

Schlussbericht zum Verbundvorhaben 22011513

Bio-Gerätebenzin für Kleinmotoren, BGK

Fördergeber:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, BMEL

Projekträger:

Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, FNR

Verbundpartner:

Hochschule Karlsruhe, Institut für Kälte-, Klima-, und Umwelttechnik der Hochschule Karlsruhe (IKKU) und das Institut für Energieeffiziente Mobilität (IEEM)

Karlsruhe Institut für Technologie, Institut für Katalysatorforschung und -Technologie (IKFT)

MOT Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft für Motorentechnik, Optik und Thermodynamik mbH

ANDREAS STIHL AG & Co. KG

Laufzeit:

01.03.2015 bis 31.08.18

Projektleitung:

Dr.-Ing. Max Magar (bis November 2017 Dr.-Ing. Kai Beck)

I. Ziele

Schwerpunkt dieses Forschungsprojektes ist die Entwicklung eines biogenen Gerätekraftstoffs, der speziell auf den Einsatz in Kleinmotoren von z. B. handgeführten Arbeitsgeräten maßgeschneidert wird. Der Bio-Gerätekraftstoff soll bis zu 100% auf der Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden können. Ein wesentliches Ziel ist die Markteinführung eines Biokraftstoffs für Kleinmotoren.

Die im Rahmen des Vorhabens entwickelten Kandidaten für einen solchen Kraftstoff werden in motorischen Versuchen auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem Verhalten hinsichtlich Emissionen. Aufgrund der direkten Exposition der Benutzer handgeführter Geräte mit dem Abgas sind geringste Schadstoffemissionen anzustreben. Die Schadstoffemissionen der betrachteten Kleinmotoren werden maßgeblich durch die Zusammensetzung sowie die Gemischbildungs- und Verbrennungseigenschaften des eingesetzten Kraftstoffs bestimmt. Zur Charakterisierung der Kraftstoffeigenschaften werden unterschiedliche Messverfahren angewendet. Zur Bestimmung der Verbrennungseigenschaften der einzelnen Kraftstoffe werden neben der thermodynamischen Analyse mittels Druckindizierung ebenfalls optische Messmethoden zum Einsatz kommen. Außerdem wird ein Prüfstand entwickelt, der die Überprüfung der Kaltstartfähigkeit und der Starteigenschaften in Höhenlagen bis zu 3000 m erlaubt.

Zudem werden motorische Untersuchungen zur Bestimmung der Verbrennungseigenschaften und der Emissionen von kommerziell erhältlichen Bio-Kraftstoffen bzw. Bio-Kraftstoffkomponenten, wie z. B. Methanol, Ethanol und Butanol, durchgeführt. Außerdem werden diese Versuche zum Vergleich ebenfalls mit Standardkraftstoff wiederholt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dienen als Referenz für die Bewertung der Eigenschaften der im Rahmen des Projekts entwickelten Kraftstoffformulierungen.

1. Aufgabenstellung

1.1. Wissenschaftlich technisches Ergebnis des Vorhabens

Das Vorhaben hat folgende wesentliche technische und wissenschaftliche Ergebnisse hervorgebracht:

- Ein Syntheseverfahren zur Herstellung eines biogenen Alkylatkraftstoffs aus Bioethen wurde entwickelt und im Labormaßstab umgesetzt. Das Bioethen kann aus 100% nachwachsenden Rohstoffen, die nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelherstellung stehen, gewonnen werden. Das Produkt kann demnach als Biogerätekraftstoff in den Markt gebracht werden.
- Das Syntheseprodukt ist ein Kohlenwasserstoffgemisch mit einer vergleichbaren Fraktionierung wie die des bisher verfügbaren Alkylatkraftstoffs, der aus der Raffinerie stammt. Diese Eigenschaft garantiert eine hundertprozentige Kompatibilität mit bestehenden und künftigen Maschinen.
- Ein Prüfstand zur Überprüfung des Starverhaltens von Kleinmotoren unter widrigen Umgebungsbedingungen wurde entwickelt und aufgebaut. Die sogenannte Kälte- und Höhenkammer ermöglicht Motorenversuche bei Temperaturen von bis zu -20 °C und geodätischen Höhen von bis zu 3000 m.
- Der biogene Alkylatkraftstoff wurde in einer Testmaschine auf seine Verbrennungs- und Starteigenschaften bei niedrigen Temperaturen und 3000 m Höhe hin charakterisiert. Hierzu wurden sowohl Motorversuche auf einen Applikationsprüfstand als auch in der Kälte- und Höhenkammer durchgeführt. Zudem wurden die gasförmigen Emissionen und der Partikelaustritt im Betrieb mit dem neu entwickelten Kraftstoff gemessen.

Zusätzlich zu den Hauptergebnissen wurden weitere wichtige Ergebnisse im Verlauf des Forschungsvorhabens erzielt.

Hinsichtlich der Herstellung eines biogenen Kraftstoffs wurden zunächst verschiedene Pfade verfolgt:

- Direktsynthese von höheren Alkoholen aus Synthesegas
- Synthese von Butanol aus Bioethanol
- Oligomerisierung von Bioolefinen zu Alkylatbenzin

Die Grundlagenuntersuchungen zur Direktsynthese von höheren Alkoholen haben ergeben, dass die verfügbaren hochaktiven Katalysatoren nur eine geringe Selektivität bezüglich höherer Alkohole aufweisen. Aus diesem Grund wurde dieser Synthesepfad als ungeeignet für die Herstellung von höheren Alkoholen, die als Kraftstoffkomponenten eingesetzt werden sollen, bewertet und nicht weiter verfolgt. Alternativ wurde die Umsetzung eines Syntheseverfahrens von Butanol aus Bioethanol geprüft, da dieses Verfahren zu Beginn des Vorhabens als besonders vielversprechend eingestuft wurde. Zum einen ist der Ausgangsstoff Bioethanol aus verschiedenen Quellen reichlich verfügbar und zum anderen stellt Butanol aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften einen geeigneten Kraftstoff für Kleinmotoren dar. Zu Beginn wurden in einem Batchreaktor erste Voruntersuchungen zur Synthese von Butanol aus Ethanol

durchgeführt. Im weiteren Verlauf des Vorhabens hat sich jedoch gezeigt, dass das Verfahren zur Herstellung von Alkylatbenzin allen anderen überlegen ist. Zudem bietet Alkylatbenzin erhebliche Vorteile in Bezug auf die Kompatibilität mit der bestehenden Kraftstoffinfrastruktur und hinsichtlich der Maschinenverträglichkeit.

Zu Beginn des Vorhabens wurden zunächst motorische Untersuchungen mit Kraftstoffmischungen, die sich aus Referenzkraftstoff und unterschiedlichen Anteilen verschiedener Alkohole zusammensetzen, durchgeführt. Eingesetzt wurden Mischungen aus Alkylatbenzin mit Methanol, Ethanol und Butanol. Der Schwerpunkt der Analysen lag auf der Bestimmung der Schadstoffemissionen, der Untersuchung der Gemischbildungseigenschaften sowie auf der Bewertung der Verbrennungseigenschaften. Aus diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass Alkohole als Drop-In-Kraftstoffe durchaus geeignet sind. Zu beachten sind jedoch die erhöhten zyklischen Schwankungen sowie die erhöhte Klopfintensität. Die Ergebnisse zeigen, dass das untersuchte Butanolgemisch im Gegensatz zu den Gemischen mit Methanol und Ethanol vergleichbare Klopfamplituden bewirkt wie der Referenzkraftstoff. Zudem wurden im Rahmen der optischen Untersuchungen zur Gemischbildungsneigung im Betrieb mit Alkoholgemischen tendenziell weniger flüssige Anteile im Brennraum beobachtet als im Fall des Referenzkraftstoffs. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen lassen den Schluss zu, dass Butanol die besten Verbrennungseigenschaften von allen getesteten alkoholischen Drop-In-Kraftstoffen besitzt.

1.2. Voraussetzungen, Arbeitsplanung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde in Form eines Verbundvorhabens durchgeführt und die einzelnen Arbeitsschritte auf die verschiedenen Verbundpartner gemäß der vorhandenen Kompetenzen aufgeteilt. An dem Verbundvorhaben waren die folgenden Partner beteiligt:

- Das IKFT, Institut für Katalysatorforschung und -technologie des Karlsruhe Institut für Technologie als Experte für die Erzeugung diverser potenziell geeigneter Biokraftstoffe bzw. Kraftstoffkomponenten aus nicht nahrungsmittelbasierter Biomasse
- Das IKKU, Institut für Kälte-, Klima-, und Umweltechnik der Hochschule Karlsruhe als wissenschaftlicher Experte für den Aufbau des Klima-Motorprüfstands sowie die motorische Untersuchung der Kleinmotoren
- Die ANDREAS STIHL AG & Co. KG in Waiblingen als einer der marktführenden Entwickler und Hersteller von Motorsägen und anderer handgehaltener Geräte mit Kleinmotoren sowie als Entwickler und Vertreiber eines im Markt sehr verbreiteten Alkylatkraftstoffs speziell für Kleinmotoren
- Die MOT Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft für Motorentechnik, Optik und Thermodynamik mbH (KMU) in Karlsruhe als Experte für Brennverfahrensentwicklung, optische Messtechnik, Konstruktion und Verbrennungsanalyse sowie Abgasemissionsbewertung, insbesondere im Bereich der Kleinmotoren

Die Koordination des gesamten Forschungsvorhabens obliegt der MOT. Die jeweils zu bearbeitenden Projekteinhalte sind umfassend in Kapitel 4 „Arbeitsschwerpunkte“ beschrieben. Die Zusammenarbeit der Projektpartner wird in einem entsprechenden projektspezifischen Kooperationsvertrag geregelt. Die Qualifikation sowie Expertise der einzelnen Projektpartner wird nachfolgend vorgestellt.

Am **Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)**, das im Jahr 2011 aus dem Institut für Technische Chemie – Chemisch-Physikalische Verfahren (ITC-CPV) hervorgegangen ist, werden Arbeiten zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse (z.B. Umsetzung von Biomasse in überkritischen Medien) und zur Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse, insbesondere via Synthesegaschemie, durchgeführt, wobei in allen Bereichen katalytische Prozesse und auch die Entwicklung neuer Katalysatoren eine zentrale Rolle spielen.

Die Aktivitäten reichen von Grundlagenuntersuchungen zur Katalysatorherstellung, -charakterisierung und -testung bis hin zur Planung und zum Aufbau von Anlagen im Technikumsmaßstab, mit Hilfe derer optimale Prozessparameter ermittelt werden. Es können nicht nur Arbeiten unter Hochvakuum sondern auch Arbeiten unter hohem Druck sowie empfindliche Prozesse unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Dabei können Flüssig- oder Gasphasenprozesse im Batch- oder kontinuierlichen Betrieb untersucht werden.

Am IKFT sind ca. 100 Personen tätig, die nicht nur im F&E-Bereich arbeiten sondern auch in den zum IKFT gehörenden Werkstätten (mechanische und elektrische Werkstatt) und der Glasbläserei. Es sind zahlreiche analytische Einrichtungen vorhanden, die routinemäßig betrieben werden. Diese umfassen spektroskopische Methoden wie z.B. UV-, IR-, NMR-, Atomemissions- und Atomabsorptionsspektroskopie sowie Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen, die zur Untersuchung von Katalysatoren unerlässlich sind. Beispiele hierfür sind die temperaturabhängige Desorption kleiner Moleküle (TPD), die temperaturabhängige Oxidation bzw. Reduktion von Katalysatorkomponenten (TPO und TPR), BET-Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung von Oberflächen und die Elektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDX). Darüber hinaus sind wichtige Trennmethoden wie z.B. Gas-, Ionen- und Gelpermeationschromatographie (GC, IC und GPC) sowie weitere Methoden zur stofflichen

Charakterisierung wie Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie Methoden der Thermischen Analyse (z.B. DSC und TGA) vorhanden.

Am KIT-IKFT werden seit einigen Jahren innovative Strategien zur Gewinnung von Kraftstoffen aus Biomasse entwickelt. Ein Teil der Arbeiten erfolgt im Kontext des bioliq[®]-Verfahrens, das am KIT projektiert wurde und gegenwärtig vom Labor- bzw. Technikums- in den Demonstrationsmaßstab überführt wird. Eine wichtige Strategie ist die katalytische Umsetzung von biomassestämmigem, d.h. kohlenstoffmonoxidreichem, Synthesegas mit einem typischen H₂:CO-Verhältnis von 1:1. Die Arbeiten umfassen die direkte Gewinnung von Ethanol und höheren Alkoholen bzw. Dimethylether (DME) aus Synthesegas sowie die Weiterverarbeitung von DME zu Olefinen bzw. Benzin. Darüber hinaus wird an der Entwicklung von Kraftstoffadditiven zur Minderung schädlicher Emissionen gearbeitet. Die Projekte werden im Folgenden näher erläutert.

1. Katalysator- und -Prozessoptimierung für die direkte Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus biomassestämmigem Synthesegas

Zur Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas wurde eine Laboranlage aufgebaut und im Jahr 2010 in Betrieb genommen. Für diese Reaktion wurden verschiedenste Katalysatorsysteme eigens präpariert und in der Laboranlage erfolgreich getestet. Dieses Projekt wurde im Rahmen des Kollegs „Helmholtz Research School - Energy-Related Catalysis“ bearbeitet.

2. Katalysator- und -Prozessoptimierung für die direkte Synthese von Dimethylether (DME) aus biomassestämmigem Synthesegas

Die vor einigen Jahren begonnenen Arbeiten zur direkten Synthese von DME aus biomassestämmigem, also kohlenmonoxidreichem, Synthesegas wurden erweitert. Hierzu wurde nach zwei erfolgreich abgeschlossenen Doktorarbeiten eine weitere Doktorarbeit im Jahr 2010 begonnen. Diese beinhaltet nicht nur Untersuchungen zum Einfluss zahlreicher Prozessparameter, wie z.B. Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und -fluss oder Katalysatorgifte, sondern auch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme. Darüber hinaus wurde eine flexible *Process Development Unit* (MOBILE SYNthesegas-Syntheseanlage, MOSYS) errichtet und in Betrieb genommen. Ihre Kapazität bezüglich DME liegt bei ca. 2 kg/h.

3. Katalysator- und -Prozessoptimierung für die Synthese von Olefinen aus DME

Im Jahr 2010 wurde eine Laboranlage für die Umsetzung von DME zu leichten Olefinen, insbesondere Ethylen und Propylen, erfolgreich in Betrieb genommen. Es wurden mehrere Zeolithkatalysatoren des ZSM-5 Typs mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen, also unterschiedlicher Acidität, synthetisiert und charakterisiert. Diese und einige weitere Katalysatoren wurden erfolgreich in der Anlage untersucht. Die selektive Synthese von Ethylen und Propylen eröffnet die Möglichkeit zur Gewinnung von Diesel, Kerosin oder Benzin in einer sich anschließenden Oligomerisierungsreaktion.

4. Katalysator- und -Prozessoptimierung für die Benzinsynthese aus DME

DME stellt an sich bereits einen effizienten Kraftstoff dar und zeigt ähnliche Eigenschaften wie Flüssiggas. Da es eine hohe Cetanzahl von etwa 55 aufweist, kann DME fossilen Dieselmotoren, ohne aufwendige Modifikationen des Dieselmotors, substituieren. Da es allerdings unter Standardbedingungen gasförmig vorliegt, ist seine Umwandlung in einen flüssigen Kraftstoff wünschenswert. Hierzu wird eine Laboranlage zur Gewinnung von Benzin aus DME betrieben. In dieser kommen eine Reihe von Zeolithkatalysatoren, sowohl kommerziell verfügbare als auch eigens hergestellte, zum Einsatz und es wird erfolgreich Benzin gewonnen.

Das Institut für Kälte-, Klima-, und Umwelttechnik (IKKU) der Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft wurde 2006 gegründet. Im IKKU forschen derzeit acht Professoren aus den Fakultäten für Maschinenbau und Mechatronik, Elektro- und Informationstechnik sowie Wirtschaftswissenschaften gemeinsam. Auf ca. 800m² Laborfläche werden Forschungsvorhaben zu den Themenschwerpunkten Eisbrei, Minichannel-Wärmeübertrager, Energieeffizienz von Kälte- und Klimaanlage, solare Klimatisierung, Blockheizkraftwerke und Wasseraufbereitung durchgeführt. Das Institut verantwortet Lehrtätigkeiten in Maschinenbau, Mechatronik und Sensorsystemtechnik. Den Studienschwerpunkt Kälte-, Klima- und Umwelttechnik (MMT) wählen derzeit jährlich ca. 40 Studierende. Als Teil des Instituts wurde Anfang 2010 der Forschungsbereich Motorentchnik durch Prof. Maurice Kettner gegründet und befasst sich seitdem schwerpunktmäßig mit der Entwicklung neuartiger Brennverfahren und Regelstrategien für benzin- und erdgasbetriebene Ottomotoren, wie auch mit der Optimierung der motorischen Verbrennung.

Im Jahr 2012 wurde das Institut für Energieeffiziente Mobilität (IEEM) gegründet und befindet sich auf dem Areal des ehemaligen Campus der International University (IU) in Bruchsal. Das IEEM entwickelt in Kooperation mit Partnern aus Industrie und Forschung innovative und vernetzte Systeme bzw. Funktionen, die der Förderung einer ressourcenschonenden und bedarfsorientierten Mobilität sowie dem Umweltschutz dienen.

Der Forschungsbereich Motorentchnik verfügt über umfangreiche Erfahrung auf dem Gebiet der Forschung und Entwicklung neuartiger Brennverfahren und Regelstrategien für magerbetriebene

Ottomotoren. Ziel der Forschungsaktivitäten stellen dabei Wirkungsgradsteigerung und Emissionsreduzierung sowie die Betriebskostenreduzierung von Blockheizkraftwerken (BHKW) dar. Im Zuge bisher durchgeführter Projekte wurden bereits 3 Motoren-Prüfstände (2x Ein- und 1x Vierzylinder) aufgebaut und zahlreiche Untersuchungen im Bereich gasbetriebener Ottomotoren durchgeführt. Dabei kommen unter anderem moderne Simulationsmethoden wie 1D- und 3D-Strömungssimulation (Ladungswechsel, Gemischbildung, Verbrennung) und Motormechnik-Simulation der Firma AVL (AVL BOOST, AVL FIRE, AVL EXCITE) sowie FEM-Software zur thermischen Simulation von Bauteilen (ABAQUS CAE) zum Einsatz.

Das Institut verfügt über umfassende Messtechnik zur Analyse der motorischen Verbrennung. Neben Standard-Abgas-, Ionenstrom- und Körperschallmesstechnik stehen für die Brennverlaufsanalyse dem neusten Stand der Technik entsprechende Datenerfassungssysteme, Hoch- und Niederdruckindizierung sowie speziell hierfür entwickelte Auswerteprogramme (Zwei-Zonen-Wandwärmeübergangsmodelle, Restgasmodelle) zur Verfügung. Durchflusskoeffizienten von durchströmten Bauteilen wie Zylinderköpfen, Ventilen und Wärmeübertragern können an einer eigenen Flow-Bench ermittelt werden. Des Weiteren kann die Ansaugluft der Motorprüfstände mittels einer mobilen Einheit konditioniert werden, um unterschiedliche Umgebungseinflüsse zu simulieren und analysieren. Diese erlaubt es Druck und Temperatur in weiten Bereichen zu konditionieren. Zurzeit am Forschungsbereich laufende Forschungsvorhaben befassen sich u.a. mit der Entwicklung von:

- innovativen Zündsystemen für Gasmotoren (geregelt Oberflächenzündung)
- Brennverfahren mit Kombination aus Magerbetrieb, Abgasrückführung und Miller/Atkinson-Steuerzeiten
- Strategien zur effizienten Abgasnachbehandlung mittels NO_x-Speicherkatalysator bei magerbetriebenen Erdgasmotoren

Forschungsschwerpunkte:

- | | |
|--|--|
| • Angewandte Forschung | • Innermotorische Emissionsreduzierung |
| • Abgasnachbehandlung | • Ladungswechseloptimierung |
| • Verbrennung und Schadstoffbildung | • Gemischbildung |
| • Brennverfahrensentwicklung | • Gasmotoren |
| • Simulationstools für Ladungswechsel / Gemischbildung / Verbrennung (1-D und 3-D) | |

STIHL ist ein weltweit führender Hersteller von Motorsägen und Motorgeräten für die professionelle Forst- und Landwirtschaft sowie der Garten- und Landschaftspflege und der Bauwirtschaft. Ergänzt wird die Produktpalette durch das Gartengerätesortiment von VIKING. Produktionsstätten befinden sich in Deutschland, USA, Brasilien, Schweiz, Österreich und China. Die Produkte werden grundsätzlich über den Service gebenden Fachhandel vertrieben – mit 32 eigenen Vertriebs- und Marketinggesellschaften, mehr als 120 Importeuren und rund 40.000 Fachhändlern in über 160 Ländern. Das Unternehmen wurde 1926 gegründet und hat seinen Stammsitz in Waiblingen bei Stuttgart, wo sich auch das Entwicklungszentrum mit ca. 650 Mitarbeitern befindet.

Viele Entwicklungen der letzten Jahre zielen darauf ab, ökologische Anforderungen zu erfüllen. So wurde ein alltagtaugliches 4-Taktmotorkonzept (genannt 4-Mix) bzw. ein 2-Takt Spülvorlagen-Motorkonzept (genannt 2-Mix), die sich durch geringe Abgasemissionswerte und hohe Wirkungsgrade auszeichnen, entwickelt. Weitere Höhepunkte waren die Entwicklung eines elektronischen Motormanagement (genannt STIHL M-Tronic) und die erste Einspritzung in einem handgehaltenen Arbeitsgerät (genannt STIHL Injection).

Darüber hinaus entwickelt und vertreibt STIHL die für den Betrieb der Motorsägen und Motorgeräte notwendigen Betriebsstoffe. Seit 1990 wird z.B. das von STIHL entwickelte Gerätebenzin MotoMix vertrieben, das im Markt sehr verbreitet ist.

STIHL bekennt sich zur Nachhaltigkeit auch beim Schutz der Umwelt. Das Unternehmen verpflichtet sich zu Umweltschutz auf hohem Niveau und seiner kontinuierlichen Verbesserung – sowohl in den Unternehmensprozessen als auch bei den Produkten.

Insbesondere ist durch die globale Aufstellung der ANDREAS STIHL AG & Co. KG und deren logistische Voraussetzungen für den Vertrieb von Kraftstoffen die Basis für eine marktfähige Umsetzung des Projektes gegeben.

Die **MOT GmbH**, eine Ausgründung des Instituts für Kolbenmaschinen am Karlsruher Institut für Technologie, wurde im Jahre 2006 gegründet. In den drei Kernbereichen Motorentchnik, Optik und Thermodynamik ist ein großer Erfahrungsschatz und fundiertes Wissen vorhanden. Insbesondere im Bereich der Brennverfahrensentwicklung und den dazu notwendigen Teilbereichen optischer Messtechnik,

Konstruktion und Verbrennungsanalyse und sich daraus ergebenden Abgasemissionsbewertungen werden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kolbenmaschinen zahlreiche Projekte bearbeitet. Zusätzlich zur Untersuchung innermotorischer Vorgänge werden auch außermotorische und messtechnische Fragestellungen bearbeitet. Weiterhin zählt der Einsatz und die Weiterentwicklung von Sondermesstechniken sowohl im Hinblick auf ein besseres und grundlegendes Verständnis innermotorischer Abläufe als auch einer Vereinfachung der Adaptierung und Anwendung an Serienmotoren zu unseren Aufgaben.

Das Entwicklungs- und Dienstleisterteam der MOT GmbH besteht aus wissenschaftlichen Mitarbeitern und mehreren ehemaligen wissenschaftlichen KIT-Mitarbeitern mit langjähriger Erfahrung auf dem Forschungsgebiet der Verbrennungsmotoren und Brennverfahrensentwicklung. Das Unternehmen hat gegenwärtig 10 Mitarbeiter. Prof. Spicher ist seit Oktober 2012, nach seiner Pensionierung als Leiter eines KIT-Instituts, in der Firma als Geschäftsführer zusammen mit Prof. Hadler tätig. Seit dem 01. März 2014 ist die MOT GmbH eine Tochterfirma der APL Gruppe und hat somit Zugriff auf jahrzehntelange Erfahrung auf den Gebieten der Verschleißforschung, der Kraftstoff- und Ölanalytik sowie der Dauerläuferprobung von Großmotoren bis hin zu Kleinmotoren mit allen weltweit eingesetzten Kraftstoffen. MOT tritt bei industriellen Forschungsvorhaben häufig als Projektpartner in gemeinsamen Projekten mit öffentlichen Forschungsstellen auf. Ausgestattet ist die MOT GmbH mit modernen High-Speed-Kamerasystemen zur Visualisierung von zyklisch schwankenden Vorgängen in Verbrennungsmotoren, der Kraftstoffverbrauchsmesstechnik für die zeitlich hoch aufgelöste Analyse von transienten Motorbelastungen sowie CAD-Arbeitsplätzen und neuesten Berechnungs- und Simulationstools, die zum Teil selbst programmiert und weiter entwickelt werden.

Die für das Vorhaben relevanten Kompetenzen der MOT liegen im Bereich der Planung, der Umsetzung und Anwendung von Sondermesstechnik, der Analyse und Bewertung von Messdaten, der Verbrennungsdiagnostik und Schadstoffentstehung sowie der Projektbegleitung und -betreuung von öffentlich geförderten Forschungsvorhaben.

Insgesamt gliedert sich der Arbeitsumfang in die folgenden sechs Arbeitspakete:

1. AP1 Projektmanagement, Verantwortlicher: MOT.
2. AP2 Herstellung biobasierter Kraftstoffe, Verantwortlicher: IKFT
3. AP3 Prüfstands Aufbau und motorische Basisuntersuchungen, Verantwortlicher: MOT und IKKU
4. AP4 Motorische Untersuchung Biokraftstoffe, Verantwortlicher: MOT und IKKU
5. AP5 Kraftstoffanalytik und –formulierung, Verantwortlicher: IKFT und STIHL
6. AP6 Auswahl Kraftstoffformulierung und ökonomische Betrachtung, Verantwortlicher: STIHL

In Abbildung 1 ist die Projektstruktur grafisch dargestellt. Die einzelnen Arbeitspakete werden nachfolgende im Detail beschrieben.

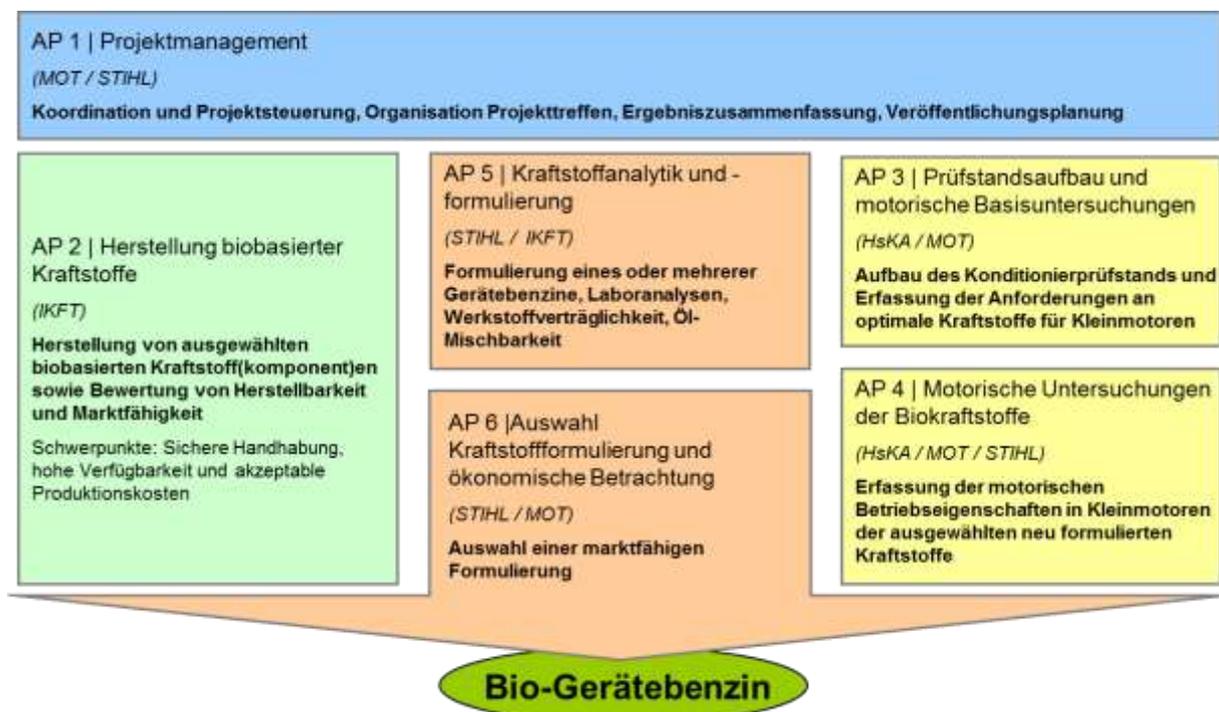


Abbildung 1: Struktur und Arbeitsplanung des Verbundvorhabens

AP1 Projektleitung

Die MOT hat das Vorhaben mit der Unterstützung der Firma STIHL geleitet. Im Wesentlichen wurden folgende Aufgaben übernommen:

- Aufbereitung und Bereitstellung der Gesamt-Projektinformationen
- Steuerung der Arbeitspakete, Zusammenführung der Einzelergebnisse und Dokumentation
- Betreuung der Projektdatenbank
- Organisation und Durchführung Projekttreffen
- Begleitung und Unterstützung der Projektpartner bei der Durchführung der Untersuchungen

AP2 Herstellung biobasierter Kraftstoffe

Am IKFT sollen im Wesentlichen zwei Ansätze zur Herstellung von Biokraftstoffen für Kleinmotoren in Betracht gezogen werden: Die Herstellung von C₂₊-Alkoholen, insbesondere Butanol und die Herstellung von Alkylatbenzinen aus biomassebasierten Olefinen. Ein Hauptaugenmerk wird auf der Verfügbarkeit der Kraftstoffe im Rahmen des Projekts liegen, so dass den Partnern ausreichende Mengen für motorische Untersuchungen zur Verfügung gestellt werden können. Weitere zentrale Aspekte sind die Maßstabsvergrößerung und die Kraftstoffproduktion, für die Industriepartner identifiziert werden sollen.

AP3 Prüfstands Aufbau und motorische Basisuntersuchungen

Der wesentlichen Arbeitsschritte des AP3 sind die Entwicklung, Fertigung und Aufbau eines für die motorischen Untersuchungen notwendigen Kleinmotorenprüfstands mit Modulen (Konditioniereinheit, Höhensimulation) zur Simulation verschiedener Umweltbedingungen. Außerdem werden repräsentative Kleinmotoren mit unterschiedlichem Gemischbildungs- bzw. Arbeitsverfahren ausgewählt, die anschließend im Prüfstand untersucht werden sollen. An diesen Aggregaten werden Basisuntersuchungen zum Brennverhalten und Wirkungsgrad, zu Abgasemissionen und Laufverhalten bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen mit verschiedenen, aktuell verfügbaren Kraftstoffen (Superbenzin, Alkylatkraftstoffe, Ethanol-Kraftstoffe) durchgeführt. Die Ergebnisse legen den Grundstein für die Erstellung einer Anforderungsmatrix für optimale Kraftstoffe.

AP4 Motorische Untersuchung der Biokraftstoffe

In diesem Arbeitspaket wird, aufbauend auf den Versuchsergebnissen aus Arbeitspaket AP3 und den Versuchskraftstoffen aus Arbeitspaket AP2 bzw. AP5 das Betriebsverhalten von Kleinmotoren untersucht. Die Überprüfung der Lebensdauer, der Leistung sowie der Emissionen ist hinsichtlich der Markteinführung neuer Kraftstoffe und der Kundenakzeptanz von zentraler Bedeutung.

Ein wichtiger Projektteil wird die optische Untersuchung der Gemischbildungseigenschaften und der Flammenausbreitung sein. Hierbei wird überprüft, wie die neuen Kraftstoffe das Verbrennungsverhalten der Motoren beeinflussen. Ein Aspekt ist der Vergleich der Klopforte im Motor. Kraftstoffe sind immer aus mehr als 200 Komponenten zusammengesetzt. In Zweitaktmotoren soll der Kraftstoff im Kurbelgehäuse schmieren und dann, im bereits verdampften Zustand, in den Brennraum transportiert werden. Mittels optischer Analysetechnik soll überprüft werden, wie gut die verschiedenen Kraftstoffe verdunsten und wie sie die Güte der Gemischbildung beeinflussen. Diese Analyse gibt Hinweise darauf, ob die Verdampfung des Kraftstoffs im Kurbelgehäuse ausreichend stattfindet.

Ziel dieses Arbeitspakets ist es, die neuen Kraftstoffformulierungen auf ihre Einsatzmöglichkeiten in Kleinmotoren hin zu untersuchen. Die Versuchsmatrix hängt von der in Arbeitspaket 3 festgelegten Anzahl von Versuchsträgern und der Anzahl der zu untersuchenden Kraftstoffe ab.

AP5 Kraftstoffanalytik und –formulierung

Tabelle 1Die in Tabelle 1 beschriebenen Untersuchungen werden in diesem Arbeitspaket durchgeführt.

Tabelle 1: Analysemethoden zur Bestimmung der Kraftstoff- und Abgaseigenschaften.

Kraftstoffcharakterisierung Prüfstand	Kraftstoffanalytik für Ottokraftstoff, Diesellokraftstoff, Biodiesel, Ethanol und deren Blends entsprechend den Kraftstoffnormen DIN EN 228, DIN EN 590, DIN EN 14214 oder DIN EN 15376 Heizwert C/H/O-Verhältnis
Kraftstoffcharakterisierung CFD-Simulation	Dichte Kinematische und dynamische Viskosität Verdampfungsenthalpie Oberflächenspannung Kritischer Druck Kritische Temperatur Molekulare Masse
Abgasanalytik	Diverse Aromaten Diverse Aldehyde Diverse Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) Methan Stickstoffmonoxid Stickstoffdioxid Distickstoffmonoxid (Lachgas) Ammoniak Schwefelwasserstoff

AP6 Auswahl der Kraftstoffformulierung und ökonomische Betrachtung

In diesem Arbeitsschritt erfolgt im Wesentlichen eine abschließende Bewertung der formulierten Biokraftstoffe bezüglich ihrer ökologischen, motorischen und wirtschaftlichen Eignung für den Markt.

2. Stand der Technik

2.1. Alternative Kraftstoffe

Alternative Kraftstoffe versprechen enorme Vorteile gegenüber fossilen Kraftstoffen bezüglich Verfügbarkeit und der Reduzierung von Treibhausgasemissionen. Eine technologische Optimierung der Verbrennung biobasierter Kraftstoffe birgt ein zusätzliches Potenzial zur Emissionsreduktion. Als biobasierte Komponente in Ottokraftstoffen kommt aktuell hauptsächlich Ethanol, das aus Mais oder Zuckerrohr gewonnen wird, zum Einsatz. Allerdings bringt Ethanol technische Nachteile mit sich, u. a. eine schlechtere Materialverträglichkeit und einen geringeren Energiegehalt verglichen mit konventionellen Kraftstoffen.

Neue Biokraftstoffe, wie Butanol oder benzinähnlicher BTL-Kraftstoff (Biomass To Liquid), weisen diese Nachteile nicht auf. Solche Kraftstoffe sind zudem ohne Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion herstellbar und werden daher auch als Biokraftstoffe der zweiten Generation klassifiziert. Motorische Untersuchungen zum Einsatz dieser Biokraftstoffe der Zukunft in Kleinmotoren wurden jedoch bislang nicht in ausreichendem Umfang durchgeführt.

Biokraftstoffe können die üblichen fossilen Kraftstoffe wie Benzin und Diesel entweder komplett ersetzen oder als Drop-In-Kraftstoffe in Mischungen mit diesen verwendet werden. Hierfür müssen die Motoren gegebenenfalls modifiziert werden, wie z.B. bei der Umsetzung von Flexible Fuel Vehicles (FFVs), die den Einsatz unterschiedlicher Kraftstoffe erlauben. Andere Biokraftstoffe, z.B. aus Biomasse gewonnenes Methan, erfordern umfangreiche motorseitige Änderungen und eine deutlich verbesserte Versorgungsinfrastruktur. Gegenwärtig sind insbesondere Biokraftstoffe gefragt, die keine aufwendigen Modifikationen weder der Motoren noch des Versorgungsnetzes erfordern. Dies setzt möglichst gleiche physikalisch-chemische Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen, auf Basis von Erdöl gewonnenen, Kraftstoffen voraus. Wichtige Parameter sind z.B. Siedelinie, Löseeigenschaften, Verunreinigungen, Dichte oder der Heizwert sowie Kenngrößen zur motorischen Verbrennung wie z.B. Zündtemperatur, Oktan- bzw. Cetanzahl. Im Fall von Kraftstoffblends kommen weitere Kriterien wie z.B. die Kompatibilität der einzelnen Kraftstoffkomponenten untereinander, deren Mischbarkeit oder Viskositäten hinzu. Biokraftstoffe können im Wesentlichen drei Kategorien zugeordnet werden: Biokraftstoffe der ersten und zweiten Generation sowie aktuelle Entwicklungen, die den Biokraftstoffen der dritten Generation zugeordnet werden [1][2]. Die gegenwärtig wichtigsten Biokraftstoffe werden im Folgenden kurz beschrieben.

Biokraftstoffe der ersten Generation

Biokraftstoffe der ersten Generation werden beispielsweise aus Mais, Zuckerrohr, Getreide oder Ölpflanzen mit Hilfe etablierter Technologien im großtechnischen Maßstab gewonnen. Die mit ihnen erreichbare CO₂-Minderung beträgt typischerweise ca. 50% im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen. Ein Grund hierfür ist die energieintensive Produktion sowohl der Feldfrüchte als auch der aus diesen gewonnenen Kraftstoffe. Die prominentesten Vertreter solcher Kraftstoffe sind Biodiesel, Pflanzenöle, Ethanol, Ethyl-Tertiär-Butylether (ETBE) und Biogas.

Biodiesel wird durch Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol hergestellt und ähnelt in seinen Eigenschaften konventionellem Dieselmotorkraftstoff. Im europäischen Raum wird Biodiesel überwiegend aus Raps gewonnen. Der Energiegehalt des resultierenden Rapsölmethylesters ist im Vergleich zu konventionellem Diesel ungefähr 10% geringer. Der Einsatz von reinem Biodiesel erfordert eine Modifikation der Motoren. Kraftstoffblends mit fossilem Diesel, erfordern, abhängig vom Biodieselgehalt, keine oder nur geringfügige Anpassungen [3][4][5].

Raps-, Sonnenblumen-, Sojabohnen- oder auch Palmöl werden durch Pressen bzw. Extraktion der entsprechenden Ölsamen gewonnen und können, nach entsprechender Modifikation des Dieselmotors, direkt als Kraftstoffe eingesetzt werden [6][7][8]. In ihren Eigenschaften sind sie allerdings denen des Biodiesels, insbesondere des Rapsölmethylesters, unterlegen und werden für anspruchsvollere Anwendungen, z.B. als Ersatz für Kerosin, durch katalytische Umsetzung mit Wasserstoff aufgearbeitet.

Bioethanol der ersten Generation wird im technischen Maßstab z.B. aus Zuckerrohr, Mais, Getreide oder der Zuckerrübe durch Fermentation und anschließende Destillation gewonnen [2][5][8]. Der Energieinhalt von Ethanol beträgt zwar nur 2/3 dessen von Benzin, nichtsdestotrotz ist Ethanol der weltweit am meisten eingesetzte Biokraftstoff. Fossil-stämmigem Benzin können, ohne Anpassung des Motors, bis zu 20% Ethanol beigemischt werden. Im Automobilsektor etablieren sich, z.B. in Brasilien, immer mehr auch FFVs, die sowohl mit Ethanol als auch mit konventionellem Benzin sowie Mischungen aus beiden Kraftstoffen betrieben werden können.

ETBE wird durch die Addition von Ethanol zu Isobuten hergestellt. Dieser ist mit Benzin gut mischbar und verbessert die Verbrennungseigenschaften und wird insbesondere als Oktanzahlverbesserer eingesetzt [10]. Allerdings ist ETBE kein typischer Biokraftstoff, da der Ausgangsstoff Isobuten gegenwärtig petrochemisch gewonnen wird.

Das durch anaerobe Vergärung von Biomasse, vorzugsweise Rest- und Abfallstoffen, gewonnene Biomethan kann zur Stromgewinnung und Heizung oder, nach Reinigung und Kompression, als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren und Brennstoffzellen eingesetzt werden [11][12].

Biokraftstoffe der 2. Generation

Biokraftstoffe der zweiten Generation werden aus (Ligno)Cellulose, die vorzugsweise aus Reststoffen der Land- und Forstwirtschaft oder von Energiepflanzen stammt, gewonnen [1][2]. Im Vergleich zu den Biokraftstoffen der ersten Generation wird aufgrund der erweiterten Rohstoffbasis nicht nur eine effizientere Produktion sondern auch eine deutlich günstigere CO₂-Bilanz erreicht. Darüber hinaus gilt diese Art der Gewinnung der erneuerbaren Rohstoffe als besonders nachhaltig und zudem wird eine direkte Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion vermieden. Zu den wichtigsten Biokraftstoffen der zweiten Generation zählen Wasserstoff, synthetisches Erdgas (Synthetic Natural Gas, SNG), aus Cellulose gewonnenes Ethanol, Butanol und HTU-Diesel (HTU = Hydrothermal Upgrading) sowie die BTL-Kraftstoffe (BTL = Biomass To Liquid), die aus Synthesegas hergestellt werden, welches über Biomassevergasung gewonnen wird. Letztere umfassen Methanol, Ethanol, Dimethylether (DME), BTL-Benzin und BTL-Diesel.

Durch die Vergasung von Biomasse kann Wasserstoff gewonnen werden [13]. Voraussetzung für ein rentables Verfahren ist die Auswahl geeigneter Ausgangsstoffe und einer Prozessführung, die zu einem wasserstoffreichen Produktgasgemisch führen. Durch Nachschaltung einer Wassergas-Shift-Stufe kann der Gehalt an Kohlenmonoxid reduziert und der Gehalt an Wasserstoff maximiert werden. Weitere Möglichkeiten zur Gewinnung von Wasserstoff aus Biomasse sind die Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser [14] oder die Dunkelfermentation [15]-[20]. Rohes Biowasserstoff muss vor seiner Verwendung z.B. in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen gereinigt, komprimiert, evtl. verflüssigt und angemessen gelagert bzw. transportiert werden.

Zusätzlich zur Methangewinnung durch anaerobe Fermentation von Biomasse kann Methan auch via Biomassevergasung und Reduktion von Kohlenmonoxid gewonnen werden (Synthetic Natural Gas, SNG). Letztere Strategie erlaubt den Einsatz einer breiteren Rohstoffbasis im Vergleich zur anaeroben Fermentation. Das erhaltene Methan kann, nach Reinigung und Kompression bzw. Verflüssigung, als Kraftstoff in modifizierten Ottomotoren eingesetzt werden und zeichnet sich durch hohe Oktanzahlen aus. Eine weitere Option zur Gewinnung von synthetischem Erdgas ist die Vergasung von Biomasse in

überkritischem Wasser [21][22]. Dieser Ansatz ist besonders attraktiv, da hierzu auch feuchte Biomasse eingesetzt werden kann.

Die Gewinnung von Ethanol aus (Hemi)Cellulose wird gegenwärtig sehr intensiv untersucht, da hierzu insbesondere auch Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt werden können. Damit wird der Einsatz vergärbare Zucker und Stärke, wie dies bei Ethanol der ersten Generation der Fall ist, und damit eine direkte Konkurrenz zur Nahrungsmittelherstellung vermieden. Die eingesetzte Biomasse muss, abhängig von ihrer Zusammensetzung, zunächst durch mechanische, thermische, chemische oder biologische Prozesse vorbehandelt werden, um unerwünschte Komponenten wie z.B. Lignin abzutrennen. Anschließend wird (Hemi)Cellulose durch hydrolytische Spaltung zu vergärbaren Zuckern abgebaut, wobei Säuren oder Enzyme als Katalysatoren zum Einsatz kommen. Im letzten Schritt werden die Zucker, wie im Fall des Ethanols der ersten Generation, via Fermentation zu Ethanol umgesetzt [23]-[27].

Mit Hilfe von Clostridium-Bakterien können aus Zuckern simultan Aceton, Butanol und Ethanol hergestellt werden (ABE-Fermentierung). Dabei wird ein Verhältnis der Produkte von ungefähr 3:6:1 erreicht. Butanol-Diesel und Butanol-Benzin-Gemische können in nicht oder nur geringfügig modifizierten Motoren eingesetzt werden. Wie im Fall des Ethanols wird der Einsatz cellulosebasierter Zucker favorisiert [28].

Die Umsetzung von Biomasse bei vergleichsweise hohen Temperaturen (300-350 °C) und Drücken (120-180 bar) im sogenannten Hydrothermal Upgrading (HTU)-Verfahren führt zu einer Mischung aus Kohlenwasserstoffen, CO₂, Wasser und organischen Substanzen, die in einem anschließenden katalytischen Hydrodeoxygenation (HDO)-Schritt zu Diesel umgesetzt werden kann [29]. Vorteil des Verfahrens ist, dass unterschiedlichste Ausgangsstoffe und auch feuchte Biomasse eingesetzt werden können.

Mit Hilfe von Biomass To Liquid (BTL)-Technologien können fast alle Biomassetypen zu Kraftstoffen verarbeitet werden. Diese können fossilem Benzin und Diesel sehr ähnlich sein, so dass keine Modifikationen der Motoren oder des Versorgungsnetzes notwendig sind. Die Verfahren ähneln den etablierten Gas To Liquid (GTL)- und Coal To Liquid (CTL)-Prozessen und umfassen die Vergasung biomassebasierter Stoffe sowie die Umsetzung des resultierenden Synthesegases zu Kraftstoffen. Typische BTL-Kraftstoffe sind Methanol, Ethanol und höhere Alkohole, Dimethylether (DME), aus Biomethanol hergestelltes Benzin (Methanol To Gasoline, MTG) und Diesel (Methanol To Synfuel, MTS) sowie im Fischer-Tropsch-Verfahren aus Synthesegas gewonnenes Benzin und Diesel (FT-Diesel) [30]-[32].

Biokraftstoffe der 3. Generation

Algen, wie z.B. „Botryococcus braunii“ und „Chlorella vulgaris“, können sehr einfach kultiviert werden und eignen sich als Ausgangsstoffe zur Energie- und Kraftstoffgewinnung [33]-[35]. Solche Kraftstoffe werden mittlerweile den Biokraftstoffen der dritten Generation zugeordnet. Weitere aktuelle Ansätze sind z.B. die Gewinnung von Benzin aus verbrauchten Pflanzenölen [36][37] oder die Entwicklung von Mikroorganismen zur Umwandlung von CO und CO₂ in Kraftstoffe oder deren Vorläufer [38].

2.2. Kleinmotoren

Der Verbrennungsmotor in Kombination mit flüssigen Kraftstoffen hoher Energiedichte stellt eine konkurrenzlos leichte und kompakte Antriebseinheit dar. Gerade für handgehaltene Arbeitsgeräte, wie Kettensägen, Rasentrimmer, Laubbläser und Trennschleifer, ist für eine ergonomische und sichere Handhabung ein möglichst geringes Gewicht erforderlich. Kleinmotoren in handgehaltenen Arbeitsgeräten decken einen Leistungsbereich von ca. 500 W bis ca. 7 kW bei Hubräumen von ca. 20 bis ca. 125 cm³ ab.

Die Gesetzgebung in Europa und vielen Exportländern setzt für Kleinmotoren zunehmend schärfere Emissionsgrenzen. Entsprechend haben sich zum Teil Viertaktkonzepte etabliert, die sich grundsätzlich durch ein gutes Abgasemissionsniveau auszeichnen. Jedoch sind Viertaktmotoren unter anderem aufgrund des höheren Gewichts, geringerer Drehzahl und der fehlenden Allagenfähigkeit gegenüber Zweitaktmotoren nur für bestimmte Einsatzzwecke gut geeignet. Die problematischen Abgasemissionen sowie das Kraftstoffverbrauchsverhalten konventioneller Zweitaktmotoren liegen bekanntlich am Spülvorgang in der Phase des Gaswechsels, wenn das restliche Abgas vom neu eintretenden Kraftstoffluftgemisch ausgespült wird. Prozessbedingt lässt es sich nicht vermeiden, dass unverbranntes Kraftstoffluftgemisch mit dem Abgas austritt und infolgedessen sowohl die HC-Emissionen als auch der Kraftstoffverbrauch deutlich ansteigen. Idealerweise sollte deshalb das Spülen nicht durch Gemisch, sondern durch reine Ansaugluft erfolgen, die dem Kraftstoffluftgemisch vorgelagert ist. Entsprechend wird dieses Konzept auch als Schichtladungsmotor oder als Zweitaktmotor mit Spülvorlage bezeichnet. Gegenüber konventionellen Zweitaktmotoren sind mit diesem Konzept eine Kraftstoffverbrauchsreduktion von ca. 20% und eine Abgasemissionsreduktion von ca. 70 bis 80% möglich. Somit erreichen diese Schichtladungsmotoren nahezu die Abgasemissionswerte von Viertaktmotoren bei jedoch geringerem Kraftstoffverbrauch.

Bei handgehaltenen Arbeitsgeräten mit Kleinmotoren handelt es sich um Werkzeuge, die im Profieinsatz zum Teil mehrere Stunden täglich betrieben werden. Dabei gehören extreme Klimabedingungen zum Alltag, z.B. bei der Holzernte im Winter. Bei niedrigen sowie heißen Temperaturen sind einerseits Start- und Laufverhalten relevant, andererseits auch die Haltbarkeit des Kraftstoffs zu beachten. Ein niedriges Leistungsgewicht, eine hohe Zuverlässigkeit, Robustheit und Ökonomie stehen dabei im Vordergrund. Hierbei werden je nach Einsatzzweck und Arbeitsergebnis Leistungen bis 7 kW und Drehzahlen bis 15.000 1/min gefordert. Grundsätzlich sind diese Kleinmotoren luftgekühlt, entsprechend thermisch hoch belastet und stellen somit hohe Anforderungen an die motorische Auslegung. Aufgrund der Alltagtauglichkeit handgehaltener Arbeitsgeräte mit Kleinmotoren ist eine konventionelle Ölsumpfschmierung, wie sie in Kraftfahrzeugen üblich ist, nicht möglich. Eine Schmierung mit einem Öl-Kraftstoffgemisch ist hierbei die beste Lösung.

In der Regel kommen diese fremdgezündeten Zwei- und Viertaktmotoren mit konventionellem Vergaser zum Einsatz. Letztere können sich technisch nicht automatisch auf unterschiedliche Kraftstoffe, z.B. mit hohem Ethanol-Anteil, einstellen, wodurch ein sicherer Motorbetrieb in der Regel nicht mehr gewährleistet ist. Neuartige, elektronische Vergasersysteme wie z.B. das M-Tronik™ System der Fa. STIHL oder das AutoTune™ System der Fa. Husqvarna, aber auch die erste Einspritzung STIHL Injektion™ in handgehaltenen Arbeitsgeräten sind in der Lage, unterschiedliche Ethanol Anteile in gewissen Grenzen auszuregulieren. Jedoch werden diese Systeme auch mittelfristig aufgrund der hohen Kosten nicht flächendeckend zum Einsatz kommen. Kleinmotoren erfordern deshalb Biokraftstoffe mit sehr ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie bisherige Ottokraftstoffe.

2.3. Kraftstoffe für Kleinmotoren

Im Bereich der handgeführten Arbeitsgeräte, bei denen der Anwender stärker als bei Kraftfahrzeugen in Kontakt mit den Kraftstoffdämpfen und Verbrennungsemissionen steht, sind gesundheitsschonende Sonderkraftstoffe, wie z.B. Aspen™ oder MotoMix™ bereits weit verbreitet. Mit diesen auch als Geräte- oder Alkylatbenzin bezeichneten Kraftstoffen werden die gesundheitsschädlichen Emissionen durch Dämpfe beim Betanken sowie durch Abgase erheblich reduziert [40]. Daher werden Gerätebenzine von vielen Behörden und Forstämtern zum Gesundheitsschutz bei Arbeiten mit handgeführten Geräten eingesetzt [41].

Die Reduktion von schädlichen Emissionen durch Gerätebenzine wird hauptsächlich durch deren sehr geringen Gehalt von <1% an gesundheitsschädlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen erreicht [40]. Übliche Tankstellenbenzine enthalten etwa 33% Aromaten, die sich durch eine hohe Energiedichte im Vergleich zu nicht-aromatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen auszeichnen. Der niedrige Aromatengehalt in Gerätebenzinen wird durch den Herstellungsprozess (sog. Alkylierung) gesichert [40][42]. Da dieser Prozess aufwendiger ist als die Raffinerie von üblichem Benzin, sind Gerätebenzine deutlich teurer als Tankstellenkraftstoff [43]. Damit sich Gerätebenzine motorisch wie aromatenhaltige Ottokraftstoffe verhalten, sind bei der Formulierung Erfahrung und insbesondere motorische Abstimmungsarbeiten vonnöten.

Noch basieren Gerätebenzine ausschließlich auf fossilen Ressourcen. Die Einführung eines biobasierten Gerätebenzins ist aus Umweltschutzgründen wünschenswert. Besonders in den klassischen Einsatzbereichen von Gerätebenzinen, der Land- und Forstwirtschaft, ist eine hohe Akzeptanz für ein biobasiertes Produkt zu erwarten. Der Ersatz des auf Erdöl basierenden Alkylatbenzins durch einen geeigneten Biokraftstoff mit vergleichbaren chemischen Eigenschaften ist vielversprechend. Eine Beimischung biobasierter Komponenten, wie z.B. Alkoholen, zu Alkylatbenzin kann ebenfalls zielführend sein. In beiden Fällen sind im Zusammenspiel von Komponenteneigenschaften, Benzinformulierung und motorischem Verhalten innovative Technologien für Kleinmotoren möglich.

Geräte- bzw. Alkylatbenzine

Bei handgeführten mit Verbrennungsmotoren angetriebenen Arbeitsgeräten stellt der 2-Takt Ottomotor die häufigste Motorenvariante dar. Neben der einfacheren Konstruktion ist das höhere Leistungsgewicht gegenüber 4-Takt Ausführungen von Vorteil. Nachteilig sind jedoch die ungünstigeren Verbrennungseigenschaften, die zur Emission von unvollständig verbranntem Kraftstoff führen. Bei handgeführten Arbeitsgeräten steht der Benutzer in unmittelbarem Kontakt mit den emittierten Abgasen. Um die gesundheitlichen Risiken auf ein Minimum zu reduzieren ist, der Einsatz von sogenannten Gerätebenzinen (umgangssprachlich auch als Alkylatbenzine bezeichnet) empfehlenswert. Die Anforderungen an solche Benzine sind in Abbildung 2 dargestellt.

Auffällig ist der, gegenüber herkömmlichen Benzinen, stark eingeschränkte Anteil an Aromaten und zyklischen Verbindungen. Bei herkömmlichem Super-Benzin liegt der zulässige Aromatengehalt bei 35 Vol.-%, Benzol ist auf 1 Vol.-% beschränkt [44]. Bei Einsatz dieser Sonderkraftstoffe enthalten die emittierten Abgase weniger gesundheitsschädliche Komponenten [45]. Aufgrund des niedrigen Olefinanteils zeichnen sich diese Sonderkraftstoffe durch eine höhere Lagerungsfähigkeit gegenüber herkömmlichen Benzinen aus,

auch der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen ist stark eingeschränkt. Somit sind Paraffine die einzig zugelassene Stoffklasse. Besonders geeignet sind Paraffinketten mit fünf bis zwölf Kohlenstoffatomen.



Anforderungen für Sonderkraftstoffe
zur Vergabe des Prüfzeichens
KWF-Test-Sonderkraftstoff 2T und 4T

Stand 11.2008



Eigenschaft	Vorgabe	Prüfung
Benzol	< 0,1 %	EN 238 / EN 12177 / DIN 51413-9
Aromaten	< 1,0 % (Vol.)	DIN 51413-9
n-Hexan	< 0,5 %	Gaschromatographisches Verfahren
Cyclohexane	< 2,0 %	DIN 51405 / E DIN 51405
Olefine (FIA)	< 1,0 %	ISO 3837 / ASTM D 1319
Alkohole	< 0,5 %	EN 1601 (EFID)
Ketone / Ether	< 0,5 %	
Schwefel	≤ 10,0 mg/kg	EN 24260 / prEN ISO 20884
Blei	≤ 2 mg/l	EN 237
Kupfer Korrosion	1	EN ISO 2160
ROZ	≥ 93,0	EN 25164 / prEN ISO 5164
MOZ	≥ 90,0	EN 25163 / prEN ISO 5163
Dichte	680 – 720 kg/m ³	EN ISO 3675 / ASTM D 4052 / EN ISO 12185
Destillationsverlauf 70 °C 100 °C 150 °C	15 – 42 % 46 – 72 % ≥ 75% ¹⁾ } ± 5 °C	EN ISO 3405
Siedepunkt	≤ 200 °C	EN ISO 3405
Destillationsrückstand	2T: 3,0 % 4T: 1,0 %	EN ISO 3405
Dampfdruck ¹⁾	55,0 – 65,0 kPa	EN 13016-1
2-T Öl-Anteil	1,7 ± 0,2 % (Vol.) (reiner Ölanteil)	DIN 51784
Ölqualität	raucharmes Hochleistungsöl	JASO FB / FC / ISO-L-EGD
Praxistauglichkeit	Erprobungen Ge- brauchsanleitung	Einsatz bei 2 professionellen Anwendern

Erläuterung: Winterqualität ist möglich, muss aber auf dem Gebinde gekennzeichnet sein.
% - Angaben auf Volumen bezogen

Abbildung 2: Anforderungen an Sonderkraftstoffe [46].

Die Herstellung dieser Sonderkraftstoffe erfolgt in der Regel durch ein Alkylierungsverfahren. Hierbei werden Olefine wie Propen, Buten und Penten mit Butanen zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Die Reaktionsprodukte sind stark verzweigt und weisen hohe Oktanzahlen auf. Meistens wird der Alkylierungsprozess mit der Herstellung von Methyl- oder Ethyl-tert-Butyl Ethern kombiniert. In Abbildung 3 ist die typische Anordnung einer Alkylierung innerhalb einer Erdölraffinerie dargestellt.

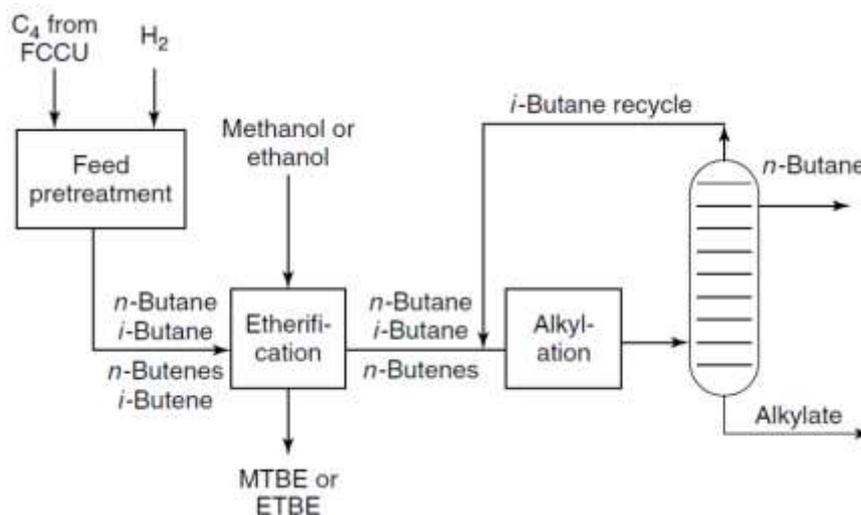


Abbildung 3: Alkylierungsprozess innerhalb einer Erdölraffinerie [47] (FCCU: Fluid Catalyst Cracking Unit).

Als Katalysator wird Fluorwasserstoff oder Schwefelsäure eingesetzt. Bei Einsatz von Fluorwasserstoff wird die Reaktion bei 25 - 40 °C und 8 - 20 bar durchgeführt. Wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen nur geringfügig, 4 - 10 °C und 4 - 6 bar. Die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte einer Alkylierung eines C₄-Schnittes mit Isobutan sind für beide Katalysatorvarianten in Abbildung 4 aufgeführt.

	Catalyst			Catalyst	
	HF	H ₂ SO ₄		HF	H ₂ SO ₄
n-Pentane	0	3	n-Octane	0	0
2-Methylbutane	100	97	-----	-----	-----
2,2-Dimethylpropane	0	0	2-Methylheptane	0.1	0.1
n-Hexane	0	0	3-Methylheptane	0.3	0.4
2-Methylpentane	25	17	3-Ethylhexane		
3-Methylpentane	11	9	4-Methylheptane*	0	0
2,2-Dimethylbutane	0	0	-----	-----	-----
2,3-Dimethylbutane	64	74	2,2-Dimethylhexane	0	0
n-Heptane	0	0	2,3-Dimethylhexane	7	6
2-Methylhexane	6	3	2,4-Dimethylhexane	6	5
3-Methylhexane	3	2	2,5-Dimethylhexane	5	8
3-Ethylpentane*	0	0	3,3-Dimethylhexane	0	0
2,2-Dimethylpentane	4	4	3,4-Dimethylhexane	0.8	0.4
2,3-Dimethylpentane	35	34	3-Ethyl-2-methylpentane*	0	0
2,4-Dimethylpentane	52	57	3-Ethyl-3-methylpentane	0	0
3,3-Dimethylpentane	0	0	-----	-----	-----
2,2,3-Trimethylbutane*	0	0	2,2,3-Trimethylpentane	2	2
			2,2,4-Trimethylpentane	53	39
			2,3,3-Trimethylpentane	12	18
			2,3,4-Trimethylpentane	14	21
			-----	-----	-----
			2,2,3,3-Tetramethylbutane	0	0

*Probably present in very small amounts, but not detected.

Abbildung 4: Produktverteilung des Alkylierungsprozesses [47].

2.4. Verfahren zur Herstellung biobasierter Kraftstoffe

Im Wesentlichen können zwei Ansätze zur Herstellung von Biokraftstoffen für Kleinmotoren in Betracht gezogen werden: Die Herstellung von C₂₊-Alkoholen, insbesondere Butanol und die Herstellung von Alkylatbenzinen aus biomassebasierten Olefinen.

Direktsynthese von C₂₊-Alkoholen aus Synthesegas

Am IKFT wurde, im Rahmen einer Doktorarbeit, eine Laboranlage zur Synthese von höheren Alkoholen direkt aus Synthesegas aufgebaut und betrieben. Solche Alkohol(gemische) können sich für den Einsatz in Kleinmotoren eignen. In dieser Anlage wurden, in Abhängigkeit von den eingesetzten Katalysatoren, Kohlenstoffmonoxidumsätze von bis zu 42%, bei einmaligem Reaktordurchgang, erreicht. Dabei wurden allerdings neben den erwünschten Alkoholen auch hohe Anteile an Kohlenwasserstoffen, vor allem Methan, gebildet. In der Anfangsphase des geplanten Projekts sollen zunächst, auf Basis der bisherigen Ergebnisse, Möglichkeiten zur Erhöhung der Alkoholelektivität evaluiert werden. Im Folgenden werden besonders vielversprechende Strategien zur Optimierung des Verfahrens eingehender erläutert.

Zur Synthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas [48]-[54] kann die Homologisierung von Methanol oder die direkte Gewinnung aus Synthesegas herangezogen werden. Die letztere Variante (Gleichung (1) in Abbildung 5) bietet erhebliche Vorteile, da die Methanolsynthese eingespart werden kann. Typische Nebenreaktionen, die mit Hinblick auf die Gewinnung von Kraftstoffen ebenfalls interessant sein können, sind die Bildung von Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese, Gleichung (2) in Abbildung 5) und die Wassergas-Shiftreaktion (Gleichung (3) in Abbildung 5). Die letztere Reaktion kann durchaus erwünscht sein, da hohe H₂:CO-Verhältnisse üblicherweise zu hohen CO-Umsätzen führen.

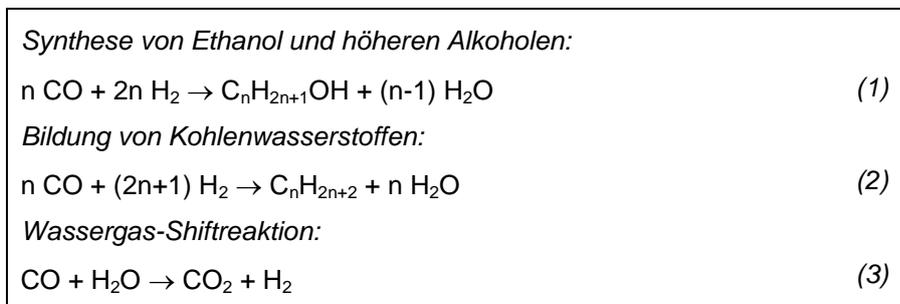


Abbildung 5: Bildung von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas sowie typische Nebenreaktionen.

In all diesen Reaktionen kommt dem Katalysator eine entscheidende Bedeutung zu. Grundvoraussetzung für effiziente Katalysatorsysteme ist eine hohe Hydrieraktivität und die Fähigkeit zur CO-Bindungsspaltung bzw. CO-Insertion in Metall-Kohlenstoff-Bindungen. Schlüsselschritte der Alkoholbildung sind letztendlich die Bildung von Metall-Acyl-Spezies und die sich anschließende Hydrierung derselben zu Alkoholen [54][55]. Für die Direktsynthese von Ethanol und höheren Alkoholen aus Synthesegas sind vier verschiedene Katalysatortypen beschrieben [54]:

- Modifizierte Methanol-Katalysatoren [56]-[60]
- Katalysatorsysteme auf Basis von Rhodium [61]-[74]
- Modifizierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren [75]-[83]
- Modifizierte Molybdän-Katalysatoren [84]-[92]

Ausgehend von umfangreichen Untersuchungen zu modifizierten Methanol-Katalysatoren werden auch Versuche mit exemplarischen Vertretern anderer Katalysatortypen durchgeführt. Ziel ist hierbei die Unterdrückung der Methanbildung. Hierbei bieten sich z.B. Imprägnier-, Fällungs-, Sol/Gel- oder Hydrothermal-Synthesetechniken an. Die Charakterisierung der Katalysatoren erfolgt über spektroskopische, Adsorptions/Desorptions-, Röntgenbeugungs- und elektronenmikroskopische Methoden.

Synthese von Butanol

Mit Hinblick auf Kleinmotoren stellt der Einsatz von Butanol eine vielversprechende Alternative zu Alkylatbenzinen dar. Butanol wird über ABE-Fermentation [93] oder via Oxo-Prozess [94] gewonnen. Die bedeutsamsten Unternehmen im Bereich der fermentativen Butanol-Herstellung sind Gevo und Butamax. Ein Patentstreit zwischen beiden Firmen wurde Ende August 2015 beendet [95]. Beide Verfahren sind mit erheblichen Nachteilen verbunden. So ist die biotechnologische Gewinnung von Butanol mit hohen Betriebskosten verbunden, die Produktionsrate ist im Vergleich zur Ethanolgewinnung niedrig, der Wasserverbrauch ist hoch und sowohl die Wassernachbehandlung als auch die Produkttrennung sind aufwändig bzw. energieintensiv. Der Oxo-Prozess basiert auf fossilen Einsatzstoffen und umfasst die Hydroformylierung von Propylen und die Hydrierung des so gewonnenen Aldehyds. Dabei kommt Synthesegas zum Einsatz, das zunächst durch Reformierung von Erdgas gewonnen werden muss. Im Gegensatz hierzu ist die katalytische Kopplung zweier Moleküle Ethanol unter Abspaltung von Wasser eine vielversprechende Möglichkeit zur effizienten Gewinnung von Butanol. Wird dabei Bioethanol, sei es Bioethanol der ersten oder zweiten Generation, eingesetzt, so ist ein direkter Bezug zu Biomasse hergestellt. Die bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema zeigen, dass dieser Ansatz erfolgversprechend ist und nach Optimierung zu einer effizienten und wirtschaftlichen Produktion von Butanol führen kann. Der Prozess kann sowohl homogenkatalytisch in flüssiger Phase als auch heterogenkatalytisch als Gas- oder Flüssigphasenprozess mit festen Katalysatoren durchgeführt werden. Die letztere Variante bietet den Vorteil einer höheren Produktselektivität. In beiden Fällen kommt den Katalysatoren eine zentrale Bedeutung zu. Die Butanolsynthese aus Bioethanol wird gegenwärtig als besonders vielversprechend eingeschätzt und soll einen Schwerpunkt im Rahmen dieses Projekts darstellen. Sollten sich Literaturdaten und eigene Vorversuche bestätigen lassen, so soll eine Anlage aufgebaut werden, deren Dimensionierung die Bemusterung der Projektpartner erlaubt. Darüber hinaus soll sie eine solide Basis für die Maßstabsvergrößerung darstellen.

Im Folgenden sollen zunächst einige physikalische und chemische Eigenschaften von Butanol beschrieben werden. Daran anschließend, werden Möglichkeiten zur effizienten chemischen Synthese, wie sie im Rahmen des geplanten Projekts untersucht werden sollen, aufgezeigt.

Wichtige Kenndaten von 1-Butanol (n-Butanol) und die entsprechenden Daten von Benzin, Diesel, Methanol und Ethanol sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Vergleich zu Methanol und Ethanol zeichnet sich 1-Butanol durch einen deutlich höheren Heizwert, eine niedrigere Flüchtigkeit und Selbstzündungstemperatur, ein gutes Mischungsverhalten und eine höhere Viskosität aus. Daraus leiten sich in vielerlei Hinsicht signifikante Vorteile ab.

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften von Benzin, Diesel und Alkoholen [96].

	Benzin	Diesel	Methanol	Ethanol	n-Butanol
Cetanzahl	0-10	40-55	3	8	25
Octanzahl	80-99	20-30	111	108	96
Sauerstoffgehalt (Gew.-%)	–	–	50	34.8	21.6
Dichte bei 20 °C (g/ml)	0.72-0.78	0.82-0.86	0.796	0.790	0.808
Zündtemperatur (°C)	~300	~210	470	434	385
Flammpunkt (°C)	–45 to –38	65 to 88	12	8	35
Heizwert (MJ/kg)	42.7	42.5	19.9	26.8	33.1
Siedepunkt (°C)	25-215	180-370	64.5	78.4	117.7
Stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis	14.7	14.3	6.49	9.02	11.21
Latente Wärme bei 25 °C (kJ/kg)	380-500	270	1109	904	582
Entflammbarkeitsgrenzen (Vol.%)	0.6-8	1.5-7.6	6.0-36.5	4.3-19	1.4-11.2
Sättigungsdampfdruck bei 38 °C (kPa)	31.01	1.86	31.69	13.80	2.27
Viskosität bei 40 °C (mm ² /s)	0.4-0.8 (20 °C)	1.9-4.1	0.59	1.08	2.63

In diesem Zusammenhang muss bedacht werden, dass sich die vier Butanol-Isomere (1-, 2-, iso- und tert.-Butanol) teilweise deutlich unterscheiden (Tabelle 3). Im Fall solcher Isomerengemische wird zu untersuchen sein, welches Isomer bzw. welches Gemisch sich am besten für den Einsatz in Kleinmotoren eignet.

Tabelle 3: Physikalische und chemische Eigenschaften der Butanol-Isomere [96].

	1-Butanol	2-Butanol	Iso-Butanol	Tert.-Butanol
Dichte	809.8	806.3	801.8	788.7
ROZ	96	101	113	105
MOZ	78	32	94	89
Siedepunkt (°C)	117.7	99.5	108	82.4
Verdampfungsenthalpie (kJ/kg)	582	551	566	527
Zündtemperatur (°C)	343	406.1	415.6	477.8
Entflammbarkeitsgrenzen (Vol.%)	1.4-11.2	1.7-9.8	1.2-10.9	2.4-8
Viskosität bei 25 °C (mPas)	2.544	3.096	4.312	3.3

Neben der Testung bereits bekannter Katalysatorsysteme [96] wird die Synthese, Charakterisierung und Testung neuer Katalysatoren einen zentralen Aspekt darstellen. Voraussetzung für die Auswahl und Entwicklung geeigneter Katalysatoren ist ein möglichst detailliertes Verständnis der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen. Für die Kopplung niederer Alkohole (Guerbet-Reaktion) wurden zwei Reaktionspfade, die direkte Alkohol-Alkohol- bzw. Alkohol-Aldehyd-Kopplung auf der Katalysatoroberfläche (Gleichungen (4) und (5) in Abbildung 6) sowie eine mehrstufige Reaktionsfolge (Gleichungen (6)-(10) in Abbildung 6), vor-geschlagen. Viele experimentelle Indizien sprechen für den letzteren Reaktionspfad, der vier Reaktionstypen umfasst. Dabei handelt es sich um Dehydrierungen, Aldol- und Dehydratisierungs-Reaktionen sowie Hydrierungen. Für die Aldol-Reaktion sind basische Katalysatoren erforderlich und für die (De)Hydrierung eignen sich Übergangsmetall-Katalysatoren, z.B. auf Basis von Kupfer oder Nickel. Der sich an die Aldol-Reaktion anschließende Dehydratisierungsschritt läuft sehr bereitwillig ab, da die primären Produkte der Aldol-Reaktion üblicherweise nicht gefunden werden.

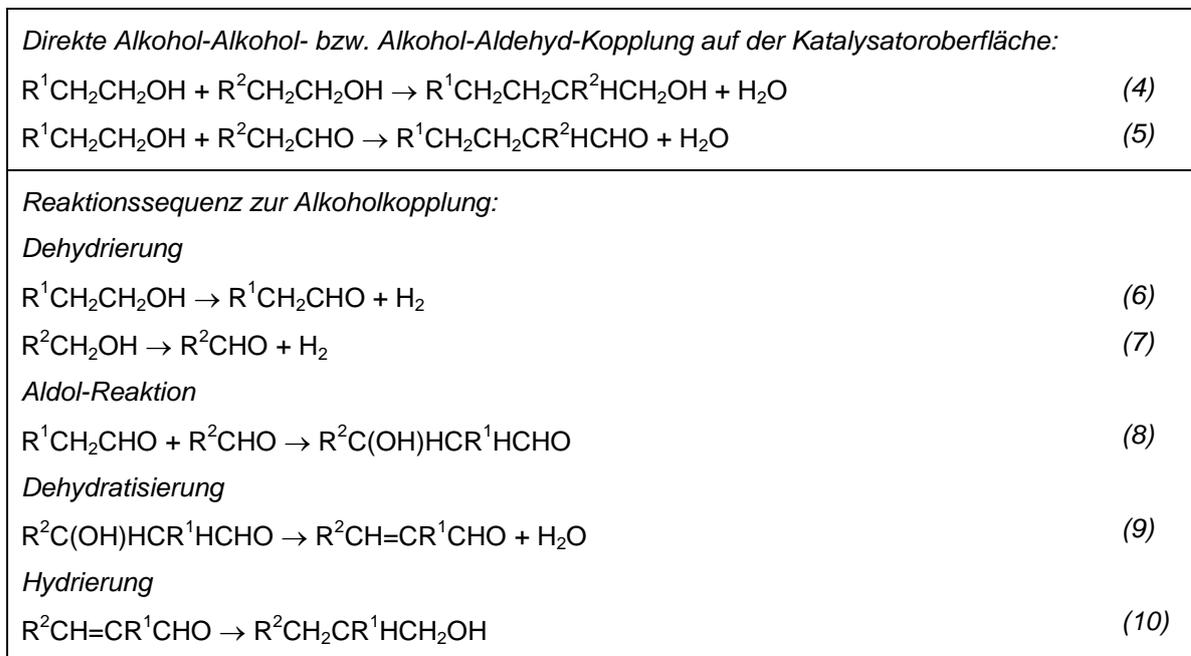


Abbildung 6: Reaktionsschritte zur Kopplung niederer Alkohole (Guerbet-Reaktion).

Wie aus Abbildung 6 hervorgeht ist die Rolle des Katalysatorsystems klar definiert. Da mehrere und sehr unterschiedliche Reaktionen ablaufen, kommen sowohl multifunktionale Katalysatoren als auch Katalysatorgemische zum Einsatz. Dabei handelt es sich im Allgemeinen um die folgenden Katalysatortypen [96]:

- Festkörperbasen, insbesondere basische Metalloxide und Metallphosphate [98]-[105]
- Modifizierte Festkörperbasen mit Übergangsmetallkomponenten [106][111]
- Mischungen aus Festkörperbasen und Hydrierkatalysatoren [109][112]-[114]
- Alkalimetallsalze (Flüssigphasenprozesse) [112][114]

Typische Vertreter der Klasse a) sind MgO, Hydroxyapatit, die Zeolithe NaY und NaX sowie Mischoxide des Typs $MgAlO_x$ oder $MgFeO_x$. Bei den Katalysatoren der Klasse b) handelt es sich überwiegend um Vertreter des Typs a), die mit Alkali- bzw. Übergangsmetallen modifiziert sind. Typische Beispiele sind Pt-MnZnZrO₂, Ni- γ -Al₂O₃ und M-MgAlO_x (M = Pd, Rh, Ni, Cu, Co, Cr, Pt).

Die Katalysatorsysteme des Typs c) umfassen Mischungen aus Katalysatoren des Typs a) und Hydrierkatalysatoren. Typische Hydrierkatalysatoren sind hierbei Cu₂Cr₂O₅, Ni-Al₂O₃, Pd-C, Ru-C oder Rh-C. Die Katalysatoren der Gruppe d) stellen Alkalimetallsalze wie KOH oder NaOMe dar. Sie werden üblicherweise in Flüssigphasenprozessen eingesetzt.

Vorzugsweise wird als Laboranlage zur Herstellung von solchen Alkoholen ein Festbettreaktor eingesetzt. Mit Hinblick auf die zu wählenden Reaktionsparameter kann z.B. durch Variation von Druck und Temperatur ein erheblicher Einfluss auf die Produktbildung ausgeübt werden. Weitere Variablen sind die Raumzeitgeschwindigkeit, die Verdünnung der Einsatzstoffe mit Inertgas oder die Einspeisung weiterer Komponenten in den Gasstrom. Dabei können, sofern sich die erwünschte Produktselektivität nicht markant verschlechtert, auch Alkoholgemische, z.B. aus Methanol und Ethanol, zum Einsatz kommen [111]. In jüngster Zeit wurden auch alternative Reaktionskonzepte vorgeschlagen, wie z.B. die hydrothermale Synthese von Butanol aus Ethanol mit kommerziell verfügbarem Cobaltpulver als Katalysator [115] oder die Umsetzung von Ethanol unter überkritischen Reaktionsbedingungen [177]. Im letzteren Fall wurde Ni- γ -Al₂O₃ mit variablen Ni-Anteilen als Katalysator eingesetzt.

Eine Zusammenfassung der Literaturrecherche zur heterogen katalysierten Synthese von Butanol aus Ethanol ist in Tabelle 4 gegeben. Zusätzlich sei auf diverse Übersichtsartikel verwiesen [116][117][97]. Am häufigsten wird die Butanol-Synthese in der Gasphase mit Festbettreaktoren beschrieben. Diese erfolgt bei atmosphärischem Druck und Temperaturen über 300 °C, die erzielten Umsätze und Butanol-Ausbeuten sind dabei stark von den Bedingungen abhängig (siehe Abbildung 7). Die Butanol-Synthese in der Flüssigphase ist vergleichsweise wenig in der Literatur beschrieben. Katalysatoren für die Butanol-Synthese sollten sowohl basische als auch saure Eigenschaften besitzen. Gemischte Metalloxide und Hydroxylapatite (HAP) stellen die am häufigsten beschriebenen Katalysatoren dar. Letztere ermöglichen Butanol-Ausbeuten von bis zu 30 %.

Table 2. Effect of Temperature and Contact Time on Product Selectivity from Ethanol on HAP (Ca/P ratio = 1.64)

reaction temp (°C)	300	300	300	300	350	400	450
contact time/s	0.02	0.45	0.89	1.78	1.78	1.78	1.78
conversion (%)	0.6	4.2	10.7	14.7	26.1	57.4	95.3
Selectivity (C wt %)							
CH ₄	0.7	0.1	tr	tr	tr	tr	0.2
C ₂ H ₄	13.5	2.5	0.7	0.6	1.6	3.6	6.1
C ₂ H ₆	10.0	tr	0.2	tr	tr	tr	tr
CH ₃ CHO	61.7	11.5	4.4	1.7	3.0	2.3	1.3
C ₃ H ₆	0.3	0.1	0.1	tr	0.2	0.5	1.5
CH ₃ COCH ₃	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.1
C ₄ H ₈	2.4	2.0	1.2	0.4	0.8	2.3	6.2
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	3.3	3.0	1.8	1.1	2.3	5.9	11.7
C ₃ H ₈ CHO	tr	0.4	0.4	0.2	0.7	1.3	1.4
CH ₃ CH=CHCHO	tr	0.4	0.2	0.1	0.2	0.1	tr
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	tr	tr	0.1	0.1	0.4	0.4	0.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	3.2	61.4	75.0	76.3	68.8	44.8	6.0
C ₆ -alcohol	0.3	5.0	6.2	8.6	10.1	13.7	5.6
C ₈ -alcohol	tr	0.3	0.5	1.0	1.6	4.1	3.3
C ₁₀ -alcohol	0.5	tr	0.1	0.2	0.3	1.0	1.4
aromatics	tr	1.0	1.0	1.3	1.7	3.0	11.2
others	4.1	12.2	8.1	8.5	8.4	16.8	43.4

Abbildung 7: Einfluss von Temperatur und Verweilzeit auf die erzielten Selektivitäten der Guerbet-Kondensation [99].

Tabelle 4: Übersicht über Katalysatoren zur heterogen katalysierten Butanol-Synthese.

Katalysator	Reaktor	T (°C)	p (bar)	τ $\left(\frac{h \cdot g_{Kat}}{mol_{EtOH}}\right)$	U _{EtOH} (%)	S _{Butanol} (%)	A _{Butanol} (%)	Quelle
MgO ¹	Festbett	450	1	20	56.14 mol	32.7	18.4	[119]
MgO	Festbett	400	1.3	3	23 ⁴	34 ⁴	8 ⁴	[120]
ZrO ₂	Festbett	400	1.36–1.7	10.31 – 66.67	31			[121]
Na-ZrO ₂	Festbett	400	1.36-1.7	10.31 – 66.67	30			[121]
Ca/P _{1.64} -HAP	Festbett	400	1.013	84.55	57.4	44.8	25	[99]
Ca/P _{1.67} -HAP	Festbett	298	1.013	140	20	69.8	14	[122]
Ca/P _{1.64} -HAP	Festbett	400 - 500	1.013		Biobenzin RON = 99, Arom. = 2-20 wt %			[123]
Sr/P-HAP	Festbett	300	1.013	6.5 – 778	24 ²	74 ²	18 ²	[104]
Sr/P-HAP	Festbett		1.013	32-389	58 ²	53	30 ²	[124]
Ca/P-HAP-CO ₃	Festbett	400		22.2	40	56	22.4	[125]
HAP	Festbett	440		0.8-12	< 30	n.A.	15	[102]
MgAl 3:1	Festbett	350	1.013	23.3	34 ²	36 ²	12 ²	[127]
MgAl 3:1	Festbett	400 ²		24.7	52 ²	12 ²	6 ²	[128]
Mg ₃ Fe _{0.5} Al _{0.5}	Festbett	>350		24.7	0.8 ²	0.13 ²	10 ²	[103]
Ni/γAl ₂ O ₃	Festbett	200	1.013		19.1	64.3	12.3	[115]
Ni/Al ₂ O ₃	Slurry	240	70		25	56	11	[129]
Ni/γAl ₂ O ₃	Slurry	250	176	7.2	35	62	22	[115]
Cu-Mg-Al	Slurry	260	autogenic	5	9	80	7	[110]
Pd5MgAlO	Slurry	260	autogenic	5	17	81	14	[131]
Ni/Al ₂ O ₃	Slurry	250	70	72	25	80	16	[132]
Cu/CeO ₂	Festbett	260	100	Supercritical CO ₂	67	45	30	[133]

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass ein direkter Bezug zwischen der hier beschriebenen Butanolsynthese und der weiter oben beschriebenen Direktsynthese von C_{2+} -Alkoholen aus Synthesegas besteht. Dort wird angenommen, dass die in einem frühen Reaktionsstadium gebildeten niederen Alkohole über Kopplungsreaktionen, wie sie hier beschrieben sind, zu höheren Alkoholen weiterreagieren. Darüber hinaus können durch Dehydratisierung von Bioalkoholen Bioolefine gewonnen werden, die zu Alkylatbenzinen oligomerisiert werden können. Sie sind frei von Aromaten und stellen wertvolle Kraftstoffe für Kleinmotoren dar. Dieser Ansatz soll ebenfalls untersucht werden und wird im Folgenden eingehender beschrieben.

Herstellung von Alkylatbenzinen aus Bioolefinen

Alkylatbenzine können durch Oligomerisierung von biomassebasierten Olefin(gemisch)en und ggf. anschließende Hydrierung gewonnen werden. Durch Wahl des Katalysators, der Olefingemische und der Prozessbedingungen kann die Zusammensetzung der Benzine weitgehend kontrolliert werden. Die Reaktionen können sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase durchgeführt werden, wobei den Katalysatoren eine entscheidende Bedeutung zukommt. Für heterogen katalysierte Gasphasenprozesse ist der Einsatz von Festkörpersäuren wie z.B. Zeolithe typisch. In Flüssigphasenprozessen bietet sich der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen, z.B. auf Basis von Nickel, als Katalysatoren an. Dabei kann auch eine homogen katalysierte Reaktionsführung vorteilhaft sein.

Die hierzu benötigten Olefine, vorzugsweise Ethylen und Propylen, können aus Methanol bzw. Dimethylether (DME) durch Dehydratisierung gewonnen werden, wobei auch hier Festkörpersäuren als Katalysatoren eingesetzt werden. Methanol bzw. DME ihrerseits können aus biomassestämmigem Synthesegas gewonnen werden (Abbildung 8). Hierzu liegen am IKFT umfangreiche Erfahrungen. Bioethylen kann auch durch Dehydratisierung von Bioethanol gewonnen werden und dem-entsprechend können auch höhere Alkohole zur Gewinnung von Propylen, Buten etc. eingesetzt werden. Damit kann ein direkter Bezug zur oben beschriebenen Herstellung von C_{2+} -Alkoholen hergestellt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von Propylen aus Biomasse ist der Einsatz von Glycerol, das als Koppelprodukt bei der Biodieselherstellung anfällt.

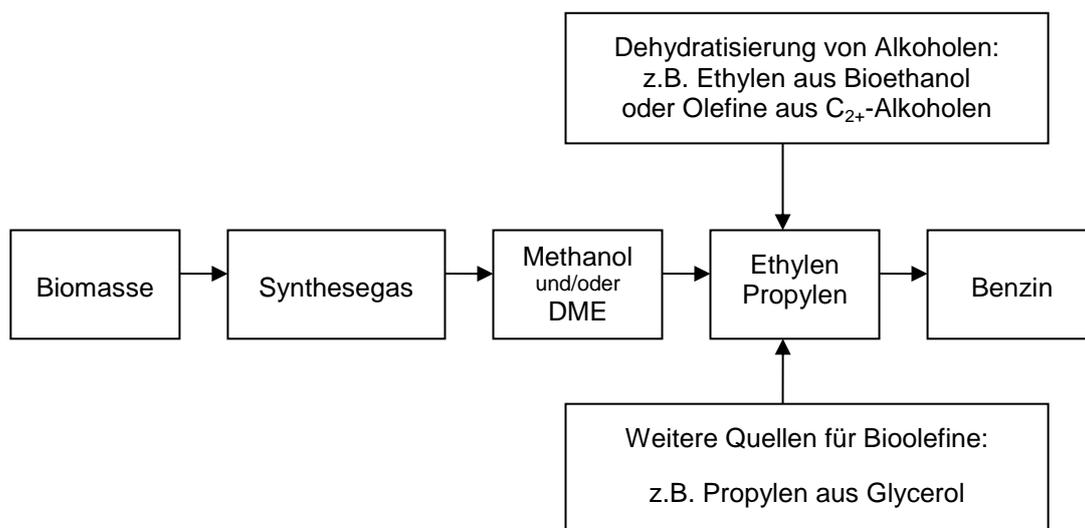


Abbildung 8: Strategien zur Gewinnung von Bioolefinen.

Aus Abbildung 8 ist ersichtlich, dass es sich bei der Kraftstoffgewinnung über Bioolefine um ein mehrstufiges Verfahren handelt, das noch durch eine abschließende Hydrierstufe zu ergänzen ist. Daraus ist absehbar, dass die oben beschriebene Synthese von Butanol aus Ethanol einen direkteren Zugang zu geeigneten Biokraftstoffen darstellt. Andererseits handelt es sich bei der Olefinoligomerisierung um ein seit Jahrzehnten bekanntes und damit praktikables Verfahren, das im Rahmen des geplanten Projekts an die verfügbaren Bioolefine angepasst werden kann. Dabei spielt die Wahl des Katalysators und der Prozessbedingungen eine entscheidende Rolle und es kann auf umfangreiche Erfahrungen zurückgegriffen werden. So wurde in eigenen Arbeiten die Alkylierung von Aromaten mit niederen Olefinen untersucht und es wurden sowohl Katalysatoren als auch Reaktionsbedingungen identifiziert, welche die Olefinoligomerisierung zu Alkylatbenzinen stark begünstigen. Als Katalysatoren kamen hierbei überwiegend Zeolithe zum Einsatz.

Neben der eigenen Expertise finden sich in der Literatur umfangreiche Informationen. Die oben erwähnten homogen-katalytischen Verfahren mit Übergangsmetallkatalysatoren [69] sollen zunächst nicht zur Anwendung kommen. Mit Hinblick auf die heterogen-katalytischen Verfahren ist die Oligomerisierung von Propylen bzw. Propylen/Olefin-Gemischen mit fester Phosphorsäure als Katalysator (Catpoly-Prozess der UOP) zu nennen [179]. Weitere Beispiele sind der MOGD-Prozess (Mobil-Olefin-to-Gasoline/Distillate) von Mobil Oil [180] und der MTS-Prozess (Methanol-To-Synfuels) von Lurgi [181]. Beide Verfahren beinhalten

Stufen zur Oligomerisierung von niederen Olefinen (Conversion of Olefins to Distillate, COD), die allerdings zur Koppelproduktion von Benzin, Kerosin und Diesel führen, was ihre Wirtschaftlichkeit einschränkt. In diesen Prozessen werden überwiegend modifizierte Zeolithe als Katalysatoren eingesetzt, die in zahlreichen Publikationen zusammen mit den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen eingehend beschrieben sind [182]-[184]. Hieraus wird deutlich, dass zwar prinzipiell eine Reihe von Katalysatoren zur Verfügung steht, die Einstellung der Produktelektivität aber immer noch eine große Herausforderung darstellt und ein hohes Optimierungspotenzial bietet.

Die Recherchen zur Verfügbarkeit zeigten, dass aktuell Ethylen eines der wenigen kommerziellen und im größeren Maßstab verfügbaren Bio-Olefine ist. Die Herstellung erfolgt durch die Dehydratisierung von fermentativ gewonnenem Bio-Ethanol. Die großtechnische Erzeugung von Bio-Ethylen nach diesem Verfahrenskonzept ist vor allem in Brasilien Stand der Technik. Aufgrund der dortigen hohen Verfügbarkeit von Bio-Ethanol ist die Bio-Ethylen Produktion konkurrenzfähig zu petrochemischen Verfahren. Ein Überblick über geplante und bereits in Betrieb genommene Anlagen zur Produktion von Bio-Ethylen ist in Abbildung 9 gegeben. In Abbildung 10 findet sich eine Übersicht zu Produktionskosten von Ethylen aus verschiedenen Rohstoffen.

Table 1 – Overview of Current and Planned Plants for Ethylene Production from Bio-ethanol

Location	Company	Start-up year	Bio-ethylene capacity, kt/yr	Final product	Biomass feed-stock type	Source
Operational						
India	India Glycols Limited	1989	175b	Bio-EG	Molasses	IGL, 2011
Brazil	Braskem	2010	200	Bio-PE	Sugarcane	Braskem, 2007; CT, n.d.a
Under construction						
Brazil	Solvay Indupa	2011	60	PVC	Sugarcane	Solvay, 2007
Taiwan	Greencol Taiwan Corporation	2011	100	Bio-EG	Sugarcane (from Brazil)	Petron, 2010; CT, n.d.b
Brazil	Dow/Mitsui	2013	350 (expected)	Bio-PE	Sugarcane	Dow, 2011; Mitsui, 2011
Status unknown						
China	Sinopec	1980s	9	Bio-ethylene		Tan, 2008
China	BBCA group	2004	17	Bio-ethylene		Tan, 2008
China	Yongan Pharmaceuticals	2011	42b	Bio-EO		Rightler, 2011; SD, 2008
China	Jilin Bohai	2012	63b	Bio-EO		Rightler, 2011; SD, 2008
China	Heyang Bio Ethanol Co.	2013	80b	Bio-EO/EG		Rightler, 2011; Jiaozou, 2010
China	Sinopec Sichuan Vinylon Works		10	Bio-ethylene	Cassava	SVW, 2011

a) Data based on publicly available information, not necessarily up-to-date. The list can miss small-scale pilot plants. b) Data refer to the capacities of bio-EO or bio-EG only. Actual bio-ethylene capacity is unknown.

Abbildung 9: Übersicht über kommerzielle Anlagen zu Herstellung von Bio-Ethylen [118].

Aufgrund der vergleichsweise hohen kommerziellen Verfügbarkeit von Bio-Ethylen und der nicht gegebenen Verfügbarkeit von höheren Bio-Olefinen wurde die Recherche auf solche Oligomerisierungsverfahren eingeschränkt, die Ethylen als Ausgangsstoff nutzen. Die dem heutigen Stand der Technik entsprechenden homogenen Verfahren zur Ethylen-Oligomerisierung liefern hauptsächlich lineare Reaktionsprodukte mit einer endständigen Doppelbindung (α -Olefine). Zum Einsatz kommen dabei Übergangsmetallkatalysatoren. Ein bekanntes Verfahren stellt der nickelkatalysierte Shell Higher Olefin Process (SHOP) dar [135][136]. Aufgrund der niedrigen Oktanzahlen sind lineare Kohlenwasserstoffe jedoch nicht als Kraftstoffkomponenten geeignet. Die durchgeführte Literaturrecherche zeigte, dass heterogen katalysierte Verfahren zu einem höheren Verzweigungsgrad der Reaktionsprodukte führen können. Zudem weicht die Kettenlängenverteilung der Reaktionsprodukte von der, bei homogenen Verfahren überwiegend vorliegende, Schulz-Flory-Verteilung ab. Dies hat den Vorteil, dass die Ausbeute an Reaktionsprodukten im Kettenlängenbereich von Ottokraftstoffen größer ausfallen kann. Dies waren mitentscheidende Gründe für die Auswahl eines heterogen katalysierten Verfahrens. Vor dem Einsatz als Gerätebenzin(additiv) müssen die Reaktionsprodukte noch hydriert werden (der Gehalt an Olefinen ist auf 1 Vol.-% beschränkt).

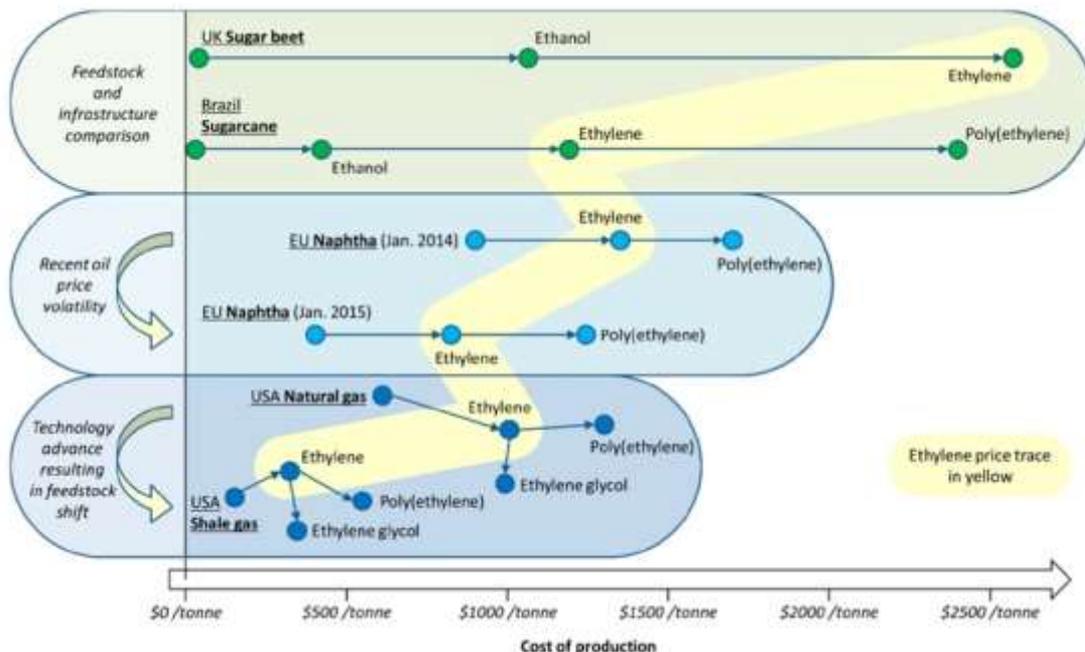


Abbildung 10: Produktionskosten für Ethylen aus verschiedenen Rohstoffen [134].

Laut der verfügbaren Literatur wird überwiegend Nickel in Verbindung mit sauren Trägermaterialien verwendet. In Tabelle 5 sind einige in der Literatur beschriebene Katalysatorsysteme aufgelistet. Katalysatoren basierend auf mikroporösen Trägermaterialien neigen dabei zu einer schnellen Deaktivierung. An dieser Stelle sei zusätzlich auf die Übersichtsartikel [137] und [138] verwiesen. Ni-MCM- und Ni-SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren stellen die am häufigsten beschriebenen Katalysatorsysteme dar. Ein von Heveling et al. [139] beschriebener Ni-SiO₂-Al₂O₃-Katalysator zeigte eine sehr hohe Langzeitstabilität über mehrere Tage. Weiterhin existiert umfassend Literatur zu diesem Katalysatorsystem [140]-[153]. Aufgrund dessen wurde dieses Katalysatorsystem als vielversprechend eingestuft und sollte zu Beginn die Basis für Vorversuche zur Ethylen-Oligomerisierung darstellen. Generell stellen Silica-Aluminas das wohl geeignetste Trägermaterial dar, die bisher untersuchten Trägermaterialien wurden jedoch überwiegend von den Autoren selbst synthetisiert. Da im Rahmen des Projektes die Synthese von neuen Trägermaterialien nicht im Vordergrund steht, ist der Einsatz von kommerziellen Silica-Aluminas zu bevorzugen. Moussa et al. [154] publizierten erste Untersuchungen mit einem kommerziell erhältlichen Silica-Alumina. In dieser Veröffentlichung wurde der Einfluss von verschiedenen Trägermaterialien auf den Verzweigungsgrad der gebildeten Reaktionsprodukte untersucht. Im Hinblick auf die Verwendung der Reaktionsprodukte als Ottokraftstoff, stellt dies ein entscheidendes Kriterium für die Auswahl eines Katalysatorsystems dar (bei gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen weisen verzweigte Kohlenwasserstoffe eine höhere Oktanzahl auf als ihre nicht verzweigten Isomere).

Neben einem Silica-Alumina (Siralox 30, Sasol Materials) wurden ein kommerziell erhältlicher Zeolith (CP811, Zeolyst International) und ein selbst synthetisiertes mesoporöses Aluminosilikat als Trägermaterial eingesetzt. Die Hinzufügung der Nickel-Komponente erfolgte durch Imprägnierung (incipient wetness impregnation). Die Untersuchungen zeigten, dass die Anzahl und Stärke der Brönsted-sauren Zentren des Trägermaterials mit dem Verzweigungsgrad der Reaktionsprodukte korreliert. Die Reaktionsprodukte des Nickel-Silica-Aluminas wiesen den geringsten Verzweigungsgrad der drei untersuchten Katalysatorsysteme auf. Dies kann auf die geringe Brönsted-Acidität des eingesetzten Silica-Aluminas zurückgeführt werden. Die Reaktionsprodukte des Ni-Zeolithen wiesen die meisten Verzweigungen auf, jedoch erzielte dieser Katalysator die geringste Ausbeute an Reaktionsprodukten im Benzinbereich. Der Verzweigungsgrad der Reaktionsprodukte des mesoporösen Ni-Aluminosilikates lag zwischen denen des Ni-Zeolithen und denen des Ni-Silica-Aluminas. Ausgehend von diesen Beobachtungen sollten kommerziell erhältliche Silica-Aluminas mit hoher Brönsted-Acidität als Trägermaterialien untersucht werden (z.B. Siralox HPV, Sasol Materials).

Tabelle 5: Übersicht über Katalysatoren zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung.

Katalysator	Ni (wt%)	Reaktor	T (°C)	p (bar)	T (g*h*mol ⁻¹) ^c	X _{C₂H₄} ^d (%)	Aktivität (g _{olig} /g _{Kat} *h)	Stabilität ^e	Verteilung der Oligomere (wt %)					Quelle
									C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂₊	
Ni-Y	5.6	Festbett	70	41	14	18.5		-	56	10	7	13	13	[155][156]
Ni-Y	3.7	Festbett	115	35	14	99		-	38	18	15	13	15	[157]
Ni-Y	1.5 ^a	Slurry	70	40	60 min		12		26	10	29	22	14	[158]
Ni-β	2.5 ^a	Festbett	120	35	13.4	74.9		+	38	8.4	13.8	15.2	21.1	[159]
Ni-β	5 ^b	Festbett	120	35	13.4	87.2		+	34.4	8.9	13	16	24.8	[159]
Ni-β	2.7	Festbett	50 - 230	35	13.3	65		+	37	9	14	16	22	[160]
Ni-β	5.2 ^b	Festbett	120	35 ^e	2 WHSV	91.2			33	C ₅₋₁₂ :54			C ₁₃₊ :13	[154]
Ni-β														[161]
Ni-USY		Festbett	120	35	13.3	(40) 20		-						[160]
Ni-USY	0.55 ^a	Slurry	150		60 min		6.9		78	7	13	2		[162]
Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.27	Festbett	300	11.5	4.7	54		-	75	15	6	4		[140]-[142]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3.84 ^b	Festbett	120	35	14	97.7		+	37	25	16	11	11	[139]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.73 ^a	Festbett	120	35	14	99.3		+	20	15	24	19	23	[139]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.56 ^a	Festbett	120	35	14	99.3		+	27	17	26	14	16	[139]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.56 ^a	Festbett	285	35	14	97		+						[139]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.6 ^a	Slurry	120-160	35	2.4-2.8	90-96	>11.5	+	33	16	18	13	19	[153]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.76 ^a	Festbett	120	35	14	99.6		+	36	23	16	11	14	[152]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.8 ^b	Festbett	170 - 230	15-35	1.3 – 12.5	<20		+	Schulz-Flory-Verteilung					[160][163]
Ni-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.5 ^b	Festbett	120	35 ^e	WHSV 2	>95			20	C ₅₋₁₂ : 65			C ₁₃₊ : 15	[154]
N-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4 ^a	Festbett	100-300	35	WHSV 2.25	k.A.	k.A.	k.A.	14	34	32	13	7	[164]
N-SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4 ^b	Festbett	200	10	0.375	>99		+	26	32	22	20		[165]
Ni-MCM-22	0.55 ^a	Slurry	150	40	30 min		2.5	-	71	9	17	2	-	[166][167]
Ni-MCM-36	0.5 ^a	Slurry	(70) 150	40	30 min		46		30	25	20	22	4	[166][167]
Ni-MCM-41	2	Slurry	150	35			158		40	33	16	7	4	[168]
Ni-AMCM-41	0.4	Slurry	150	20-50			55-65	-	51	28	15	>7		[169]
Ni-AMCM-41	0.5	Slurry	150	30	2.4	>95		+ ^f	17	35	29	13	7	[170]
Ni-AMCM-41	5.7	Festbett	120	35 ^e	WHSV 2	93			10	C ₅₋₁₂ : 74			C ₁₃₊ : 16	[154]
Ni-MCM-48	0.5	Slurry	150	35			113		32	35	18	15		[171]
Ni-SBA-15	5	Festbett	120	30	27.5	91						>35,1		[172]
Ni-SBA-15	0.5	Slurry	150	35			63		35	33	17	14		[171]
Ni-ALSBA-15	2.6	Slurry & Festbett	50-300	10-40	1.6-2.8	94		-	41	33	21	5		[173]
Ni-Bent	3.15 ^a	Festbett	150 - 350	30	WHSV 3.75	5		-	k.A.					[174]
Ni-K10	1.14 ^a	Festbett	150- 350	30	WHSV 3.75	88		-	60	25	15			[174]
Ni-PILC	1.07 ^a	Festbett	150 - 350	30	WHSV 3.75	80		-	64	22.6	13.4			[174]

^a Nickel-Komponente hinzugefügt durch Ionenaustausch.^b Nickel-Komponente hinzugefügt durch Imprägnierung.^c Bei Absatzweise betriebenen Reaktoren ist die Reaktionsdauer in Minuten angegeben.^d Die eingeklammerten Werte wurden erfasst bevor eine Katalysatordeaktivierung einsetzte.^e Katalysatordeaktivierung:

-: beobachtbar

+: nach TOS = 50 h nahezu keine Katalysatordeaktivierung beobachtbar.

^f keine Deaktivierung nach 6 Tagen Betrieb bei 30 °C Reaktortemperatur; ^e 35 bar gesamtdruck, 26 bar Ethylenpartialdruck.

2.5. Klima- und Höhensimulationsprüfstände

Klima- und Höhenprüfstände können auf zwei verschiedene Arten realisiert werden: als teilkonditionierte Systeme und als realitätsnahe Kammersysteme. Bei der ersten Variante, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, wird lediglich die Ansaug- und die Abgasseite eines Motors über eine Zuleitung konditioniert. Bei einer Höhensimulation wird das Druckniveau sowohl in der Ansaug- als auch der Abgasleitung mit Hilfe von Kompressoren oder Turbinen abgesenkt. Für eine zusätzliche Temperatursimulation muss zumindest die Einlassseite konditioniert werden. Bei dieser Art der Klima- und Höhensimulation werden jedoch nur die innermotorischen Bedingungen beeinflusst, die Motorperipherie bei handgeführten Arbeitsmaschinen (Zylinderaußenmantel, Öl- und Kraftstofftank, etc.) bleibt dabei von der Konditionierung unberücksichtigt. Darüber hinaus müssen Adapter zur Verbindung von Ansaug- und Abgasleitungen mit dem Motor vorgesehen werden. Bei einem Prüfstand, wie er in Abbildung 11 dargestellt ist, handelt es sich oftmals um eine kleine mobile Einheit ohne eigene Druckzelle.

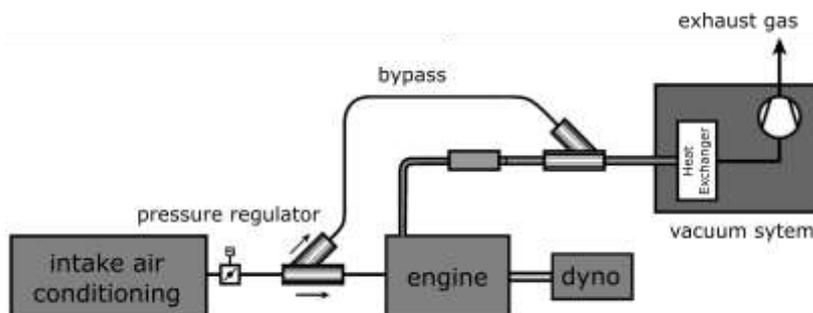


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Höhensimulationsanlage, angeschlossen direkt an einem Prüfling nach [185].

Das von Galindo et al. [186] vorgestellte System basiert auf der kleinen mobilen Lösung. Die entwickelte Höhenkonditioniereinheit ist modular aufgebaut und kann für Flugzeug- und Automotoren eingesetzt werden. Die Einheit steuert sowohl den Ansaug- als auch den Abgasdruck über einen mechanischen Verdichter in der Abgasleitung und einen Turbinenverdichter in der Saugleitung. Für die Temperaturregelung wird die Verdichteraustrittstemperatur verwendet, die durch die Verdichtung erhöht und durch die Druckreduzierung gesenkt wird. Diese Prüfstandsvariante hat den Vorteil, dass sie kompakt, mobil und ortsunabhängig ist. Da dieses System keinen geschlossenen Raum benötigt, um den gesamten Motor aufzunehmen und zu konditionieren, ist diese Art der Konditionierung auch viel günstiger als ein Kammersystem.

Nachfolgend zeigt Abbildung 12 das Funktionsprinzip des zweiten Typs von Klima- und Höhenprüfständen, der realitätsnahen konditionierten Kammersysteme, bei denen sich der Motor oder sogar ein ganzes Fahrzeug in einer Prüfkammer befindet und so den inneren Umgebungsbedingungen vollständig ausgesetzt ist.

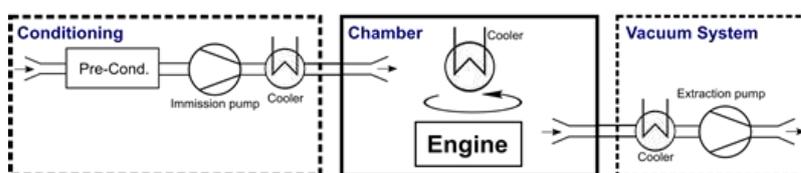


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Höhensimulationsanlage, ausgeführt als Kammersystem.

Crosbie et al. [187] analysieren kleine Zweitaktmotoren, die in ferngesteuerten Flugzeugen eingesetzt werden, und untersuchen den Einfluss der Höhe auf die Motorleistung und die Zuverlässigkeit des Vergasers. Zu diesem Zweck wird ein Höhenprüfstand auf Basis eines Kammersystems eingesetzt. In diesem Prüfstand wird der Unterdruck in der Kammer über einen Kompressor und eine Drosselklappe eingestellt, sodass Höhen bis zu 3050 m über dem Meeresspiegel simuliert werden können. Die entstehende Abwärme des Motors wird vom Verdichter aus der Kammer angesaugt. Die in die Kammer einströmende Luft ist nicht konditioniert und entspricht somit der Umgebungstemperatur. Die Verbrennungsluft für den Motor wird über ein zweites separates Rohrsystem bereitgestellt und ist direkt mit dem Motor verbunden. Auch die Temperatur der Verbrennungsluft wird nicht konditioniert.

Im Gegensatz zu [186] und [187] kann der Motor im neu entwickelten Klima- und Höhenprüfstand die konditionierte Verbrennungsluft frei ansaugen. Sowohl das Abgas als auch die Abwärme des Motors werden in die gleiche Kammerumgebung abgegeben. So können realistische Bedingungen in der Laborumgebung simuliert werden. Ein weiterer Vorteil dieses Prüfstandes ist die Tatsache, dass auch die Betriebsstoffe von handgeführten Arbeitsgeräten, wie Kraftstoff und Schmierstoffe, konditioniert werden.

Stommel et al. [188] und Dietz et al. [189] beschreiben eine Variante des realitätsnahen konditionierten Kammersystems, allerdings in größerem Maßstab: Der für das Prüfobjekt zur Verfügung stehende Raum kann ein gesamtes Fahrzeug aufnehmen. In den meisten Fällen ist die Kammer in ein Gebäude integriert und die für den Betrieb des Systems erforderlichen Komponenten sind auf mehrere Räume verteilt. Die Entwicklung, Integration und technische Abnahme einer solchen Anlage ist daher sehr aufwändig und zeitaufwändig.

2.6. Verwendete Literatur

- [1] www.biofuelstp.eu
- [2] www.refuel.eu/biofuels
- [3] www.ebb-eu.org
- [4] www.ufop.de
- [5] www.biofuels-platform.ch
- [6] Breuer, T.; Becker, A, 2008: Pflanzenöl als Kraftstoff. Rahmenbedingungen, Förderinstrumente und regionale Wertschöpfungspotenziale in Deutschland. In: Berichte über Landwirtschaft, Bd. 86, 2/2008, S. 226–241.
- [7] Ayhan Demirbas, „Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels“, Fuel, Volume 87, Issues 8–9, 2008, Pages 1743-1748.
- [8] A.W. Schwab, M.O. Bagby, B. Freedman, „Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils“, Fuel, Volume 66, Issue 10, 1987, Pages 1372-1378.
- [9] Roehr, M. (2001). The biotechnology of ethanol: Classical and future applications. Weinheim: Wiley-VCH.
- [10] www.ethanol-gec.org
- [11] www.biogas.org
- [12] Deublein, D. and Steinhauser, A. (2008) Biogas from Waste and renewable Resources: An Introduction. Wiley-VCH, Weinheim, 89-290.
- [13] www.hfpeurope.org
- [14] Kruse, A. (2008), Supercritical water gasification. Biofuels, Bioprod. Bioref., 2: 415-437.
- [15] Yung-Chung Lo, Shing-Der Chen, Chun-Yen Chen, Tien-I. Huang, Chiu-Yue Lin, Jo-Shu Chang, „Combining enzymatic hydrolysis and dark-photo fermentation processes for hydrogen production from starch feedstock: A feasibility study“, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 19, 2008, 5224-5233.
- [16] H. Argun, F. Kargi, I. K. Kapdan, R. Oztekin, „Biohydrogen Production by Dark Fermentation of Wheat Powder Solution: Effects of C/N and C/P Ratio on Hydrogen Yield and Formation Rate“, Int. J. Hydrogen Energy 2008, 33, 1813–1819.
- [17] Kim, J. K., Nhat, L., Chun, Y.N. and Kim, S.W. (2008). Hydrogen production condition from food waste by dark fermentation with *Clostridium beijerinckii* KCTC 1785. Journal of Biotechnology and Bioprocess Engineering, 13: 499-504.
- [18] M. Krupp, „Biohydrogen production from organic waste and wastewater by dark fermentation – a promising module for renewable energy production“, Shaker Verlag, Aachen, 2007.
- [19] Nath K., Das D., „Ameliorations of biohydrogen production by a two stage fermentation process“, Int. Biotechnol. 2006, 2, 44-47.
- [20] Debabrata Das, T.Nejat Veziroğlu, „Hydrogen production by biological processes: a survey of literature“, International Journal of Hydrogen Energy, 26,1, 2001,13-28.
- [21] Jale Yanik, Steve Ebale, Andrea Kruse, Mehmet Saglam, Mithat Yüksel, „Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst“, International Journal of Hydrogen Energy, 33, 17,2008,4520-4526.
- [22] Jale Yanik, Steve Ebale, Andrea Kruse, Mehmet Saglam, Mithat Yüksel, „Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass“, Fuel, 86,15, 2007, 2410-2415.
- [23] Mustafa Balat, Havva Balat, Cahide Öz, „Progress in bioethanol processing“, Progress in Energy and Combustion Science, 34, 5, 2008, 551-573.

- [24] Carere, C.R.; Sparling, R.; Cicek, N.; Levin, D.B. Third Generation Biofuels via Direct Cellulose Fermentation. *Int. J. Mol. Sci.* 2008, 9, 1342-1360.
- [25] Alexander E. Farrell, Richard J. Plevin, Brian T. Turner, Andrew D. Jones, Michael O'Hare, Daniel M. Kammen, "Ethanol Can Contribute to Energy and Environmental Goals", *Science* 27 Jan 2006: 311, 5760, pp. 506-508.
- [26] A.L. Demain, M. Newcomb, J.H.D. Wu, "Cellulase, Clostridia, and Ethanol", *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 2005, 69, 124-154.
- [27] Y. Sun, J.Y. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review.", *Bioresour. Technol.* 2002, 83, 1-11.
- [28] T.C. Ezeji, N. Qureshi, H.P. Blaschek, "Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors", *Curr. Opin Biotechnol.* 2007, 18, 220-227.
- [29] P. Lako, D. J. Gielen, L. Dinkelbach and R. van Ree, "Economically optimal production and allocation of biofuels for transport in the Netherlands", edn. H. Kopetz, T. Weber, W. Palz, P. Chartier and G. L. Ferrero, IS, 1998, 533-536.
- [30] D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, "Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990", *Energy & Fuels* 1991, 5(3), 399-410.
- [31] G.A. Mills, "Status and future opportunities for conversion of synthesis gas to liquid fuels", *Fuel* 1994, 73(8), 1243-1279.
- [32] A.V Bridgwater, „Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass“, *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3), 2003, 87-102.
- [33] J. N. Rosenberg, G. A. Oyler, L. Wilkinson and M. J. Betenbaugh, "A Green Light for Engineered Algae: Redirecting Metabolism to Fuel a Biotechnology Revolution," *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 430-436.
- [34] Han Xu, Xiaoling Miao, Qingyu Wu, „High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters“, *Journal of Biotechnology*, 126(4), 2006, 499-507.
- [35] A. Melis, T. Happe, „Hydrogen Production. Green Algae as a Source of Energy“, *Plant Physiol.* 2001, 127, 740-748.
- [36] Charusiri, W.; Vitidsant, T. Catalytic Cracking of Used Cooking Oil to Liquid Fuels over HZSM-5. *J. Energy* 2003, 5, 58-68.
- [37] F.A. Twaiq, N.A.M. Zabidi, S. Bhatia, „Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts“, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 3230-3237.
- [38] Treseder, K. K. and Allen, M. F. (2000), Mycorrhizal fungi have a potential role in soil carbon storage under elevated CO₂ and nitrogen deposition. *New Phytologist*, 147: 189-200.
- [39] <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/energy>
- [40] Finger D., Schäffeler U., Keller M., „Einsatzfelder und Nutzen des Alkylatbenzins – Ein Lagebericht“, *Schlussbericht, BAMU und SMU, Bern, 2008.*
- [41] D.Ruppert, „Sonderkraftstoffe im Test“, *Forsttechnische Informationen*, März 1999, 17-21.
- [42] <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkylatbenzin>, Stand: 04.01.2013.
- [43] D.Ruppert, „Marktübersicht – Sonderkraftstoffe für 2-T-Motoren“, *Forsttechnische Informationen*, März 2000, 21-22.
- [44] DIN EN 228:2004.
- [45] Finger, D., Schäffeler, U., Keller, M., Einsatzfelder und nutzen des Alkylatbenzins, *INFRAS, Bern, 2008.*
- [46] Kuratorium für Waldarbeit und Forsttechnik, http://www.kwf-online.de/deutsch/pruef/pruefergebnisse/aagw/sonderkraftstoffe/anf_2008_112013.pdf, [cited: 25.01.2016]
- [47] Traa, Y., Weitkamp, J., Alkylation of Isobutane with Light Alkenes on Solid Catalysts, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2008.
- [48] K. Fang, D. Li, X. Minglin, W. Wie, Y. Sun, *Catal. Today* 147 (2009) 133-138.
- [49] R.G. Hermann, *Catal. Today* 55 (2000) 233-245.
- [50] V. Mahdavi, M.H. Peyrovi, *Catal. Commun.* 7 (2006) 542-549.

- [51] F. Asinger, Die Herstellung des Fuel-Methanol, in: Methanol – Chemie- und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle, Springer-Verlag, Heidelberg, 1987, 122-155.
- [52] A. Sugier, E. Freund, U.S. Patent 4,122,110, 1978.
- [53] C.L. Winter, Hydrocarbon Process 65 (1986) 71-73.
- [54] J.J. Spivey, A. Egbeki, Chem. Soc. Rev. 36 (2007) 1514-1528.
- [55] V. Subramani, S.K. Gangwal, Energy Fuels 22 (2008) 814-839.
- [56] L. Shi, W. Chu, J. Nat. Gas Chem. 17 (2008) 397-402.
- [57] W.S. Epling, G.B. Hoflund, D.M. Minahan, Appl. Catal. A 183 (1999) 335-343.
- [58] G.B. Hoflund, W.S. Epling, D.M. Minahan, Catal. Lett. 62 (1999) 169-173.
- [59] M. Gupta, J.J. Spivey, Catal. Today 147 (2009) 126-132.
- [60] V. Mahdavi, M.H. Peyrovi, Appl. Catal. A 281 (2005) 259-265.
- [61] J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D.C. Elliott, D.J. Stevens, J.F. White, Catal. Today 120 (2007) 90-95.
- [62] Z. Fan, W. Chen, X. Pan, X. Bao, Catal. Today 147 (2009) 86-93.
- [63] X. Mo, J. Gao, J.G. Goodwin Jr., Catal. Today 147 (2009) 139-149.
- [64] M.R. Gogate, R.J. Davis, ChemCatChem 1 (2009) 295-303.
- [65] Y. Choi, P. Liu, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 13054-13061.
- [66] X. Mo, J. Gao, N. Umnajkaseam, J.G. Goodwin Jr., J. Catal. 267 (2009) 167-176.
- [67] J. Gao, X. Mo, J.G. Goodwin Jr., J. Catal. 268 (2009) 142-149.
- [68] A. Egbeki, V. Schwartz, S.H. Overbury, J.J. Spivey, Catal. Today 149 (2010) 91-97.
- [69] G. Chen, X. Zhang, C.-Y. Guo, G. Yuan, C. R. Chim. 13 (2010) 1384-1390.
- [70] S. Shettya, R.A. van Santena, P.A. Stevensb, S. Raman, J. Mol. Catal. A: Chem. 330 (2010) 73-87.
- [71] N. Kapur, J. Hyun, B. Shan, J.B. Nicholas, K. Cho, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 10171-10182.
- [72] H. Ngo, Y. Liu, K. Murata, Reac. Kinet. Mech. Cat. 102 (2011) 425-435.
- [73] D. Mei, R. Rousseau, J. Catal. 271 (2010) 325-342.
- [74] N.D. Subramanian, J. Gao, X. Mo, J.G. Goodwin Jr., W. Torres, J.J. Spivey, J. Catal. 272 (2010) 204-209.
- [75] A. Barbier, G.A. Martin, Appl. Catal. A 210 (2001) 75-81.
- [76] T.T. Nguyen, M.H. Zahedi-Niaki, H. Alamdari, S. Kaliaguine, Int. J. Chem. Reactor Eng. 5 (2007) A82.
- [77] G. Jiao, Y. Ding, H. Zhu, X. Li, J. Li, R. Lin, W. Dong, L. Gong, Y. Pei, Y. Lu, Appl. Catal. A 364 (2009) 137-142.
- [78] J. Guiping, D. Yunjie, Z. Hejun, L. Xianming, D. Wenda, L. Jingwei, L. Yuan, J. Catal. 30 (2009) 92-94.
- [79] H. Zhang, X. Yang, L. Zhou, Y. Su, Z. Liu, J. Nat. Gas Chem. 18 (2009) 337-340.
- [80] X. Zhang, Z. Li, Q. Guo, H. Zheng, K. Xie, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 379-382.
- [81] P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 600-608.
- [82] L. Shi, W. Chu, S. Deng, J. Nat. Gas Chem. 20 (2011) 48-52.
- [83] N.D. Subramanian, G. Balaji, C.S.S.R. Kumar, J.J. Spivey, Catal. Today 147 (2009) 100-106.
- [84] D. Li, C. Yang, W. Li, Y. Sun, B. Zhong, Top. Catal. 32 (2005) 233-239.
- [85] V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, Appl. Catal. A 385 (2010) 153-162.
- [86] C.H. Ma, H.Y. Li, G.D. Lin, H.B. Zhang, Appl. Catal. B 100 (2010) 245-253.
- [87] L. Zhao, K. Fang, D. Jiang, D. Li, Y. Sun, Catal. Today 158 (2010) 490-495.
- [88] V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, Energy Fuels 24 (2010) 4130-4137.
- [89] V.R. Surisetty, A.K. Dalai, J. Kozinski, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6956-6963.
- [90] C.H. Ma, H.Y. Li, G.D. Lin, H.B. Zhang, Catal. Lett. 137 (2010) 171-179.
- [91] S.F. Zaman, K.J. Smith, Appl. Catal. A 378 (2010) 59-68.

- [92] M. Xiang, D. Li, W. Li, B. Zhong, Y. Sun, *Catal. Commun.* 8 (2007) 513-518.
- [93] E.M. Green, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22 (2011) 337-343.
- [94] M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *J. Mol. Catal. A* 111 (1996) 203-237.
- [95] Butamax and Gevo settle isobutanol patent war, Guzman, D. d., <http://greenchemicalsblog.com/2015/08/24/butamax-and-gevo-settle-isobutanol-patent-war/>, [cited: 25.08.2015]
- [96] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C.F. Lee, J. Ji, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 15 (2011) 4080-4106.
- [97] Kozłowski, J. T., Davis, R. J.: Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols. *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1588-1600.
- [98] W. Ueda, T. Kuwabara, T. Ohshida, Y. Morikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 1558-1559.
- [99] Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W.: Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind Eng Chem Res*, 45 (2006) 8634-8642.
- [100] K. Gotoh, S. Nakamura, T. Mori, Y. Morikawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2669-2674.
- [101] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* 178 (1998) 499-510.
- [102] Leon, M., Diaz, E., Ordonez, S.: Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catal Today*, 164 (2011) 436-442.
- [103] Leon, M., Diaz, E., Vega, A., Ordonez, S., Auroux, A.: Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl Catal B-Environ*, 102 (2011) 590-599.
- [104] Ogo, S., Onda, A., Yanagisawa, K.: Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts. *Appl Catal a-Gen*, 402 (2011) 188-195.
- [105] D.L. Carvalho, R.R. de Avillez, M.T. Rodrigues, L.E.P. Borges, L.G. Appel, *Appl. Catal., A* 415-416 (2012) 96-100.
- [106] P.T. Barger, US Patent US 5,559,275 to UOP (1996).
- [107] K. Kourtakis, M.B. D'Amore, L.E. Manzer, US Patent 7,705,192 B2, to E. I. du Pont de Nemours & Co (2010).
- [108] Yang, K. W., Jiang, X. Z., Zhang, W. C.: One-step synthesis of n-butanol from ethanol condensation over alumina-supported metal catalysts. *Chinese Chemical Letters*, 15 (2004) 1497-1500.
- [109] C. Carlini, M. Marchionna, M. Noviello, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, F. Basile, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 232 (2005) 13-20.
- [110] Marcu, I. C., Tichit, D., Fajula, F., Tanchoux, N.: Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. *Catal Today*, 147 (2009) 231-238.
- [111] J.J. Bravo-Suárez, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, *Appl. Catal., A* 455 (2013) 234-246.
- [112] C. Carlini, M. Di Girolamo, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 200 (2003) 137-146.
- [113] O. Fuchs, W. Querfurth, US Patent 2,050,788 (1936)
- [114] C. Carlini, A. Macinai, M. Marchionna, M. Noviello, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 409-418.
- [115] Ghaziaskar, H. S., Xu, C. B.: One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bio-ethanol at its sub-/supercritical state. *Rsc Adv*, 3 (2013) 4271-4280.
- [116] Gabriels, D., Hernandez, W. Y., Sels, B., Van Der Voort, P., Verberckmoes, A.: Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization. *Catal Sci Technol*, 5 (2015) 3876-3902.
- [117] Galadima, A., Muraza, O.: Catalytic Upgrading of Bioethanol to Fuel Grade Biobutanol: A Review. *Ind Eng Chem Res*, (2015).
- [118] Production of Bio-ethylene Technology Brief, IRENA, 2013.
- [119] Ndou, A. S., Plint, N., Coville, N. J.: Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Appl Catal a-Gen*, 251 (2003) 337-345.
- [120] Birky, T. W., Kozłowski, J. T., Davis, R. J.: Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia. *Journal of Catalysis*, 298 (2013) 130-137.

- [121] Kozłowski, J. T., Davis, R. J.: Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol. *J Energy Chem*, 22 (2013) 58-64.
- [122] Tsuchida, T., Kubo, J., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W.: Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst. *Journal of Catalysis*, 259 (2008) 183-189.
- [123] Tsuchida, T., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W.: Synthesis of biogasoline from ethanol over hydroxyapatite catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 47 (2008) 1443-1452.
- [124] Ogo, S., Onda, A., Iwasa, Y., Hara, K., Fukuoka, A., Yanagisawa, K.: 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios. *Journal of Catalysis*, 296 (2012) 24-30.
- [125] Silvester, L., Lamonier, J. F., Faye, J., Capron, M., Vannier, R. N., Lamonier, C., Dubois, J. L., Couturier, J. L., Calais, C., Dumeignil, F.: Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents. *Catal Sci Technol*, 5 (2015) 2994-3006.
- [126] Scalbert, J., Thibault-Starzyk, F., Jacquot, R., Morvan, D., Meunier, F.: Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization? *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 28-32.
- [127] Carvalho, D. L., de Avillez, R. R., Rodrigues, M. T., Borges, L. E. P., Appel, L. G.: Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol. *Appl Catal a-Gen*, 415 (2012) 96-100.
- [128] Leon, M., Diaz, E., Ordonez, S.: Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catal Today*, 164 (2011) 436-442.
- [129] Riittonen, T., Eranen, K., Maki-Arvela, P., Shchukarev, A., Rautio, A. R., Kordas, K., Kumar, N., Salmi, T., Mikkola, J. P.: Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina. *Renew Energ*, 74 (2015) 369-378.
- [130] Marcu, I. C., Tichit, D., Fajula, F., Tanchoux, N.: Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts. *Catal Today*, 147 (2009) 231-238.
- [131] Marcu, I. C., Tanchoux, N., Fajula, F., Tichit, D.: Catalytic Conversion of Ethanol into Butanol over M-Mg-Al Mixed Oxide Catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) Obtained from LDH Precursors. *Catal Lett*, 143 (2013) 23-30.
- [132] Riittonen, T., Toukoniitty, E., Madnani, D. K., Leino, A. R., Kordas, K., Szabo, M., Sapi, A., Arve, K., Warna, J., Mikkola, J. P.: One-Pot Liquid-Phase Catalytic Conversion of Ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide-The Effect of the Active Metal on the Selectivity. *Catalysts*, 2 (2012) 68-84.
- [133] Earley, J. H., Bourne, R. A., Watson, M. J., Poliakov, M.: Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol and >C-4 products over Cu/CeO₂ catalysts in supercritical CO₂. *Green Chem*, 17 (2015) 3018-3025.
- [134] Clark, J. H., Farmer, T. J., Hunt, A. J., Sherwood, J.: Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources. *International journal of molecular sciences*, 16 (2015) 17101-17159.
- [135] Lutz, E. F.: Shell higher olefins process. *J Chem Educ*, 63 (1986) 202.
- [136] Keim, W.: Oligomerisierung von Ethen zu α -Olefinen: Erfindung und Entwicklung des Shell-Higher-Olefin-Prozesses (SHOP). *Angewandte Chemie*, 125 (2013) 12722-12726.
- [137] Zhang, H., Li, X., Zhang, Y., Lin, S., Li, G., Chen, L., Fang, Y., Xin, H., Li, X.: Ethylene Oligomerization Over Heterogeneous Catalysts. *Energy and Environment Focus*, 3 (2014) 246-256.
- [138] Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V.: Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization - a review. *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2412-2426.
- [139] Heveling, J., Nicolaidis, C. P., Scurrill, M. S.: Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 173 (1998) 1-9.
- [140] Espinoza, R. L., Korf, C. J., Nicolaidis, C. P., Snel, R.: Catalytic Oligomerization of Ethene over Nickel-Exchanged Amorphous Silica-Alumina - Effect of the Reaction Conditions and Modeling of the Reaction. *Applied Catalysis*, 29 (1987) 175-184.
- [141] Espinoza, R. L., Nicolaidis, C. P., Korf, C. J., Snel, R.: Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-alumina; Effect of the nickel concentration. *Applied Catalysis*, 31 (1987) 259-266.

- [142] Espinoza, R. L., Snel, R., Korf, C. J., Nicolaidis, C. P.: Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-aluminas; effect of the acid strength of the support. *Applied Catalysis*, 29 (1987) 295-303.
- [143] Snel, R.: Control of the porous structure of amorphous silica-alumina 2. The effects of ph and reactant concentration. *Applied Catalysis*, 12 (1984) 189-200.
- [144] Snel, R.: Control of the porous structure of amorphous silica-alumina. I. The effects of sodium ions and syneresis. *Applied Catalysis*, 11 (1984) 271-280.
- [145] Snel, R.: Control of the porous structure of amorphous silica-alumina. 3. The influence of pore-regulating reagents. *Applied Catalysis*, 12 (1984) 347-357.
- [146] Snel, R.: Surface concentration of aluminum in amorphous silica-alumina catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24 (1985) 219-221.
- [147] Snel, R.: Control of the porous structure of amorphous silica-alumina. 4. Nitrogen bases as pore-regulating agents. *Applied Catalysis*, 33 (1987) 281-294.
- [148] Snel, R.: Control of the Porous Structure of Amorphous Silica-Alumina .5. The Effect of Compaction. *Applied Catalysis*, 36 (1988) 249-258.
- [149] Nicolaidis, C. P., Scurrall, M. S., Semano, P. M.: Nickel silica-alumina catalysts for ethene oligomerization—control of the selectivity to 1-alkene products. *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 43-53.
- [150] Heveling, J., Nicolaidis, C., Scurrall, M.: True Nickel-Catalyzed Oligomerization versus Hetero-Oligomerization: Development of Indicators for Determining the Mode of Oligomerization as a Function of Reaction Temperature. *Catal Lett*, 95 (2004) 87-91.
- [151] Heveling, J., Nicolaidis, C. P., Scurrall, M. S.: Activity and selectivity of nickel-exchanged silica-alumina catalysts for the oligomerization of propene and 1-butene into distillate-range products. *Applied Catalysis A: General*, 248 (2003) 239-248.
- [152] Heveling, J., Nicolaidis, C.: Chain-Length Distributions Obtained over Nickel(II)-Exchanged or Impregnated Silica–Alumina Catalysts for the Oligomerization of Lower Alkenes. *Catal Lett*, 107 (2006) 117-121.
- [153] Heydenrych, M. D., Nicolaidis, C. P., Scurrall, M. S.: Oligomerization of Ethene In a Slurry Reactor Using a Nickel(II)-Exchanged Silica–Alumina Catalyst. *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 49-57.
- [154] Moussa, S., Arribas, M. A., Concepción, P., Martínez, A.: Heterogeneous oligomerization of ethylene to liquids on bifunctional Ni-based catalysts: The influence of support properties on nickel speciation and catalytic performance. *Catalysis Today*, 277, Part 1 (2016) 78-88.
- [155] Ng, F. T. T., Creaser, D. C., Ethylene Dimerization: Kinetics and Selectivity for 1-Butene, in: J.S. Kevin, C.S. Emerson (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier1992, pp. 123-131.
- [156] Ng, F. T. T., Creaser, D. C.: Ethylene dimerization over modified nickel exchanged Y-zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 119 (1994) 327-339.
- [157] Heveling, J., van der Beek, A., de Pender, M.: Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite y into a diesel-range product. *Applied Catalysis*, 42 (1988) 325-336.
- [158] Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V.: Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 301 (2006) 196-201.
- [159] Martínez, A., Arribas, M. A., Concepción, P., Moussa, S.: New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene. *Applied Catalysis A: General*, 467 (2013) 509-518.
- [160] Toch, K., Thybaut, J. W., Arribas, M. A., Martinez, A., Marin, G. B., Ethylene Oligomerization Catalyst Optimization using Fundamental Kinetic Modeling, *AIChE Annual Meeting Minneapolis, U.S.*, 2011.
- [161] Jan, O. D., *Heterogeneous Catalytic Oligomerization of Ethylene*, University of Washington, 2017.
- [162] Hulea, V., Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing MCM-22, MCM-41 and USY, in: N.Ž. J. Čejka, P. Nachtigall (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier2005, pp. 1621-1628.
- [163] Toch, K., Thybaut, J. W., Marin, G. B.: Ethene oligomerization on Ni-SiO₂-Al₂O₃: Experimental investigation and Single-Event MicroKinetic modeling. *Applied Catalysis A: General*, 489 (2015) 292-304.
- [164] Kareem, S. A.: Oligomerization and liquefaction of ethylene over silica-alumina supported nickel catalyst. *Nigerian Journal of Chemical Research*, 5 (2000) 43 - 47.

- [165] Lee, M., Yoon, J. W., Kim, Y., Yoon, J. S., Chae, H.-J., Han, Y.-H., Hwang, D. W.: Ni/SIRAL-30 as a heterogeneous catalyst for ethylene oligomerization. *Applied Catalysis A: General*, 562 (2018) 87-93.
- [166] Lallemand, M., Rusu, O. A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V.: NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General*, 338 (2008) 37-43.
- [167] Lallemand, M., Rusu, O. A., Dumitriu, E., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V., Ni-MCM-36 and Ni-MCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization, in: P.M. Antoine Gédéon, B. Florence (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier2008, pp. 1139-1142.
- [168] Lacarriere, A., Robin, J., Świerczyński, D., Finiels, A., Fajula, F., Luck, F., Hulea, V.: Distillate-Range Products from Non-Oil-Based Sources by Catalytic Cascade Reactions. *ChemSusChem*, 5 (2012) 1787-1792.
- [169] Hulea, V., Fajula, F.: Ni-exchanged AIMCM-41—An efficient bifunctional catalyst for ethylene oligomerization. *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 213-222.
- [170] Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V.: Continuous stirred tank reactor for ethylene oligomerization catalyzed by NiMCM-41. *Chemical Engineering Journal*, 172 (2011) 1078-1082.
- [171] Lallemand, M., Finiels, A., Fajula, F., Hulea, V., Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies, in: Z.G.J.C. Ruren Xu, Y. Wenfu (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier2007, pp. 1863-1869.
- [172] Lin, S., Shi, L., Zhang, H., Zhang, N., Yi, X., Zheng, A., Li, X.: Tuning the pore structure of plug-containing Al-SBA-15 by post-treatment and its selectivity for C16 olefin in ethylene oligomerization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184 (2014) 151-161.
- [173] Andrei, R. D., Popa, M. I., Fajula, F., Hulea, V.: Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-AISBA-15 mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis*, 323 (2015) 76-84.
- [174] Aid, A., Andrei, R. D., Amokrane, S., Cammarano, C., Nibou, D., Hulea, V.: Ni-exchanged cationic clays as novel heterogeneous catalysts for selective ethylene oligomerization. *Applied Clay Science*, 146 (2017) 432-438.
- [175] Schröder, J., Arnold, U., Abeln, J., Sauer, J., Döring, M.: Conversion of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas to Hydrocarbons and Alcohols over Cu/Co/ZnO/SiO₂ Catalysts. *Chemie Ingenieur Technik*, 87 (2015) 1760-1770.
- [176] Berger, R. J., Pérez-Ramírez, J., Kapteijn, F., Moulijn, J. A.: Catalyst performance testing: bed dilution revisited. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 4921-4932.
- [177] X. Zhang, Z. Liu, X. Xu, H. Yue, G. Tian, S. Feng, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 1 (2013) 1493-1497.
- [178] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie*, Bd. 5, *Organische Technologie* (1981) Hanser, München/Wien.
- [179] C.T. O'Connor, M. Kojima, *Catal. Today* 6 (1989) 329-349.
- [180] F.J. Keil, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999, 29, 49-66.
- [181] B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann, H. Bielawa, G. Erdmann, L. Schlecht, G. Isenberg, R. Edinger, *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Energy Technology Series* 2003, Vol. 28.
- [182] M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galya, *J. Mol. Catal.* 32 (1985) 377-390.
- [183] S.J. Sealy, D.M. Fraser, K.P. Möller, C.T. O'Connor, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 3307-3312.
- [184] J.R. Anderson, T. Mole, V. Christov, *J. Catal.* 61 (1980) 477-484.
- [185] Paulweber, M., Lebert, K., "Mess- und Prüfstandstechnik", 1st ed., Springer, ISBN 978-3-658-04452-7, 2014.
- [186] Galindo, J., Serrano, J., Piqueras, P., and Gómez, J., "Description and Performance Analysis of a Flow Test Rig to Simulate Altitude Pressure Variation for Internal Combustion Engines Test-ing", *SAE Int. J. Engines* 7(4):2014, doi:10.4271/2014-01-2582.
- [187] Crosbie, S.C., Polanka, M.D., Litke, P.J., and Hoke, J.L., "Increasing Reliability of a Small 2-Stroke Internal Combustion Engine for Dynamically Changing Altitudes", *AIAA Paper* 2012-0950, Nashville, Tennessee, Jan. 2012.
- [188] Stommel, P., Widdershoven, J., "Prüfstand zur Höhensimulation", Patent DE 10 2009 016 807 A8, Oct. 14, 2010.
- [189] Dietz, S., Zimmermann, K., "Prüfanlage und Verfahren zum Betreiben einer Prüfanlage", Patent DE 10 2015 015 620 B4, Jun. 08, 2017.Contact Information.

- [190] Kapteijn, F., Moulijn, J. A., Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2008.
- [191] Pérez-Ramírez, J., Berger, R. J., Mul, G., Kapteijn, F., Moulijn, J. A.: The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies. *Catalysis Today*, 60 (2000) 93-109.
- [192] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., The properties of gases and liquids, 5 th ed.2001.
- [193] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, A., Technische Chemie, Wiley-VCH-Verlag2006.
- [194] Gnielinski, V., Kabalec, S., Kind, M., Martin, H., Mewes, D., Faber, K., Stephan, P.: VDI-Wärmeatlas. Springer, Berlin. doi, 10 (2006) 978-973.
- [195] Mears, D. E.: Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10 (1971) 541-547.
- [196] Gierman, H.: Design of laboratory hydrotreating reactors: Scaling Down of Trickle-flow Reactors. *Applied Catalysis*, 43 (1988) 277-286.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Verbundvorhabens wurde nicht mit anderen Stellen zusammengearbeitet.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

1.1. AP2 Herstellung biobasierter Kraftstoffe

AP2.1 - Herstellung von C2+-Alkoholen

AP2.1.1 Direktsynthese von C2+-Alkoholen aus Synthesegas

Aufbauend auf vorhergegangenen Arbeiten [175] wurden Versuche mit hochaktiven Katalysatoren durchgeführt. Diese zeigten jedoch hohe Selektivitäten zu Methan und nur geringe Selektivitäten zu höheren Alkoholen. Bezüglich der Herstellung von Biokraftstoffen sind die alternativ verfolgten Ansätze als vielversprechender zu bewerten.

AP2.1.2 Synthese von Butanol durch katalytische Ethanol-Kopplung

Um die Eignung dieses Syntheseverfahrens als Grundlage für einen Herstellungsprozess von bio-basiertem Gerätebenzin zu evaluieren, wurden zu Beginn drei aus der Literatur bekannte Katalysatoren ausgewählt. Hydroxylapatite (HAP) zeigten Butanol-Ausbeuten von bis zu 30% und wurden somit als vielversprechende Katalysatoren identifiziert. Daneben zeigten gemischte Metalloxide aus Cu/Mg/Al hohe Butanol-Selektivitäten, jedoch erzielten diese Katalysatoren nur geringe Umsätze. Zusätzlich wurde Magnesiumoxid (MgO) als weiterer Katalysator ausgewählt. Mit kommerziell erhältlichen Hydroxylapatit und Magnesiumoxid sowie mit selbst synthetisierten Cu/Mg/Al-Mischoxidkatalysatoren wurden zu Beginn in einem Batchreaktor erste Voruntersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C durchgeführt. Parallel wurde mit der Planung und dem Bau einer kontinuierlich operierenden Laboranlage zur Synthese von Butanol aus Ethanol begonnen.

In Tabelle 6 sind die ersten Ergebnisse dieser Voruntersuchungen dargestellt. Die kommerziell erhältlichen Katalysatoren zeigen bei diesen Bedingungen nur einen minimalen Ethanol-Umsatz. Die selbst synthetisierten Mischoxide hingegen zeigten höhere Umsätze, die erzielten Butanol-Selektivitäten fielen jedoch gering aus, was zu niedrigen Butanol-Ausbeuten führte.

Tabelle 6: Batchversuche zur Butanol-Synthese

Katalysator		Temperatur (°C)	Reaktionszeit (h)	Ethanol- Umsatz (Gew.%)	Butanol- Ausbeute (Gew.%)
Name	Masse (g)				
MgO	2.5	250	5	< 1	-
HAP	0.5	250	5	< 1	-
HAP	2.5	250	5	< 1	-
Cu ₂ MgAl ₄	0.5	250	5	18.5	2.6
Cu ₇ MgAl ₃	0.5	250	5	12.9	4.4

Nach Rücksprache mit den Projektpartnern wurde von weiteren Arbeiten zur Butanol-Synthese abgesehen. Dieser Ansatz zeigte sich im Vergleich zur Olefin-Oligomerisierung als weniger vielversprechend.

AP 2.2 - Herstellung von Alkylatbenzinen aus Bio-Olefinen

Fermentativ gewonnenes Ethanol stellt den Ausgangspunkt des entwickelten Herstellungsprozesses zur Synthese eines Gerätebenzins aus alternativen Rohstoffen dar (siehe Abbildung 13). Im ersten Prozessschritt erfolgt die Dehydratisierung (Wasserabspaltung) des Ethanols zu Ethylen. Anschließend wird das gewonnene Ethylen in einer heterogen katalysierten Oligomerisierung zu Olefinen mit einem höheren Molekulgewicht umgesetzt. Durch Abtrennung der Reaktionsprodukte außerhalb des Siedebereichs von Benzin wird der Rohkraftstoff, auch Oligomerbenzin genannt, gewonnen. Im Anschluss werden durch Hydrieren hochwertige aromatenfreie Kraftstoffe erhalten, die sich für den Einsatz als Gerätebenzin eignen.

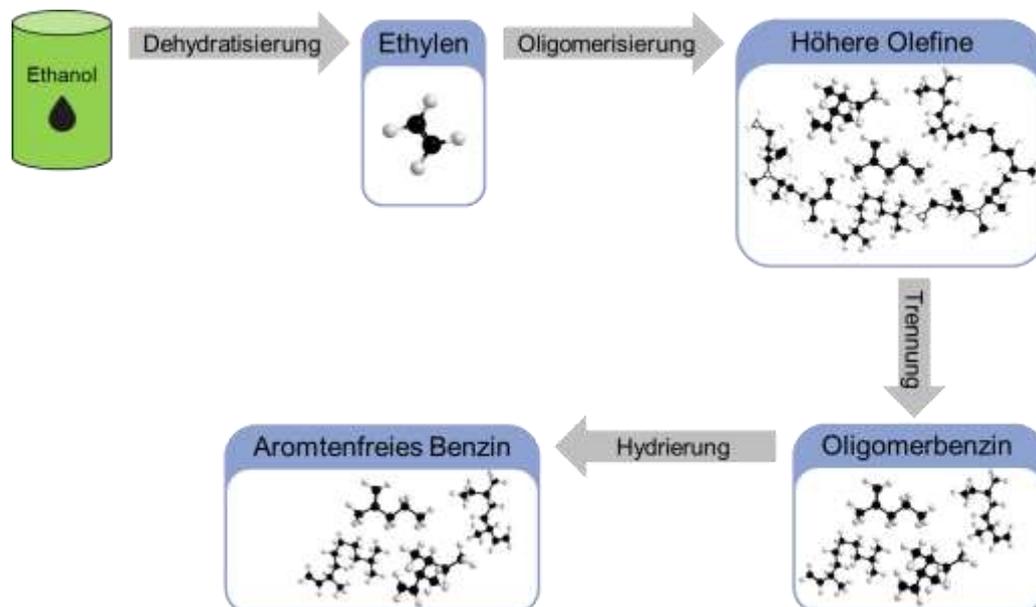


Abbildung 13: Prozessschema zur Synthese von Gerätebenzinen aus alternativen Ethanol.

AP2.2.1 Aufgebaute Laborapparaturen

Um den Projektpartnern ausreichende Kraftstoffmengen für motorische Untersuchungen in einem akzeptablen Zeitraum bereitstellen zu können, wurde eine kontinuierlich operierende Laboranlage aufgebaut. Um mit dieser Apparatur eine zweckmäßige Bestimmung von reaktionstechnischen Daten im Labor zu ermöglichen, ist ein ideales Verhalten des Reaktors anzustreben. Um der reaktionsbedingten Wärmeentwicklung entgegenzuwirken, wird das Katalysatorbett mit Inertmaterial (Siliziumcarbid, SiC) und der Eduktgasstrom mit Inertgas (Argon, Ar) verdünnt. Eine zu hohe Katalysatorverdünnung kann jedoch zu einer inhomogenen Verteilung der Katalysatorpartikel oder zu einem Vorbeiströmen der Edukte an den Katalysatorpartikeln führen. Um den Einfluss dieser Katalysatorverdünnung auf den beobachteten Umsatz abzuschätzen und die dadurch entstehenden Abweichungen vernachlässigbar klein zu halten, wurde ein von Berger et al. [176] entwickeltes Kriterium angewandt. Dieses beschreibt die relative Abweichung Δ des beobachteten Umsatzes eines verdünnten von einem unverdünnten Katalysatorbett. Generell wird jedoch empfohlen den Quotienten b aus dem Volumen des Inertmaterials und dem Gesamtvolumen des verdünnten Katalysatorbetts auf das Fünf- bis Zehnfache zu beschränken. Für die Auslegung des Reaktors wurde deshalb eine Katalysatorverdünnung von $b = 5$ festgelegt. Weiterhin sollte durch die Anwendung verschiedenster Kriterien das Auftreten folgender Effekte vermieden werden:

- Randgängigkeit bei Durchströmen des Festbettes
→ Beschränkung der Katalysatorpartikelgröße
- Axiale Dispersion
→ Berechnung einer Einlaufstrecke aus Inertmaterial über eine festgelegte Bodenstein-Zahl
- Reaktionsbedingte axiale Dispersion im Katalysatorbett
→ Berechnung der minimalen Katalysatorbettlänge über das Mears-Kriterium

Eine umfassende Abhandlung über die möglicherweise auftretenden Phänomene und Ansätze zu deren Vermeidung ist in [190] und [191] gegeben. Die Berechnung der Viskosität des Eduktgemisches unter Berücksichtigung der Gaszusammensetzung, der Temperatur und des Drucks erfolgte nach einer von Chung et al. entwickelten Methode [192]. Die Abschätzung des binären Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der von Hirschfelder et al. [193] und Fuller et al. [194] beschriebenen Methode. Für die Auslegung der Laboranlage wurde der ungünstigste Fall der beiden Abschätzungen angewendet. Um ausreichend Sicherheit sowie Reservevolumen zu gewährleisten wurde der Wert der Bodensteinzahl auf 200 festgelegt und eine Auslaufstrecke von 10 cm Länge eingeplant.

Für die Auslegung des Reaktors wurde der ungünstigste Betriebsfall angenommen. Dieser zeichnet sich durch geringe Volumenströme in Verbindung mit hohen Reaktortemperaturen aus. Für diese Konstellation erreicht die berechnete Einlaufstrecke den größten Wert. Eine Variation des Anlagendrucks sowie des C_2H_4/Ar Verhältnisses im Eduktstrom zeigten nur geringe Auswirkungen und konnten vernachlässigt werden. Als mögliche Katalysatorbelastungen wurden zwei Szenarien, 5 g und 10 g Katalysatormaterial, angenommen. Die Berechnung des Mears-Kriteriums [195] erfolgte mit der ursprünglichen Form und nicht mit der von Giermann [196] abgeänderten, da diese zu geringeren minimalen Bettlängen führt. Um die minimal erforderliche Katalysatorbettlänge zu berechnen, wurden ein Ethylen-Umsatz von 99% sowie eine

Reaktion zweiter Ordnung angenommen. Als Reaktorinnendurchmesser wurden 16 mm gewählt. Ein geringerer Durchmesser würde zu einem unzweckmäßig langen Reaktor führen. In Tabelle 7 sind Details zur Auslegung des Reaktors aufgeführt.

Tabelle 7: Dimensionierung des Laborreaktors.

Bezeichnung	Größe	Wert		Einheit
Massenbezogene Raumgeschwindigkeit	$WHSV$	0.5		$\frac{1}{h}$
Inertgasverdünnung	y_{Ar}	0.5		-
Reaktortemperatur	T	300		$^{\circ}C$
Reaktordruck	p_{ges}	100		bar
Reaktorinnendurchmesser	d_r	16		mm
Durchmesser Thermoelementführung	d_{Th}	3.175		mm
Maximal erlaubter Partikeldurchmesser	$d_{p,max}$	641		μm
Durchschnittlicher Partikeldurchmesser	d_p	500		μm
Bodenstein-Zahl	Bo	200		-
Schüttdichte Katalysator	ρ_{Kat}	500		$\frac{m^3}{kg}$
Katalysatorverdünnung	b	5		-
Viskosität	η	26,8		$\mu Pa \cdot s$
Binärer Diffusionskoeffizient	$D_{1,2}$	$5.94 \cdot 10^{-7}$		$\frac{m^2}{s}$
Schmidt-Zahl	Sc	0,84		-
Katalysatormasse	m_{Kat}	10	5	g
Massenstrom Ethen	$\dot{m}_{C_2H_4}$	5	2.5	$\frac{g}{h}$
Leerrohrgeschwindigkeit	u_0	0,026	0.013	$\frac{cm}{s}$
Reynoldszahl Reaktor	$Re_{Reaktor}$	7	3	-
Axiale Peclet-Zahl	Pe_{Axial}	0.72	0.37	-
Länge der Einlaufstrecke	l_{Ein}	13.82	27.22	cm
Länge des verd. Katalysatorbettes	$l_{Bett,ver}$	62.13	31.06	cm
Länge der Auslaufzone	l_{Aus}	10	10	cm
Mears-Kriterium erfüllt		Ja	Ja	-
Fehler durch Katalysatorverdünnung	Δ	1.19	2.39	%
Gesamtlänge	l_{Ges}	85.95	68.28	cm

Als Gesamtlänge des Reaktors wurden 90 cm gewählt. Zur Kontrolle wurden weitere Betriebsfälle betrachtet, dabei zeigten sich die Reaktorlänge sowie die Länge der Einlaufstrecken als ausreichend lang dimensioniert an.

Das Fließbild der aufgebauten Laboranlage ist in Abbildung 14 zu sehen, die fertige Anlage in Abbildung 15. Zur näheren Beschreibung werden die drei Abschnitte Edukt dosierung, Reaktor sowie Produktverarbeitung und –Analytik, nachfolgend einzeln erläutert.

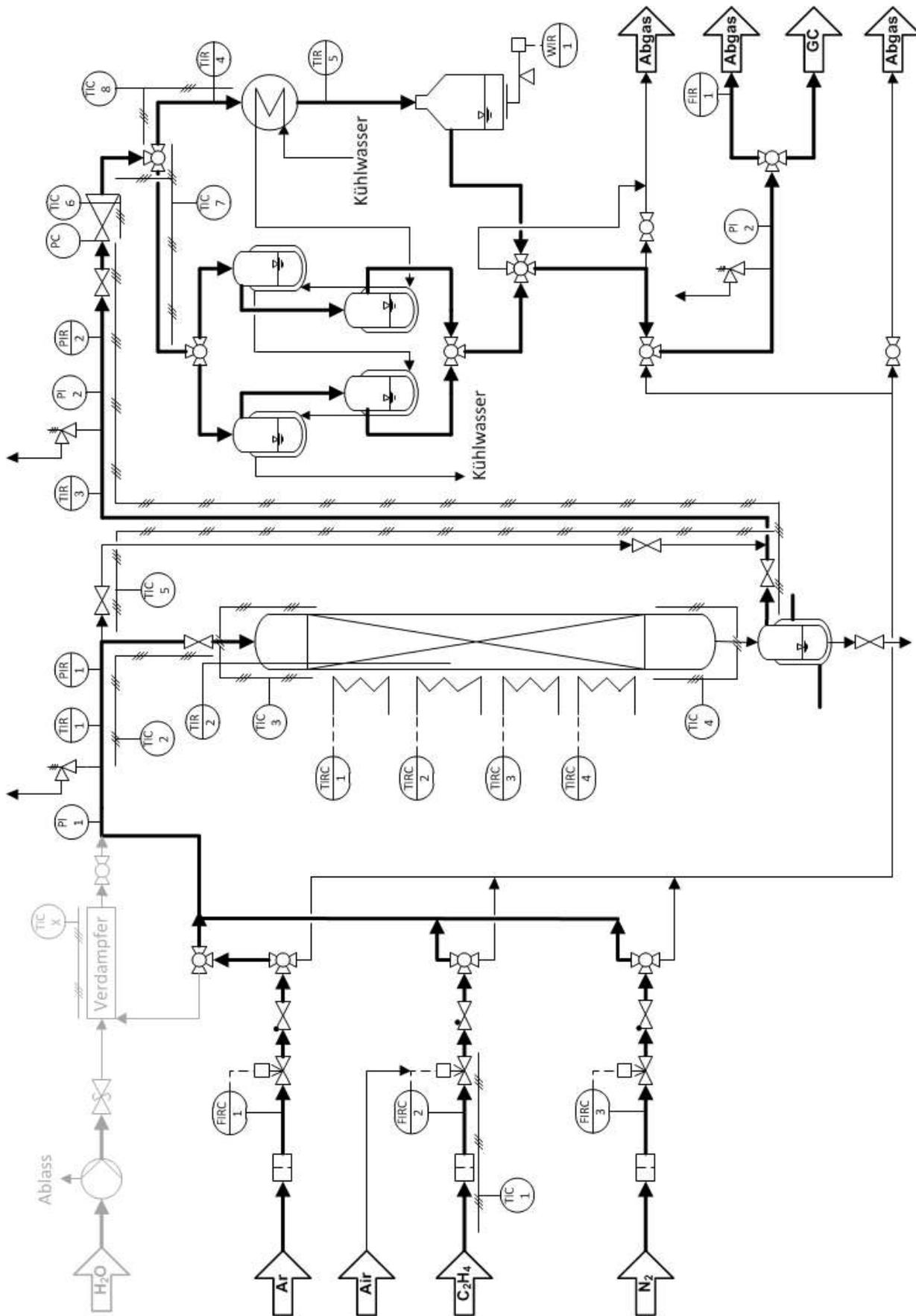


Abbildung 14: Fließbild der Laboranlage zur Untersuchung der heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung und zur Bereitstellung von Kraftstoffmustern.

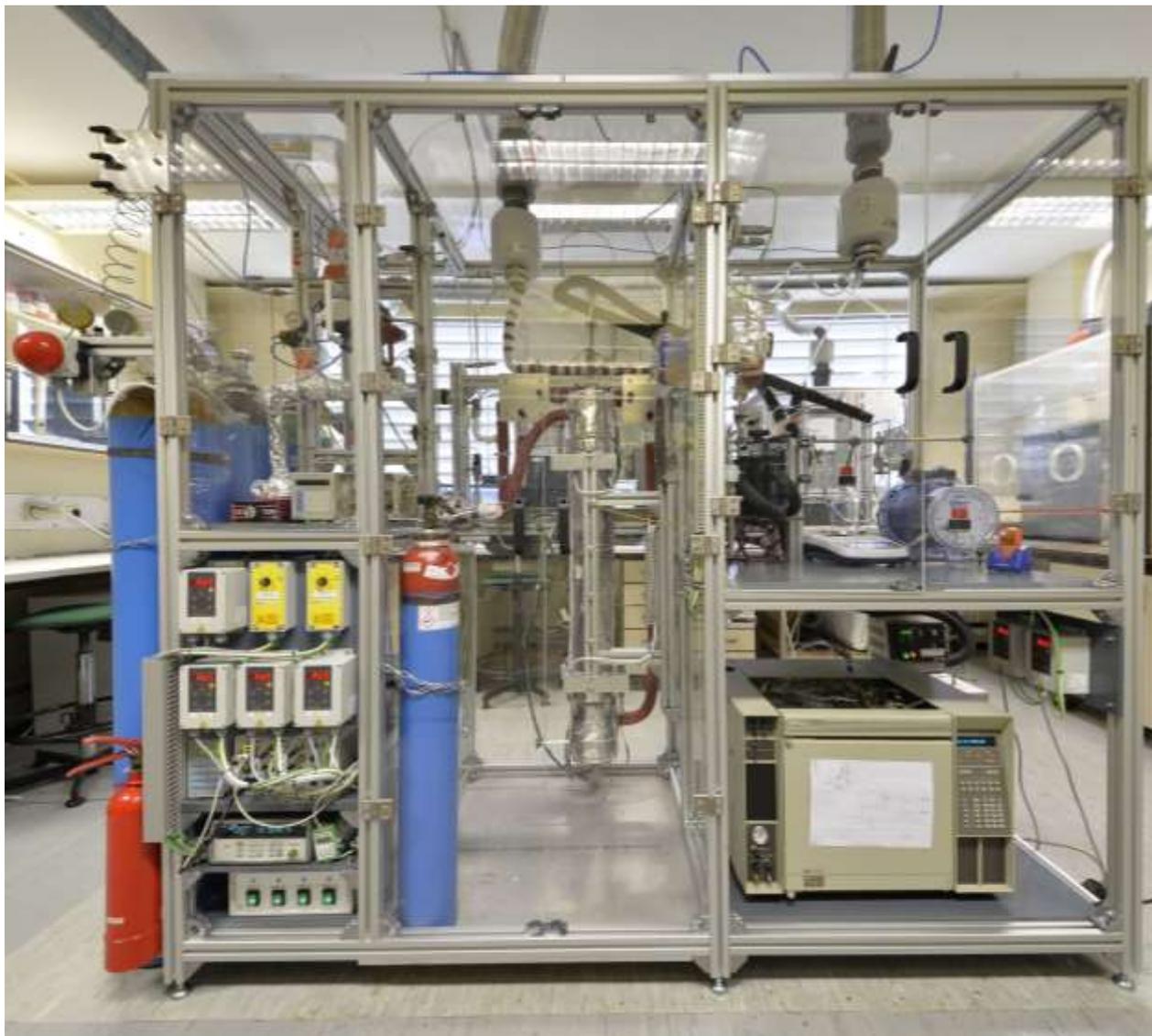


Abbildung 15: Laboranlage zur heterogen katalysierten Ethylen-Oligomerisierung.

Eduktdosierung

Die Dosierung der Inertgase Argon und Stickstoff (Ar , N_2) erfolgt über Massendurchflussregler (MFC, Bronkhorst Typ F-231M, F-201C). Um Versuche mit hohen Ethylen-Partialdrücken und gleichzeitig hoher Inertgasverdünnung zu realisieren, konnte kein baugleicher MFC eingesetzt werden. Zur Regelung des Ethylen-Massenstromes wurde ein pneumatisch angesteuertes Regelventil (Badger Meter, Typ RC 200) eingesetzt, die Erfassung des Massenstromes erfolgt mit einem an das Ventil gekoppelten Massendurchflussmesser (MFM, Bronkhorst Typ F-121M). Um eine Kondensation des Ethylens im Ventil zu vermeiden, muss die Dosierung bei erhöhter Temperatur erfolgen. Dazu werden die Rohrleitungen sowie das Ventil selbst beheizt.

Reaktor

Der 900 mm lange Festbettreaktor ist aus Edelstahl (1.4571 bzw. X6CrNiMoTi17-12-2) gefertigt und besitzt einen Innendurchmesser von 16 mm. Im Inneren des Reaktors befindet sich ein konzentrisch angebrachtes und gegenüber der Reaktionszone abgeschlossenes Rohr, welches zur Führung eines Thermoelementes (Typ K, NiCr-Ni) dient. Durch Variation der Einstecktiefe des Thermoelementes ist die Aufnahme von axialen Temperaturprofilen über die gesamte Reaktorlänge möglich. Die am untersten Punkt des Reaktors angebrachten Ventile ermöglichen die Entnahme von eventuell im Reaktor kondensierten Oligomeren während der Versuche. Um einen isothermen Betrieb des Reaktors zu ermöglichen, erfolgt die Beheizung des Reaktors über Heizpatronen (Horst). Um einen guten Wärmeübergang zwischen den Heizpatronen und der Reaktoraußenwand zu ermöglichen, sind die Heizelemente in demontierbaren Aluminiumbacken parallel zur Reaktorwand eingebracht. Im montierten Zustand umschließen die Aluminiumbacken vollständig die Reaktoraußenwand und leiten die freigesetzte Wärme von den Heizpatronen zum Reaktor. Entlang des Reaktors sind 6 Paare dieser Aluminiumbacken angebracht. Davon werden die oberen und unteren zwei Backenpaare jeweils als eine Heizzone verschaltet. Mit den verbleibenden Aluminiumbacken ergeben sich somit 4 voneinander unabhängig regelbare Heizzonen, zur Temperaturerfassung werden PT 100

Widerstandsthermometer eingesetzt. Die Temperierung der Reaktoranschlüsse erfolgt mit flexiblen Heizmanschetten (*Horst*). Abbildung 16 zeigt eine schematische Zeichnung des Reaktors.

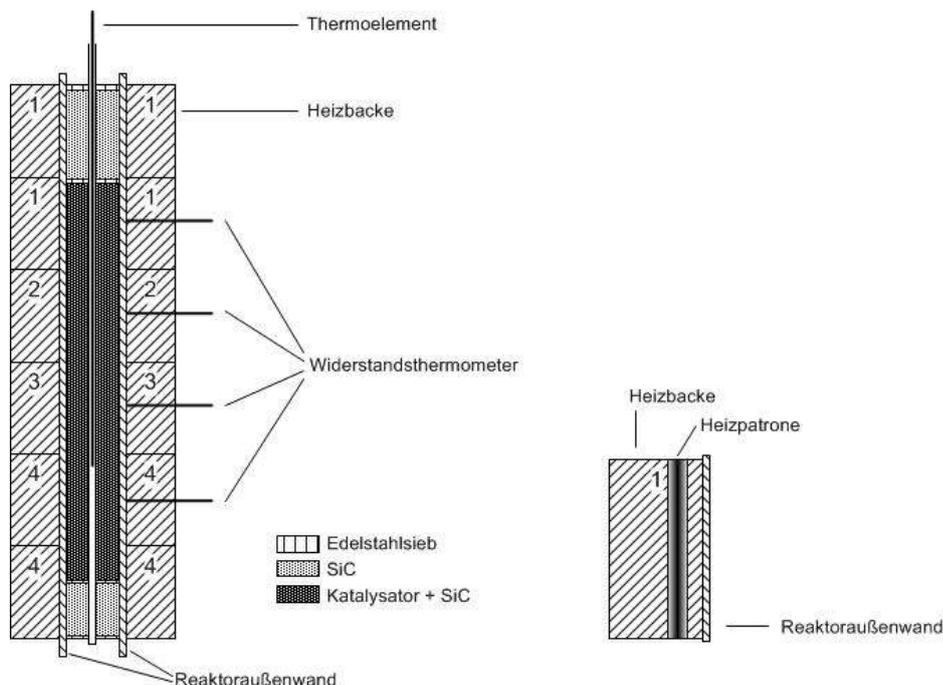


Abbildung 16: Schnittzeichnung des Reaktors im eingebauten Zustand.

Produktverarbeitung und -analytik

Die bei Verlassen des Reaktors gasförmig vorliegenden Reaktionsprodukte werden über beheizte Rohrleitungen dem Vordruckregler (*Tescom, Typ 26-1765-24-279*) zugeführt und dort auf Umgebungsdruck entspannt. Der Vordruckregler ist für den Betrieb mit hohen Medientemperaturen geeignet, weshalb keine Kühlung der Reaktionsprodukte vor dem Vordruckregler erforderlich ist. Um eine Kondensation der gasförmigen Komponenten beim Entspannen zu vermeiden wird die Armatur auf 60 °C beheizt.

Nach der Entspannung auf Umgebungsdruck können die Reaktionsprodukte wahlweise in einem Doppelrohrkühler oder in vier paarweise betriebenen Kühlfallen kondensiert werden. Die Kühlfallen erlauben die Entnahme von kleineren Probenvolumina. Durch die paarweise Anordnung können Proben entnommen werden, ohne die Messergebnisse durch die Rückstände von bereits zuvor kondensierten Produkten zu verfälschen (z.B. im Falle von geänderten Reaktionsbedingungen). Der Doppelrohrkühler soll bei der Synthese von größeren Produktmengen (Bereitstellung von Kraftstoffmustern) zum Einsatz kommen. Die nach dem Doppelrohrkühler flüssig vorliegenden Reaktionsprodukte werden in einem Behälter aufgefangen. Der Volumenstrom der nicht kondensierten Reaktionsprodukte kann mit einem Trommelgaszähler (*Ritter, Typ TG05/5*) erfasst werden, die quantitative Bestimmung der Gaszusammensetzung erfolgt Online durch einen Hewlett Packard 5890 Gaschromatographen. Der zu untersuchende Gasstrom wird durch eine Probenschleife geleitet, durch Umschalten eines 6-Wege Ventils erfolgt die Probenzufuhr. Zur Auftrennung der Analyten wird eine Rt-Alumina BOND/ Na_2SO_4 Säule (*Restek Corporation*) eingesetzt, als Trägergas wird Helium verwendet, die Detektion erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Ein exemplarisches Chromatogramm der gasförmigen Reaktionsprodukte ist in Abbildung 17 gegeben.

Die kondensierten Reaktionsprodukte werden Offline mit einem Agilent 6890N Gaschromatographen analysiert. Zur Trennung der einzelnen Komponenten wird eine DB-1 Säule (*Agilent*) eingesetzt, als Trägergas kommt Helium zum Einsatz. Die Detektion erfolgt mittels Flammenionisationsdetektor. Zur Bestimmung der Verteilung von n- und iso-Olefinen wird die von Heveling et al. beschriebene Methode angewandt [139]. Durch die Hydrierung der Olefine zu Paraffinen wird die Anzahl an Analyten verringert (keine Doppelbindungsisomerie) und die Bestimmung des Verhältnisses von verzweigten und nicht verzweigten Strukturisomeren erleichtert. In Abbildung 18 sind die Chromatogramme derselben flüssigen Reaktionsprodukte vor und nach der Hydrierung dargestellt. Die Hydrierung wird in einem Autoklaven bei 80 °C und 30 bar an einem Palladium-Katalysator durchgeführt. Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurden sowohl kommerziell erworbene und selbst hergestellte Olefin- und Paraffin-Standards eingesetzt. Zur Bereitstellung von Kraftstoffmustern wurden die Komponenten außerhalb des Siedebereichs von Benzin destillativ abgetrennt. Die dafür eingesetzte Füllkörperkolonne ist links in Abbildung 19 abgebildet. In der rechten Bildhälfte ist die Apparatur zur Hydrierung des ungesättigten Rohbenzins zu sehen.

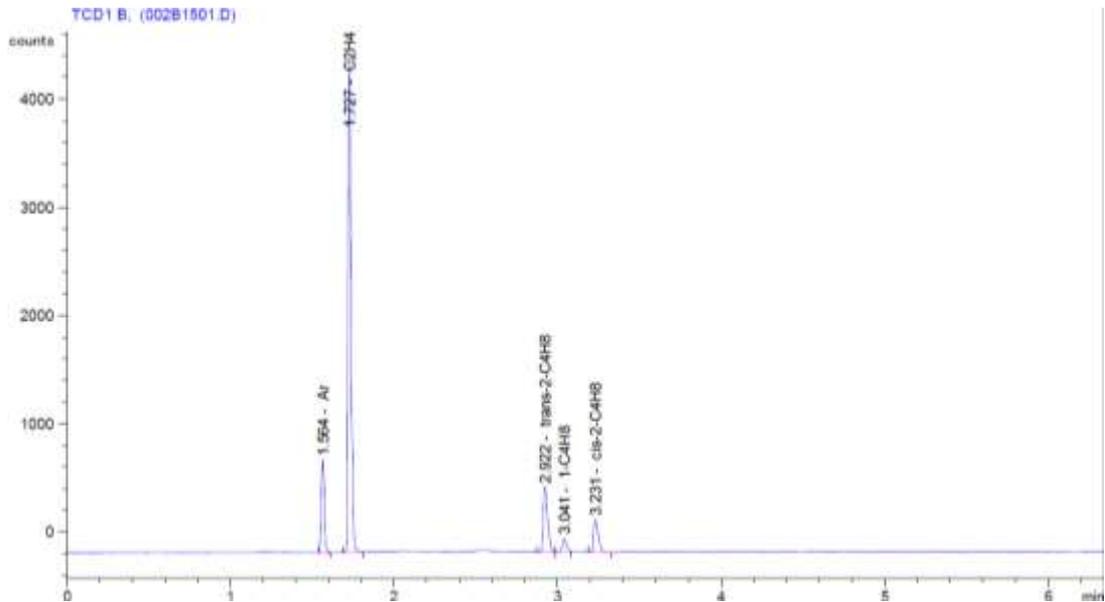


Abbildung 17: Chromatogramm der bei atmosphärischem Druck gasförmig vorliegenden Reaktionsprodukte. Argon dient als interner Standard. Bei einer Retentionszeit von 3 Minuten eluieren die drei Buten-Isomere. Komponenten mit einer höheren Anzahl an Kohlenstoffatomen werden zuvor abgetrennt und aufgefangen.

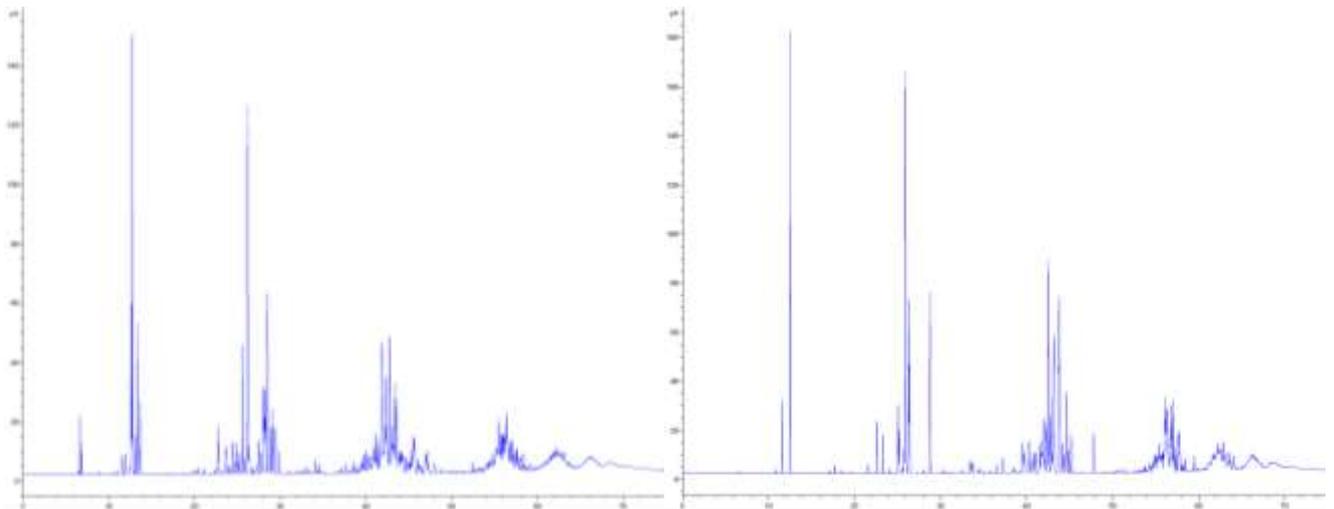


Abbildung 18: Das linke Chromatogramm zeigt ein undestilliertes Rohbenzin. Rechts ist das Chromatogramm desselben Kraftstoffes nach der Hydrierung abgebildet.



Abbildung 19: Links: Destillationsapparatur zur Abtrennung der hochsiedenden Komponenten des Oligomerbenzins. Rechts: Anlage zur Hydrierung des Rohbenzins.

AP 2.2.2 – Katalysatorscreening

Um zu Beginn eine Vorauswahl eines geeigneten Katalysatorsystems zu ermöglichen, wurden aus den drei Trägermaterialien (Siralox HPV, Sasol) Katalysatorsysteme mit Nickel-Gehalten von jeweils 1, 2 und 5 Gew.% hergestellt. Die Präparation der Katalysatorsysteme erfolgte per incipient wetness impregnation. Durch Testung bei den durch die Literaturrecherche als Standardbedingungen identifizierten Parametern von 120 °C, 35 bar und WHSV = 2 h⁻¹ sollte der Einfluss des Nickelgehaltes sowie des Trägermaterials untersucht werden. Die dabei erzielten Ethylen-Umsätze und die Ausbeuten an flüssigen Reaktionsprodukten (C₅₊) sind in der unten stehenden Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Ergebnisse des Katalysatorscreenings. Die obere Zahl (schwarz) beschreibt den Ethylen-Umsatz in Gew.%, die untere Zahl (blau) die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten in Gew.%.

Trägermaterial	Nickel Beladung (Gew.%)		
	1	2	5
Siralox 20 HPV	29 <5	98 60	>99 59
Siralox 40 HPV	86 42	>99 75	>99 80
Siralox 70 HPV	30 <5	66 17	85 36

Für eine weitere Diskussion der Ergebnisse wird für die Katalysatorsysteme folgende Nomenklatur eingeführt: NiSlim XX.Y, wobei XX den Gewichtsanteil an SiO₂ im Trägermaterial darstellt und Y die Nickel-Beladung in Gew.% beschreibt (Beispiel: 5 Gew.% Nickel auf Siralox 20 HPV Trägermaterial: NiSlim 20.5).

Bei den gewählten Betriebsbedingungen zeigen nahezu alle getesteten Katalysatorsysteme hohe Ethylen-Umsätze. Den insgesamt geringsten Umsatz von 29 Gew.% erzielte der NiSlim 20.1 Katalysator, die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten fiel zudem mit kleiner als 5 Gew.% vergleichsweise niedrig aus. Eine höhere Nickelbeladung von 2 Gew.% auf dem gleichem Trägermaterial bewirkt eine Steigerung des Umsatzes auf 98% sowie eine Erhöhung der Ausbeute auf 60%. Die weitere Anhebung des Nickel-Gehaltes resultiert nur in geringfügigen Auswirkungen auf den beobachteten Umsatz und die Ausbeute, welche aber im Bereich der Messunsicherheiten liegen.

Das Trägermaterial Siralox 40 HPV zeigte bereits mit einer Nickel-Beladung von 1 Gew.% einen hohen Umsatz von 86 Gew.% sowie eine Flüssigkeitsausbeute von 42 Gew.%. Auch hier führte eine höhere Metall-Beladung von 2 Gew.% zur Steigerung des Umsatzes auf über 99 Gew.%, die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten stieg auf 75 Gew.% an. Eine weitere Erhöhung des Nickel-Gehaltes auf 5 Gew.% hatte einen geringen Anstieg der gebildeten Menge an flüssigen Reaktionsprodukten zufolge, der Umsatz blieb mit über 99 Gew.% unverändert hoch.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen des NiSlim 70.1 unterscheiden sich kaum von denen des NiSlim 20.1 Katalysators. Mit 30 Gew.% fiel der erzielte Umsatz vergleichsweise niedrig aus, die Ausbeute von flüssigen Reaktionsprodukten lag bei unter 5 Gew.%. Wie zuvor beobachtet führt eine Steigerung der Nickel-Beladung auch bei der Verwendung dieses Trägermaterials zu einem Anstieg des Umsatzes und der Ausbeute. Bei 2 Gew.% Nickel wird ein Umsatz von 66 Gew.% erzielt, im Vergleich zu den vorher beschriebenen Katalysatorsystemen fällt diese Steigerung vergleichsweise gering aus. Die Ausbeute folgt diesem Trend, bezogen auf die vorherigen Beobachtungen fällt auch hier die Steigerung auf 17 Gew.% relativ gering aus. Bei einer weiteren Steigerung des Nickel-Gehaltes auf 5 Gew.% wird der Umsatz auf 85 Gew.% erhöht, die Ausbeute wird angehoben auf 36 Gew.%. Auch hier fallen die erzielten Anstiege vergleichsweise gering aus.

Bei allen Trägermaterialien ist ein deutlicher Anstieg des Ethylen-Umsatzes und der Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten mit zunehmendem Nickel-Gehalt erkennbar. Für die Trägermaterialien Siralox 20 und 40 HPV werden bei Metallbeladungen von mindestens 2 Gew.% in dieser Testreihe die größten Werte für den Ethylen-Umsatz sowie für die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten erreicht. Als erstes Kriterium für die Vorauswahl eines geeigneten Katalysatorsystems wurde die Ausbeute an flüssigen Reaktionsprodukten herangezogen. Die Katalysatoren NiSlim 20.1 und NiSlim 70.1 erzielten nur geringe Ausbeuten von unter 5 Gew.%, weshalb diese als nicht sehr vielversprechend eingestuft wurden und deshalb nicht weiter untersucht werden. Nach Rücksprache mit den Projektpartnern soll der produzierte Kraftstoff einen möglichst hohen Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen aufweisen, da nicht verzweigte Kohlenwasserstoffketten zu ungünstigen Verbrennungseffekten führen können. Somit wird der Gehalt an Iso-Paraffinen im hydrierten Produkt als weiteres Kriterium für die Auswahl eines Katalysatorsystems betrachtet. Ein weiteres Kriterium zur Vorauswahl stellt die Kettenlängenverteilung innerhalb des Siedebereiches von Benzin (C_5 - C_{12}) dar. Anzustreben ist eine Verteilung, die einem kommerziell erhältlichen Gerätebenzin entspricht.

Nachfolgend werden die verbleibenden Katalysatorsysteme hinsichtlich des erzielten Verzweigungsgrades der produzierten C₆- und C₈- Kohlenwasserstoffe sowie der Kettenlängenverteilung diskutiert. Abschließend soll ein geeignetes Katalysatorsystem für Parameterstudien und für die Synthese eines Kraftstoffmusters ausgewählt werden.

Abbildung 20 beschreibt die Beschaffenheit der erhaltenen Hexan- und Oktanisomere bei Einsatz der Katalysatorsysteme NiSlim 20.2 und NiSlim 20.5. Die Hexan-Fraktion besteht in beiden Fällen hauptsächlich aus n-Paraffinen, ein Unterschied zwischen beiden Katalysatorsystemen ist hier kaum zu erkennen. Der geringe Anteil an C₆-Iso-Paraffinen untermauert die in der Literatur vielfach diskutierte These, dass die Oligomerisierung zu Beginn über einen koordinativen Mechanismus abläuft, welcher hauptsächlich zu linearen Oligomeren führt. Die verzweigten Hexan-Isomere bestehen aus Methylpentanen, zweifache Verzweigungen werden nicht beobachtet. Bei der Oktan-Fraktion steigt der Anteil an verzweigten Isomeren hingegen deutlich an, hierbei erzielt der NiSlim 20.2-Katalysator einen höheren Anteil an verzweigten Isomeren. Eine mögliche Erklärung für den hohen Anteil an Verzweigungen wäre, dass diese Moleküle über Folgereaktionen der zuvor gebildeten Buten und Hexen mit sich selbst oder mit nicht umgesetztem Ethylen an den sauren Zentren des Trägermaterials über einen Carbeniumionen-Mechanismus entstehen. Auch dies wird vielfach in der Literatur diskutiert. Die Beschaffenheit der Verzweigungen der C₈-Kohlenwasserstoffe bekräftigt diese Annahme. Die höhere Nickel-Beladung des NiSlim 20.5-Katalysators führt zu einer höheren Bedeckung der sauren Zentren des Trägermaterials, wodurch weniger dieser Zentren für die Bildung von verzweigten Oktenen zur Verfügung stehen, was zu einem höheren Anteil von n-Oktenen bei diesem Katalysatorsystem führt. Die Oktan-Fraktion besteht überwiegend aus zweifach verzweigten Isomeren, dreifache Verzweigungen sind nicht vertreten. Auch dies bekräftigt die Annahme, dass die Bildung der C₈-Kohlenwasserstoffe überwiegend über einen Carbeniumionen-Mechanismus abläuft. Demnach scheinen für die Bildung der Okten mehrere parallel ablaufende Reaktionsverläufe möglich. Der geringe Anteil an linearen Ketten könnte über den gleichen koordinativen Reaktionsmechanismus gebildet werden, welcher bereits zum größten Teil für die Bildung der Hexen verantwortlich ist. Die sauer katalysierte Kopplung eines Hexen-Moleküls mit nicht umgesetztem Ethylen sowie die Dimerisierung von zuvor gebildeten Butenen an einem sauren Zentrum würden zu verzweigten Oktenen führen.

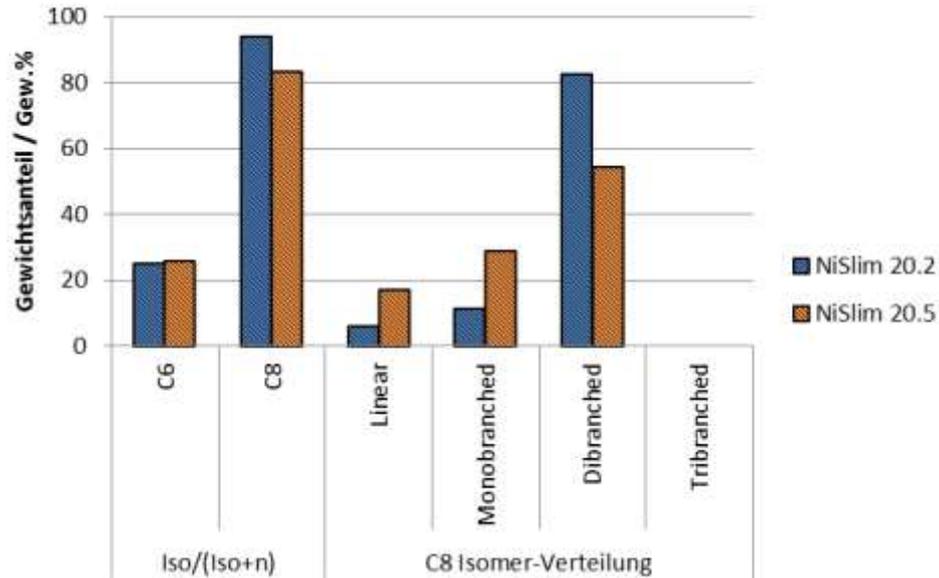


Abbildung 20: Verzweigungsgrad der flüssigen Reaktionsprodukte nach der Hydrierung für Katalysatorsysteme bestehend aus dem Siralox 20 HPV Trägermaterial mit 2 und 5 Gew.% Nickel. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 2\text{ h}^{-1}$.

In Abbildung 21 ist die Kettenlängenverteilung für NiSlim 20.2 und NiSlim 20.5 dargestellt. Die gebildeten Ketten weisen überwiegend eine gerade Anzahl an C-Atomen auf. Dies resultiert aus der Gegebenheit, dass für die Oligomerisierungsreaktion nur Ethylen als Edukt zur Verfügung steht. Kohlenwasserstoffe mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen stammen demnach aus ablaufenden Nebenreaktionen. Der Schwerpunkt der Verteilung liegt für beide Katalysatoren bei den C_8 -Kohlenwasserstoffen, für längere Ketten nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht der jeweilige Anteil an den flüssigen Reaktionsprodukten ab. Im Diagramm nimmt lediglich der Anteil der C_{13+} -Fraktion zu, dies ist bedingt durch die Summierung aller Kettenlängen mit 13 oder mehr C-Atomen zu einer Fraktion. Diese Darstellung wurde gewählt, da diese Ketten außerhalb des Siedebereiches von Gerätebenzin liegen und eine weitere Einteilung nicht zielführend ist. Die erhöhte Produktion von Ketten mit mehr als 13 C-Atomen des NiSlim 20.2 Katalysators gegenüber des NiSlim 20.5 kann durch dessen niedrigere Nickel-Beladung und dadurch höhere Anzahl an sauren Zentren, an denen die Bildung von höheren Kettenlängen abläuft, erklärt werden. Ketten mit sechs C-Atomen nehmen einen geringen Anteil an den flüssigen Reaktionsprodukten für dieses Katalysatorsystem ein. Die höhere Nickelbeladung des NiSlim 20.5 Katalysators begünstigt die Bildung von Hexenen was in einem höheren C_6 -Anteil resultiert.

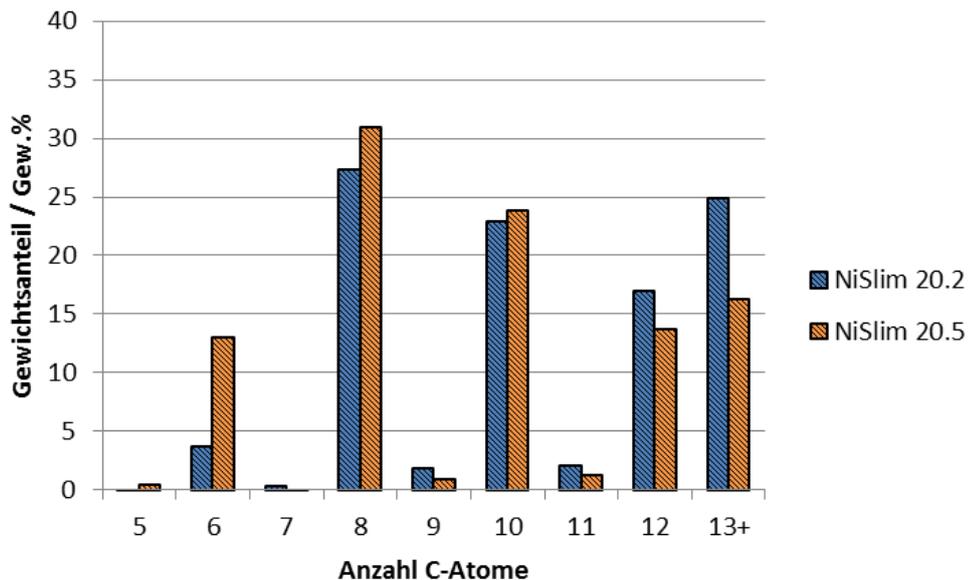


Abbildung 21: Verteilung der Kettenlängen der flüssigen Reaktionsprodukte für Katalysatorsysteme basierend auf dem Siralox 20 HPV Trägermaterial mit 2 und 5 Gew.% Nickel. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 2\text{ h}^{-1}$.

In Abbildung 22 ist der Verzweigungsgrad der flüssigen Reaktionsprodukte, der mit Katalysatoren basierend auf dem Siralox 40 HPV Trägermaterial erhalten wurde, dargestellt. Insgesamt betrachtet fällt hier der Unterschied zwischen diesen drei Katalysatoren weniger deutlich aus. Bei den Hexanen erzielt NiSlim 40.1 die höchsten Anteile an verzweigten Isomeren, mit zunehmendem Nickel-Gehalt der Katalysatoren nimmt dieser Anteil jedoch geringfügig ab. Bei den Octanen sind nur geringe Unterschiede feststellbar, NiSlim 40.2 zeigt einen leicht erhöhten Anteil von verzweigten Isomeren in dieser Kettenlänge. Zweifach verzweigte Moleküle stellen den Hauptbestandteil der C₈-Isomere dar. Analog zu dem NiSlim 20.5 Katalysator zeigt auch hier der Katalysator mit der höchsten Nickel-Beladung den geringsten Anteil an zweifach verzweigten Isomeren. Die Reduzierung dieses Anteiles fällt jedoch geringer aus, als im Fall der Siralox 20 HPV-basierten Katalysatorsysteme.

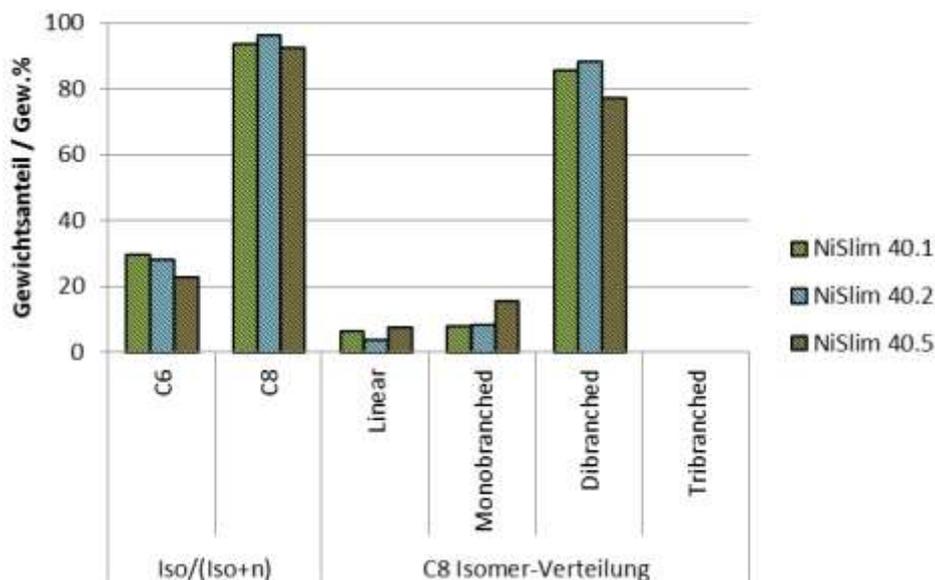


Abbildung 22: Verzweigungsgrad der flüssigen Reaktionsprodukte nach der Hydrierung für Katalysatorsysteme bestehend aus dem Siralox 40 HPV Trägermaterial mit 1, 2 und 5 Gew.% Nickel. Reaktionsbedingungen: T = 120 °C, p_{Ethylen} = 35 bar und WHSV = 2 h⁻¹.

Die Kettenlängenverteilung der flüssigen Oligomerisierungsprodukte für die Siralox 40 HPV Katalysatorsysteme sind in Abbildung 23 dargestellt. Auch hier stellen Ketten mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen den Hauptbestandteil dar. Ketten mit einer ungeraden Anzahl treten im Vergleich zu den NiSlim 20.2 und NiSlim 20.5 Katalysatoren vermehrt auf, besonders C₉- und C₁₁-Kohlenwasserstoffketten. Das hier eingesetzte Trägermaterial begünstigt demnach die Nebenreaktionen, welche zur Bildung dieser Ketten führen. Für Nickel-Beladungen von 1 und 2 Gew.% liegt der Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung bei den Octanen, bei 5 Gew.% Nickel werden jedoch bevorzugt Decane gebildet. Auffällig ist der vergleichsweise hohe Anteil an Kettenlängen außerhalb des Siedebereichs von Gerätebenzinen (C₁₃₊) von über 30 Gew.% bei allen drei Katalysatorsystemen.

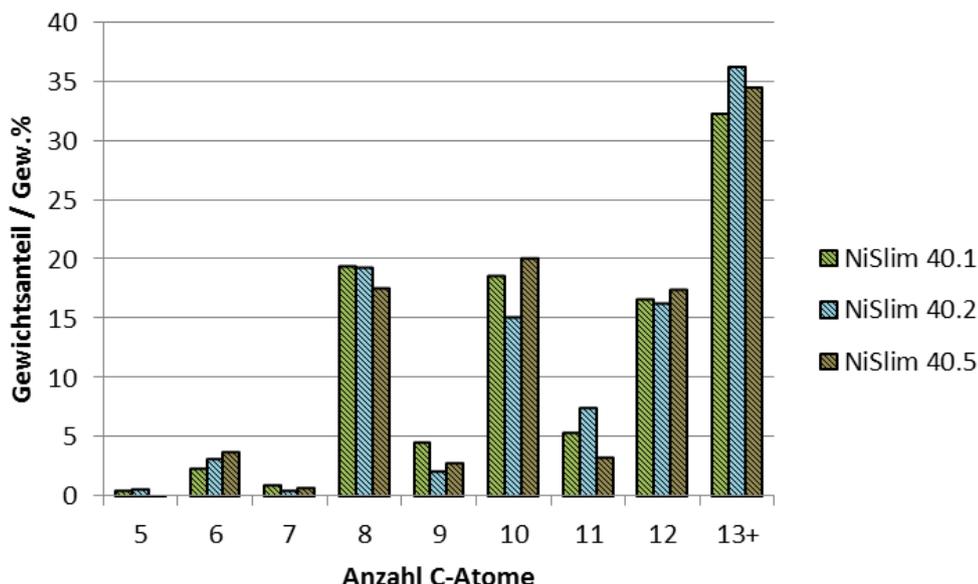


Abbildung 23: Kettenlängenverteilung der flüssigen Reaktionsprodukte der Katalysatorsysteme basierend auf dem Siralox 40 HPV Trägermaterial mit 1, 2 und 5 Gew.% Nickel. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 2\text{ h}^{-1}$.

Die Beschaffenheit der Isomere in den flüssigen Reaktionsprodukten der Katalysatoren NiSlim 70.2 und NiSlim 70.5 ist in Abbildung 24 dargestellt. Auch hier sind die Unterschiede zwischen den untersuchten Nickel-Beladungen weniger ausgeprägt. Der Anteil an verzweigten Isomeren innerhalb der Hexan-Fraktion fällt im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Katalysatoren geringer aus. Auch hier bestehen die Octane hauptsächlich aus zweifach verzweigten Molekülen. Im Vergleich zu den vorherigen Katalysatoren führt eine Erhöhung der Nickel-Beladung nicht zur Reduzierung des Gehaltes an zweifach verzweigten Molekülen, sondern zu einer Erhöhung.

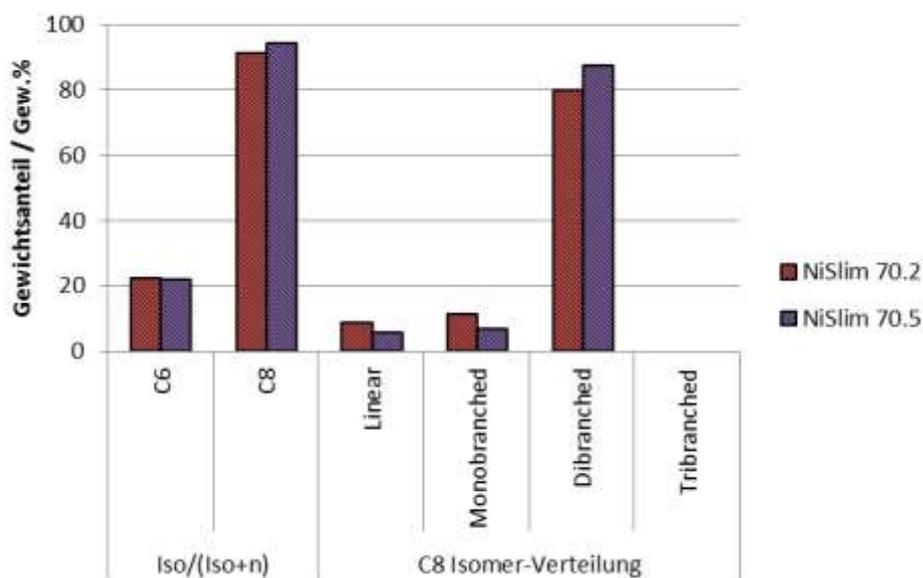


Abbildung 24: Einfluss des Nickelgehaltes auf den Verzweigungsgrad der flüssigen Reaktionsprodukte bei auf Siralox 70 HPV basierenden Katalysatorsystemen. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 2\text{ h}^{-1}$.

Bei der Betrachtung der in Abbildung 25 dargestellten Kettenlängenverteilungen fällt der sehr niedrige Anteil an Ketten mit weniger als 8 C-Atomen auf. Ähnlich zu den vorher diskutierten Ergebnissen bilden auch diese Katalysatoren überwiegend Kettenlängen mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen, der Anteil an Ketten mit ungerader Anzahl fällt bei diesen Katalysatorsystemen jedoch deutlich höher aus. Besonders die von NiSlim 70.5 gebildete Undecan-Fraktion erreicht mit 10 Gew.% den höchsten Anteil an Ketten mit ungerader C-Atomzahl innerhalb des Katalysatorscreenings. Durch Erhöhung der Nickel-Beladung von 2 auf 5 Gew.% wird der Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung von Octan hin zu Decan verschoben. Auch der Gewichtsanteil von Kohlenwasserstoffen außerhalb des Siedebereichs von Gerätebenzinen wird dadurch gesteigert. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den im Falle der auf Siralox 20 HPV basierenden

Katalysatorsysteme erhaltenen Ergebnisse. Für das Trägermaterial 40 HPV wird jedoch ein ähnliches Verhalten festgestellt.

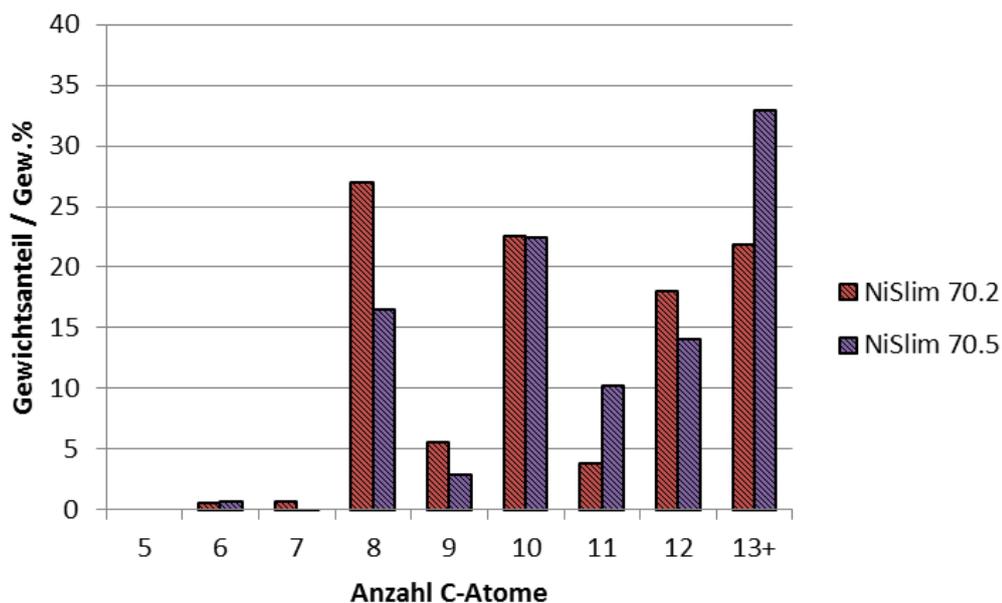


Abbildung 25: Einfluss des Nickelgehaltes auf die Kettenlängenverteilung der flüssigen Reaktionsprodukte für Katalysatorsysteme basierend auf dem Siralox 70 HPV Trägermaterial. Reaktionsbedingungen: T = 120 °C, $p_{\text{Ethylen}} = 35$ bar und WHSV = 2 h⁻¹.

Alle getesteten Katalysatorsysteme produzieren unter den gewählten Reaktionsbedingungen hauptsächlich verzweigte Kohlenwasserstoffe. Die C₆-Kohlenwasserstoffe bestehen hauptsächlich aus linearen Ketten, in der C₈-Fraktion stellen zweifach verzweigte Isomere den größten Anteil dar. In allen Fällen befinden sich nahezu zwei Drittel der produzierten Kohlenwasserstoffe im Siedebereich von Gerätebenzin. Über den Nickel-Gehalt sowie das Trägermaterial sind der Gewichtsanteil der einzelnen Kettenlängen sowie die Art und Anzahl der Verzweigungen steuerbar. Eine für alle Trägermaterialien gültige Aussage über den Einfluss der Nickelbeladung auf die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte ist jedoch nur bedingt möglich. Aufgrund des hohen Ethylen-Umsatzes von über 99 Gew.%, der hohen Flüssigkeitsausbeute von 75 Gew.% in Kombination mit dem hohen Anteil an verzweigten Molekülen in den Reaktionsprodukten stellt NiSlim 40.2 den besten Kompromiss dar. Aufgrund dessen wurde es als das vielversprechendste Katalysatorsystem für Parameterstudien und die Synthese von Kraftstoffmustern identifiziert.

AP 2.2.3 - Parameterstudien mit NiSlim 40.2

Das ausgewählte Katalysatorsystem produziert bereits unter den Reaktionsbedingungen des Katalysatorscreenings Kohlenwasserstoffe welche gut als Gerätebenzin geeignet sind. Um den Einfluss der Reaktionsparameter Verweilzeit, Temperatur und Druck auf die Beschaffenheit der Reaktionsprodukte zu untersuchen und dabei das Anwendungspotenzial als Gerätebenzin noch weiter zu verbessern, wurden Experimente mit dem gleichen Katalysator unter Variation dieser Parameter durchgeführt.

Einfluss der Verweilzeit

Abbildung 26 zeigt den Einfluss der Verweilzeit auf die Verzweigungen der Reaktionsprodukte. Gut zu erkennen ist, dass die gesamte Anzahl an verzweigten Isomeren innerhalb einer Kettenlänge mit kürzerer Verweilzeit (höhere WHSV) nur geringfügig abnimmt. In allen betrachteten Fällen stellen zweifach verzweigte Isomere den Hauptbestandteil der C₈-Fraktion dar. Dieser Anteil sinkt jedoch wenn die Verweilzeit verkürzt wird, infolge dessen wächst der Anteil an linearen und einfach verzweigten Isomeren.

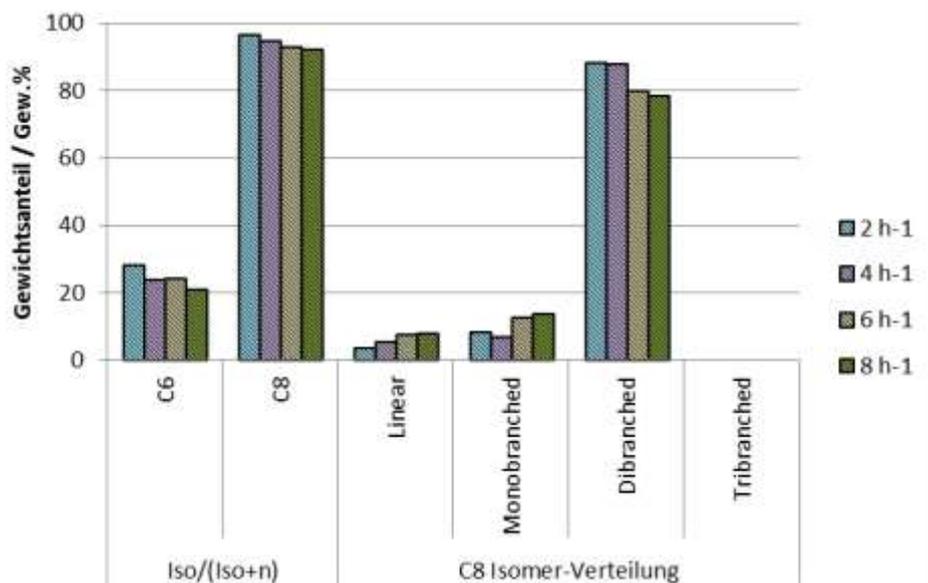


Abbildung 26 Einfluss der Verweilzeit auf die Verzweigungen der Reaktionsprodukte im Falls des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$ und $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$.

Wie Abbildung 27 zeigt, begünstigen kurze Verweilzeiten die Bildung von kurzen Oligomeren. Besonders der Anteil von Kettenlängen außerhalb des Siedebereichs von Gerätebenzinen (C_{13+}) kann durch kürzere Verweilzeiten erheblich reduziert werden. Die Lage des Kettenlängenschwerpunktes wird jedoch nicht beeinflusst, in allen vier Fällen nimmt die Oktan-Fraktion den größten Anteil ein.

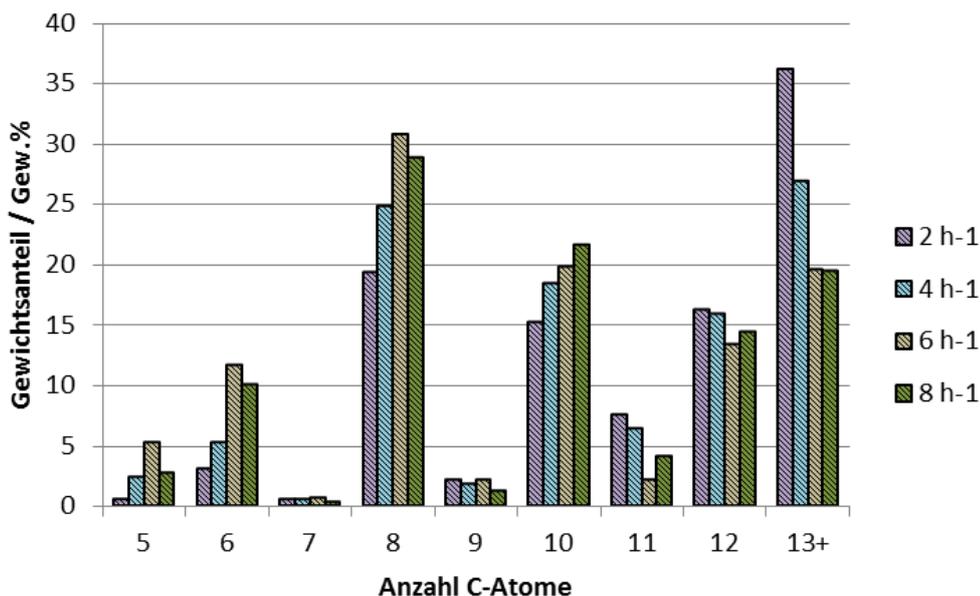


Abbildung 27: Einfluss der Verweilzeit auf die Kettenlängenverteilung der gebildeten Reaktionsprodukte im Fall des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $T = 120\text{ °C}$ und $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$.

Einfluss der Reaktortemperatur

Durch Erhöhung der Reaktortemperatur soll untersucht werden, ob erhöhte Temperaturen zu einer Steigerung des Verzweigungsgrades führen. Voruntersuchungen zeigten, dass erhöhte Temperaturen bei einem Ethylenpartialdruck von 35 bar und einer massenbezogenen Raumgeschwindigkeit von 2 h^{-1} zu Verstopfungen im Reaktor führen. Bei diesen Bedingungen wird das Kettenwachstum sehr stark begünstigt, wodurch wachsartige Oligomere gebildet werden. Diese verstopften dann das Katalysatorbett und der Versuch musste abgebrochen werden. Um die Bildung dieser Komponenten zu verhindern wurde für die Versuche mit höheren Reaktortemperaturen der Ethylenpartialdruck auf 20 bar gesenkt und die massenbezogene Raumgeschwindigkeit auf 8 h^{-1} gesteigert.

In Abbildung 28 ist die Beschaffenheit der C_6 - und C_8 -Isomere für 160, 200 und 240 °C abgebildet. Der Anteil an verzweigten Hexanen ist im Vergleich zu den vorhergehenden Screeningversuchen erhöht. Mit steigender Reaktortemperatur steigt der Anteil an verzweigten Isomeren deutlich an. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den Oktanen erkennbar, jedoch wurden bei den Screeningversuchen zum Teil höhere Werte erreicht. Entgegen den Erwartungen wurde der Anteil von zweifach verzweigten Molekülen stark reduziert.

Mit steigender Reaktortemperatur erhöht sich der Gewichtsanteil von einfach verzweigten Molekülen, bis diese bei 240 °C den Hauptbestandteil der C₈-Fraktion darstellen.

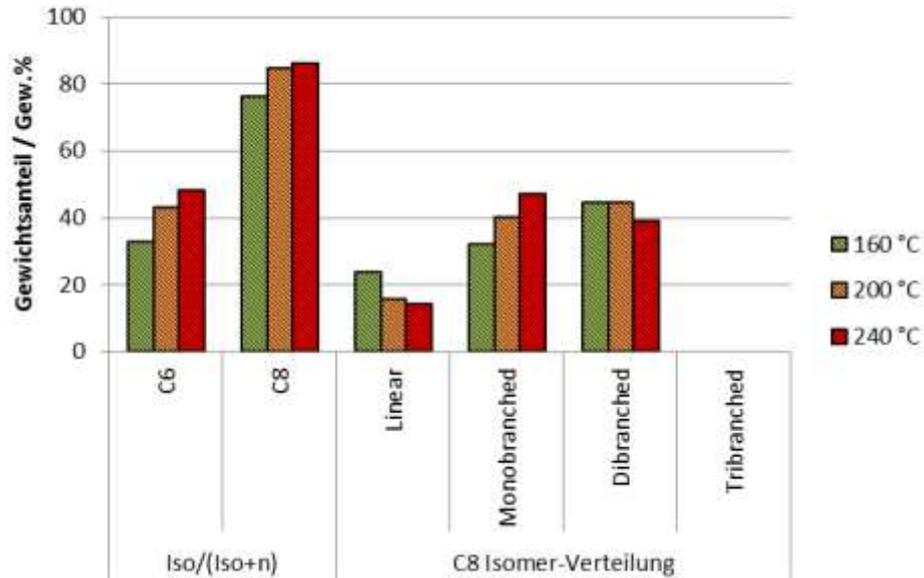


Abbildung 28: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Verzweigungen der gebildeten Reaktionsprodukte im Fall des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $p_{\text{Ethylen}} = 20$ bar und $\text{WHSV} = 8$ h⁻¹.

Die bei erhöhten Reaktortemperaturen erzielte Kettenlängenverteilung ist in Abbildung 29 dargestellt. Auch bei diesen Bedingungen werden bevorzugt Ketten mit einer geraden Anzahl an C-Atomen gebildet, erkennbar ist jedoch ein relativ hoher Anteil an Pentanen bei 240 °C. Auffällig ist der hohe Anteil von Ketten mit 6 C-Atomen, der mit steigender Temperatur weiter ansteigt, bis diese Fraktion bei 240 °C den Schwerpunkt bildet. Bei den Versuchen mit darunterliegenden Temperaturen liegt der Verteilungsschwerpunkt weiterhin bei Octan. Die Anteile für Ketten außerhalb des Siedebereichs von Gerätebenzin (C₁₃₊) sind bei diesen Bedingungen stark reduziert, mit steigender Temperatur nimmt ihr Anteil weiter ab.

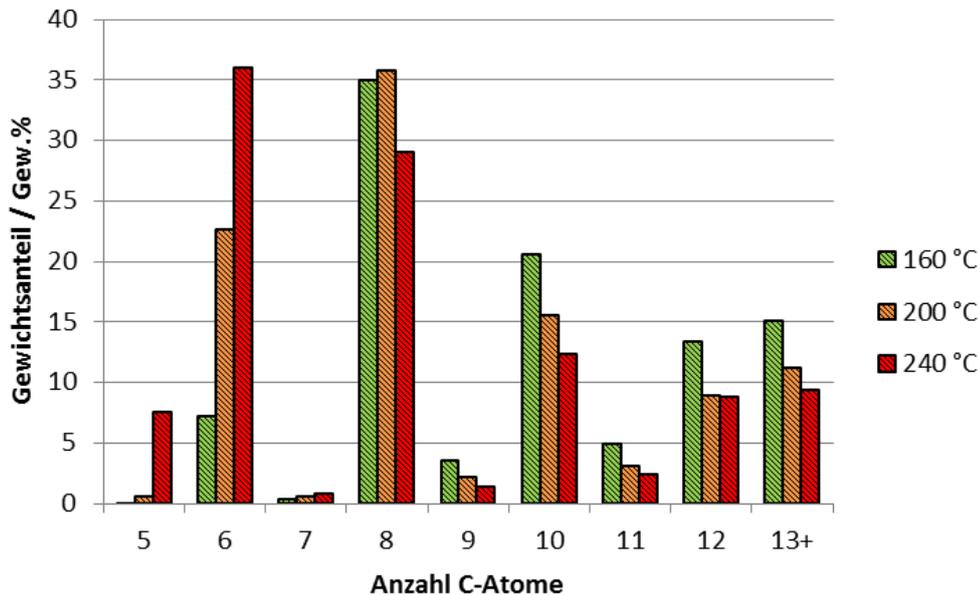


Abbildung 29: Einfluss der Reaktortemperatur auf die Kettenlängenverteilung der gebildeten Reaktionsprodukte im Fall des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $p_{\text{Ethylen}} = 20$ bar und $\text{WHSV} = 8$ h⁻¹.

Einfluss des Drucks

Die Versuche mit erhöhter Reaktortemperatur führten zu einem erhöhten Anteil an verzweigten Hexan-Isomeren, jedoch begünstigten diese Bedingungen die Bildung von einfach verzweigten Oktanen, was eine Reduktion des Anteils an zweifach verzweigten Oktanen zur Folge hatte. Aufgrund ihrer höheren Oktanzahl sind jedoch zweifach verzweigte Oktane zu bevorzugen. Die bereits zuvor diskutierten Ergebnisse lassen vermuten, dass der reduzierte Ethylenpartialdruck für die verringerte Bildung dieser Komponenten

verantwortlich ist. Um diese Annahme zu untermauern wurde ein Versuch bei 160 °C mit einer massenbezogenen Raumgeschwindigkeit von 8 h^{-1} und einem Ethylenpartialdruck von 35 bar durchgeführt.

Abbildung 30 zeigt die Auswirkungen der Erhöhung des Ethylenpartialdrucks auf die Beschaffenheit der Hexan- und Oktanfraktion. Der Anteil an verzweigten C6-Isomeren bleibt nahezu unverändert, wohingegen ein deutlicher Anstieg bei den Oktanen erkennbar ist. Durch die Druckerhöhung wird der Anteil an zweifach verzweigten C8-Isomeren unter diesen Bedingungen deutlich gesteigert. Beim Vergleich mit den Ergebnissen des bereits beschriebenen Versuches bei 120 °C, 35 bar und 8 h^{-1} (Versuche unter Variation der Verweilzeit) wird zudem deutlich, dass eine Temperatursteigerung von 120 auf 140 °C kaum Auswirkungen auf den Anteil an zweifach verzweigten Molekülen innerhalb der Oktanfraktion zur Folge hat. Somit ist ein hoher Ethylenpartialdruck für die Synthese von Benzinkomponenten zu bevorzugen.

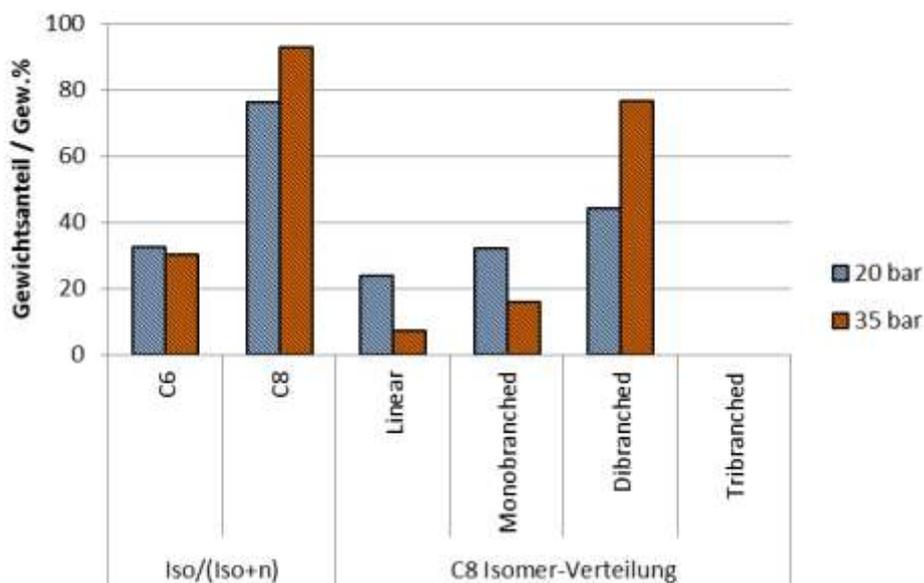


Abbildung 30: Einfluss des Drucks auf die Verzweigungen der gebildeten Reaktionsprodukte im Fall des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $T = 160 \text{ °C}$ und $\text{WHSV} = 8 \text{ h}^{-1}$.

Die Erhöhung des Ethylenpartialdrucks befördert insbesondere die Bildung von längererkettigen Verbindungen außerhalb des Siedebereichs von Gerätebenzinen (siehe Abbildung 25). Der Schwerpunkt der Kettenlängenverteilung bleibt weiterhin bei den Oktanen, obwohl ihr Anteil um fast zehn Prozentpunkte reduziert wird.

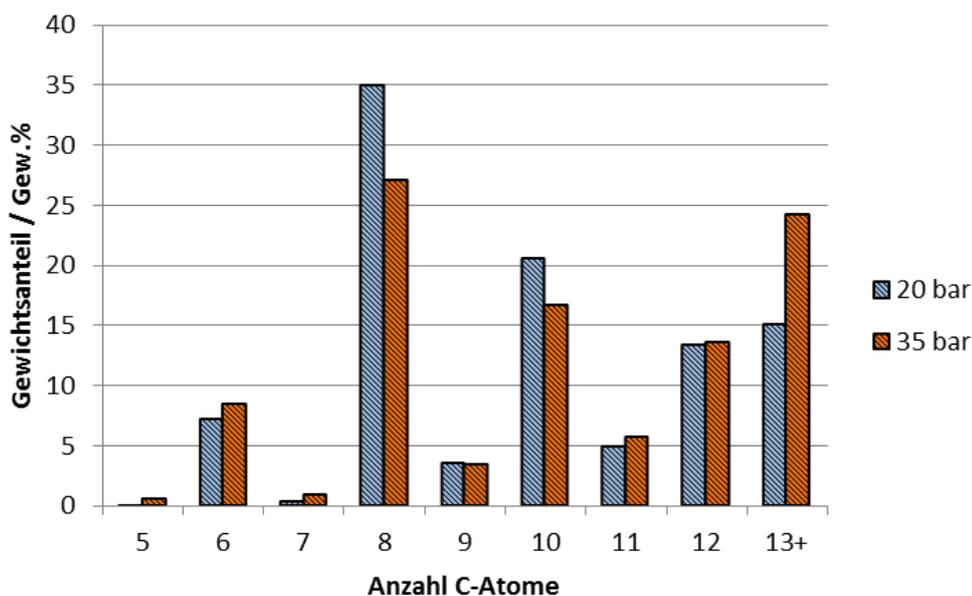


Abbildung 31: Einfluss des Drucks auf die Kettenlängenverteilung der gebildeten Reaktionsprodukte im Fall des NiSlim 40.2 Katalysators. Reaktionsbedingungen: $T = 160 \text{ °C}$ und $\text{WHSV} = 8 \text{ h}^{-1}$.

AP 2.2.4 - Kraftstoffmuster

Aufgrund der Ergebnisse der Parameterstudien für das Katalysatorsystem NiSlim 40.2 wurden folgende Reaktionsbedingungen für die Synthese eines Kraftstoffmusters herangezogen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 4\text{ h}^{-1}$. Die erhöhte massenbezogene Raumgeschwindigkeit wurde gewählt um die Ausbeute im Siedebereich von Gerätebenzinen zu erhöhen, aus dem gleichen Grund wurde von einer höheren Reaktortemperatur abgesehen, da diese die Bildung von zu langen Kohlenwasserstoffketten begünstigt. Um einen hohen Anteil an stark verzweigten Oktan-Isomeren zu erhalten, wurde bei der Synthese des Musters ein Ethylenpartialdruck von 35 bar angewandt. Nach der Synthese des Rohbenzins wurden die Komponenten mit mehr als 12 C-Atomen mittels Destillation abgetrennt und die verbliebene Fraktion hydriert. Das erhaltene Kraftstoffmuster wurde anschließend den Projektpartnern für motorische Untersuchungen und Laboranalysen zur Verfügung gestellt. Abbildung 32 zeigt das Kraftstoffmuster sowie dessen Isomerenverteilung der C_6 und C_8 Kohlenwasserstoffe. Die Kettenlängenverteilung ist in Abbildung 33 dargestellt, der zugehörige Siedeverlauf ist in Abbildung 34 zu sehen.

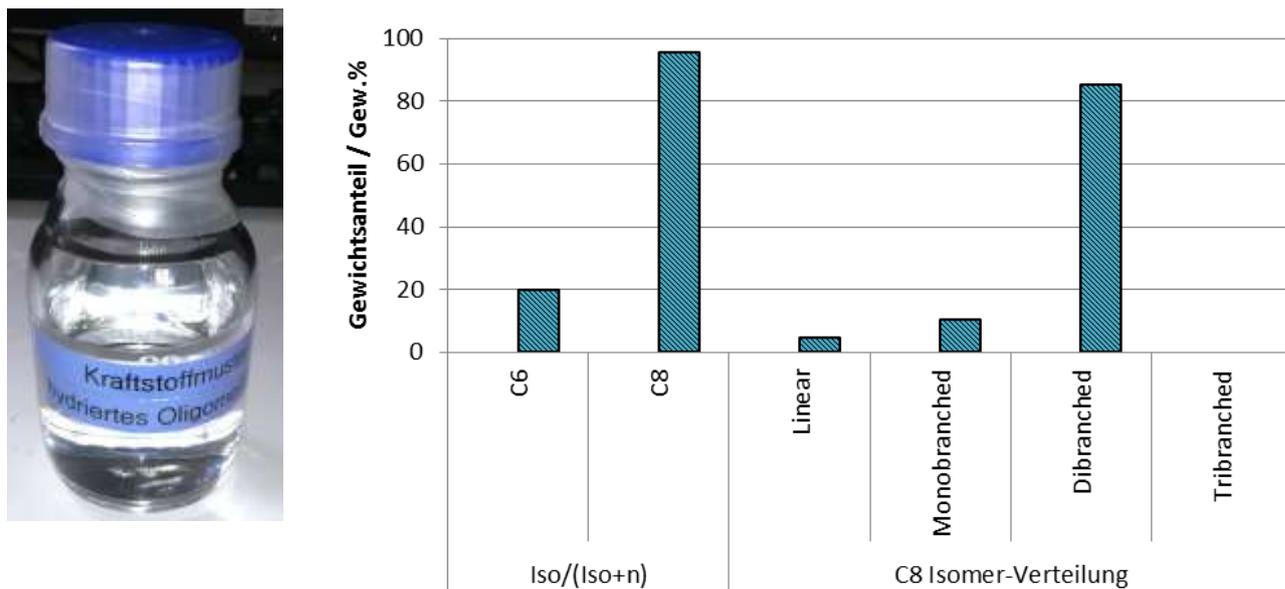


Abbildung 32: Synthetisiertes Kraftstoffmuster und Beschaffenheit der Hexan- und Oktanfraktion. Synthesebedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 4\text{ h}^{-1}$.

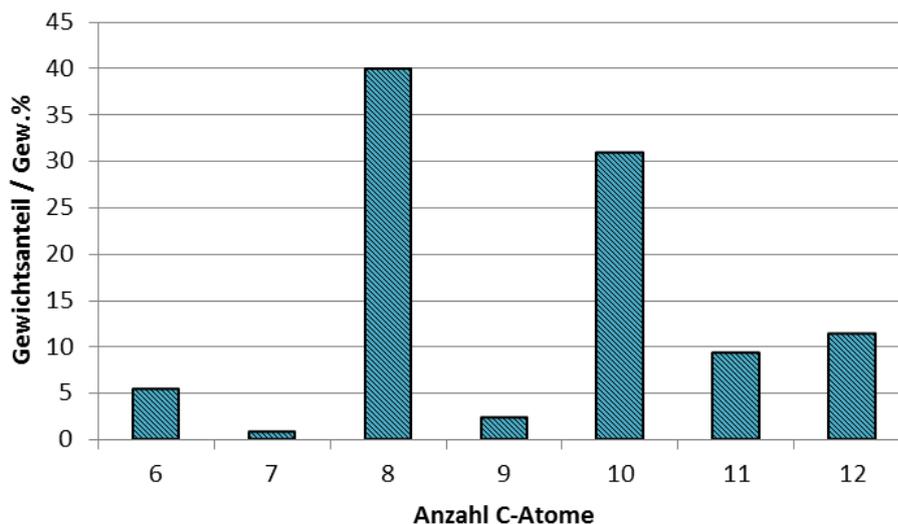


Abbildung 33: Kettenlängenverteilung des Musters. Synthesebedingungen: $T = 120\text{ °C}$, $p_{\text{Ethylen}} = 35\text{ bar}$ und $\text{WHSV} = 4\text{ h}^{-1}$.

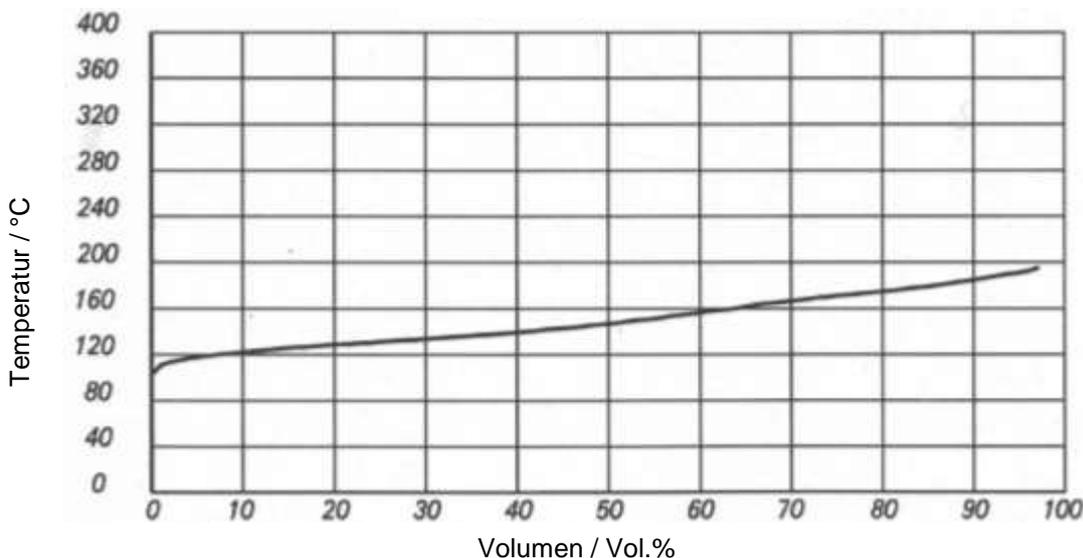


Abbildung 34: Gemessener Siedeverlauf des Kraftstoffmusters.

1.2. AP3 Prüfandaufbau und motorische Basisuntersuchungen

Festlegung der Spezifikationen für den Prüfstand und Auswahl der Versuchsmotoren

Im Rahmen des Forschungsvorhabens befasst sich das Institut für Energieeffiziente Mobilität (IEEM) der Hochschule Karlsruhe mit der Untersuchung und Bewertung des neuartigen Biokraftstoffs für kleine motorbetriebene Arbeitsgeräte (z.B. Kettensägen, Heckenschneider oder Blasgeräte) hinsichtlich seiner motorischen Eignung (z.B. Kaltstart). Um weltweit anwenderrelevante Umgebungsbedingungen (versch. Klimazonen und geodätische Höhen) zu simulieren, wurde zur Durchführung motorischer Untersuchungen eigens ein Geräteprüfstand mit Klima- und Höhensimulationskammer entwickelt, in der Temperatur und Druck konditioniert werden können.

Der erste Schritt innerhalb des 3. Arbeitspakets befasst sich überwiegend mit der Entwicklung des Prüfstands, der für die motorischen Untersuchungen notwendig ist. Dabei wurden mit den Projektpartnern zu Beginn die erforderlichen Randbedingungen ausgearbeitet. Diese umfassen sowohl den Prüfling, begrenzen diesen in seiner Leistung und Baugröße, als auch die Bedingungen unter denen der Prüfling untersucht werden soll, wie z.B. Temperaturbereich, Feuchte oder simulierte Höhe und damit den Umgebungsdruck.

Am Prüfstand sollen zunächst handgeführte Arbeitsmaschinen mit Verbrennungsmotoren wie beispielsweise Freischneider, Kettensägen oder Trennschleifer untersucht werden. Dabei wurden von der Fa. Stihl fünf mögliche Prüflinge bestimmt, die für die Untersuchungen eingesetzt werden können (siehe Tabelle 1). Für die Auslegung des Prüfstands sind zunächst nur die technischen Daten des leistungsstärksten Prüflings relevant (Tabelle 1, Prüfling 4).

Tabelle 9: Technische Daten der Versuchsträger.

	Einheit	Prüfling 1	Prüfling 2	Prüfling 3	Prüfling 4	Prüfling 5
Bezeichnung / Modell - Typ	-	4180 - FS 90	4147 - FS 460 R	1128 - MS 461	4224 - TS 800	1144 - MS 661
Variante	-	FS	FS	MS	TS	MS
Abmessungen (H/B/T)	cm	tbd mit E-Motor	tbd mit E-Motor	25,9x29,2x46,0	31,5x41,0x(89,0 mit Trennscheibe)	27,9x31,8x46,7
Gewicht	kg	4,5 + E-Motor	6 + E-Motor	6,75	12,7	7,53
2-Takt / 4-Takt	-	4-Takt	2-Takt SpV	2-Takt	2-Takt	2-Takt
Hubraum	cm ³	28,4	45,6	76,5	98,5	91,1
max. Leistung	kW	0,95	2,2	4,4	5	5,3
erforderliche Luftmenge	kg/h	5,48056425	11,6404596	22,6992843	27,1656	26,7099
Abgastemperatur	°C	750	680	~650-700	~650-700	~650-700
Motorabwärme bei Vollast ca.	kW	2,3	4,7	10,4	13,0	12,4
Schalldruckpegel	db(A)	91	101	105	101	105
Vibration am Handgriff	m/s ²	ca. 5	ca. 6	ca. 4	ca. 7	ca. 7

Zusätzlich zu den Leistungsdaten der Motoren sind Angaben zu simulierten Umgebungsbedingungen, bei denen die Versuchsträger untersucht werden sollen, für die Entwicklung eines Klima-/ Höhensimulationsprüfstands von großer Relevanz. Temperaturbereich, Simulationsdauer, geodätische Höhe und Luftfeuchte bestimmen im Wesentlichen das gesamte Anlagenkonzept und die Größe des Prüfstands. Tabelle 2 zeigt die technischen Spezifikationen des Klima- und Höhensimulationsprüfstands.

Tabelle 10: Technische Spezifikationen des Prüfstands.

Min. Simulationsdruck	650 mbar abs. (ca. 3.500 m ü.NN)
Max. Simulationsdruck	1.000 mbar abs. (ca. 0 m ü.NN)
Druckstabilität	+/- 1,5 mbar
Min. Temperatur	-28 °C
Max. Temperatur	+45 °C
Temperaturstabilität	+/- 1 °C
Max. Massenstrom	340 kg/h
Steigrate	7.500 m/min
Messraumgröße ca. (HxBxT)	900 mm x 900 mm x 1.200 mm

Anlagenschema – Kammersystem

Das Anlagenschema der entwickelten Klima- und Höhensimulationsprüfkammer ist in Abbildung 35 dargestellt und kann in drei Module unterteilt werden:

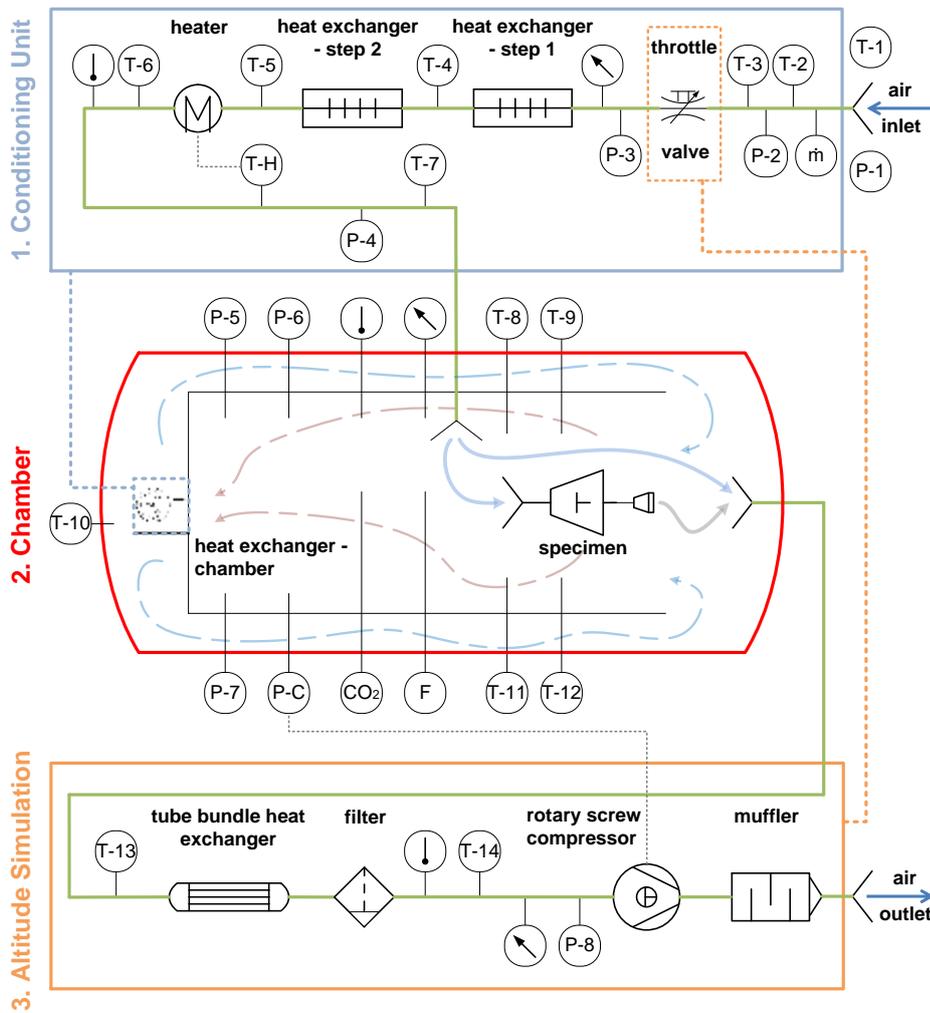


Abbildung 35: Anlagenschema des Klima- und Höhensimulationsprüfstands und Umsetzung in den Laborräumen am IEEM.

1. Konditioniereinheit

Die Konditioniereinheit wird zur Kühlung, Erwärmung und Entfeuchtung der Verbrennungsluft des Prüflings eingesetzt und ist an die Prüfzelle angeschlossen. Zusätzlich werden durch die eingebaute zweistufige Kälteanlage und der Durchlauferhitzer die Temperaturen im Inneren der Zelle geregelt.

verlassen, können die eingestellten Bedingungen nicht mehr eingehalten werden, was zu einer langsamen Drift des Drucks in der Kammer führt. Die schnelle Abtauung wird durch drei eingebaute Heizpatronen im Wärmetauscher erreicht.

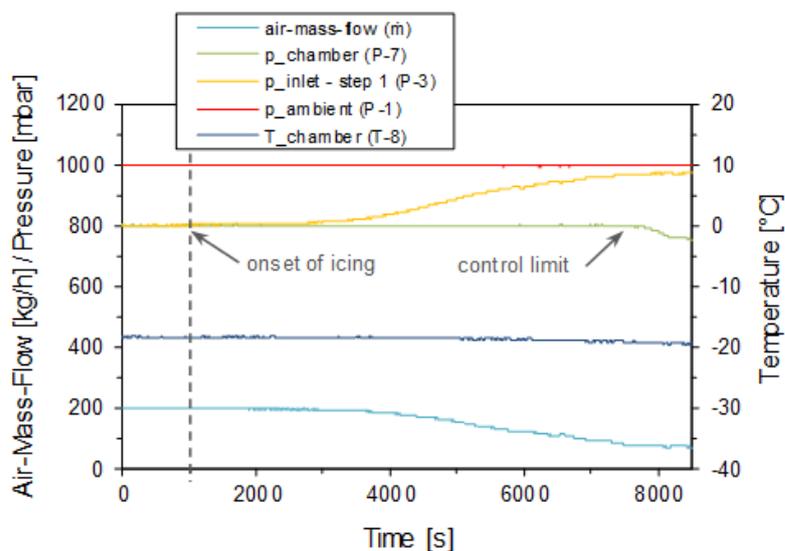


Abbildung 37: Stabile Simulationsbedingungen innerhalb der Kammer trotz gleichzeitiger Vereisung der Konditioniereinheit.

Die Implementierung einer Feuchteregelung der Ansaugluft wurde während des Entwicklungsprozesses der Konditioniereinheit verworfen, da das Hauptziel darin besteht, Experimente bei sehr niedrigen Temperaturen durchzuführen, bei denen die absolute Feuchte natürlich sehr niedrig ist. Dennoch wurden Vorbereitungen getroffen, um ein späteres Systemupgrade zu ermöglichen.

Kammer – Konzept und Entwurf

Von Beginn des Kammerentwicklungsprozesses an wurde darauf geachtet, dass sowohl technische und sicherheitsrelevante Fragen als auch Aspekte der Nutzbarkeit des Prüfstandes in das Kammerdesign einbezogen wurden. Die Kammer muss groß genug sein, um für das gesamte Arbeitsgerät geeignet zu sein, den thermischen und mechanischen Belastungen durch Temperatur- und Druckgradienten zwischen der Umgebung und dem Inneren der Kammer standzuhalten, die Abwärme aus dem Motor zu entziehen und die normale Motoratmung zu ermöglichen. Für letztere beinhaltet dies die Bereitstellung ausreichender Verbrennungsluft und die Evakuierung des heißen Abgases, wobei eine Ansammlung von Restgas in der Kammer vermieden wird. Die Anforderungen, die in der frühen Entwurfsphase festgelegt wurden, waren die folgenden:

Im Inneren der Zelle können verschiedene Temperatursimulationen durchgeführt werden. Gleichzeitig kann innerhalb der Zelle ein Unterdruck eingestellt werden, bei denen Höhenlagen bis zu 3.500 m ü.NN simuliert werden können. Der Druckbehälter ist somit, vor allem durch den im Inneren der Kammer herrschenden Unterdruck, großen Belastungen (bis 35 kN/m²) ausgesetzt. Dementsprechend wurde bereits beim Zellenentwurf drauf geachtet, dass sowohl technische, als auch sicherheitsrelevante und benutzerfreundliche Aspekte frühzeitig in die Konstruktion miteinfließen. Die Anforderungen, die in der frühen Entwurfsphase festgelegt wurden, waren die folgenden:

- Zufuhr von Frischluft in die Kammer (Verbrennungsluft)
- Absaugung von heißen Abgasen aus der Kammer
- Unterdruckregelung zur Höhensimulation innerhalb der Kammer
- Temperaturregelung in der Kammer
- Regelung der Zulufttemperatur
- Belastbarkeit bis max. 35 kN/m² (Spannung auf ca. 3500 m ü.NN.)
- Kühlung des (luftgekühlten) Prüflings und Luftführung innerhalb der Kammer
- Absorption von Schwingungen des Verbrennungsmotors durch Schwingungsdämpfer
- Anschluss der Versorgungsleitungen an die Höhensimulationskammer
- Gute Zugänglichkeit während des Einrichtbetriebs
- Startvorrichtung zur Fernsteuerung von handgeführten Elektrowerkzeugen

Für die Zellenform wurden sowohl die kleine, fertigungstechnisch günstige Rechteckform als auch der Zylinder in Betracht gezogen (siehe Abbildung 38). Zwei Kriterien bestimmen maßgeblich die Abmessung und damit auch die Form der Druckkammer. Zum einen die Größe des Versuchsträgers mit Werkzeug (z.B. Kettensäge mit Schwert), inkl. der für den Betrieb und die wissenschaftliche Untersuchung erforderlichen

Ausstattung, wie Fernstartkomponenten und Messtechnik. So wurde in der Zelle für den Größten Versuchsträger ein Gesamtvolumen von etwa 1 m³ vorgesehen. Indirekt beeinflusst aber auch die Motorabwärme des luftgekühlten Prüflings die Größe der Zelle. Um die Wärmemenge von insbesondere luftgekühlten Motoren, die beim Betrieb unter Volllast entsteht, auch bei tiefen Temperaturen abführen zu können, wurde ein eigens für diese Anwendung vorgesehener Verdampferblock in der Kammer installiert. Die Kälteanlage in der Kammer weist bei einer Temperatur von -20°C eine Kälteleistung von 12,5 kW auf und wird nach dem Konzept der Kammer im Inneren der Zelle verbaut. Aufgrund der mechanischen Druckbelastung auf die Zellenaußenwände und dem notwendigen Raum im Inneren der Zelle für Versuchsträger, Verdampferblock und einen zusätzlichen Ventilator für die Umluftkühlung, wurde das Konzept der Rechteckform aus fertigungstechnischen Gründen verworfen.

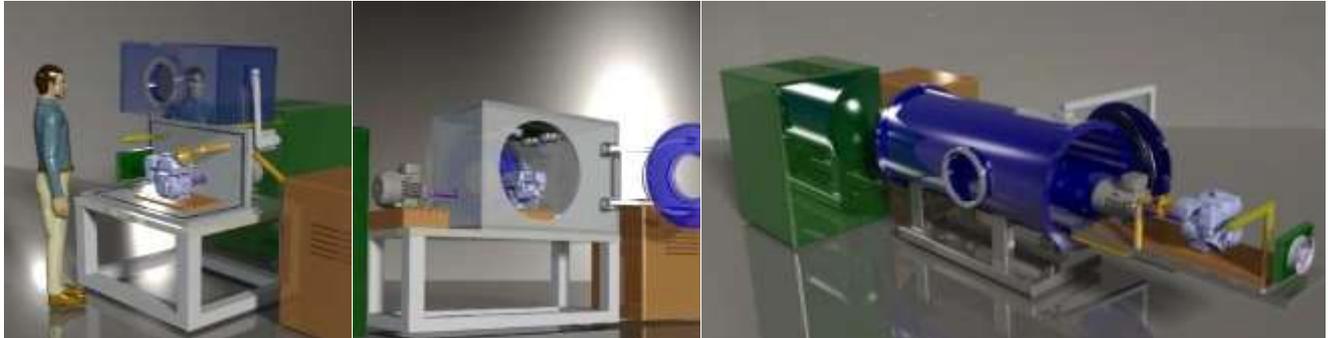


Abbildung 38: Zellenkonzepte – Rechteckform und Druckzelle.

Im Entwurf wurde vorgesehen, dass sämtliche Versorgungsleitungen (elektrisch, pneumatisch, Messtechnik, Zu- und Abluft) durch einen feststehenden Teil durchgeführt werden, zu dem auch die freitragende Tischkonstruktion gehört, auf die der Prüfling aufgespannt werden kann (siehe Abbildung 39).

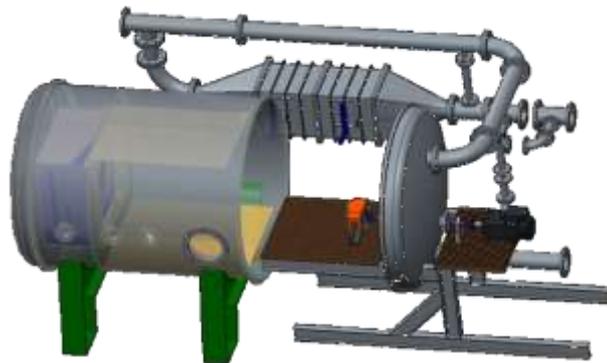


Abbildung 39: Erster Entwurf – Druckzelle mit feststehender Tischkonstruktion.

Die Verbrennungsluft des Motors wird von der Höhensimulationseinheit aus der Umgebungsluft angesaugt und vor dem Einführen in die Prüfkammer durch die Konditioniereinheit geleitet. Ein modulares und verstellbares Rohrsystem innerhalb der Kammer dient dazu, den Ein- und Ausluftstrom auf unterschiedliche Positionen in der Kammer auszurichten. Das Abgasrohr ist in Richtung des Motorschalldämpfers ausgerichtet und ermöglicht die Absaugung des heißen Abgases (bis 700 °C). Der Zweck der Strömungsführung ist es, eine Ansammlung von Abgasen in der Kammer zu vermeiden. Gleichzeitig wird jedoch die CO₂-Konzentration in der Kammer mit einem CO₂-Sensor überwacht (siehe Abbildung 40), der als Indikator für Restgas dient. Experimente mit einem Motor der unter Volllast läuft zeigten, dass der CO₂ Gehalt in der Kammer im Laufe der Zeit nicht ansteigt und belegten damit, dass das gesamte Abgas abgesaugt wird (siehe Abbildung 41)

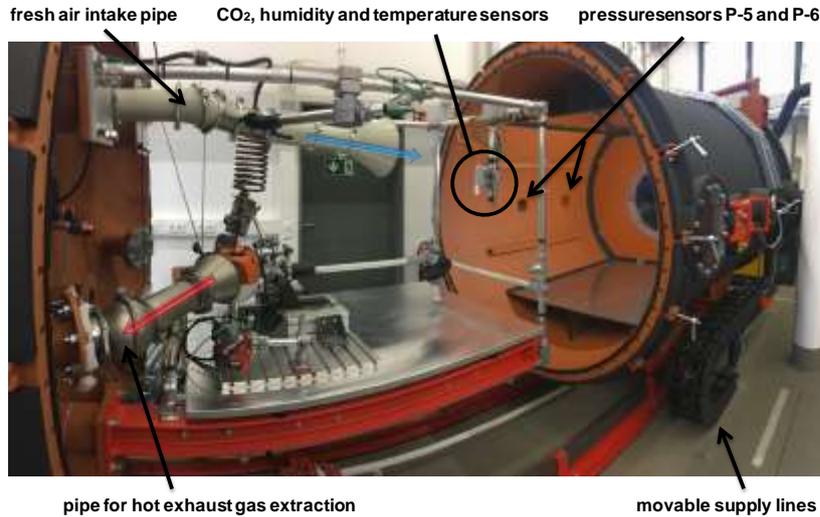
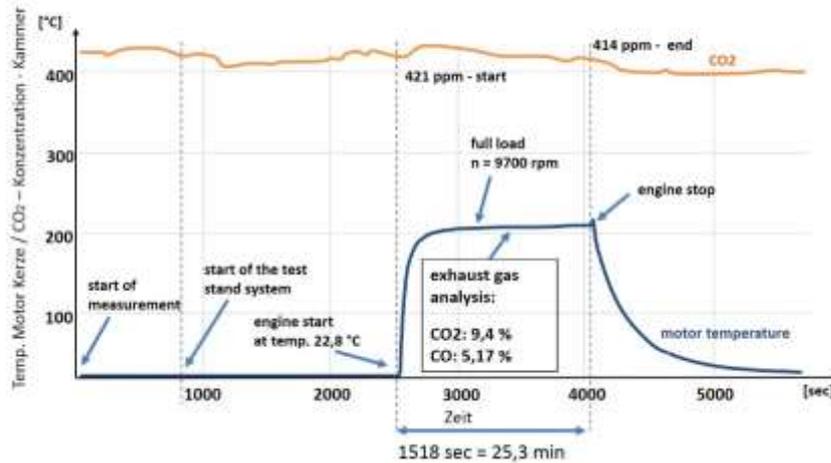


Abbildung 40: Offene Prüfwelle mit Blick auf den Prüftisch.

CO₂ – Konzentration in der Kammer bei Motorbetrieb unter Volllast

Abbildung 41: CO₂- Konzentration in der Kammer bei unter Volllast betriebenen Motor.

Um sicherzustellen, dass das entnommene Gemisch auch bei Fehlzündungen nicht brennbar ist, wird das Abgas mit einem Mindestverhältnis von 1:5 verdünnt. Aus diesem Grund wird der in die Kammer eintretende Luftmassenstrom mithilfe eines im Konditionierungsmodul installierten Massenstrommessers überwacht. Der bewegliche Teil der Kammer, der den Wärmetauscher enthält, ist auf einem motorgetriebenen Schlitten montiert und kann entlang eines Schienensystems bewegt werden. Dadurch kann der Prüfstandsbedreiber die Kammer automatisch öffnen und schließen und Zugang zum Prüfträger erhalten (siehe Abbildung 42).

Ein wichtiger Bestandteil eines Motorenprüfstands ist die Leistungsbremse. Für den zukünftigen Einsatz einer Bremse im Prüfstand wurden bei der Entwicklung Vorkehrungen getroffen, um eine Nachrüstung zu ermöglichen. So ist es möglich die Bremse und den Prüfling auf dem 1,2 m langen Tisch im inneren der Kammer zu platzieren. Muss der Tisch dann Aufgrund des zusätzlichen Gewichts durch die Bremse abgestützt werden, können Stahlträger (siehe Abbildung 43) in dem oberen fixierungspunkte der Kammer angebracht werden und so den Tisch versteifen. Wenn der Platz auf dem Tisch im inneren der Kammer anderweitig verwendet werden soll, kann die Bremse auch außerhalb der Kammer aufgebaut werden. So sind Vorkehrungen getroffen worden, die den Anbau eines zusätzlichen Tisches außerhalb der Kammer ermöglichen. Für die Durchführung der Welle, die den Motor und Bremse verbindet, wurde ein Flansch im Deckelelement der Kammer vorgesehen. Die Welle wird durch den Flansch geführt und abgedichtet, so dass die Leistungsbremse den extremen Bedingungen in der Kammer nicht ausgesetzt ist. Abbildung 43 zeigt die mögliche Positionierung der Bremse im Klima- und Höhensimulationsprüfstand.

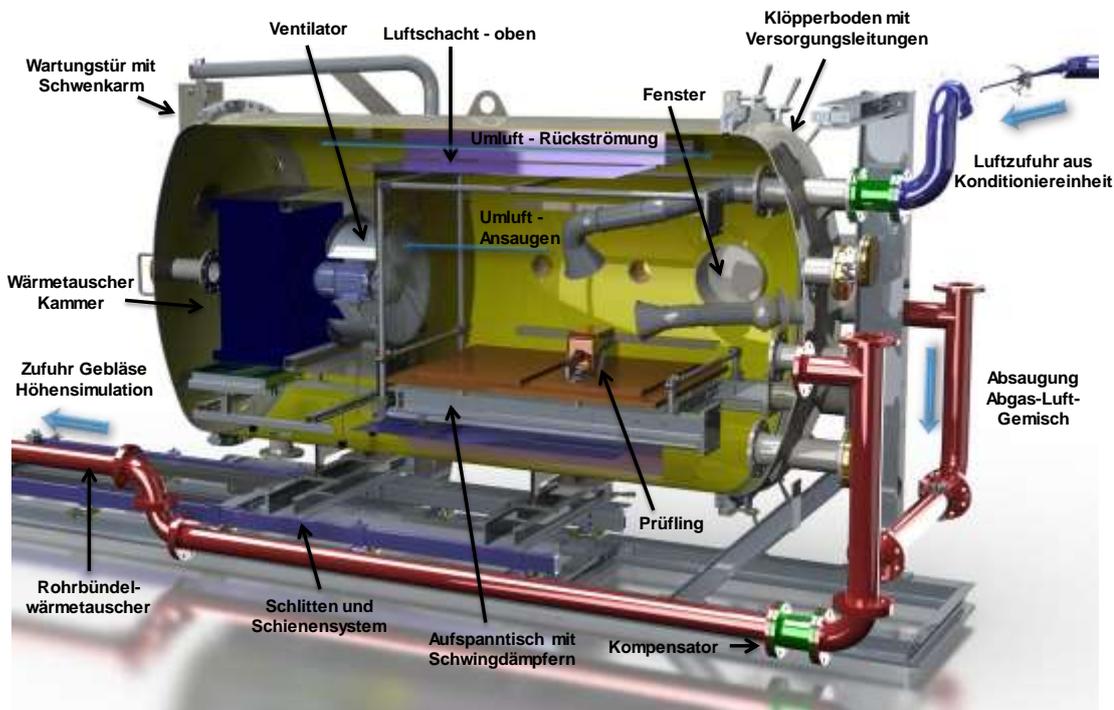


Abbildung 42: Klima- und Höhensimulationskammer als CAD-Schnittmodell.

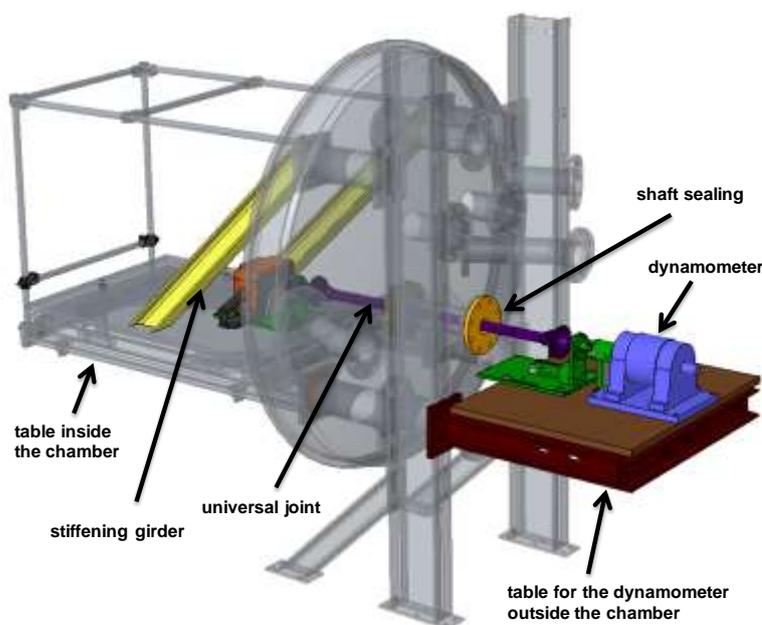


Abbildung 43: Mögliche Einbaulage einer Leistungsbremse am Prüfstand.

Motor- und Kammerkühlung

Ein großer Teil der in Verbrennungsmotoren freigesetzten Kraftstoffenergie wird als Abwärme abgegeben, ohne zur Motorleistung beizutragen. Ein Teil dieser Abwärme verbleibt im heißen Abgas, der andere Teil wird über die Motorkühlung abgeführt. Luftgekühlte Motoren, wie sie in herkömmlichen handgeführten Arbeitsmaschinen verwendet werden, sind für die Motorkühlung auf natürliche und erzwungene Konvektion angewiesen. Während dieser Anteil der Abwärme im Außenbereich frei an die ruhige Umgebung abgegeben werden kann, ist der Betrieb in engen Räumen wie der luftdichten und belüfteten Konditionierungskammer eine große Herausforderung. Um die normalen Betriebsbedingungen innerhalb der Kammer realitätsnah wiedergeben zu können, mussten mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Zunächst muss die Luft in der Kammer gekühlt werden, um einen Temperaturanstieg bei laufendem Motor zu vermeiden. Zweitens sollte versucht werden, Temperaturgradienten innerhalb der Kammer (z.B. Hot Spots) zu minimieren. Drittens sollten die Prüfkörper keinen hohen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt werden, da sie den konvektiven Wärmeübergang für die Motorkühlung verbessern und den Gasaustauschprozess des Motors beeinflussen würden.

Für die Klimatisierung des Innenraums wurde die Umluftkühlung gewählt. Die Luftmenge, die zur Kühlung des Motors bei maximaler Last und einer Lufttemperatur von -20 °C benötigt wird, beträgt etwa $7500\text{ m}^3/\text{h}$. Um die Druckverluste in der Kammer während des Betriebs unter diesen Bedingungen zu bestimmen, wurde eine CFD-Analyse durchgeführt. Dadurch konnte das Druckverhältnis des Ventilators berechnet werden, um dessen Leistungsanforderungen zu bestimmen und die Strömungsverhältnisse innerhalb der Kammer zu analysieren (siehe Abbildung 44). Die Abbildung zeigt die Verteilung der Luftgeschwindigkeit entlang der Behälterachse, die ausschließlich durch den Ventilator verursacht wird. Basierend auf den Simulationsergebnissen wurde die Position des Tisches so eingestellt, dass das Arbeitsgerät im strömungsberuhigten Bereich eingespannt wird und somit keinen hohen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt ist.

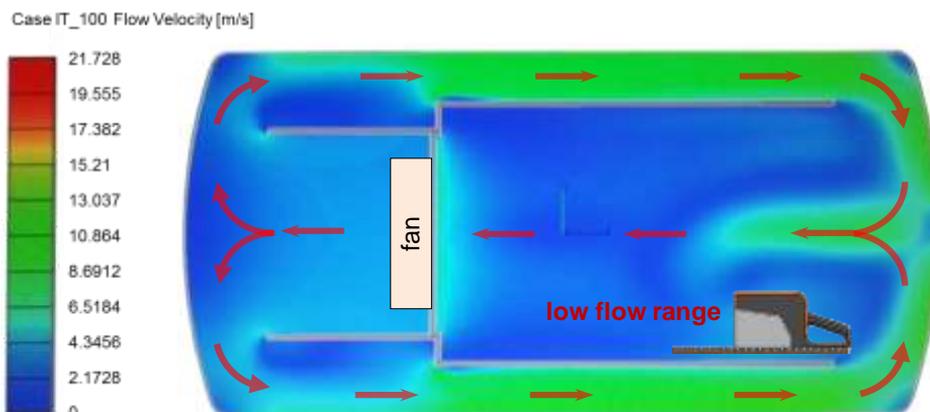


Abbildung 44: Geschwindigkeitsverteilung im Behälter bei axialer Förderung.

Während dies für die Simulation des kontinuierlichen Außenbetriebs von Vorteil ist, dauert der Kühlvorgang nach dem Abstellen des Motors deutlich länger. Dies reduziert beispielsweise bei Kaltstartuntersuchungen die Anzahl der möglichen Tests pro Tag. Als Gegenmaßnahme ermöglicht der Prüfstand eine Absenkung der Kammertemperatur während der Kühlphase, um den Kühlprozess zu beschleunigen und Leerlaufzeiten zu minimieren. Um die Motorkühlung weiter zu verbessern, kann innerhalb der Kammer ein Luftleitblech installiert werden, das den Kaltluftstrom direkt zum Motor leitet.

Abbildung 45 stellt die drei verschiedenen Kühlstrategien eines auf 90 °C erwärmten Motors (Messposition neben der Zündkerze) nach einem Kaltstarttest dar. Bei einer simulierten Umgebungstemperatur von 24 °C und einer im strömungsberuhigten Bereich montierten Prüflings dauert der Kühlvorgang etwa 67 Minuten nach dem Abstellen des Motors. Wird die Kammertemperatur während des Kühlvorgangs gesenkt, kann die Abkühlzeit bei gleichen Strömungsbedingungen um 50 % auf ca. 33 Minuten reduziert werden. Bei der Umlenkung des Luftstroms in der Kammer in Richtung Motor durch ein Leitblech kann die Kühlzeit um weitere 8 Minuten reduziert werden.

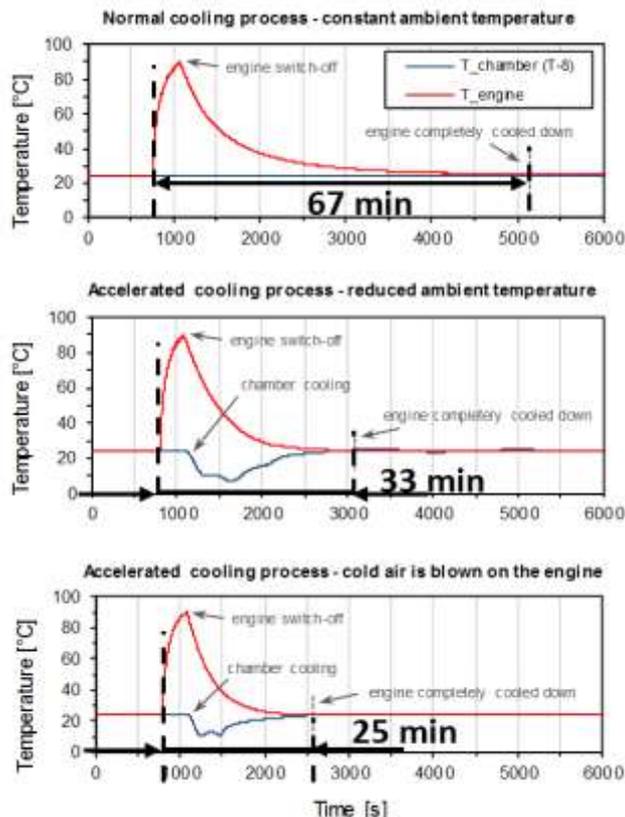


Abbildung 45: Kühlvorgang eines Prüflings bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen in der Kammer, im strömungsberuhigten Bereich (obere und mittlere Abbildung) und angeströmter Motor (untere Abbildung).

Kälteanlage

Die Kälteanlage ist ein wesentlicher Bestandteil des Klima- und Höhensimulationsprüfstands. Sie dient einerseits dazu die Frischluft, die dem Behälter zugeführt wird, in zwei Stufen abzukühlen und mit der dritten Stufe zusätzlich die Temperatur innerhalb der Kammer konstant zu halten.

Konstruktion, Fertigung und Aufbau der zusätzlichen Kälteanlagenkomponenten, wie z.B. des Verdichtergestells (siehe Abbildung 46), sowie der Installation der Kältetechnik in die Räumlichkeiten des IEEM und in die Anlage wurde von der Hochschule durchgeführt. Die Verrohrung, Lötarbeiten und der Schaltschrankbau erfolgte durch den Kälteanlagenbauer.

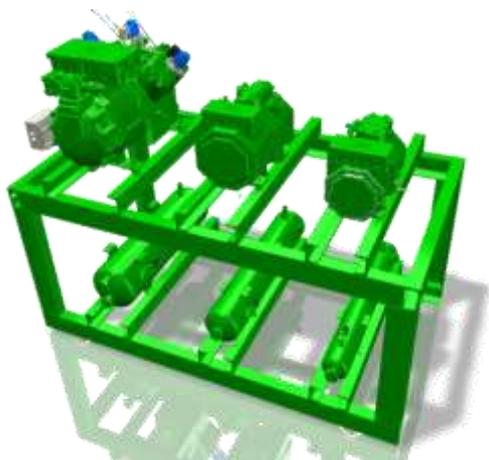


Abbildung 46: CAD Modell des Verdichtergestells (links); Verdichter und Schaltschrank für Kälteanlage (rechts).

Abbildung 47 zeigt die Kälteleistung der Kälteanlage in der Kammer für verschiedenen Temperaturen. So kann die Kälteanlage der Kammer, ohne Zusatzkühlung von Step 1 und Step 2, bei -20°C eine Kälteleistung von ca. 12 kW aufbringen. Die Kälteleistung der Kälteanlage steigt mit höheren Simulationstemperaturen. So kann alleine mit der Kälteanlage im Inneren der Kammer, bei 0°C eine Wärmemenge von ca. 33 kW abgeführt werden.

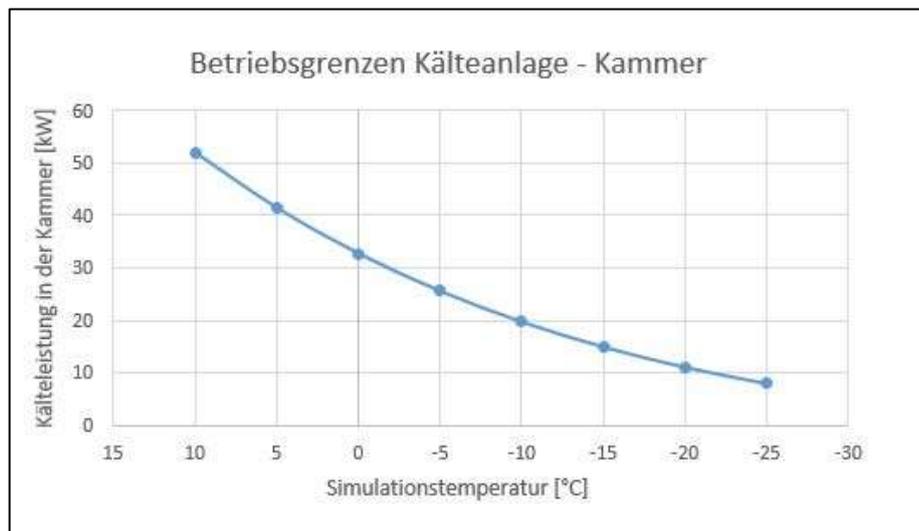


Abbildung 47: Kälteleistung der Kälteanlage im Inneren der Kammer.

Höhensimulation

Das heiße Abgas des Prüflings wird zusammen mit einem Teil der konditionierten Luft in der Prüfkammer abgesaugt und so verdünnt, bevor es über ein Rohrleitungssystem dem Höhensimulationsmodul zugeführt wird. Das Mischgas wird dann in einem Rohrbündelwärmetauscher auf unter 40 °C abgekühlt, bevor es in den Verdichter gelangt. Ein zusätzlicher Filter mit Abscheider schützt den Kompressor und verhindert das Ansaugen von schwefelsäurehaltigem Kondensat (siehe Abbildung 48). Der Unterdruck in der Prüfkammer wird gemessen und in Verbindung mit der Drosselklappe im Konditioniereinheit und dem Verdichter des Höhensimulationsmoduls automatisch auf einen voreingestellten Wert eingestellt. Der Kompressor kann entweder mit Drehzahlregelung bei manueller Einstellung der Drosselklappe oder mit Druckregelung bei konstanter Drosselklappenposition betrieben werden. Für die Druckregelung wird der P-C-Sensor (siehe Anlagenschema in Abbildung 35) verwendet, der direkt mit dem Verdichter verbunden ist und in einem Flansch an der Wand der Kammer installiert ist. Drei zusätzliche Drucksensoren werden in der Kammer zur Drucküberwachung eingesetzt. Ihre Messstellen können bei Bedarf frei in der Kammer positioniert werden und so statische und dynamische Druckeinflüsse in der Kammer untersuchen.



Abbildung 48: Kompressor und Filter des Höhensimulationsmoduls.

Abbildung 49 zeigt den Absolutdruck in der Kammer als Funktion der Zeit im Druckregelmodus bei konstanter Drosselklappenöffnung. Bei einer Druckdifferenz von 50 mbar regelt das System den Einstelldruck innerhalb von 150 s, was einer Steigrate von 800 m/min entspricht. Im Druckregelbetrieb regelt das System den vorgegebenen Absolutdruck mit einer Regelgenauigkeit von +/- 1,5 mbar. Im drehzahlgeregelten Betrieb des Kompressors und einer Drosselklappenverstellung können deutlich größere Steigraten von bis zu 7500 m/min erreicht werden.

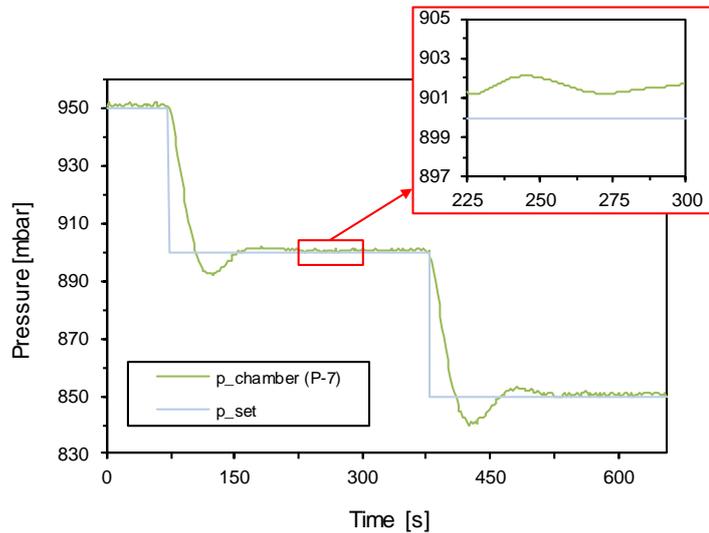


Abbildung 49: Einschwingzeit, Regelgenauigkeit und Druckstabilität der Höhensimulation in einer druckgesteuerten Betriebsart.

Untersuchung von Betriebsgrenzen

Nach dem Aufbau der gesamten Klima- und Höhensimulationsanlage wurden die Betriebsgrenzen zunächst ohne Prüfträger untersucht. Mit dem Prüfstand lassen sich Arbeitspunkte beliebig einstellen. Der Massenstrom- und Temperaturbereich wurde in Abhängigkeit vom Druck in der Kammer bestimmt (siehe Abbildung 50). Die x-Achse im Diagramm stellt sowohl den relativen Luftdruck in der Kammer als auch die äquivalente simulierte Höhe dar. Der vom System geförderte Massenstrom (links) und die mögliche Lufttemperatur in der Kammer (rechts) werden auf der y-Achse dargestellt. Bei Umgebungsdruck beträgt der maximale Massenstrom etwa 340 kg/h, wenn der Höhensimulationsverdichter auf Höchstgeschwindigkeit eingestellt wird und die Eingangsdrosselklappe weit geöffnet bleibt. In diesem Betriebspunkt beträgt der Druckabfall in der Konditioniereinheit 15 mbar, so dass der maximale Kammerdruck, der bei der Konditionierung der angesaugten Ansaugluft simuliert werden kann, -15 mbar bezogen auf den Umgebungsdruck beträgt. Um den Kammerdruck bei maximalem Massenstrom zu reduzieren, muss die Drosselklappe schrittweise geschlossen werden. Bei einem Überdruck von 350 mbar (ca. 3500 m ü.d.M.) beträgt der Massenstrom ca. 210 kg/h. Unabhängig vom Luftmassenstrom kann die Temperatur in der Kammer im Bereich von 28 bis +45 °C frei variiert werden.

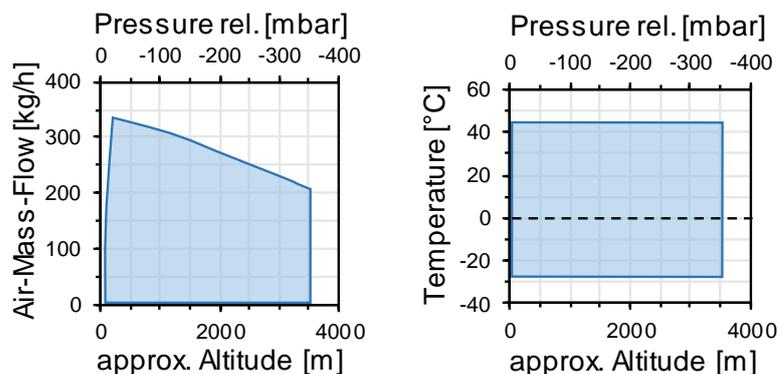


Abbildung 50: Betriebsgrenzen des Systems (kein Motorbetrieb): Massenstrom und Temperaturbereich in Abhängigkeit vom Relativdruck in der Kammer.

Fernsteuerungssystem

Da der Zugang zum Prüfträger bei geschlossener Kammer nicht möglich ist, wurde eine Arduino-gesteuerte Fernbedienung zum Starten und Betreiben des Motors entwickelt. Das System ist modular aufgebaut und lässt sich leicht an die meisten Arbeitsmaschinen anpassen. Genauer gesagt, besteht seine Funktion darin, den Motor per Seilzug zu starten, den Choke zu aktivieren oder zu deaktivieren und die Primerpumpe sowie die Drosselklappe zu betätigen. Tabelle 11 gibt einen Überblick über alle Funktionen, deren Ausführung und die Einstellmöglichkeiten der einzelnen Bedienelemente der Fernbedienung.

Tabelle 11: Übersicht Fernsteuerungssystem.

Funktion	Umsetzung	Fernsteuerungs-komponente	Einstell-möglichkeiten
Gas	drücken	1x Servomotor	Programmierbarer Verlauf
Choke	drücken + drehen	2x Servomotoren	programmierbarer Weg + Winkel
Kraftstoff-pumpe	drücken	1x Servomotor	programmierbarer Weg
Seilzug	anziehen	1x Pneumatik Zylinder	Kraft über Luftdruck einstellbar

Das Starterseil der Arbeitsmaschine ist über Umlenkrollen an einem kolbenstangenlosen Pneumatik Zylinder angeschlossen, der sich ebenfalls in der Kammer befindet. Bei einem Startvorgang zieht der Zylinder das 90 cm lange Seil an und simuliert einen manuellen Start. Der Pneumatikzylinder ermöglicht es, reproduzierbare und vergleichbare Startvorgänge durchzuführen. Mittels verschiedenen Vorrichtungen werden mit Hilfe von programmierbaren Servomotoren Choke Einstellungen vorgenommen, die manuelle Kraftstoffpumpe (Primer-Pumpe) bedient oder ferngesteuert der Gashebel betätigt (siehe Abbildung 51). Alle Komponenten der Fernbedienung sind für den Betrieb unter den rauen Bedingungen in der Kammer ausgelegt.

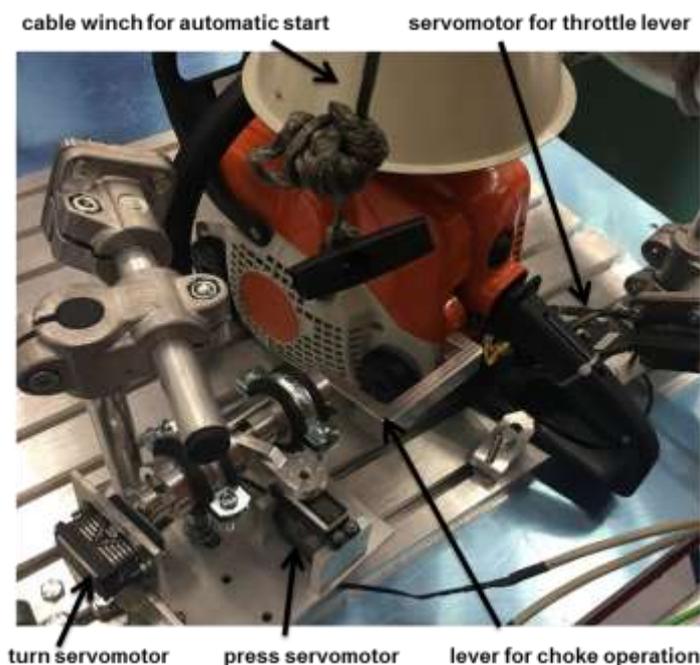


Abbildung 51: Programmierbare Bedienelemente für Choke und Gas, eingesetzt an einer Kettensäge.

Manueller Motorstart von Hand und automatischer Motorstart mit Pneumatikzylinder

Der Einsatz einer automatisierten Startvorrichtung ist unerlässlich, da die zu untersuchenden Arbeitsmaschinen in der geschlossenen Kammer positioniert und teilweise über mehrere Stunden konditioniert werden müssen, bevor sie gestartet werden. Die Reproduzierbarkeit des Startvorgangs mit Hilfe eines Pneumatik Zylinders und vergleichbare Anzugsgeschwindigkeiten des Starterseils, wie sie bei einem Anzug von Hand getätigt werden, sind dabei wichtige Kriterien die bei der Auslegung der Fernstartvorrichtung berücksichtigt wurden.

Abbildung 52 vergleicht einen manuellen Start mit dem automatisierten Startvorgang mit einem Pneumatikzylinder. Das Signal eines Drehgebers, der auf der Kurbelwelle des Motors montiert ist, wird zur Überwachung der Motordrehzahl verwendet. Das Prüfobjekt ist ein Freischneider FS 460 C, der bei der gleichen Referenztemperatur von 100 °C geprüft und in der Nähe der Zündkerze gemessen wird. Der Kolben wurde für beide Messungen ausgerichtet, um sicherzustellen, dass beide Tests von der gleichen Position (245 °CA vor OT engl. TDC) aus gestartet werden und sich dadurch die gleichen Startbedingungen ergeben. Vom Beginn der Seilzugfahrt bis zum Motorstart bei ca. 3800 U/min dauert der manuelle Startvorgang 230 ms. Die Reduzierung der Drehzahl auf nahezu Null während der Kompressionsphase ist charakteristisch für den manuellen Start. Mit dem Pneumatikzylinder startet der Motor nach nur 95 ms.

Obwohl der automatische Start wesentlich schneller ist, wird der Startvorgang nach der dritten Verdichtung sowohl für den manuellen als auch für den automatischen Start abgeschlossen, danach geht der Motor in den Leerlauf.

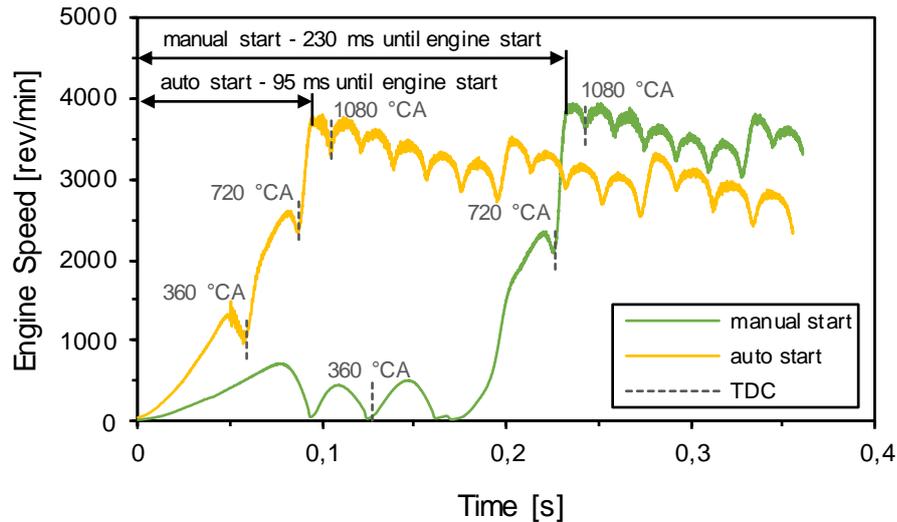


Abbildung 52: Vergleich zwischen Automatikstart mit Pneumatikzylinder und manuellem Start bei gleicher Motortemperatur.

Reproduzierbarkeit des automatischen Motorstarts

Um die Reproduzierbarkeit des automatischen Motorstarts zu demonstrieren, sind in Abbildung 53 fünf aufeinanderfolgende Startvorgänge dargestellt. Vor jeder Prüfung wurde der Motor im Leerlauf auf eine Motortemperatur von 110 °C erwärmt und anschließend abgeschaltet. Während einer Kühlzeit von ca. 60 s wurde der Kolben manuell auf 245 °CA vor dem TDC ausgerichtet. Nach Erreichen einer Motortemperatur von 100 °C wurde der Motor neu gestartet und ein neuer Prozess des Seilzugs aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Motordrehzahlkurven zeigen, dass der Startvorgang gut reproduzierbar ist und bis zu einem Kurbelwinkel von 720 °CA (2 Zyklen) praktisch keine Abweichung aufweist.

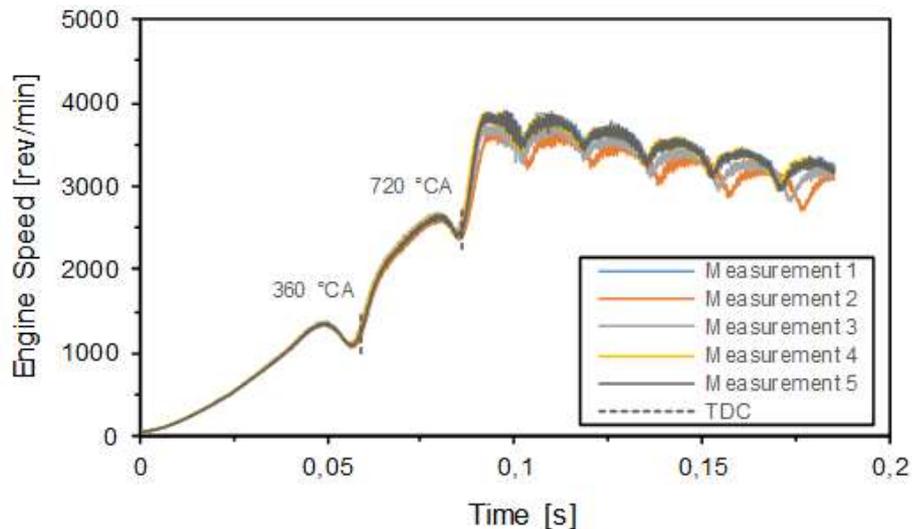


Abbildung 53: Automatische Starttests mit ausgerichtetem Kolben.

Unter normalen Prüfbedingungen ist es bei geschlossener Kammer nicht möglich, den Kolben manuell auszurichten. Infolgedessen wird der Motor aus einer beliebigen, unbekanntem Kolbenposition gestartet. Abbildung 54 zeigt zwei aufeinanderfolgende Startvorgänge bei gleichen Umgebungs- und Motortemperaturbedingungen, jedoch mit einem nicht ausgerichtetem Kolben. Für Messung 1 (blaue Kurve) betrug die Kolbenposition 233 °CA vor dem TDC und für Messung 2 113 °CA vor dem TDC. In der Abbildung werden beide Messungen mit dem TDC-Signal des Drehgebers ausgerichtet. Es ist zu erkennen, dass die Startverfahren während und nach dem zweiten Zyklus trotz signifikanter Unterschiede im ersten Zyklus sehr ähnlich sind. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reproduzierbarkeit des automatischen Starts auch bei geschlossener Kammer gewährleistet ist und eine manuelle Kolbenausrichtung nicht notwendig ist.

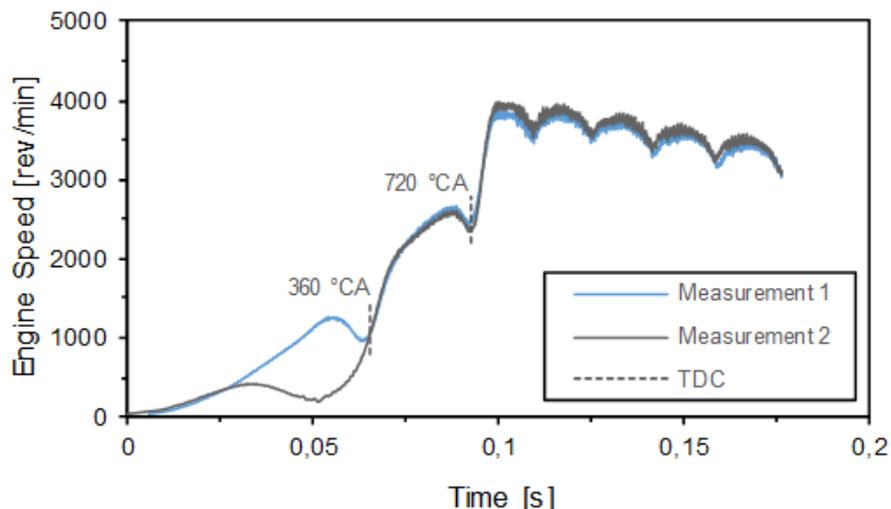


Abbildung 54: Automatische Starttests mit nicht ausgerichtetem Kolben und Nullpunktversatz.

Basisuntersuchungen – Kaltstartversuche

Mehreren Voruntersuchungen mit Anlage und Motoren wurden durchgeführt um das Kaltstartverhalten des Motors bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen zu analysieren, den Versuchsablauf abzustimmen und die Parameter festzulegen bei denen die Motoren mit unterschiedlichen Kraftstoffen getestet werden sollen.

Prüflingsaufbau

Bei dem zu untersuchenden Arbeitsgerät handelt es sich um einen Freischneider FS 460 C-EM. Aus Platzgründen wird das Arbeitsgerät mit einem kurzen Schaft in der Kammer getestet. Die Schaftlänge beträgt 70 cm. Die Fadenlänge des Mähkopfs beträgt 54 cm und wird so gekürzt, dass die Drehzahl unter Vollast 9.700 1/min beträgt. Der Motor wird am Schaft in einer Vorrichtung fest eingespannt und auf dem Prüftisch in horizontaler Lage montiert (siehe Abbildung 55). Bedienung und Start des Motors erfolgt über die Fernsteuerung. Zur Abgasanalyse wird das Abgas an der Entnahmestelle am Schalldämpfer entnommen, aus der Kammer geleitet und außerhalb der Kammer analysiert. Die Motorkerzentemperatur wird erfasst und dient als Referenz bei der Konditionierung. Der Drehgeber am Motor wird zur Drehzahlmessung verwendet.

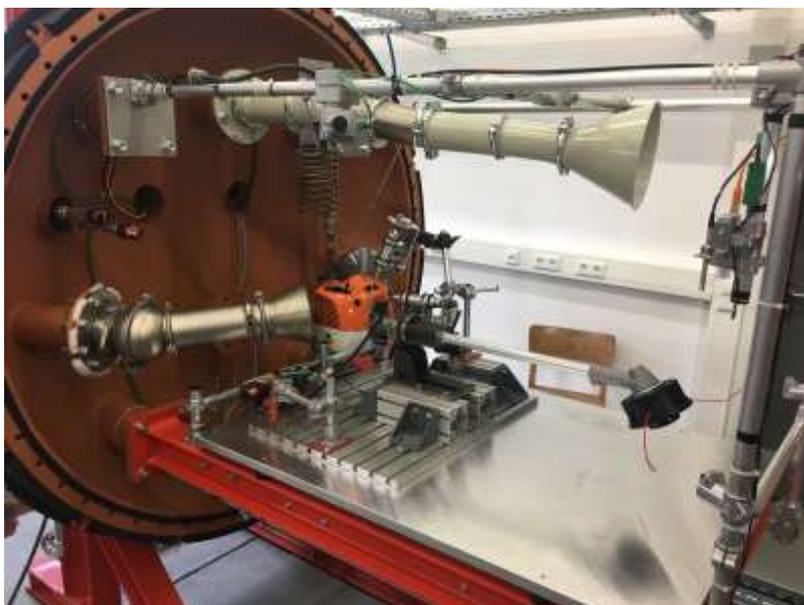


Abbildung 55: Prüfling FS 460 C-EM eingespannt auf dem Prüftisch.

Simulationsbedingungen

Das Arbeitsgerät wird vor der Untersuchung betankt und anschließend verschlossen. Der Kraftstoff kann so zusammen mit dem Arbeitsgerät konditioniert werden. Nach Schließen des Druckbehälters erfolgt die Temperatur- und Druckkonditionierung. Vier Temperatursensoren (T8 – T12, siehe Abbildung 3) überwachen die direkte Umgebung des Motors in der Kammer. Ein weiterer Temperatursensor, der am

Motor in der Nähe der Zündkerze verbaut ist, dient als Referenzsensor bei der Temperaturkonditionierung. Durch die große Masse des Motors und durch den Schutz des Motorgehäuses reagiert der Sensor im Vergleich zu den vier frei positionierten Temperatursensoren in der Kammer sehr träge.

Folgende Umgebungsbedingungen wurden im Rahmen der Kraftstoffuntersuchungen simuliert:

Temperatur:	25°C	Druck abs. (Höhenmeter):	990 mbar	(100 m ü.NN)
Temperatur:	25°C	Druck abs. (Höhenmeter):	700 mbar	(3000 m ü.NN)
Temperatur:	-10°C	Druck abs. (Höhenmeter):	990 mbar	(100 m ü.NN)
Temperatur:	-10°C	Druck abs. (Höhenmeter):	700 mbar	(3000 m ü.NN)

Vor der Temperaturkonditionierung der Kammer und des Motors wird zunächst der Kammerinnendruck gesenkt. Bei einer Simulation von 25°C wird die durch den Durchlauferhitzer aufgeheizte Luft in das Innere der Kammer geleitet und so die Kammerinnentemperatur gleichmäßig erhöht. Zur Simulation von niedrigen Temperaturen kühlt die Kälteanlage im inneren der Kammer die Luft auf -10°C. Der Ventilator wird dabei mit einer niedrigen Frequenz betrieben. Je nach Umgebungsbedingungen im Labor (Temperatur, Luftdruck, Luftfeuchte) kann die Temperaturkonditionierung in der Kammer bis zu einer Stunde betragen. Wird die Zieltemperatur am Referenzsensor (Motorkerzentemperatur) erreicht, erfolgt eine 20 min Stabilisierungsphase in der die Anlage die Temperatur im Bereich +/- 1°C regelt.

Versuchsablauf Kaltstart - Abgasanalyse

Die betankte Maschine mit geflutetem Vergaser befindet sich vorkonditioniert in der Kammer. Der anschließende Maschinenstart erfolgt nach den Anweisungen in der Bedienungsanleitung. Während des Betriebs werden Drehzahl, Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Motorkerzentemperatur und die Anzahl der Startversuche mit dem Seilzug aufgezeichnet. Die Aufzeichnung erfolgt punktuell, wenn sich die Messwerte stabilisiert haben.

- Kraftstoffpumpe drücken 5x
- Startklappenhebel wird betätigt (Choke Position: Kaltstart)
- Motor über Seilzug starten, dabei werden die Anzüge gezählt
- Sobald der Motor angelaufen ist, werden 5 Gasstöße binnen 30 s durchgeführt
- 90 s (01:30 min) Volllast
- 60 s (01:00 min) Leerlauf
- 210 s (03:30 min) Volllast
- 60 s (01:30 min) Leerlauf
- Motor abstellen

Die Motorkerzentemperatur steigt bei Volllast auf über 200 °C an. Beim anschließenden Abkühlvorgang wird der Motor mit Hilfe der Kälteanlage wieder auf die Zieltemperatur abgekühlt. Dieser Vorgang ist abhängig von der Zieltemperatur und kann bis zu 45 min dauern, danach folgen die Stabilisierungsphase und damit ein neuer Versuch.

Für die motorischen Basisuntersuchungen mit dem neuartigen Bio-Kraftstoff stehen der Hochschule Karlsruhe lediglich 350 ml zu Verfügung. Ein vollständiger Kaltstarttest mit Abgasanalyse, wie er hier beschrieben ist, kann somit aufgrund der geringen Kraftstoffmengen nicht durchgeführt werden. Die Abgasanalyse in der Klima- und Höhenkammer wird mit folgenden Kraftstoffen durchgeführt:

- Stihl MotoMix
- Haltermann CRC Kraftstoff – E25: Ethanol 99,5% (+ Stihl HP-U)

Messungen

Die Messwerte für Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) sind in Abbildung 56 hinterlegt. Diese wurden bei unterschiedlicher Last und den oben genannten Umgebungsbedingungen bei MotoMix und Haltermann E25 gemessen. Mit dem MotoMix Kraftstoff, der als Referenzkraftstoff dient, wurden bei jeweils einer Umgebungsbedingung fünf Kaltstartuntersuchungen durchgeführt und die Messwerte aufgezeichnet. Für die grafische Darstellung in Abbildung 25 wurde der Mittelwert der jeweiligen Last verwendet, dieser ist als Punkt in den Diagrammen in Abbildung 25 dargestellt. Die Verbindungslinien dienen hier lediglich der besseren Veranschaulichung. Beim Haltermann E25 Kraftstoff konnten aus zeitlichen Gründen nur zwei Messungen pro Umgebungsbedingung aufgezeichnet werden. Wobei sich bei einigen Messungen Kondenswasser in den Schläuchen der Abgasentnahmestelle gebildet hat und bei tiefen Temperaturen in der Kammer gefroren ist, sodass die Messungen abgebrochen werden musste. Vergleicht man in Abbildung 25 den Kohlenstoffmonoxid- (CO) und Kohlenstoffdioxidgehalt (CO₂) für den MotoMix und den Haltermann E25 Kraftstoff, zeigen sich ähnliche Abgasmesswerte. Auch die Untersuchungen bei verschiedenen Höhenlagen und Temperaturen ergeben für beide Kraftstoffe ähnliche Abgaswerte.

Versuchsablauf Kaltstart - Abgasanalyse --> MotoMix

CO - Konzentration

Versuch - Nr.	MotoMix [CO, 25°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		5,54	3,41	4,35	3,4
2		5,76	3,47	4,5	3,34
3		5,15	2,6	4,55	3,46
4		4,9	3,72	4,87	3,83
5		4,76	2,96	4,37	3,72
average		5,22	3,23	4,53	3,55

Versuch - Nr.	MotoMix [CO, 25°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		4,23	2,95	7,21	2,85
2		5,26	2,66	6,1	2,43
3		7,36	3,05	6,9	3,05
4		5,84	2,75	6,97	1,31
5					
average		5,67	2,85	6,80	2,41

Versuch - Nr.	MotoMix [CO, minus10°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		5,15	3,35	5,61	3,25
2		5,6	Analyser - Error	5,2	Analyser - Error
3		5,76	3,2	5,34	3,2
4		5,72	Analyser - Error	5,56	3,75
5		6,37	3,04	5,1	3,34
average		5,72	3,20	5,36	3,39

Versuch - Nr.	MotoMix [CO, minus10°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		4,34	2,34	5,7	1,76
2		5,36	1,63	5,97	1,6
3					Engine stopped after the first gas shock
4		3,97	2,65	6,04	Engine switched off
5					Engine stopped after the second gas shock
average		4,56	2,21	5,90	1,68

CO2 - Konzentration

Versuch - Nr.	MotoMix [CO2, 25°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		9,1	2,7	9,7	3
2		8,7	2,7	9,1	2,6
3		9,2	3,26	9,4	2,5
4		9,4	2,6	9,5	2,5
5		9,4	2,4	9,3	2,6
average		9,16	2,73	9,40	2,64

Versuch - Nr.	MotoMix [CO2, 25°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		8,6	3,3	6,1	4,4
2		7,5	3,3	6,6	4,1
3		5,6	2,5	6,3	3,6
4		7,6	3,5	7,3	5
5					
average		7,33	3,15	6,58	4,28

Versuch - Nr.	MotoMix [CO2, minus10°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		9,6	2,2	9,3	2,2
2		8,2	Analyser - Error	7,5	Analyser - Error
3		8,8	2,4	9,2	2,3
4		8,5	Analyser - Error	8,4	2,5
5		8,9	2,4	8	2,6
average		8,80	2,33	8,48	2,40

Versuch - Nr.	MotoMix [CO2, minus10°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		8,4	3,5	7,1	4,5
2		7,3	4,2	7,1	4,4
3					Engine stopped after the first gas shock
4		8,5	3,3	7,4	Engine switched off
5					Engine stopped after the second gas shock
average		8,07	3,67	7,20	4,45

Versuchsablauf Kaltstart - Abgasanalyse --> Haltermann E25

CO - Konzentration

Nr.	Haltermann E25 [CO, 25°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		5,9	3,57	4,44	3,73
2		5,1	3,35	4	3,68
average		5,50	3,46	4,22	3,71

Nr.	Haltermann E25 [CO, 25°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		5,84	2,75	6,97	1,31
2		5,6	2,84	6,16	1,37
average		5,72	2,80	6,57	1,34

Nr.	Haltermann E25 [CO, minus10°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		-	3,54	5,33	3,9
2			Analyser - Error		
average			3,54	5,33	3,90

Nr.	Haltermann E25 [CO, minus10°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		6,3	2,62	5,95	2,7
2					Analyser - Error
average		6,30	2,62	5,95	2,70

CO2 - Konzentration

Nr.	Haltermann E25 [CO2, 25°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		9,7	2,7	10,4	2,6
2		9,7	2,7	10,5	2,8
average		9,70	2,70	10,45	2,70

Nr.	Haltermann E25 [CO2, 25°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		7,6	3,5	7,3	5
2		8,1	4,2	7,3	4,8
average		7,85	3,85	7,30	4,90

Nr.	Haltermann E25 [CO2, minus10°C and 990mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		-	2,7	10	2,6
2			Analyser - Error		
average			2,70	10,00	2,60

Nr.	Haltermann E25 [CO2, minus10°C and 700mbar]	90 s VL [%]	60 s LL [%]	210 s VL [%]	60 s LL [%]
1		7,7	3,8	8,1	3,8
2					Analyser - Error
average		7,70	3,80	8,10	3,80

Abbildung 56: Messwerte der Abgasanalyse (CO, CO2) beim Kaltstart mit MotoMix und Haltermann E25 Kraftstoff.

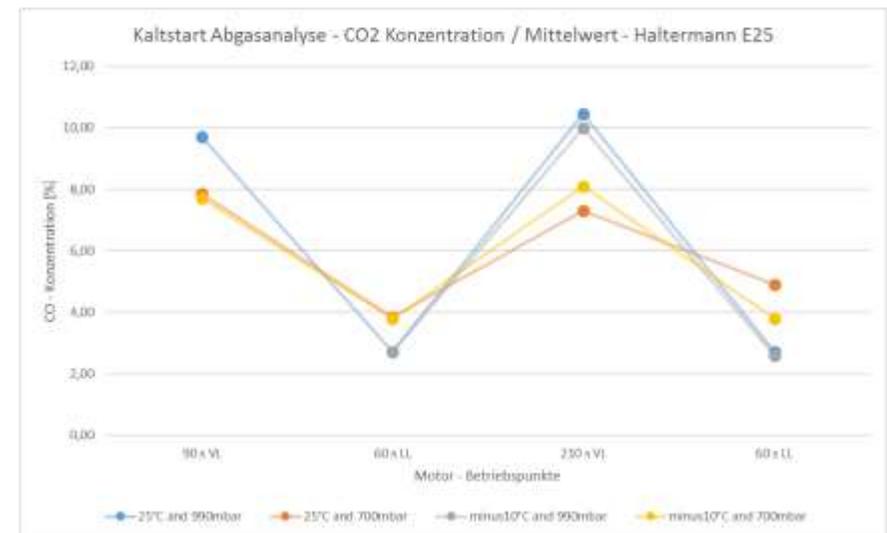
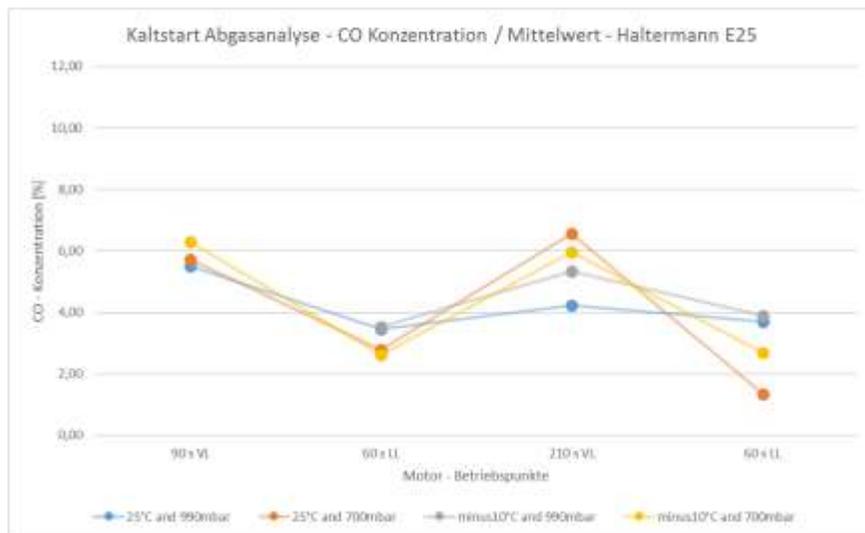
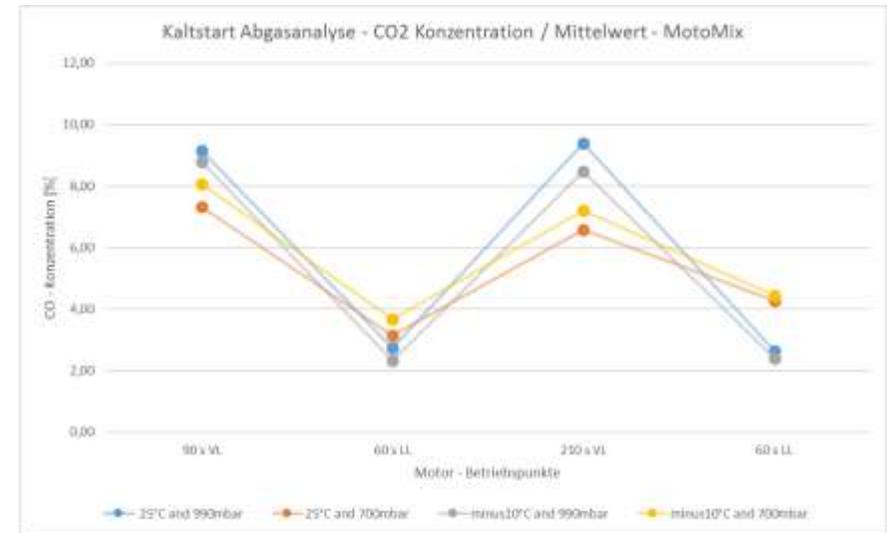
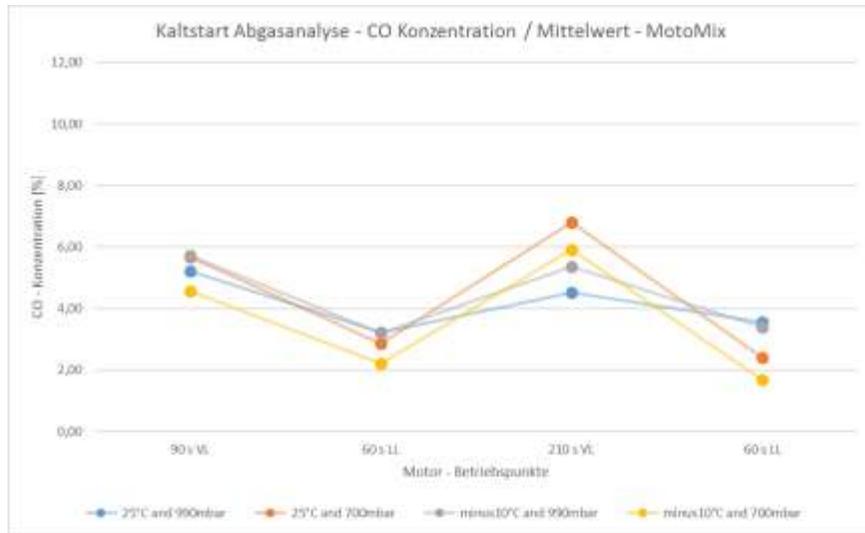


Abbildung 57: Auswertung der Abgasanalyse (CO, CO2) nach Simulation verschiedener Höhenlagen und Temperaturen; Kraftstoff MotoMix und Haltermann E25.

Versuchsablauf Kaltstart – Anzugsversuche

Bei dieser Untersuchung werden die Anzugsversuche bis zum Start des Motors gezählt. Sobald der Motor startet wird er nach zwei Gasstößen wieder abgeschaltet und erneut konditioniert. Eine Abgasanalyse unter Leerlauf und Vollast erfolgt nicht. Die betankte Maschine mit geflutetem Vergaser befindet sich vorkonditioniert in der Kammer. Der Maschinenstart erfolgt auch hier nach den Anweisungen in der Bedienungsanleitung.

- Kraftstoffpumpe drücken 5x
- Startklappenhebel wird betätigt (Choke Position: Kaltstart)
- Motor über Seilzug starten, dabei werden die Anzüge gezählt
- Sobald der Motor angelaufen ist, werden zwei Gasstöße durchgeführt
- Motor abstellen

Je nach Starttemperatur steigt die Motorkerzentemperatur dabei auf max. 50°C. Beim anschließenden Abkühlvorgang wird der Motor mit Hilfe der Kälteanlage wieder auf die Zieltemperatur abgekühlt. Folgende Kraftstoffe wurden in diesen Untersuchungen verwendet:

- Stihl MotoMix
- Haltermann CRC Kraftstoff – E25: Ethanol 99,5% (+ Stihl HP-U)
- Bio-Kraftstoff

Messungen

Die Abbildung 58 stellt die Anzahl der Anzugsversuche bis zum stabilen Motorbetrieb dar. Weil die Anzahl der Anzüge bis zum Motorstart stark schwankt, werden die Ergebnisse statistisch ausgewertet und grafisch in Abbildung 59 dargestellt. Dabei wurden bei jeder Umgebungsbedingung fünf Versuche durchgeführt und anschließend ein arithmetischer Mittelwert gebildet. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Menge des Bio-Kraftstoffs konnten lediglich 12 Startversuche mit dem neuartigen Kraftstoff durchgeführt werden.

Die grafische Auswertung zeigt, dass der Motor mit dem MotoMix Kraftstoff (orange) vor allem bei niedrigen Temperaturen schwer anspringt. So waren von fünf Versuchen bei -10°C und 990 mbar (100 m ü.NN) mindestens 13 und maximal 27 Anzüge erforderlich um den Motor zu starten. Das arithmetische Mittel liegt bei 18,2 Anzügen. Auch bei 700 mbar und Minustemperaturen benötigt der Motor mit MotoMix deutlich mehr Anzüge bis zum Start (Mittelwert 11,6) als bei warmen Umgebungstemperaturen. Bei höheren Temperaturen (25°C) startet der Motor wesentlich schneller, somit liegt der Mittelwert mit MotoMix bei 4,8 (990 mbar) und 1,8 Anzügen (700mbar).

Die Auswertung der Daten zeigt, dass der Versuchsträger vor allem bei niedrigen Temperaturen schwer anspringt. Über alle Versuchskraftstoffe gemittelt waren bei -10°C 10,4 Anzüge erforderlich um den Motor erfolgreich zu starten, bei 25°C lediglich 2,4 Anzüge.

Auch die Höhenlage hat einen Einfluss auf den Startvorgang des Motors. So zeigen die Untersuchungen, dass ein Motor bei niedrigen Temperaturen und in einer Höhe von 3000 m ü.NN (700 mbar) im Durchschnitt 2,8 Anzüge weniger benötigt, als in einer Höhe von 100 m ü. NN (990 mbar).

Betrachtet man die anderen Kraftstoffe, verhalten sich diese bei Temperatur- und Druckänderungen ähnlich wie der MotoMix Kraftstoff. Lediglich der Haltermann E25 Kraftstoff (blau) hat bei Umgebungsbedingungen von 25°C und 700 mbar bei zwei Versuchen mehr Anzüge benötigt als der MotoMix Kraftstoff.

Trotz der geringen Anzahl von Versuchen mit dem neuartigen Bio-Kraftstoff (grün) ist deutlich zu erkennen, dass der Motor bei allen Umgebungsbedingungen besser startet und somit weniger Anzüge bis zum Motorbetrieb benötigt werden, als mit dem MotoMix und Haltermann E25 Kraftstoff.

Versuchsablauf Kaltstart - Anzugsversuche --> MotoMix

MotoMix [Coldstart Counts]	Coldstart Counts					average
	1	2	3	4	5	
25°C and 990mbar	3	6	3	5	7	4,8
25°C and 700mbar	3	1	1	3	1	1,8
minus10°C and 990mbar	17	19	15	27	13	18,2
minus10°C and 700mbar	16	10	16	7	9	11,6

Versuchsablauf Kaltstart - Anzugsversuche --> Haltermann E25

Haltermann E25 [Coldstart Counts]	Coldstart Counts					average
	1	2	3	4	5	
25°C and 990mbar	2	1	2	1	1	1,4
25°C and 700mbar	5	2	6	1	1	3
minus10°C and 990mbar	6	13	13	10	19	12,2
minus10°C and 700mbar	14	6	4	8	4	7,2

Versuchsablauf Kaltstart - Anzugsversuche --> Bio-Kraftstoff

Bio-Fuel [Coldstart Counts]	Coldstart Counts					average
	1	2	3	4	5	
25°C and 990mbar	1	1	2			1,3
25°C and 700mbar	2	1	1			1,3
minus10°C and 990mbar	8	5	2			5,0
minus10°C and 700mbar	1	4	4			3,0

Abbildung 58: Anzugsversuche beim Kaltstart mit MotoMix Haltermann E25 und Bio-Kraftstoff.

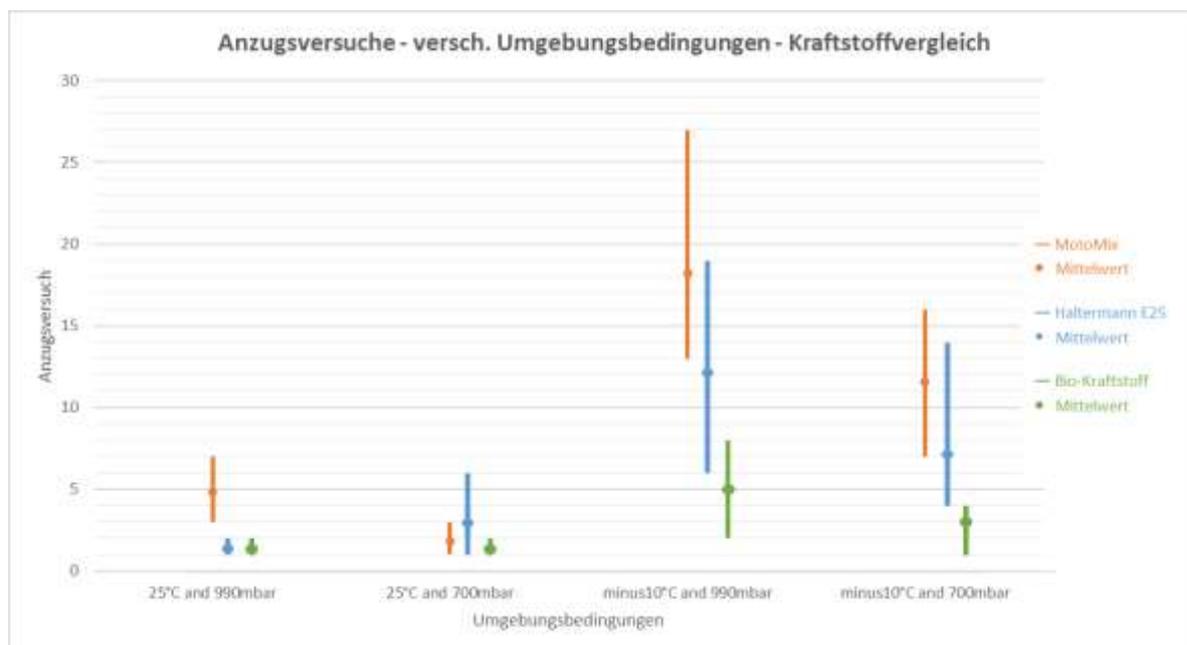


Abbildung 59: Grafische Darstellung der Anzugsversuche beim Kaltstart mit MotoMix Haltermann E25 und Bio-Kraftstoff.

1.3. AP4 Motorische Untersuchungen der Biokraftstoffe

Motorische Untersuchungen der Kraftstoffe wurden eingesetzt um die grundsätzliche Einsatzfähigkeit der Kraftstoffe in handgeführten Arbeitsmaschinen abzusichern, sowie um den Einfluss der Kraftstoffauswahl auf die Grenzen der Einsatzfähigkeit zu beleuchten. Aus den Ergebnissen leiten sich Empfehlungen für die Auswahl geeigneter Entwicklungspfade ab. Die hier dargelegten Untersuchungen erheben jedoch explizit keinen Anspruch auf Aussagekraft hinsichtlich Marktfähigkeit der Kraftstoffe.

Die durchgeführten Messungen bestehen zum einen aus einer Messserie in der das Laufverhalten hauptsächlich thermodynamisch beleuchtet wird, und zum anderen aus tiefergreifenden Untersuchungen, die die Ursachen entdeckter Einschränkungen der Lauffähigkeit mit Bio-Kraftstoffen aufzudecken.

Thermodynamische Untersuchungen

Die Verbrennungsmotoren handgeführter Arbeitsmaschinen sind üblicherweise aus verschiedenen Gründen als einzylindrige Zweitaktmotoren ausgeführt. Wie bei allen Verbrennungsmotoren findet ein thermodynamischer Kreisprozess statt, dessen Ziel die Wandlung von im Kraftstoff gespeicherter Energie in mechanische Energie ist. Zur Untersuchung dieses Thermodynamischen Kreisprozesses ist der Verlauf der Größen Brennraumdruck und Brennraumvolumen essentiell. Diese werden mithilfe eines Indiziersystems aufgezeichnet. Mithilfe der Gesetze der Thermodynamik lassen sich hieraus Kenntnisse über den Verlauf der Energiefreisetzung ableiten und objektive Aussagen über das Laufverhalten des Motors treffen.

Für thermodynamische Untersuchungen wurde das Werkzeug des handgeführten Arbeitsgerätes entfernt, stattdessen wurde eine Leistungsbremse mit der Ausgangswelle des Motors verbunden. Diese Leistungsbremse ermöglicht das freie festlegen eines Drehzahl/Drehmomenttupels, der Motorbetrieb ist folglich nicht auf eine Arbeitskurve des Werkzeugs beschränkt. Die Untersuchungen wurden stets in Vollaststellung der Drosselklappe durchgeführt. Es wurde ein offenes Steuergerät eingesetzt, hierdurch ergeben sich für die Versuchsreihe die folgenden Freiheitsgrade:

- Drehzahl
- Luft-Kraftstoffverhältnis
- Zündwinkel
- Kraftstoff

Dabei wird die Drehzahl in der Bremsenregelung, also Prüfstandsseitig, festgelegt und durch geeignete Regelung des Bremsmomentes sichergestellt. Das Luft-Kraftstoffverhältnis wird durch das Motorsteuergerät festgelegt, welches ein Kraftstoffdosierventil betätigt. Dies geschieht in Serienmaschinen in einem geschlossenen Regelkreis. Für die Versuche wurde jedoch ein offenes Steuergerät eingesetzt, das auch eine freie Ansteuerung des Kraftstoffdosierventils ermöglicht. Damit ist beispielsweise auch das Betriebsverhalten von Maschinen ohne geschlossenen Regelkreis, beispielsweise mit herkömmlichem Vergaser, emulierbar. Der Zündwinkel wird ebenfalls vom Motorsteuergerät festgelegt und wird im Allgemeinen drehzahlabhängig gesteuert. Auch diese Größe kann beim offenen Motorsteuergerät verändert werden, um das Laufverhalten der Maschine zu beeinflussen. Der Kraftstoff wird durch umtanken variiert.

Diese vier Freiheitsgrade wurden im Rahmen eines zweiwöchigen Messprogramms variiert, während andere Einflussgrößen (z.Bsp. Umgebungstemperatur- und Druck) konstant gehalten wurden. Konkret wurden folgende Programme mit jedem Kraftstoff gefahren:

- Leistungskurve: Variation der Drehzahl, Motorbetrieb in Vollast mit konstantem Luft-Kraftstoffverhältnis. Zündwinkel drehzahlabhängig entsprechend Serienapplikation.
- Abmagerungskurve: Variation des Luft-Kraftstoffverhältnisses in Vollast bei konstanter Drehzahl. Durchgeführt bei zwei verschiedenen Drehzahlen (Nenndrehzahl 9500 1/min und Drehzahl mit maximalem Motormoment 6500 1/min). Zündwinkel entsprechend Serienapplikation.
- Abmagerungskurve bei Nenndrehzahl wie oben, jedoch Zündwinkel abweichen von der Serienapplikation derart verlagert, dass die Schwerpunktlage der Verbrennung konstant bleibt.

Jede dieser Versuchsreihen besteht aus ca. 10-15 stationären Messpunkten, die eingestellt und gehalten wurden bis alle Stationärkriterien erfüllt waren um im Anschluss eine dreißigsekündige Messung des Betriebspunktes durchzuführen.

Einflüsse aufgrund Serienstreuung der Maschine wurden durch Vergleich mit einer Referenzmaschine ausgeschlossen. Um Veränderungen an dem Versuchsträger selbst ausschließen, wurde täglich eine Abmagerungskurve mit Referenzkraftstoff gemessen. Hieraus wird auch die Wiederholbarkeit der Versuche bewertet.

Dieses Messprogramm wurde mit den Folgenden Kraftstoffen durchgeführt:

- Referenzkraftstoff: Haltermann Zertifizierkraftstoff
- E10: Referenzkraftstoff + 10%-Vol. Ethanol
- E25: Referenzkraftstoff + 25%-Vol. Ethanol
- E40: Referenzkraftstoff + 40%-Vol. Ethanol
- B25: Referenzkraftstoff + 25%-Vol. 2-Butanol
- M25: Referenzkraftstoff + 25%-Vol. Methanol
- STIHL MotoMix
- Aspen 2T

Bei den zwei Letztgenannten handelt es sich um vorgemischte Kraftstoffe für gemischgeschmierte Zweitaktmotoren. Die anderen Kraftstoffe wurden mit 2%-Vol. STIHL HP-U Zweitaktöl gemischt.

Aufgezeichnet wurden neben Zylinder- und Kurbelgehäusedruck auch die üblichen Abgaskomponenten (CO, CO₂, HC, NO_x, O₂), Umgebungsbedingungen einschließlich Raumlufttemperatur, -feuchte und -druck, und Betriebsparameter der Leistungsbremse. Weiterhin wurden Partikelemissionsspektren aufgezeichnet.

Die gemessenen und errechneten Daten wurden zum Zwecke der Auswertung stets relativ zu den Ergebnissen der Messungen mit Referenzkraftstoff betrachtet, da dies den Status Quo abbildet und in jeder Hinsicht zulässigem Laufverhalten entspricht. Im Folgenden wird auf signifikante Unterschiede zwischen den alkoholhaltigen Kraftstoffen zum Referenzkraftstoff eingegangen.

Ein wesentlicher Aspekt ist die Spanne des Luft-Kraftstoffverhältnisses, in dem ein Motor betrieben werden kann. Dies ist insbesondere bei Maschinen relevant, deren Motorsteuerung nicht über einen geschlossenen Regelkreis verfügt, da die Kundenakzeptanz der Maschine auch davon abhängig ist, dass der Vergaser leicht einstellbar ist. Dies ist bei breitem, möglichen Betriebsbereich leichter zu erreichen. Der zulässige Betriebsbereich ist auf der einen Seite durch die sogenannte Viertaktgrenze, und auf der anderen Seite durch die Klopfgrenze eingeschränkt. Die Viertaktgrenze ist jenes Luft-Kraftstoffverhältnis, ab wessen Unterschreitung das Kraftstoff-Luftgemisch nur noch jeden zweiten Zyklus brennt. Diese Grenze ist in verschiedenen Messwerten leicht zu erkennen. In der Zylinderdruckindizierung wird deutlich dass der indizierte Mitteldruck stark schwankt, die Standardabweichung des indizierten Mitteldrucks ist also sehr hoch. Daraus ergeben sich auch ein signifikanter Leistungsabfall (über 30%) und ein ebenso signifikanter Anstieg der Kohlenwasserstoffemissionen. Mit dem Leistungsabfall geht auch ein Abfall der Kerzensitztemperatur einher. Am anderen Ende der Luft-Kraftstoffverhältnisskala steigt die Klopfamplitude über einen durch die Bauteilfestigkeit des Versuchsträgers bestimmten Wert.

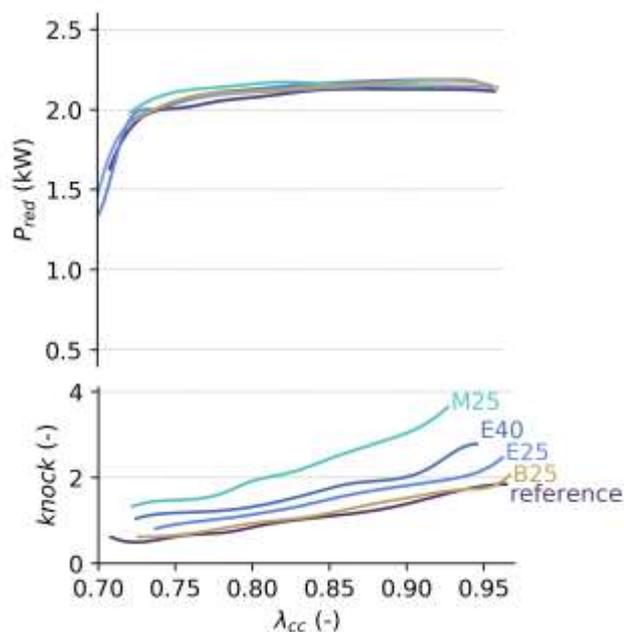


Abbildung 60: Darstellung der reduzierten Leistung sowie des Klopfens über Lambda mit verschiedenen, alkoholhaltigen Kraftstoffen

Beide Grenzen schränken den Bereich zulässigen Motorbetriebs bei Einsatz von alkoholhaltigen Kraftstoffen weiter ein als dies bei Einsatz des Referenzkraftstoffes der Fall ist. Während die Einschränkung im Bereich mit hohem Kraftstoffüberschuss nicht signifikant ist, führt ein längerer Betrieb mit stark klopfender Verbrennung zu deutlich erhöhter Bauteilbeanspruchung und sollte dringend vermieden werden.

In diesem Kontext ist auch zu beachten, dass eine Kompatibilität des Kraftstoffes mit bereits am Markt verfügbaren Kraftstoffen angestrebt wird. Gerade bei Maschinen ohne Luft-Kraftstoffverhältnisregelung ist darauf zu achten, dass die Vergasereinstellung nicht nach jedem Umtanken angepasst werden muss. Wird die Maschine mit Referenzkraftstoff eingestellt (TV 500ppm / lambda=0.857 / KlopfQ85=1) und wird sie dann mit B25 betankt, so ergibt bei demselben TV ein erheblich magereres Luft-Kraftstoffverhältnis von lambda 0.957 und erheblich höheres KlopfQ85 von 1.8.

Somit ist eine bedingte Nutzbarkeit von aus Biomasse hergestellten Alkoholen Ethanol und Butanol denkbar, obgleich Einstellungen an den Maschinen beim Einsatz höherer Alkoholkonzentrationen durchzuführen sind. Im weiteren Projektverlauf wurde daher der alternative Pfad der Synthese von Alkylatbenzin aus Rohstoffen biogener Quellen weiter verfolgt. Die Tauglichkeit dieses Kraftstoffes wurde mithilfe einer Kraftstoffprobe

gezeigt. Zwischen dem synthetisierten Alkylatbenzin und dem reinen MotoMix-Kraftstoff konnte kein messtechnisch auflösbarer Unterschied im Laufverhalten des Versuchsträgers erkannt werden.

Optische Untersuchungen zur Flammenausbreitung

Um die in der thermodynamischen Studie festgestellten klopfenden Verbrennungen weiter zu untersuchen, wurde die Flammenausbreitung im Brennraum untersucht. Hierfür wurde ein Versuchsträger mit einem optischen Zugang ausgestattet. Endoskopisch wird eine mit einem Bildverstärker ausgestattete High-Speed-Kamera eingekoppelt, wodurch die Beobachtung der bei der Verbrennung freiwerdenden Strahlung möglich wird. Die High-Speed-Kamera wird derart betrieben, dass zusammen mit der Aufnahme der Bilder auch der aktuell vorliegende Kurbelwinkel aufgezeichnet wird. Dies ermöglicht den Abgleich der aufgezeichneten Bildsequenz mit einer gleichzeitig durchgeführten Thermodynamischen Analyse. Um den Einfluss des optischen Zugangs auf die Verbrennung selbst zu minimieren wurde ein Versuchsträger mit größerem Hubvolumen gewählt. Es wurden die Kraftstoffvarianten „Referenzkraftstoff“, „E25“ und „B25“ getestet.

Die im Rahmen der thermodynamischen Untersuchung festgestellten Verbrennungsanomalie konnte auch in der Analyse der Flammenausbreitung beobachtet werden. Mit dem Effekt der zwischen früh und spät alternierenden zeitlichen Verbrennungsschwerpunktlage korreliert auch ein alternierender Pfad der Flammenfront durch den Brennraum, nämlich abwechselnd entlang der Schwungrad- und der Abtriebsseite. Dieser Effekt tritt in Gruppen mit je ca. dreißig Zyklen auf und weist innerhalb dieser Gruppen eine feste Korrelation zwischen Verbrennungsschwerpunktlage und Flammenfrontpfad auf. Zwischen verschiedenen Gruppen innerhalb eines Betriebspunktes ist diese Korrelation jedoch nicht fix. Es ist folglich davon auszugehen, dass diese Verbrennungsanomalie nicht auf geometrische Gegebenheiten des Brennraums zurückzuführen sind, sondern auf einen veränderlichen und lokalen Zustand im Brennraum.

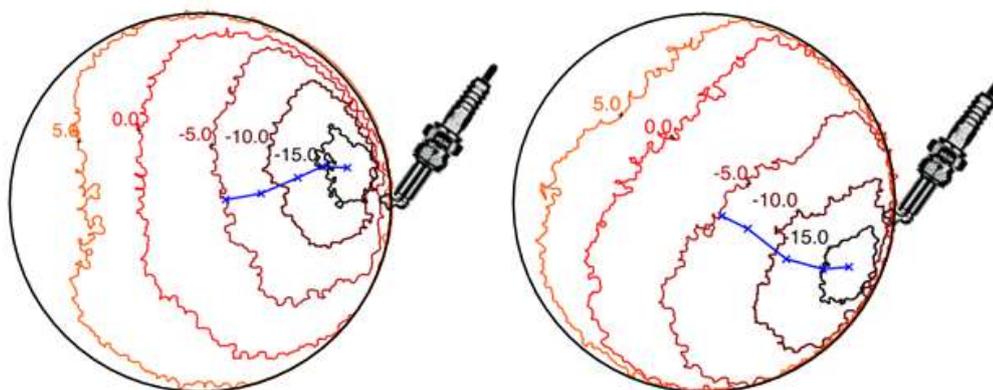


Abbildung 61: Darstellung der Lage der Flammenfront zweier Einzelzyklen

Weiterhin wurde die kurbelwinkelabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Flammenfront betrachtet. Hierzu wird aus den kurbelwinkel aufgelösten Bilddaten die Kontur der Verbrennung berechnet. Durch statistische Auswertung der aufgezeichneten Zyklen wird für jeden Bildpunkt und jeden Grad Kurbelwinkel die Wahrscheinlichkeit bestimmt, bereits hinter der Flammenfront und somit innerhalb der Flamme zu liegen. Diese Auswertung zeigt geringfügig schnellere Verbrennung beim Einsatz alkoholhaltiger Kraftstoffe, insbesondere beim Einsatz von Ethanol.

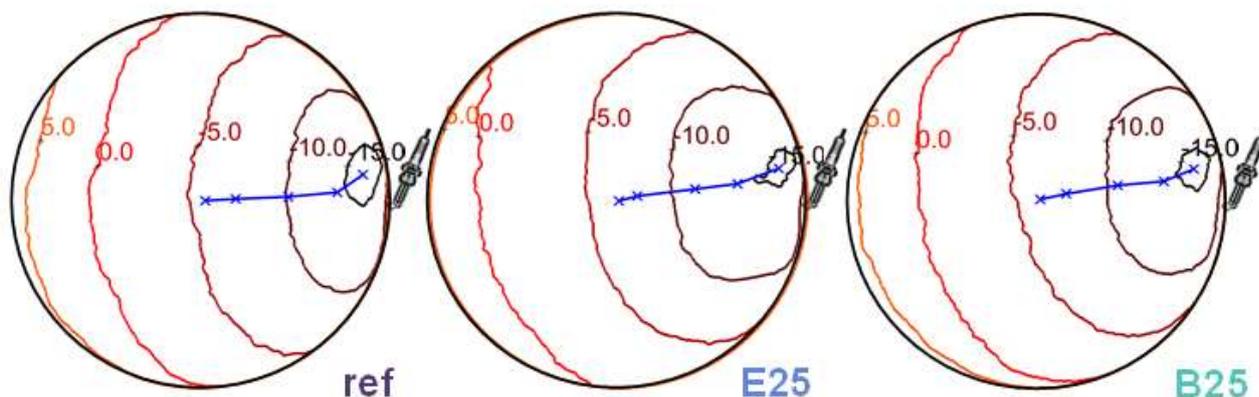


Abbildung 62: Darstellung der 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Flammenfront für verschiedene Kolbenpositionen und drei Kraftstoffe

Optische Untersuchungen zur Gemischaufbereitung

Zur weiteren Untersuchung des oben angeführten Effekts wurde auch die Gemischaufbereitung im Brennraum untersucht. Hierzu wird das Mie-Streulichtverfahren eingesetzt. Der Brennraum wird mit einem zusätzlich zu dem optischen Zugang für die Kamera mit einem weiteren optischen Zugang ausgestattet, durch den ein Lasersheet eingekoppelt wird. Dieses Lasersheet weist eine Höhe von ca. 1 mm auf und wird parallel zur Kolbenoberfläche ausgerichtet. Das Lasersheet beleuchtet den Brennraum und wird an – eventuell im Brennraum vorhandenen – Flüssigkeitstropfen gestreut. Dieses Streulicht wird von der Kamera eingefangen. Im Vergleich zu der Messung der Flammenausbreitung ist die Lichtintensität im Brennraum erheblich höher, der Einsatz eines Bildverstärkers ist somit nicht weiter notwendig. Die Messtechnik erlaubt kurbelwinkelaufgelöst Aussagen zur Flüssigkeitsmenge im Brennraum zu treffen. Eine Unterscheidung zwischen feinem Nebel und diskreten, makroskopischen Tröpfchen ist ebenfalls möglich.

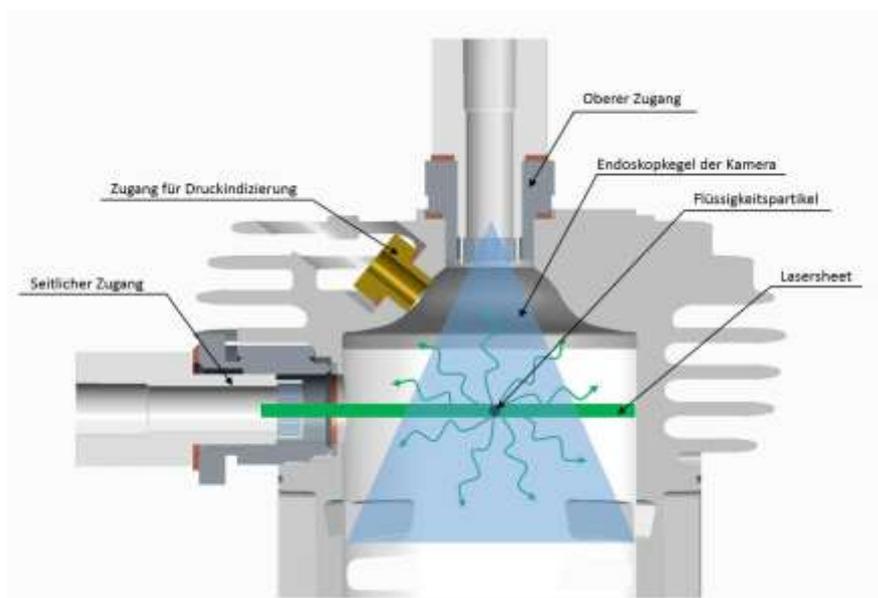


Abbildung 63: Darstellung der konstruktiven Umsetzung MIE-Streulichtmessungen

Die Ergebnisse zeigen zweierlei: zum einen ist die gemessene Gesamthelligkeit im Brennraum bei Einsatz von alkoholhaltigen Kraftstoffen niedriger als bei den anderen. Dies wird auf eine geringere Menge flüssigen Kraftstoffs im Brennraum zurückgeführt und korreliert mit schnellerer Gemischbildung alkoholhaltiger Kraftstoffe. Zum anderen sind beim Einsatz alkoholhaltiger Kraftstoffe mehr makroskopische Flüssigkeitströpfchen im Brennraum erkennbar. Dies wird auf den höheren Gemischmassenstrom und damit den höheren Schmierstoffmassenstrom zurückgeführt.

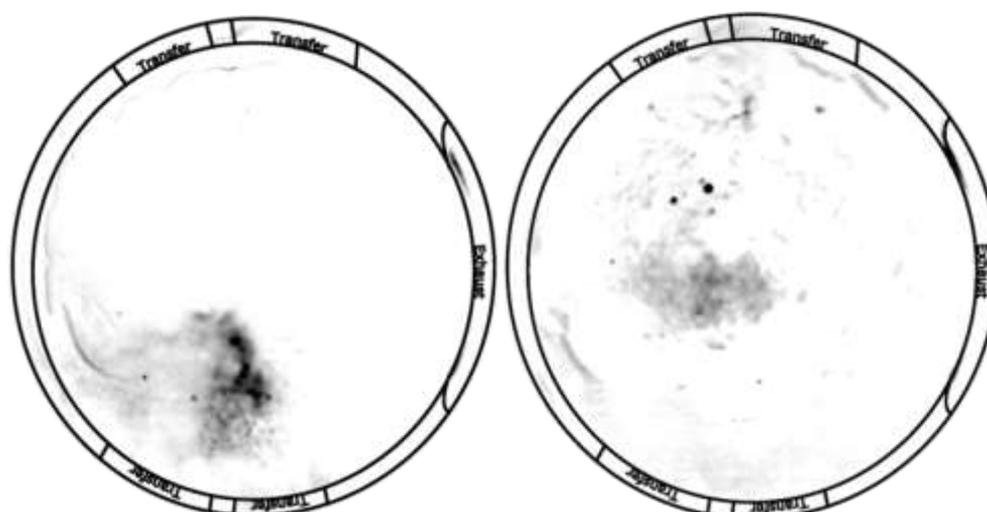


Abbildung 64: Flüssigkeit im Brennraum. Links Referenzkraftstoff, rechts E25

Optische Kolbentemperaturmessung

Neben der Analyse des Brennverfahrens wurde auch der Einfluss des Motorbetriebs mit alkoholhaltigen Kraftstoffen untersucht. Hierzu wurde ein Versuchsträger mit optischer Kolbenmesstechnik ausgestattet und mit verschiedenen Kraftstoffen betrieben.

Die Optische Messtechnik besteht aus einem High-Speed Pyrometer, in das faseroptisch Wärmestrahlung eingekoppelt wird. Durch die sehr geringe Ansprechzeit des Pyrometers ist eine kurbelwinkelgenaue Abtastung auch bei hohen Motordrehzahlen möglich. In die Zylinderlaufbahn wird eine optische Sonde eingebracht, über die der Kolben im Betrieb streift. Das Kolbenhemd wird in der Projektion der optischen Sonde mit einem speziellen Lack mit bekanntem Emissionskoeffizienten beschichtet. Zwischen den Kolbenringen wird eine Bohrung angebracht, die die optische Achse der Sonde in Richtung Kolbenmitte verlängert und kurz unter der Oberfläche des Kolbenbodens endet. Die Bohrung wird mit einem temperaturbeständigen, optischen Material gefüllt. Da dieses Material auch für Wärmestrahlung transparent ist, ist es somit möglich, die Kolbenbodentemperatur zu messen. Über einen Zyklus ergibt sich ein charakteristischer Signalverlauf. In diesem lassen sich die Temperaturen des Kolbenbodens (T_{PC}), des unteren Kolbenrings (T_{PR}) sowie der Temperaturverlauf entlang des Kolbenhemdes (T_{PS}) identifizieren.

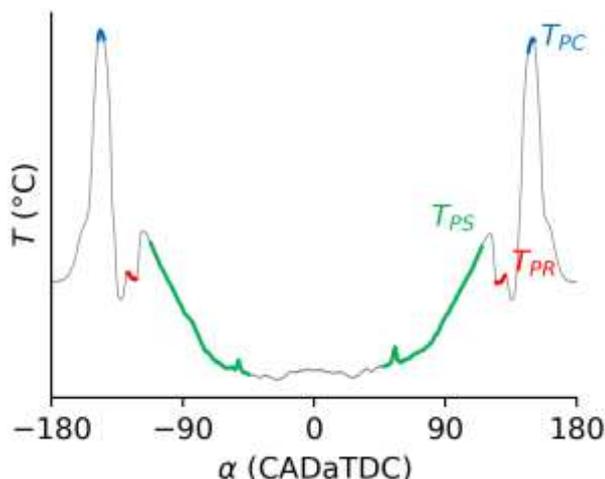


Abbildung 65: charakteristischer Signalverlauf Pyrometrie

In dieser Konfiguration wurden die Kraftstoffvarianten „Referenzkraftstoff“, „E25“, „B25“ sowie „M25“ getestet. Bei gleichbleibendem Motorbetriebspunkt (10.000 1/min, $\lambda=0,8$, Vollast) ergibt sich bei identischer aufgenommener Energie eine bis zu 9,5 K geringere Kolbenhemdtemperatur beim Einsatz von M25 im Vergleich zum Referenzkraftstoff. Es ist davon auszugehen, dass dies Einfluss auf die Gemischbildung hat, hinsichtlich Bauteilfestigkeit jedoch vorteilhaft im Vergleich zu höheren Temperaturen ist.

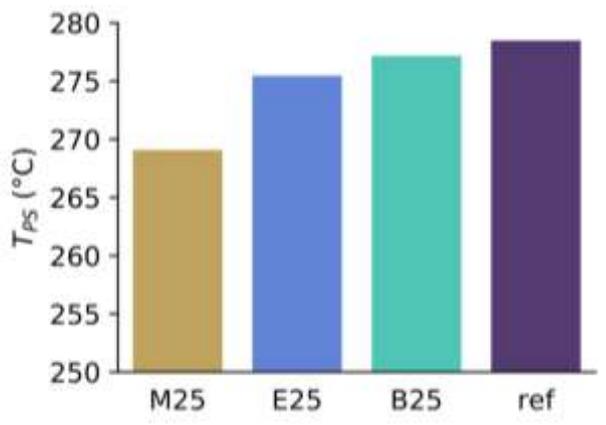


Abbildung 66: Vergleich der Kolbenhemdtemperaturen für verschiedene Kraftstoffe

Zusammenfassung der motorischen Versuche

Es wurden ausführliche Studien, insbesondere für den geplanten Pfad der Alkoholsynthese durchgeführt und Grenzen des Einsatzes aufgezeigt. Das final produzierte Alkylatbenzin aus Bio-Quellen zeigt keinen messtechnisch auflösbaren Unterschied im Laufverhalten zu bereits am Markt erhältlichem Kraftstoff. Noch

zu untersuchen bleibt die Einsatzfähigkeit in extremen Bedingungen sowie die chemische Kompatibilität des Kraftstoffs mit den in den Maschinen eingesetzten Kraftstoffen.

2. Verwertung

Technische Erweiterungen mit Erfolgsaussichten

Die Ergebnisse der im Schlussbericht zeigten, dass realitätsnahe Klima- und Höhensimulationen in einem kompakten und kostengünstigen, realitätsnahen konditionierten Kammer-System realisiert werden können. Das kleine Volumen in der Kammer ermöglicht es, Temperaturen und Drücke innerhalb der Zelle relativ schnell zu senken oder zu erhöhen. Es ist jedoch derzeit die Erfahrung des Ingenieurs, bestimmte Betriebspunkte einzustellen, konstant zu halten oder durch wirksame Gegenmaßnahmen zu verhindern, dass die Temperatur in der Kammer durch die Abwärme des Motors wegdriftet. Eine übergeordnete Steuerung, die eine Solltemperatur oder einen Soll-Druck durch Regelung der Verdichter der verschiedenen Kühlsysteme, des Ventilators in der Kammer und der Heizung entlang der Ansaugleitung steuert, könnte hier helfen.

Die Untersuchungen des Prüfstands zeigen weiterhin, dass der Wärmetauscher der Stufe 2 im Konditionierungsgerät bei extrem niedrigen Temperaturen nach kurzer Zeit zu vereisen beginnt. Motorenuntersuchungen über längere Zeit hinweg sind bei extrem niedrigen Temperaturen daher nur eingeschränkt möglich. Um dies zu verhindern und den Vereisungsbeginn erheblich zu verzögern, kann vor dem Wärmetauscher der Stufe 1 eine weitere Entfeuchtungsstufe installiert werden. Dadurch kann die Luftfeuchtigkeit im Klimagerät noch weiter reduziert werden, wodurch die Eisbildung am Wärmetauscher der Stufe 2 verzögert wird.

Weitere Einsatzmöglichkeiten des Klima- und Höhensimulationsprüfstandes sind vielfältig. Die Auswirkungen der Höhe sowie der Umgebungstemperatur und des Umgebungsdrucks auf den Verbrennungsprozess in einem Verbrennungsmotor können weiter untersucht werden. Aufgrund der hohen Steigrate des Prüfstandes sind auch Untersuchungen an elektrischen Antriebssystemen von unbemannten Luftfahrzeugen (Drohnen) möglich. Der Einfluss von Temperatur und geodätischer Höhe auf Batterie und Schmierstoffe kann ebenfalls untersucht werden. Ebenso können beispielsweise mobile Abgasmessgeräte (für RDE-Tests) auf ihre Messgenauigkeit bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen untersucht werden. Durch den Einbau eines Wasserdampfsystems in die Rohrleitung können in Zukunft auch tropische Klimazonen mit hohem Luftfeuchtigkeitsgehalt simuliert werden.

Wissenschaftlichen Erfolgsaussichten

Seit Juli 2018 wird über ein Stipendienprogramm des DAAD einer Forscherin aus Äthiopien die Möglichkeit gegeben, drei Jahre lang an der Hochschule Karlsruhe kooperativ zu promovieren. Die Promotion greift die oben genannte Herausforderung auf und befasst sich mit der Entwicklung einer übergeordneten modellbasierten Regelung für die Klima- und Höhensimulationsanlage. Die weiterführenden Arbeiten ermöglichen es den Prüfstand weiter zu verbessern. Hierfür wird die Hardware für die Prüfstandssteuerung, die aus Projektmitteln nicht mehr beschafft werden konnte, erweitert, sobald finanzielle Mittel hierfür zur Verfügung stehen.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Bereits während der Prüfstands-Konzeptionierung wurde der Fokus auf die zukünftige wirtschaftliche Weiterverwertung der Anlage gelegt. So wurden frühzeitig Patentschriften ausgewertet und Lösungen von Wettbewerbern betrachtet, um sich einerseits über den Stand der Technik zu informieren aber auch um einen Überblick auf dem Markt zu erhalten. Es wurden sowohl Preise für die Anmietung als auch für den Bau einer Klima- und Höhenkammer eingeholt. Hiermit wurde vorab der Bedarf für solch eine Anlage ermittelt und definiert. So war die Entwicklung eines Prüfstands in denen realitätsnahe Untersuchungen durchgeführt werden können, sowohl im Interesse von industriellen als auch wissenschaftlicher Nutzer, da der Prüfstand so auch nach Projektende genutzt werden kann.

Im Frühjahr 2019 ist von der hochschuleigenen Geschäftsstelle für Öffentlichkeitsarbeit und Marketing (GÖM) die Erstellung eines umfangreichen Werbevideos über den Klima- und Höhensimulationsprüfstand geplant. Mit dem Werbeclip wird sowohl auf der Website der Hochschule, als auch auf Campustagen, Hochschulkonferenzen (Karlsruher Energiekonferenz Energy4u) und Messen (z.B. CEB Karlsruhe) für den Prüfstand geworben. Mit der Produktion des Videobeitrags und auch weiterer Veröffentlichungen auf wissenschaftlicher Ebene, sollen weitere Nutzer gewonnen werden.

Derzeit liegen der Hochschule Karlsruhe bereits Anfragen für eine Anmietung des Klima- und Höhensimulationsprüfstands für Auftragsforschung vor. Zusätzlich ist die Verwendung des Prüfstands in zukünftigen Forschungsvorhaben geplant.

3. Erkenntnisse von Dritten

Parallel zum laufenden Vorhaben ist zu beobachten, dass der Bedarf an Höhengsimulationsprüfständen insbesondere in der Fahrzeugbranche durch die seit Einführung der RDE-Tests (Höhenabsicherung bis 1300 m in Europa) erforderliche Höhenabsicherung, stark gewachsen ist. Es gilt nun zu prüfen, ob aus den in diesem Vorhaben gewonnenen Erfahrungen in einem zukünftigen Vorhaben eine für Fahrzeuge taugliche Kammer entwickelt werden kann.

Darüber hinaus sind den Zuwendungsempfängern keine Ergebnisse oder neuen Erkenntnisse auf dem Gebiet von Dritten bekannt.

4. Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge, Vorträge und Zeitschriften

A. Martel, F. Scholl, D. Weierter, M. Kettner: Development of a Climate and Altitude Simulation Test Bench for Handheld Power Tools, Small Engine Technology Conference, SAE Technical Paper 2018-32-0033, Düsseldorf, 2018.

D. Weierter, A. Martel, F. Scholl, M. Kettner: Development of a Climate and Altitude Simulation Test Bench for Handheld Power Tools, Small Engine Technology Conference, Vortrag, Düsseldorf, 2018.

A. Derby, A. Martel, M. Kettner: Entwicklung eines Klima- und Höhengsimulationsprüfstands zur Untersuchung von Kraftstoffen in handgeführten Arbeitsgeräten, 3. Tagung der Fuels Joint Research Group (FJRG), Posterwettbewerb, Braunschweig, 2018.

D. Weierter, A. Martel, M. Kettner: Klima- und Höhengsimulationsprüfstand, 2. Karlsruher Energiekonferenz Energy4u, Karlsruhe, 2017.

A. Martel, F. Scholl, D. Weierter, M. Kettner: Entwicklung eines Klima- und Höhengsimulationsprüfstands, Forschung aktuell 2018, ISSN 1613-4958, Hochschule Karlsruhe – Technik und Wirtschaft, 2018.

F. Schumann, K. Beck, T. Seidel, T. Gegg, J. Weßling, F. Sobek, B. Kehrwald: Image-producing Knocking Investigations in a Two-Stroke SI Engine, 18. Internationales Stuttgarter Symposium, Stuttgart, 2018

J. Weßling, F. Rauber, F. Titus, K. Beck, T. Seidel, S. Schweiger, F. Schumann, T. Gegg: Optical Analysis on the Mixture Preparation and Combustion Behavior of Small Two-Stroke SI Engines fueled with Alcohol-Blends, Small Engine Technology Conference, SAE Technical Paper 2017-32-0078, Jakarta, 2017