheiden, werden Veränderungen im Zerstäubungsverhalten primär auf die Viskosität zurückgeführt.

Mit höherer Viskosität des Kraftstoffs verschlechtert sich das Zerstäubungsverhalten [53]. Da die Viskosität durch MC und MD nach Formel (4-25) beschrieben werden kann, sollte sich das Zerstäubungsverhalten mit zunehmender MC und abnehmender MD verschlechtern und der physikalische Teil des Zündverzugs verlängern. Auch die Verdampfung der Kraftstofftröpfchen kann dem physikalischen Teil des Zündverzugs zugeordnet werden. Untersuchungen zum Verdampfungsverhalten von verschiedenen Pflanzenölen sind nach ZONG et al. (2010) [166] kaum verfügbar, aufgrund dessen wird häufig auf Daten von PERRY et al. (1949) [122] zurückgegriffen. Demnach steigen der Dampfdruck und die Verdampfungsenthalpie bei steigender Kettenlänge der Fettsäuren der Triacylglyceride an, während ein Einfluss der Doppelbindungen nicht festgestellt werden kann.

Anhand der Kraftstoffeigenschaften lassen sich somit folgende Auswirkungen auf den physikalischen Zündverzug in Abhängigkeit von den strukturbezogenen Kenngrößen MC und MD erwarten:

- Eine steigende MD bei konstantem MC führt zu einer Verringerung der kinematischen Viskosität, der Dampfdruck bleibt konstant. Aufgrund dessen ist eine Verbesserung des Zerstäubungsverhaltens zu erwarten und damit eine Verkürzung des physikalischen Zündverzugs.
- Eine konstante MD bei steigender MC führt zu einer Erhöhung von kinematischer Viskosität und Dampfdruck. Somit sollte sich das Zerstäubungs- und Verdampfungsverhalten verschlechtern und in der Folge der physikalische Zündverzug verlängern.

Chemischer Zündverzug

Mit dem Beginn der Verdampfung laufen erste chemische Vorreaktionen des Kraftstoffdampfes mit Luftsauerstoff ab, bis es zur Selbstzündung kommt. Diese Zeitspanne umfasst den chemischen Zündverzug. Der chemische Zündverzug wird neben dem Kraftstoff vor allem durch die Temperatur, den Druck und das Kraftstoff/Luft-Verhältnis beeinflusst [133]. In Bezug auf die durchgeführten Untersuchungen mit den Pflanzenölen können bei konstanter Einspritzmenge und gleichem Brennkammerdruck und -temperatur Unterschiede im chemischen Zündverzug auf den Kraftstoff zurückgeführt werden.

Um den Einfluss des Kraftstoffs auf die chemischen Reaktionen bis zur Oxidation zu bestimmen, werden komplexe reaktionskinetische Modelle entwickelt und mit experimentel-

len Untersuchungen abgeglichen. Wenngleich in den letzten Jahren große Fortschritte in diesem Bereich erzielt wurden, besteht nach wie vor Forschungsbedarf, um Reaktionsmechanismen für die Oxidation von verschiedenen Molekülstrukturen ermitteln zu können [126]. Für komplexe Moleküle wie Triacylglyceride wurden bisher keine Untersuchungen durchgeführt, so dass auf Erfahrungen mit verwandten Molekülen wie FAME zurückgegriffen wird, die zumindest in Bezug auf den Fettsäurerest eine ähnliche Molekülstruktur aufweisen.

Hierfür entwickelten WESTBROOK et al. (2011) [158] detaillierte chemische Reaktionsmechanismen, um das Zündverhalten zu modellieren. Bei Umgebungstemperaturen von mehr als ca. 900 K waren nur wenige Unterschiede zwischen den untersuchten FAME festzustellen. Für niedrigere Temperaturen zeigten sich jedoch deutliche Differenzen. Mit steigender Anzahl an Doppelbindungen verlängerte sich der Zündverzug. Am Anfang der modellierten Reaktionsmechanismen steht eine H Abstraktion (siehe hierzu auch Kapitel 2.4). Die Abspaltung von H erfolgt bei vorhandenen Doppelbindungen vorzugsweise an allylen und bis-allylen Positionen, da an dieser Stelle der geringste Energieaufwand nötig ist. Die Energiebeträge für die H Abstraktion von verschiedenen in Fettsäuren vorkommenden Bindungen sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Energieaufwand für die Dissoziation eines H Atoms [17]

Position der H Abstraktion	Dissoziationsenergie
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{v} \\ \text{v} \\ \text{CH}_2 - \end{array}$	422 kJ/mol
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{v} \\ \text{v} \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \end{array}$	410 kJ/mol
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{v} \\ \text{v} \\ -\text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \end{array}$	322 kJ/mol
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{v} \\ \text{v} \\ -\text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \end{array}$	272 kJ/mol

An die Stelle von H lagert sich O₂ an und im Anschluss kommt es zu einer internen Isomerisierungsreaktion (Reaktion (2-3), Kapitel 2.4), bei der ein H Atom von einer anderen Stelle des Moleküls an die O-O Gruppe angelagert wird. Diese interne Isomerisierungsreaktion wird nach WESTBROOK et al. (2011) [158] durch die Anwesenheit von Doppelbindungen behindert. Diese Isomerisierungsreaktion wurde deshalb bei vorhandenen Doppelbindungen vollständig aus dem Reaktionsmodell entfernt, um den in der Realität verlängerte Zündverzug korrekt abbilden zu können. Die Vorreaktionen bis zur Zündung müssen somit an anderer Stelle der Kohlenwasserstoffketten ablaufen, an denen zwar die H Abstraktion aufgrund der höheren Dissoziationsenergie später erfolgt, aber die wei-

teren Reaktionen nicht behindert werden. Die Autoren führen jedoch an, dass hier noch Forschungsbedarf bestehe, um noch genauere Reaktionsmechanismen zu identifizieren. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit Pflanzenölen, deren Hauptbestandteile Fettsäuren sind, zeigen ebenfalls eine Verlängerung des Zündverzugs mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen. Der angeführte Mechanismus für FAME könnte somit auch zur Erklärung der Unterschiede bei den Pflanzenölen herangezogen werden. Aus Untersuchungen zu n-Alkanen und 2-Methylalkanen zeichnet sich nach SARATHY et al. (2011) [140] ab, dass mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoffatomen die Reaktivität zunimmt und sich aufgrund dessen im Temperaturbereich unter 900 K die Zündverzugszeit verkürzt.

Nach den derzeit aus der Literatur bekannten Einflüssen der Molekülstruktur auf den chemischen Zündverzug lässt sich somit für die verschiedenen Pflanzenöle folgendes Verhalten ableiten:

- Eine steigende MD bei konstantem MC führt zu einer Verlängerung des chemischen Zündverzugs.
- Eine konstante MD bei steigender MC führt zu einer Verkürzung des chemischen Zündverzugs.

Die Variation des im FIT ermittelten Zündverzuges (Summe aus physikalischem und chemischem Zündverzug) kann mit Hilfe der strukturbezogenen Kenngrößen MD und MC mit Hilfe von Modell 1 (Gleichung (5-11)) gut beschrieben werden. Von den beiden Kenngrößen zeigt MD den größten Einfluss auf den Zündverzug. Mit steigender MD steigt auch der Zündverzug an. Anhand der bisherigen Überlegungen resultiert dieses Verhalten primär aus dem chemischen Teil des Zündverzugs, da sich der physikalische Zündverzug mit steigender MD bei gleicher MC verkürzen sollte. In geringerem Umfang führt auch eine Erhöhung von MC zu einer Verlängerung des gesamten Zündverzugs. Dieses Verhalten scheint primär auf Veränderungen im physikalischen Teil des Zündverzuges zurückzuführen sein, denn im chemischen Teil des Zündverzugs sollte eine Verlängerung der Kettenlänge zu einer Verkürzung des Zündverzugs führen.

In Abbildung 23 sind die diskutierten Auswirkungen der strukturbezogenen Kenngrößen auf den Zündverzug zusammenfassend dargestellt. Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um diese Hypothese zu bestätigen. Insbesondere im Bereich des chemischen Zündverzuges bestehen offene Fragen, da die zur Erklärung angeführten Reaktionsmechanismen zwar für ähnliche Molekülstrukturen gelten, die Triacylglyceride der Pflanzenöle aber deutlich größere Moleküle darstellen.

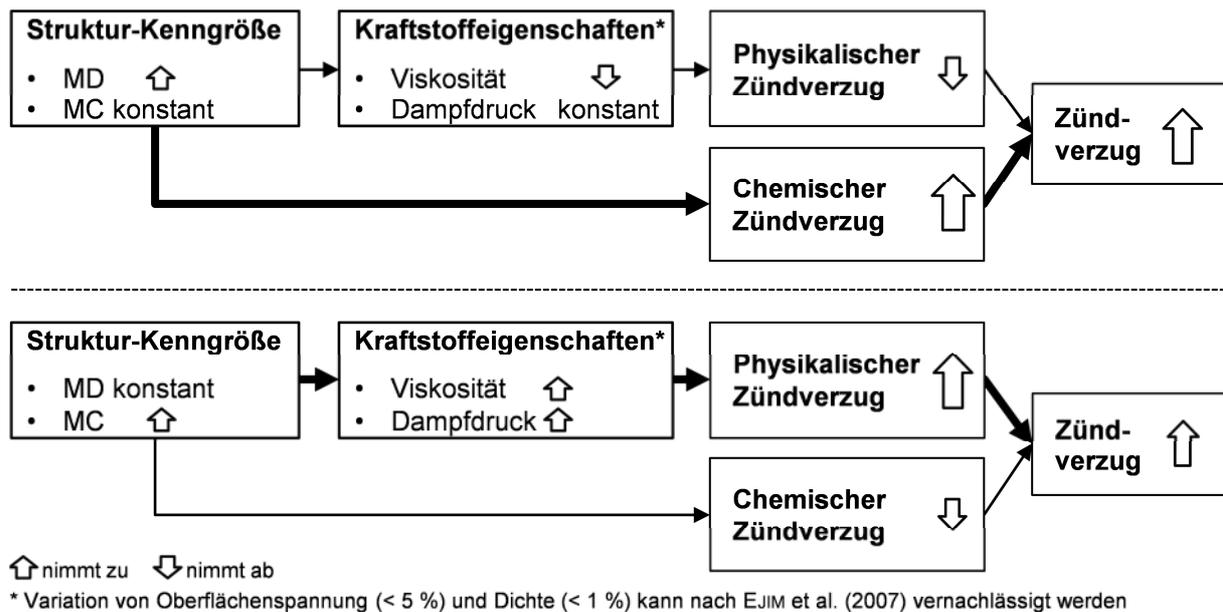


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Auswirkungen von Doppelbindungen und Kettenlänge der Fettsäuren von verschiedenen Pflanzenölen auf den Zündverzug

5.3 Schlussfolgerungen

Für die Stoffgruppe der Pflanzenöle ist eine Unterscheidung des Zündverhaltens mit dem FIT, einem Zündwilligkeitsmessgerät mit konstantem Brennkammervolumen, bei verschiedenen Brennkammerdrücken sehr gut möglich. Dabei ist der gemessene Zündverzug als Bewertungsmaßstab für die Zündwilligkeit von Pflanzenölen sehr gut geeignet, da sich Unterschiede im Zündverhalten mittels der strukturbezogenen Kenngrößen MD und MC erklären lassen. Durch die entwickelten Modelle besteht die Möglichkeit anhand von MD und MC den Zündverzug im FIT zu berechnen.

Anhand der Modelle lässt sich ableiten, dass MD einen vielfach größeren Einfluss auf den Zündverzug ausübt als MC. Mit steigender MD und MC steigt auch der Zündverzug an. Pflanzenöle mit guten Zündeigenschaften zeichnen sich somit durch kurze, gesättigte Fettsäurereste der Triacylglyceride aus.

Die Ergebnisse lassen in Verbindung mit aus der Literatur bekannten Zusammenhängen die Hypothese aufstellen, dass die Verlängerung des Zündverzugs bei steigender MD primär im chemischen Teil des Zündverzugs erfolgt, während eine steigende MC den physikalischen Teil des Zündverzugs stärker beeinflusst. Diese Hypothese muss jedoch durch weitere Forschungsarbeiten bestätigt werden. Dies trifft insbesondere auf den Bereich der ablaufenden Reaktionsmechanismen während des chemischen Zündverzugs zu, da für komplexe Moleküle wie Triacylglyceride bisher keine Untersuchungen durchgeführt wurden und die Hypothese anhand von Reaktionsmechanismen verwandter Stoffe wie FAME abgeleitet wurde.

Der Zündverzug beeinflusst wesentlich die erste, vorgemischte Verbrennungsphase. Mit steigendem Zündverzug verbrennt ein größerer Anteil an Kraftstoff während dieser Verbrennungsphase und es resultieren daraus höhere Druckanstiegsgeschwindigkeiten. Bei der zweiten, mischungs-kontrollierten und der letzten Verbrennungsphase sind zwischen den Pflanzenölen keine Unterschiede zu erkennen. Mit steigendem Brennkammerdruck werden die Differenzen im Zündverzug zwischen den Pflanzenölen geringer, aufgrund dessen nimmt auch der Einfluss auf die Verbrennung ab.

Normung von Pflanzenölkraftstoff

Eine vereinfachte Einordnung der Pflanzenöle im Vergleich zu einem Referenzdieselmotorkraftstoff bekannter Cetanzahl (ermittelt in einem Prüfmotor) anhand des im FIT gemessenen Zündverzugs erscheint nur bedingt möglich, da in Abhängigkeit von eingestellten Betriebsgrößen unterschiedliche Einordnungen im Verhältnis zum Referenzdieselmotorkraftstoff festzustellen sind. Auch die genormten Verfahren zur Zündwilligkeitsbestimmung mit Verbrennungskammern konstanten Volumens (DIN EN 16144 [46] und DIN EN 15195 [43]) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer wesentlichen Betriebsgrößen Brennkammerdruck und -temperatur. Es ist somit fraglich, ob Kraftstoffe aus unterschiedlichen Stoffgruppen im Vergleich zu Referenzkraftstoffen gleich bewertet beziehungsweise eingeordnet werden können. Eine Angleichung der Betriebsparameter bei der Bestimmung der Zündwilligkeit, so wie in der DIN 51605 [44] und der DIN SPEC 51623 [47] vorgesehen, ist hierzu hilfreich. Inwiefern diese vorgegebenen Betriebsbedingungen zu einer im Prüfmotor ermittelten Cetanzahl vergleichbar sind und ob sich diese für einen Vergleich von verschiedenen Stoffgruppen von Kraftstoffen eignen, ist jedoch ungeklärt.

Bei den genormten Verfahren zur Ermittlung der Cetanzahl in Prüfmotoren wird der Zündverzug konstant gehalten und die Gemischbildungsbedingungen im Brennraum (Druck und Temperatur) werden durch Drosselung der Ansaugluft (DIN 51773 [48]) beziehungsweise Änderung des Verdichtungsverhältnisses (DIN EN ISO 5165 [39]) variiert. Bei den genormten Verfahren zur Bestimmung einer abgeleiteten Cetanzahl in Verbrennungskammern konstanten Volumens (DIN EN 16144 [46] und DIN EN 15195 [43]) hingegen werden die Gemischbildungsbedingungen (Druck und Temperatur) in der Brennkammer konstant gehalten und die Bewertung wird anhand des sich ändernden Zündverzugs vorgenommen (siehe Kapitel 2.5). Würden in den Verbrennungskammern ebenfalls der Druck und die Temperatur variiert werden, um den Zündverzug konstant zu halten, so würde diese Vorgehensweise dem der Prüfmotoren näher kommen. Der Zündverzug nach DIN EN ISO 5165 [39] beträgt 2,4 ms und nach DIN 51773 [48] 3,3 ms. Wenn das Ziel der Messung von Kraftstoffen unterschiedlichster Zusammensetzung in Verbrennungskammern konstanten Volumens die Ableitung einer Cetanzahl ist, welche einer im Prüfmotor gemessenen Cetanzahl am nächsten kommen soll, so könnte die angeführte Betriebsstrategie bessere Ergebnisse erzielen. Weitere Angleichungen, zum Beispiel im Bereich des Einspritzsystems, könnten ebenfalls zur Erhöhung der Vergleichbarkeit zwischen den Verfahren beitragen. Um für die Anwender der Normen Unsicherheiten zu minimieren, sollte die Verbesserung der Vergleichbarkeit zwischen den Prüfverfahren Ziel weiterer Forschungsarbeiten sein.

Da die Unterschiede im Zündverzug zwischen den Pflanzenölen durch die strukturbezogenen Kenngrößen der MD und MC sehr gut erklärt werden können, wäre es sinnvoll im Rahmen der Kraftstoffnormen DIN 51605 [44] und DIN SPEC 51623 [47] die Angabe der Zündwilligkeit direkt in Form des Zündverzuges aufzunehmen und auf eine Ableitung der Cetanzahl zu verzichten. Würden zudem auch MD und MC mit in die Pflanzenölnormen aufgenommen, so wäre in Verbindung mit den vorgestellten Modellen eine Berechnung des Zündverzugs anhand dieser beiden Kenngrößen möglich. Ähnlich wie bei der DIN EN 590 [45], wo anhand von Kraftstoffeigenschaften ein Cetanindex berechnet (nach DIN EN ISO 4264 [42]) und angegeben wird, wäre eine Angabe eines Zündverzugsindex für Pflanzenöle möglich. In Verbindung mit dem gemessenen Zündverzug wäre so gegebenenfalls der Einsatz von zündverbessernden Additiven nachweisbar.

6 Emissionsverhalten verschiedener Pflanzenöle

6.1 Bestimmung des Emissionsverhaltens

Die Abgasemissionsmessungen wurden am Traktorenprüfstand des Technologie- und Förderzentrums (TFZ) durchgeführt. Der Prüfstand ist konzipiert für die Messung von gasförmigen Abgaskomponenten und Partikel-Emissionen des Gesamtsystems Traktor mit dem Motor im eingebauten Zustand.

6.1.1 Traktoren

Die Bestimmung des Emissionsverhaltens erfolgte an zwei pflanzenöлтаuglichen Traktoren, welche mit unterschiedlichen Motoren ausgerüstet waren. Traktor 1 war ein John Deere 6930 Premium Traktor mit einem Motor, der zum Zeitpunkt der Messung gültigen Abgasstufe IIIA, ausgerüstet mit einem Common-Rail Einspritzsystem und einer externen, gekühlten Abgasrückführung. Der Traktor war ein Prototyp, welcher vom Hersteller für den Betrieb mit Pflanzenöl konzipiert wurde. Traktor 2 war ein Fendt Farmer Vario 412 der Abgasstufe I, der zum Zeitpunkt der Messungen bereits ca. 4900 Bh aufwies. Der Traktor wurde nach dem Kauf im Jahr 2003 von den Vereinigten Werkstätten für Pflanzenöltechnologie auf den Betrieb mit Rapsölkraftstoff umgerüstet. Ausgerüstet war der Traktor mit einem Dieselmotor mit Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystem. In Tabelle 22 sind wichtige technische Daten der beiden Traktoren zusammengefasst.

Tabelle 22: Technische Daten der Traktoren

Traktor	1	2
Traktortyp	John Deere 6930 Premium	Fendt Farmer Vario 412
Motortyp	PowerTech PLUS	Deutz BF4M2013C
Anzahl der Zylinder	6	4
Anzahl der Ventile/Zylinder	4	4
Hubraum in ccm	6788	3802
Verdichtungsverhältnis	17,0	18,5
Nennleistung in kW	114 ¹⁾	94
Einspritzsystem	Common-Rail	Pumpe-Leitung-Düse
Baujahr des Traktors	2008	2003
Abgasstufe	IIIA	I
Abgasrückführung	extern, gekühlt	-
Betriebsstunden zu Beginn der Messungen	700 und 1200	4900

¹⁾ bei deaktiviertem Intelligent Power Management

6.1.2 Untersuchungsvarianten

Die Untersuchungen zum Einfluss der Fettsäurezusammensetzung beziehungsweise charakteristischer Kenngrößen von Pflanzenölen auf das Emissionsverhalten von pflanzenöлтаuglichen Traktoren erfolgten in drei Abschnitten.

Im ersten Abschnitt (1. Testserie) wurden vier verschiedene Pflanzenöle ausgewählt, welche nur geringe Differenzen hinsichtlich ihrer charakteristischen Kenngrößen aufweisen. Damit sollte geprüft werden, ob der moderne pflanzenöлтаugliche Traktor 1 mit Common-Rail Einspritzsystem mit den Pflanzenölen betrieben werden kann und im Anschluss weitere Untersuchungen mit Pflanzenölen durchführbar sind, die größere Unterschiede in strukturbezogenen Kennzahlen aufweisen.

Nachdem in der 1. Testserie keine Probleme beim Betrieb des Traktors mit den vier verschiedenen Pflanzenölen zu verzeichnen waren, wurden im zweiten Abschnitt (2. Testserie) fünf verschiedene Pflanzenöle und eine Pflanzenölmischung untersucht. Die verwendeten Pflanzenöle wiesen eine mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD von 0,12 bis 1,29 und eine mittlere Anzahl an Kohlenstoffatomen MC von 13,0 bis 18,0 auf und variierten somit deutlich hinsichtlich ihrer strukturbezogenen Kenngrößen. Rapsöl wurde bei der 1. und 2. Testserie verwendet um zu prüfen, ob sich das Emissionsverhalten zwischen den Testserien verändert hat und die Ergebnisse beider Testserien miteinander verglichen werden können.

Um die Ergebnisse hinsichtlich ihrer praktischen Bedeutung besser einschätzen zu können, wurden auch mit Referenzdiesel der Qualität CEC RF 0603 Messungen durchgeführt.

Zur Absicherung der Ergebnisse der 2. Testphase von Traktor 1 und um die Übertragbarkeit der gewonnenen Ergebnisse auf andere pflanzenöлтаugliche Motoren abschätzen zu können, erfolgten in einem dritten Abschnitt Emissionsmessungen an einem zweiten pflanzenöлтаuglichen Traktor älterer Generation (Traktor 2). Als Kraftstoff kamen, mit Ausnahme von Jatrophaöl, alle Pflanzenöle, die Pflanzenölmischung und der Referenzdiesel aus der 2. Testserie von Traktor 1 zur Anwendung.

Abbildung 24 gibt einen schematischen Überblick zu den Untersuchungsvarianten. Alle Messungen wurden jeweils dreimal für jede Variante durchgeführt.

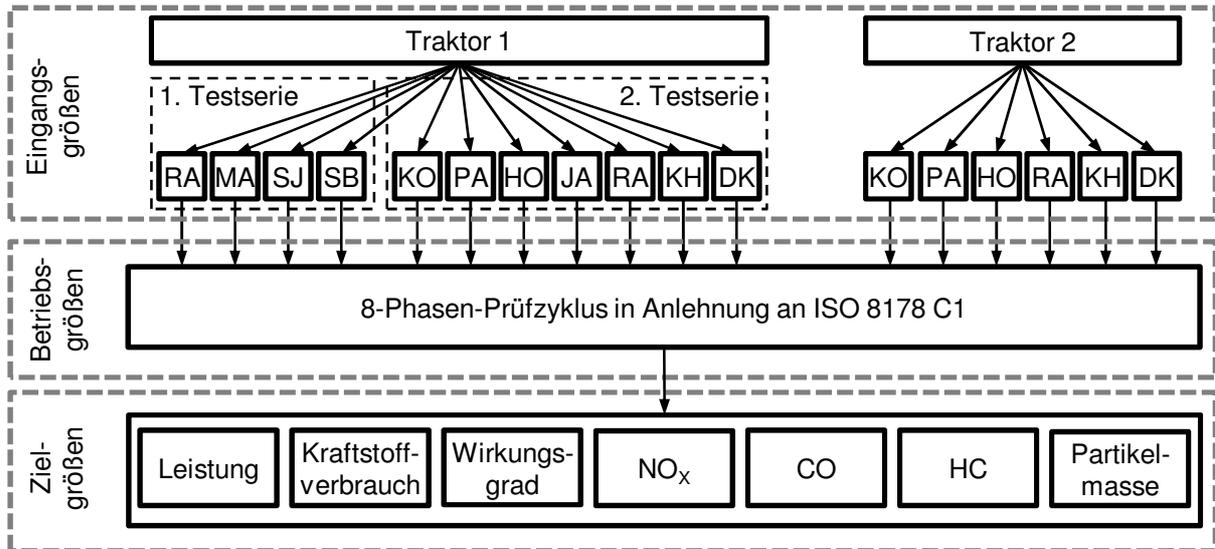


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Untersuchungsvarianten zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Pflanzenöle auf das Emissionsverhalten von pflanzenöлтаuglichen Traktoren

6.1.3 Prüfstand

Der Traktorenprüfstand besteht im Wesentlichen aus einer Wirbelstrombremse zur Leistungsabnahme an der Zapfwelle, verschiedenen Gasanalysatoren, einem Teilstromverdünnungstunnel zur Sammlung der Abgaspartikel, einer Kraftstoffwaage sowie einem elektronischen System auf Basis der Software LabView™ zur Regelung des Prüfstandes und Erfassung der Messdaten. Die Aufzeichnungsfrequenz der Messdaten beträgt 1 Hz. Durch Regelung der Zu- und Abluftmenge können die Umgebungs- und Ansauglufttemperatur des Traktors gezielt auf 25 ± 3 °C eingestellt werden, unabhängig vom Betriebszustand.

Abbildung 25 gibt einen Überblick zum schematischen Aufbau des Prüfstands.

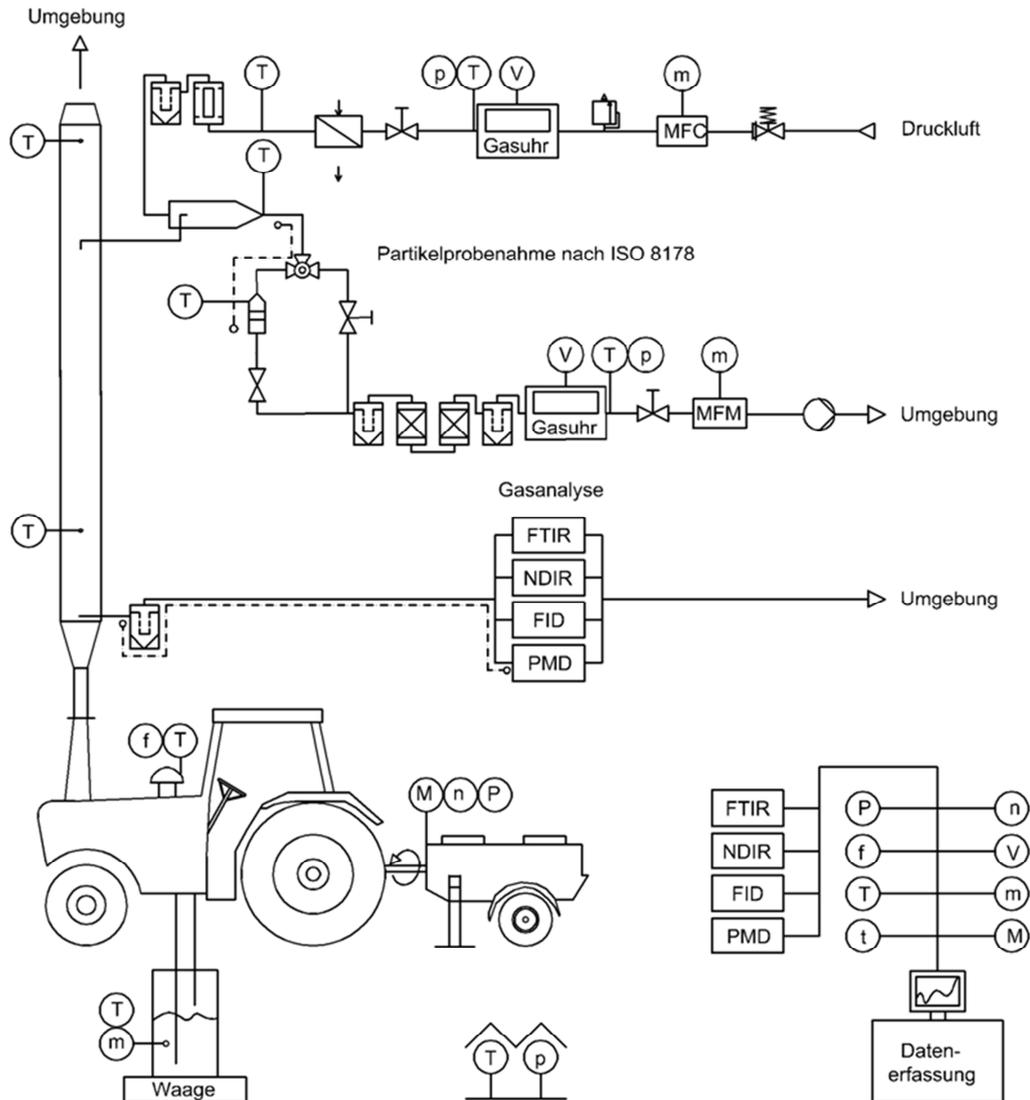


Abbildung 25: Schematischer Aufbau des Traktorenprüfstands

Die Zapfwellenleistung P_{ZW} wird über eine Wirbelstrombremse (EGGERS PT 301 MES) durch Messung von Drehmoment M_{ZW} (Messgenauigkeit ± 5 Nm) und Drehzahl n_{ZW} ermittelt. Da die Motorenleistung unter anderem von Umgebungsdruck p_U (in Pa) und Umgebungstemperatur T_U (in K) abhängig ist, wird nach ISO 8178-1 der Faktor f_a zur Überprüfung der Gültigkeit der Umgebungsbedingungen definiert:

$$f_a = \left(\frac{99000 \text{ Pa}}{p_U} \right)^{0,7} \cdot \left(\frac{T_U}{298 \text{ K}} \right) \quad (6-1)$$

Nach ISO 8178 ist eine Prüfung der Abgasemissionen gültig, wenn die Bedingung $0,93 \leq f_a \leq 1,07$ erfüllt wird, alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit bewegten sich in diesem Gültigkeitsbereich.

Der Kraftstoffverbrauch wurde gravimetrisch mittels einer Waage (Mettler-Toledo Tischwaage KB60.2, Messgenauigkeit ± 1 g) erfasst. Dazu wurde am Traktor das Kraft-

stoffsystem am Tank aufgetrennt und Kraftstoffvorlauf und -rücklauf in einen Versuchskraftstoffbehälter geleitet, dessen Gewicht über die Waage kontinuierlich erfasst wurde. Für die Messungen mit Kokosnussöl, Palmöl sowie der Mischung aus Kokosnussöl und Palmöl wurde der Kraftstoffbehälter auf ca. 45 °C beheizt um die Pflanzenöle flüssig zu halten.

Für die Messungen an beiden Traktoren wurden CO₂, CO, NO und NO₂ mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskop (FTIR) SESAM 4 des Herstellers AVL Emission Test Systems gemessen. Die NO_x-Emissionen werden als Summe von NO und NO₂ angegeben. Aufgrund eines Messgeräteausfalls während der ersten Testserie mit Traktor 1 wurden für den Betrieb mit Sojaöl und Sonnenblumenöl die gasförmigen Abgasbestandteile CO₂ und CO mit Nicht-dispersiven Infrarotabsorptionsanalysatoren (NDIR, Modelle: Fisher-Rosemount BINOS 100 und BINOS 1001) und NO_x mit einem Chemilumineszenz Detektor (CLD, Beckmann Industrial 951A) gemessen. Die HC-Emissionen wurden mittels eines beheizten Flammenionisationsdetektors FID 3-100 des Herstellers J.U.M. Engineering erfasst.

Bei zwei Pflanzenölen kamen somit für CO₂, CO und NO_x andere Analysatoren zum Einsatz. Um die gemessenen Daten besser mit denen der anderen Pflanzenöle vergleichen zu können, wurden daher im Rahmen von insgesamt jeweils neun Parallelmessungen pro Prüfphase unter Verwendung von Rapsöl und Maiskeimöl Korrekturfaktoren K_i für jede Prüfphase bestimmt. Dies für jede Prüfphase durchzuführen war notwendig, da sich je nach Prüfphase unterschiedliche Konzentrationen der Gaskomponenten i einstellen. Damit war es möglich die mit den anderen Analysatoren j ermittelten Konzentrationen $c_{i,n,j}$ (in ppm) auf die mit dem FTIR ermittelten Konzentrationen $c_{i,n,FTIR}$ unter Verwendung der in Tabelle 23 angeführten Korrekturfaktoren und folgender Beziehung zu errechnen:

$$c_{i,n,FTIR} = K_{i,n} \cdot c_{i,n,j} \quad (6-2)$$

Tabelle 23: Prüfphasenspezifische Korrekturfaktoren $K_{i,n}$ für CO₂, CO und NO_x zum Abgleich der mit verschiedenen Analysatoren gemessenen Gaskonzentrationen

Gas- komponente i	Prüfphase n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
CO ₂	1,057	1,062	1,067	1,141	1,049	1,046	1,052	1,190
CO	0,954	0,954	0,954	0,985	0,938	0,940	0,948	0,978
NO _x	1,056	1,055	1,068	1,065	1,061	1,063	1,062	1,065

Zur Bestimmung der Partikelmasse wurde nach ISO 8178 aus dem Abgasstrom ein Teilgasstrom entnommen und in einen Verdünnungstunnel geleitet. Über die Zufuhr von Verdünnungsluft wurde die Temperatur des verdünnten Abgasstroms unmittelbar über dem Filterhalter zwischen 42 °C und 52 °C gehalten. Die Verdünnungsluft erfüllte die

Druckluftklasse 1.4.1 nach ISO 8573. Messung und Regelung des Verdünnungsluftvolumenstroms erfolgten durch einen Massendurchflussregler (Bürkert 8711, Messgenauigkeit ± 1 %) in Verbindung mit der Prüfstandssoftware. Die Verdünnungsluft wurde über einen Wärmetauscher auf Temperaturen zwischen 20 °C und 30 °C konditioniert und anschließend über einen Aktivkohlefilter (Riegler, FA 33 K) und über einen Mikrofilter (Riegler, FM 33 K, Borosilikat-POM, Filterfeinheit 0,01 μm , Wirkungsgrad 99,999 %) weiter aufbereitet. Die Partikelabscheidung erfolgte in einem Filtergehäuse durch ein im Abstand von 17 mm hintereinander angeordnetes Filterpaar (Hauptfilter und Nachfilter). Zur Abscheidung dienten teflonbeschichtete Glasfaserfilter (Pall Life Sciences, Emfab™ Filters, TX40HI20WW). Nach der Partikelabscheidung wurde das verdünnte Abgas getrocknet (Festbett mit Kieselgel) und gefiltert, bevor der Volumenstrom mit einem Massendurchflussmesser (Bürkert 8701, Messgenauigkeit 1 %) erfasst wurde.

Die Partikelfilter wurden vor und nach der Beladung für mindestens 8 h in einem klimatisierten Raum bei 22 °C und 40 % relativer Luftfeuchte gelagert, bevor die Masse mit einer Analysenwaage (Mettler-Toledo, XP 56, Ablesbarkeit 1 μg) bestimmt wurde.

6.1.4 Prüfzyklus

Vorgaben zur Durchführung von Emissionsmessungen an Traktoren existierten zum Zeitpunkt der Messungen nicht, jedoch wurde bereits in mehreren Forschungsarbeiten [72][128][150][151] ein Vorgehen in Anlehnung an ISO 8178-1 [80] unter Verwendung des C1 Prüfzyklus nach ISO 8178-4 [37] angewandt. Ein Ringversuch zu Emissionsmessungen an einem Traktor nach diesem Vorgehen ergab eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gasförmigen Emissionen, die sich im Bereich der Vergleichbarkeit von Messungen am Motorenprüfstand bewegten [54].

Daher wurden auch im Rahmen dieser Untersuchungen die Messungen in Anlehnung an ISO 8178-1 unter Verwendung des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4 durchgeführt. Dieser Prüfzyklus wird unter anderem auch durch den Gesetzgeber für die Prüfung von Motoren landwirtschaftlicher Zugmaschinen vorgeschrieben. Der Prüfzyklus besteht aus acht Prüfphasen, die in einer festgelegten Reihenfolge einzustellen sind.

Bei den ersten vier Prüfphasen wird die vom Hersteller angegebene Nenndrehzahl angefahren und verschiedene Leistungen eingestellt. Für drei weitere Betriebspunkte wird eine Zwischendrehzahl angefahren. Die Zwischendrehzahl wird dort festgelegt, wo der Motor sein höchstes Drehmoment besitzt. Liegt das höchste Drehmoment jedoch bei unter 60 % der Nenndrehzahl so wird die Zwischendrehzahl bei 60 % der Nenndrehzahl festgelegt, liegt sie bei mehr als 75 % der Nenndrehzahl werden 75 % der Nenndrehzahl als Zwischendrehzahl definiert. Auch bei der Zwischendrehzahl werden drei verschiedene Leistungen eingestellt. Die letzte Prüfphase des Prüfzyklus ist der Leerlaufbetriebspunkt.

Bei der Berechnung der spezifischen Emissionen des Prüfzyklus fließen die Messwerte aus den einzelnen Prüfphasen mit unterschiedlicher Gewichtung in das Endergebnis ein.

Tabelle 24 gibt einen Überblick zu den Vorgaben des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178, in Abbildung 26 sind die Prüfphasen schematisch im Motorenkennfeld eingezeichnet.

Tabelle 24: C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4

Prüfphase	1	2	3	4	5	6	7	8
Drehzahl	Nenn-drehzahl	Nenn-drehzahl	Nenn-drehzahl	Nenn-drehzahl	Zwischen-drehzahl	Zwischen-drehzahl	Zwischen-drehzahl	Leerlauf
Last	100 %	75 %	50 %	10 %	100 %	75 %	50 %	0 %
Wichtungsfaktor	0,15	0,15	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15

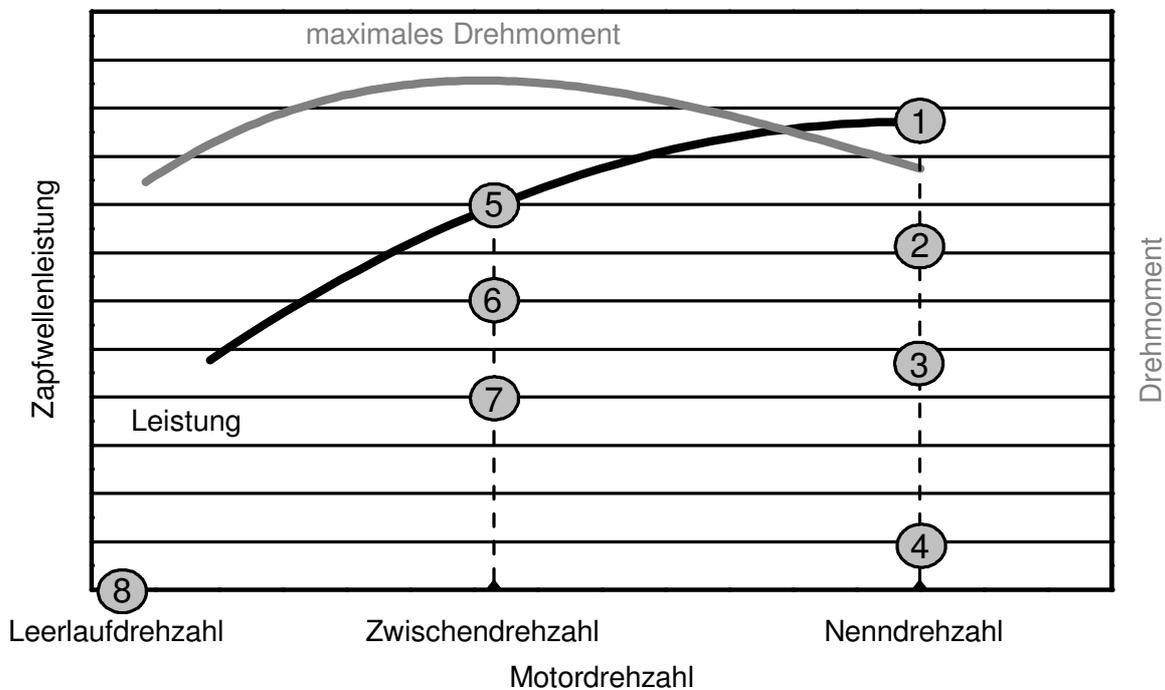


Abbildung 26: Schematische Darstellung der acht Prüfphasen des C1-Prüfzyklus nach ISO 8178-4

Für die Verweildauer auf der jeweiligen Prüfphase wird nach ISO 8178-4 ein Mindestzeitraum von zehn Minuten angegeben. Bei Emissionsmessungen am Gesamtsystem Traktor reicht dieser Mindestzeitraum allerdings nicht aus, um in allen Prüfphasen ein stabiles Emissionsbild zu erreichen [54]. Aus diesem Grund wurden bei der Durchführung der Messung für beide Traktoren feste Verweildauern auf den einzelnen Prüfphasen definiert, bevor mit der Partikelprobenahme (Einzelfiltermethode für jede Prüfphase nach ISO 8178-1) begonnen wurde.

Da sich beide Traktoren deutlich hinsichtlich ihrer Partikelmasse-Emissionen unterscheiden, wurde eine unterschiedliche Partikelprobenahmedauer gewählt. Für Traktor 1 wurden die Partikel über einen Zeitraum von zehn Minuten pro Prüfphase gesammelt, bei Traktor 2 war ein Zeitraum von fünf Minuten ausreichend, um für jede Prüfphase in den Bereich der nach ISO 8178-1 empfohlenen Filterbeladung zu kommen.

In Tabelle 25 sind für beide Traktoren und jede Prüfphase die angefahrenen Drehzahlen sowie die Verweildauer auf den einzelnen Prüfphasen vor den Partikelprobenahmen und die Partikelprobenahmedauer aufgeführt. Zur Auswertung der gasförmigen Abgasbestandteile wurden gemäß den Vorgaben der ISO 8178 die Messwerte der letzten drei Minuten der jeweiligen Prüfphase herangezogen.

Tabelle 25: Eingestellte Drehzahlen, Verweildauer vor der Partikelprobenahme sowie Partikelprobenahmedauer für die Traktoren

Prüfphase	Eingestellte Drehzahl in min^{-1}		Verweildauer vor Partikelprobenahme in min	Partikelprobenahmedauer in min	
	Traktor 1	Traktor 2		Traktor 1	Traktor 2
1	2100	1950	30	10	5
2	2100	1950	6	10	5
3	2100	1950	6	10	5
4	2100	1950	10	10	5
5	1575	1350	15	10	5
6	1575	1350	10	10	5
7	1575	1350	10	10	5
8	850	800	10	10	5

6.1.5 Datenauswertung

Die Zapfwellenleistung P_{ZW} (in W) wurde anhand der gemessenen Drehzahl n_{ZW} (in min^{-1}) und des gemessenen Drehmoments M_{ZW} (in Nm) wie folgt berechnet:

$$P_{ZW} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{n_{ZW}}{60} \cdot M_{ZW} \quad (6-3)$$

Die Motordrehzahl n_M wurde mit Hilfe des Übersetzungsverhältnisses i aus der Zapfwellendrehzahl berechnet:

$$n_M = i \cdot n_{ZW} \quad (6-4)$$

Das Übersetzungsverhältnis für Traktor 1 betrug 2,001 und für Traktor 2 1,937.

Der Kraftstoffverbrauch wurde aus den Daten der kontinuierlichen Wägung des Kraftstoffbehälters über die Dauer der Partikelprobenahme anhand einer linearen Regressi-

onsanalyse berechnet. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht dem Kraftstoffverbrauch \dot{m}_B (in kg/h). Anhand des Kraftstoffverbrauchs wurde die pro Arbeitshub eingebrachte Einspritzmenge m_B (in mg/Hub) ermittelt. Da im Rahmen der Untersuchung Vier-Takt-Motoren verwendet wurden, ergibt sich m_B in Verbindung mit der Anzahl der Zylinder n_Z wie folgt:

$$m_B = \frac{\dot{m}_B}{60 \cdot 10^6 \cdot n_M \cdot 0,5 \cdot n_Z} \quad (6-5)$$

In Verbindung mit dem Heizwert H_u der Brennstoffe kann die pro Arbeitshub zugeführte Brennstoffenergie Q_B (in J/Hub) berechnet werden:

$$Q_B = H_u \cdot m_B \quad (6-6)$$

Um die Eignung der Pflanzenöle als Kraftstoff für die Traktoren besser untereinander vergleichen zu können, ist ein Vergleich der Kraftstoffe hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf den Wirkungsgrad des Motors sinnvoll. Da bei den Untersuchungen jedoch nicht Motorenleistung sondern die Leistung an der Zapfwelle bestimmt wurde, kann auch die Effizienzbewertung nur anhand des Verhältnisses von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B vorgenommen werden. Es bleibt also zu berücksichtigen, dass darin unter anderem die benötigte Leistung für Nebenaggregate sowie die Getriebeverluste mit enthalten sind.

Emissionsverhalten

Die Datenauswertung erfolgte nach den Vorgaben der ISO 8178-1 [80], die detaillierten Berechnungsvorgaben sind der Norm zu entnehmen. Da im Rahmen der Vorgaben zum Teil mehrere Berechnungsverfahren für bestimmte Größen zur Bestimmung der spezifischen Emissionen zugelassen werden, sind die im Rahmen der Arbeit verwendeten Verfahren in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Verwendete Berechnungsverfahren nach ISO 8178-1 [80] zur Berechnung bestimmter Größen

Berechnungsgrößen	Berechnungsverfahren
Abgasmassenstrom	Kohlenstoffbilanzierung in Verbindung mit dem Kraftstoffverbrauch nach Abschnitt 7.3.4
Massenströme von NO _x , HC und CO	Berechnungsmethode anhand der exakten Formeln nach Abschnitt 14.5.1.2
Verbrennungsluftverhältnis λ	Berechnung anhand der Abgaszusammensetzung nach Gleichung 11

Aufgrund der Abweichungen im Prüfstands Aufbau (Bestimmung der Emissionen des Motors im eingebauten Zustand), wurden die spezifischen Emissionen $m_{spez,i}$ (in g/kWh_{ZW}) nicht auf die Motorenleistung sondern auf die Zapfwellenleistung bezogen und wie folgt berechnet:

$$m_{spez,i} = \frac{\sum_{n=1}^{n=8} (\dot{m}_{i,n} \cdot W_n)}{\sum_{n=1}^{n=8} (P_{ZW,n} \cdot W_n)} \quad (6-7)$$

Hierbei stellt $\dot{m}_{i,n}$ (in g/h) den Massenstrom der Schadstoffkomponente i , $P_{ZW,n}$ (in kW) die Zapfwellenleistung und W_n den Wichtungsfaktor der Prüfphase n dar.

Alle in Kapitel 6.3 angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf das feuchte Abgas. Mit Ausnahme der Partikelmasse werden die gasförmigen Schadstoffe in Volumen ppm (parts per million bezogen auf das Volumen) angegeben, die Partikelmasse-Konzentration in mg/m³. Die Angabe der Kohlenwasserstoffemissionen erfolgt gemäß ISO 8178 als ppm C1 (angegeben als C1-Kohlenstoffäquivalent). Da sowohl die NO_x, als auch die Partikelmasse-Emissionen von der Feuchtigkeit der Ansaugluft abhängen, wurden die Konzentrationen mit den nach ISO 8178 berechneten Korrekturfaktoren multipliziert.

6.2 Ergebnisse zum Betriebsverhalten während der Emissionsmessung

Leistung, Kraftstoffverbrauch und Motoreffizienz stellen bei der Verwendung von verschiedenen Kraftstoffen eine wichtige Rahmenbedingung dar und müssen bei der Interpretation von Unterschieden im Emissionsverhalten mit herangezogen werden. Aufgrund dessen werden im Folgenden die Auswirkungen der Versuchskraftstoffe auf diese Parameter während des Prüfzyklus dargestellt.

6.2.1 Nenn- und Zwischendrehzahl

Der Einfluss der verschiedenen Pflanzenöle auf Leistung, Kraftstoffverbrauch und Wirkungsgrad wird primär anhand der Ergebnisse aus Prüfphase 1 und 5 dargestellt. Diese beiden Prüfphasen stellen die Vollastbetriebspunkte bei Nenn- und Zwischendrehzahl dar, bei denen die maximale Gaspedalstellung eingestellt wurde. Die weiteren Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl wurden entsprechend den Vorgaben der ISO 8178 in Relation zu diesen Lastpunkten eingestellt und sind somit von diesen abhängig.

Der Kraftstoffverbrauch betrug bei Traktor 1 im Vollastbetrieb bei einer Nenndrehzahl von 2100 min⁻¹ für alle Pflanzenöle im Mittel 25,1 kg/h, bei einer Zwischendrehzahl von 1575 min⁻¹ 25,5 kg/h. Die Spannweite der Streuung der Mittelwerte der einzelnen Pflanzenöle um den Mittelwert aller Pflanzenöle lag bei maximal 3,5 %, wobei im Betrieb mit Kokosnussöl immer die höchsten Verbrauchswerte zu verzeichnen waren. Mit Dieselmotorkraftstoff wurden bei Nenndrehzahl nahezu gleiche Verbrauchswerte wie im Mittel über alle Pflanzenöle bestimmt, bei der Zwischendrehzahl etwas höhere. Die Unterschiede im

Kraftstoffverbrauch im Betrieb mit den verschiedenen Pflanzenölen waren bei Traktor 2 mit maximal 1,6 % Schwankungsbreite um den mittleren Wert aller Pflanzenöle geringer als bei Traktor 1. Im Vergleich zu Dieselkraftstoff wurde mit den Pflanzenölen bei Traktor 2 ein gravimetrischer Mehrverbrauch von 18 % bei Prüfphase 1 beziehungsweise 20 % bei Prüfphase 5 festgestellt. In Tabelle 27 ist der Kraftstoffverbrauch der beiden Traktoren im Volllastbetrieb bei der jeweiligen Nenn- und Zwischendrehzahl im Überblick dargestellt.

Tabelle 27: Mittelwerte und Standardabweichungen des ermittelten Kraftstoffverbrauchs im Betrieb bei Volllast bei Nenn- und Zwischendrehzahl

Kraftstoff	Kraftstoffverbrauch in kg/h			
	Traktor 1 ¹⁾ (2100 min ⁻¹)	Traktor 1 ¹⁾ (1575 min ⁻¹)	Traktor 2 (1950 min ⁻¹)	Traktor 2 (1350 min ⁻¹)
KO	25,81 ± 0,01	26,35 ± 0,10	25,18 ± 0,04	22,60 ± 0,05
PA	25,24 ± 0,10	25,41 ± 0,13	24,73 ± 0,39	22,20 ± 0,16
KH	25,17 ± 0,15	25,34 ± 0,08	25,06 ± 0,03	22,29 ± 0,06
HO	24,75 ± 0,16	25,39 ± 0,50	25,26 ± 0,03	22,47 ± 0,03
JA	25,14 ± 0,04	25,82 ± 0,18		
RA ₁ ²⁾	24,58 ± 0,05	24,97 ± 0,14	25,49 ± 0,03	22,66 ± 0,03
RA ₂ ²⁾	24,73 ± 0,12	24,96 ± 0,13		
MA	24,89 ± 0,18	25,21 ± 0,18		
SJ	25,63 ± 0,19	25,66 ± 0,04		
SB	25,40 ± 0,24	25,54 ± 0,17		
DK	25,01 ± 0,04	26,64 ± 0,15	21,23 ± 0,03	18,75 ± 0,10

¹⁾ Intelligent Power Management deaktiviert

²⁾ RA₁: Rapsöl, 1. Testserie; RA₂: Rapsöl, 2. Testserie

In Abbildung 27 ist die in den Zylinder pro Hub eingebrachte Einspritzmenge für die verschiedenen Pflanzenöle und für Dieselkraftstoff dargestellt. Eine durchgeführte Regressionsanalyse mit MD und MC als unabhängige Variablen zeigte nur für Traktor 1 in Prüfphase 5 eine signifikante Abhängigkeit der Einspritzmenge von MC, wobei sowohl das korrigierte Bestimmtheitsmaß mit 0,383 als auch der Regressionskoeffizient von MC mit einem Wert von -0,6 mg/Hub sehr gering sind. Die ermittelten Mittelwerte der Einspritzmengen bewegten sich bei Traktor 1 um ± 2,4 mg/Hub und bei Traktor 2 um ± 1,7 mg/Hub. Es war zu beobachten, dass sich die Einspritzmenge bei beiden Traktoren unter Verwendung der verschiedenen Pflanzenöle kaum änderte, was auf die ähnlichen physikalischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Bei Traktor 1, der mit einem Common-Rail Einspritzsystem ausgestattet ist, lag die Einspritzmenge mit Dieselkraftstoff auf gleichem Niveau wie bei den verschiedenen Pflanzenölen. Anders stellte sich dies bei Traktor 2 mit dem Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystem dar. Hier war für beide Betriebs-

punkte eine um 15 bis 18 % geringere Einspritzmenge im Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff festzustellen. Da beim Pumpe-Leitung-Düse System die Hochdruckerzeugung nocken-gesteuert bei jedem Arbeitsspiel und die Düsenöffnung druckgesteuert stattfindet, wirken sich physikalische Unterschiede zwischen Dieseldieselkraftstoff und Pflanzenöl (beispielsweise Dichte, Viskosität, Kompressibilität) anders als bei Common-Rail-Systemen mit vom Arbeitsspiel entkoppelter Druckerzeugung und hubgesteuerter Düsenöffnung aus (siehe auch Kapitel 2.2.2).

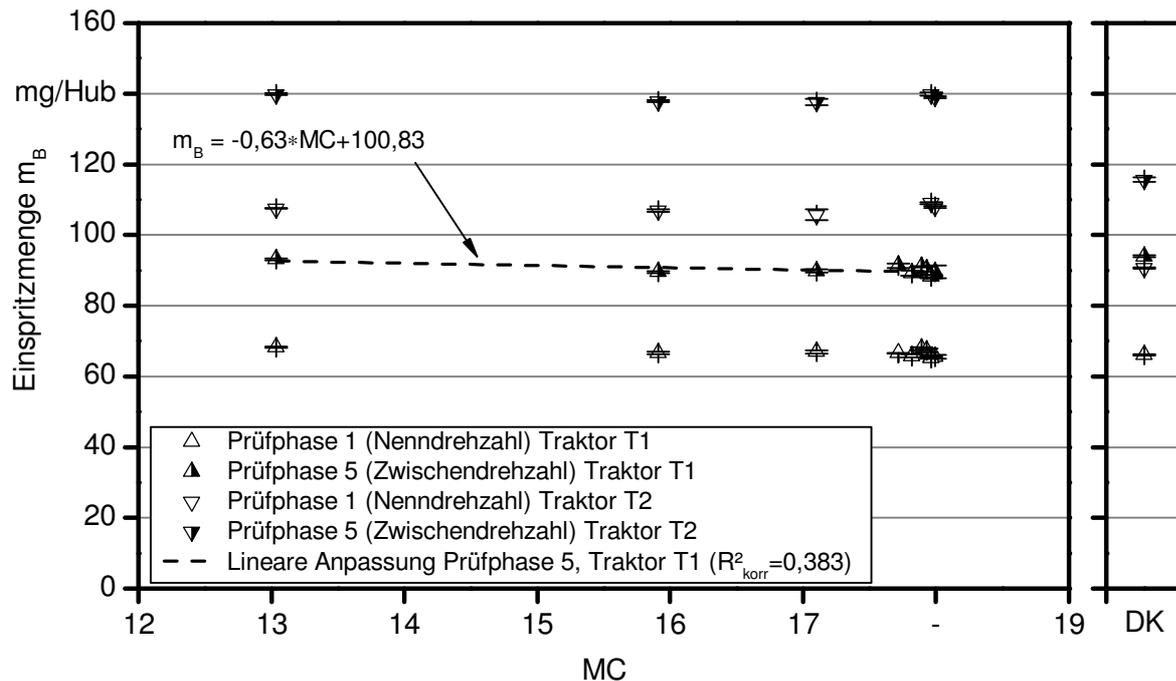


Abbildung 27: Mittelwerte und Standardabweichung der Einspritzmengen der verschiedenen Pflanzenöle bei Prüfphase 1 und 5 in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) sowie Einspritzmengen von Dieseldieselkraftstoff (DK)

Die pro Hub in den Zylinder eingebrachte Brennstoffenergiemenge Q_B ist eine Funktion von Heizwert und Einspritzmenge, der Heizwert hängt primär von der MC ab. Mit Kokosnussöl und der Mischung aus Kokosnuss- und HO-Sonnenblumenöl wurde bei beiden Traktoren die geringste Brennstoffenergiemenge in den Brennraum gefördert. Diese beiden Pflanzenölvarianten weisen auch die geringste MC beziehungsweise den geringsten Heizwert auf. In Tabelle 28 sind die berechneten Werte der zugeführten Brennstoffenergiemenge aufgeführt.

Je nach Prüfphase betragen die Unterschiede zwischen den Pflanzenölen bis zu ca. 8 %. Während bei Traktor 2 die im Vergleich zu Dieseldieselkraftstoff erhöhte Einspritzmenge der Pflanzenöle den Heizwertunterschied kompensierte, war dies bei Traktor 1 nicht festzustellen. Da die Einspritzmenge der Pflanzenöle von Traktor 1 in etwa der von Die-

selkraftstoff entspricht wird aufgrund des geringeren Heizwertes der Pflanzenöle bis zu 20 % weniger Brennstoffenergie in den Zylinder gefördert.

Tabelle 28: Mittlere zugeführte Brennstoffenergiemenge für die Vollastprüfphasen (Prüfphase 1 und 5)

Kraftstoff	zugeführte Brennstoffenergie in J/Hub			
	Traktor 1 ¹⁾ (2100 min ⁻¹)	Traktor 1 ¹⁾ (1575 min ⁻¹)	Traktor 2 (1950 min ⁻¹)	Traktor 2 (1350 min ⁻¹)
KO	2389	3255	3759	4890
PA	2464	3307	3890	5063
KH	2411	3242	3873	4992
HO	2435	3327	4008	5163
JA	2458	3373		
RA ₁ ²⁾	2415	3271	4042	5182
RA ₂ ²⁾	2425	3271		
MA	2443	3311		
SJ	2519	3378		
SB	2500	3353		
DK	2835	4030	3890	4959

¹⁾ Intelligent Power Management deaktiviert

²⁾ RA₁: Rapsöl, 1. Testserie; RA₂: Rapsöl, 2. Testserie

Resultierend aus den Unterschieden bei der zugeführten Brennstoffenergie ergaben sich auch unterschiedliche Zapfwellenleistungen P_{ZW} bei den jeweiligen Drehzahlen. Mit den Pflanzenölen streuten die Zapfwellenleistungen von Traktor 1 bei Vollast um ca. 5 kW, von Traktor 2 um bis zu 6 kW. Im Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff wurde bei Traktor 1 eine deutlich höhere Zapfwellenleistung von 97,5 kW bei Nenndrehzahl beziehungsweise 108,1 kW bei Zwischendrehzahl erreicht. Mit den Pflanzenölen waren im Mittel Zapfwellenleistungen von 81,6 kW bei Nenndrehzahl und 86,6 kW bei Zwischendrehzahl möglich. Für Traktor 2 bewegten sich die mit Dieselmotorkraftstoff ermittelten Zapfwellenleistungen im gleichen Bereich wie bei den Pflanzenölen. Tabelle 29 gibt einen Überblick zu den bei Vollast ermittelten Zapfwellenleistungen.

In Abbildung 28 und Abbildung 29 sind die Zapfwellenleistungen für alle Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergiemenge dargestellt. Für jede Drehzahl kann der Zusammenhang zwischen Q_B und P_{ZW} mittels einer linearen Funktion in guter Näherung beschrieben werden, unabhängig von der verwendeten Kraftstoffsorte. Der steilere Anstieg der Kurven von Traktor 1 im Vergleich zu Traktor 2 ist auf die größere Anzahl an Zylindern und die höheren Drehzahlen zurückzuführen.

Tabelle 29: Mittelwerte und Standardabweichungen der ermittelten Zapfwellenleistungen für die Vollastprüfphasen (Prüfphase 1 und 5)

Kraftstoff	Zapfwellenleistung P_{ZW} in kW			
	Traktor 1 ¹⁾ (2100 min ⁻¹)	Traktor 1 ¹⁾ (1575 min ⁻¹)	Traktor 2 (1950 min ⁻¹)	Traktor 2 (1350 min ⁻¹)
KO	79,6 ± 0,2	85,3 ± 0,1	81,7 ± 0,4	78,8 ± 0,4
PA	82,5 ± 0,8	86,4 ± 0,7	84,6 ± 1,1	81,5 ± 0,5
KH	80,6 ± 0,7	84,6 ± 0,6	85,0 ± 0,5	82,3 ± 1,1
HO	81,2 ± 0,7	87,0 ± 1,3	88,0 ± 0,2	84,2 ± 0,4
JA	82,4 ± 0,3	89,4 ± 0,5		
RA ₁ ²⁾	80,0 ± 1,1	85,4 ± 0,8	88,2 ± 0,5	84,1 ± 0,1
RA ₂ ²⁾	80,7 ± 0,2	86,3 ± 0,4		
MA	81,4 ± 0,4	86,1 ± 0,5		
SJ	84,4 ± 0,7	88,5 ± 0,3		
SB	83,4 ± 1,0	87,4 ± 1,2		
DK	97,5 ± 0,5	108,1 ± 0,8	82,9 ± 0,3	79,6 ± 0,6

¹⁾ Intelligent Power Management deaktiviert

²⁾ RA₁: Rapsöl, 1. Testserie; RA₂: Rapsöl, 2. Testserie

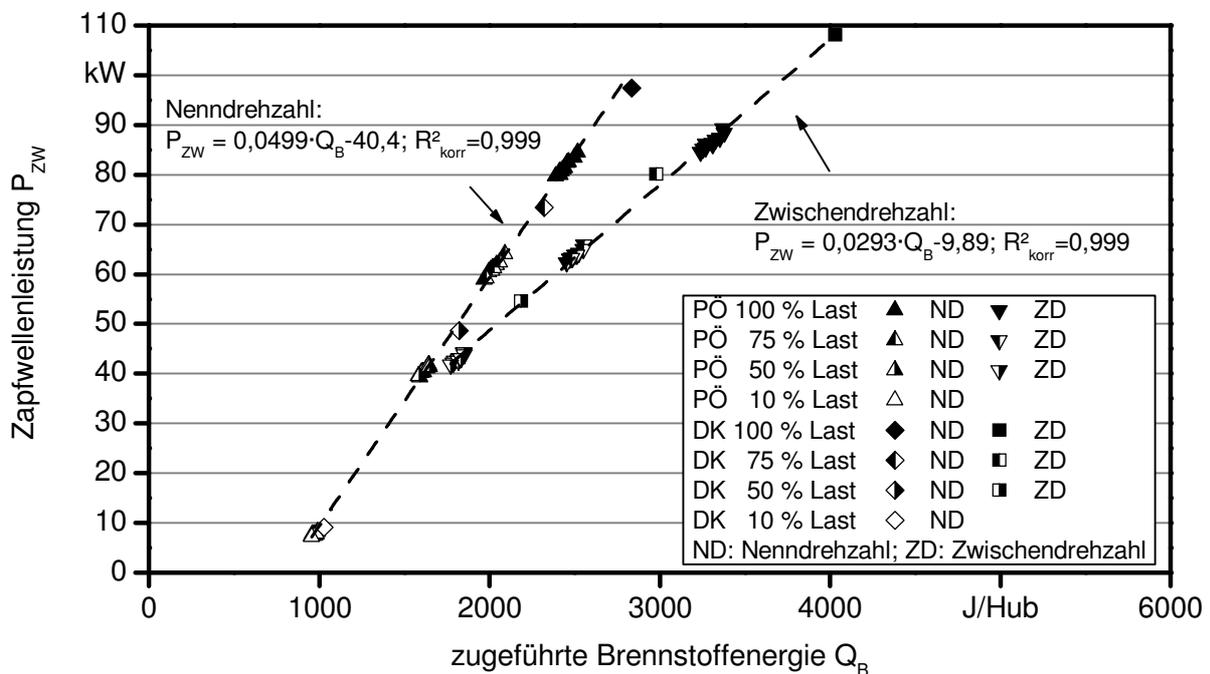


Abbildung 28: Mittelwerte der Zapfwellenleistung von Traktor 1 bei den Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie für die Pflanzenöle (PÖ) und Dieselkraftstoff (DK)

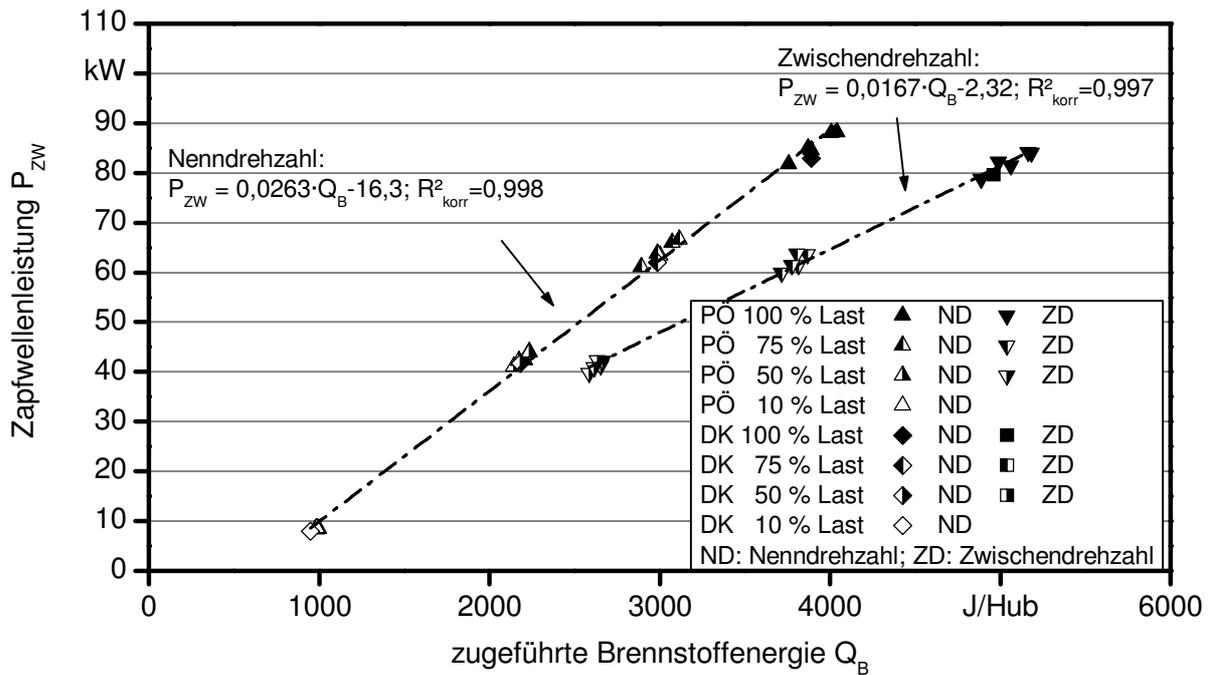


Abbildung 29: Mittelwerte der Zapfwellenleistung von Traktor 2 bei den Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B für die verschiedenen Pflanzenöle (PÖ) und Dieselkraftstoff (DK)

Das Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B stellt den Wirkungsgrad mit allen Verlusten von der Verbrennung bis zur Leistungsabgabe an der Zapfwelle dar. Mit Hilfe einer Regressionsanalyse konnte keine signifikante Abhängigkeit von der MC oder MD festgestellt werden. Die Unterschiede zwischen den Pflanzenölen waren gering und bewegten sich für beide Traktoren im Bereich von $< 1,8\%$ relativ zum Mittelwert über alle Pflanzenöle. Ein unterschiedliches Verhalten zeigten die Traktoren wiederum beim Vergleich mit Dieselkraftstoff. Das relative Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B der Pflanzenöle im Vergleich zu Dieselkraftstoff ist in Abbildung 30 dargestellt. Während für Traktor 1 P_{ZW}/P_B im Betrieb mit den Pflanzenölen im Schnitt um ca. 2 bis 3 % unter dem von Dieselkraftstoff lag, war bei Traktor 2 ein 1 bis 2 % höheres Verhältnis festzustellen.

Dies liegt an den unterschiedlichen Einspritzmengen im Betrieb mit den Pflanzenölen in Verbindung mit dem geringeren Heizwert. Bei Traktor 1 mit nahezu gleichbleibender Einspritzmenge wird aufgrund des um 13 bis 19 % geringeren Heizwertes weniger Brennstoffenergie in den Zylinder eingebracht. Dies führt zu einem geringeren Temperaturniveau im Zylinder und damit zu dem etwas geringeren Wirkungsgrad. Im Gegensatz dazu führten die Pflanzenöle bei Traktor 2 im Mittel bei Prüfphase 1 zu einer Erhöhung der Einspritzmenge um 18 % und bei Prüfphase 5 um 20 % im Vergleich zu Dieselkraftstoff. Der geringere Heizwert der Pflanzenöle wird mehr als kompensiert und eine etwas höhere Brennstoffenergiemenge in den Zylinder eingebracht. Mit den Pflanzenölen ergibt sich ein etwas höheres Temperaturniveau und dadurch ein höherer Wirkungsgrad.

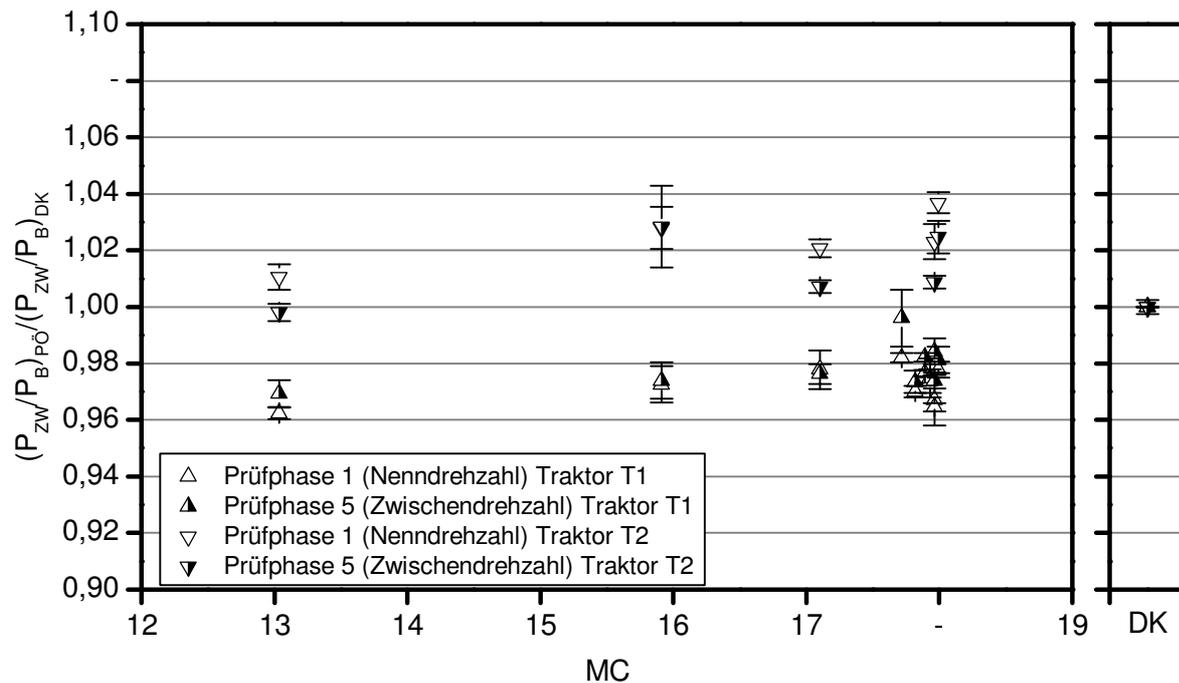


Abbildung 30: Relatives Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung $(P_{ZW}/P_B)_{PÖ}/(P_{ZW}/P_B)_{DK}$ in Abhängigkeit von MC beim Einsatz der verschiedenen Pflanzenöle (PÖ) in Prüfphase 1 und 5 im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)

Die Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der eingebrachten Energiemenge lässt schließen, dass sich die unterschiedlichen Heizwerte der Pflanzenöle ebenfalls auf den Wirkungsgrad auswirken sollten. Dies kann für eine einzelne Prüfphase anhand der ermittelten Daten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, da die Heizwertunterschiede zu gering sind. Dieser Zusammenhang kann jedoch unter Einbezug mehrerer Prüfphasen verdeutlicht werden.

In Abbildung 31 ist das Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B in Abhängigkeit von der pro Hub zugeführten Brennstoffenergie Q_B für die Prüfphasen bei Nenndrehzahl dargestellt. Der Verlauf von P_{ZW}/P_B lässt sich bei beiden Traktoren mit einer Hyperbel näherungsweise gut beschreiben. Eine Erhöhung der zugeführten Brennstoffenergiemenge führt zu einer Steigerung von P_{ZW}/P_B . Während dieses Verhalten im unteren Bereich der Kurven besonders ausgeprägt ist, nimmt der Einfluss von Q_B im weiteren Verlauf ab.

Die für die Pflanzenöle ermittelten Werte lassen sich gemeinsam mit den Werten für Dieselkraftstoff anhand von Hyperbeln gut abschätzen. Die Ergebnisse weisen drauf hin, dass die Pflanzenöle prinzipiell mit der gleichen Effizienz wie Dieselkraftstoff in den Traktoren eingesetzt werden können, vorausgesetzt es wird die gleiche Brennstoffenergiemenge in den Zylinder eingebracht.

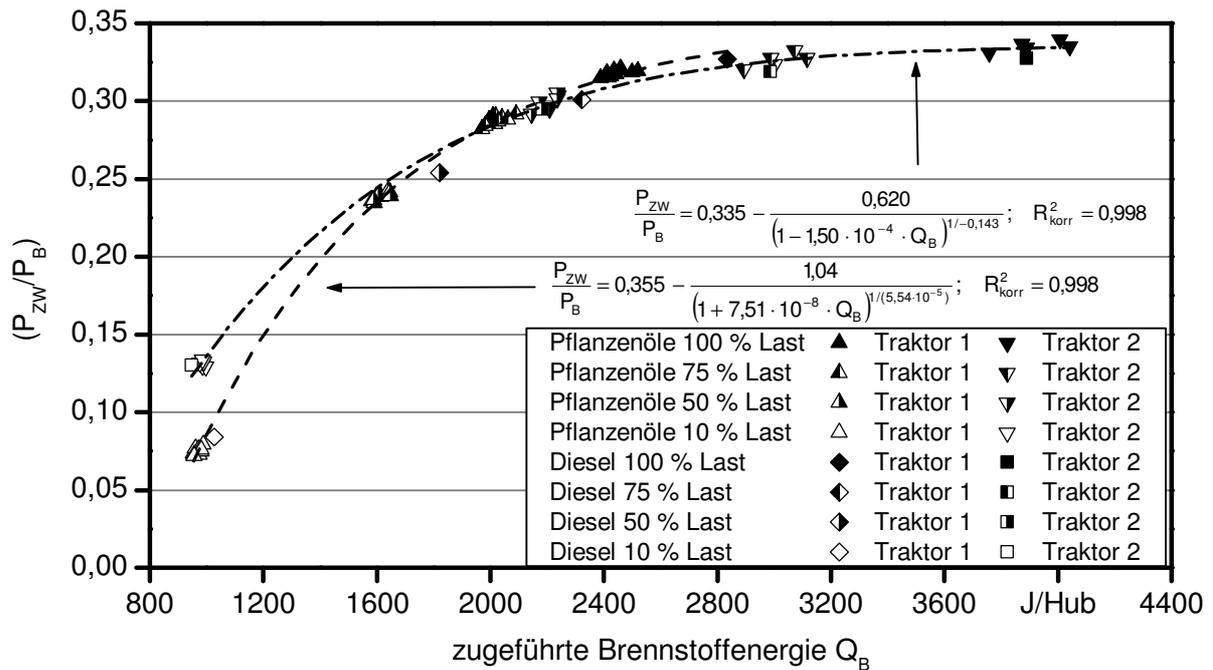


Abbildung 31: Verhältnis von Zapfwellenleistung zu zugeführter Brennstoffleistung P_{ZW}/P_B in Abhängigkeit von der in den Zylinder pro Hub eingebrachten Brennstoffenergiemenge Q_B für Nenndrehzahlprüfphasen mit den verschiedenen Pflanzenölen und Dieselkraftstoff

6.2.2 Leerlauf

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel betrachteten Prüfphasen ist der Leerlauf dadurch gekennzeichnet, dass keine bestimmte Drehzahl angefahren und keine Leistung an der Zapfwelle abgenommen wird. Die Leerlaufdrehzahl wird durch die Steuerungs- und Regelungseinrichtungen der Traktoren vorgegeben. Bei Traktor 1 betrug die Leerlaufdrehzahl 854 min^{-1} und schwankte mit allen Pflanzenölen und Dieselkraftstoff um weniger als $0,3 \text{ min}^{-1}$. Bei Traktor 2 waren größere Schwankungen zu beobachten. Insbesondere im Betrieb mit Dieselkraftstoff war eine deutlich geringere Drehzahl von ca. 742 min^{-1} festzustellen, als im Vergleich zu den Pflanzenölen, welche im Mittel bei ca. 830 min^{-1} lagen. Tabelle 30 gibt einen Überblick zu den mit Traktor 2 ermittelten Leerlaufdrehzahlen.

Tabelle 30: Mittelwerte und Standardabweichungen der Leerlaufdrehzahlen (in min^{-1}) von Traktor 2 für die untersuchten Pflanzenöle und Dieselkraftstoff

Kraftstoff	KO	PA	KH	HO	RK	DK
Drehzahl in min^{-1}	818,8 ± 3,3	822,2 ± 9,1	832,8 ± 3,6	840,5 ± 1,4	843,1 ± 11,4	741,8 ± 5,8

Die Einspritzmenge m_B und die zugeführte Brennstoffenergiemenge Q_B sind in Abhängigkeit von der MC in Abbildung 32 dargestellt. Für Traktor 1 wurde im Betrieb mit den Pflanzenölen eine Einspritzmenge zwischen 14,7 und 16,0 mg/Hub festgestellt, was einer zugeführten Brennstoffenergiemenge von 544 bis 594 J/Hub entspricht. Im Betrieb mit Dieselkraftstoff betrug m_B 12,6 mg/Hub und Q_B 539 J/Hub. Im Unterschied zu den Prüfphasen mit Last wurde bei Traktor 1 im Leerlauf mit den Pflanzenölen und mit Dieselkraftstoff in etwa die gleiche Energiemenge in den Brennraum gefördert.

Für Traktor 2 wurde mit den Pflanzenölen eine Einspritzmenge zwischen 13,2 und 14,3 mg/Hub ermittelt und mit Dieselkraftstoff 11,3 mg/Hub. Die zugeführte Brennstoffenergiemenge lag für die Pflanzenöle im Bereich von 489 bis 505 J/Hub und für Dieselkraftstoff bei 487 J/Hub und damit auf etwa gleichem Niveau. Die für Traktor 2 festgestellten Drehzahlunterschiede im Leerlauf können somit nicht auf unterschiedliche in den Brennraum geförderte Energiemengen zurückgeführt werden.

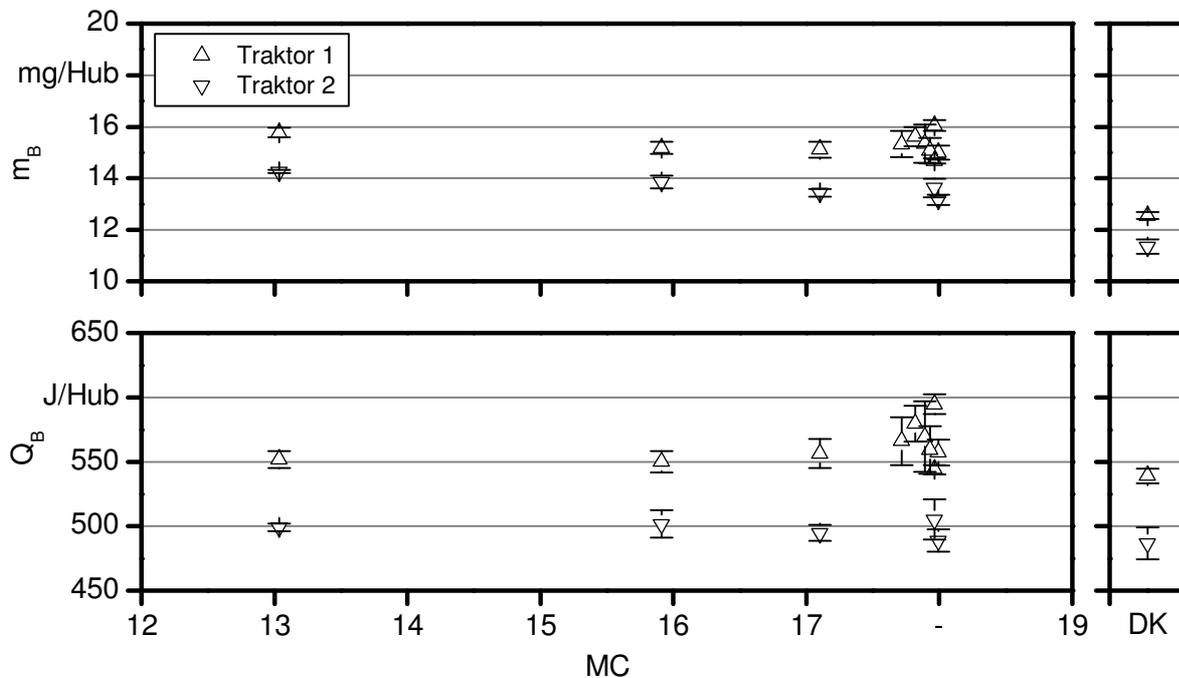


Abbildung 32: Mittelwerte und Standardabweichung der Einspritzmenge m_B und der zugeführten Brennstoffenergiemenge Q_B in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) für die verschiedenen Pflanzenöle sowie für Dieselkraftstoff (DK)

6.2.3 Einordnung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass Pflanzenöle in etwa mit der gleichen Effizienz in den Motoren verwendet werden können wie Dieselkraftstoff. Dies stimmt mit den Untersuchungen von TSCHÖKE (1997) [152] überein.

Im Betrieb mit den verschiedenen Pflanzenölen zeigen sich bei beiden Traktoren kaum Auswirkungen auf den Kraftstoffverbrauch und die Einspritzmenge. Unterschiede bei der pro Arbeitsspiel in den Zylinder geförderten Energiemenge sind somit auf die Heizwerte zurückzuführen, die primär durch MC beeinflusst werden. Da beispielsweise Kokosnussöl die geringste MC und damit den niedrigsten Heizwert der Pflanzenöle aufweist, ergeben sich für dieses Pflanzenöl die geringsten Zapfwellenleistungen.

Bei Traktor 1 ist im Betrieb mit Dieselkraftstoff im Vergleich zu den Pflanzenölen ebenfalls kein großer Unterschied im Kraftstoffverbrauch und der Einspritzmenge feststellbar, während bei Traktor 2 mit Dieselkraftstoff ein geringerer Kraftstoffverbrauch und eine geringere Einspritzmenge ermittelt wurden. Die Gründe hierfür sind primär bei den verschiedenen Einspritzsystemen zu suchen, bei denen sich die Differenzen in den physikalischen Eigenschaften von den Pflanzenölen und Dieselkraftstoff anders auswirken. In Verbindung mit den unterschiedlichen Heizwerten führt dies bei Traktor 1 im Betrieb mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselkraftstoff zu niedrigeren Brennstoffenergiemengen, die pro Arbeitsspiel in den Zylinder gefördert werden. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von PICKEL et al. (2009) [124], ist in der Folge auch die abgegebene Zapfwellenleistung geringer. Bei Traktor 2 gleicht die höhere Einspritzmenge im Betrieb mit den Pflanzenölen den geringeren Heizwert aus und somit ist eine in etwa gleiche Zapfwellenleistung festzustellen.

Bei den im Anschluss dargestellten Ergebnissen ist somit zu berücksichtigen, dass bei jedem Traktor die Einspritzmenge zwischen den Pflanzenölen kaum variiert und somit eine konstante Größe darstellt.

6.3 Ergebnisse zum Emissionsverhalten

In den folgenden Kapiteln 6.3.1 bis 6.3.4 werden die Ergebnisse der Messungen und der Regressionsanalysen für die Schadstoffkomponenten NO_x , CO, HC und PM dargestellt und diskutiert. Eine wichtige Rahmenbedingung bei der Schadstoffbildung ist das Verbrennungsluftverhältnis λ , bei dem der Kraftstoff im Zylinder umgesetzt wird.

Das Verbrennungsluftverhältnis unterschied sich bei gleicher Prüfphase zwischen den Pflanzenölen nicht signifikant. Die Spannweiten in denen das Verbrennungsluftverhältnis λ im Betrieb mit den Pflanzenölen im Mittel über alle Prüfphasen streute waren bei Traktor 1 mit $\pm 2,5\%$ und bei Traktor 2 mit $\pm 1,8\%$ relativ gering. In Abbildung 33 und Abbildung 34 ist das Verbrennungsluftverhältnis λ in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Einspritzmenge m_B für alle Prüfphasen des Prüfzyklus dargestellt. Erwartungsgemäß war λ im Leerlauf am größten mit ca. 6,1 bei Traktor 1 beziehungsweise 5,5

bei Traktor 2. In jeder Drehzahlstufe sinkt λ mit zunehmender Einspritzmenge m_B ab. Das niedrigste λ wurde bei beiden Traktoren bei Zwischendrehzahl und maximaler Last festgestellt. In dieser Prüfphase betrug λ im Mittel aller Pflanzenöle 1,7 bei Traktor 1 und 1,1 bei Traktor 2. Bei letzterem liegt λ nur knapp über dem stöchiometrischen Verbrennungsluftverhältnis von 1,0.

Im Betrieb mit Dieselkraftstoff war λ bei Traktor 1 für alle Prüfphasen außer dem Leerlauf immer um 4 bis 12 % geringer als der Mittelwert aller Pflanzenöle, trotz in etwa gleicher Einspritzmenge. Grund hierfür ist der Sauerstoffgehalt im Pflanzenöl und der daraus resultierende geringere stöchiometrische Luftbedarf, der sich für die Pflanzenöle im Bereich von 11,95 bis 12,49 kg/kg bewegt und für Dieselkraftstoff 14,56 kg/kg beträgt. Im Leerlauf ist die Einspritzmenge der Pflanzenöle höher, so dass sich λ zwischen Dieselkraftstoff und den Pflanzenölen in dieser Prüfphase kaum unterscheidet. Bei Traktor 2 war die Einspritzmenge bei gleicher Prüfphase mit Dieselkraftstoff um 15 bis 18 % geringer als mit den Pflanzenölen. Dadurch wird der höhere stöchiometrische Luftbedarf des Dieselkraftstoffs kompensiert und es war in den Prüfphasen hinsichtlich λ kaum ein Unterschied zu den Pflanzenölen feststellbar.

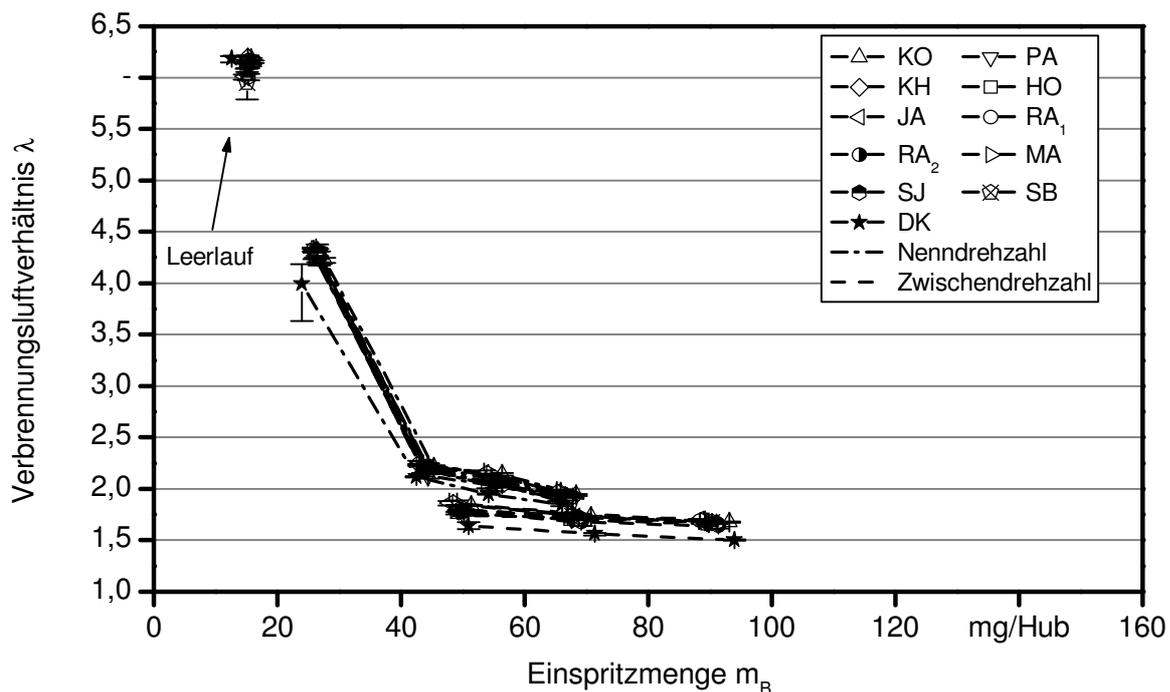


Abbildung 33: Mittelwert und Spannweite des berechneten Verbrennungsluftverhältnisses λ in Abhängigkeit von der Einspritzmenge m_B von Traktor 1 während des Prüfzyklus

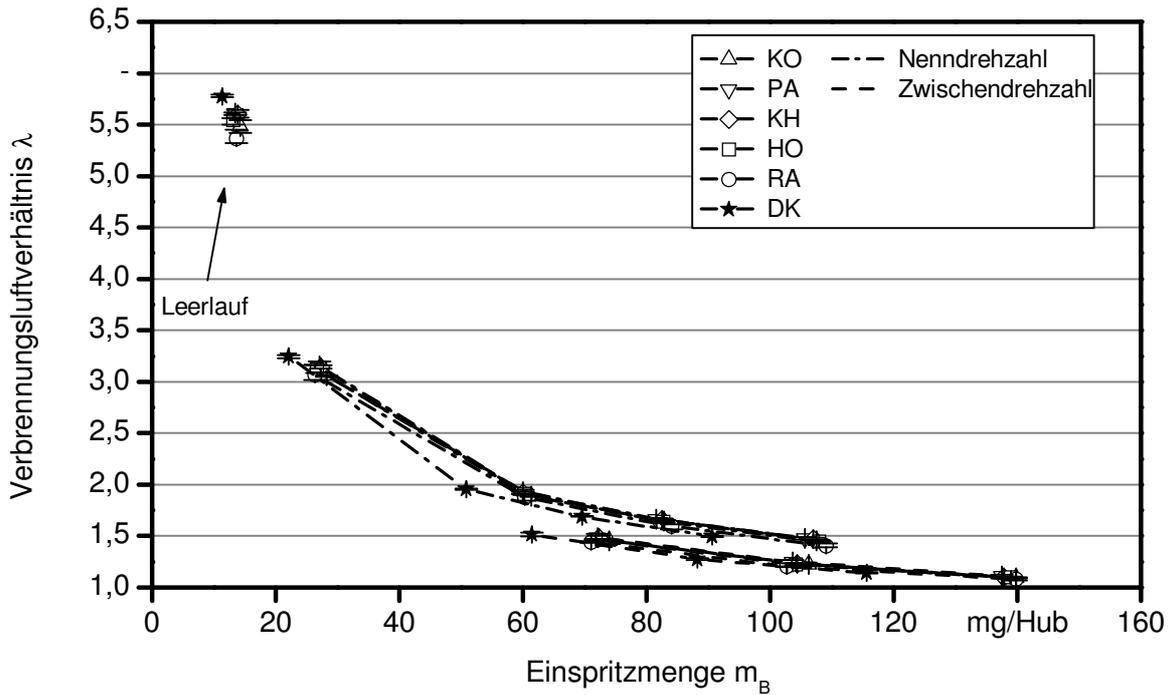


Abbildung 34: Mittelwert und Spannweite des berechneten Verbrennungsluftverhältnisses λ in Abhängigkeit von der Einspritzmenge m_B von Traktor 2 während des Prüfzyklus

6.3.1 Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x)

Die maximalen NO_x -Emissionen des Abgasstufe IIIA Traktors (Traktor 1) liegen erwartungsgemäß deutlich unter denen des Traktors mit Abgasstufe I (Traktor 2). Traktor 1 ist mit einer externen, gekühlten Abgasrückführung (AGR) zur Minderung von NO_x ausgestattet, während Traktor 2 über keine AGR und somit über keine aktiven NO_x -Minderungsmaßnahmen verfügt. Da durch die AGR der NO_x -Ausstoß beeinflusst wird, werden zunächst die NO_x -Emissionen von Traktor 2 diskutiert.

In Abbildung 35 sind die NO_x -Emissionen dieses Traktors in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie dargestellt.

Die NO_x -Emissionen von Traktor 2 steigen sowohl bei der Nenn- als auch bei der Zwischendrehzahl mit zunehmender pro Arbeitsspiel zugeführter Brennstoffenergie an. Dies ist auf die dadurch entstehenden höheren Spitzentemperaturen im Zylinder zurückzuführen, die zur Bildung von thermischen NO_x beitragen. Die maximalen NO_x -Konzentrationen waren für alle Kraftstoffe bei der Zwischendrehzahl im Volllastbetrieb zu verzeichnen. Jedoch ließen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den Kraftstoffen feststellen. Im Betrieb mit Dieselkraftstoff wurden knapp 1000 ppm gemessen, im Betrieb mit den verschiedenen Pflanzenölen ca. 1100 bis 1200 ppm.

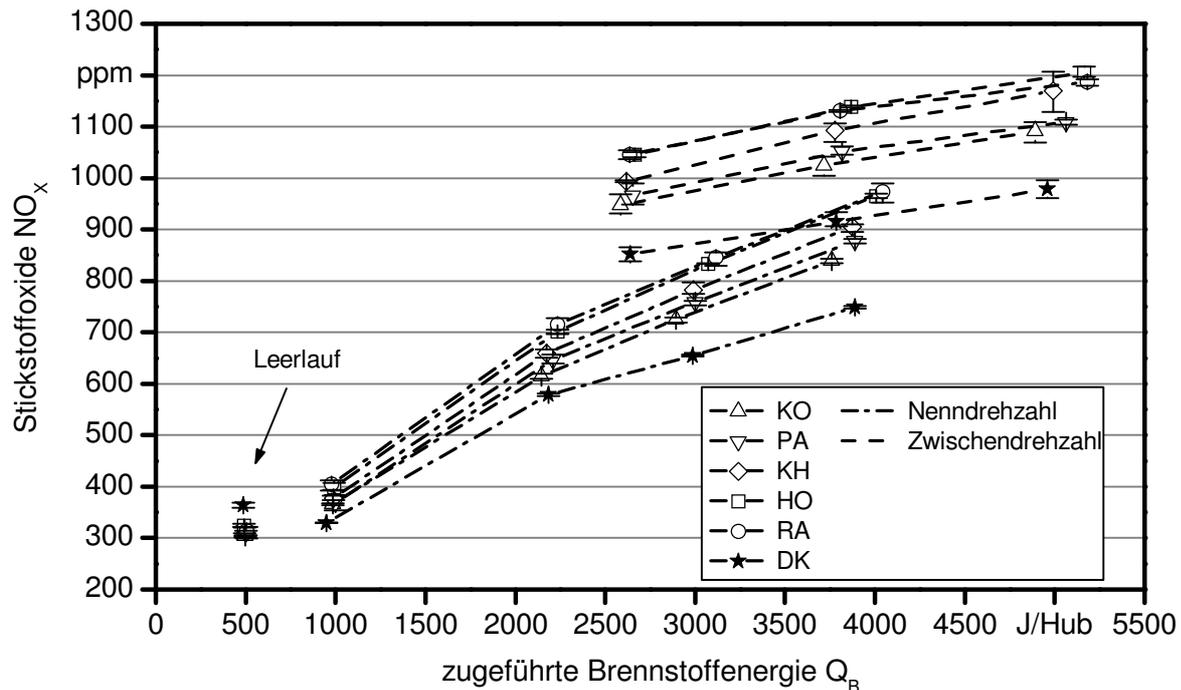


Abbildung 35: Mittelwerte und Spannweite der Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Mit Ausnahme des Leerlaufs wurden bei Traktor 2 mit Dieselkraftstoff unabhängig von der Prüfphase stets die geringsten NO_x -Emissionen ermittelt, obwohl in etwa die gleiche Brennstoffenergie pro Arbeitsspiel zugeführt wurde. Im Leerlauf zeigten sich dagegen mit den Pflanzenölen um ca. 13 % geringere NO_x -Konzentrationen. Kokosnussöl wies in allen Prüfphasen den geringsten NO_x -Ausstoß von allen Pflanzenölen auf, Rapsöl und HO-Sonnenblumenöl immer den höchsten. Die Differenzen von NO_x zwischen den genannten Pflanzenölen betrug zum Teil bis zu ca. 130 ppm. Durch die Schwankungen der Brennstoffenergie allein lassen sich diese Unterschiede, insbesondere im Vergleich zu Dieselkraftstoff, nicht erklären.

Abbildung 36 zeigt das Verhalten der NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie von Traktor 1. Neben dem wesentlich geringeren Niveau dieser Schadstoffkomponente war zum Teil auch ein anderer Verlauf über die Brennstoffenergie im Vergleich zu Traktor 2 zu beobachten. Dies ist primär auf die AGR zurückzuführen, wenngleich auch die pro Hub zugeführte Brennstoffenergie sowie das Verdichtungsverhältnis etwas geringer als bei Traktor 2 waren. Insbesondere der bei Nenndrehzahl zu beobachtende Anstieg der NO_x -Emissionen bei Reduzierung der Last von 50 auf 10 % deutet auf eine Veränderung der Abgasrückführtrate hin. Diese wird vermutlich im Teillastbereich reduziert oder deaktiviert.

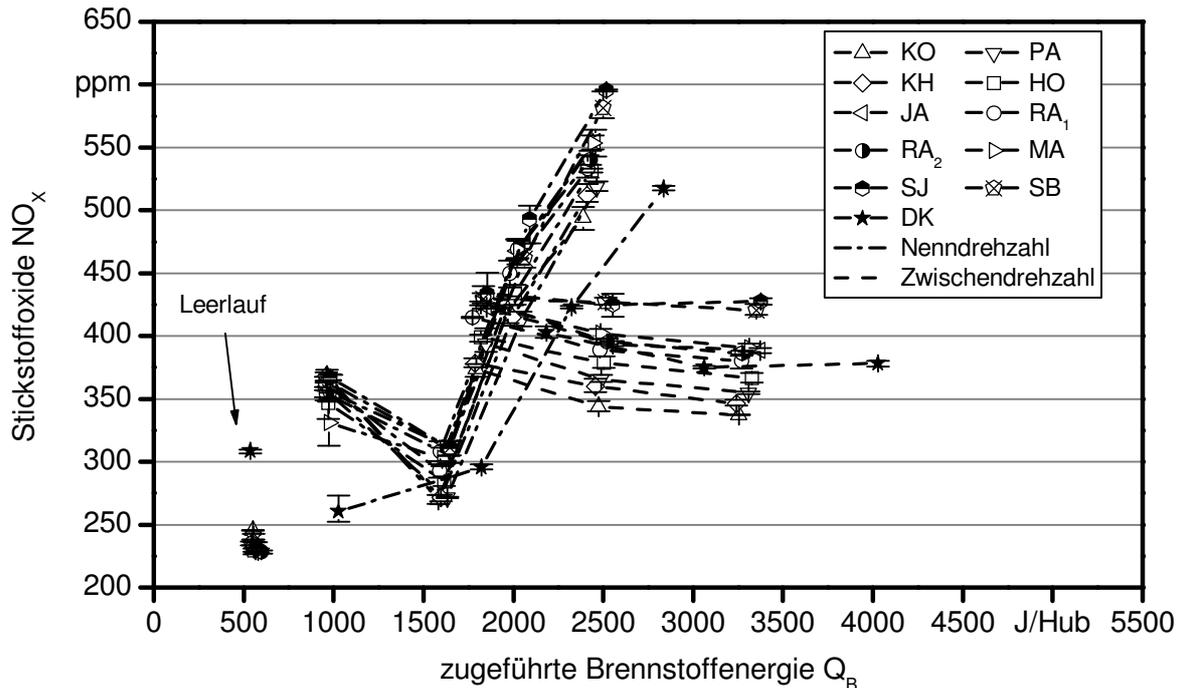


Abbildung 36: Mittelwerte und Spannweiten der Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Eine messtechnische Erfassung der AGR-Rate von Traktor 1 war am Prüfstand nicht möglich, was die Interpretation der Daten erschwert. Da die angefahrenen Prüfphasen nur in geringen Grenzen schwankten, ist jedoch für die einzelnen Prüfphasen von einer nahezu gleichen AGR-Rate auszugehen und ein Vergleich zwischen den Pflanzenölen möglich. Beim Vergleich der Prüfphasen im Betrieb mit den Pflanzenölen und mit Dieseldieselkraftstoff ist die höhere erzielte Leistung mit Dieseldieselkraftstoff, welche damit gegebenenfalls zu anderen AGR-Raten führt, zu berücksichtigen.

Für alle Kraftstoffe war bei Traktor 1 für die Prüfphasen bei Nenn- und Zwischendrehzahl mit einer Last von $\geq 50\%$ ein Anstieg der NO_x -Emissionen mit steigender zugeführter Brennstoffenergie festzustellen. In diesem Lastbereich wurden auch, wie bei Traktor 2, mit Dieseldieselkraftstoff immer niedrigere NO_x -Konzentrationen als mit den Pflanzenölen festgestellt. Bei einer Verringerung der Last auf 10% kam es jedoch mit den Pflanzenölen zu einem Anstieg der NO_x -Emissionen, trotz sinkender zugeführter Brennstoffenergie Q_B . Für Dieseldieselkraftstoff war dieses Verhalten nicht zu beobachten, wenngleich es auch hier zu einer deutlichen Änderung der Steigung kam.

Bei den Betriebspunkten der Zwischendrehzahl zeigten sich bei Traktor 1 die NO_x -Emissionen für alle Kraftstoffe vergleichsweise unabhängig von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B , in der Tendenz sinkt NO_x mit steigender zugeführter Brennstoffenergie. Dieses Verhalten entgegen den Erwartungen wird vermutlich durch die AGR-Rate hervorgerufen. Die im Betrieb mit Dieseldieselkraftstoff erzielten Messwerte lagen im Bereich von Rapsöl, HO-Sonnenblumenöl, Jatrophaöl und Maiskeimöl. Die NO_x -Konzentrationen von

vier Pflanzenölen waren bei höherer zugeführter Brennstoffenergie unter denen von Dieselmotorkraftstoff.

Im Leerlauf wurden bei Traktor 1 im Betrieb mit den Pflanzenölen um 25 % geringere NO_x als mit Dieselmotorkraftstoff festgestellt. Dieses Verhalten entspricht dem von Traktor 2 und deutet auf geringere Spitzentemperaturen im Betrieb mit den Pflanzenölen hin. Auch für Traktor 2 lassen sich die Unterschiede zwischen den Pflanzenölen nicht durch die zugeführte Brennstoffenergie erklären.

Vergleich der NO_x -Emissionen der Pflanzenöle mit Dieselmotorkraftstoff

Bei beiden Traktoren sind im Leerlauf mit den Pflanzenölen geringere NO_x -Emissionen als im Betrieb mit Dieselmotorkraftstoff festzustellen, während bei den anderen Prüfphasen zumeist ein gegenteiliges Verhalten zu beobachten ist. Auch WACHTMEISTER und HUBERT (2010) [155], SCHÜMANN et al. (2009) [143], THUNEKE et al. (2009) [151] und DIERINGER (2012) [49] stellten in Leerlauf beziehungsweise Schwachlastbetriebspunkten mit Rapsöl niedrigere NO_x -Konzentrationen als mit Dieselmotorkraftstoff fest. Diese können auf einen größeren Anteil unvollständiger Verbrennung mit Rapsöl zurückgeführt, welche aufgrund von schlechterer Kraftstoffzerstäubung in diesen Betriebspunkten und damit schlechterer Gemischaufbereitung im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff auftreten [155]. Die schlechtere Kraftstoffzerstäubung der Pflanzenöle kann auf die höhere Viskosität, höhere Oberflächenspannung und höhere Dichte zurückgeführt werden.

Untersuchungen von SPICHER und LÜFT (2007) [146] zur Kraftstoffzerstäubung von Rapsöl und Dieselmotorkraftstoff in Druckkammern zeigen, dass bei der Einspritzung von Rapsöl längere und schmalere Einspritzstrahlen und größere Tropfendurchmesser entstehen und damit schlechtere Vorbedingungen für eine schadstoffarme Verbrennung vorherrschen. Insbesondere in Betriebspunkten bei denen die Gemischbildung nicht durch einen heißen Brennraum und hohe Zylinderdrücke unterstützt wird, also im Leerlauf und Teillastbetrieb, ist von einem größeren Anteil unvollständiger Verbrennung auszugehen. Kohlenstoffmonoxid- (CO), Kohlenwasserstoff- (HC) und Partikelmasse-Emissionen (PM) stellen Produkte unvollständiger Verbrennung dar. Sollte ein größerer Anteil an unvollständiger Verbrennung für die niedrigeren NO_x -Emissionen verantwortlich sein, so sind im Leerlauf auch höhere CO -, HC - und PM -Emissionen mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff zu erwarten. Die Ergebnisse hierzu werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

Mit Ausnahme der Zwischendrehzahlprüfphasen des Traktors mit AGR, wurden für die Prüfphasen mit größerer Last im Betrieb mit den Pflanzenölen bei beiden Traktoren höhere NO_x -Konzentrationen im Bereich von etwa 10 bis 40 % im Vergleich zu Dieselmotorkraftstoff festgestellt. WICHMANN (2008) [159], WACHTMEISTER und HUBERT (2010) [155], SCHÜMANN et al. (2009) [143], THUNEKE et al. (2009) [151] und DIERINGER (2012) [49] stellten bei Betriebspunkten mit größerer Last ebenfalls höhere NO_x -Emissionen von Pflanzenölen gegenüber Dieselmotorkraftstoff fest. Die Unterschiede zwischen Pflanzenöl und Dieselmotorkraftstoff lassen sich in diesen Prüfphasen nicht anhand der zugeführten Brennstoffenergie erklären. Die höheren NO_x -Emissionen beim Betrieb mit Pflanzenöl werden

zumeist auf den im Vergleich zu Dieselkraftstoff vorhandenen Sauerstoffgehalt zurückgeführt [160], Wirkungsweisen werden jedoch nicht genannt.

Höhere NO_x -Emissionen im Vergleich zu Dieselkraftstoff werden häufig auch bei der Verwendung von Fettsäuremethylestern (FAME) festgestellt. Anhand von bisherigen Untersuchungen zu FAME (LAPUERTA et al. (2008) [105], SCHÖNBORN et al. (2009) [142], MUELLER et al. (2009) [116], SUN et al. (2010) [148] sowie HOEKMAN und ROBBINS (2012) [77]) zeichnet sich ab, dass mehrere überlagerte Effekte für den Anstieg von NO_x verantwortlich sind. Für Motoren mit Pumpe-Leitung-Düse (PLD) Einspritzsystemen wurde zumeist aufgrund der zu Dieselkraftstoff unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von FAME (höhere Dichte, höhere Viskosität, geringere Kompressibilität) ein früherer Einspritzbeginn festgestellt. In der Folge wird ein größerer Anteil der Brennstoffenergie zu einem früheren Zeitpunkt im Arbeitszyklus freigesetzt und es entstehen höhere Drücke und Temperaturen im Zylinder, welche zu einer höheren thermischen NO Bildung im Vergleich zu Dieselkraftstoff führen [105]. Nachdem auch Traktor 2 mit einem PLD Einspritzsystem ausgestattet ist und sich die physikalischen Eigenschaften der Pflanzenöle im Vergleich zu Dieselkraftstoff in gleicher Richtung wie bei FAME ändern, kann diese Hypothese auch zur Erklärung der höheren NO_x -Emissionen von Traktor 2 herangezogen werden. Da eine Erfassung des Zylinderdrucks am Traktormotor nicht möglich war, kann diese Hypothese jedoch im Rahmen der Arbeit nicht verifiziert werden.

Bei Traktor 1, der mit einem Common-Rail (CR) Einspritzsystem ausgestattet ist, wird das Öffnen der Einspritzdüse elektronisch vorgegeben und unterscheidet sich nicht zwischen den verschiedenen Kraftstoffen. Trotzdem liegen die NO_x -Konzentrationen mit den Pflanzenölen zumeist über denen von Dieselkraftstoff. Gleiche Tendenzen wurden in anderen Forschungsarbeiten beim Vergleich von FAME mit Dieselkraftstoff festgestellt, wo trotz gleichem Start der Verbrennung und gleicher zugeführter Brennstoffenergie mit FAME höhere NO_x -Emissionen zu beobachten waren [165]. Nach MUELLER et al. (2009) [116] und in weiteren Untersuchungen von YE und BOEHMAN (2012) [165] bestätigt, besteht ein Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffgehalt von FAME und den höheren NO_x -Emissionen. In konventionellem Dieselkraftstoff ist kein molekular gebundener Sauerstoff enthalten, aufgrund dessen ergibt sich bei FAME ein geringerer stöchiometrischer Luftbedarf als bei Dieselkraftstoff. Dadurch liegen während der Zündung und in der vorgemischten kraftstoffreichen Flammenzone (siehe auch Abbildung 4) während der mischungs-kontrollierten Verbrennungsphase Bedingungen vor, die näher an der Stöchiometrie liegen. MUELLER et al. (2009) [116] vermuten, dass dies zu höheren lokalen Spitzentemperaturen im Zylinder und zu einem kürzeren, beschleunigten Verbrennungsvorgang im Vergleich zu Dieselkraftstoff führt.

Bei Versuchen an einem John Deere Motor der gleichen Baureihe stellte DIERINGER (2012) [49] im Betrieb mit vier verschiedenen Pflanzenölen bei einem Betriebspunkt mit 75 % Last (bei Nenndrehzahl) einen schnelleren Brennverlauf als mit Dieselkraftstoff fest. Auch die im FIT ermittelten Ergebnisse zum Verbrennungsverhalten zeigten bei 3,4 und 2,2 MPa Brennkammerdruck mit den Pflanzenölen nach dem Schließen der Einspritzdüse einen schnelleren Abfall der Druckanstiegsgeschwindigkeit als mit Dieselkraftstoff, was ebenfalls auf einen schnelleren Verbrennungsablauf hindeutet. Somit

könnte die für FAME aufgestellte Hypothese zur Erklärung des NO_x -Anstiegs aufgrund des im Kraftstoff gebundenen Sauerstoffs auch für die Pflanzenöle herangezogen werden.

Vergleich der NO_x -Emissionen der verschiedenen Pflanzenöle

Nachdem bereits festgestellt werden konnte, dass sich mit den strukturbezogenen Kenngrößen mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD und mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC andere Kraftstoffeigenschaften sowie das Zündverhalten ableiten lassen, werden MD und MC auch zur Analyse des Emissionsverhaltens der verschiedenen Pflanzenöle herangezogen. Hierzu wurden auf Basis der Mittelwerte der drei Wiederholungsmessungen Regressionsanalysen (siehe Kapitel 4.3.1) für die einzelnen Prüfphasen mit den beiden Variablen durchgeführt. Unter Einbezug dieser Variablen konnte für keine Prüfphase der beiden Traktoren ein signifikantes Modell gebildet werden. Während für die MD bei einigen Prüfphasen der t-Test des Regressionskoeffizienten auf eine Signifikanz schließen ließ, war dies für die MC in keiner Prüfphase der Fall. Die MC wurde deshalb aus dem Modell entfernt und eine einfache lineare Regressionsanalyse mit der MD als unabhängiger Variable durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 37 dargestellt.

Es konnten bei Traktor 1 für sieben Prüfphasen und bei Traktor 2 für sechs Prüfphasen signifikante Abhängigkeiten ermittelt werden. Mit Ausnahme der Prüfphase 5 von Traktor 2 war für alle Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50\%$ ein linearer Anstieg der NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von der MD mit einem guten Bestimmtheitsmaß R^2_{kor} festzustellen. Der relative Anstieg der NO_x -Konzentrationen bezogen auf den Mittelwert aller Pflanzenöle bewegte sich für beide Traktoren im Bereich von 8 bis 14 % pro MD für die einzelnen Prüfphasen. Auch in Prüfphase 5 von Traktor 2 war in der Tendenz eine Erhöhung von NO_x zu beobachten, erwies sich jedoch als nicht signifikant. Für die Prüfphase mit 10 % Last konnte bei Traktor 2 ein Anstieg um 10 % pro MD im Mittel aller Pflanzenöle festgestellt werden, während sich NO_x bei Traktor 1 nicht signifikant änderte. Der Leerlaufbetriebspunkt von Traktor 1 war der einzige, bei dem ein geringfügiger Rückgang der NO_x von 4 % pro ein MD im Mittel aller Pflanzenöle zu verzeichnen war. Bei Traktor 2 zeigten sich nur geringe Änderungen im Leerlauf, die sich im Bereich von ± 10 ppm bewegten und keine Abhängigkeit von der MD aufwiesen. Obwohl sich beide Traktormotoren hinsichtlich ihres Einspritzsystems und der nur bei einem Traktor vorhandenen AGR deutlich unterscheiden, konnten für alle Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50\%$ höhere NO_x -Konzentrationen mit steigender MD festgestellt werden.

Für einen Wirbelkammermotor, der bei einem Lastpunkt nahe der Nennleistung betrieben wurde, stellten DOBIASCH (2000) [51] und MEYER-PITTRUFF et al. (2002) [111] ebenfalls mit steigender Iodzahl (78 bis 174 g Iod/100 g; entspricht etwa einer MD von 0,8 bis 2,0) einen Anstieg der NO_x -Konzentrationen fest. Es zeichnet sich somit ab, dass dieser Zusammenhang unabhängig vom Verbrennungsverfahren (Direkt- oder Indirekteinspritzung), Einspritzsystem und Abgasrückführung ist.

Nachdem sich der Sauerstoffgehalt zwischen den meisten Pflanzenölen kaum unterscheidet, kann er nicht zur Erklärung der Unterschiede der NO_x -Konzentrationen dienen. Auch eine Verschiebung des Einspritzzeitpunktes bei Traktor 2 mit PLD Einspritzsystem infolge der Verwendung verschiedener Pflanzenöle erscheint unwahrscheinlich, da sich im ebenfalls mechanischen Einspritzsystem des FIT die Düsenadelöffnungszeiten auch bei verschiedenen Pflanzenölen nicht änderten.

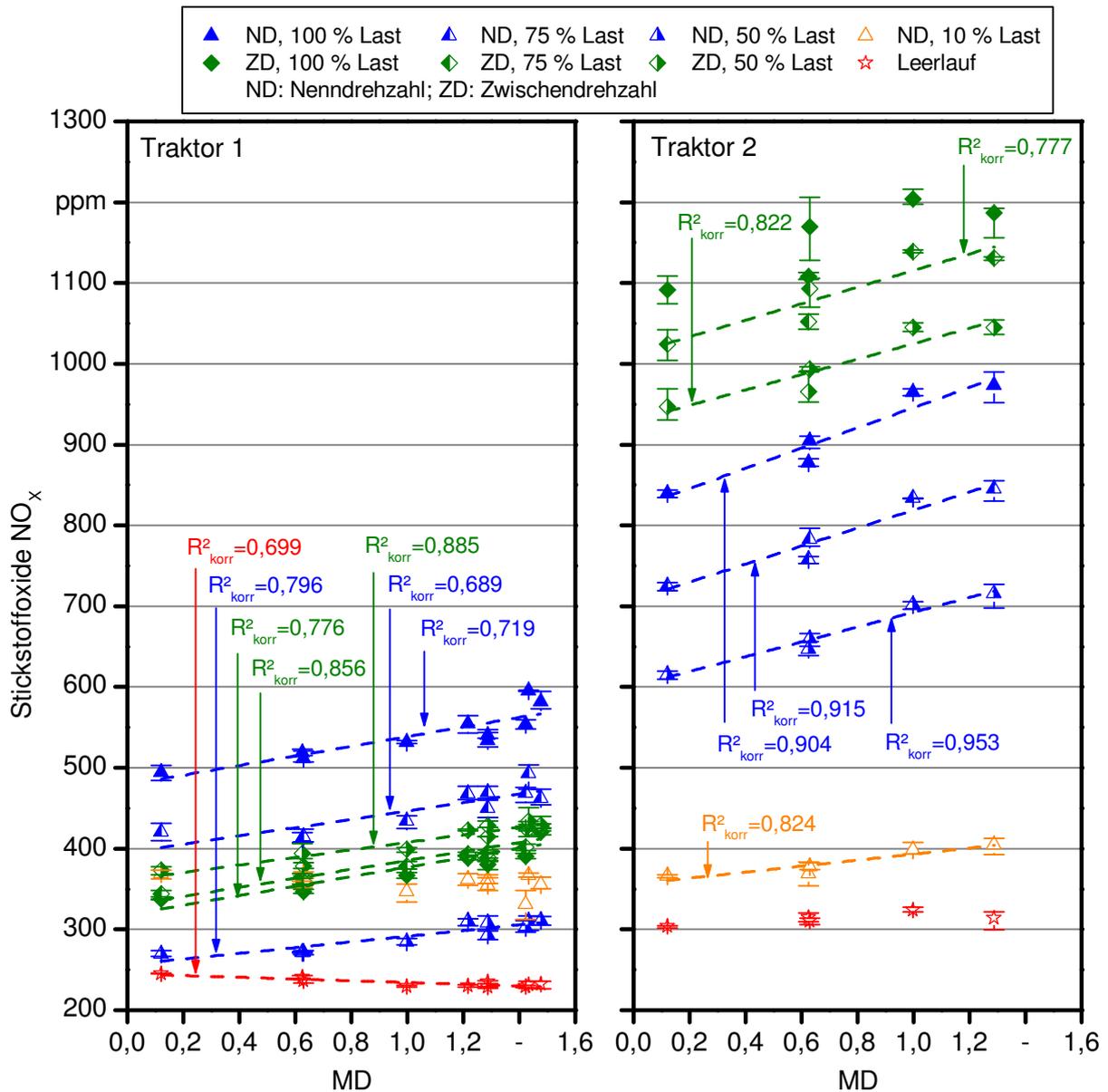


Abbildung 37: Mittelwerte und Spannweiten der Stickstoffoxid-Emissionen in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den einzelnen Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$)

Der Anstieg von NO_x mit steigender Anzahl an Doppelbindungen wurde auch in Untersuchungen zu FAME festgestellt [109][96][13][142][127][18]. Forschungsarbeiten zur

Ursachenfindung führten SCHÖNBORN et al. (2009) [142] durch. Demnach entsteht der Anstieg der NO_x in Abhängigkeit von den Doppelbindungen durch mehrere überlagerte Effekte, ist aber vor allem auf den verlängerten Zündverzug zurückzuführen.

Die in Kapitel 5.2 vorgestellten Ergebnisse zum Zünd- und Verbrennungsverhalten zeigen für die Pflanzenöle einen Anstieg des Zündverzugs mit steigender MD und schwächer ausgeprägt mit steigender MC. Mit zunehmendem Zündverzug verbrennt ein größerer Anteil an Kraftstoff während der ersten vorgemischten Verbrennungsphase und somit können während dieser Verbrennungsphase lokal höhere Spitzentemperaturen entstehen. In den weiteren Verbrennungsphasen konnte im FIT kein Unterschied zwischen den Pflanzenölen festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass sich die Pflanzenöle auch im motorischen Betrieb primär hinsichtlich des Zündverzugs und der davon beeinflussten ersten Verbrennungsphase unterscheiden.

Der mit steigender Anzahl an Doppelbindungen zunehmende Zündverzug kann, wie auch bei FAME, zur Erklärung der höheren NO_x -Emissionen der Pflanzenöle dienen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch andere Effekte eine Rolle spielen. So führten GARNER et al. (2011) [66] die Hypothese ein, dass mit steigender Anzahl an Doppelbindungen bei FAME mehr Prompt-NO gebildet wird. Letztlich bleibt festzustellen, dass über die Wirkungsweise der NO_x Entstehung in Verbindung mit FAME und in weit größerem Maße für Pflanzenöle große Unsicherheiten bestehen. Unabhängig von den Wirkungsweisen besteht jedoch sowohl bei FAME als auch bei den Pflanzenölen ein Zusammenhang zwischen der Anzahl an Doppelbindungen im Molekül und den NO_x -Emissionen.

Im Leerlauf zeigte sich bei Traktor 1 mit zunehmender MD der Pflanzenöle ein Rückgang der NO_x -Konzentrationen im Abgas, bei Traktor 2 war keine signifikante Veränderung festzustellen. Auch beim Vergleich der Pflanzenöle mit Dieselmotorkraftstoff waren im Leerlauf niedrigere NO_x -Konzentrationen im Abgas festzustellen, welche vermutlich auf einen größeren Anteil unvollständiger Verbrennung zurückgeführt werden können. Im Vergleich zu Prüfphasen mit höherer Last und Drehzahl liegen im Leerlauf niedrigere Temperaturen und Drücke vor, welche die Zerstäubung und Verdampfung des Kraftstoffs verschlechtern. Zusätzlich steigt der Zündverzug mit steigender MD an. Dadurch kann es zu einer Verschiebung des Verbrennungsprozesses weiter in die Expansionsphase hinein kommen. In der Folge findet die Verbrennung bei geringeren Temperaturen unter Bildung von geringeren Mengen an NO_x statt und es erfolgt keine vollständige Oxidation des Brennstoffes mehr.

Spezifische NO_x -Emissionen im Prüfzyklus

Aufgrund der zumeist steigenden NO_x -Konzentrationen in den einzelnen Prüfphasen war auch bei den über den gesamten Prüfzyklus gewichteten spezifischen Emissionen bezogen auf die an der Zapfwelle abgegebene Arbeit eine Erhöhung mit zunehmender MD festzustellen. Diese betrug 8 % pro MD bezogen auf den Mittelwert der Pflanzenöle bei Traktor 1 und 6 % pro MD bei Traktor 2. Unter Anwendung des 13-Stufen-Tests nach Richtlinie 2005/55/EG, beobachteten MUNACK et al. (2010) [118] einen Anstieg der spezi-

fischen NO_x -Emissionen mit steigender Iodzahl. Der 13-Stufen-Test ist, ebenso wie der 8-Phasen-Zyklus, durch Betriebspunkte im mittleren und hohen Lastbereich gekennzeichnet. Die Ergebnisse zeigen diesbezüglich eine gute Übereinstimmung.

Im Vergleich zu Dieselkraftstoff wurden mit den Pflanzenölen im Mittel 18 % höhere spezifische NO_x -Emissionen bei Traktor 1 und 13 % bei Traktor 2 ermittelt, auch dies stimmt mit bisherigen Untersuchungen (zum Beispiel RATHBAUER et al. (2008) [128], THUNEKE et al. (2009) [151], DIERINGER und PICKEL (2010) [50], DIERINGER (2012) [49]) überein. Abbildung 38 zeigt die spezifischen NO_x -Emissionen der beiden Traktoren in Abhängigkeit von MD und im Vergleich zum Betrieb mit Dieselkraftstoff.

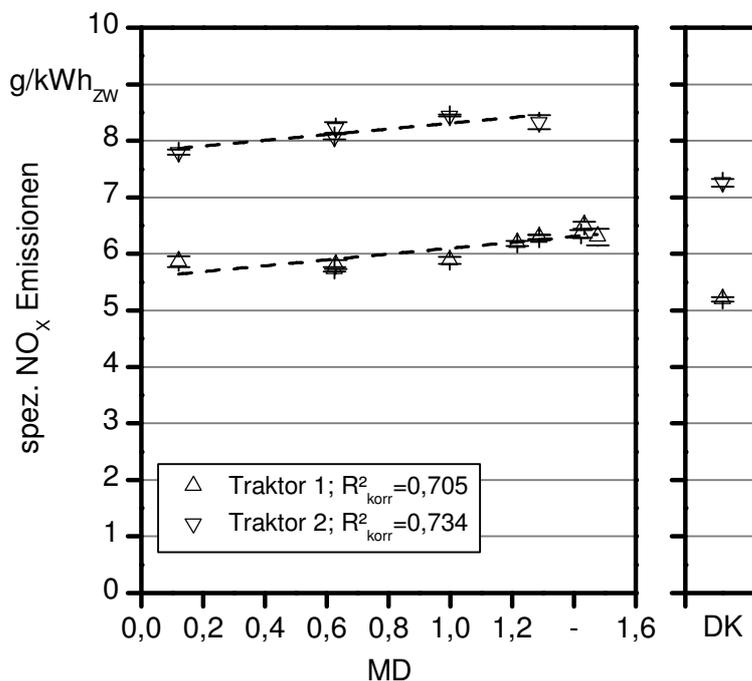


Abbildung 38: Spezifische Stickstoffoxid-Emissionen (NO_x) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)

6.3.2 Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO)

Die Änderung der CO-Emissionen von Traktor 2 über die zugeführte Brennstoffmenge Q_B ist in Abbildung 39 dargestellt. Auffällig sind insbesondere die im Vergleich zu den anderen Prüfphasen höheren Emissionen bei der Zwischendrehzahl und auch die Schwankungen bei den Messungen. Bei den Pflanzenölen kam es mit steigendem Q_B zu einem Anstieg von CO. Dies ist bei Nenndrehzahl nicht zu beobachten. Die Betriebspunkte bei Zwischendrehzahl waren bei Traktor 2 im Vergleich zu den anderen Prüfphasen beider Traktoren durch ein sehr geringes Verbrennungsluftverhältnis charakterisiert (siehe Abbildung 34), welches bei zunehmendem Q_B weiter absank. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass es im Brennraum lokal verstärkt zu Sauerstoffmangel kam. Dies führt zu unvollständiger Verbrennung und damit zu höheren CO-

Konzentrationen im Abgas. Auch im Betrieb mit Dieselkraftstoff waren bei der Zwischendrehzahl höhere CO-Emissionen feststellbar. Ein Anstieg von CO mit steigendem Q_B war jedoch nicht zu beobachten. Mit Ausnahme der Prüfphase 5 waren bei allen Betriebszuständen mit einer Last von $\geq 50\%$ die ermittelten CO-Werte im Mittel über alle Pflanzenöle um 25 bis 45 % geringer als mit Dieselkraftstoff. Im Leerlauf sind jedoch mit den Pflanzenölen je nach Art zwischen 35 und 200 % höhere CO-Konzentrationen im Vergleich zu Dieselkraftstoff festzustellen.

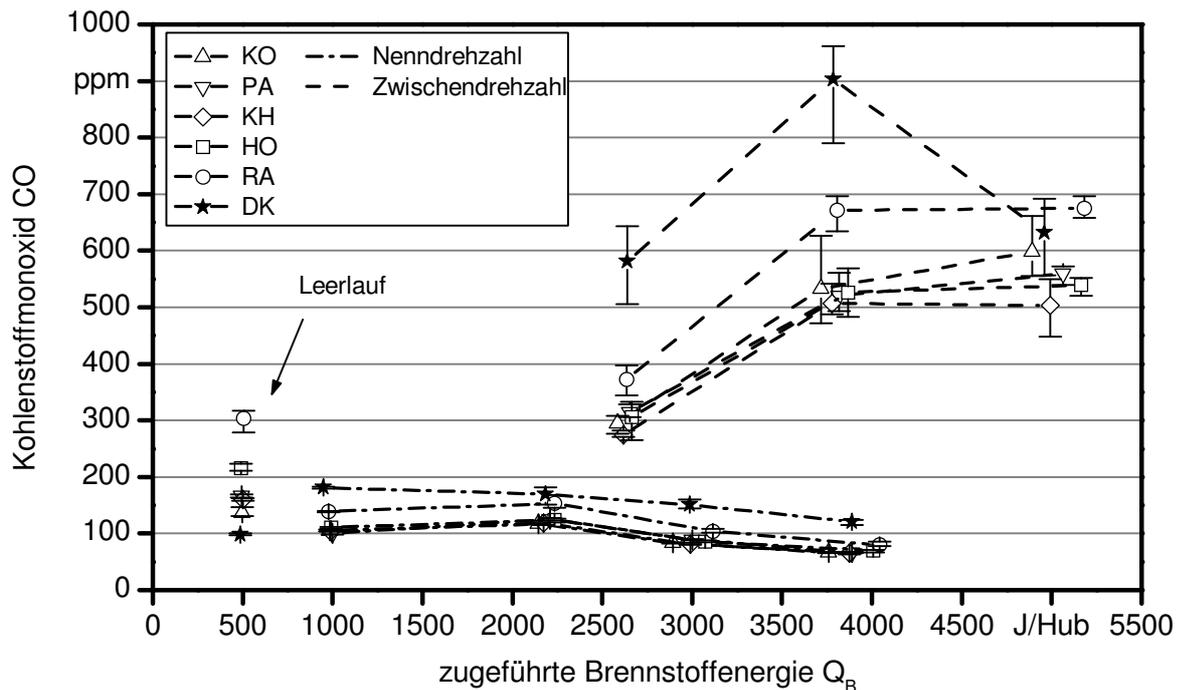


Abbildung 39: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Die CO-Emissionen von Traktor 1 sind über die zugeführte Brennstoffmenge Q_B in Abbildung 40 dargestellt. Im Betrieb mit den Pflanzenölen kann für jede Drehzahl eine Reduzierung von CO bei zunehmendem Q_B festgestellt werden. Für alle Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50\%$ betragen die CO-Konzentrationen weniger als 120 ppm. Die Differenzen zwischen den Pflanzenölen sind gering und betragen maximal ± 12 ppm.

Im Leerlauf sind im Vergleich zu den anderen Prüfphasen deutlich höhere Emissionen ermittelt worden. Hier unterschieden sich auch die Pflanzenöle deutlich voneinander (um bis zu 400 ppm). Auch im Teillastbetriebspunkt bei Nenn Drehzahl war eine größere Streuung zwischen den Pflanzenölen von knapp 100 ppm feststellbar.

Mit Dieselkraftstoff waren für Traktor 1 für alle Betriebspunkte mit einer Last von $\geq 50\%$ höhere CO-Konzentrationen zu beobachten als mit den Pflanzenölen. Mit den Pflanzenölen konnten in der gleichen Prüfphase 16 bis 59 % geringere CO-Emissionen erzielt

werden. Im Leerlaufbetriebspunkt kehrte sich das Verhältnis jedoch um. Wurden für Dieselkraftstoff CO-Konzentrationen von knapp 300 ppm festgestellt, so waren es bei einigen Pflanzenölen mehr als 700 ppm. Kokosnussöl weist aber beispielsweise nur um ca. 30 ppm höhere CO-Emissionen als Dieselkraftstoff auf.

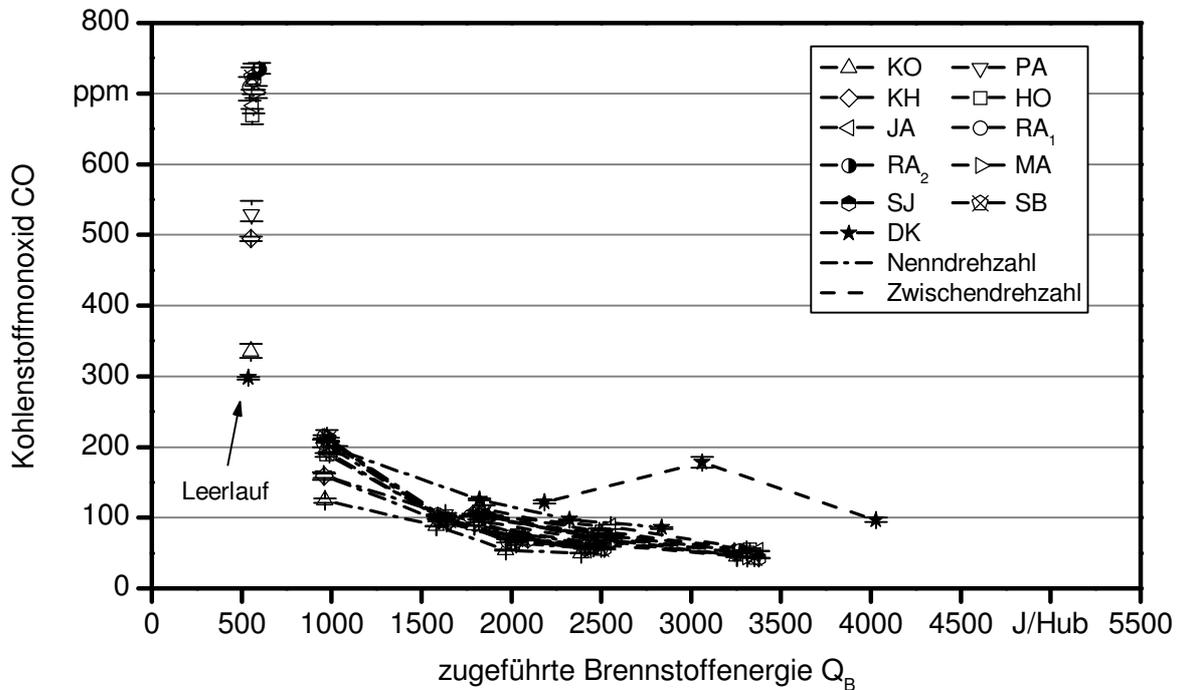


Abbildung 40: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Vergleich der CO-Emissionen der Pflanzenöle mit Dieselkraftstoff

Bei beiden Traktoren sind bei mittleren und höheren Lastzuständen mit den Pflanzenölen geringere CO-Emissionen als mit Dieselkraftstoff festzustellen. CO entsteht als Verbrennungszwischenprodukt und wird bei ausreichend verfügbarem Sauerstoff und bei genügend hohen Temperaturen weiter zu CO_2 oxidiert. Nachdem global im Zylinder das Verbrennungsluftverhältnis für alle Kraftstoffe $\lambda > 1$ war, können die Unterschiede bei CO primär auf lokalen Sauerstoffmangel und auf unterschiedliche Temperaturen zurückgeführt werden. Die bei mittlerer und hoher Last zumeist höheren NO_x -Emissionen der Pflanzenöle im Vergleich zu Dieselkraftstoff (siehe auch Kapitel 6.3.1) lassen auf höhere lokale Temperaturen und einen schnelleren Verbrennungsablauf mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselkraftstoff schließen. Durch einen schnelleren Verbrennungsablauf ist die Verbrennungsphase zu einem früheren Zeitpunkt der Expansionsphase abgeschlossen und somit herrschen noch höhere Temperaturen, die für eine vollständige Oxidation von CO förderlich sind.

Im Leerlaufbetriebspunkt wurden mit Dieselmotorkraftstoff geringere CO- und höhere NO_x-Emissionen als mit den Pflanzenölen festgestellt. Die bereits angeführte Erklärung, dass die niedrigeren NO_x-Emissionen von Pflanzenölen aufgrund von unvollständiger Verbrennung entstehen, bestätigt sich.

Vergleich der CO-Emissionen der verschiedenen Pflanzenöle

Die lineare Regressionsanalyse zeigt nur für einzelne Betriebspunkte einen signifikanten Einfluss von MD auf die CO-Emissionen mit gutem Bestimmtheitsmaß. Die Ergebnisse hierzu sowie die CO-Konzentrationen aller Prüfphasen beider Traktoren in Abhängigkeit von der MD sind in Abbildung 41 zusammenfasst.

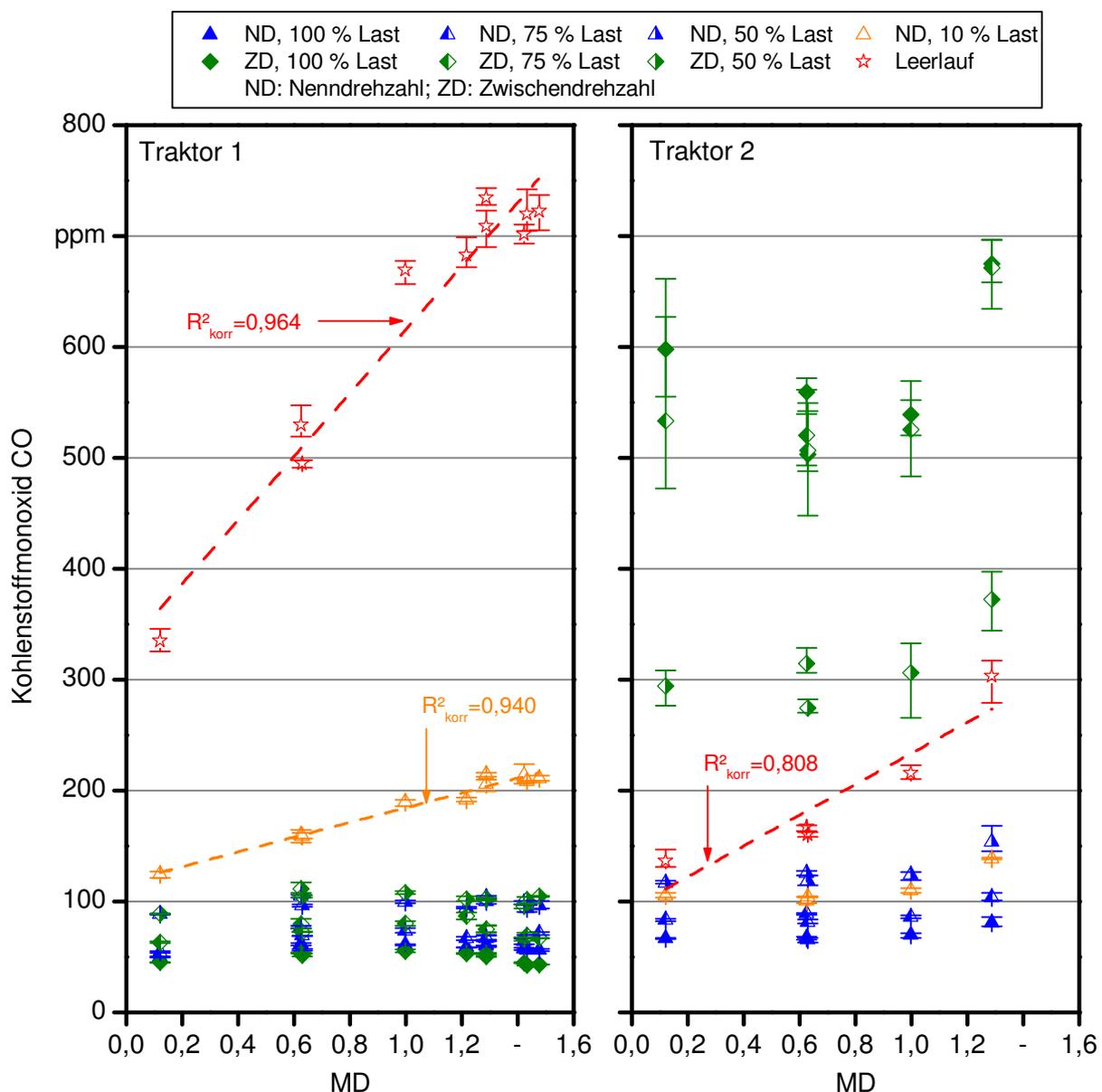


Abbildung 41: Mittelwerte und Spannweiten der Kohlenstoffmonoxid-Emissionen in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$)

In den Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50\%$ sind bei beiden Traktoren keine strukturellen Einflüsse von MD zu erkennen und die CO-Konzentrationen in den einzelnen Prüfphasen bewegen sich für alle Pflanzenöle auf etwa gleichem Niveau. Die höheren NO_x-Emissionen bei steigender MD bei diesen Prüfphasen lassen sich somit nicht einfach durch eine vollständigere Verbrennung erklären. Ein mit steigender MD verlängerter Zündverzug und damit zu Beginn der Verbrennung entstehende höhere Spitzentemperaturen während der ersten vorgemischten Verbrennungsphase können jedoch weiterhin als Begründung für die steigenden NO_x dienen. Da der überwiegende Teil der Verbrennung bei Prüfphasen mit mittlerer und hoher Last im Anschluss an die vorgemischte Verbrennungsphase abläuft, wird aus der ersten Verbrennungsphase resultierendes CO im weiteren Verbrennungsverlauf oxidiert. Die Ergebnisse zum Verbrennungsablauf aus Kapitel 5.2.1 weisen darauf hin, dass sich die Pflanzenöle im weiteren Verbrennungsablauf nach der vorgemischten Verbrennungsphase nicht unterscheiden. Aufgrund dessen sind auch in Prüfphasen mittlerer und hoher Last, bei denen nur ein geringer Teil des Kraftstoffs in der vorgemischten Verbrennungsphase umgesetzt wird, kaum Unterschiede hinsichtlich CO und anderer vollständiger Verbrennungsprodukte zu erwarten.

Im Leerlauf sind für beide Traktoren mit zunehmender MD steigende CO-Emissionen zu beobachten. Traktor 1 reagiert im Leerlauf deutlich stärker auf Veränderungen der MD der Pflanzenöle (Anstieg von 286 ppm/MD) als Traktor 2 (Anstieg von 139 ppm/MD). Bei Traktor 1 konnte darüber hinaus auch bei der Prüfphase 4 im niedrigen Teillastbetrieb eine Abhängigkeit von MD festgestellt werden. Es kommt auch hier zu einem Anstieg von CO mit zunehmender MD, wenngleich die Steigung mit 66 ppm/MD im Vergleich zu 286 ppm/MD im Leerlauf deutlich geringer ist. Bei Traktor 2 konnten in der Prüfphase 4 keine signifikanten Zusammenhänge ermittelt werden. Die CO-Konzentrationen von Palmöl (MD = 0,62; MC = 17,1) und der Mischung KH (MD = 0,63; MC = 15,91), die auf die MD von Palmöl eingestellt wurde, liegen bei beiden Traktoren in allen Prüfphasen auf gleichem Niveau. Dies ist insbesondere im Leerlauf der Fall.

Mit niedrigerer MD der Pflanzenöle waren im FIT kürzere Zündverzüge festzustellen (siehe Kapitel 5.2.2). Untersuchungen von EMBERGER et al. (2011) [55] zum Einfluss von Zündverbesserern in Rapsölkraftstoff zeigten, dass mit steigendem Anteil an Zündverbesserern und damit kürzerem Zündverzug die Emissionen von CO, HC und PM von Traktor 1 im Leerlauf reduziert werden können, bei gleichzeitig geringfügigem Anstieg von NO_x. Dies deutet darauf hin, dass die Unterschiede hinsichtlich der CO-Emissionen auch bei den verschiedenen Pflanzenölen durch Differenzen im Zündverzug entstehen. Auch hier waren bei Traktor 1 im Leerlauf geringere CO-Emissionen und höhere NO_x mit fallender MD und damit kürzerem Zündverzug festzustellen. Bei Traktor 2 waren zwar bei geringeren CO keine höheren NO_x zu beobachten, jedoch war auch der bei allen Prüfphasen mit höherer Last festzustellende Anstieg der NO_x mit steigender MD und damit längerem Zündverzug nicht mehr zu ermitteln. Der Anstieg von NO_x mit längerem Zündverzug wird vermutlich durch die zunehmend schlechtere Verbrennung kompensiert.

Der Leerlauf ist geprägt durch niedrige Drücke und Temperaturen im Zylinder, die im Vergleich zu hohen Lastpunkten zu einer schlechteren Zerstäubung und Verdampfung

des Kraftstoffs führen, bei gleichzeitig niedrigen zugeführten Brennstoffmengen. Der Zündverzug und der Anteil der vorgemischten Verbrennungsphase am gesamten Verbrennungsprozess im Zylinder nehmen aufgrund dessen zu. Bei einem längeren Zündverzug und damit längerer Zeit zur Durchmischung, bei gleichzeitig niedrigen Brennraumtemperaturen und hohem Luftüberschuss, erhöht sich der Anteil mit Zonen mageren Gemisches. In diesen Zonen reichen die Temperaturen für eine vollständige Oxidation des Kraftstoffs häufig nicht mehr aus, so dass es zu einem Anstieg von CO kommt. Durch den längeren Verbrennungsprozess und die höheren Temperaturen bei Prüfphasen mit mittlerer und hoher Last können hingegen die während des Zündverzugs entstehenden Verbrennungszwischenprodukte oxidiert werden.

Spezifische CO-Emissionen im Prüfzyklus

Abbildung 42 zeigt die spezifischen über den Prüfzyklus ermittelten CO-Emissionen für die Pflanzenöle in Abhängigkeit von MD und im Vergleich zu Dieselkraftstoff.

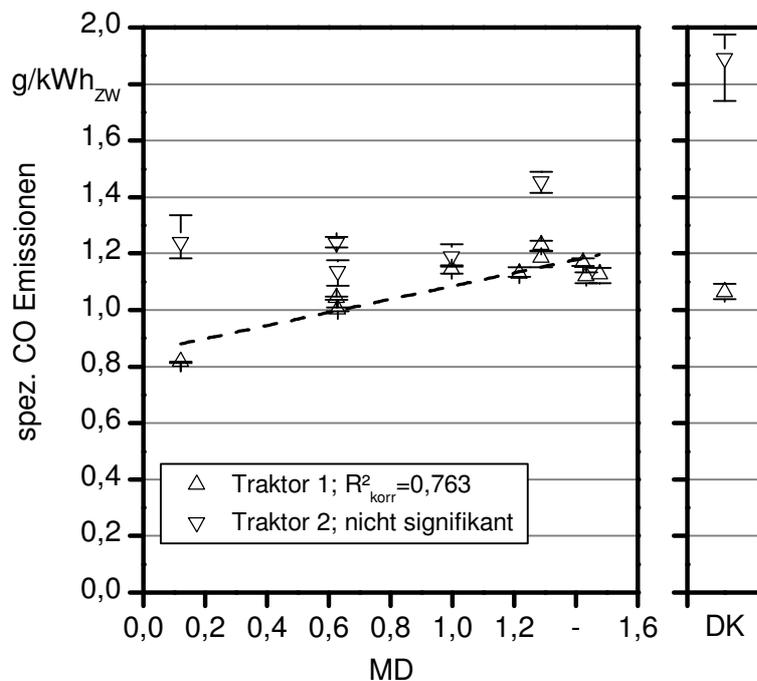


Abbildung 42: Spezifische Kohlenstoffmonoxid-Emissionen (CO) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)

Die Regressionsanalyse zeigt nur bei Traktor 1 einen signifikanten Einfluss von MD auf die spezifischen CO-Emissionen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Mittel über alle Pflanzenöle der Anteil der aus dem Leerlauf und der Teillastphase 4 resultierenden CO-Emissionen am gewichteten Gesamtergebnis 67 % beträgt. Der in diesen Prüfphasen ermittelte Anstieg von CO mit zunehmender MD schlägt sich damit auf im Prüfzyklus durch. Bei Traktor 2 konnte nur im Leerlauf diese Abhängigkeit beobachtet werden und

aufgrund der hohen CO-Emissionen mit den vergleichsweise großen Messwertstreuungen bei der Zwischendrehzahl ließ sich über den gesamten Prüfzyklus kein Einfluss ermitteln. Die Ergebnisse zu den CO-Emissionen zeigen, dass die Verwendung von gewichteten Zykluswerten zur Beurteilung von verschiedenen Kraftstoffen nur eingeschränkte Informationen liefern. Beim Vergleich mit Dieselkraftstoff betragen die Unterschiede von Traktor 1 je nach Pflanzenölart zwischen -23 bis +16 %. Bei Traktor 2 waren die Zykluswerte aller Pflanzenöle um 40 bis 23 % unter denen von Dieselkraftstoff.

6.3.3 Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC)

Die HC-Emissionen von Traktor 2 sind in Abbildung 43 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B dargestellt. Im Betrieb mit den Pflanzenölen zeigten sich im Leerlauf die höchsten Emissionen. Bei allen anderen Laststufen wurden HC-Konzentrationen von weniger als 40 ppm festgestellt. In diesen Prüfphasen zeigte sich auch kaum eine Abhängigkeit von Q_B . Die maximalen Differenzen zwischen den Pflanzenölen betrug im Leerlauf max. 70 ppm, bei allen anderen Prüfphasen weniger als 11 ppm. Mit Kokosnussöl wurden im Leerlauf mit 44 ppm die geringsten HC-Konzentrationen festgestellt.

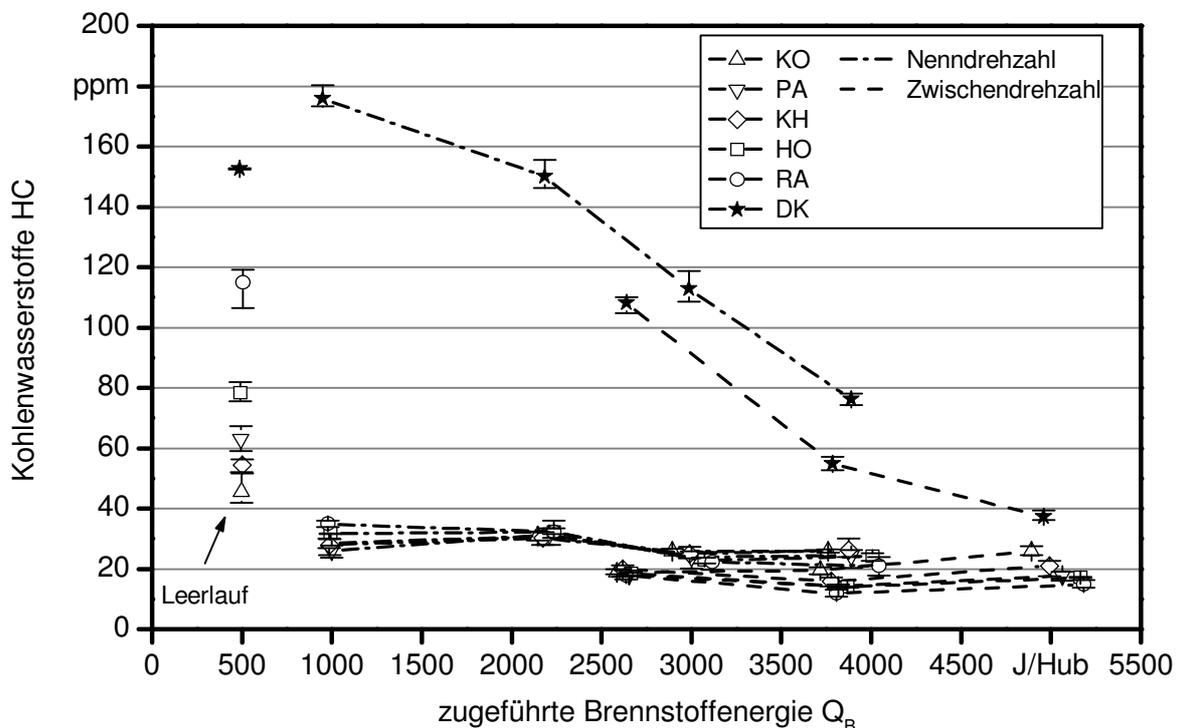


Abbildung 43: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Die HC-Emissionen von Traktor 2 im Betrieb mit den Pflanzenölen waren bei allen Betriebspunkten geringer als im Betrieb mit Dieselkraftstoff. Bei Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50\%$ lagen die HC-Messwerte um ca. 50 bis 85 % unter denen von Dieselkraftstoff, im Leerlauf etwa 25 bis 70 %. Mit zunehmender zugeführter Brennstoffenergie war mit Dieselkraftstoff bei der Nenn- und Zwischendrehzahl ein Absinken von HC zu verzeichnen.

Die Kohlenwasserstoff-Emissionen von Traktor 1 waren im Betrieb mit den Pflanzenölen bei allen Prüfphasen mit Ausnahme des Leerlaufs auf sehr niedrigem Niveau von unter 30 ppm und bei einer Last von $\geq 50\%$ von unter 20 ppm, siehe hierzu Abbildung 44. Im Leerlauf zeigten sich höhere HC-Emissionen. Wie bei den CO-Emissionen war auch hier der Unterschied zwischen den Pflanzenölen am größten. Die HC-Emissionen variierten zwischen 44 und 100 ppm. Bei der Teillastprüfphase 4 betrug die Differenzen zwischen den Pflanzenölen ± 6 ppm, bei allen anderen Lastpunkten max. ± 4 ppm. Ab einer zugeführten Brennstoffenergiemenge von ca. 1500 J/Hub zeigten sich die HC-Konzentrationen bei den Pflanzenölen vergleichsweise unabhängig von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B .

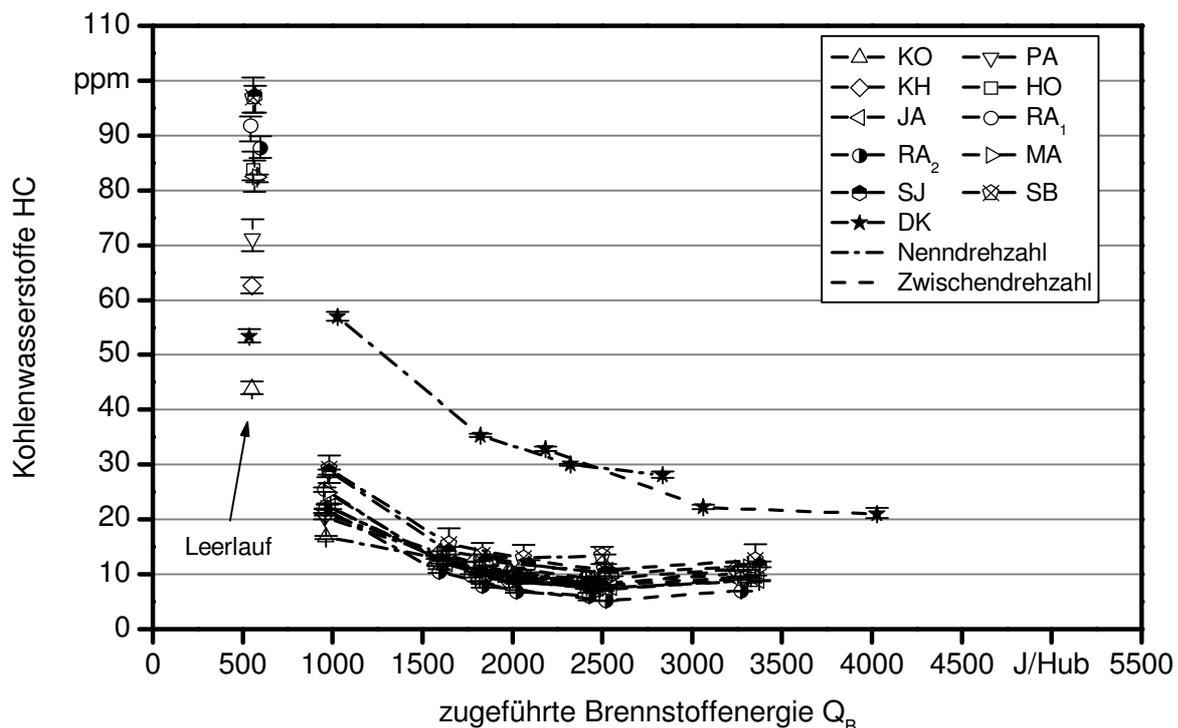


Abbildung 44: Mittelwerte und Spannweite der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der pro Arbeitsspiel zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Im Vergleich zu Dieselkraftstoff konnten bei Traktor 1 im Betrieb mit den Pflanzenölen mit Ausnahme des Leerlaufs immer um 50 bis 70 % geringere HC-Emissionen festge-

stellt werden. Im Leerlauf zeigte sich ein anderes Verhalten. Lagen die HC-Emissionen von Kokosnussöl noch unter denen von Dieselkraftstoff, so waren mit allen anderen Pflanzenölen höhere HC-Konzentrationen zu verzeichnen. Für Dieselkraftstoff war, wie auch bei Traktor 2, bei jeder Drehzahl mit zunehmender Brennstoffenergie Q_B ein Absinken der HC-Konzentrationen festzustellen.

Vergleich der HC-Emissionen der Pflanzenöle mit Dieselkraftstoff

In Prüfphasen mit mittlerer und höherer Last waren bei beiden Traktoren deutlich geringere HC-Emissionen mit den Pflanzenölen festzustellen als mit Dieselkraftstoff. Dies entspricht den Ergebnissen zu den CO-Emissionen, die in diesen Prüfphasen bei der Verbrennung von Pflanzenölen ebenfalls geringer waren als von Dieselkraftstoff. Der schnellere Verbrennungsablauf mit den Pflanzenölen, der als Begründung für die niedrigeren CO-Emissionen angeführt wurde, kann auch zur Erklärung der niedrigeren HC-Emissionen mit Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselkraftstoff herangezogen werden. Durch ein früheres Ende der Verbrennung während der Expansionsphase besteht eine geringere Wahrscheinlichkeit, dass es durch den Druck- und Temperaturabfall zu einer Flammenlöschung und damit einer unvollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffketten kommt.

Im Leerlauf steigen die HC-Emissionen, wie auch die CO-Emissionen, bei den Pflanzenölen aufgrund der schlechteren Gemischaufbereitung und der damit verbundenen unvollständigeren Verbrennung an. Die HC-Werte von Dieselkraftstoff werden aber dabei nur bei Traktor 1 mit den meisten Pflanzenölen übertroffen, bei Traktor 2 lagen die HC-Emissionen der Pflanzenöle auch im Leerlauf noch unter denen von Dieselkraftstoff.

Vergleich der HC-Emissionen der verschiedenen Pflanzenöle

Die Regressionsanalyse zeigte für die Traktoren nur im Leerlauf gleiche signifikante Abhängigkeiten. Es konnte festgestellt werden, dass sich der Anstieg der HC-Konzentrationen in dieser Prüfphase mit hoher Bestimmtheit durch eine steigende MD erklären lässt. Für Traktor 1 wurde ein Regressionskoeffizient von 35 ppm/MD und für Traktor 2 von 57 ppm/MD ermittelt. Für HC zeigten sich in dieser Prüfphase gleiche Abhängigkeiten wie für CO. Beides sind Produkte unvollständiger Verbrennung. Für Traktor 1 ergab die Regressionsanalyse auch in der Niedriglastprüfphase 4 eine signifikante Abhängigkeit. Diese war aber im Vergleich zum Leerlauf mit einem Wert von 16 ppm/MD um ca. die Hälfte geringer. Alle anderen Betriebspunkte ließen keine Korrelation mit MD oder MC erkennen. Bei Traktor 2 zeigten sich die Ergebnisse der Regressionsanalyse heterogen. Während für die Prüfphasen 1, 4 und 7 weder ein Einfluss von MD noch von MC ermittelt werden konnte, zeigte sich bei den Prüfphasen 2, 3, 5 und 6 sowohl ein signifikanter Einfluss von MD als auch zum Teil von MC. Es konnten somit keine eindeutigen Aussagen für diese Prüfphasen abgeleitet werden. Gründe hierfür sind zum einen die geringeren Unterschiede zwischen den Pflanzenölen und der im Vergleich zu Traktor 1 verringerte Stichprobenumfang. In Abbildung 45 sind die HC-Emissionen für alle Prüfphasen aufgetragen über MD dargestellt.

Größere Unterschiede bei den HC-Emissionen zwischen den Pflanzenölen sind für beide Traktoren primär im Leerlauf zu erkennen. Mit steigender MD steigen auch die HC-Emissionen an. Dies war auch bei den CO-Emissionen festzustellen. Die Ergebnisse stützen somit die in den vorherigen Kapiteln angeführten Erklärungen, dass eine steigende MD aufgrund des damit verlängerten Zündverzugs im Leerlauf verstärkt zu unvollständiger Verbrennung führt.

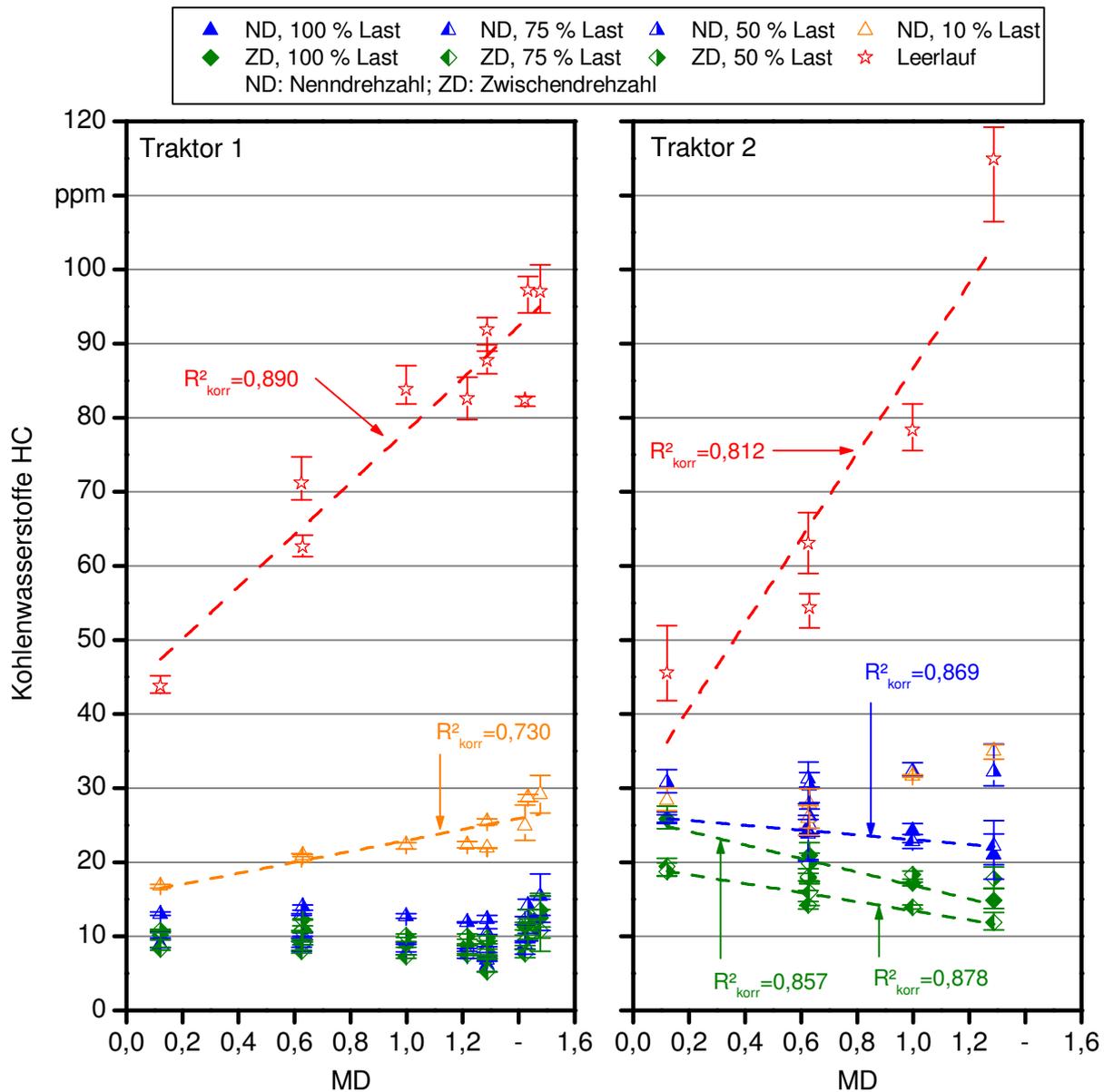


Abbildung 45: Mittelwerte und Spannweiten der Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$)

Spezifische HC-Emissionen im Prüfzyklus

Die über den Prüfzyklus gewichteten spezifischen HC-Emissionen zeigten nur bei Traktor 1 einen signifikanten Anstieg mit zunehmender MD, wenngleich das Bestimmtheitsmaß sehr gering ist. Grund hierfür ist der Anstieg von HC in der Leerlauf und Schwachlastprüfphase, während bei den anderen sechs Prüfphasen keine Unterschiede der HC-Konzentrationen feststellbar waren. Bei Traktor 2 wurden die im Leerlauf mit MD ansteigenden HC-Emissionen durch die abfallende Tendenz bei drei anderen Prüfphasen kompensiert. Das Niveau, auf dem die spezifischen HC-Emissionen liegen, ist bei beiden Traktoren in etwa gleich. Für Traktor 1 bewegten sich die ermittelten Werte für die Pflanzenöle zwischen 0,061 und 0,089 g/kWh_{ZW}, für Traktor 2 zwischen 0,077 und 0,082 g/kWh_{ZW}. Im Betrieb mit Dieselkraftstoff wurden jedoch deutlich höhere spezifische Emissionen festgestellt. Für Traktor 1 lagen die HC-Emissionen um ca. 80 % über dem für alle Pflanzenöle gemittelten Wert, bei Traktor 2 um ca. 310 %. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in fast allen Prüfphasen die HC-Konzentrationen im Betrieb mit Dieselkraftstoff deutlich über den Werten von den Pflanzenölen lagen.

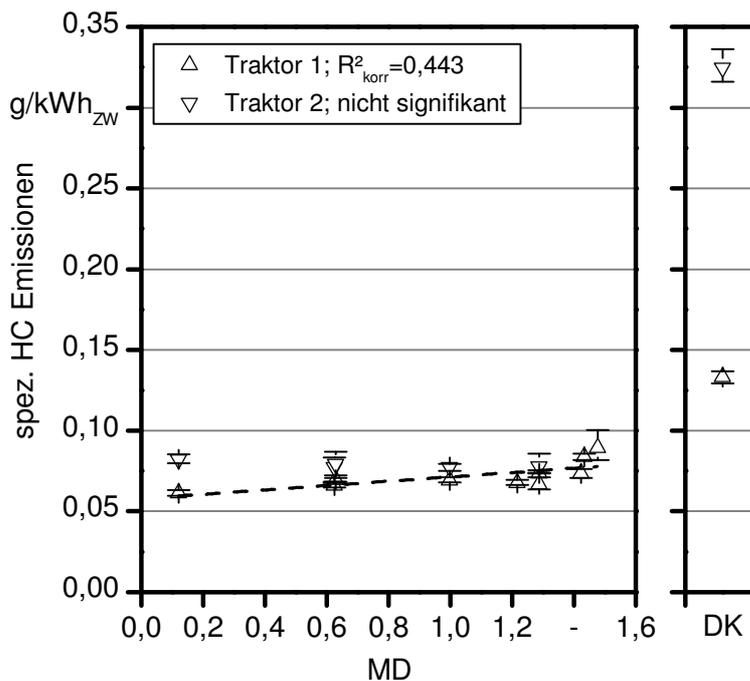


Abbildung 46: Spezifische Kohlenwasserstoff-Emissionen (HC) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)

6.3.4 Partikelmasse-Emissionen (PM)

Abbildung 47 zeigt die PM-Emissionen von Traktor 2. Auffällig sind die hohen PM-Konzentrationen bei der Zwischendrehzahl, hier kam es unabhängig vom Kraftstoff zu einer Erhöhung der PM mit steigender Einspritzmenge. Insbesondere in der Prüfphase mit maximaler Einspritzmenge zeigten sich zudem große Streuungen, mit Dieselkraftstoff

wurden hier im Mittel ca. 475 mg/m^3 Partikelmasse beobachtet. Das Verbrennungsluftverhältnis λ lag in dieser Prüfphase für die Pflanzenöle zwischen 1,08 und 1,11 sowie für Dieselkraftstoff bei 1,14 und damit nur geringfügig über stöchiometrischen Bedingungen. Aufgrund der ungleichmäßigen Verteilung des Kraftstoffs im Brennraum kann es lokal zu Sauerstoffmangel kommen, der zu einer verstärkten Rußbildung während der Verbrennung führt. Die Ergebnisse der CO-Emissionen, welche einen ähnlichen Verlauf zeigten, bestätigen dies. In den Prüfphasen bei Nenndrehzahl sowie im Leerlauf sind zumeist Partikelmasse-Emissionen von unter 50 mg/m^3 ermittelt worden.

Für die Betriebspunkte bei Nenndrehzahl war bei Traktor 2 für alle Kraftstoffe eine Tendenz zur Abnahme der PM-Konzentrationen mit zunehmender Brennstoffenergie Q_B ersichtlich. Mit Ausnahme der Zwischendrehzahlprüfphasen waren die größten Differenzen zwischen den einzelnen Pflanzenölen im Leerlauf und in der Niedriglastprüfphase festzustellen, bei den anderen Prüfphasen bewegten sich diese bei maximal $\pm 2 \text{ mg/m}^3$. Zum Vergleich sei hierzu die mittlere Standardabweichung aller Messungen bei den Nenndrehzahlprüfphasen aufgeführt, die ebenfalls bei $\pm 2 \text{ mg/m}^3$ lag. Bei Nenndrehzahl sind somit bei allen Prüfphasen mit einer Last von $\geq 50 \%$ keine Unterschiede zwischen den Pflanzenölen nachweisbar.

In der Prüfphase des Leerlaufs und der Niedriglast lagen die PM-Emissionen von Traktor 2 mit Dieselkraftstoff um 70 % beziehungsweise 40 % unter dem Mittel der Pflanzenöle. Bei allen anderen Prüfphasen war der PM-Ausstoß mit Dieselkraftstoff um den Faktor 2 bis 6 über dem Mittel aller Pflanzenöle.

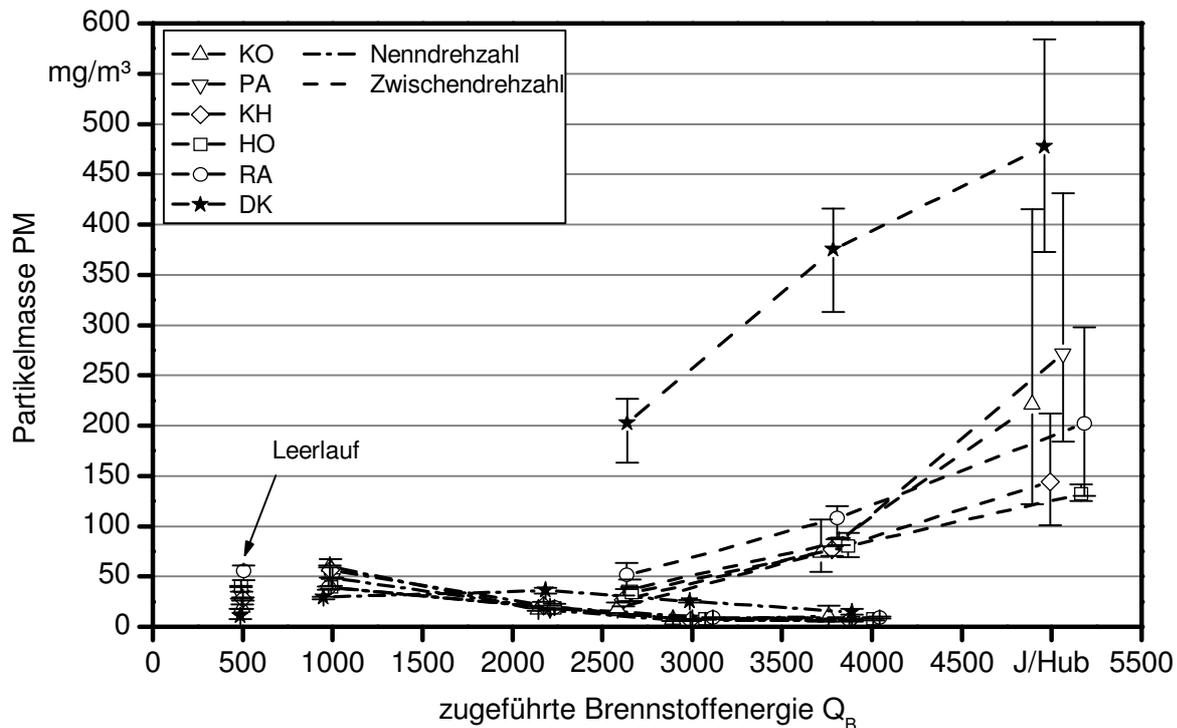


Abbildung 47: Mittelwerte und Spannweite der Partikelmasse-Emissionen (PM) von Traktor 2 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Die bei den Messungen ermittelten PM-Emissionen für Traktor 1 sind in Abbildung 48 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B dargestellt. Generell liegen die PM-Konzentrationen auf einem sehr geringen Niveau von unter 30 mg/m^3 . Bei Traktor 1 waren deutlich niedrigere PM-Emissionen festzustellen als bei Traktor 2, insbesondere bei den Prüfphasen der Zwischendrehzahl. Im Betrieb mit den Pflanzenölen zeigten sich bei einer Last von $\geq 50 \%$ sowohl bei der Nenn- als auch bei der Zwischendrehzahl maximal ca. 8 mg/m^3 . Die Unterschiede zwischen den einzelnen Pflanzenölen betragen in diesen Betriebspunkten weniger als $\pm 2 \text{ mg/m}^3$. Mit abnehmendem Q_B war bei der Nenn-drehzahl zumeist ein Anstieg der PM zu erkennen, wie auch bei Traktor 2 in den Nenn-drehzahlprüfphasen.

Im Leerlauf wurde bei Traktor 1 für jedes Pflanzenöl immer der höchste Partikelausstoß festgestellt. Hier wurden, wie bei den CO- und HC-Emissionen, die größten Unterschiede zwischen den Pflanzenölen ermittelt. Mit Kokosnussöl wurden die mit Abstand geringsten PM-Emissionen der Pflanzenöle im Leerlauf beobachtet.

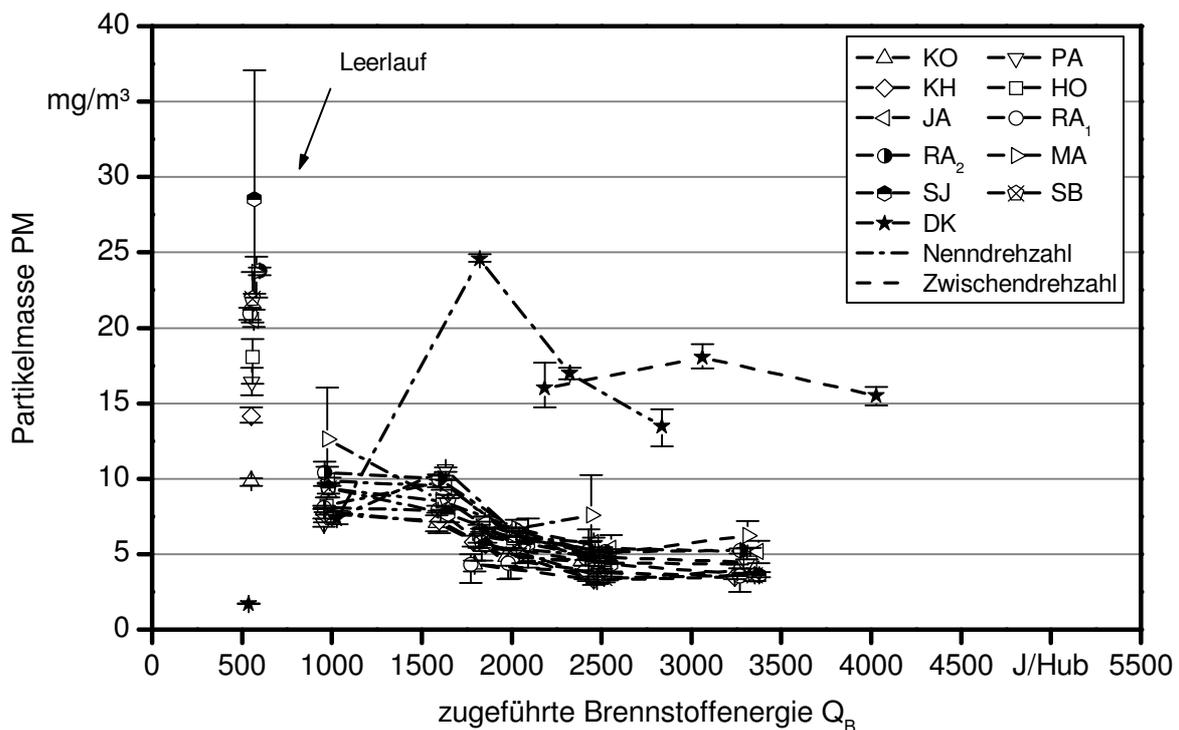


Abbildung 48: Mittelwerte und Spannweite der Partikelmasse-Emissionen (PM) von Traktor 1 in Abhängigkeit von der zugeführten Brennstoffenergie Q_B

Die Partikelmasse-Emissionen von Traktor 1 im Betrieb mit Dieselkraftstoff lagen für die Betriebspunkte mit einer Leistung $\geq 50 \%$ um den Faktor 2 bis 4 über dem Mittelwert der verschiedenen Pflanzenöle. Im Niedriglastbereich konnten mit den Pflanzenölen Kokosnussöl, Palmöl und der Pflanzenölmischung in etwa gleiche PM-Emissionen ermittelt

werden, während im Leerlauf die mit Dieselkraftstoff ermittelte PM im Mittel um mehr als 90 % unter dem der Pflanzenöle lag.

Die Verringerung der Partikelmasse-Emissionen von Traktor 1 bei Nenndrehzahl bei Absenkung der Last von 50 auf 10 % ist vermutlich auf veränderte AGR-Raten zurückzuführen, welche im Teillastbereich reduziert werden. Es ist bekannt, dass mit steigender AGR Rate zwar die NO_x -Emissionen abnehmen, im Gegenzug nehmen jedoch die PM-Emissionen aufgrund des verminderten Sauerstoffgehalts der Ansaugluft zu.

Vergleich der PM-Emissionen der Pflanzenöle mit Dieselkraftstoff

Wie auch bei CO- und HC-Emissionen, sind bei beiden Traktoren bei mittlerer und hoher Last mit den Pflanzenölen deutlich geringere PM-Emissionen als mit Dieselkraftstoff festzustellen. Der schnellere Verbrennungsablauf mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselkraftstoff führt zu einem früheren Verbrennungsende in der Expansionsphase. Der dadurch noch nicht so weit fortgeschrittene Druck- und Temperaturabfall im Zylinder begünstigt die Oxidation von entstandenem Ruß. Zudem sind im Vergleich zu Dieselkraftstoff bei den Pflanzenölen bereits Kohlenstoffatome an Sauerstoffatome gebunden. Nach FLYNN et al. (1999) [63] stehen diese Kohlenstoffatome daher nicht mehr zur Bildung von Rußvorläufersubstanzen in fetten (sauerstoffarmen) Zonen zur Verfügung.

Im Leerlauf wurden mit den Pflanzenölen bei beiden Traktoren höhere PM-Emissionen als mit Dieselkraftstoff festgestellt. Grund hierfür ist ein größerer Anteil an unvollständiger Verbrennung, wie dies bereits anhand der hohen CO- und HC-Emissionen ersichtlich war.

Vergleich der PM-Emissionen der verschiedenen Pflanzenöle

In Abbildung 49 sind die PM-Emissionen in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen MD für beide Traktoren aufgetragen. Die Regressionsanalyse zeigt für beide Traktoren für die Prüfphase des Leerlaufs eine signifikante Abhängigkeit von MD, die ein gutes Bestimmtheitsmaß aufweist. Anhand der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC ließen sich die Unterschiede zwischen den Pflanzenölen nicht signifikant oder deutlich schlechter erklären als mit MD. Der Regressionskoeffizient betrug bei Traktor 1 $11 \text{ (mg/m}^3\text{)}/\text{MD}$ ($R^2_{\text{kor}}=0,841$) und bei Traktor 2 $30 \text{ (mg/m}^3\text{)}/\text{MD}$ ($R^2_{\text{kor}}=0,924$). Bei Traktor 1 ergab die Regressionsanalyse auch bei Prüfphase 4 einen leichten Anstieg der PM-Emissionen, der aber mit $2,4 \text{ (mg/m}^3\text{)}/\text{MD}$ und einem Bestimmtheitsmaß von 0,365 schwach ausgeprägt war. Anders stellte sich dies bei Traktor 2 dar. Hier konnte in Prüfphase 4 ein Abfall der PM mit steigender MD festgestellt werden, dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Traktor 1. Eine Erklärung hierzu konnte nicht gefunden werden. In der Prüfphase 7 bei Zwischendrehzahl und 50 % Leistung wurde wiederum ein Anstieg der PM festgestellt.

Übereinstimmend ist bei beiden Traktoren ein Anstieg der PM-Emissionen mit steigender MD im Leerlauf festzustellen. Dieser Anstieg kann, wie auch die CO- und HC-Emissionen in dieser Prüfphase, durch einen längeren Zündverzug mit steigender MD erklärt werden.

Bei Prüfphasen mit mittlerer und hoher Last sind zumeist keine Zusammenhänge zwischen den strukturbezogenen Kenngrößen und den PM-Emissionen festzustellen und die Messwerte bewegten sich innerhalb der einzelnen Prüfphasen in der gleichen Größenordnung.

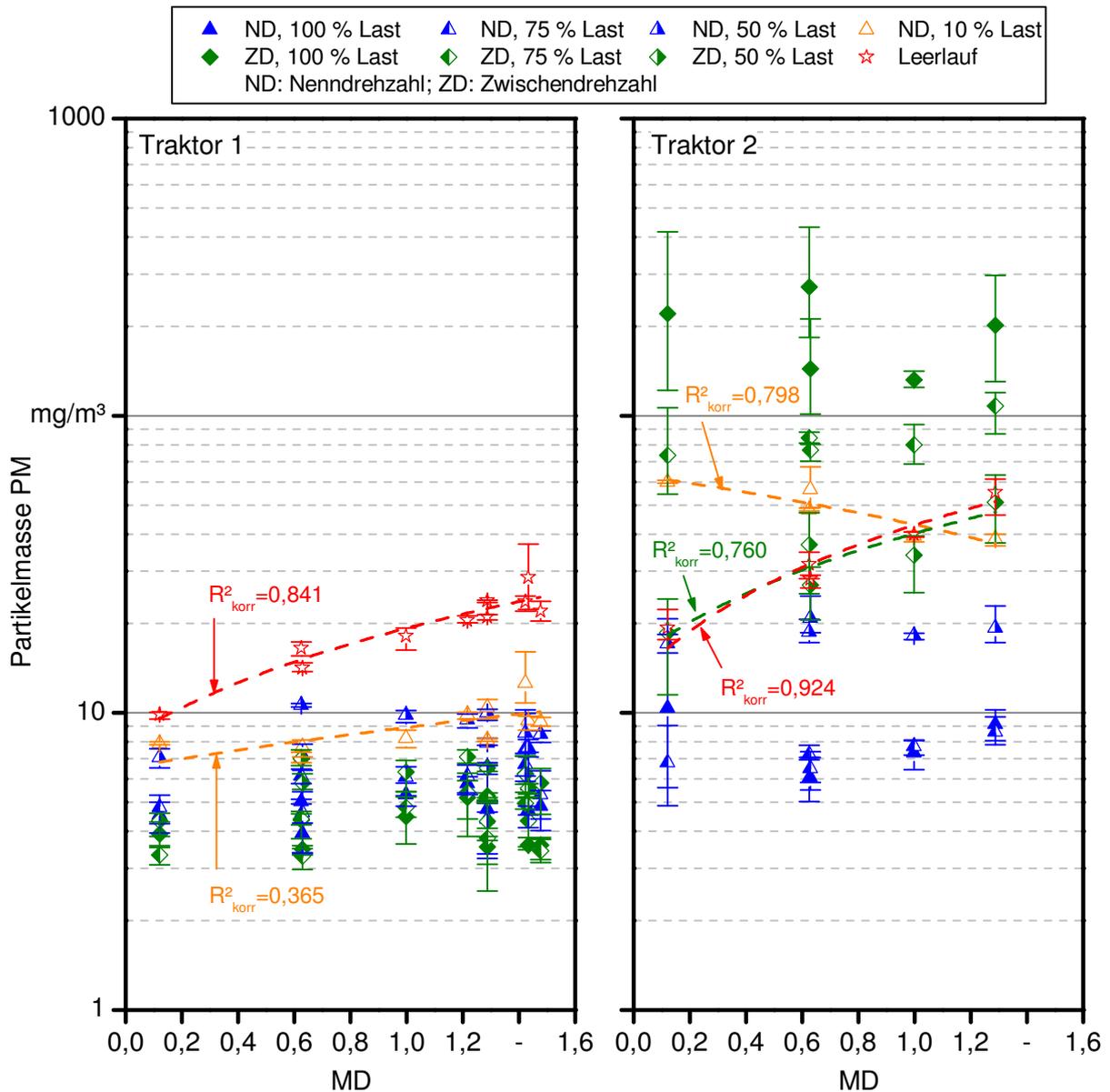


Abbildung 49: Mittelwerte und Spannweiten der Partikelmasse-Emissionen (PM) in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) für beide Traktoren bei den Prüfphasen (Regressionsgeraden für $p \leq 5\%$; logarithmische Darstellung)

Spezifische PM-Emissionen im Prüfzyklus

Die spezifischen PM-Emissionen steigen bei Traktor 1 signifikant in Abhängigkeit von MD an, wenngleich das Bestimmtheitsmaß als sehr gering anzusehen ist. Dies ist, wie

bei den CO-Emissionen, auf den vergleichsweise großen Einfluss der Leerlaufprüfphase auf das Gesamtergebnis zurückzuführen. Im Mittel über alle Pflanzenöle tragen die PM-Emissionen im Leerlauf mit 36 % den größten Anteil zu den spezifischen PM-Emissionen über den Prüfzyklus bei.

Bei Traktor 2 ist kein signifikanter Einfluss auf die spezifischen Emissionen über den Prüfzyklus feststellbar. Gründe hierfür liegen in dem geringen Einfluss der Prüfphasen in denen eine Abhängigkeit ermittelt wurde, da allein schon die Zwischendrehzahlprüfphasen 5 und 6 für insgesamt 60 % der Zyklusemissionen verantwortlich sind. Bei beiden Traktoren wurden im Betrieb mit Dieselkraftstoff höhere spezifische PM-Emissionen als mit den Pflanzenölen erzielt. Bei Traktor 1 lagen diese in etwa um 90 % über dem Mittelwert aller Pflanzenöle und bei Traktor 2 um 170 %. Es zeichnen sich somit insgesamt Vorteile hinsichtlich der PM-Emissionen bei der Verwendung von Pflanzenölen als Kraftstoff ab.

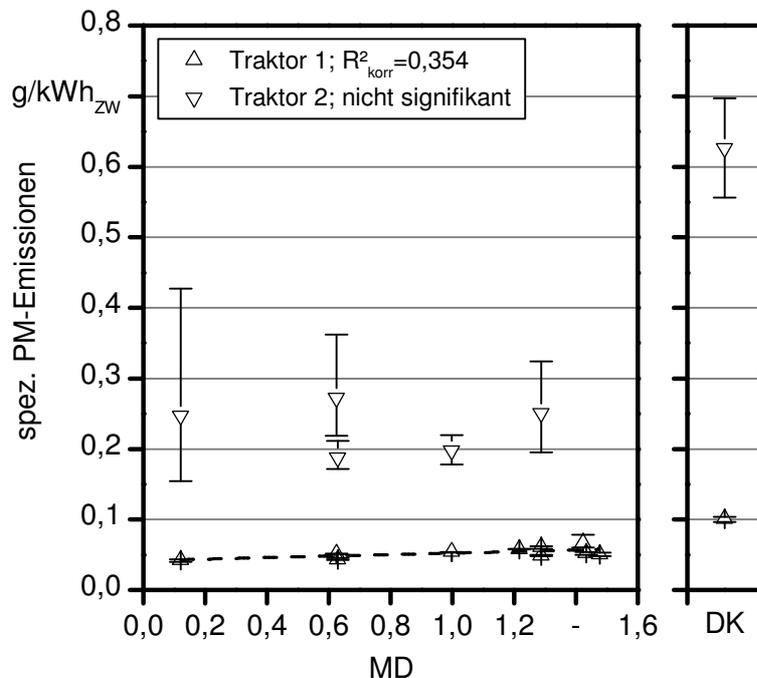


Abbildung 50: Spezifische Partikelmasse-Emissionen (PM) der verschiedenen Pflanzenöle in Abhängigkeit von der mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) und im Vergleich zu Dieselkraftstoff (DK)

6.3.5 Einordnung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zum Emissionsverhalten der beiden Traktoren lassen sich hinsichtlich des Betriebszustandes des Motors in mittlere und hohe Last sowie niedrige Last einordnen. In Abhängigkeit davon zeigt sich zum einen ein unterschiedliches Emissionsverhalten der Pflanzenöle im Vergleich zum Dieselkraftstoff und zum anderen auch zwischen den Pflanzenölen.

Emissionsverhalten bei mittlerer und hoher Motorauslastung

Bei mittlerer und hoher Motorauslastung der modernen direkteinspritzenden Motoren mit Hochdruckeinspritzsystem sind durch den hohen Druck und die hohen Temperaturen im Zylinder die Voraussetzungen für eine gute Zerstäubung und Verdampfung der Pflanzenöle gegeben. Dadurch ergeben sich kurze Zündverzugszeiten und der größte Anteil der Verbrennung verläuft während der mischungs- und reaktionskinetisch-kontrollierten Verbrennungsphasen. Für die vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe ist wichtig, wie lange die Verbrennung in der Expansionsphase des Zylinders andauert. Mit zunehmender Expansion sinken Druck und Temperatur, die Bedingungen für eine vollständige Umsetzung des Kraftstoffs verschlechtern sich und somit sind im Abgas vermehrt die Produkte unvollständiger Verbrennung CO, HC und PM zu finden. Bei den Pflanzenölen bewegen sich bei diesen Prüfphasen diese Schadstoffkomponenten auf gleichem Niveau. Dies kann mithilfe der Ergebnisse zum Verbrennungsverhalten im FIT (siehe Kapitel 5.2.1) darauf zurückgeführt werden, dass sich die Verbrennung der Pflanzenöle nach der Zündung und der ersten vorgemischten Verbrennungsphase im weiteren Verlauf nicht voneinander unterscheidet und der größte Anteil der Verbrennung gleich verläuft.

Die Pflanzenöle unterscheiden sich jedoch beim Zündverzug, wie aus den mit dem FIT erzielten Ergebnissen ersichtlich, und damit auch hinsichtlich des Anteils an Kraftstoff, welcher in der nachfolgenden ersten vorgemischten Verbrennungsphase umgesetzt wird. Bei steigendem Zündverzug steigt auch der Anteil des in der ersten Verbrennungsphase schnell umgesetzten Kraftstoffs, es ergeben sich höhere lokale Spitzentemperaturen während dieser Verbrennungsphase und dadurch entsteht mehr thermisches NO. Im FIT konnte festgestellt werden, dass der Zündverzug der Pflanzenöle bei gleichem Brennkammerdruck am stärksten von der Anzahl an Doppelbindungen MD der Fettsäuren beeinflusst wird. Mit steigender MD verlängert sich der Zündverzug und führt folglich zu höheren NO_x-Emissionen. Auch bei FAME werden die mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen steigenden NO_x-Emissionen auf einen verlängerten Zündverzug zurückgeführt [142]. Um die vorgestellte Hypothese zum Einfluss der Molekülstruktur der Pflanzenöle auf das Emissionsverhalten bei mittlerer und hoher Last zu verifizieren, sollten weitere Untersuchungen unter Aufnahme der Zylinderdruckdaten zur Bestimmung des Zündverzugs und des Verbrennungsablaufs im Zylinder während der Emissionsmessungen durchgeführt werden.

Die Unterschiede im Emissionsverhalten zwischen den Pflanzenölen und Diesel lassen sich auf die gleichen Ursachen wie bei FAME zurückführen. Durch den im Kraftstoff gebundenen Sauerstoff ist der stöchiometrische Luftbedarf der Pflanzenöle (11,9 bis

12,5 kg/kg) niedriger als der von Dieselkraftstoff (14,5 kg/kg). Somit liegen während der Zündung des Kraftstoffs und in der vorgemischten kraftstoffreichen Flammenzone (siehe auch Abbildung 4) Bedingungen vor, die näher an der Stöchiometrie liegen. Dies führt nach MUELLER et al. (2009) [116] zu einem kürzeren, beschleunigten Verbrennungsvorgang und zu höheren lokalen Temperaturspitzen bei den sauerstoffhaltigen Brennstoffen. Das schnellere Absinken der Druckanstiegsgeschwindigkeit nach dem Schließen der Einspritzdüse im FIT mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Diesel, weist ebenfalls auf einen schnelleren Verbrennungsvorgang mit den Pflanzenölen hin.

Der schneller ablaufende Verbrennungsvorgang führt zu einem früheren Verbrennungsende. Dadurch ist die Oxidation der Pflanzenöle während der Expansionsphase früher als mit Dieselkraftstoff beendet und es liegen noch höhere Temperaturen und Drücke vor, die für eine vollständige Verbrennung und damit für niedrigere CO-, HC- und PM-Emissionen notwendig sind. Im Gegenzug erhöhen sich aber mit den Pflanzenölen, aufgrund der lokal höheren Temperaturen und der schnelleren Verbrennung, die NO_x-Emissionen wegen der verstärkten Bildung von thermischem NO.

Bei Motoren mit zeitsynchronen Einspritzsystemen (siehe Kapitel 2.2.2), wie das PLD Einspritzsystem von Traktor 2, kann es zudem zu einer Verschiebung des Beginns der Einspritzung und Verbrennung kommen. Bei den zeitsynchronen Einspritzsystemen erfolgt der Druckaufbau erst kurz vor der beabsichtigten Einspritzung und die Einspritzdüse öffnet, sobald der Öffnungsdruck erreicht wird. Der Druckanstieg in der Einspritzdüse erfolgt in Abhängigkeit vom Kraftstoffvolumen zwischen Hochdruckpumpelement und Einspritzdüse, zeitlich versetzt zur Erzeugung des Druckes im Pumpenelement. Durch die höhere Dichte, höhere Viskosität und geringere Kompressibilität der Pflanzenöle im Vergleich zu Dieselkraftstoff erfolgt der Druckanstieg in der Einspritzdüse früher als mit Dieselkraftstoff und daraus resultiert ein früherer Beginn von Einspritzung und Verbrennung. Die Brennstoffenergie wird somit zu einem früheren Zeitpunkt im Zylinder freigesetzt, es entstehen höhere Temperaturen und damit eine vermehrte Bildung von thermischem NO.

Emissionsverhalten bei niedriger Motorauslastung

Bei niedriger Motorauslastung sind durch den geringeren Druck und die niedrigeren Temperaturen im Zylinder schlechtere Voraussetzungen für eine gute Zerstäubung und Verdampfung der Pflanzenöle im Vergleich zu einer höheren Motorauslastung gegeben. Der Zündverzögerung verlängert sich und auch die Unterschiede im Zündverzögerung zwischen den Pflanzenölen werden größer (siehe Kapitel 5). Zudem werden insgesamt geringere Mengen an Kraftstoff zugeführt. Dies führt zu einem verlängerten Zündverzögerung und einem größeren Anteil der ersten vorgemischten Verbrennungsphase am gesamten Verbrennungsprozess des Kraftstoffs im Zylinder.

Bei einem längeren Zündverzögerung und damit längerer Zeit zur Durchmischung, bei gleichzeitig niedrigen Brennraumtemperaturen und hohem Luftüberschuss, erhöht sich der Anteil mit Zonen mageren (kraftstoffarmen) Gemisches, welcher sich außerhalb der Zündgrenzen befindet. In diesen Zonen reichen die Temperaturen für eine vollständige

Oxidation des Kraftstoffs häufig nicht mehr aus, so dass es zu einem Anstieg von CO, HC und PM kommt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die PM bei niedriger Motorlast zum größten Teil aus kondensierten, nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen bestehen und weniger aus Ruß [110]. Zudem verlagert sich ein größerer Anteil der Verbrennung weiter in die Expansionsphase, so dass sich die Oxidationsbedingungen für den Kraftstoff zunehmend verschlechtern. Aufgrund dieser Verschiebung der Verbrennung in die Expansionsphase verringern sich die bei der Verbrennung auftretenden Spitzentemperaturen und damit die NO_x-Emissionen.

Diesekraftstoff weist im Vergleich zu den Pflanzenölen aufgrund der geringeren Viskosität, geringeren Dichte und geringeren Oberflächenspannung ein besseres Zerstäubungsverhalten auf. Die ungünstigeren Bedingungen zur Gemischaufbereitung im Zylinder im Leerlauf wirken sich dadurch weniger stark auf das Verbrennungsverhalten aus. Somit sind die Konzentrationen von CO, HC und PM zumeist niedriger als mit den Pflanzenölen. Im Gegenzug sind mit Diesekraftstoff höhere NO_x-Konzentrationen festzustellen.

6.4 Schlussfolgerungen

Das Emissionsverhalten von pflanzenöлтаuglichen Motoren wird durch die Wahl der als Kraftstoff verwendeten Pflanzenölart beeinflusst. Bei mittlerer und hoher Leistung steigen die NO_x-Emissionen an, wenn in den Fettsäureresten der Pflanzenöle die Anzahl an Doppelbindungen zunimmt. Die CO-, HC- und PM-Emissionen werden durch die Pflanzenölart in diesen Betriebspunkten nicht beeinflusst. Im Gegensatz dazu steigen im Niedriglastbereich die CO-, HC- und PM-Emissionen mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen an.

Durch die aus der Fettsäurezusammensetzung berechenbare mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD kann der Einfluss von als Kraftstoff noch nicht erprobten Pflanzenölen und Pflanzenölmischungen auf das Emissionsverhalten von pflanzenöлтаuglichen Motoren abgeschätzt werden. Bei gleicher MD ist auch ein in etwa gleiches Emissionsverhalten zu erwarten. Ein signifikanter Einfluss der mittleren Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (MC) konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.

Durch die Herstellung von Mischungen aus Pflanzenölen mit ungünstiger Fettsäurezusammensetzung (hohe MD, wie z.B. Leinöl) mit Pflanzenölen, welche für das Emissionsverhalten eine besonders vorteilhafte Fettsäurezusammensetzung (niedrige MD, wie z.B. Kokosnussöl) aufweisen, kann das Emissionsverhalten von Motoren gezielt beeinflusst werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass neben dem Emissionsverhalten auch weitere Eigenschaften wie zum Beispiel die Lagerstabilität, die Neigung zur Ablagerungsbildung oder das Kälteverhalten wichtige Größen zur Beurteilung der Eignung von verschiedenen Pflanzenölen als Kraftstoff sind. Beispielsweise weist von den untersuchten Pflanzenölen Kokosnussöl das beste Emissionsverhalten auf. Mit einem Schmelzbe-

reich von etwa 21 bis 25 °C [135] ist es jedoch bezüglich des Kälteverhaltens als schlecht zu bewerten.

Der Anstieg der CO-, HC- und PM-Emissionen mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen MD im Niedriglastbereich lässt sich auf einen längeren Zündverzug zurückführen, der zu einer Verschiebung der Verbrennung in die Expansionsphase führt. Dies kann aus den Untersuchungen zum Zündverhalten im FIT in Verbindung mit aus der Literatur bekannten Zusammenhängen gefolgert werden². Durch die Verbesserung der Gemischaufbereitung kann der Zündverzug im Niedriglastbereich generell verkürzt werden. Hierfür können verschiedene Maßnahmen ergriffen werden, wie zum Beispiel die Anhebung des Einspritzdrucks sowie die Erhöhung der Ladelufttemperatur durch Vorwärmung oder durch Abgasrückführung [159]. Auch durch den Einsatz von Zündverbessern im Pflanzenöl besteht die Möglichkeit der Einflussnahme.

Das von der Anzahl an Doppelbindungen abhängige Emissionsverhalten der verschiedenen Pflanzenölarnten ist bei der Motorenauslegung zu berücksichtigen. Bei modernen Motoren kann das Emissionsverhalten zur Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte durch Anpassungen an der Motorsteuergerätesoftware (z.B. Einspritzzeitpunkt, Einspritzdruck, AGR-Rate) und durch Abgasnachbehandlungssysteme gezielt eingestellt werden. Werden die Motoren für den Betrieb mit verschiedenen Pflanzenölen ausgelegt, so sollten die zugelassenen Pflanzenölarnten vorgegeben werden. Für die Applikation des Motors zur Einhaltung der gesetzlichen Abgasgrenzwerte sollte dann das Pflanzenöl mit der höchsten mittleren Anzahl an Doppelbindungen (MD) verwendet werden, da mit diesem die höchsten Emissionen zu erwarten sind (Worst-Case-Szenario).

Soll der Motor beispielsweise für den Einsatz von Pflanzenölen nach DIN SPEC 51623 [47] freigegeben werden und stehen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pflanzenöle zur Verfügung, so würde eine Mischung aus 23 Masse-% Leinöl und 77 Masse-% Sonnenblumenöl (MD: 1,61; MC: 17,9) das Worst-Case-Szenario darstellen. Mit dieser Mischung können die Anforderungen der DIN SPEC 51623 [47] zum Linolensäuregehalt und zur Iodzahl erfüllt werden. Allerdings muss zur Einhaltung des Grenzwerts der Oxidationsstabilität ein Stabilisator zugegeben werden.

Normung von Pflanzenölkraftstoff

Da mit Hilfe der strukturbezogenen Kenngröße MD Aussagen zum Emissionsverhalten ableiten lassen, wäre eine Berücksichtigung in den Kraftstoffnormen DIN 51605 [44] und DIN SPEC 51623 [47] sinnvoll. Mit der zusätzlichen Aufnahme von MC, welche sich wie MD ebenfalls einfach aus der Fettsäurezusammensetzung errechnen lässt, können zudem auch weitere wichtige Kraftstoffeigenschaften berechnet werden, wie zum Beispiel der Heizwert.

² Anhand der im FIT nachgewiesenen geringen Abhängigkeit des Zündverzugs von MC (siehe Kapitel 5.2.2) wäre auch eine Abhängigkeit des Emissionsverhaltens zu erwarten, jedoch wird diese durch den deutlich stärkeren Einfluss von MD überlagert.

Die in den Normen DIN 51605 [44] und DIN SPEC 51623 [47] beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Zündwilligkeit der Pflanzenöle anhand des Zündverzugs (bei konstantem Brennkammerdruck von 2,2 MPa und 530 °C) ist geeignet, um auch Aussagen zum Emissionsverhalten treffen zu können. Dies zeigt die gute Korrelation von MD mit dem im FIT ermittelten Zündverzug. Die nach den Normen durchzuführende Ermittlung einer abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) aus dem Zündverzug erscheint für die Beurteilung der Zündwilligkeit und des Emissionsverhaltens von Pflanzenölen nicht notwendig.

Obwohl die Zündwilligkeit mithilfe von MD und MC sehr gut berechnet werden kann, kann auf die Messung der Zündwilligkeit nicht verzichtet werden, wenn die Pflanzenöle mit Additiven, insbesondere Zündwilligkeitsverbesserern, versehen sind. Inwiefern auch beim Einsatz von mit Additiven versehenen Pflanzenölen ein Zusammenhang zwischen dem im FIT ermittelten Zündverzug und dem Emissionsverhalten in Motoren abgeleitet werden kann, sollte in weiteren Forschungsarbeiten untersucht werden.

7 Zusammenfassung

Die Tauglichkeit von Rapsöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen wurde in den letzten Jahren erfolgreich unter Beweis gestellt. Neben Rapsöl werden zunehmend auch andere Pflanzenöle hinsichtlich ihrer Eignung als Kraftstoff diskutiert. Während für Fettsäuremethylester einige Untersuchungen zum Einfluss der Fettsäurezusammensetzung und davon abgeleiteter strukturbezogener Kenngrößen auf kraftstoffrelevante Eigenschaften und das motorische Betriebs- und Emissionsverhalten vorliegen, ist dies für Pflanzenöle als Kraftstoff nicht der Fall.

Ziel der Arbeit war es daher, geeignete strukturbezogene Kenngrößen von Pflanzenölen zu identifizieren und zu prüfen, ob mit diesen wichtige Kraftstoffeigenschaften beschrieben und Aussagen zum Einfluss auf das Zünd-, Verbrennungs- und Emissionsverhalten getroffen werden können.

An zehn unterschiedlichen Arten von Pflanzenölen wurden acht verschiedene Strukturkennzahlen näher untersucht, wovon zwei, nämlich die mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC und die mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD der vorkommenden Fettsäuren, neu definiert wurden. MC und MD werden direkt aus der Fettsäurezusammensetzung errechnet. Mittels dieser beiden Kennzahlen können auch vier andere Strukturkennzahlen ermittelt werden, darunter die Iodzahl und die Verseifungszahl. Auch die kraftstoffrelevanten Eigenschaften Dichte, Elementarzusammensetzung, stöchiometrischer Luftbedarf sowie Wasserstoff/Kohlenstoff Verhältnis können anhand von MD und MC bestimmt werden. Zur besseren Bewertung des Einflusses von MC wurden zwei Pflanzenölmischungen hergestellt und zusätzlich untersucht.

Um zu prüfen, welche weiteren wichtigen Kraftstoffeigenschaften durch die Kennzahlen MC und MD abgeschätzt werden können, wurde eine multiple Regressionsanalyse durchgeführt. Dadurch konnten Modelle entwickelt werden, mit denen auch der Heizwert, die kinematische Viskosität und die Oberflächenspannung durch MC und MD näherungsweise gut berechnet werden können. MC und MD stellen somit strukturbezogene Kennzahlen dar, die sehr gut geeignet sind, um die Pflanzenöle hinsichtlich ihrer molekularen Zusammensetzung zu unterscheiden und anhand derer wichtige Kraftstoffeigenschaften direkt abgeschätzt werden können. Deshalb sollte eine Aufnahme dieser beiden Kenngrößen in die Pflanzenölnormen geprüft werden.

Alle Pflanzenöle und Pflanzenölmischungen wurden in einem Zündwilligkeitsmessgerät mit konstantem Brennkammervolumen (Fuel-Ignition-Tester) hinsichtlich ihres Zünd- und Verbrennungsverhaltens untersucht. Dazu wurden die zeitlichen Druckverläufe in der Brennkammer und die Zündverzüge ausgewertet. Bei den Versuchen wurde der Brennkammerdruck variiert, um dessen Einfluss auf das Ergebnis zu ermitteln.

Anhand der Druckverläufe konnte festgestellt werden, dass sich die Pflanzenöle primär in der Zündverzugsphase und der darauf folgenden Phase der vorgemischten Verbrennung unterscheiden. Mit zunehmendem Zündverzug erhöht sich der Anteil an Kraftstoff, der innerhalb der ersten vorgemischten Verbrennungsphase umgesetzt wird und es re-

sultieren höhere maximale Druckanstiegsgeschwindigkeiten in diesem Verbrennungsabschnitt. Im weiteren Verbrennungsverlauf unterscheiden sich die Pflanzenöle nicht.

Mit sinkendem Brennkammerdruck nimmt der Zündverzug der Pflanzenöle zu. Bei konstantem Brennkammerdruck sind zwischen den Pflanzenölen Unterschiede festzustellen. Mit Hilfe der Ergebnisse konnten Modelle entwickelt werden, mit denen es möglich ist für verschiedene Brennkammerdrücke und verschiedene durch MD und MC charakterisierten Pflanzenöle den Zündverzug im verwendeten Messgerät (Fuel-Ignition-Tester) zu berechnen. Mit steigender MD und steigender MC verlängert sich der Zündverzug, wobei der Einfluss von MD deutlich stärker ist als der von MC. Die Anzahl an Doppelbindungen, ausgedrückt durch MD, ist somit der wesentliche Einflussfaktor auf das Zündverhalten.

Mit dem im Fuel-Ignition-Tester gemessenen Zündverzug kann das unterschiedliche Zündverhalten von Pflanzenölen gut differenziert werden und das Verfahren ist somit für eine Bewertung der Zündwilligkeit gut geeignet. Da sich der Zündverzug durch MD und MC gut berechnen lässt und eine Einordnung zu Referenzkraftstoffen bekannter Cetanzahlen nur bedingt möglich ist, erscheint die Bestimmung einer abgeleiteten Cetanzahl nicht notwendig. Soll in den Pflanzenölkraftstoffnormen an der Cetanzahl als Maßstab zur Bewertung der Zündwilligkeit festgehalten werden, so könnte eine an das motorische Referenzverfahren angepasste Betriebsstrategie des Fuel-Ignition-Testers und ähnlichen Messgeräten zur Verbesserung der Vergleichbarkeit hilfreich sein. Eine angepasste Betriebsstrategie wäre beispielsweise die Variation von Brennkammerdruck und -temperatur, um einen konstanten Zündverzug einzustellen. Um dies zu prüfen sind weitere Forschungsarbeiten notwendig.

Der Einfluss verschiedener Pflanzenöle auf das Emissionsverhalten wurde an zwei Traktoren ermittelt, da nur für den Landmaschinenbereich pflanzenöлтаugliche Motoren entwickelt wurden. Zur Verwendung kamen ein Abgasstufe IIIA und ein Abgasstufe I Traktor. Die Emissionen wurden in Anlehnung an den 8-Phasen-Prüfzyklus nach ISO 8178 am Traktorenprüfstand ermittelt.

Bei den Emissionsmessungen waren bei dem Traktor mit Common-Rail Einspritzsystem mit den Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselmotoren geringere Zapfwellenleistungen festzustellen, während dies bei dem Traktor mit Pumpe-Leitung-Düse Einspritzsystem nicht zu beobachten war. Die physikalischen Unterschiede zwischen Pflanzenöl und Dieselmotoren wirken sich auf die beiden Einspritzsysteme unterschiedlich aus. Die festgestellten Leistungsänderungen konnten auf verschiedene resultierende Einspritzmengen in Verbindung mit den Heizwerten der Kraftstoffe zurückgeführt werden. Der Heizwert der Pflanzenöle wird primär durch die MC beeinflusst. Mit Hilfe von Regressionsanalysen konnte aufgezeigt werden, dass bei gleicher zugeführter Brennstoffenergiemenge kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Effizienz der Traktoren im Betrieb mit den verschiedenen Pflanzenölen und Dieselmotoren zu erwarten ist.

Verschiedene Pflanzenölararten unterscheiden sich hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens beim Einsatz in Motoren. Bei mittlerer und hoher Leistung steigen die Stickstoffoxid-

Emissionen (NO_x) an, wenn in den Fettsäureresten der Triacylglyceride die Anzahl an Doppelbindungen zunimmt. Dieser Anstieg kann mittels der MD in guter Näherung erklärt werden. Erhöht sich die MD um eine Einheit, so ist für die untersuchten Traktoren bei Prüfphasen mit einer Leistung von $\geq 50\%$ mit einem relativen Anstieg der NO_x von etwa 8 bis 14 % zu rechnen. Die Kohlenstoffmonoxid- (CO), Kohlenwasserstoff- (HC) und Partikelmasse-Emissionen (PM) unterscheiden sich bei mittlerer und hoher Leistung nicht zwischen den Pflanzenölen und es sind keine Differenzen hinsichtlich unvollständiger Verbrennung festzustellen. Im Vergleich zu Dieselkraftstoff sind mit den Pflanzenölen bei diesen Betriebszuständen geringere CO-, HC- und PM-Emissionen zu beobachten, jedoch höhere NO_x .

Durch die schlechteren Ausgangsbedingungen für eine gute Gemischaufbereitung bei niedriger Motorleistung (geringere Temperaturen und Drücke im Zylinder bei der Einspritzung) treten im Vergleich zu anderen Betriebspunkten größere Mengen an unvollständigen Verbrennungsprodukten (CO, HC und PM) auf. Zudem steigen die Konzentrationen von CO, HC und PM mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen an und der bei mittleren und hohen Leistungen festgestellte Anstieg der NO_x -Emissionen vermindert sich beziehungsweise kehrt sich um. Im Niedriglastbereich wurden mit den Pflanzenölen zumeist höhere Konzentrationen unvollständiger Verbrennungsprodukte festgestellt als mit Dieselkraftstoff, die NO_x -Emissionen waren jedoch geringer.

Anhand der mit dem Fuel-Ignition-Tester erzielten Ergebnisse zum Zünd- und Verbrennungsverhalten in Verbindung mit aus der Literatur bekannten Untersuchungen zu Fettsäuremethylestern zeichnet sich ab, dass der Anstieg der Emissionen der Pflanzenöle mit steigender Anzahl an Doppelbindungen auf einen verlängerten Zündverzögerung zurückzuführen ist. Um diese Hypothese zu bestätigen sollten weitere Forschungsarbeiten zum Emissionsverhalten verschiedener Pflanzenöle unter Verwendung von Zylinderdruckdaten durchgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnten grundlegende Zusammenhänge zwischen den aus dem Fettsäuremuster berechneten strukturbezogenen Kenngrößen mittlere Anzahl an Kohlenstoff-Atomen MC und mittlere Anzahl an Doppelbindungen MD mit verschiedenen Kraftstoffeigenschaften, dem Zündverhalten im Fuel-Ignition-Tester sowie dem Emissionsverhalten in pflanzenöлтаuglichen Motoren abgeleitet werden. Durch eine Analyse der Fettsäurezusammensetzung kann in Verbindung mit den entwickelten Modellen ohne weiteren analytischen Aufwand eine erste Einschätzung zur Eignung von unbekanntem Pflanzenölarten als Kraftstoff für pflanzenöлтаugliche Motoren getroffen werden. Zudem können die Modelle zur gezielten Herstellung von Pflanzenölmischungen mit bestimmten Eigenschaften verwendet werden, um beispielsweise Pflanzenölkraftstoffe für die Motorenoptimierung hinsichtlich des Emissionsverhaltens bereitstellen zu können. Darüber hinaus konnten Vorschläge für weitere Forschungs- und Normungsarbeiten im Bereich der Nutzung von Pflanzenölen als Kraftstoff entwickelt werden.

Quellenverzeichnis

- [1] ADAM, H. (2005): Trends in der Motorenentwicklung im Kontext der Abgasgesetzgebung. Auflagen und Entwicklungstrends Motoren, Umfeld und Kraftstoffe. In: MAX-EYTH-GESELLSCHAFT AGRARTECHNIK IM VDI (Hrsg.): Landtechnik für Profis 2005; Tagung, Magdeburg, 26.1.2005. VDI-Berichte, Nr. 1868. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, S. 65-73
- [2] ADOMEIT, P.; BECKER, M.; ROHS, H.; PISCHINGER, S.; GREIS, A.; GRÜNEFELD, G. (2006): Potential Soot and CO Reduction for HSDI Diesel Combustion Systems. SAE Technical Paper Series, Nr. 2006-01-1417. Warrendale: SAE International, S. 10
- [3] ALLARD, L. N.; HOLE, N.J.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; OTT, D.; BEREGSZASZY, A.; FAIRBRIDGE, C. W.; COOLEY, J.; MITCHELL, K.; RICHARDSON, E. K.; ELLIOT, N. G.; RICHEARD, D. J. (1997): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT). Part II. SAE Technical Paper, Nr. 971636. Warrendale: SAE International, S. 45-54
- [4] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; HOLE, N. J.; RYAN III, T. W.; OTT, D.; FAIRBRIDGE, C. W. (1996): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT). SAE Technical Paper, Nr. 961182. Warrendale: SAE International, S. 1-5
- [5] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; BAKER, G.; BEREGSZASZY, A.; FAIRBRIDGE, C. W.; ECKER, A.; RATH, J. (1999): Analysis of the Ignition Behaviour of the ASTM D-613 Primary Reference Fuels and Full Boiling Range Diesel Fuels in the Ignition Quality Tester (IQT). Part III. SAE Technical Paper, Nr. 1999-01-3591. Warrendale: SAE International, S. 125-132
- [6] ALLARD, L. N.; WEBSTER, G. D.; RYAN III, T. W.; MATHEASUS, A. C.; BAKER, G.; BEREGSZASZY, A.; READ, H.; MORTIMER, K.; JONES, G. (2001): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in the Ignition Quality Tester (IQT). Part IV. SAE Technical Paper, Nr. 2001-01-3527. Warrendale: SAE International, S. 119-127
- [7] ALLEN, C.A.W.; WATTS, C.K.; ACKMAN, R.G. (1999): Predicting the Surface Tension of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Composition. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 76, Nr. 3, S. 317-323
- [8] ALTIN, R.; ÇETINKAYA, S.; YÜSECU, H. S. (2001): The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. Energy Conversion and Management, Jg. 42, Nr. 5, S. 529-538
- [9] ASTM INTERNATIONAL (2004): D 6890 – 04 - Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber. West Conshohocken: ASTM International, 14 Seiten
- [10] 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

- [11] AUERBACH, U. (2003): Der Einsatz von Pflanzenölen und FAME als Dieseldieselkraftstoff. Untersuchungen zur Oxidationsstabilität und Zündeigenschaften. Diplomarbeit. Isny: Fachhochschule Isny, 62 Seiten
- [12] BACKHAUS, K.; ERICHSON, B.; PLINKE, W.; WEIBER, R. (2008): Multivariate Analysemethoden - Eine anwendungsorientierte Einführung. 12. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 575 Seiten
- [13] BAN-WEISS, G. A.; CHEN, J. Y.; BUCHHOLZ, B. A.; DIBBLE, R. W. (2007): A numerical investigation into the anomalous slight NOX increase when burning biodiesel; A new (old) theory. Fuel Processing Technology, Jg. 88, Nr. 7, S. 659-667
- [14] BARSIC, N. J.; HUMKE, A. L. (1981): Vegetable oils: diesel fuel supplements? Automotive Engineering, Jg. 89, Nr. 4, S. 37-41
- [15] BASSHUYSEN, R. VAN; SCHÄFER, F. (2004): Lexikon Motorentechnik. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 1078 Seiten
- [16] BASSHUYSEN, R. VAN; SCHÄFER, F. (Hrsg.) (2010): Handbuch Verbrennungsmotor. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. 5. Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 1176 Seiten
- [17] BELITZ, H. D.; GROSCH, W. (1992): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 4. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 966 Seiten
- [18] BENJUMEA, P.; AGUDELO, J. R.; AGUDELO, A. F. (2011): Effect of the Degree of Unsaturation of Biodiesel Fuels on Engine Performance, Combustion Characteristics, and Emissions. Energy & Fuels, Jg. 25, Nr. 1, S. 77-85
- [19] BIRKNER, C. M. (1995): Untersuchung der Eignung von Pflanzenölen als Kraftstoff für Dieselmotoren und Vorstellung eines neuen Pflanzenöl-Motor-Konzeptes. Dissertation. Kaiserslautern: Mainz Fotodruck GmbH, 148 Seiten
- [20] BIRKNER, C. M. (1995): Untersuchung der Eignung von Pflanzenölen als Kraftstoff für Dieselmotoren und Vorstellung eines neuen Pflanzenöl-Motor-Konzeptes. Kaiserslautern: Mainz Fotodruck GmbH, 148 Seiten
- [21] BLASSENEGGER, J.; KNAUER, M.; CARRARA, M.; NIESSNER, R.; URBANEK, M.; GERINGER, B.; SCHRAMM, K.-W.; KUNZE, J. (2009): Untersuchung: Emissionen bei der motorischen Verbrennung von Biokraftstoffen und Kraftstoffmischungen. Endbericht. Graz: Technische Universität Graz, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, 146 Seiten
- [22] BOCKISCH, M. (1993): Nahrungsfette und -öle. Stuttgart: Eugen Ulmer GmbH & Co, 694 Seiten
- [23] BOUCHÉ, T.; HINZ, M.; HIEBER, D.; TSCHÖKE, H. (1997): Einfluß verschiedener Pflanzenöl-Eigenschaften auf Verbrennung und Schadstoffbildung in einem direkteinspritzenden Dieselmotor. Motortechnische Zeitschrift, Jg. 58, Nr. 3, S. 148-154
- [24] BREUER, C. (1994): Beitrag zur Verbrennung von Rapsöl und Rapsölmethylester in direkteinspritzenden Dieselmotoren. Reihe 12: Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik. Nr. 219. Düsseldorf: VDI-Verlag, 146 Seiten

-
- [25] BROLL, P.; SCHRAML, S. (2009): Zukünftige Abgasnachbehandlungssysteme für Off-Road-Anwendungen. In: ZIKORIDSE, G. (Hrsg.): 8. Dresdner Motorenkolloquium, 17-18 Juni 2009. Dresden: Förderkreis Abgasnachbehandlung für Dieselmotoren (FAD) e.V., S. 220-244
- [26] BUCHHOLZ, B. A.; MUELLER, C. J.; UPATNIEKS, A.; MARTIN, G. C.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. (2004): Using Carbon-14 Isotope Tracing to Investigate Molecular Structure Effects of the Oxygenate Dibutyl Maleate on Soot Emissions From a DI Diesel Engine. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): 2004 SAE Fuels & Lubricants Meeting & Exhibition, June 2004, Toulouse. SAE Technical Paper, Nr. 2004-01-1849. Warrendale: SAE International, S. 1-12
- [27] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (Hrsg.) (2011): Erneuerbare Energien in Zahlen. Internet-Update ausgewählter Zahlen. Dezember 2011. URL: <http://www.erneuerbare-energien.de> (Zugriff am 22.02.2012)
- [28] BURCAT, A.; RUSCIC, B. (2005): Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables. ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division
- [29] CHACHAONA, S.; SUDSANGUAN, P. (1999): Effects of cetane number and cetane improvers on small diesel engine emissions. Asean Journal on Science and Technology for Development, Jg. 16, Nr. 1, S. 99-104
- [30] CHENG, A.S.; UPATNIEKS, A.; MUELLER, C.J. (2006): Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine. International Journal of Engine Research, Jg. 7, S. 297-318
- [31] CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION (2010): Codex Stan 210-1999 Codex Standard for Named Vegetable Oils. 13 Seiten. URL: <http://www.codexalimentarius.net/> (Zugriff am 05.07.2011)
- [32] COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION (CEN) (2011): CWA 16379 Fuels and biofuels - Pure plant oil fuel for diesel engine concepts. Requirements and test methods; December 2011. 15 Seiten
- [33] DATSCHEFSKI, G.; RICKEARD, D. (1993): Diesel Fuel Ignition Quality Measurement by a Constant Volume Combustion Test. SAE Technical Paper, Nr. 932743. Warrendale: SAE International, S. 1-6
- [34] DEC, J. E. (1997): A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Congress & Exposition, Session: Combustion & Flow Diagnostics, February 1997, Detroit, MI, USA, Proceedings. SAE Technical Paper, Nr. 970873. Warrendale: SAE International, S. 1-30
- [35] DEMIRBAS, A. (1998): Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. Fuel, Jg. 77, Nr. 9/10, S. 1117-1120
- [36] DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR FETTWISSENSCHAFT E. V. (1992): Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen. Ordner Band 1 - Band 4. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft

- [37] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1996): DIN EN ISO 8178-4 - Hubkolben-Verbrennungsmotoren, Abgasmessung. Teil 4: Prüfzyklen für verschiedene Motorverwendungen. Dezember 1996. Berlin: Beuth Verlag, 14 Seiten
- [38] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1999): DIN EN ISO 3104: Mineralölzeugnisse - Durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten - Bestimmung der kinematischen Viskosität und Berechnung der dynamischen Viskosität. Dezember 1999. Berlin: Beuth Verlag, 12 Seiten
- [39] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (1999): DIN EN ISO 5165 - Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselmotoren. Cetan-Verfahren mit dem CFR-Motor. Mai 1999. Berlin: Beuth Verlag, 13 Seiten
- [40] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2000): DIN 51900-1 Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren. April 2000. Berlin: Beuth Verlag, 20 Seiten
- [41] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2004): DIN EN 14370 - Grenzflächenaktive Stoffe – Bestimmung der Oberflächenspannung. November 2004. Berlin: Beuth Verlag, 14 Seiten
- [42] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2004): DIN EN ISO 4264 - Mineralölzeugnisse – Berechnung des Cetanindex von Mitteldestillat-Kraftstoffen aus der 4-Parameter-Gleichung. November 2007. Berlin: Beuth Verlag, 7 Seiten
- [43] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2007): DIN EN 15195 - Flüssige Mineralölzeugnisse - Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Kraftstoffen aus Mitteldestillaten in einer Verbrennungskammer mit konstantem Volumen. August 2007. Berlin: Beuth Verlag, 24 Seiten
- [44] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): DIN 51605 - Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Rapsölkraftstoff. Anforderungen und Prüfverfahren. September 2010. Berlin: Beuth Verlag, 16 Seiten
- [45] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): DIN EN 590 - Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselmotoren. Anforderungen und Prüfverfahren. Mai 2010. Berlin: Beuth Verlag, 16 Seiten
- [46] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2010): E DIN EN 16144 - Flüssige Mineralölzeugnisse - Bestimmung des Zündverzugs und der abgeleiteten Cetanzahl (ACZ) von Mitteldestillatkraftstoffen - Verfahren mit festen Einspritzzeiten in einer Verbrennungskammer konstanten Volumens. August 2010. Berlin: Beuth Verlag, 21 Seiten
- [47] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (2012): DIN SPEC 51623 - Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Pflanzenölkraftstoff. Anforderungen und Prüfverfahren. Juni 2012. Berlin: Beuth Verlag, 17 Seiten
- [48] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1996): DIN 51773 - Bestimmung der Zündwilligkeit (Cetanzahl) von Dieselmotoren mit dem BASF-Prüfmotor. März 1996. Berlin: Beuth Verlag, 3 Seiten
- [49] DIERINGER, S. (2012): Der Flexfuel Traktor. Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Pflanzenölkraftstoffen und zur Unterscheidbarkeit fossiler und biogener Kraftstoffe. Dissertation. Aachen: Shaker Verlag, 160 Seiten

-
- [50] DIERINGER, S.; PICKEL, P. (2010): One Tank - Multiple Fuels. An Integrated Approach to Enable Pure Plant Fuels. In: VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, FACHBEREICH MAX-EYTH-GESELLSCHAFT AGRARTECHNIK (VDI-MEG) (Hrsg.): LAND.TECHNIK 2010 - Partnerschaften für neue Innovationspotenziale. 68. Internationale Tagung, Braunschweig, 27. und 28. Oktober 2010, Tagungsband. VDI-Berichte, Nr. 2111. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 85-90
- [51] DOBIASCH, A. (2000): Einfluss der chemischen und physikalischen Eigenschaften von regenerativen Kraftstoffen auf das Emissionsverhalten von Verbrennungsmotoren. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12, Verkehrstechnik, Nr. 428. Düsseldorf: VDI Verlag, 173 Seiten
- [52] DORN, B.; WEHMANN, CHR.; WINTERHALTER, R.; ZAHORANSKY, R. (2007): Particle and Gaseous Emissions of Diesel Engines Fuelled by Different Non-Esterified Plant Oils. SAE Technical Paper Nr. 2007-09-16. Warrendale: SAE International, 6 Seiten
- [53] EJIM, C.E.; FLECK, B.A.; AMIRFAZLI, A. (2007): Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects. Fuel, Jg. 86, Nr. 10-11, S. 1534-1544
- [54] EMBERGER, P.; LANDIS, M.; KRAMMER, K.; PRANKL, H.; SCHAUFLE, H.; SCHIESS, I.; THUNEKE, K. (2011): Emissionsmessungen an einem Traktor - Ringversuch von ART, FJ-BLT und TFZ. Landtechnik, Jg. 66, Nr. 1, S. 56-59
- [55] EMBERGER, P.; SCHREIBER, K.; THUNEKE, K.; REMMELE, E.; PICKEL, P. (2011): Influence of Ignition Improvers in Vegetable Oil Fuel on the Emission Characteristics of Vegetable Oil Compatible Tractors. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): Fuels 2011 - Conventional and Future Energy for Automobiles. 8th International Colloquium, January 19-20, 2011, Technische Akademie Esslingen, Proceedings. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 529-536
- [56] EMBERGER, P.; THUNEKE, K.; REMMELE, E.; GASSNER, T.; PICKEL, P. (2010): Exhaust Gas Emissions of New Vegetable Oil Compatible Exhaust Gas State IIIA Tractors. Emission Behaviour with Rapeseed, Sunflower and Soybean Oil. In: VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE, FACHBEREICH MAX-EYTH-GESELLSCHAFT AGRARTECHNIK (VDI-MEG) (Hrsg.): LAND.TECHNIK 2010 - Partnerschaften für neue Innovationspotenziale. 68. Internationale Tagung, Braunschweig, 27. und 28. Oktober 2010, Tagungsband. VDI-Berichte, Nr. 2111. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 79-84
- [57] ESTEBAN, B.; RIBA, J.-R.; BAQUERO, G.; PUIG, R.; RIUS, A. (2012): Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines. Fuel. (article in press)
- [58] EUROPÄISCHE UNION (1997): Richtlinie 97/68/EG des europäischen Parlaments und des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Maßnahmen zur Bekämpfung der Emission von gasförmigen Schadstoffen und luftverunreinigenden Partikeln aus Verbrennungsmotoren für mobile Maschinen und Geräte. ABl. Nr. L 59 vom 27.02.1998, zuletzt geändert durch Richtlinie 2010/26/EU (ABl. Nr. L 86 vom 1.04.2010) der Kommission

- [59] EUROPÄISCHE UNION (2000): Richtlinie 2000/25/EG des europäischen Parlaments und des Rates über Maßnahmen zur Bekämpfung der Emission gasförmiger Schadstoffe und luftverunreinigender Partikel aus Motoren, die für den Antrieb von land- und forstwirtschaftlichen Zugmaschinen bestimmt sind, und zur Änderung der Richtlinie 74/150/EWG. ABl. Nr. L 173 vom 12.07.2000, zuletzt geändert durch Richtlinie 2010/22/EU (ABl. Nr. L 91/1 v. 10.04.2010) der Kommission
- [60] EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (2011): CWA 16379 - Fuels and biofuels – Pure plant oil fuel for diesel engine concepts – Requirements and test methods. December 2011.
- [61] FIEWEGER, K. (1996): Selbstzündung von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen unter motorischen Randbedingungen. Dissertation. Aachen: Shaker Verlag, 139 Seiten
- [62] FISKA, G.; WHITE, M. (1994): A new instrument for analysing the ignition and combustion properties for fuel oils. In: JONES, M. H. (Hrsg.): Condition monitoring '94: proceedings of an International Conference on Condition Monitoring held at University of Wales, Swansea, U. K., 21st-25th March 1994. Swansea: Pineridge Press, S. 786-795
- [63] FLYNN, P. F., DURRETT, R. P., HUNTER, G. L., LOYE, A. O. ZUR, AKINYEMI, O. C., DEC, J. E., WESTBROOK, C. K. (1999): Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation. SAE Technical Paper, Nr. 1999-01-0509. 15 Seiten
- [64] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (2008): The state of food and agriculture. Biofuels: prospects, risks and opportunities. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 129 Seiten
- [65] FREEDMAN, B.; BAGBY, M. O.; CALLAHAN, T. J.; RYAN III, T. W. (1990): Cetane Numbers of Fatty Esters, Fatty Alcohols and Triglycerides Determined in a Constant Volume Combustion Bomb. SAE Technical Paper Series, Nr. 900343. Warrendale: SAE International, S. 1-9
- [66] GARNER, S.; DUBOIS, T.; TOGBE, C.; CHAUMEIX, N.; DAGAUT, P.; BREZINSKY, K. (2011): Biologically derived diesel fuel and NO formation. Part 2: Model development and extended validation. Combustion and Flame, Jg. 158, S. 2302-2313
- [67] GEYER, S. M.; JACOBUS, M. J.; LESTZ, S. S. (1984): Comparison of Diesel Engine Performance and Emissions from Neat and Transesterified Vegetable Oils. Transactions of the ASAE, Jg. 27, Nr. 2, S. 375-384
- [68] GLUSHENKOVA, A. I.; MARKMAN, A. L. (1970): The Iodine Number and the Unsaturation Number of Fats. Khimiya Prirodnikh Soedinenii, Jg. 5, Nr. 6, S. 671-675
- [69] GOERING, C. E.; SCHWAB, A. W.; DAUGHERTY, M. J.; PRYDE, E. H.; HEAKIN, A. J. (1982): Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils. Transactions of the ASAE, Jg. 25, Nr. 6, S. 1472-1483
- [70] GRABOSKI, M.; MCCORMICK, R. L. (1998): Combustion of Fat and Vegetable Oil Derived Fuels in Diesel Engines. Progress in Energy and Combustion Science, Jg. 24, Nr. 2, S. 125-164
- [71] HALVORSEN, J.D.; MAMMEL, W.C. JR.; CLEMENTS, L.D. (1993): Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 70, Nr. 9, S. 875-880

- [72] HASSEL, E.; PRESCHER, K.; BERNDT, S.; FLÜGGE, E.; GOLISCH, J.; HARKNER, W.; SCHÜMANN, U.; SY, G.; WICHMANN, V. (2005): Praxiseinsatz von serienmäßigen neuen rapsöltauglichen Traktoren. Abschlussbericht. Rostock: Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock, 107 Seiten
- [73] HEBECKER, D.; PURR, I.; PURR, K. (2006): Konversions-, Speicher- und Versorgungstechnologien für die energetische Biomassenutzung. Materialien Nr. 8. Berlin: Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, 60 Seiten
- [74] HEYWOOD, J. B. (1988): Internal combustion engine fundamentals. New York: McGraw-Hill, 930 Seiten
- [75] HOCHHAUSER, A. (2008): Review of prior studies of fuel effects on vehicle emissions. Final Report. CRC Report No. E-84. 107 Seiten. URL: <http://www.crao.org> (Zugriff am 17.06.2011)
- [76] HOEKMAN, K. S.; GERTLER, A.; BROCH, A.; ROBBINS, C. (2009): Investigation of Biodistillates as Potential Blendstocks for Transportation Fuels. Final Report. CRC Report No. AVFL-17, 302 Seiten. URL: <http://www.crao.org> (Zugriff am 20.06.2011)
- [77] HOEKMAN, S.K.; ROBBINS, C. (2012): Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. Fuel Processing Technology, Jg. 96, S. 237–249
- [78] HOPP, M. (2005): Untersuchung des Einspritzverhaltens und des thermischen Motorprozesses bei Verwendung von Rapsöl und Rapsmethylester in einem Common-Rail-Dieselmotor. Dissertation. Rostock: Universität Rostock, 133 Seiten
- [79] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) (1990): ISO 5508 - Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO), 7 Seiten
- [80] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) (2006): ISO 8178-1 - Reciprocating internal combustion engines - Exhaust emission measurement - Part 1: Test-bed measurement of gaseous and particulate exhaust emissions. Second edition 2006-09-15. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (ISO), 126 Seiten
- [81] JANSSEN, A.; KREMER, F.; PISCHINGER, S.; HEUFER, A.; OLIVIER, H. (2010): Neuartige Kraftstoffkennzahlen und Zündverzugszeiten mit alternativen Kraftstoffen. In: TSCHÖKE, H.; KRAHL, J.; MUNACK, A. (Hrsg.): Innovative Automobiltechnik II. Rellingen: expert Verlag, S. 1-15
- [82] 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. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): SAE 2009 Powertrains Fuels and Lubricants Meeting, November 2009, San Antonio. SAE Technical Paper, Nr. 2009-01-2765. Warrendale: SAE International, S. 1-11
- [83] JOHNSTON, R. R. M.; HARRINGTON, K. J. (1983): Rapid Ignition Quality Testing. In: UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (Hrsg.): Vegetable Oil as Diesel Fuel; Proceedings of the USDA Seminar III. Peoria: S. 130-138
- [84] JOOS, F. (2006): Technische Verbrennung - Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 907 Seiten

- [85] KERN, C.; WIDMANN, B.A. (1997): Bewertung der Emissionen von Dieselmotoren bei Betrieb mit Kraftstoffen auf Pflanzenölbasis und mineralischem Dieselkraftstoff - Datenauswertung der bisherigen Labor- und Flottenversuche. Abschlussbericht für das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen. 119 Seiten
- [86] KNOTHE, G. (2002): Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Jg. 79, Nr. 9, S. 847-854
- [87] KNOTHE, G. (2008): "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. *Energy and Fuels*, Jg. 22, Nr. 2, S. 1358-1364
- [88] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W. (1997): Cetane Numbers of Fatty Compounds. Influence of Compound Structure and of Various Potential Cetane Improvers. SAE Technical Paper, Nr. 971681. Warrendale: SAE International, S. 127-132
- [89] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W. (1998): Precombustion of Fatty Acids and Esters of Biodiesel. A Possible Explanation for Differing Cetane Numbers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Jg. 75, Nr. 8, S. 1007-1013
- [90] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W. III; CALLAHAN, T. J. (1991): Degradation of Unsaturated Triglycerides Injected into a Pressurized Reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Jg. 68, Nr. 4, S. 259-267
- [91] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W. III; WHEELER, H. G.; CALLAHAN, T. J. (1992): Semi-Volatile and Volatile Compounds Formed by Degradation of Triglycerides in a Pressurized Reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Jg. 69, Nr. 4, S. 341-346
- [92] KNOTHE, G.; BAGBY, M. O.; RYAN, T. W.; CALLAHAN, T. J.; WHEELER, H. G. (1992): Vegetable Oils as Alternative Diesel Fuels: Degradation of Pure Triglycerides During the Precombustion Phase in a Reactor Simulating a Diesel Engine. SAE Technical Paper, Nr. 920194, S. 37-63
- [93] KNOTHE, G.; DUNN, R. O. (2001): Biofuels derived from vegetable oils and fats. In: GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J. (Hrsg.): *Oleochemical Manufacture and Applications*. Sheffield: Sheffield Academic Press, S. 106-163
- [94] KNOTHE, G.; DUNN, R. O. (2003): Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Jg. 80, Nr. 10, S. 1021-1026
- [95] KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C.; RYAN, T. W. (2003): Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, Jg. 82, Nr. 8, S. 971-975
- [96] KNOTHE, G.; SHARP, C. A.; RYAN, T. W. (2006): Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters and Alkanes in a New Technology Engine. *Energy & Fuels*, Jg. 20, Nr. 1, S. 403-408
- [97] 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. Düsseldorf: VDI Verlag, Reihe 15, Nr. 217, 156 Seiten

- [98] KRAHL, J.; KNOTHE, G.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; HALLIER, E.; WESTPHAL, G.; BÜNGER, J. (2009): Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. *Fuel*, Jg. 88, S. 1064-1069
- [99] KRAHL, J.; MUNACK, A.; BAHADIR, M. (1994): Emissionen bei der Verwendung von Rapsöl, RME oder Dieselkraftstoff sowie vergleichende Abschätzung ihrer Umweltwirkungen - eine Übersicht. *Landbauforschung Völkenrode*, Jg. 44, Nr. 2, S. 182-196
- [100] KRAHL, J.; SCHWARZ, S.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHROEDER, O.; GROPE, N.; BUENGER, J. (2007): Emissions, Ultra Fine Particles and Health Effects from Heavy-Duty Engine Exhaust Gas. In: BARTZ, W. J. (Hrsg.): *Fuels 2007 - 6th International Colloquium*, January 10-11, 2007, Esslingen. Esslingen: TAE, S. 77-90
- [101] KRIST, S.; BUCHBAUER, G.; KLAUSBERGER, C.; KÖNIG, J.; BIADT, S.; ELLINGER, B.; STRUGGER, S.; WALL, M. (2008): *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*. Wien, New York: Springer-Verlag, 527 Seiten.
- [102] KRÜMMLING, N. (1997): Bestimmung der Cetanzahl von alternativen und konstruierten Kraftstoffen in einem Direkteinspritzdieselmotor. Abschlussbericht Forschungsvorhaben Nr. 707/95. Roßlau: WTZ Roßlau, 29 Seiten
- [103] KUCHLING, H. (2001): *Taschenbuch der Physik*. 17. Auflage. Leipzig: Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 711 Seiten
- [104] LADOMMATOS, N.; PARSİ, M.; KNOWLES, A. (1996): The effect of fuel cetane improver on diesel pollutant emissions. *Fuel*, Jg. 75, Nr. 1, S. 8-14
- [105] LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. (2008): Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 34, Nr. 2, S. 198-223
- [106] LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. (2009): Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*, Jg. 37, Nr. 11, S. 4337-4344
- [107] LI, X.; GÜLDER, Ö. L. (1998): Effects of fuel cetane number, density and aromatic content on diesel engine NO_x emissions at different operating conditions. In: JAPAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS (JSME) (Hrsg.): *COMODIA 98 - Proceedings of the Fourth International Symposium on Diagnostic and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines*, July 20-23, 1998, Kyoto, Japan. Tokyo: JSME, S. 111-116
- [108] MAY, H.; MÜLLER, W.; STREMPER, H.G.; REGITZ, M.; WEBER, B. (1990): *Dieselmotoren II - Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung und möglicher Additive zur Verkürzung des Zündverzuges auf die Partikelemission beim Dieselmotor*. Abschlussbericht. Heft 462. Frankfurt: Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., 85 Seiten
- [109] MCCORMICK, R. L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M. (2001): Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine. *Environmental Science & Technology*, Jg. 35, Nr. 9, S. 1742-1747

- [110] MERKER, G. P.; SCHWARZ, C. (Hrsg.) (2009): Grundlagen Verbrennungsmotoren. Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung. 4. Auflage. Wiesbaden: Teubner Verlag, 410 Seiten
- [111] MEYER-PITTRUFF, R.; DOBIASCH, A.; LACHENMAIER, J. (2002): Pflanzenölbetriebene Blockheizkraftwerke Teil 2. Nr. 172. München: Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (StMLU), 106 Seiten
- [112] MOLLENHAUER, K. (1997): Handbuch - Dieselmotoren. Berlin: Springer-Verlag, 1029 Seiten
- [113] MOLLENHAUER, K. (Hrsg.) (2002): Handbuch Dieselmotoren. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1067 Seiten
- [114] MOLLENHAUER, K.; TSCHÖKE, H. (Hrsg.) (2007): Handbuch Dieselmotoren. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 702 Seiten
- [115] MORMINO, I.; VERHELST, S.; SIERENS, R.; STEVENS, C. V.; MEULENAER, B. D. (2009): Using Vegetable Oils and Animal Fats in Diesel Engines: Chemical Analyses and Engine Test. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): CI Engine Performance for use with Alternative Fuels 2009, SAE World Congress & Exhibition, April 2009, Detroit. SAE Special Publication, Nr. 2237. SAE Technical Paper Nr. 2009-01-0493. Warrendale: SAE International, S. 177-185
- [116] MUELLER, C. J.; BOEHMAN, A. L.; MARTIN, G. C. (2009): An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions when Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel. In: SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE) (Hrsg.): Powertrains, Fuels and Lubricants Meeting, June 2009, Florence. Proceedings. SAE Technical Paper, Nr. 2009-01-1792. Warrendale: SAE International, S. 2-28
- [117] MULLINS, B.P. (1955): Spontaneous Ignition of Liquid Fuels. London: Butterworths Scientific Publications, 117 Seiten
- [118] MUNACK, A.; PABST, C.; RUSCHEL, Y.; SCHAACK, J.; SCHMIDT, L.; SCHRÖDER, O.; BÜNGER, J.; KRAHL, J. (2010): Vergleichende Bestimmung der Mutagenität von Motorabgasen aus der Verbrennung von Rapsöl und Dieselkraftstoff. Endbericht. Braunschweig, Coburg: Johann Heinrich von Thünen-Institut, Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, 110 Seiten
- [119] MUNACK, A.; PABST, C.; RUSCHEL, Y.; SCHAACK, J.; SCHMIDT, L.; SCHRÖDER, O.; BÜNGER, J.; KRAHL, J. (2011): Untersuchung von nicht limitierten Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit verschiedenen Biodieselblends. Endbericht, Stand: März 2011. Braunschweig, Coburg: vTI - Johann Heinrich von Thünen-Institut, Steinbeis-Transferzentrum Biokraftstoffe und Umweltmesstechnik, 114 Seiten
- [120] NUSZKOWSKI, J.; TINCHER, R. R.; THOMPSON, G. J. (2009): Evaluation of the NO_x emissions from heavy-duty diesel engines with the addition of cetane improvers. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Jg. 223, Nr. 8, S. 1049-1060
- [121] ORIGINLAB CORPORATION (2010): Origin 8.1 (v8.1.34.90). Elektronisches Benutzerhandbuch der Software. Northampton: OriginLab Corporation

- [122] PERRY, E. S.; WEBER, W. H.; DAUBERT, B. F. (1949): Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *Journal of the American Chemical Society (JACS)*, Jg. 71, Nr. 11, S. 3720–3726
- [123] PICKEL, P.; DIERINGER, S. (2009): Demonstration of 2nd Generation Vegetable Oil Fuels in Advanced Engines. Workpackage WP2 Engine development. Publishable summary. Version 1. 24 Seiten. URL: <http://www.2ndvegoil.eu> (Zugriff am 17.07.2011)
- [124] PICKEL, P.; DIERINGER, S.; LANG, M.; RÜTZ, D.; INNERHOFER, S. (2009): Demonstration of 2nd Generation Vegetable Oil Fuels in Advanced Engines. Workpackage 5 Engine Demonstration. Publishable summary. Version 3. S. 19. URL: <http://www.2ndvegoil.eu> (Zugriff am 03.07.2011)
- [125] PISCHINGER, R.; KELL, M.; SAMS, T. (2009): *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. 3. Auflage. Wien, New York: Springer, 475 Seiten
- [126] PITZ, W. J.; MUELLER, C. J. (2011): Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 37, Nr. 3, S. 330–350
- [127] PUHAN, S.; SARAVANAN, N.; NAGARAJAN, G.; VEDARAMAN, N. (2010): Effect of bio-diesel unsaturated fatty acid on combustion characteristics of a DI compression ignition engine. *Biomass and Bioenergy*, Jg. 34, Nr. 8, S. 1079-1088
- [128] RATHBAUER, J.; KRAMMER, K.; KRIECHBAUM, T.; PRANKL, H.; BREINESBERGER, J. (2008): *Rapsöl als Treibstoffalternative in der Landwirtschaft*. Wieselburg, St. Pölten: HBL-FA Francisco Josephinum; BLT Biomass- Logistic-Technology; AGRAR PLUS GmbH, 1078 Seiten
- [129] REKSOWARDOJO, IMAN K.; HARTANTO, Y.; BRODJONEGORO, T. P.; ARISMUNANDAR, W. (2010): Comparison of Diesel Engine Characteristic Using Pure Coconut Oil, Pure Palm Oil, and Pure Jatropha Oil as Fuel. *Jurnal Teknik Mesin*, Jg. 11, Nr. 1,
- [130] REMMELE, E. (2002): *Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten*. Dissertation. Forschungsbericht Agrartechnik Nr. 400. München: Technische Universität München, Lehrstuhl für Landtechnik, 194 Seiten
- [131] REMMELE, E. (2009): *Handbuch Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölgewinnungsanlagen*. 2. Aufl. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 88 Seiten
- [132] REMMELE, E. (2011): *Pflanzenöle als Kraftstoff. DIN 51605 und DIN SPEC 51623*. In: MICHAEL NELLES (Hrsg.): 5. Rostocker Bioenergieforum. Tagungsband. Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Nr. 30. Putbus: Wissenschaftsverlag Putbus, S. 143-152
- [133] RHEINISCH-WESTFÄLISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE AACHEN (Hrsg.) (2001): *Sonderforschungsbereich 224 "Motorische Verbrennung". Abschlußbericht*. Aachen: Lehrstuhl für Verbrennungskraftmaschinen (VKA) der Rheinisch-Westfälischen Technische Hochschule Aachen, 729 Seiten
- [134] ROBERT BOSCH GMBH (2004): *Dieselmotor-Management*. 4. Auflage. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 501 Seiten

- [135] ROTH, L.; KORMANN, K. (2000): Ölpflanzen Pflanzenöle. Fette, Wachse, Fettsäuren, Botanik, Inhaltsstoffe, Analytik. 1. Auflage. Landsberg: Ecomed, 226 Seiten
- [136] RUAN, D. F.; CHENG, W. L.; LEE, C. F. (2008): Comparison of Performance and Combustion Characteristics of Diesel Fuel and Vegetable Oils in DI Diesel Engine. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): 2008 SAE International Powertrains, Fuels and Lubricants Congress, Shanghai, June 23-25, 2008. SAE Technical Paper Nr. 2008-01-1639. Warrendale: SAE International, S. 1-7
- [137] RYAN, T. W. (1985): Correlation of Physical and Chemical Ignition Delay to Cetane Number. SAE Technical Paper, Nr. 852103. Warrendale: SAE International, 13 Seiten
- [138] RYAN, T. W.; CALLAHAN, T. J. (1988): Engine and Constant Volume Bomb Studies of Diesel Ignition and Combustion. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Fuels and Lubricants, Meeting and Exposition, Portland, Oregon, October 10-13, 1988. SAE Technical Paper, Nr. 881626. Warrendale: SAE International, S. 1-9
- [139] RYAN, T. W.; STAPPER, B. (1987): Diesel Fuel Ignition Quality as Determined in a Constant Volume Bomb. In: SAE INTERNATIONAL (Hrsg.): International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, February 23-27, 1987. SAE Technical Paper, Nr. 870586. Warrendale: SAE International, S. 1-16
- [140] SARATHY, S.M.; WESTBROOK, C.K.; MEHL, M.; PITZ, W.J.; TOGBE, C.; DAGAUT, P.; WANG, H.; OEHLSCHLAEGER, M.A.; NIEMANN, U.; SESHADRI, K.; VELOO, P.S.; JI, C.; EGOLFOPOULOS, F.N.; LU, T. (2011): Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C₇ to C₂₀. Combustion and Flame, Jg. 158, Nr. 12, S. 2338-2357
- [141] SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. (1964): Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. Analytical Chemistry, Jg. 36, Nr. 8, S. 1627-1639
- [142] SCHÖNBORN, A.; LADOMMATOS, N.; WILLIAMS, J.; ALLAN, R.; ROGERSON, J. (2009): The influence of molecular structure of fatty acid monoalkyl esters on diesel combustion. Combustion and Flame, Jg. 156, S. 1396-1412
- [143] SCHÜMANN, U.; WICHMANN, V.; FLÜGGE, E.; SY, G.; PAULSEN, H. M.; ULVERICH, J. (2009): Nutzung von Leindotteröl in Mischungen mit anderen Pflanzenölen als Sonderkraftstoff. Rostock u. Trenthorst: Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren; Johann Heinrich von Thünen-Institut, 50 Seiten
- [144] SOLTIC P.; EDENHAUSER, D.; THURNHEER, T.; SCHREIBER, D.; SANKOWSKI, A. (2009): Experimental investigation of mineral diesel fuel, GTL fuel, RME and neat soybean and rapeseed oil combustion in heavy duty on-road engine with exhaust gas after-treatment. Fuel, Jg. 88, Nr. 1, S. 1-8
- [145] SPESSERT, B. M., ARENDT, I.; SCHLEICHER, A. (2004): Influence of RME and Vegetable Oils on Exhaust Gas and Noise Emissions of Small Industrial Diesel Engines. In: SMALL ENGINE TECHNOLOGY CONFERENCE (SETC) (Hrsg.): SAE/JSAE Small Engine Technology Conference and Exhibition, Proceedings. Warrendale: SAE International, S. 1-15

- [146] SPICHER, U.; LÜFT, M. (2007): Optimierung der Kraftstoffstrahlausbreitung für Pflanzenöl, insbesondere natürliches Rapsöl, bei der Verwendung moderner Diesel-Einspritzsysteme. Karlsruhe: Institut für Kolbenmaschinen der Universität Karlsruhe, 58 Seiten
- [147] STÖHR, M.; PICKEL, P. (2011): Klimadesign von Pflanzenölkraftstoffen. Agrartechnische Berichte aus Sachsen-Anhalt, Nr. 5. Halle: Institutsbereich Agrartechnik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 62 Seiten
- [148] SUN, J.; CATON, J.A.; JACOBS, T.J. (2010): Oxides of nitrogen emissions from bio-diesel-fuelled engines. Progress in Energy and Combustion Science, Jg. 36, Nr. 6, S. 677-695
- [149] THUNEKE, K. (2009): Untersuchungen zu Abgasemissionen und zum Einsatz von Partikelfiltersystemen bei rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken. Dissertation. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI (VDI-MEG), Nr. 478. Straubing: Technologie- und Förderzentrum, 191 Seiten
- [150] THUNEKE, K.; EMBERGER, P.; GASSNER, T.; REMMELE, E.; WIDMANN, B.; FISCHER, H.; KRIST, H.-J.; SCHNELLE-KREIS, J.; HOPPENHEIDT, K. (2007): Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselmotors betriebenen Traktors. Berichte aus dem TFZ, Nr. 14. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 97 Seiten
- [151] THUNEKE, K.; GASSNER, T.; EMBERGER, P.; REMMELE, E. (2009): Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell. Berichte aus dem TFZ, Nr. 17. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 177 Seiten
- [152] TSCHÖKE, H. (1997): Rapsöl als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren - Chance oder Irrweg? In: BARTZ, WILFRIED J. (Hrsg.): Fuels - 1st International Colloquium 16-17 January 1997. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, S. 405-419
- [153] UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (2012): Oilseeds: World Markets and Trade. January 2012. URL: http://www.fas.usda.gov/oilseeds_arc.asp (Zugriff am 21.01.2012)
- [154] VEREINTE NATIONEN (2010): Global technical regulation No. 11 - Engine emissions from agricultural and forestry tractors and from non-road mobile machinery. New York: Vereinte Nationen, 239 Seiten
- [155] WACHTMEISTER, G.; HUBERT, A. (2010): Demonstration of 2nd Generation Vegetable Oil Fuels in Advanced Engines. Workpackage WP2 Engine development. Results of basis measurements with 2nd generation vegetable oil. Version 2. S. 26. URL: <http://www.2ndvegoil.eu> (Zugriff am 19.01.2012)
- [156] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. (2001): Verbrennung. Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung. 3. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 326 Seiten
- [157] WESTBROOK, C. K.; PITZ, W. J.; CURRAN, H. J. (2006): Chemical Kinetic Modeling Study of the Effects of Oxygenated Hydrocarbons on Soot Emissions from Diesel Engines. Journal of Physical Chemistry, Jg. 110, Nr. 21, S. 6912-6922

- [158] WESTBROOK, C.K.; NAIK, C.V.; HERBINET, O.; PITZ, W.J.; MEHL, M.; SARATHY, S.M.; CURRAN, H.J. (2011): Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combustion and Flame*, Jg. 158, Nr. 4, S. 742-755
- [159] WICHMANN, V. (2008): Konzepte und Betriebsstrategien für die Nutzung von Rapsölen in Verbrennungsmotoren für den Einsatz in Landmaschinen. Dissertation. Rostock: Universität Rostock, Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik, 132 Seiten
- [160] WICHMANN, V. (2009): Motortechnik. In: KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (Hrsg.): Pflanzenöl als Kraftstoff in landwirtschaftlichen Maschinen. *KTBL-Schrift*, Nr. 478. Darmstadt: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL), 90 Seiten
- [161] WIDMANN, B. A.; APFELBECK, R.; GESSNER, B. H.; PONTIUS, P. (1992): Verwendung von Rapsöl zu Motorentreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. Gesamtbericht. Gelbes Heft, Nr. 40. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 650 Seiten
- [162] WIDMANN, B.; STELZER, T.; REMMELE, E.; KALTSCHMITT, M. (2001): Produktion und Nutzung von Pflanzenölkraftstoffen. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 1. Auflage. Berlin: Springer Verlag, S. 537-583
- [163] YADAV, A.; SINGH, O. (2010): A comparative evaluation of compression ignition engine performance using preheated jatropha, karanja, and neem oils. *Journal of Power and Energy*, Jg. 221, Nr. A1, S. 47-57
- [164] YE, P.; BOEHMAN, A.L. (2010): Investigation of the Impact of Engine Injection Strategy on the Biodiesel NO_x Effect with a Common-Rail Turbocharged Direct Injection Diesel Engine. *Energy & Fuels*, Jg. 24, Nr. 8, S. 4215-4225
- [165] YE, P.; BOEHMAN, A.L. (2012): An investigation of the impact of injection strategy and biodiesel on engine NO_x and particulate matter emissions with a common-rail turbocharged DI diesel engine. *Fuel*, Jg. 97, S. 476-488
- [166] ZONG, L.; RAMANATHAN, S.; CHEN, C.C. (2010): Fragment-Based Approach for Estimating Thermophysical Properties of Fats and Vegetable Oils for Modeling Biodiesel Production Processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Jg. 49, Nr. 11, S. 876-886

Anhang

Anhang 1: *Verwendete relative Atommassen zur Berechnung der molaren Masse der Fettsäuren und der Triacylglyceride [103]*

Element	Relative Atommasse in g/mol
C	12,011
H	1,00794
O	15,9994
I	126,90447
K	39,0983

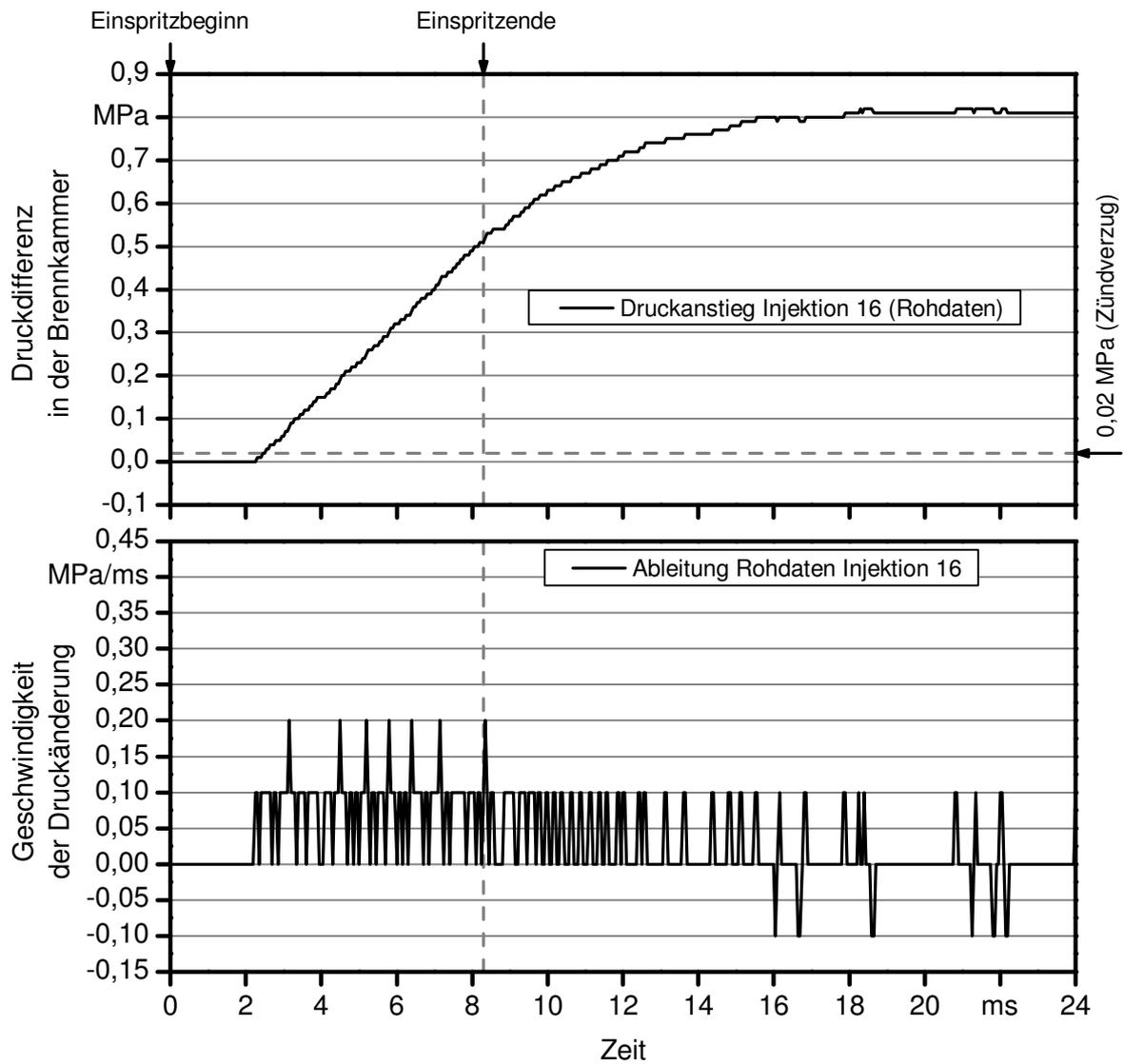
Anhang 2: Qualitätsbeschreibende Eigenschaften der verwendeten Pflanzenöle
(verwendete Analysemethoden nach DIN 51605 [44])

Kenngroße/ Eigenschaft	Einheit	KO	PA	HO	JA	RA	MA	SJ	SB	LD	LO
Phosphor	mg/kg	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2	1	<0,5	9	1
Calcium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10	1
Magnesium	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2	<0,5
Schwefel	mg/kg	6	3	2	4	3	4	2	1	6	29
Säurezahl	g KOH/g	0,1	<0,1	<0,1	4,4	<0,1	1,6	0,1	<0,1	2,1	0,9
Wasser- gehalt	mg/kg	110	68	93	873	158	601	66	62	185	171
Gesamtver- schmutzung	mg/kg	19	1	11	22	21	8	5	13	48	53

Anhang 3: *Eigenschaften des verwendeten Referenzdiesels CEC RF-06-03*

Kennwert	Prüfmethode	Einheit	Ergebnis
Dichte	ISO 3675	kg/m ³	835
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	72
Cetanzahl	DIN EN ISO 5165	-	53,9
Cetanindex	DIN EN ISO 4264	-	48,4
Kinematische Viskosität (40 °C)	DIN EN ISO 3104	mm ² /s	2,31
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	Masse-%	<0,1
Cold Filter Plugging Point	DIN EN 116	°C	-27
Schwefelgehalt	ASTM D 5453	mg/kg	5,8
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	mg/ml	0,010
Schmierfähigkeit (HFFR)	CEC-F-06-A-96	µm	389
Gesamtaromaten	IP 391	Masse-%	25,4
Monoaromaten	IP 391	Masse-%	20,1
Diaromaten	IP 391	Masse-%	5,3
Polyaromaten (2 + 3)	IP 391	Masse-%	5,3
Oxidasche	DIN EN ISO 6245	Masse-%	<0,001
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	Masse-%	0,0023
Säurezahl	ASTM D 974	mg KOH/g	<0,02
Fettsäuremethylestergehalt	DIN 51627-1	-	OK
Kohlenstoffgehalt	ASTM D 3343	Masse-%	86,5
Wasserstoffgehalt	ASTM D 3343	Masse-%	13,6
Heizwert, unterer	ASTM D 3338	MJ/kg	42,6
Bromzahl	DIN 51774-1	g Br/100g	<0,8

Anhang 4: Darstellung der Rohdaten des Druckanstiegs und der ohne vorherige Glättung abgeleiteten Druckanstiegsgeschwindigkeit einer Einzeleinspritzung von Rapsöl



Anhang 5: *Ergebnisse der multiplen linearen Regressionsanalyse zur Ermittlung des Einflusses von MD und MC auf den bei 1,0, 2,2 und 3,4 MPa Brennkammerdruck ermittelten Zündverzug ZV*

Abh. Var.	Unabh. Var.	R^2_{korr}	F-Wert	p_F	β_0	β_{MC}	SF_{MC}	t-Wert _{MC}	$p_{t,MC}$	β_{MD}	SF_{MD}	t-Wert _{MD}	$p_{t,MD}$
Brennkammerdruck 1,0 MPa													
ZV	MC, MD	0,973	198	0,00	2,94	0,09	0,08	1,1	0,30	2,59	0,25	10,4	0,00
ZV	MD	0,972	387	0,00	4,20					2,81	0,14	19,7	0,00
Brennkammerdruck 2,2 MPa													
ZV	MC, MD	0,962	141	0,00	2,92	-0,06	0,06	-1,0	0,35	1,93	0,19	10,3	0,00
ZV	MD	0,963	284	0,00	2,09					1,78	0,11	16,8	0,00
Brennkammerdruck 3,4 MPa													
ZV	MC, MD	0,905	53	0,00	1,77	-0,01	0,04	-0,2	0,85	0,77	0,13	6,0	0,00
ZV	MD	0,914	118	0,00	1,66					0,75	0,07	10,9	0,00

Anhang 6: Messdaten zum Zündverzug verschiedener technischer Triacylglyceride nach FREEDMAN et al. (1990) [65] im Vergleich zu den nach Modell 1 berechneten Daten

Triacylglycerid	MC	MD	Zündverzug ¹⁾ in ms	Berechneter Zündverzug in ms
Trilaurin	12	0	1,49	1,52
Trimyristin	14	0	1,57	1,61
Tripalmitin	16	0	1,96	1,69
Tristearin	18	0	1,98	1,79
Triolein	18	1	2,45	2,45
Trilinolein	18	2	2,94	3,35
Trilinolenin	18	3	3,85	4,58

¹⁾ während der Messungen kam es zu einer Verschiebung des Zündverzugs von gleichen Referenzkraftstoffen um 0,34 ms

LEBENS LAUF

Peter EMBERGER

Persönliche Informationen

Geburtsdatum: 04.08.1979
Geburtsort: 93444 Kötzing
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Anschrift: Waltinger Str. 1
93486 Runding/Rieding

Werdegang

seit März 2006

Technologie- und Förderzentrum (TFZ) im Kompetenzzentrum für Nachwuchsende Rohstoffe in 94315 Straubing
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sachgebiet Biogene Kraft-, Schmier- und Verfahrensstoffe
Aufgabenbereich: Planung und Durchführung von Forschungsprojekten sowie Beratung im Bereich der Herstellung und Nutzung von Pflanzenölkraftstoffen mit dem Schwerpunkt Abgasemissionsverhalten von pflanzenölbetriebenen Motoren

Okt. 2005 - Feb. 2006

Ulrich Brunner GmbH, Ofen- und Heiztechnik in 84307 Eggenfelden
Technischer Mitarbeiter und Berater im Bereich von Kachelofenheizungen

Sept. 2001 - Juli 2005

Fachhochschule Amberg-Weiden im Studiengang Umwelttechnik Diplom (FH)
Abschluss des Studiums am 06.07.2005 mit dem Schwerpunkt Energietechnik
Praxissemester in Carlow, Irland am Oak Park Crop Research Center

März 2001 - Sept. 2001

Emberger Alois, Kachelofenbau in 93486 Runding
Planung, Kostenabschätzung und Bau von Kachelöfen

Mai 2000 - Feb. 2001

Grundwehrdienst beim Fernmeldesektor F in 93444 Kötzing
Tätigkeit als Ordonnanz im Unteroffiziersheim

Aug. 1997 – Feb. 2000

Penzkofer GmbH in 94234 Viechtach, Ausbildung zum Kachelofen- und Luftheizungsbauer
Gesellenbrief im Kachelofen- und Luftheizungsbauerhandwerk

Sept. 1995 - Juli 1997

Fachoberschule in 93413 Cham mit 20 Wochen fachpraktischer Ausbildung an der Handwerkskammer Niederbayern-Oberpfalz im Bereich Metalltechnik, Bautechnik, Elektrotechnik
Fachhochschulreife im Bereich Technik

Sept. 1991 - Juli 1995

Maristen-Realschule in 93413 Cham
Abschluss der Mittleren Reife

Sept. 1985 - Juli 1991

Wolfram-von-Eschenbach-Schule in 93486 Runding

Peter Emberger, Straubing den 15.10.2012

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Straubing, den 15.10.2012

Peter Emberger