

Kurzbericht

zum Verbundvorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben NAMOSYN:
Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe**

**Kraftstoffalterung und Änderung der Kraftstoffeigenschaften
(FC1a: AP 3.3; FC2: AP 4.3)**

Zuwendungsempfänger:

OWI Science for Fuels gGmbH

Förderkennzeichen:

03SF0566M1

Laufzeit:

01.07.2017 bis 31.09.2022

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) über die Projektträger Jülich | Forschungszentrum Jülich GmbH (PTJ) als Projektträger des BMBF für die Fördermaßnahme Grundlagenforschung Energie unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

I Kurzbericht

Im Rahmen des Gesamtprojekts wurden mehrere sauerstoffhaltige Kraftstoffalternativen für Diesel- und Ottomotoren hinsichtlich ihrer Eignung untersucht. Im FC1a stand Oxymethylenether als potenzieller Kraftstoff für Dieselanwendungen im Fokus; im FC2 wurde an mehreren sauerstoffhaltigen Kraftstoffen und Kraftstoffkomponenten für den Einsatz in Ottomotoren geforscht. Die in „NAMOSYN“ behandelten synthetischen Kraftstoffe zählen zur Stoffklasse der C1-Oxygenate, in denen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen vorliegen. Dadurch unterscheiden sie sich von konventionellen Diesel- und Ottokraftstoffen, die i.d.R. nur einen sehr geringen Sauerstoffanteil aufweisen.

Die erzielten Ergebnisse haben im Gesamtprojekt dazu beigetragen, die Einsetzbarkeit und OME-Kraftstoff (FC1a) sowie DMC, MeFo und Mischungen aus diesen mit konventionellen Kraftstoffen und Methanol (FC2) nachzuweisen. Im vorliegenden Teilvorhaben wurden die Kraftstoffe hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und ihrer grundsätzlichen Eignung für den Einsatz in aktueller Anwendungstechnologie sowie hinsichtlich der Kompatibilität mit metallischen Standardwerkstoffen untersucht. Das (Teil-)Vorhaben bedeutet daher einen relevanten Schritt in Richtung einer Markteinführung alternativer, CO₂-neutraler Kraftstoffe mit zusätzlich hohem Reduktionspotenzial im Bereich der Schadstoffemissionen.

Die Alterung der Testkraftstoffe wurde anhand einer konventionellen Langzeitlagerung bei semi-realistischen Bedingungen bewertet. Hierzu wurden am OWI eine Vielzahl an Kraftstoffproben für bis zu 12 Monate bei 40 °C in inerten Glasflaschen gelagert und in festen Zeitabständen begutachtet und analysiert. Neben der Kraftstoffprobe beinhalteten die Glasflaschen ca. 200 ml Luft, sodass genügend Sauerstoff für potenzielle Alterungsreaktionen zur Verfügung stand. Diese Prozedur entspricht einem typischen Vorgehen zur Bewertung der Langzeitstabilität bzw. Alterung von Kraftstoffen. Insgesamt hat sich in den Untersuchungen gezeigt, dass OME (FC1a) bei geeigneter Additivierung eine stabile Kraftstoffkomponente darstellt, deren chemisch-physikalischen Eigenschaften keiner relevanten Degradation im Zuge einer Langzeitlagerung unterworfen sind. Die Verwendungsfähigkeit kann über lange Zeiträume gleichbleibend gewährleistet werden. Im FC2 wurden Oxygenatkraftstoffe für Ottomotoren untersucht. Bei den DMC/MeFo-Kraftstoffen treten Zersetzungsreaktionen auf – insbesondere Hydrolysereaktionen des Methylformiat in Gegenwart von Wasser. Bei der Hydrolyse von Methylformiat reagiert es mit Wasser zu Methanol und Ameisensäure, welche mittels einer Analyse des pH-Wert qualitativ bestätigt werden kann. Da sich beide DMC/MeFo-Kraftstoffe in der Lagerung zudem als hygroskopisch erwiesen, kommt der Kontrolle der Hydrolyse eine besondere Bedeutung zu. Hierzu wurden gemeinsam mit Partnern des FC2 an Pufferlösungen geforscht, um Hydrolyse zu verlangsamen bzw. zu unterbrechen. Es wurden vielversprechende Ansätze abgeleitet.

Hinsichtlich der Applikation von reinem OME-Kraftstoff ist zu erwähnen, dass Einspritztechnik und Motorsteuerung auf diesen Kraftstoff hin angepasst werden müssen.

Der geringe Heizwert sowie die abweichenden Zündeigenschaften insbesondere in niedrigen Lastpunkten erfordern die Anpassung der Einspritzdüsen und Einspritzstrategie. Für die detaillierte Untersuchung von Selbstzündvorgängen wurden Versuchsreihen am Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer (AFIDA) durchgeführt. Neben den Zündversuchen mit „reinen“ Kraftstoffen, wurden ebenfalls gealterte Kraftstoffe untersucht, sowie Kraftstoffe mit Motorölkontamination. Kontamination und Alterung hatten keinen signifikanten Einfluss auf das Zündverhalten von OME-Kraftstoff.

Die Untersuchungen am OWI betrafen weiterhin die Kompatibilität mit metallischen Werkstoffen wie Stahl, Gusseisen und Bundmetalle. Hierzu fanden Auslagerungen von OME-Kraftstoff und OME-Kraftstoffmischungen (FC1a) sowie DMC/MeFo und MeFo-Mischkraftstoffen (FC2) mit verschiedenen metallischen Werkstoffmustern statt, die hinsichtlich Korrosion, Materialabtrag und Kraftstoffveränderung ausgewertet wurden. Wechselwirkungen von OME-Kraftstoffen traten mehrheitlich bei Aluminiumwerkstoffen sowie Buntmetallen wie Kupfer und Zink auf. Beobachtet wurden Korrosion und Materialabtrag. Neben den Basiswerkstoffen werden mitunter auch (Polymer)Beschichtungen in technischen Komponenten eingesetzt (bspw. als Gleitschicht), die ebenfalls mit den Testkraftstoff wechselwirken können. Hier wäre im konkreten Fall eine vorherige Materialprüfung der Beschichtungssysteme anzuraten. Im FC2 hat sich gezeigt, dass DMC/MeFo-Kraftstoffe hinsichtlich ihrer Kompatibilität mit Standardwerkstoffen als problematisch einzustufen sind. Dichtungswerkstoffe von Laborgeräten und Einspritzkomponenten quellen mitunter stark und können zu Funktionsbeeinträchtigungen bzw. Undichtigkeiten führen. Die Verwendung geeigneter Materialien ist zwingend erforderlich. Wechselwirkungen mit Buntmetallen führen zu beschleunigter Degradation bzw. Hydrolyse des Kraftstoffs. Dadurch entstehen Wasser und Ameisensäure, wodurch Korrosionsvorgänge weiter beschleunigt werden können.

Zusammenfassend kann aus den getätigten Untersuchungen gefolgert werden, dass eine Beimischung von OME zu konventionellem Dieselkraftstoff im Bereich bis 10 vol.% eine technisch weitgehend geeignete Lösung für moderne Dieselmotoren darstellen kann. Der Einsatz von DMC/MeFo oder MeFo-Mischkraftstoffen erfordert jedoch hinsichtlich Hydrolysestabilität und Materialverträglichkeit weitere Forschungsarbeit. Für den Bereich der Ottokraftstoffe stellt die Beimischung von etwa 5 vol.% MeFo zu konventionellem Ottokraftstoff aus technischer Sicht ein mögliches Einführungsszenario dar, sofern die Hydrolyseproblematik zukünftig bspw. mit einer Additivlösung beseitigt werden kann und auf den Einsatz von Buntmetallen im Kraftstoffsystem verzichtet wird.

Schlussbericht

zum Verbundvorhaben

Thema:

**Verbundvorhaben NAMOSYN:
Nachhaltige Mobilität durch synthetische Kraftstoffe**

**Kraftstoffalterung und Änderung der Kraftstoffeigenschaften
(FC1a: AP 3.3; FC2: AP 4.3)**

Zuwendungsempfänger:

OWI Science for Fuels gGmbH

Förderkennzeichen:

03SF0566M1

Laufzeit:

01.07.2017 bis 31.09.2022

Datum der Veröffentlichung:

30.03.2023

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium
für Bildung
und Forschung**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) über die Projektträger Jülich | Forschungszentrum Jülich GmbH (PTJ) als Projektträger des BMBF für die Fördermaßnahme Grundlagenforschung Energie unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Ansprechpartner:

OWI Science for Fuels gGmbH

Kaiserstr. 100

52134 Herzogenrath

Sebastian Feldhoff

Tel: +49 2407 9518-117

E-Mail: s.feldhoff@owi-aachen.de

Autoren:

Sebastian Feldhoff, Metalia Irawan-Pieperhoff

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------------|---|-----------|
| I | Einleitung und Ziele | 1 |
| I.1 | Übergeordnetes gemeinsames Ziel..... | 1 |
| I.2 | Teilziele der OWI Science for Fuels gGmbH..... | 1 |
| I.3 | Zusammenarbeit mit anderen Stellen | 2 |
| I.4 | Stand der Technik..... | 3 |
| I.4.1 | Kraftstoffalterung und Änderung von Eigenschaften | 3 |
| I.4.2 | Selbstzündung von Dieselmotoren | 3 |
| I.4.2.1 | Materialverträglichkeit (metallische Werkstoffe) | 4 |
| II | Wesentliche Ergebnisse FC1a (OME) | 6 |
| II.1.1 | Kraftstoffe | 6 |
| II.1.2 | Kraftstoffalterung und Kraftstoffeigenschaften | 6 |
| II.1.3 | Zündverzögerung und Zylinderdruck | 8 |
| II.1.4 | Materialverträglichkeit | 12 |
| III | Wesentliche Ergebnisse FC2 (DMC/MeFo) | 17 |
| III.1.1 | Kraftstoffe | 17 |
| III.1.2 | Kraftstoffalterung und Kraftstoffeigenschaften | 17 |
| III.1.3 | Materialverträglichkeit | 20 |
| IV | Anhang | 25 |
| IV.1 | Beschaffung des Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer (AFIDA) .. | 25 |
| IV.2 | Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten | 25 |
| IV.3 | Verwertbarkeit der Ergebnisse | 25 |
| IV.4 | Erkenntnisse von Dritten..... | 26 |
| IV.5 | Veröffentlichungen | 26 |

I Einleitung und Ziele

I.1 Übergeordnetes gemeinsames Ziel

Das Verbundvorhaben NAMOSYN hatte zum Ziel, branchenübergreifend die Grundlagen für die Einführung synthetischer Kraftstoffe zu schaffen, die sich unter ökologischen, ökonomischen und gesellschaftlichen Kriterien nachhaltig produzieren lassen. Hierzu sollten für verschiedene Kraftstoffalternativen für unterschiedliche Einsatzgebiete – mit dem Fokus auf Straßenfahrzeugen, Offroadfahrzeugen und mobilen Arbeitsmaschinen - umfassende FuE-Arbeiten durchgeführt werden. Die im Verbundvorhaben durchzuführenden Untersuchungen betrafen neben der Entwicklung mittel- und langfristig für eine kommerzielle Herstellung geeigneter Prozessrouten auch die Erprobung potenzieller zukünftiger Kraftstoffe, sowohl in Prüfstands- als auch in realen Praxistests. Des Weiteren sollten die Emissionsreduktionen, die Kraftstoffkonformität, sowie die reibungslose Implementierbarkeit der Kraftstoffe in bestehende Fahrzeuge und Infrastrukturen untersucht und bewertet werden. Als potenziell geeignete zukünftige Kraftstoffe sollten im Bereich Dieselanwendung (FC1) ein Gemisch aus verschiedenen Oxymethylenether (OME) und im Bereich Ottokraftstoff (FC2) ein Gemisch aus Dimethylcarbonat mit Methylformiat (DMC + MeFo) evaluiert werden. Im Rahmen der Aufstockung des FC2 sollten weitere geeignete Mischungen u. a. mit Methanol betrachtet werden.

I.2 Teilziele der OWI Science for Fuels gGmbH

Die Arbeiten des OWI innerhalb des Verbundvorhabens NAMOSYN erfolgten in den beiden Forschungsclustern FC1a und FC2. OWI bearbeitete in beiden Clustern im Querschnittsthema „Materialverträglichkeit“ das Unterarbeitspaket „Kraftstoffalterung und Änderung der Kraftstoffeigenschaften“.

An der OWI Science for Fuels gGmbH sollten innerhalb beider Forschungscluster schwerpunktmäßig Effekte, welche durch Kraftstoffalterung hervorgerufen werden, untersucht werden. Es wird beobachtet, dass durch gestiegene Effizienz, insbesondere jedoch durch die Nutzung von Hybridfahrzeugen im rein elektrischen Betrieb auf Kurzstrecken die Lagerzeiten von Kraftstoffen im Fahrzeugtank signifikant steigen. Es ist daher zu erwarten, dass die mit der Kraftstoffalterung verbundenen Einflüsse auf die kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten zunehmen. Neben den Auswirkungen auf die dauerhafte Funktionssicherheit der verbauten Fahrzeugkomponenten stellen auch negative Effekte auf den Verbrennungsprozess innerhalb des Motors eine Herausforderung dar. Diese werden häufig durch Änderungen der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffe hervorgerufen. Zur Klärung der zu erwartenden Änderungen verschiedener kritischer Kraftstoffeigenschaften sollten am OWI beschleunigte Alterungsversuche und begleitende Kraftstoffanalysen durchgeführt werden. Des Weiteren sollte die Kompatibilität mit metallischen Werkstoffen anhand geeigneter Methoden bewertet werden.

I.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit wurde in regelmäßigen Meetings mit den beteiligten Projektpartnern koordiniert. Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete wurden von den Projektpartnern vorgestellt und von allen Partnern diskutiert, um Ergebnisse auszutauschen und Vorgehensweisen abzustimmen.

Neben der projektinternen Zusammenarbeit ergaben sich frühzeitig umfangreiche Anknüpfungspunkte zur Zusammenarbeit u. a. im FC2 mit der ASG Analytik-Service AG und der Universität Freiburg (Institut für Anorganische und Analytische Chemie) hinsichtlich der Hydrolysestabilität der MeFo-Kraftstoffe. Im Rahmen der Aufstockung des FC2 hat sich die Zusammenarbeit projektintern intensiviert.

I.4 Stand der Technik

I.4.1 Kraftstoffalterung und Änderung von Eigenschaften

Im Laufe einer Lagerung kommt es zu Alterungserscheinungen, die unter anderem die Ausbildung von Präzipitaten beinhaltet. Diese Präzipitate können in fossilen sowie in biogenen und synthetischen Kraftstoffen, sowie in Mischungen auftreten. In Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Bildung der Niederschläge mit dem Einbau von Sauerstoff und der Ausbildung von Oligomeren einhergeht. Die Alterung geht üblicherweise mit der Änderung einiger wichtiger chemisch-physikalischer Eigenschaften einher.

Die Alterung der Testkraftstoffe wurde anhand einer konventionellen Langzeitlagerung bei semi-realistischen Bedingungen bewertet. Hierzu wurden am OWI eine Vielzahl an Kraftstoffproben für bis zu 12 Monate bei 40 °C in inerten Glasflaschen gelagert und in festen Zeitabständen begutachtet und analysiert. Neben der Kraftstoffprobe beinhalteten die Glasflaschen ca. 200 ml Luft, sodass genügend Sauerstoff für potenzielle Alterungsreaktionen zur Verfügung stand. Diese Prozedur entspricht einem typischen Vorgehen zur Bewertung der Langzeitstabilität bzw. Alterung von Kraftstoffen und wird u. a. am OWI häufig angewendet.

I.4.2 Selbstzündung von Dieseldieselkraftstoffen

Neben den motorischen Prüfmethode n zur Bestimmung des Zündverzugs bzw. der Cetanzahl von Dieseldieselkraftstoffen existieren Prüfverfahren, welche Messgeräte mit konstantem Brennkammervolumen (Constant Volume Combustion Chamber, CVCC) verwenden. Wie bei einem Motor wird der Kraftstoff in die Hochdruck- und Hochtemperaturatmosphäre der Brennkammer eingespritzt. Nach Ablauf des Zündverzugs kommt es zur Selbstzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches. Mit CVCC-Messgeräten lässt sich die Zündwilligkeit mit einem erheblich geringeren Probenvolumen bestimmen bei gleichzeitiger Reduktion der Versuchszeit auf einen Bruchteil der motorischen Versuche. Die Prüfmethode n eignen sich zur Bestimmung der Zündwilligkeit von mineralöl- und nicht-mineralölstämmigen Mitteldestillaten.

Zur Evaluation von Selbstzündungsprozessen von Dieseldieselkraftstoffen und ähnlichen Kraftstoffalternativen (wie OME-Kraftstoff) wurde im Rahmen des Vorhabens ein CVCC-Analysegerät angeschafft (Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer; AFIDA). In Anlehnung an die bereits bekannten Methoden in CVCC-Messgeräten wird bei konstanten Betriebsbedingungen der Zündverzug über ein fest definiertes Zündverzugskriterium bestimmt. Über den Zündverzug lässt sich aus einer Korrelationsgleichung die Zündwilligkeit (Cetanzahl) berechnen. Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren in CVCC-Messgeräten zur Bestimmung der abgeleiteten Cetanzahl sind die Parameter der Korrelationsgleichung nicht festgeschrieben. Die Parameter werden durch eine Kalibrierung mit Kraftstoffmischungen aus n-Cetan und 1-Methylnaphthalin bestimmt.

Dabei wird der Zündverzögerung der Mischungen mit deren definitionsgemäßer Cetanzahl korreliert.

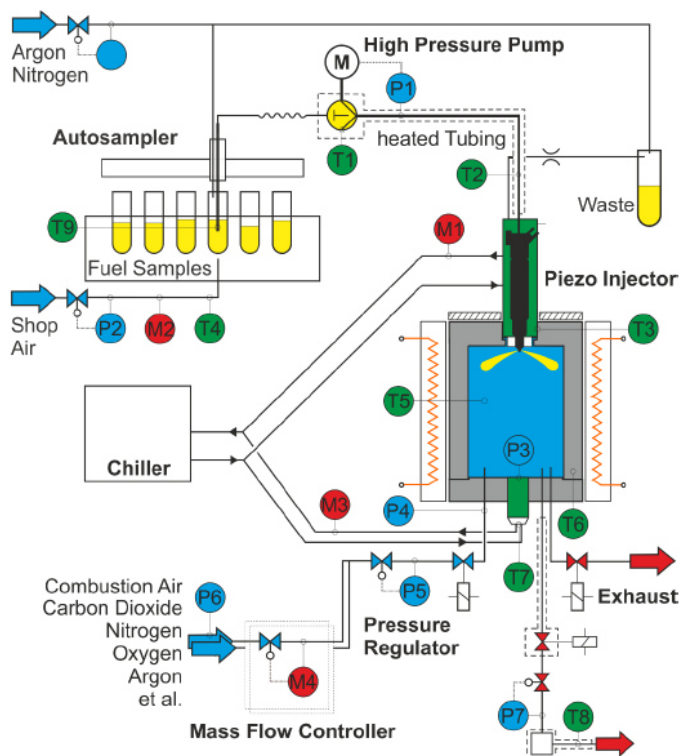


Abbildung 1: Funktionsschema des AFIDA

Eine der Hauptkomponenten des Systems ist die beheizbare Brennkammer, welche über ein Füllsystem mit Verbrennungsluft gefüllt wird. Das Kraftstoffsystem besteht aus einem Kraftstoffreservoir, aus welchem über eine Hochdruckpumpe der Kraftstoff entnommen wird und mittels eines Piezo-Injektors in die Brennkammer eingespritzt wird. Der Verbrennungsablauf im Inneren der Brennkammer wird über einen Drucksensor erfasst. Aus den gewonnenen Druckverlaufsdaten werden Zündverzögerung und schlussendlich Zündwilligkeit abgeleitet.

I.4.2.1 Materialverträglichkeit (metallische Werkstoffe)

Bei der Einführung aller neuen Kraftstoffkomponenten oder Kraftstoffe muss die Kompatibilität mit den bestehenden Materialien (z.B. Quellverhalten von Dichtungen, Korrosion) beachtet werden. In Hinblick auf die Materialverträglichkeit reicht dies von grundlegender Verträglichkeit im direkten Kontakt zwischen Kraftstoff und Material über die Nachstellung von Fahrzeuglackbenetzung beim Betanken bis hin zur Untersuchung im Gesamtsystem der kraftstoffführenden Bauteile. Im gesamten Tanksystem sowie den kraftstoffführenden Systemen eines Verbrennungsmotorsystems kommen unterschiedlichste Materialien und Werkstoffe zum Einsatz. Bisherig unklar ist sowohl die Materialverträglichkeit metallischer Werkstoffe als auch das Alterungsverhalten (beispielsweise infolge Interaktion mit dem Luftsauerstoff bzw. thermischer Einwirkung)

mit Entstehung möglicher Oxidations- oder Zersetzungsprodukte, die wiederum korrosiven Einfluss auf die metallischen Oberflächen haben können. Die Kenntnis darüber liefert die Möglichkeit, bei gegebenem Kraftstoff eine Vorauswahl geeigneter Werkstoffe zu treffen.

Die Klärung des kraftstoffseitigen Einflusses auf das Korrosionsverhalten erfolgt sowohl an Reinwerkstoffen als auch an Originalbauteilen. Die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten finden als Immersionsversuche in Anlehnung an das Prüfblatt VDA 230-207. Dadurch ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in industrielle Anwendungen gegeben. Die Auslagerung der Werkstoffe wird in einem dichtverschlossenen Glasgefäß bei Dieselkraftstoffen und in einem druckdichten Reaktionsgefäß aus einem korrosionsbeständigen Werkstoff bei Ottokraftstoffen durchgeführt, dass die Prüfkörper jeweils hälftig in der Flüssig- und in der Gasphase sich befinden. Zur Vermeidung gegenseitiger Beeinflussung der Werkstoffe wird in einem Reaktor die gleiche Werkstoffgruppe eingelagert. Prinzipiell müssen Immersionsversuche durch erhöhte Temperatur beschleunigt werden, dabei darf der Kraftstoff jedoch nicht grundlegenden Veränderungen (Zersetzung, Polymerisation, Oxidation, ...) unterworfen werden. Weiterer Belastungsfaktor für die Immersionsversuche ist die Auslagerungsdauer zur Alterung der Kraftstoffe.

Die Beurteilung der Beständigkeit der Oberflächen von Werkstoffen und Bauteilen nach den Immersionsversuchen erfolgt unter anderen durch die Beobachtung der optischen Veränderung der Oberfläche, des Materialabtrags durch Korrosion des Grundwerkstoffs, oder des Eintrags von festen bzw. ionischen Korrosionsprodukten und/oder Partikeln in den Kraftstoffen. Chemische und physikalische Eigenschaften der Kraftstoffe werden nach der Auslagerung analysiert, unter anderen die Bestimmung von Wassergehalt, Säurezahl und ICP-OES und Oxidationsstabilität. Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure im Kraftstoff sowie deren Wechselwirkungen miteinander sind eine korrosionsrelevante Einflussgröße, deshalb waren die genannte Analyse sehr wichtig. Die Übertragung der Ergebnisse der Immersionsversuche und die Analyse der Kraftstoffe dient zur Bewertung der Materialbeständigkeit gegenüber den untersuchten Kraftstoffen.

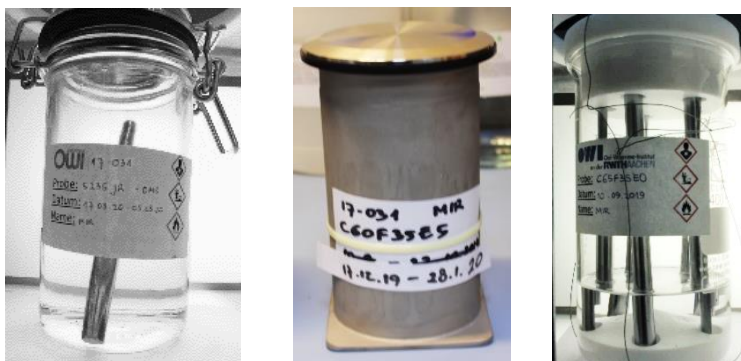


Abbildung 2: Immersionsversuch mit OME-Kraftstoff (links) und DMC/MeFo (rechts)

II Wesentliche Ergebnisse FC1a (OME)

II.1.1 Kraftstoffe

Als Vergleichsproben zum reinen **OME-Kraftstoff** wurden Dieseldieselkraftstoff (FAME-frei; „**Diesel-B0**“), ein Referenz-**Diesel CEC-RF-06-03** sowie eine Mischung aus Diesel-B0 mit 20 % OME-Kraftstoff („**OME20**“) betrachtet. Insbesondere die Mischung aus konventionellem Diesel und (geringem) Anteil OME-Kraftstoff stellt ein valides Markteinführungsszenario dar.

II.1.2 Kraftstoffalterung und Kraftstoffeigenschaften

Der eingelagerte Diesel-B0 zeigte die typischen und zu erwartenden Alterungsreaktionen. Die Oxidationsstabilität nach PetroOxy (DIN EN 16091) sowie nach Rancimat (DIN EN 15751) nehmen ab, der Wassergehalt und die Säurezahl steigen. Die Veränderungen sind jedoch als moderat einzustufen, sodass insgesamt die als Marktreferenz herangezogene Kraftstoffqualität als hochwertig und lagerstabil bezeichnet werden kann.

Der OME-Kraftstoff besitzt gegenüber dem Diesel-B0 einen auffällig erhöhten Wassergehalt. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Bestimmung gemäß DIN EN ISO 12937 durchgeführt wurde (KF-Titration). In der Fachliteratur ist bereits bekannt, dass die Standard-Titrationslösung mit OME reagiert und daher unzuverlässige (und mitunter zu hohe) Ergebnisse ermittelt werden. Eine Anpassung der Methode wurde empfohlen. Die Verwendung einer besser geeigneten methanolfreien Titrationslösung hat am OWI jedoch nicht zu signifikant anderen Ergebnissen geführt. Es ist daher davon auszugehen, dass tatsächlich ein höherer Wassergehalt vorliegt. Hinsichtlich der Anwendbarkeit bestehen jedoch keine Bedenken.

Die Bestimmung der (Oxidations-) Stabilität von OME erfolgte nach Rancimat und nach PetroOxy. Beide Prüfmethode waren jedoch zum Zeitpunkt des Vorhabens noch nicht ausreichend für die Anwendung mit OME qualifiziert. Bei der PetroOxy-Methode stellte sich heraus, dass die für konventionelle Kraftstoffe vorgegebenen Prüftemperatur von 140 °C zu hoch für OME ist und es im Laufe der Analytik zu Zersetzungsreaktionen kommt. Daher wurde die Reaktionstemperatur auf 120 °C reduziert, wodurch zuverlässigere Ergebnisse erzielt werden konnten. Die Rancimat-Methode eignet sich aufgrund der Flüchtigkeit einiger Komponenten im OME-Kraftstoff nicht.

Die ermittelten Ergebnisse (PetroOxy bei 120 °C) im Lagerverlauf deuten auf eine hohe Stabilität des OME-Kraftstoffs hin. Bestätigt wird dies durch gaschromatographische Untersuchungen, die keinerlei signifikante Veränderung der chemischen Zusammensetzung des OME-Kraftstoffs andeuteten.

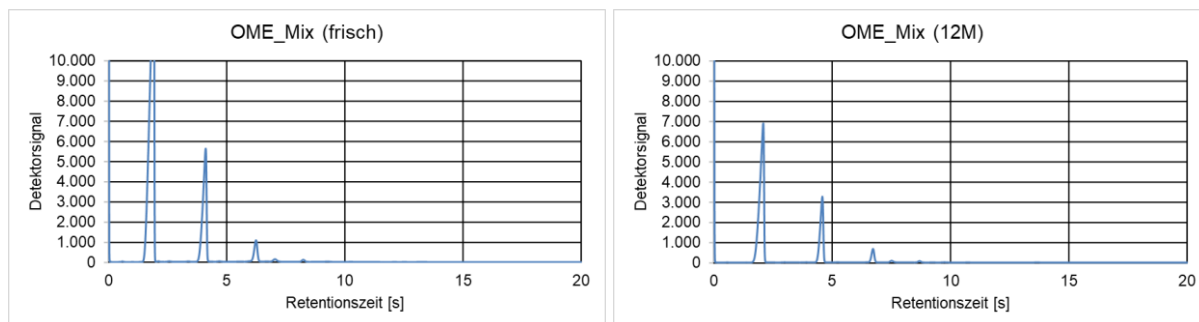


Abbildung 3: Gaschromatographische Analyse des OME-Kraftstoffs; links: frisch, rechts: 12 Monate gelagert bei 40°C

Weiterhin ist zu erwähnen, dass OME mit 2000-3000 ps eine deutlich höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist, als konventionelle Dieselkraftstoffe. Im Laufe der Lagerung steigt diese jedoch nicht weiter an. Es ist daher anzunehmen, dass die hohe Leitfähigkeit mit der Molekülstruktur des OME zu begründen ist.

Im Zuge der weiteren Untersuchung der Stabilität gegenüber Oxidationsreaktionen wurden am OWI forcierte Alterungstests mit der Methode nach DGMK 763 durchgeführt. Die forcierte Alterung erfolgt hier in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei 105 °C und 4,5 bar Druck (Luft) für bis zu 168 h (1 Woche). Kommt es im Lauf der Alterung zu Oxidationsreaktionen nimmt der Druck im Reaktionsgefäß entsprechend des Sauerstoffeinbaus ab. Der Druckverlauf wird kontinuierlich überwacht und dient der Bewertung der Stabilität.

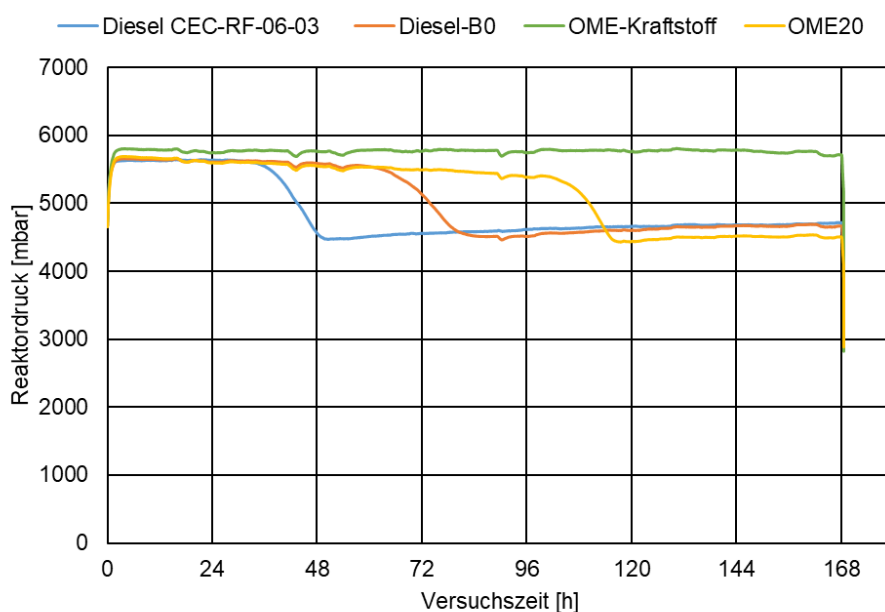


Abbildung 4: Druckverlaufskurven bei der forcierten Alterung von Kraftstoffen mit der Methode nach DGMK 763

Aus den Daten ist ersichtlich, dass Oxidationsreaktionen beim CEC-Referenzdiesel bereits nach ca. 32 h einsetzen und bis ca. 48 h abgeschlossen sind. Im Vergleich der vier Kraftstoffe ist der CEC-Referenzdiesel am wenigsten stabil gegenüber Oxidation. Der marktgängige Diesel-B0 besitzt eine höhere Stabilität, was aus dem später beginnenden Druckabfall geschlossen werden kann. Der OME-Kraftstoff erwies sich hier am stabilsten und zeigte auch nach der maximalen Testlaufzeit von 168 h keinen nennenswerten Druckabfall.

Insgesamt wird die Lagerfähigkeit von reinem OME-Kraftstoff auf Basis der durchgeführten Untersuchungen als gut eingestuft. Gegebenenfalls ist die Additivierung mit einem bekannten und zuverlässigen Antioxidant – beispielsweise BHT – zu empfehlen, um eine lange Verwendungsfähigkeit zu gewährleisten.

II.1.3 Zündverzug und Brennkammerdruck

Mit dem in diesem Vorhaben angeschafften CVCC-Messgerät (Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer; AFIDA) wurden umfangreiche Charakterisierungen des Zündverhaltens von Kraftstoffen durchgeführt.

Im ersten Schritt wurden Cetanzahlen (ICZ) von einem Referenz-Dieselmotorkraftstoff (CEC-RF-06-03) und einem reinen OME-Mix bei Normbedingungen bestimmt (17,5 bar Brennkammerdruck; 580 °C Brennkammertemperatur). Die ermittelten Cetanzahlen betragen für den Referenz-Dieselmotorkraftstoff CEC-RF-06-03 ca. 53,3 und für den verwendeten OME-Kraftstoff ca. 56,4.

Im weiteren Verlauf wurden Messungen der Zündverzugszeiten bei verschiedenen Betriebsparametern durchgeführt. Der Brennkammerdruck wurde variiert zwischen 10 und 25 bar; die Brennkammertemperatur zwischen 430 und 680 °C. Auch hierbei liegen die ermittelten Zündverzugszeiten vom Referenzkraftstoff und OME-Kraftstoff relativ nah beieinander, wobei der OME-Kraftstoff im direkten Vergleich im Bereich niedriger Temperaturen und niedriger Drücke geringere Zündverzugszeiten aufweist, also zündwilliger ist. Beispielsweise ist weiterhin gut zu erkennen, dass der Brennkammerdruck bei hohen Temperaturen (680°C) kaum Einfluss auf den Zündverzug vom OME hat.

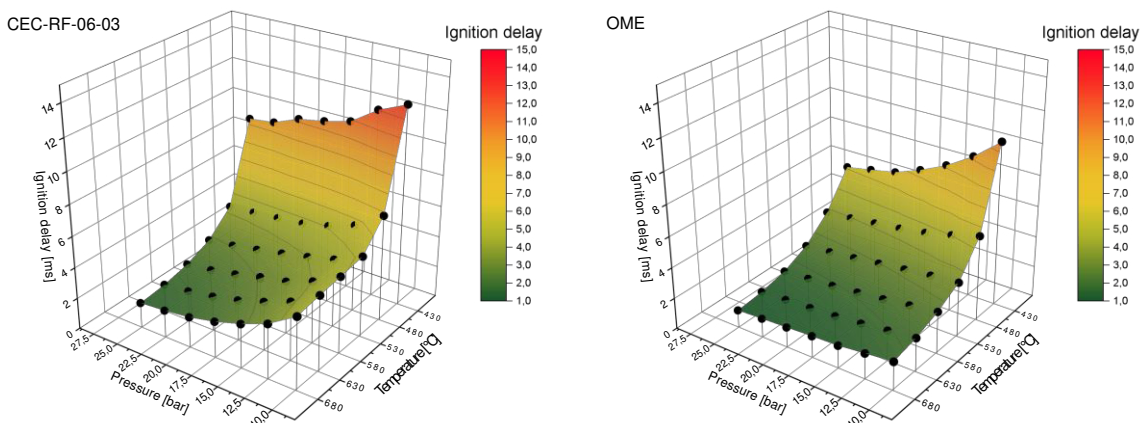


Abbildung 5: Zündverzugszeiten von CEC-RF-06-03 und OME-Kraftstoff bei verschiedenen Prüfbedingungen

In dieser makroskopischen Betrachtung erscheint der Unterschied im Zündverhalten zwischen dem Referenz-Dieselmotorkraftstoff und dem OME-Kraftstoff geringfügig, jedoch erlaubt die Analyse der hochaufgelösten Druckverlaufsdaten weitergehende Einblicke in die ablaufenden Reaktionen. Aus den Druckverlaufsdaten werden, entsprechend dem in der Norm DIN EN 17155 beschriebenen Verfahren die Zündverzugszeit und damit die Cetanzahl ermittelt. Der Kurvenverlauf gibt Aufschluss über den Zündvorgang und die zeitliche, chemische Umsetzung des Kraftstoffs.

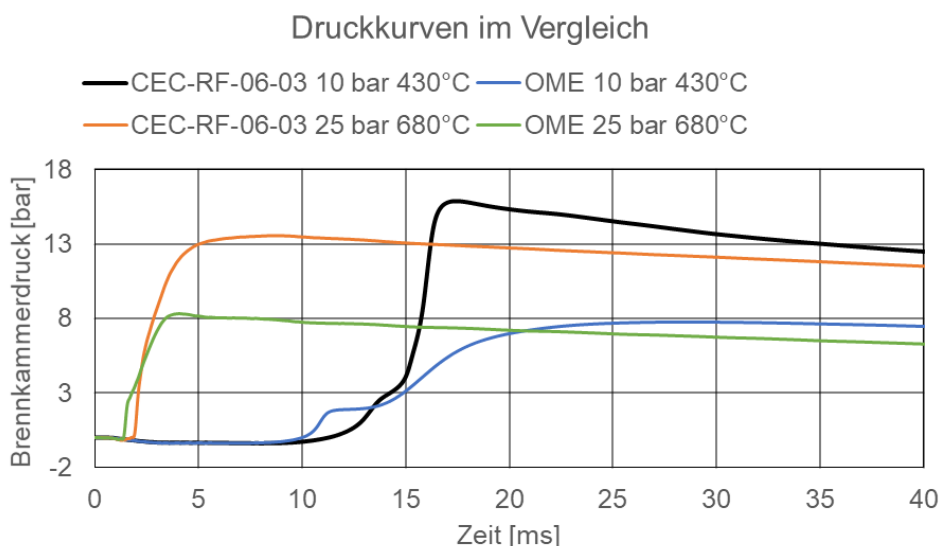


Abbildung 6: Zeitlich hochaufgelöste Druckverlaufsdaten für verschiedene Kraftstoffe und Prüfbedingungen

Zunächst ist festzuhalten, dass der maximale Brennkammerdruck nach Zündung des OME-Kraftstoffs deutlich niedriger ausfällt als beim Referenz-Dieselmotorkraftstoff. Dies ist dem geringeren Heizwert geschuldet und entspricht daher den Erwartungen. Bei Bedingungen,

die allgemein zu einem geringen Zündverzug führen (hoher Druck: 25 bar, hohe Temperatur: 680 °C) ist abgesehen von dem niedrigeren Maximaldruck bei OME-Kraftstoff kein wesentlicher Unterschied in den Druckanstiegen von Referenz-Dieselmotorkraftstoff und OME-Kraftstoff zu erkennen. Beide Zündvorgänge starten zügig nach Einspritzung und der jeweilige Maximaldruck wird schnell erreicht.

Bei den entgegengesetzten Prüfbedingungen (niedriger Druck: 10 bar, niedrige Temperatur: 430 °C) ist dagegen ein unterschiedlicher Kurvenverlauf zu beobachten. Nach der erwarteten längeren Zündverzugszeit zündet der Referenz-Dieselmotorkraftstoff nahezu konstant durch und der Maximaldruck wird ca. 5 ms nach Zündung (Zeitpunkt der Zündung ca. 12 ms nach Einspritzung) erreicht. Es ist eine gering ausgeprägte „Delle“ sichtbar, die auf eine zweite Oxidationsstufe hindeutet. Im Vergleich dazu sind zwei Auffälligkeiten für OME-Kraftstoff anzumerken. Erstens zündet OME-Kraftstoff einige Millisekunden früher (Zeitpunkt der Zündung ca. 10 ms nach Einspritzung) als der Referenz-Dieselmotorkraftstoff und zweitens ist die „Delle“ in der Druckkurve sehr deutlich ausgeprägt; scheinbar kommt die chemische Umsetzung kurzzeitig nahezu zum Stillstand. Dies führt dazu, dass der Maximaldruck bei OME-Kraftstoff erst ca. 15-20 ms nach der Zündung erreicht wird. Der Druckanstieg (und damit die Umsetzungsrate) verläuft insgesamt auch deutlich flacher im Vergleich zum Referenz-Dieselmotorkraftstoff. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse erscheint daher eine reine Cetanzahlbestimmung zur Charakterisierung der motorischen Verbrennungseigenschaften nicht ausreichend, da die Unterschiede im Druckaufbau (d. h. der Umsetzungsrate) hierdurch nicht abgebildet werden. Der Abgleich mit einer Zylinderdruckindizierung aus einem Prüfmotor lieferte ähnliche Erkenntnisse.

Um den potenziellen Einfluss einer Kraftstoffalterung auf das Zündverhalten zu untersuchen, wurde in einem weiteren Schritt OME-Kraftstoff aus der konventionellen Lagerung hinsichtlich der Zündeigenschaften im AFIDA charakterisiert. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen stand OME-Kraftstoff zur Verfügung, der zuvor für 9 Monate entsprechend der oben beschriebenen forcierten Bedingungen gelagert bzw. gealtert wurde (OME-9M).

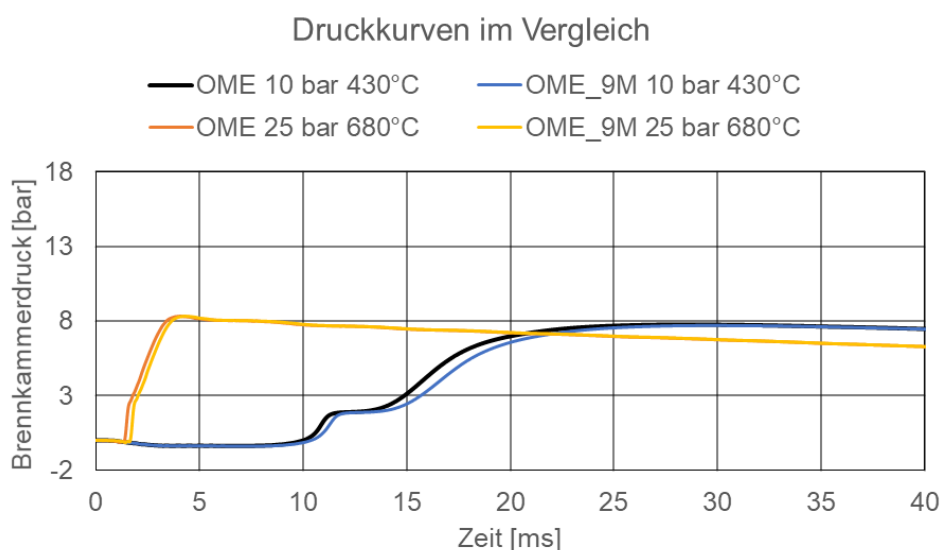


Abbildung 7: Vergleich der Druckverlaufsdaten für frischen und gealterten OME-Kraftstoff bei verschiedenen Prüfbedingungen

Aus den aufgezeichneten Druckverlaufsdaten kann abgelesen werden, dass im Zuge der Alterung keine relevanten Änderungen der Zündverzugszeiten und des Zündvorgangs insgesamt auftreten. Die Druckverlaufsdaten sind gegenüber den Messungen im Frischzustand lediglich minimal verschoben; Auswirkungen auf der innermotorischen Verbrennungsvorgang sind davon jedoch nicht zu erwarten.

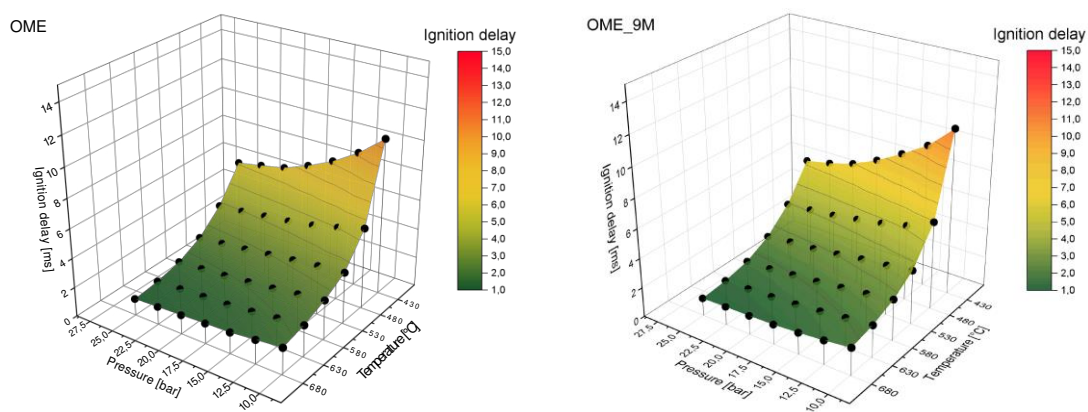


Abbildung 8: Vergleich der Zündverzugszeiten von frischem und gealtertem OME-Kraftstoff bei verschiedenen Prüfbedingungen

Die Vermessung des gesamten Kennfelds bei verschiedenen Prüfbedingungen bestätigt dieses für alle Messpunkte. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass der verwendete reine OME-Kraftstoff nach langer Lagerzeit weiterhin in unverändertem Maße verwendungsfähig ist. Dies steht im Einklang mit den allgemeinen Erkenntnissen aus der

konventionellen Lagerung hinsichtlich der chemisch-physikalischen Kraftstoffeigenschaften.

Abschließend wurde in einer weiteren Testreihe der Einfluss einer potenziellen Kontamination mit Motoröl auf die Zündeingenschaften von Diesel-B0 und OME-Kraftstoff überprüft. Dazu wurden den Kraftstoffen jeweils 1 vol.% und 3 vol.% Motoröl zugemischt. Höhere Kontaminationsraten waren aufgrund der schlechten Löslichkeit des Motoröls nicht möglich. Diese Untersuchungen am AFIDA fanden bei den Cetanzahl-Standardbedingungen (DIN 17155) von 580 °C Brennkammertemperatur und 17,5 bar Brennkammerdruck statt. Die gewonnenen Daten belegen, dass die Kontamination mit bis zu 3 vol.% Motoröl keinen messbaren Einfluss auf die Zündeingenschaften beider Testkraftstoffe hat. Die Streuung der Messwerte liegt im Bereich der Messpräzision.

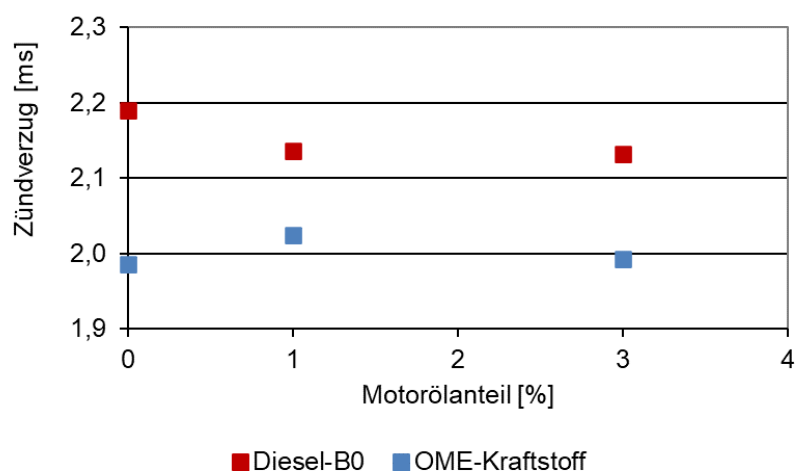


Abbildung 9: Einfluss der Kontamination mit Motoröl auf den Zündverzug von Diesel-B0 und OME-Kraftstoff

II.1.4 Materialverträglichkeit

Für die Untersuchung der Materialverträglichkeit hinsichtlich möglicher Korrosion wurden Immersionsversuche in Anlehnung an VDA-Prüfblatt 230-207:2012 durchgeführt. Zunächst fanden umfangreiche Vortests statt, die zur Bestimmung geeigneter Prüfbedingungen dienten, da die im Prüfblatt empfohlenen Bedingungen für konventionelle Kraftstoffe entwickelt wurden. In Kooperation mit MPA-IfW wurde am OWI ein Versuchsprogramm zur Wahl geeigneter Auslagerungstemperaturen durchgeführt. Der OME-Kraftstoff wurde in diesen Vortests bei Temperaturen von 40°C, 60°C, 100°C für bis zu 336 Stunden (14 Tage) in Druckreaktoren ausgelagert und analysiert. Rein visuell waren keine Auffälligkeiten zu erkennen. Ebenso sind in GC-FID-Chromatogrammen keine Anzeigen für Zersetzung, Oxidation, Polymerisation oder ähnliches ersichtlich. Aufgrund der erhöhten Säureproduktion bei längerer Lagerzeit bei 100°C (siehe Grafik unten) wurde für die Immersionsversuche eine Temperatur von 60°C vorgeschlagen.

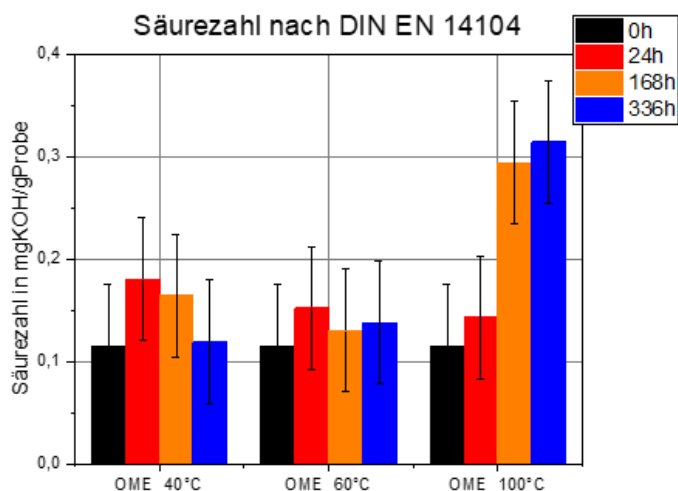


Abbildung 10: Erhöhte Säureproduktion bei längerer Lagerzeit bei 100°C bei OME-Kraftstoff

Nach den umfangreichen Vortests in Kooperation mit dem MPA-IfW Darmstadt wurden die Prüfbedingungen auf 60 °C und 42 Tage festgelegt. Am OWI wurden die Werkstoffproben nach der Begutachtung nach 42 Tagen weiter in dem „alten“ Kraftstoff gelagert bis zu einer Gesamtlagerzeit von drei Monaten. Für die Immersionsversuche wurden Reinwerkstoffe (1.4301, 1.4016, Aluminium 2024, Stahl S235J, Kupfer) und Komponenten Bauteile ausgewählt. Die Werkstoffproben waren teilweise eingetaucht (Korrosion in der Flüssigphase) und teilweise der Gasphase ausgesetzt (Gasphasenkorrosion). Die Auslagerung fand in OME-Kraftstoff, OME20, Diesel B0 und Diesel CEC-RF-06-03 statt. Bewertet wurde der Grad der Korrosion (fotografisch, gravimetrisch) sowie der Eintrag von Metallionen in den Kraftstoff. Weiterhin wurde die Kraftstoffveränderung anhand oben beschriebener Verfahren bestimmt.

Im Zuge der Analyse der Kraftstoffproben wurden bei den Werkstoffen 1.4301, 1.4016, Al2024, S235J keine signifikanten Änderungen bei allen drei Kraftstoffen beobachtet. Ebenso waren keine Korrosionseffekte wie Masseverlust oder Bildung von Oxidschichten (Farbveränderung) sichtbar.

Die Auslagerungsreihe mit Kupferrohr und Originalteilen aus Kraftstoffpumpen (Gleichlagerbuchsen), welche eine Polymerbeschichtung aufweisen, zeigten in der fotografischen Dokumentation der Kraftstoffproben eindrucksvoll, dass die verschiedenen Kraftstoffe sehr unterschiedlich mit den Materialien interagieren. Bei bestimmten Kombinationen aus Kraftstoff und Material waren starke Farbänderungen zu beobachten, die auf intensive Wechselwirkungen hindeuten. Hervorzuheben waren starke Farbänderungen beim Kraftstoff OME20 bei Kontakt mit kupferhaltigen Materialien bzw. Bauteilen. Die Ergebnisse der Kraftstoffanalytik (Anforderungsparameter nach DIN EN 590) waren im Wesentlichen unauffällig.











| Nach der Einlagerung | | |
|----------------------|--|--|
| Werkstoffe |  Originalteile aus Kraftstoffpumpe Kupferrohr |  1.4016 EN AW 2024 1.4301 S235Jr |
| OME-Kraftstoff |  |  |
| Diesel-B0 |  |  |
| Diesel CEC-RF-06-03 |  |  |
| OME20 |  |  |

Abbildung 11: Immersionsversuch FC1a mit Diesel-Kraftstoffe und OME-Kraftstoffe

Insgesamt sind die gemessenen Säurezahlen hoch gegenüber konventionellem Dieselkraftstoff, weswegen umfangreiche Korrosionsuntersuchungen empfohlen werden.

Säurezahl nach DIN EN 14104

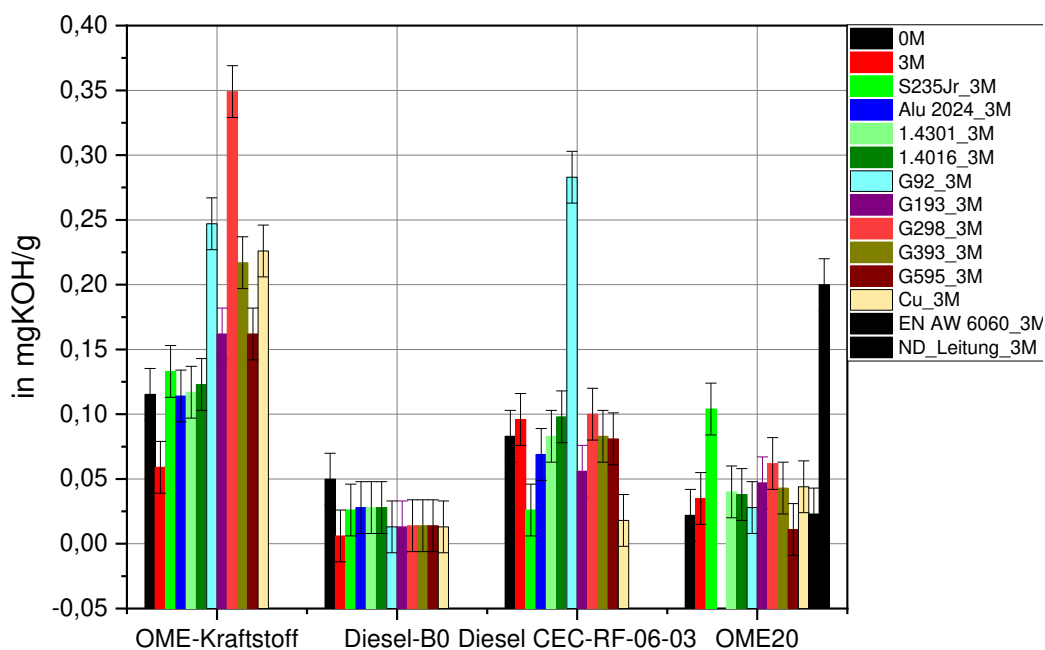


Abbildung 12: Säurezahl-Bestimmung nach der drei Monate Auslagerung

Die zweite Auslagerungsreihe wurde mit Kupferrohr und Stahl-Stäben (1.4301) in den forciert gealterten Kraftstoffen durchgeführt. Die fotografische Dokumentation der Kraftstoffproben zeigte deutlich, dass die verschiedenen Kraftstoffe sehr unterschiedlich mit den Materialien interagieren. Bei bestimmten Kombinationen aus Kraftstoff und Material sind starke Farbänderungen zu beobachten, die auf intensive Wechselwirkungen hindeuten. Hervorzuheben sind starke Farbänderungen bei Kraftstoffen mit OME (OME-Kraftstoff und OME20) bei Kontakt mit kupferhaltigen Materialien bzw. Bauteilen. ein erhöhter Gehalt von Kupfer von 673 mg/kg in OME20 wurde festgestellt.



Abbildung 13: Bilder der Auslagerungsreihe mit Kupferstab (obere Reihe) und 1.4301 (untere Reihe): (links: Ursprungszustand vor Lagerung; rechts: nach Lagerung für 12 Wochen; Kraftstoffe von links nach rechts: OME-Kraftstoff, OME20, Diesel-B0, Diesel CEC-RF-06-03)

III Wesentliche Ergebnisse FC2 (DMC/MeFo)

III.1.1 Kraftstoffe

Im Zuge des FC2 lag zunächst der Fokus auf den zwei C1-Oxygenatkraftstoffen **DMC/MeFo** – bestehend aus 65 % Dimethylcarbonat (DMC) und 35 % Methylformiat (MeFo) – sowie **DMC/MeFo/EtOH**, dem als dritte Komponente 5 % Ethanol beigemischt wurde. Als marktübliche Referenz diente **Super-E5**.

Im Rahmen der Aufstockung wurde DMC als Kraftstoffkomponente verworfen und die Kraftstoffmatrix um drei weitere Kraftstoffe erweitert. Der Kraftstoff **MeOH/MeFo** besteht aus 85 % Methanol und 15 % Methylformiat. Diese Mischung weist einen hohen Dampfdruck und eine hohe Klopfestigkeit auf, und wurde daher als technisch geeignet betrachtet. Der Kraftstoff **Gasoline/MeFo** entspricht einem sauerstofffreiem fossilen Ottobasiskraftstoff (E0) mit einer Zumischung von 5,2 % Methylformiat. Somit wird der in DIN EN 228 maximal erlaubte Sauerstoffanteil von 3,7 % (m/m) für E10-Ottokraftstoff eingehalten. Diese Mischung genügt den Anforderungen der DIN EN 228 und stellt somit ein mögliches Markteinführungsszenario dar. Als weitere marktgängige Referenz ergänzte konventioneller E10-Ottokraftstoff die Matrix (**Super-E10**).

III.1.2 Kraftstoffalterung und Kraftstoffeigenschaften

Der konventionelle Ottokraftstoff verhält sich wie erwartet und „altert“ im Zuge der thermisch-oxidativen Beanspruchung in der Lagerung. Dominierend sind Oxidationsprozesse, die u. a. durch FTIR-Messungen nachgewiesen werden können. Dagegen zeigen die beiden DMC/MeFo-Kraftstoffe ein grundsätzlich anderes Alterungsverhalten. Hier spielen reine Oxidationsreaktionen nur eine untergeordnete Rolle, da die Molekülstruktur keinen Einbau von zusätzlichem Sauerstoff erlaubt. Bei den DMC/MeFo-Kraftstoffen dominieren dagegen Zersetzungsreaktionen – insbesondere Hydrolysereaktionen des Methylformiat in Gegenwart von Wasser. Bei der Hydrolyse von Methylformiat reagiert es mit Wasser zu Methanol und Ameisensäure, welche mittels einer Analyse des pH-Wert qualitativ bestätigt werden kann. Da sich beide DMC/MeFo-Kraftstoffe in der Lagerung zudem als hygroskopisch erwiesen, kommt der Kontrolle der Hydrolyse eine besondere Bedeutung zu. Hierzu wurden gemeinsam mit Partnern des FC2 an Pufferlösungen geforscht, um Hydrolyse zu verlangsamen bzw. zu unterbrechen. OWI führte in diesem Rahmen Lagerungen durch und stellte gealterte Kraftstoffproben für die weitere Analyse zur Verfügung.

Die Neigung eines Ottokraftstoffs zur Verdampfung ist die zentrale Voraussetzung hinsichtlich der Einsatzfähigkeit und zugleich ein wesentliches Qualitätsmerkmal. Diese Eigenschaft wird wesentlich durch den Dampfdruck definiert. Die konventionell gealterten Testkraftstoffe wurden dahingehend untersucht. Es zeigte sich, dass der temperaturabhängige Dampfdruck im Laufe der Alterung keine wesentliche Änderung aufweist. Lediglich bei Gasoline/MeFo ist ein leichter Abfall zu beobachten, der jedoch in

seiner Ausprägung keine Einschränkung bezüglich der Einsatzfähigkeit bedeutet, da insbesondere im für den Motorkaltstart relevanten niedrigen Temperaturbereich nur sehr geringe Abweichungen festzustellen sind. Die größeren Abweichungen im Temperaturbereich $> 80\text{ °C}$ sind für den motorischen Betrieb nur von untergeordneter Bedeutung.

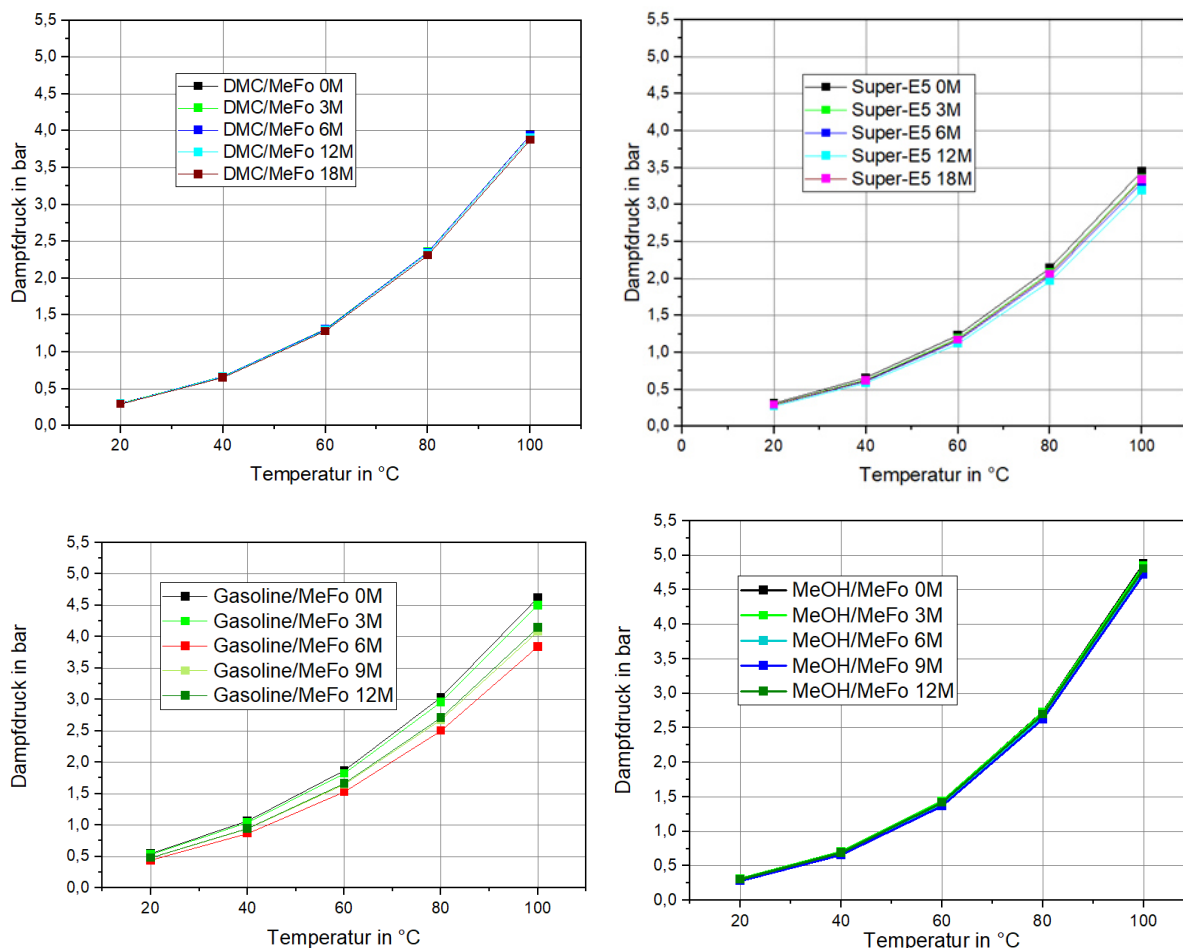


Abbildung 14: Vergleich der Dampfdruckverläufe verschiedener Kraftstoffe

Zur Bewertung der Oxidationsstabilität wurde am OWI die Alterungsmethode nach DGMK 763 eingesetzt. Zuvor erfolgt ein Umbau hinsichtlich des Explosionsschutzes (ATEX-Richtlinie), der den Betrieb mit Ottokraftstoffen ermöglichte. Die forcierte Alterung erfolgt hier in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei 105 °C und 4,5 bar Druck (Luft) für bis zu 64 h. Kommt es im Lauf der Alterung zu Oxidationsreaktionen nimmt der Druck im Reaktionsgefäß entsprechend des Sauerstoffeinbaus ab. Der Druckverlauf wird kontinuierlich überwacht und dient der Bewertung der Stabilität. Aus den Verlaufsdaten ist gut zu erkennen, dass Gasoline/MeFo bereits nach 8 h geringe Aktivität zeigt. Der Druck im Reaktor fällt zunächst langsam / stetig und nach ca. 24 h schneller ab. Dies deutet auf Oxidationsreaktionen hin und ist ein typisches Verhalten von konventionellen (Otto) Kraftstoffen. Zurückzuführen ist der Abfall auf den Hauptbestandteil der Mischung (konv. Ottobasiskraftstoff). Demgegenüber findet bei den beiden experimentellen

Kraftstoffen DMC/MeFo und MeOH/MeFo kein Druckabfall statt. Die ist begründet in deren C1-O-Molekülstruktur, die keinen zusätzlichen Sauerstoffeinbau ermöglicht. Daneben weist die Beobachtung darauf hin, dass wahrscheinlich keine Polymerisations- oder Zersetzungsreaktionen stattfinden.

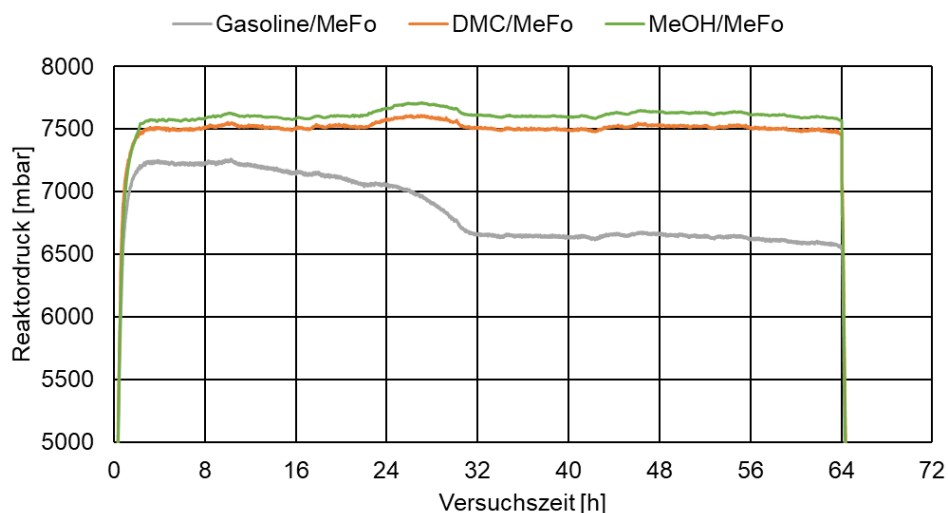


Abbildung 15: Vergleich der Druckverlaufdaten für Gasoline/MeFo, DMC/MeFo und MeOH/MeFo

Durch die Kontamination mit Kraftstoffen wird die kinematische Viskosität des Motoröls generell verringert. Es ist zu erkennen, dass eine Kontamination mit 3 % Kraftstoff die Viskosität erwartungsgemäß stärker beeinflusst als mit 1 % Kraftstoffbeimischung. Auffällig ist aber, dass der Effekt nicht linear mit der Temperatur skaliert, sondern vielmehr bei niedrigen Temperaturen stärker ins Gewicht fällt als bei höheren Temperaturen. Zudem ist der Effekt nicht für alle Kraftstoffe gleich, was vermutlich auf die schlechte Mischbarkeit (bei 3 % Kraftstoffbeimischung) zurückzuführen ist.

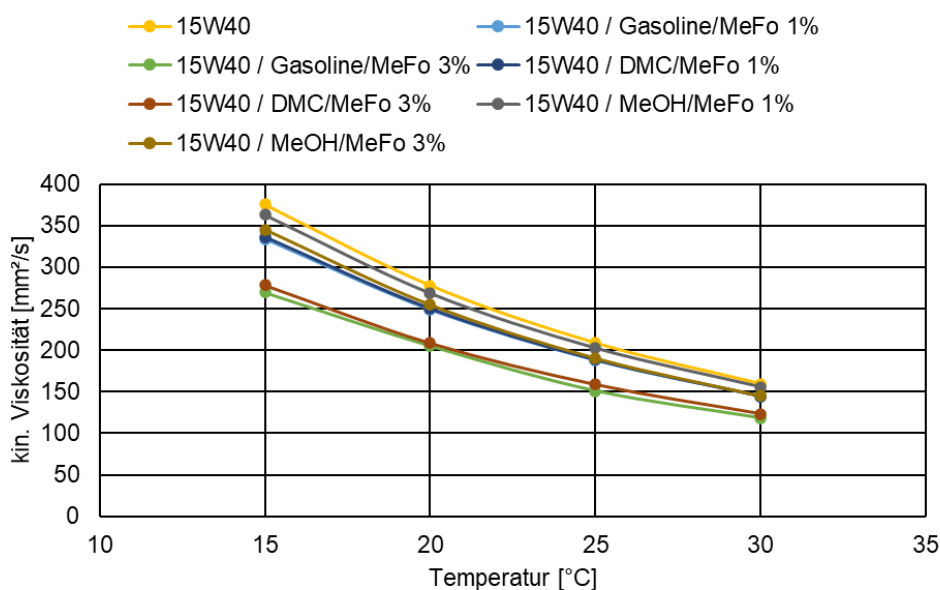


Abbildung 16: Kinematische Viskosität von 15W40-Motoröl mit Kraftstoffverunreinigung

III.1.3 Materialverträglichkeit

Der Immersionsversuch (Korrosion) erfolgte in Anlehnung an das VDA-Prüfblatt 230-207. Die Auslagerung wurde bei 60 °C in druckdichten, inerten Behältern für 42 Tage durchgeführt. Die Werkstoffproben waren teilweise eingetaucht (Korrosion in der Flüssigphase) und teilweise der Gasphase ausgesetzt (Gasphasenkorrosion). Die Auslagerung befand sich in den Kraftstoffen Super-E5, DMC/MeFo, DMC/MeFo/EtOH. Bewertet wurde der Grad der Korrosion (fotografisch, gravimetrisch) sowie der Eintrag von Metallionen in den Kraftstoff. Weiterhin wurde die Kraftstoffveränderung anhand oben beschriebener Verfahren bestimmt. Für die Immersionsversuche wurden Originalteile (Niederdruck-Leitung, Hochdruck-Leitung und Hochdruck-Verteiler) und Reinwerkstoffe (1.4301, 1.4016, Aluminium, Kupfer) ausgewählt.













| Werkstoffe | Einlagerungsversuch | Prüfkörper |
|---|---|---|
| Niederdruck-Leitung |  |  |
| 1.4301 |  |  |
| 1.4016 |  |  |
| Hochdruck-Verteiler EN10088-1-1.4301 |  |  |
| Hochdruck-Leitung 1.4306 |  |  |
| Aluminium |  |  |

Abbildung 17: Immersionsversuche mit Originalteilen und Reinwerkstoffe

Nach der Auslagerung der obengenannten Werkstoffe waren fotografisch keine Korrosion feststellbar und ebenso wenig durch gravimetrische Messungen nachweisbar. Entsprechend waren die Bestimmungen der Metallgehalte in den Kraftstoffen unauffällig (ICP-OES). Die Kraftstoffveränderungen liegen zumeist in vergleichbaren Bereichen, wie bei der Alterung ohne Werkstoffe (s. o.). Lediglich bei dem Immersionsversuch mit Aluminiumwerkstoff stieg der Wassergehalt beider DMC/MeFo-Kraftstoffe stark an.

Neben den bereits zuvor gezeigten Auslagerungen wurde eine weitere Versuchsreihe mit Kupferrohren durchgeführt. Im Gegensatz zu den Erkenntnissen von den vorherigen Immersionsversuche waren bei der Auslagerung mit einem Kupferwerkstoff sowohl Farbänderung in den DMC/MeFo-Kraftstoffen als auch Oberflächenveränderung bei den Kupferrohren zu beobachten.



Abbildung 18: Immersionsversuche mit Kupferrohre

Der Kupferwerkstoff wurde durch die chemische Reaktion mit Ameisensäure (Hydrolyseprodukt) angegriffen und oxidiert. In der Folge entstanden Kupferkomplexe, die gelöst im Kraftstoff eine bläuliche Färbung bewirkten. Außerdem waren Massenverluste infolge der Korrosion bei den Werkstoffen in DMC/MeFo festzustellen. Die Intensität der Farbe hing von der Konzentration der Kupferkomplexe im Kraftstoff ab und war bei DMC/MeFo/EtOH höher als bei DMC/MeFo. Die Färbung trat beim konventionellen Kraftstoff E5 nicht auf.

Im Rahmen der Aufstockung wurden Immersionsversuche mit drei weiteren Kraftstoffen (MeOH/MeFo, Gasoline/MeFo und Super-E10) durchgeführt. Die Auslagerung wurde nur mit drei Werkstoffen (1.4301, Cu und ND-Leitung) durchgeführt. Bei dem Immersionsversuch mit Edelstahl 1.4301 waren keine Korrosionseffekte sowie Farbänderung und Massenänderung festzustellen. Dagegen zeigten sich teilweise starke Wechselwirkungen mit dem geprüften Kupferwerkstoff. Nach 42 Tagen Immersionszeit wurde der Kupferwerkstoff insbesondere durch den Kraftstoff MeOH/MeFo erheblich angegriffen. Es bildete sich eine kristalline Schicht mit kräftiger bläulicher Färbung aus, die derzeit vom Projektpartner Uni Freiburg untersucht werden. Weniger stark ausgeprägt, aber dennoch vorhanden, war der Effekt ebenfalls beim Kraftstoff Gasoline/MeFo. Somit zeigen beide MeFo-haltigen Kraftstoffe eine prinzipielle Unverträglichkeit mit dem Kupferwerkstoff.

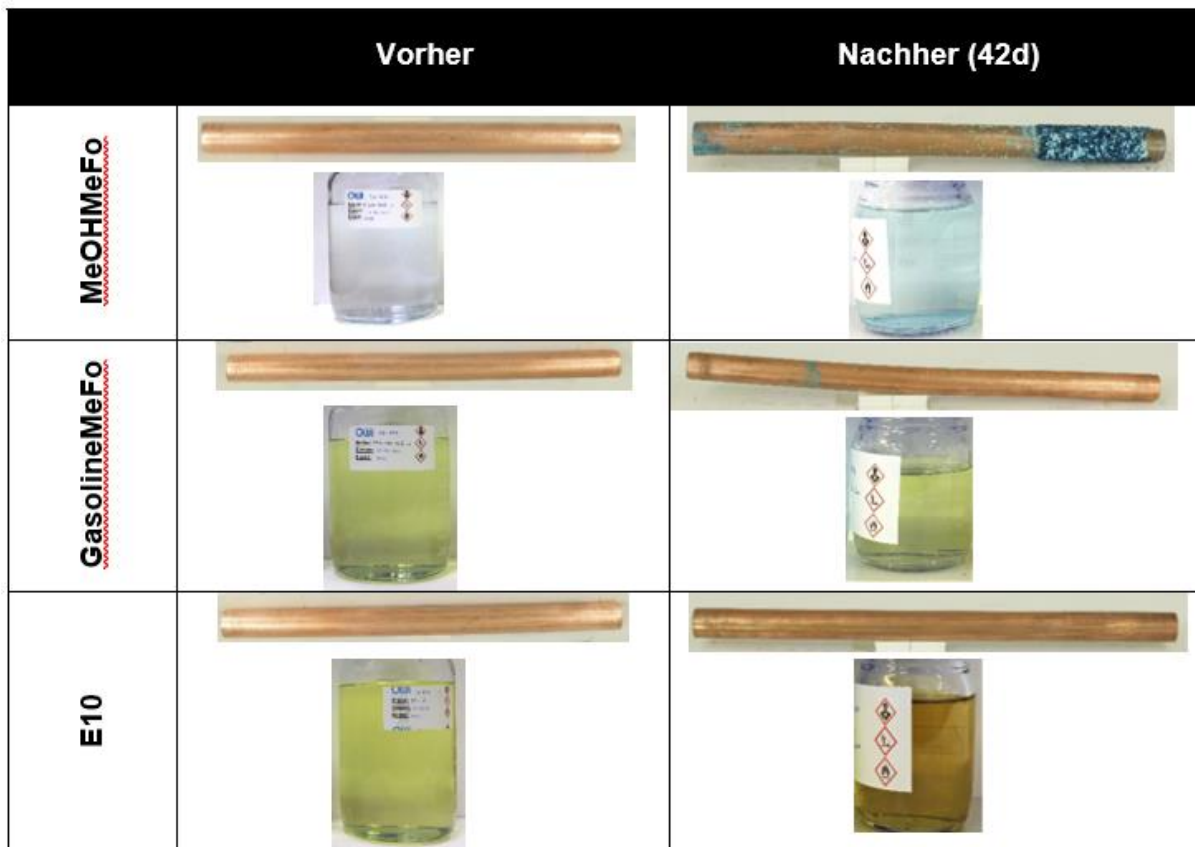


Abbildung 19: MeFo-haltige Kraftstoffe zeigen eine Unverträglichkeit mit dem Kupferwerkstoff

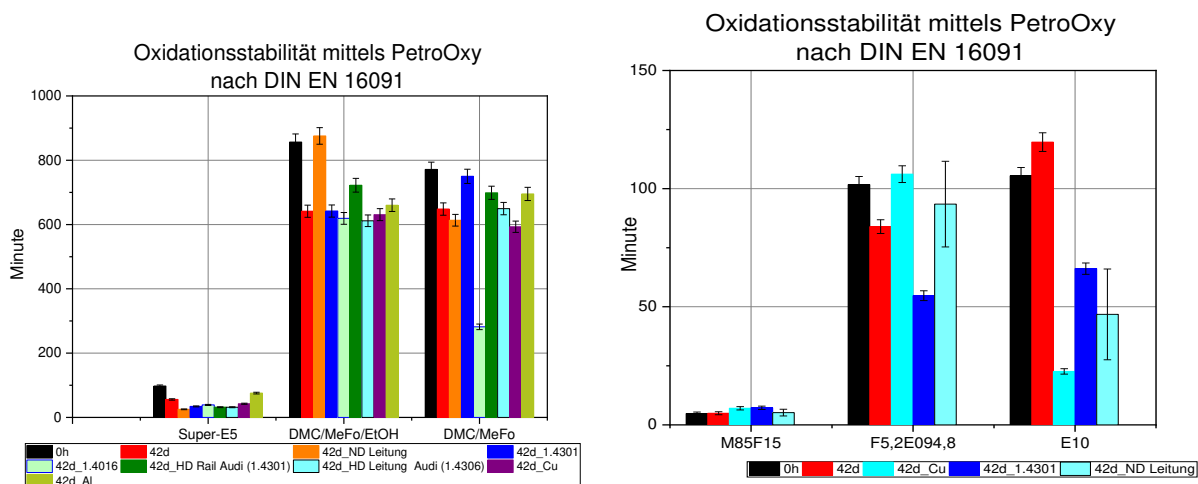


Abbildung 20: Vergleich der Oxidationsstabilität nach dem Immersionsversuch verschiedener Kraftstoffe

Die Oxidationsstabilität von DMC/MeFo und DMC/MeFo/EtOH-Kraftstoffe mit allen Werkstoffen war deutlich höher als MeOH/MeFo. Es lag an der höheren Oxidationsstabilität der DMC/MeFo-Mischung.

In Zusammenarbeit mit ASG und TU Freiburg und F-ICT wurden 20 Immersionsversuche mit Kupfer und Edelstahl 1.4301 geplant. Diese Versuche sollten dazu dienen, Erkenntnisse über die Einflüsse von Säure und Wasser in bestimmten Mengen auf die Korrosion zu gewinnen. Hier wurden die Kraftstoffe MeOH/MeFo und DMC/MeFo ausgewählt.

IV Anhang

IV.1 Beschaffung des Advanced Fuel Ignition Delay Analyzer (AFIDA)

Der AFIDA wurde im Rahmen des Projektes zur Ermittlung des Zündverzugs, sowie im besonderen Maße zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten angeschafft. Die hochfrequente Aufzeichnung der Druckkurve war zur Bewertung der Zündvorgänge essenziell und stellt ein Alleinstellungsmerkmal des AFIDA gegenüber anderen Methoden zur Zündverzugszeitbestimmung dar. Die Research-Option des AFIDA erlaubte weiterhin umfangreiche Parametervariationen (Brennkammertemperatur und -druck, Einspritzdruck). Der Nutzen des AFIDA für das Projekt NAMOSYN geht somit weit über die Bestimmung der Cetanzahl hinaus. Überwiegend wurde der AFIDA im FC1a zur Charakterisierung des Zündverhaltens von OME-Kraftstoff eingesetzt. Der Einsatz im FC2 war aufgrund der sehr hohen Klopfestigkeit der C1-O-Ottokraftstoffe (DMC, MeFo, MeOH) nicht sinnvoll möglich.

Der AFIDA stellt ein vergleichsweise junges und modernes Prüfverfahren dar, ist aber bereits als Prüfmethode in den Kraftstoffnormen (z.B. EN 590) zugelassen. OWI beteiligt sich an Ringversuchen des DIN, um die weitere Entwicklung zu unterstützen. Es handelt sich um ein hochspezialisiertes Gerät, welches aufgrund dessen nicht der Grundausstattung eines chemischen Labors zuzurechnen ist.

IV.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Der Einsatz des wissenschaftlichen und technischen Personals sowie die Aufwände für Gerätebeschaffungen und sächliche Verwaltungsausgaben sind durch den Aufwand der oben erläuterten Arbeiten gerechtfertigt. Die durchgeführten Arbeiten umfassten folgende Bereiche:

- Planung, Beschaffung und Aufbau von Versuchseinrichtungen und Geräten
- Planung und Durchführung des Kraftstoffblendings und der experimentellen Untersuchungen
- Auswertung der gewonnenen Versuchsdaten
- Dokumentation und Präsentation von Ergebnissen

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang des begutachteten und bewilligten Antrags und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

IV.3 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es wurden mögliche Markteinführungsszenarien für beide Forschungscluster erarbeitet. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten sind daher aus technischer Sicht gegeben. Es mangelt aktuell an einer rechtlichen Grundlage, da alle untersuchten

Kraftstoffkomponenten zum derzeitigen Stand nicht als Kraftstoffkomponente eingesetzt werden können – hier besteht Bedarf bei der Überarbeitung von Normen und nationalen Verordnungen (u. a. 10. BImSchV). Weiterhin stehen die diskutierten Kraftstoffkomponenten nicht in großen Mengen zur Verfügung.

OWI hat seine Expertise bei der Bewertung der Stabilität und der Langzeit-Einsatzfähigkeit von experimentellen Kraftstoffen und Kraftstoffkomponenten weiter ausgebaut. Dadurch können (und konnten bereits) weitere Forschungsprojekte in diesem Bereich akquiriert werden. Insbesondere die Geräteinvestition (AFIDA) führte nach Abschluss von NAMOSYN zu Folgevorhaben im Bereich der öffentlichen Forschungsförderung.

IV.4 Erkenntnisse von Dritten

Während der Durchführung des Vorhabens wurde die Normung von OME als Kraftstoff durch einen Arbeitskreis des DIN vorangetrieben. Einige wissenschaftlich-technische Ergebnisse dieses Teilvorhabens sind in die Diskussionen eingeflossen (bspw. hinsichtlich der Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität). Ebenso flossen Erkenntnisse aus dem DIN-Arbeitskreis in die Bearbeitung des Teilvorhabens ein.

Weitere wesentliche Fortschritte auf dem konkreten Gebiet des Vorhabens von anderer Stelle, d. h. außerhalb des Konsortiums des Gesamtvorhabens, sind nicht bekannt geworden.

IV.5 Veröffentlichungen

S. Feldhoff: Laminar burning velocities of ethanol and butanol isomers. 30. Deutscher Flammentag; 28. und 29. September 2021; Hannover

M. Irawan-Pieperhoff: Investigation of the change in properties of synthetic fuels developed from recycled CO₂ as a result of ageing. 8th FSC International Conference, 2020

M. Irawan-Pieperhoff, S. Feldhoff: Alterung von synthetischen Kraftstoffen und die Wechselwirkung mit Werkstoffen. 30. Deutscher Flammentag, 2021

M. Irawan-Pieperhoff: Investigation of the effect of fuel ageing and corrosion in oxymethylene ether (OME). EUROCORR, 2022