

The image shows a laboratory setup with four identical burner units arranged in a row. Each unit consists of a glass tube containing a burner assembly, mounted on a metal base. The burners are connected to a common gas supply system with various pipes, valves, and gauges. The gauges are labeled with 'M 1', 'M 2', and 'M 4'. The burner units are labeled with 'HEL' and 'FAME' percentages: 'HEL', 'HEL+0.025 % FAME', 'HEL+5% FAME', and 'HEL+20 % FAME'.

Abschlussbericht:

# IWO Experten-Workshop

zum Thema Heizöl mit biogenen Komponenten  
Brennstoff – Anwendungstechnik – Rahmenbedingungen  
am 20. und 21. Oktober 2010 in Hamburg

<b>Inhalt</b>	<b>Seite</b>
<b>1 Zusammenfassung.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Zusammenfassung Expertengruppe         Brennstoffe .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Zusammenfassung Expertengruppe         Anwendungstechnik .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Zusammenfassung Expertengruppe         Rahmenbedingungen .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Hintergrund und Motivation .....</b>	<b>6</b>
<b>3 Der Experten-Workshop .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Expertengruppe Brennstoffe .....</b>	<b>7</b>
<b>3.2 Expertengruppe Anwendungstechnik .....</b>	<b>9</b>
<b>3.3 Expertengruppe Rahmenbedingungen .....</b>	<b>9</b>
<b>4 Abschlussdiskussion und weitere Vorgehensweise .....</b>	<b>14</b>

## **Anhänge**

<b>Anhang 1: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes für die Brennstoffe aus DGMK und IWO Projekten .....</b>	<b>17</b>
<b>Anhang 2: Fragenkatalog für die Expertengruppe Brennstoffe .....</b>	<b>46</b>
<b>Anhang 3: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes hinsichtlich der Anwendungstechnik aus DGMK und IWO Projekten .....</b>	<b>53</b>
<b>Anhang 4: Fragenkatalog für die Expertengruppe Anwendungstechnik .....</b>	<b>77</b>
<b>Anhang 5: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des Sachstandes hinsichtlich der Rahmenbedingungen .....</b>	<b>83</b>
<b>Anhang 6: Fragenkatalog an die Expertengruppe Rahmenbedingungen .....</b>	<b>106</b>

<b>Anhang 7: Bericht – Bewertung der Langzeitstabilität anhand ausgewählter Brennstoffparameter .....</b>	<b>116</b>
<b>Anhang 8: Präsentation in der Expertengruppe Anwendungstechnik zu den Zusatzuntersuchungen mit Heizöl mit biogenen Komponenten zur Beständig- keit von Werkstoffen .....</b>	<b>209</b>
<b>Anhang 9: Infoblatt für Baden-Württemberg – Heizöle mit FAME als Biokomponente, Empfehlungen für den Einsatz und praktische Tipps für Handwerk und Handel .....</b>	<b>229</b>
<b>Anhang 10: Teilnehmerliste .....</b>	<b>234</b>

## 1 Zusammenfassung

Am 20. und 21. Oktober 2010 fand der IWO Experten Workshop zum Thema Heizöl mit biogenen Komponenten in Hamburg statt. Die Veranstaltung war mit über 60 Teilnehmern ausgebucht. In drei Expertengruppen Brennstoff, Anwendungstechnik und Rahmenbedingungen wurden Erkenntnisse und Ergebnisse aus Projekten der Branche für Heizöle mit biogenen Komponenten bewertet. Mit diesem intensiven fachübergreifenden Dialog der Experten aus Geräteindustrie, Mineralölwirtschaft, Verbänden und Behörden konnten abgestimmte Handlungsempfehlungen und weitere Aktivitäten für Heizöle mit biogenen Komponenten erarbeitet werden.

Der Ablauf und Inhalt des Workshops wurde von den Teilnehmern sehr positiv bewertet, da auf diese Weise erstmals branchenübergreifend aus unterschiedlichsten Perspektiven die Komplexität zu dieser Thematik dargestellt wurde.

### 1.1 Zusammenfassung Expertengruppe Brennstoffe

Für Heizöle mit Zumischungen von Fettsäuremethylester (**FattyAcidMethylEster - FAME**) wird festgestellt, dass die derzeit verfügbaren Analysemethoden die Brennstoffqualität hinsichtlich anwendungstechnischer Parameter für die Betriebssicherheit und die Langzeitlagerung nicht hinreichend abbilden. Da die Analysemethoden primär für Heizöl mit rein mineralischem Ursprung entwickelt wurden, können diese die besonderen chemisch-physikalischen Eigenschaften von FAME nicht abbilden. Analysemethoden für reinen FAME bezüglich der Oxidationsstabilität finden ihren Ursprung in der Verwendung als Kraftstoff bzw. Kraftstoffkomponente und beschreiben nicht die Anforderungen für die Langzeitlagerung und Verwendung als Heizöl. So erweisen sich bis dato im Feldversuch auch Heizöle mit FAME Anteil, die eine geringe Oxidationsstabilität aufweisen, als einsatzfähig.

Ebenfalls wird festgestellt, dass das schwefelarme Heizöl einen Einfluss auf die Oxidationsstabilität besitzt. Bei einer Beimischung der jeweils gleichen additivierten FAME Qualität in verschiedenen schwefelarmen Heizölen werden erhebliche Unterschiede bei der Oxidationsstabilität festgestellt. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Abnahme der Oxidationsstabilität unter gleichen Lagerungsbedingungen in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffs unterschiedlich verlaufen kann. So wurde festgestellt, dass Produkte mit anfänglicher hoher Stabilität schneller degradieren als vergleichsweise Produkte mit anfänglicher niedrigerer Stabilität. Folglich erfassen bestehende Messmethoden die tatsächliche antioxidative Kapazität nicht vollumfänglich.

Für die weitere Bearbeitung der hinsichtlich der Analysemethoden offenen Fragen wurde eine Expertengruppe gebildet. Für folgende sechs Themenfelder wird IWO entsprechende Ausschreibungen und Projekte für das Jahr 2011 dem Technischen Beirat des IWO vorschlagen:

- Bewertung verfügbarer und neuer Daten
- Kombination bestehender Analysemethoden
- Entwicklung neuer Messgrößen
- Identifizierung kritischer Bioheizölqualitäten (Datenbasis soll mit Analysedaten aus dem Markt verbreitert werden)

- Monitoring der Brennstoffqualität in den Feldanlagen und im Markt.
- Untersuchung zum Einfluss der Heizölmatrix auf Analyseparameter

## 1.2 Zusammenfassung Expertengruppe Anwendungstechnik

Für Heizöle mit Zumischungen von Fettsäuremethylester (FAME) wird festgestellt, dass in Deutschland 47 Feldanlagen seit 4 Jahren weitgehend störungsfrei betrieben werden. Darüber hinaus sind bisher keine Reklamationen oder Betriebsstörungen von Kunden bekannt, die ebenfalls Heizöl mit einer FAME Beimischung verwenden. Seitens der Gerätehersteller erlaubt der bisherige Erfahrungshintergrund zurzeit den Einsatz von maximal 5 % FAME im schwefelarmen Heizöl in allen Feuerungsanlagen ohne eine Einschränkung der Gewährleistungen für Betriebssicherheit, Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit. Die in den Verkehrskreisen abgestimmten Installations- und Handlungsempfehlungen für einen maximalen FAME Gehalt von 10,9 % geben Hinweise für eine sachgerechte Installation und sollen den störungsfreien Betrieb sicherstellen, die Vorschläge sind als präventive Maßnahmen einzustufen (siehe hierzu auch Anhang 9 – Heizöle mit FAME als Biokomponente (nach DIN V 51 603-6) – Empfehlungen für den Einsatz / Praktische Tipps für Handwerk und Handel in Baden-Württemberg). Ein FAME Gehalt von mehr als 10,9 % wird seitens der Hersteller von Heizgeräten aufgrund der im Einsatz befindlichen Buntmetalle in Brennerpumpen und Vorwärmern abgelehnt.

Die Expertengruppe Anwendungstechnik formulierte zudem folgende Anforderungen an einen flüssigen Brennstoff mit biogener Komponente:

- Heizöle mit Biokomponenten müssen genormte und nachprüfbare Qualitätseigenschaften insbesondere hinsichtlich der Alterung aufweisen.
- Für Materialprüfungen und Zulassungen sollte ein Referenzbrennstoff mit charakteristischen Eigenschaften definiert werden (Prüföl).
- Eine produktspezifische Additivierung des Brennstoffs ist unerlässlich<sup>1</sup>.
- Verdampfungsbrenner sind nicht uneingeschränkt geeignet. Aufgrund möglicher verstärkter Ablagerungsbildung durch den FAME Gehalt wird das Angebot einer FAME freien Heizölqualität als erforderlich erachtet.

## 1.3 Zusammenfassung Expertengruppe Rahmenbedingungen

Die Verwendung von Biobrennstoffen ergibt sich beispielsweise durch die Forderungen der Wärmegesetze auf Bundes- und Landesebene, in denen ein regenerativer Pflichtanteil vorgeschrieben wird. Diskutiert wurde vor Allem das Wärmegesetz in Baden-Württemberg, das einen 10%igen regenerativen Pflichtanteil fordert. Die Expertengruppe stellte fest, dass eine Zusammenführung von Energieeinsparverordnung (EnEV) und den Wärmegesetzen sinnvoll wäre und die gesetzlichen Anforderungen damit klarer, eindeutiger und transparenter würden.

Ein Schwerpunkt der Diskussionen war die Zulassung/Eignung von Komponenten und Bauteilen der Ölheizung. Tankanlagen im **Bestand** sind aufgrund der fehlenden

---

<sup>1</sup> Im Rahmen der Zusammenführung der Kommentare zum Entwurf des Abschlussberichtes wurde folgende Ergänzung gewünscht: Genaue Vorgaben für die Additivierung sind im Moment noch nicht allgemein verfügbar.

bauaufsichtlichen Verwendbarkeitsnachweise für den Betrieb mit Biobrennstoffen formal nicht zugelassen. Nach Aussage des Bundesverbands Lagerbehälter sind Anlagen, die nicht älter als Baujahr 2000 sind, für einen Betrieb mit bis zu 10 % Beimischung einer Biokomponente zum Heizöl geeignet.

Für **neue** Kunststofftanks liegen derzeit ebenfalls keine bauaufsichtlichen Verwendbarkeitsnachweise für den Betrieb mit 10 % Beimischung einer Biokomponente zum Heizöl vor<sup>2</sup>. Es wurde vereinbart, dass diese Frage sowohl im DIBt (Deutsches Institut für Bautechnik, zuständig für allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen) als auch bei den Verbänden der Tankhersteller geklärt wird. Der Bundesverband Lagerbehälter wird den zuständigen DIBt-Arbeitskreis mit Informationen versorgen und seine Mitglieder über die Anforderungen für die Zulassung zum Betrieb mit Biobrennstoffen mit mindestens 10% Bioanteil informieren.

Viele Hersteller bieten heute neue Geräte an, die für den Betrieb mit Heizöl mit 10 % FAME Anteil geeignet sind. Von der Geräteindustrie werden derzeit auch alle Bestandsanlagen für den Betrieb mit 5 % FAME Anteil freigegeben. Untersuchungen in Zusammenarbeit mit IWO sollen zeigen, ob eine Eignung der Bestandsanlagen auch für 10 % FAME Anteil ausgesprochen werden kann. Ergebnisse zu dieser Frage werden bis Ende 2011 vorliegen. Dennoch besteht das formale Problem, dass in den Verwendbarkeitsnachweisen bestehender Anlagen evtl. Bioheizöl nicht erfasst ist.

Abschließend stellte der Expertenkreis fest, dass derzeit noch viele offene Fragen zu klären sind, so liegt z. B. die Produkthaftung für den Brennstoff grundsätzlich beim Heizöllieferanten. Es besteht Konsens, dass die Bedeutung von flüssigen Biobrennstoffen im Wärmemarkt zukünftig aber deutlich wachsen wird.

## **2 Hintergrund und Motivation**

Flüssige Brennstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen sind eine Option, den Bedarf an fossilen Energieträgern zu senken und so einen wesentlichen Beitrag zur Erfüllung der deutschen Klimaschutzziele zu leisten. Um in diesem Zusammenhang die zukünftigen Anforderungen im Raumwärmemarkt hinsichtlich der Primärenergieeinsparung und der Reduzierung von Treibhausgasemissionen zu erfüllen, wird Heizöl mit biogenen Komponenten immer mehr in den Fokus des Interesses rücken.

Aus ökologischen und politischen Gründen wird bereits heute ein Heizöl mit biogenen Komponenten für den Raumwärmemarkt in Baden-Württemberg angeboten. Damit dieser Brennstoff jedoch verlässlich und betriebssicher zur Anwendung kommt, muss es das Ziel sein, die Entwicklung dahingehend voranzutreiben, dass Heizöl mit biogenen Komponenten in bestehenden und neuen Ölheizungsanlagen ohne weiteres oder allenfalls nach geringen technischen Modifikationen eingesetzt werden kann. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es

---

<sup>2</sup> Zwischenzeitlich wurde im November 2010 die erste allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für die Lagerung von „Heizöl EL A Bio 5“ und „Heizöl EL A Bio 10“ gemäß DIN V 51603-6 mit Fettsäure-Methylester (FAME) nach DIN EN 14214 für einen Kunststofftank durch das DIBt erteilt.

einzelne Heizungstypen im Bestand gibt, bei denen keine vertretbare Lösung absehbar ist.

In diesem Umfeld sind die Aktivitäten der Heizgeräteindustrie, der Mineralölwirtschaft, der Tank-, Komponenten- und Additivhersteller als auch die des Gesetzgebers zu sehen, produktspezifische und anwendungstechnische Fragestellungen sowie verordnungsrechtliche Rahmenbedingungen für den Einsatz eines Heizöls mit biogenen Komponenten zu klären. Seit mehreren Jahren werden daher zahlreiche technische Projekte, umfangreiche Feld- und Laborversuche sowie neue Normungsvorhaben vom Institut für wirtschaftliche Ölheizung e. V. (IWO) und seinen Marktpartnern initiiert bzw. begleitet.

Um die bisherigen Erkenntnisse aus den Bereichen Brennstoff, Anwendungstechnik und Rahmenbedingungen zusammenzuführen, fand für die entsprechenden Verkehrskreise ein von IWO organisierter Experten-Workshop zum Thema Heizöl mit biogenen Komponenten statt. Ziel war es, den bisherigen Kenntnisstand aufzuzeigen und eine gemeinsame Bewertung der vorliegenden Ergebnisse durch Experten aus Geräteindustrie und Mineralölwirtschaft sowie der Verbände und des Ordnungsgebers vorzunehmen. Dadurch sollten branchenübergreifend abgestimmte Handlungsempfehlungen ermöglicht und ggf. weitere notwendige Aktivitäten für ein Heizöl mit biogenen Komponenten aufgezeigt werden.

### **3 Der Experten-Workshop**

Im ersten Teil des Experten-Workshops erfolgte eine zusammenfassende Darstellung des bisherigen Sach- und Kenntnisstandes hinsichtlich der Brennstoffe, der Anwendungstechnik und der Rahmenbedingungen. Für jeden Bereich wurde dann durch das gesamte Gremium ein Fragenkatalog erarbeitet, der die Grundlage für die anschließende Diskussion, Beurteilung und Bewertung in der jeweiligen Expertengruppe bildete. Im zweiten Teil des Experten-Workshops wurden die Ergebnisse jeder Expertengruppe den Workshop-Teilnehmern präsentiert und so der aktuelle Sachstand zum Thema Bioheizöl abgebildet und weiterführende erforderliche Aktivitäten vereinbart.

Im Folgenden sind die Ergebnisse aus der Bearbeitung des Fragenkatalogs durch die einzelnen Expertengruppen zusammenfassend dargestellt.

#### **3.1 Expertengruppe Brennstoffe**

Für Heizöle mit Zumischungen von Fettsäuremethylester (**FattyAcidMethylEster** - FAME) wird festgestellt, dass die derzeit verfügbaren Analysemethoden die Brennstoffqualität hinsichtlich anwendungstechnischer Parameter für die Betriebssicherheit und die Langzeitlagerung nicht hinreichend abbilden. Da die Analysemethoden primär für Heizöl mit rein mineralischem Ursprung entwickelt wurden, können diese die besonderen chemisch-physikalischen Eigenschaften von FAME nicht abbilden. Analysemethoden für reinen FAME bezüglich der Oxidationsstabilität finden ihren Ursprung in der Verwendung als Kraftstoff bzw. Kraftstoffkomponente und beschreiben nicht die Anforderungen für die Langzeitlagerung und Verwendung als Heizöl. So erweisen sich bis dato im

Feldversuch auch Heizöle mit FAME Anteil, die eine geringe Oxidationsstabilität aufweisen, als einsatzfähig.

Ebenfalls wird festgestellt, dass das schwefelarme Heizöl einen Einfluss auf die Oxidationsstabilität besitzt. Bei einer Beimischung der jeweils gleichen additivierten FAME Qualität in verschiedenen schwefelarmen Heizölen werden erhebliche Unterschiede bei der Oxidationsstabilität festgestellt. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Abnahme der Oxidationsstabilität unter gleichen Lagerungsbedingungen in Abhängigkeit des eingesetzten Brennstoffs unterschiedlich verlaufen kann. So wurde festgestellt, dass Produkte mit anfänglicher hoher Stabilität schneller degradieren als vergleichsweise Produkte mit anfänglicher niedrigerer Stabilität. Folglich erfassen bestehende Messmethoden die tatsächliche antioxidative Kapazität nicht vollumfänglich.

Zur Frage „**Welche Analysemethode ist zur Bewertung der Brennstoffqualität geeignet?**“ wird die Bildung einer zukünftigen Expertengruppe<sup>3</sup> für folgende Arbeitspakete empfohlen:

1. Bewertung verfügbarer und neuer Daten

- Die verfügbaren Analysedaten aus den IWO und DGMK Projekten sollen auf mögliche Kreuzkorrelationen untersucht werden.
- Heizöle mit biogenen Komponenten aus den Feldversuchen und dem Markt sollen parallel im ATES FAME Prüfstand<sup>4</sup> bewertet werden.

2. Kombination bestehender Analysemethoden

- Für die unter 1. verfügbaren Daten sollen die angewendeten Analysemethoden in einer Expertengruppe bewertet werden.
- Die Expertengruppe wird die als geeignet identifizierten Analyseparameter bewerten.
- Es soll eine geeignete Alterungsprozedur identifiziert werden, mit der Deltawerte der festgelegten Analyseparameter geschaffen werden. Auf Basis der genau definierten Alterungsprozedur und Verwendung etablierter Analysemethoden soll eine Bewertung erfolgen, so dass insbesondere der bisher nicht erfasste zeitliche Effekt auf die Stabilität berücksichtigt werden kann.

3. Entwicklung neuer Messgrößen

- Die Entwicklung neuer Analysemethoden zur Langzeitstabilität wird mehrere Jahre in Anspruch nehmen. Soweit möglich, sollten neue Messgrößen auf Basis verfügbarer Analysemethoden entwickelt werden.

4. Identifizierung kritischer Bioheizölqualitäten

- Die Datenbasis soll mit Analysedaten aus dem Markt verbreitert werden. Seitens der Anbieter von Heizöl mit biogener Komponente sind bislang keine Kundenreklamationen zu Betriebsstörungen bekannt geworden. Es wird seitens IWO angeboten, bei auftretenden Betriebsstörungen diese Brennstoffe in die Arbeitspakete 1. bis 3. mit einzubinden.

---

<sup>3</sup> Die Expertengruppe wurde im Rahmen der Abschlussdiskussion gebildet (s. a. 4.)

<sup>4</sup> ATES FAME Prüfstand → IWO Projekt „Prüfmethode zur Bestimmung anwendungstechnische Eigenschaften von FAME in Heizöl EL“ (2005-2008)



### 5. Monitoring und Bewertung der Arbeitspakete

- Durch ein Monitoring der Brennstoffqualitäten in den EHI/Eurofuel und IWO-Feldanlagen soll die Datenbasis erweitert werden.
- Die Validierung der Daten soll eine Bewertung kritischer Brennstoffparameter für eine Grenzwertempfehlung ermöglichen.

Zur Frage „**Warum führen Mischungen aus stabilen Einzelprodukten zu einer vermeintlich instabilen Mischung?**“ wird folgendes Arbeitspaket empfohlen:

### 6. Untersuchung zum Einfluss der Heizölmatrix auf Analyseparameter<sup>5</sup>

- Heizöle verschiedener Herkunft werden mit einer additivierten FAME Qualität untersucht.
- Die Expertengruppe wird im Arbeitspaket 5. die Analysen bewerten und wenn möglich Parameter beschreiben, die wie z. B. bei Schwerölen Mischungseffekte abbilden können.

## 3.2 Expertengruppe Anwendungstechnik

Für Heizöle mit Zumischungen von Fettsäuremethylester (FAME) wird festgestellt, dass in Deutschland 47 Feldanlagen seit 4 Jahren weitgehend störungsfrei betrieben werden. Darüber hinaus sind bisher keine Reklamationen oder Betriebsstörungen von Kunden bekannt, die ebenfalls Heizöl mit einer FAME Beimischung verwenden. Seitens der Gerätehersteller erlaubt der bisherige Erfahrungshintergrund zurzeit den Einsatz von maximal 5 % FAME im schwefelarmen Heizöl in allen Feuerungsanlagen ohne eine Einschränkung der Gewährleistungen für Betriebssicherheit, Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit. Die in den Verkehrskreisen abgestimmten Installations- und Handlungsempfehlungen für einen maximalen FAME Gehalt von 10,9 % geben Hinweise für eine sachgerechte Installation und sollen den störungsfreien Betrieb sicherstellen, die Vorschläge sind als präventive Maßnahmen einzustufen (siehe hierzu auch Anhang 9 – Heizöle mit FAME als Biokomponente (nach DIN V 51 603-6) – Empfehlungen für den Einsatz / Praktische Tipps für Handwerk und Handel in Baden-Württemberg). Ein FAME Gehalt von mehr als 10,9 % wird seitens der Hersteller von Heizgeräten aufgrund der im Einsatz befindlichen Buntmetalle in Brennerpumpen und Vorwärmern abgelehnt.

Die Frage „**Unter welchen Voraussetzungen wäre eine Beimischung von maximal 10,9 % v/v FAME seitens der Gerätehersteller akzeptiert?**“ wird wie folgt beantwortet:

#### 1. Für Neuanlagen:

- Heizgeräte einiger Hersteller sind schon heute für den Einsatz eines Heizöls mit 10,9 % FAME uneingeschränkt geeignet.
- Mit Beginn 2011 werden vom Pumpenhersteller Danfoss A/S alle neuen Ölbrennerpumpen für einen FAME Gehalt von 10,9 % geeignet sein, d. h. die Heizgerätehersteller haben die Option ab 2011 ihre Neugeräte für den Einsatz

---

<sup>5</sup> Im Rahmen der Zusammenführung der Kommentare zum Entwurf des Abschlussberichtes wurde folgende Ergänzung gewünscht: Es wird die nachträgliche Aufnahme von Untersuchungen zur Stabilisierung gegenüber Mikrowachstum empfohlen. (Hinweis: siehe hierzu auch DGMK Projekt 715 „Mikrobiologische Kontamination von flüssigen Brennstoffen“)

von „Heizöl EL A Bio 10“ gemäß DIN V 51603-6 mit Fettsäure-Methylester (FAME) nach DIN EN 14214 freizugeben.

- Vorbehaltlich der Freigabe durch den Gerätehersteller sollen die Installations- und Betriebsvorgaben mögliche Anforderungen bei der Verwendung von Heizöl mit biogenen Komponenten berücksichtigen.
2. Für Bestandsanlagen:
- Es wird die Verwendung geeigneter Ölbrennerpumpen und Ölschläuche empfohlen.
  - Die Ölversorgung sollte auf Einstrang umgestellt werden.
  - Für die Ölfilter werden Papierfilter mit großer Oberfläche empfohlen.
3. Seitens der Expertengruppe werden folgende Anforderungen an den Brennstoff formuliert. Die Bearbeitung der Fragestellungen soll in der Expertengruppe Brennstoff erfolgen.
- Heizöle mit Biokomponenten müssen genormte und nachprüfbare Qualitätseigenschaften insbesondere hinsichtlich der Alterung aufweisen. Für eine ausreichende Langzeitstabilität von Heizöl EL mit FAME Anteil sind neben den bisher verwendeten, zusätzlich stabilisierende Additiven einzusetzen.
  - Für Materialprüfungen und Zulassungen sollte ein Referenzbrennstoff mit charakteristischen Eigenschaften definiert werden (Prüföl).
  - Wenn möglich, sollte die Additivierung des Brennstoffs den „Cleaningeffekt“ der FAME-Komponente und den Einfluss von Buntmetallen mindern.
  - Verdampfungsbrenner sind nicht uneingeschränkt geeignet. Aufgrund möglicher verstärkter Ablagerungsbildung durch den FAME-Gehalt wird das Angebot einer FAME freien Heizölqualität als erforderlich erachtet.

Die Frage „**Unter welchen Voraussetzungen wäre auch eine Beimischung von mehr als 10 % v/v FAME möglich/akzeptiert und wie lange dauert das?**“ wird wie folgt beantwortet:

Zu vorgenannten Anforderungen 1. – 3. werden folgende zusätzliche Anforderungen als notwendig erachtet:

4. In Ölbrennerpumpen und Vorwärmern müssen die Bauteile aus Buntmetall gegen Edelstahl ausgetauscht werden.
- Eine Umstellung dieser Bauteile ist generell machbar, aber aufgrund des heutigen Kenntnisstandes nicht beschlussfähig und somit zeitlich und wirtschaftlich nicht abschätzbar.
5. Brenner und Bauteile müssen getestet und durch den Hersteller freigegeben werden.
- Hinsichtlich der Betriebssicherheit, Werkstoffe und Einstellparameter müssten die Hersteller eigene Untersuchungen für mindestens 24 Monate durchführen.

Die Frage „**Unter welchen Voraussetzungen wäre die Lagerung bei einer Beimischung von 10 % v/v FAME akzeptiert?**“ wird wie folgt beantwortet:

6. Anforderungen an den Öltank
- Beschichtungen und Materialien müssen geeignet sein.

- Optional werden Tankreinigungen<sup>6</sup> ohne Rückführung von Heizölbeständen empfohlen → Cleaningeffekt.
- 7. Anforderungen an die Installation und Komponenten
  - Die Ölversorgung sollte auf Einstrang umgestellt werden.
  - Sicherheitseinrichtungen und Bauteile müssen geeignet sein. D. h. ggf. Nach- und Umrüstung der Entnahmeeinrichtung und z. B. der Sicherheitseinrichtung gegen Aushebern.
- 8. Ordnungs- und wasserrechtliche Anforderungen an die Lagerung → Die Bearbeitung muss in der Expertengruppe Rahmenbedingungen erfolgen.

### 3.3 Expertengruppe Rahmenbedingungen

Die Expertengruppe stellt fest, dass die Rahmenbedingungen für Heizöle mit biogenen Komponenten ein äußerst komplexes Wechselgeflecht repräsentieren. So sind von der fiskalischen Kennzeichnung, der Temperaturmengenumwertung, der Einstufung in Wassergefährdungsklassen, wasser- und bauordnungsrechtlichen Anforderungen, Gesetzgebungsverfahren auf Landes- und Bundesebene bis hin zur Bewertung in der Energieeinsparverordnung (EnEV) eine Vielzahl von Rechtsgebieten berührt. Wesentliche Bedeutung für die politische Weichenstellung hat zudem die Akzeptanz für Heizöle mit biogenen Komponenten bei den regionalen Wärmegesetzen und dem Energiekonzept der Bundesregierung.

Zur Frage „**Welche Bedingungen sind für den rechtssicheren Betrieb einer Anlage und einem Heizöl mit 10 % Bioanteil in Baden-Württemberg zu erfüllen?**“ wurden folgende Aussagen getroffen:

1. Nach Wasser- und Bauordnungsrecht muss die Eignung aller Bauteile und Komponenten einer Öllageranlage für ein Heizöl mit biogener Komponente nachgewiesen sein. Hierzu ist ein bauaufsichtlicher Verwendbarkeitsnachweis erforderlich. Falls die Bauprodukte nicht in der Bauregelliste aufgeführt sind, ist eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) in Berlin erforderlich, für Einzelfälle auch evtl. eine Zustimmung im Einzelfall in Verbindung mit einer wasserrechtlichen Eignungsfeststellung. Entsprechende Verwendbarkeitsnachweise wurden aber bis dato nur von wenigen Herstellern beantragt. Es werden folgende Aktivitäten empfohlen:
  - Im Gremium des DIBt „Werkstoffe und deren chemische Widerstandsfähigkeit“ (WcW) soll geprüft werden, ob die verwendeten Materialien Polyamid (PA) und Polyethylen (PE) gegenüber Brennstoffen nach DIN V 51603-6 beständig sind und welche Untersuchungen ggf. erforderlich sind.
  - Soweit in einer allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassung im Anwendungsbereich<sup>7</sup> die Lagerung von Heizöl EL nach DIN 51603-1 und Biodiesel nach DIN EN 14214 aufgeführt wird, wird das Gremium gebeten zu

---

<sup>6</sup> Im Rahmen der Zusammenführung der Kommentare zum Entwurf des Abschlussberichtes wurde folgende Ergänzung gewünscht: Tankanlagen dürfen bei der Erstbefüllung kein freies Wasser aufweisen, ansonsten besteht die Gefahr des Mikrobenwachstums.

<sup>7</sup> Hinweis: In bis dato erteilten allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen ist im Anwendungsbereich die Lagerung von Gemischen aus zulässigen Flüssigkeiten explizit unzulässig.

- prüfen, in welchen Grenzen auch Mischungen dieser Komponenten für die Lagerung zulässig sind oder welche Nachweise ggf. erforderlich sind.
- Für die Tankhersteller wird der Bundesverband Lagerbehälter das DIBt zu den vorgenannten Aktivitäten ansprechen und unterstützen.
  - Der Bundesverband Lagerbehälter wird seinen Mitgliedern empfehlen auch Heizöl nach DIN V 51603-6 in den Zulassungsanträgen zu berücksichtigen.
  - Soweit für Beschichtungswerkstoffe und Tankauskleidungen die allgemeine bauaufsichtliche Zulassung für die Mediengruppe 3b (Dieselkraftstoff mit bis zu 20 % FAME) erteilt wurde, wird den Herstellern ein Erweiterungsantrag für Heizöl EL nach DIN V 51603-6 mit bis zu 20 % Bioanteil empfohlen.
2. Eine nachträgliche Eignung im Sinne des Wasser- und Bauordnungsrechts kann für Bestandsanlagen nicht erteilt werden. Es wird daher festgestellt:
- Wenn, wie unter 1. beschrieben, die Eignung und Zulassung für einen Tank festgestellt wird und sich die Werkstoffe und Herstellungsverfahren nicht geändert haben, so darf die Beständigkeit für Tanks dieser Bauart im Bestand vermutet werden.
  - Seitens des Bundesverbandes Lagerbehälter wird festgestellt, dass Kunststofftanks ab Baujahr 2000 für den Einsatz mit Brennstoff nach DIN V 51603-6 mit bis zu 10 % FAME seitens der Hersteller als geeignet erachtet werden<sup>8</sup>.
  - Auch bei der Belieferung mit Bioheizöl ist der Mineralölhandel in der Produkthaftung. Daher wurde die Beständigkeit von Kunststoffen bei der Lagerung von Heizölen mit biogenen Komponenten durch das IWO untersucht. Die Ergebnisse und Bewertung durch Experten zu diesem umfangreichen mehrjährigen Projekt stehen seit Februar 2010 zu Verfügung und wurden u. a. für die abgestimmten Installations- und Handlungsempfehlungen herangezogen (s. a. Anwendungstechnik).

Weiterhin wird festgestellt, dass die teils konkurrierenden Anforderungen und unterschiedlichen Bewertungen von Heizölen mit biogenen Komponenten in **der Energieeinsparverordnung (EnEV)** und auch regionalen Erneuerbare Energien und Wärmegesetzen (**EEWärmeG**) sich als kontraproduktiv erweisen werden. Aus Sicht des Expertenkreises führen länderspezifische Anforderungen an die Einbindung regenerativer Energien in einem EEWärmeG zu einer Balkanisierung des Raumwärmemarktes und zu einer Verschärfung des Modernisierungsstaus. Eine solche Entwicklung wird sowohl seitens der Gerätehersteller, als auch des Handwerks und Handels abgelehnt. Es wird daher empfohlen:

- Die Anforderungen an die Einbindung regenerativer Energie für die Modernisierung in der EnEV zu beschreiben. Ein EEWärmeG auf Bundesebene oder regionale Wärmegesetze wären dann entbehrlich.
- In der EnEV kann ein regenerativer Anteil verankert werden.
- Sollte ein bundesweites EEWärmeG politisch gewollt sein, so sollte dies auch mit einer **einheitlichen Fördermittelpolitik** verbunden sein, **die sich technologieoffen und energieträgerneutral an der Primärenergieeinsparung messen lässt.**

---

<sup>8</sup> Es wird seitens des DIBt darauf hingewiesen, dass mit Bezug auf die Protokolle der bisherigen Sitzungen des Gremiums Werkstoffe und deren chemische Widerstandsfähigkeit (WcW) des DIBt, diese Aussage nur auf permeationshemmend ausgerüstete Behälter angewendet werden kann.

- Regionale Wärmegesetze mit „konkurrierenden“ und unterschiedlichen Anforderungen sind abzulehnen.
  - Anforderungen an die Einbindung regenerativer Energien müssen für alle Energieträger auch „virtuell“ erfüllt werden können.
3. Zur Frage „**Wie kann man erkennen, ob eine Anlage für ein Heizöl mit biogener Komponente geeignet ist?**“ wird auf die Expertengruppe Anwendungstechnik verwiesen.
4. Zur Frage „**Kann der Brennstoffhandel das Produkt „Bioheizöl“ an jeden Kunden liefern, der es wünscht?**“ wird festgestellt:
- Unbesehen der Verfügbarkeit, obliegt es dem Mineralölhandel im Rahmen eines Risikomanagements ggf. für diese Brennstoffqualität erforderlichen technische Anforderungen an die Ölheizungsanlage beim Kunden zu fordern. Auf eventuelle formale Probleme wird hingewiesen.
5. Zum „**Primärenergetischen Nachweis**“ wird festgestellt:
- Der Nachweis ist erforderlich für Energieausweise und mögliche Förderprogramme.
  - Primärenergie ist die geeignete Bewertungsgröße und in den einschlägigen Regelwerken eingeführt und akzeptiert.
  - Die unterschiedlichen Primärenergiefaktoren für Bioheizöl in der EnEV sind politisch motiviert und technisch nicht zu begründen.
  - Nur über die Primärenergie lassen sich Energieträger länderübergreifend einheitlich bewerten. CO<sub>2</sub>-Faktoren, CO<sub>2</sub>-Äquivalente, THG Minderungspotenziale sind insbesondere bei der Stromerzeugung länderspezifisch und daher nicht geeignet.
6. Für die „**Sicherheit der Investitionsentscheidung und die energiepolitischen Ziele 2020 / 2050**“ werden verlässliche und langfristige politische Rahmenbedingungen gefordert. Eine kontroverse und widersprüchliche Energiepolitik, die sich nur an langfristigen Zielen orientiert, führt zu einer Verbraucherverunsicherung und einem nachweislichen Attentismus.
- Politische Vorgaben müssen daher energieträgerneutral und technologieoffen sein.
  - Die politischen Ziele müssen verlässlich, realistisch, technisch und wirtschaftlich sein.
  - Eine Energiepolitik muss die Interessen aller Betroffenen und Beteiligten in einem angemessenem Maße einbinden, damit die ambitionierten Ziele im Konsens getragen und erreicht werden können.
7. Ein **Brennstoff der Zukunft** muss ohne Subventionierung wettbewerbsfähig sein und die Nutzung nachhaltiger regenerativer Anteile ermöglichen bzw. beinhalten.

#### 4 Abschlussdiskussion und weitere Vorgehensweise

Im Rahmen der Abschlussdiskussion wurden die Arbeitsergebnisse auf Basis des erstellten Fragenkatalogs präsentiert und die weitere Vorgehensweise erörtert.

Die **Expertengruppe Brennstoff** hat den produktspezifischen Erkenntnisstand hinsichtlich charakteristischer Brennstoffparameter wie z. B. Stabilitätskriterien, Additivierung und möglicher Analyseverfahren zusammengefasst.

Zur weiteren Vorgehensweise wurde vereinbart, dass auf Basis bestehender Analyseverfahren neue Methoden zur Bewertung der Brennstoffqualität eines Heizöls mit biogener Komponente entwickelt werden sollen. Dazu soll die bisher vorliegende Datenbasis einer erweiterten Auswertung unterzogen werden. Weiterhin ist ein umfassendes Monitoring von im Feld mit Bioheizöl betriebenen Anlagen angeregt worden, um dadurch Einflussgrößen auf die Produktstabilität (z. B. Heizölmatrix, Mischungseffekte, FAME-Qualitäten) ermitteln und ggf. kritische Heizölqualitäten „definieren“ zu können.

Für die weitere Bearbeitung der beschriebenen Arbeitspakete wurde eine Expertengruppe Brennstoffe gebildet. Zur Mitarbeit haben sich bereit erklärt:

Bizenberger, Lothar	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V.
Fischoeder, Dr. Arnim	Aral Forschung GmbH
Geppert, Andreas	Roth Kunststofftechnik - Zweigniederlassung der Roth Werke GmbH
Grün, Herbert	OMV AG
Kalisch, Hans-Joachim	ESSO Deutschland GmbH
Leonhardt, Lars	Shell Global Solutions Deutschland GmbH
Lohmann, Dr. Gabriele	Innospec Deutschland GmbH
Mayer, Dr. Uwe	TOTAL Deutschland GmbH
Müller, Dr. Martin	ERC Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH
Stopper, Ingrid	OMV AG
van Rheinberg, Dr. Oliver	OWI Oel-Waerme-Institut GmbH
Zimmermann, Jürgen	GMA Gesellschaft für Mineralöl-Analytik und Qualitätsmanagement mbH + Co. KG

Brennstoffe werden ggf. bereitgestellt durch:

Erdölbevorratungsverband  
ESSO Deutschland GmbH  
OMV AG  
TOTAL Deutschland GmbH

Die **Expertengruppe Anwendungstechnik** hat den aktuellen Sachstand zum Einsatz eines Heizöls mit biogenen Komponenten in Ölheizungsanlagen zusammengefasst. Insbesondere sind Anforderungen an Werkstoffe und Installation für die Alltagstauglichkeit von Ölgeräten und Anlagenteilen relevant.

Dem Experten-Workshop wurden anwendungstechnische Voraussetzungen für eine Beimischung von 10 % v/v FAME (normgerechte Bezeichnung: Heizöl DIN V 51603-6 EL A Bio 10) sowie für eine Beimischung von größer 10 % v/v FAME (Beispiel

20 % v/v FAME) aufgezeigt. Weiterhin erörtert wurden die anwendungstechnischen Voraussetzungen für die Lagerung bei Beimischung von 10 % v/v FAME.

Die Expertengruppe empfahl die Anwendung der mit dem Fachverband Sanitär Heizung Klima Baden-Württemberg erarbeiteten Empfehlungen und Hinweise für den Einsatz eines Heizöls mit FAME als Biokomponente (nach DIN V 51 603-6). Hier sind alle wesentlichen Erkenntnisse für Werkstoffauswahl und Anlageninstallation bei Einsatz dieser Brennstoffqualität definiert. Weiterhin wurde darauf hingewiesen, dass die DIN V 51603-6 die Produktqualität von Heizölen mit biogenen Komponenten derzeit noch nicht hinreichend abbilden kann. In diesem Zusammenhang wurde weiterhin angeregt, ein definiertes Referenzöl für Prüfungen (z. B. für die Werkstoffbeständigkeit) zu entwickeln und bereitzustellen. → Aktion Expertengruppe Brennstoff

Die **Expertengruppe Rahmenbedingungen** hat den aktuellen Sachstand hinsichtlich der Anforderungen des Ordnungsgebers am Beispiel des Erneuerbare-Wärme-Gesetzes in Baden-Württemberg beschrieben, insbesondere den rechtssicheren Betrieb bei Einsatz eines Heizöls mit einem Anteil von 10 % v/v FAME. Hauptsächlich wurden hier Eignungs- und Zulassungsfragen diskutiert. Die Expertengruppe empfiehlt in diesem Zusammenhang eine enge Zusammenarbeit mit dem Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt), um Fragen zur Beständigkeit von Werkstoffen gegenüber Brennstoffen nach DIN V 51 603-6 zu klären. Der Bundesverband Lagerbehälter e. V. unterstützt das DIBt bei Fragen zur Werkstoffverträglichkeit.

Für Heizöllagerbehälter im Bestand liegen keine allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen für Brennstoffe nach DIN V 51 603-6 vor. Das DIBt wird in seinen Gremien jedoch diskutieren, ob Heizöllagerbehälter, wenn sie zum Zeitpunkt der Zulassung für einen Brennstoff nach DIN V 51 603-6 geeignet gewesen wären, zum heutigen Zeitpunkt eine Einigung für diesen Brennstoff ausgesprochen werden kann. Weiterer Diskussionsschwerpunkt in dieser Expertengruppe waren die politischen Rahmenbedingungen wie die Energieeinsparverordnung (EnEV) und das Erneuerbare-Energien-Wärmegesetz (EEWärmeG). Aus Sicht des Expertenkreises wäre es sinnvoll, EnEV und EEWärmeG zusammenzuführen, womit Wärmegesetze damit entbehrlich werden. Da eine Zusammenführung politisch zur Zeit nicht zu erwarten ist und unrealistisch erscheint, empfiehlt die Expertengruppe, den Focus auf die Ausgestaltung von zukünftigen Wärmegesetzen zu legen und somit ein einheitliches Wärmegesetz für den Bestand bei gleichzeitiger Neuordnung der Fördermittelvergabe anzustreben. Dabei sollte die Primärenergie als geeignete Bewertungsgröße herangezogen werden, wobei eine technologieoffene Förderung das Ziel sein muss.

## **Anhänge**

- Anhang 1: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes für die Brennstoffe aus DGMK und IWO Projekten**
- Anhang 2: Fragenkatalog für die Expertengruppe Brennstoffe**
- Anhang 3: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes hinsichtlich der Anwendungstechnik aus DGMK und IWO Projekten**
- Anhang 4: Fragenkatalog für die Expertengruppe Anwendungstechnik**
- Anhang 5: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung des Sachstandes hinsichtlich der Rahmenbedingungen**
- Anhang 6: Fragenkatalog an die Expertengruppe Rahmenbedingungen**
- Anhang 7: Bericht – Bewertung der Langzeitstabilität anhand ausgewählter Brennstoffparameter**
- Anhang 8: Präsentation in der Expertengruppe Anwendungstechnik zu den Zusatzuntersuchungen mit Heizöl mit biogenen Komponenten zur Beständigkeit von Werkstoffen**
- Anhang 9: Infoblatt für Baden-Württemberg – Heizöle mit FAME als Biokomponente, Empfehlungen für den Einsatz und praktische Tipps für Handwerk und Handel**
- Anhang 10: Teilnehmerliste**



**Anhang 1: Präsentation - Zusammenfassende Darstellung  
des bisherigen Kenntnisstandes für die Brennstoffe  
aus DGMK und IWO Projekten**

# Eigenschaften flüssiger Brennstoffen mit biogenen Anteilen

*Zusammenfassende Darstellung des bisherigen Kenntnisstandes  
aus den DGMK / IWO – Projekten*

IWO-Expertenworkshop

20./21. Oktober 2010

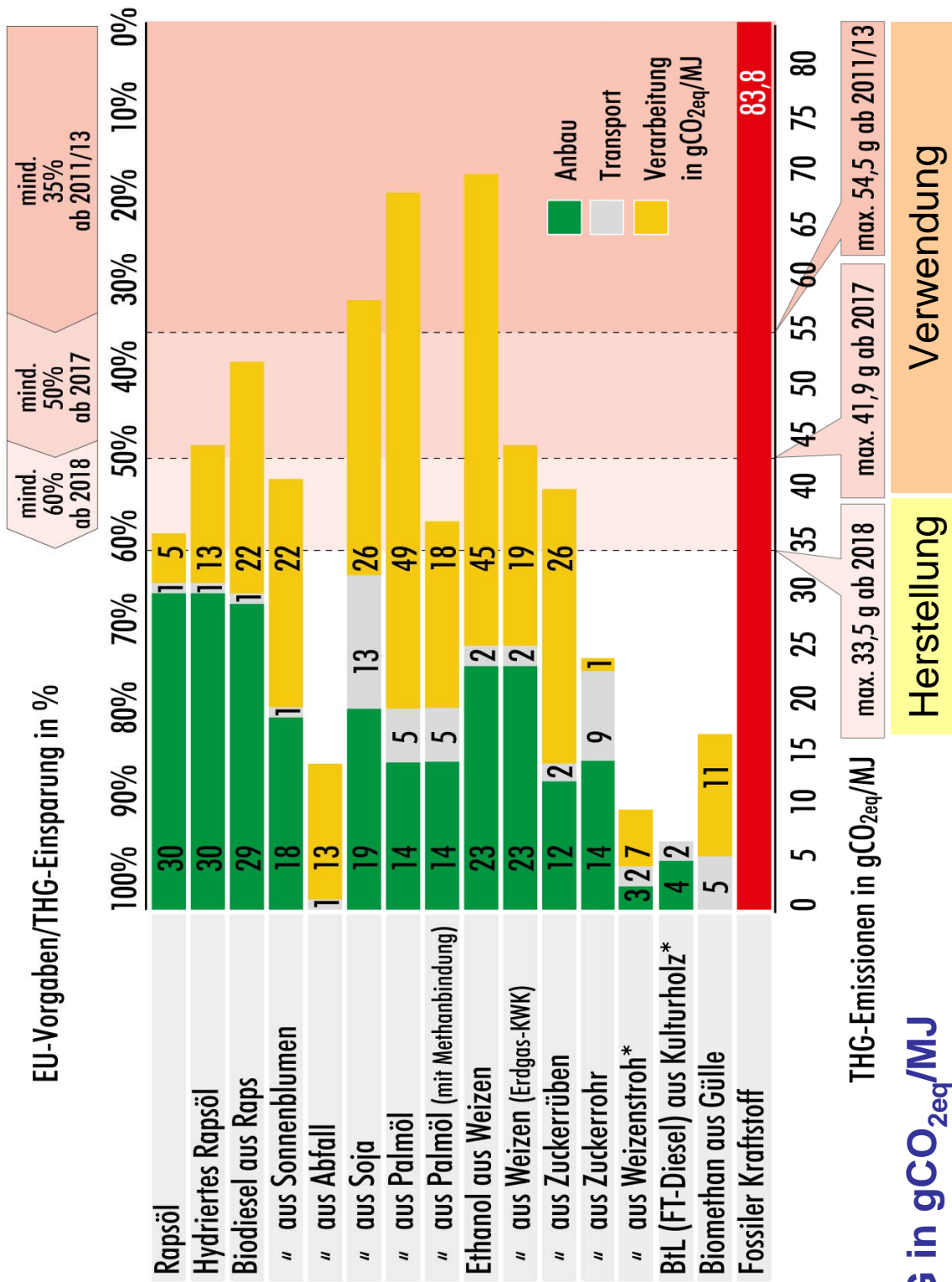
Hamburg

O.van Rheinberg, Abteilung Energieträger

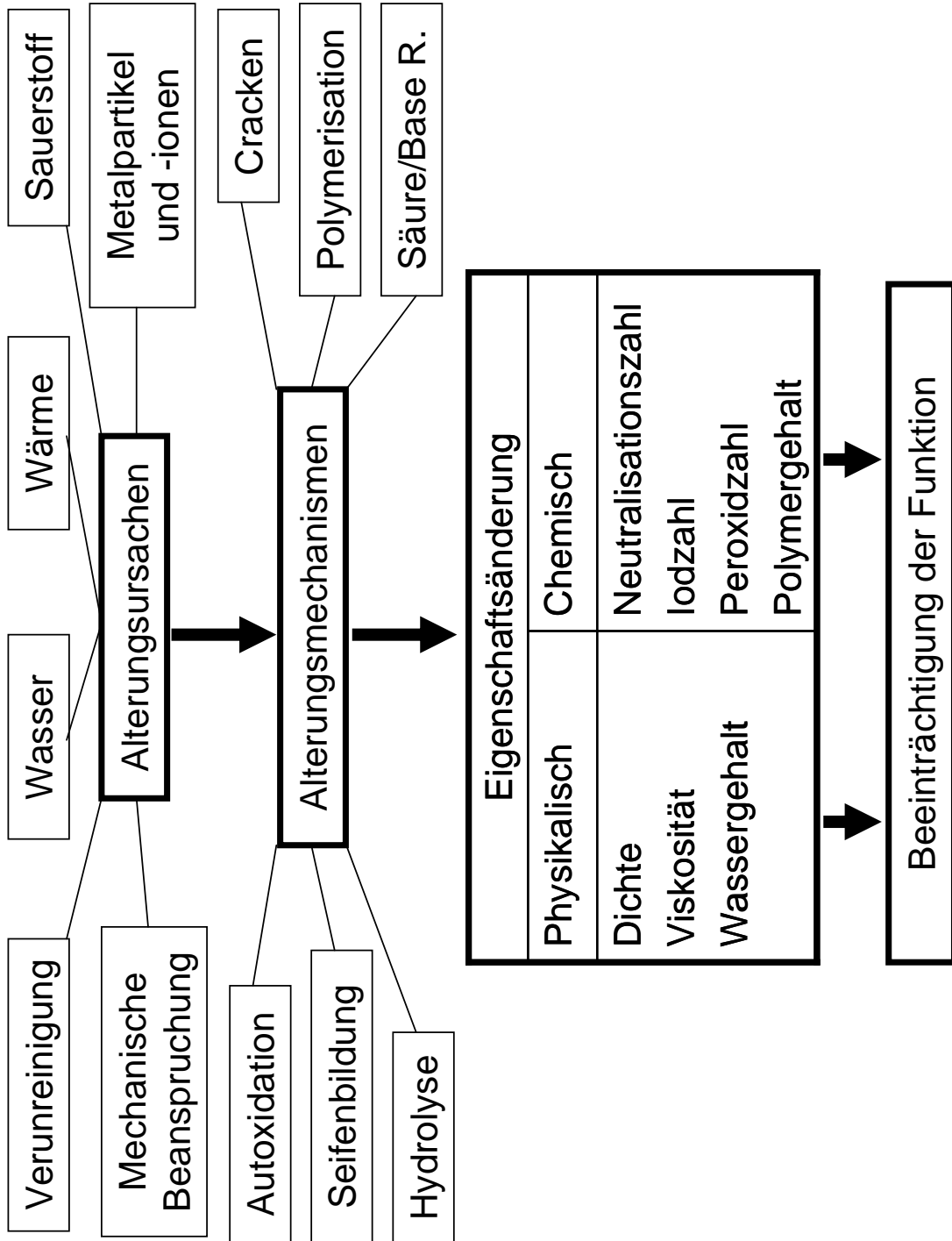
**OWI** Oel-Waerme-Institut GmbH

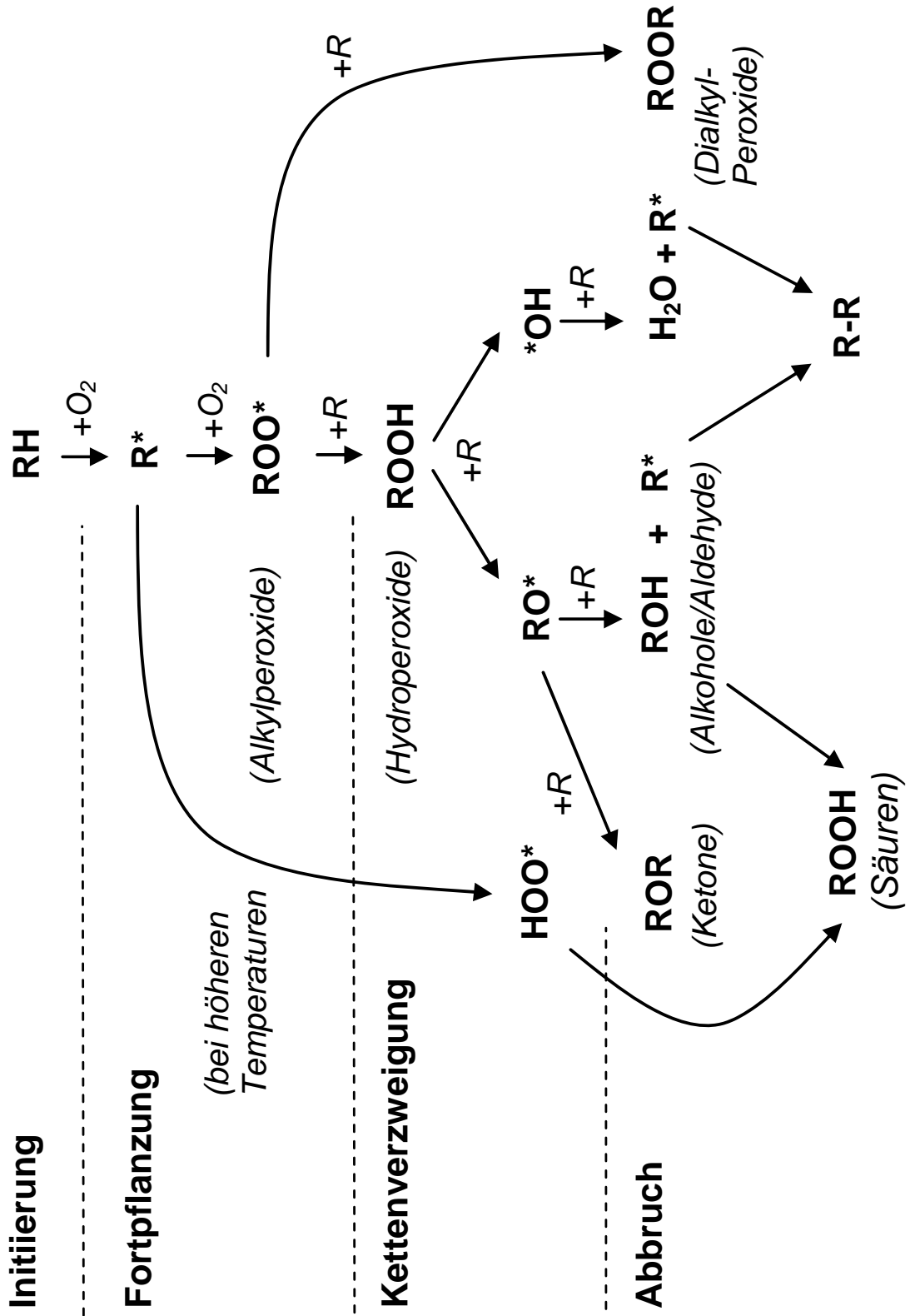
- Anforderungen an biogene Brennstoffe nach der Europäischen Gesetzgebung EU-RL 2009/28/EG
- Theorie der Alterung flüssiger mineralölstämmiger und biogener Brennstoffe
- Übersicht über die Untersuchungen und Ergebnisse im Rahmen der IWO- und DGMK- Projektförderung
  - Eingangsanalytik FAME-haltiger Brennstoffe
  - Wann ist ein Brennstoff mit biogenen Anteilen nicht mehr einsetzbar?
  - Welche Analysenwerte charakterisieren den Zustand des Brennstoffs?
  - Bewertung der Langzeitstabilität
  - Einflüsse von Metallen
  - Analyse von Rückständen (Sedimente / Ablagerungen)

Quelle: FNR nach UFOP auf Basis EU-RL 2009/28/EG

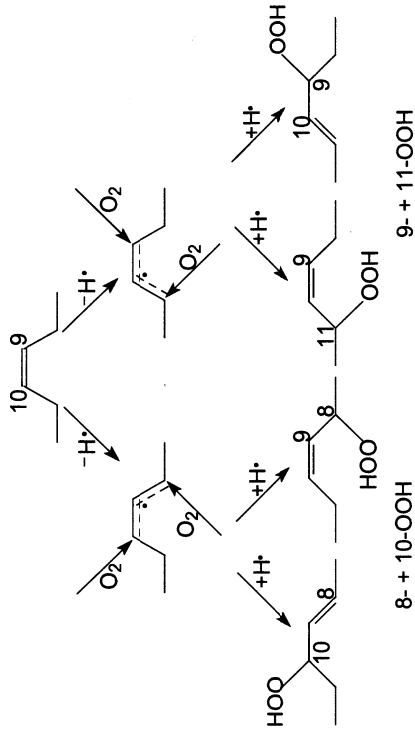


THG in gCO<sub>2eq</sub>/MJ

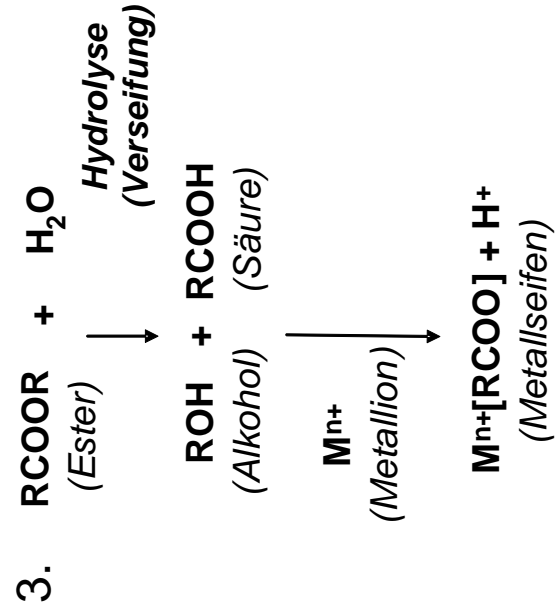
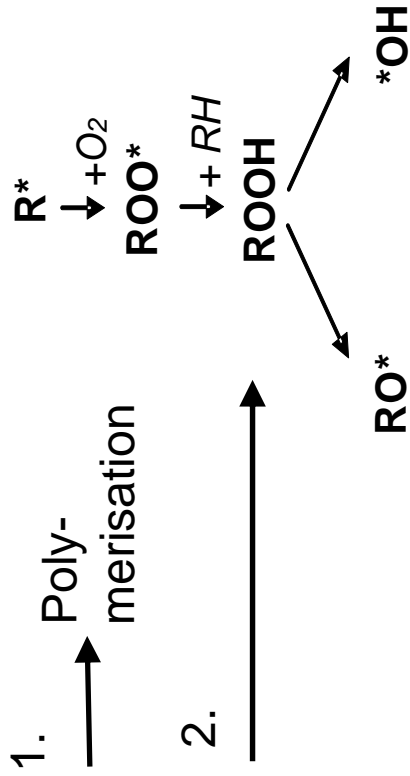
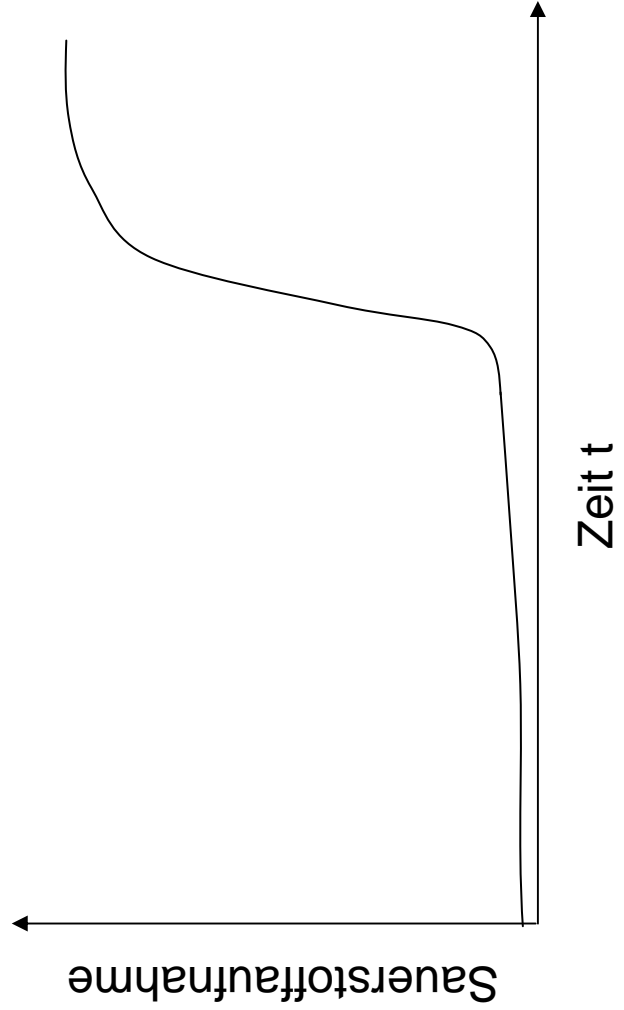




### Sauerstoffaufnahme FAME

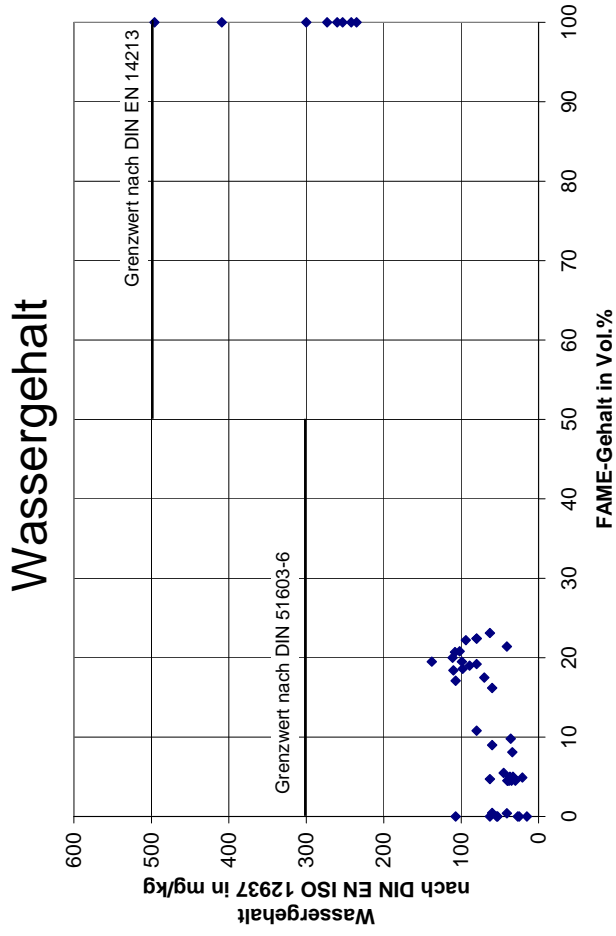
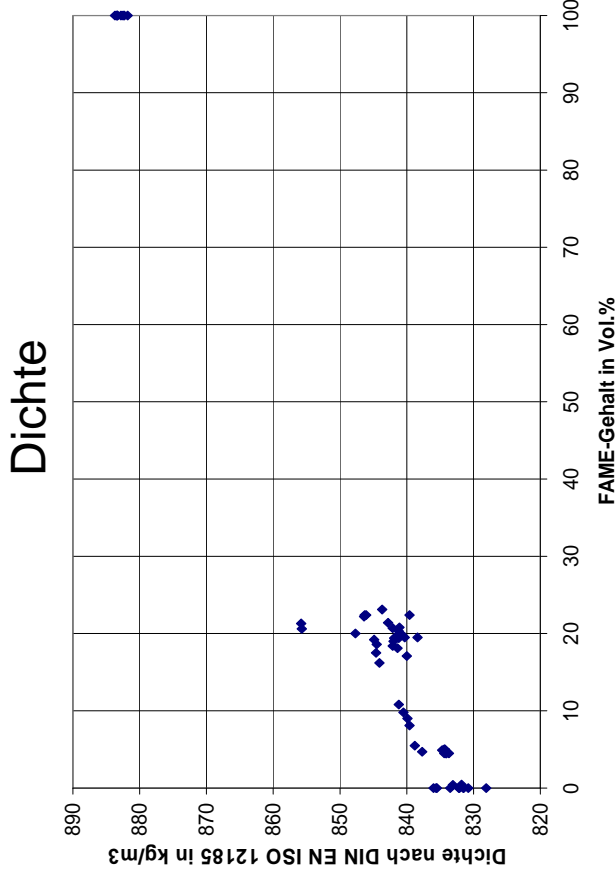


### Strukturbedingt



Projekt	Beschreibung	Status
DGMK 590	Fettsäuremethylester (FAME) in Mineralölprodukten, insbesondere HEL	abgeschlossen
DGMK 661	Ablagerungsbildung durch 5 % FAME-Blends in Vormischbrennersystemen	abgeschlossen
DGMK 702	Oxidationsstabilität von Heizöl EL-Fatty Acid Methyl Ester-Blends	aktiv
DGMK 714	Ablagerungsbildung durch 20 % FAME-Blends in Vormischbrennersystemen	aktiv
DGMK 715	Mikrobiologische Kontamination von biogenen Brennstoffen	aktiv
DGMK 726	Entwicklung eines Hardware-in-the-loop-Prüfstands zum Nachweis der Betriebssicherheit von Ölbrennerpumpen - Einsatz von Biozidadditiven	abgeschlossen
DGMK 729	Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen	beantragt
ATES FAME 1-4	Entwicklung einer Prüfapparatur und Prüfmethode für die Bestimmung anwendungstechnischer Eigenschaften von FAME in Heizöl EL	abgeschlossen
Pumpe Additive	Untersuchung der brennstoffspezifischen Einflüsse auf die Betriebssicherheit von Ölbrennerpumpen	abgeschlossen
Langzeitlagerung 1-2	Untersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL und FAME bei der Langzeitlagerung 1 und 2	aktiv
Universität Münster	Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung der thermischen und Oxidationsstabilität von biogenen Brennstoffen	aktiv

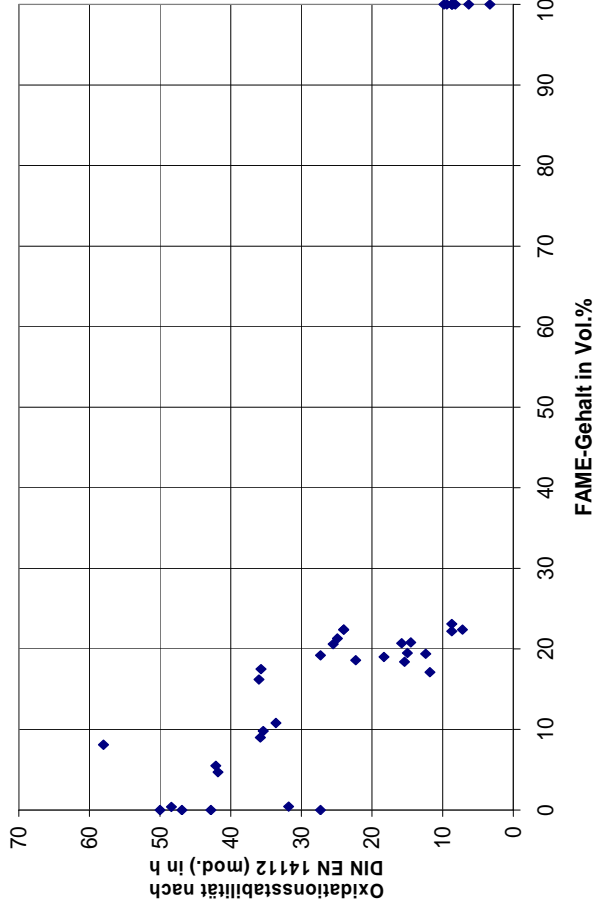




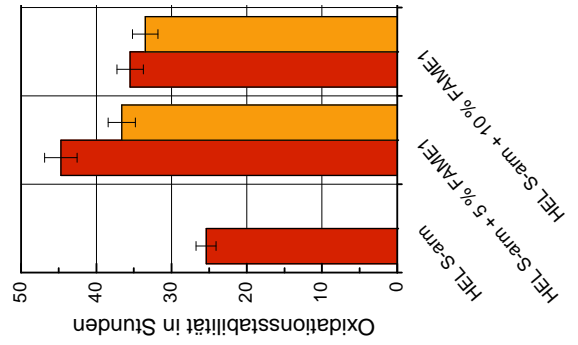
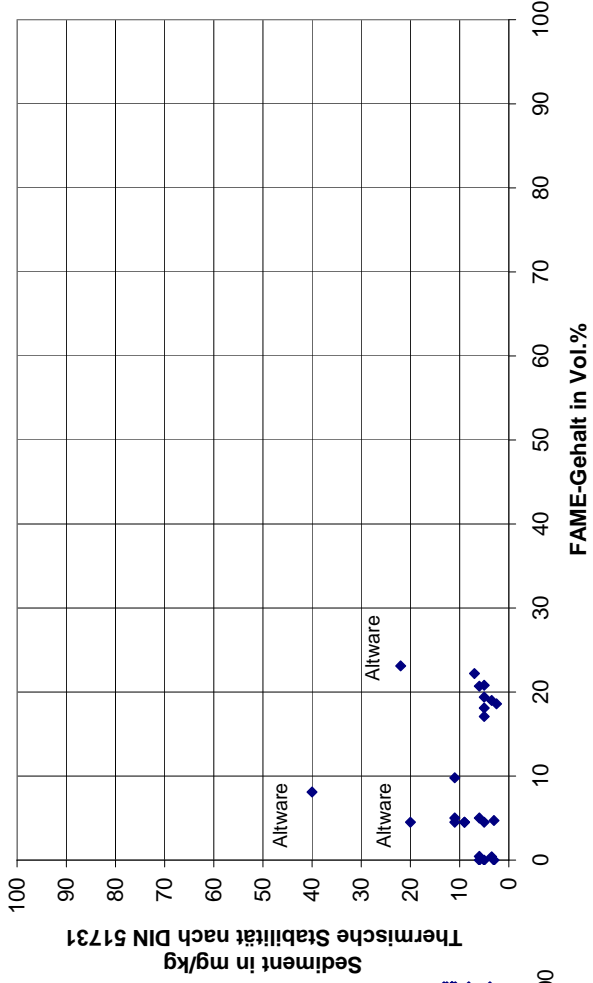
- Dichte steigt mit dem FAME-Anteil
- Schwankungen werden hauptsächlich durch das mineralölstämmige Produkt hervorgerufen

- Wassergehalt liegt bis 10 Vol.-% FAME unterhalb von 100 mg/kg
- Bei einer Zumischung von bis zu 20 Vol.-% schwankt der Wassergehalt zwischen 50 und 130 mg/kg

Oxidationsstabilität



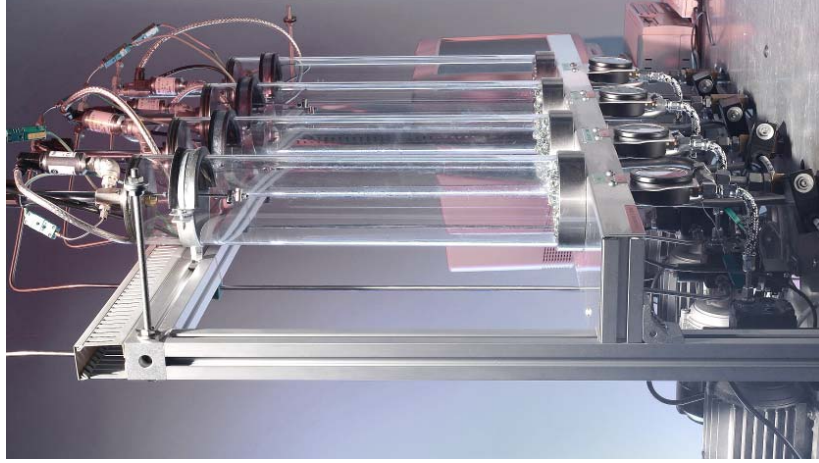
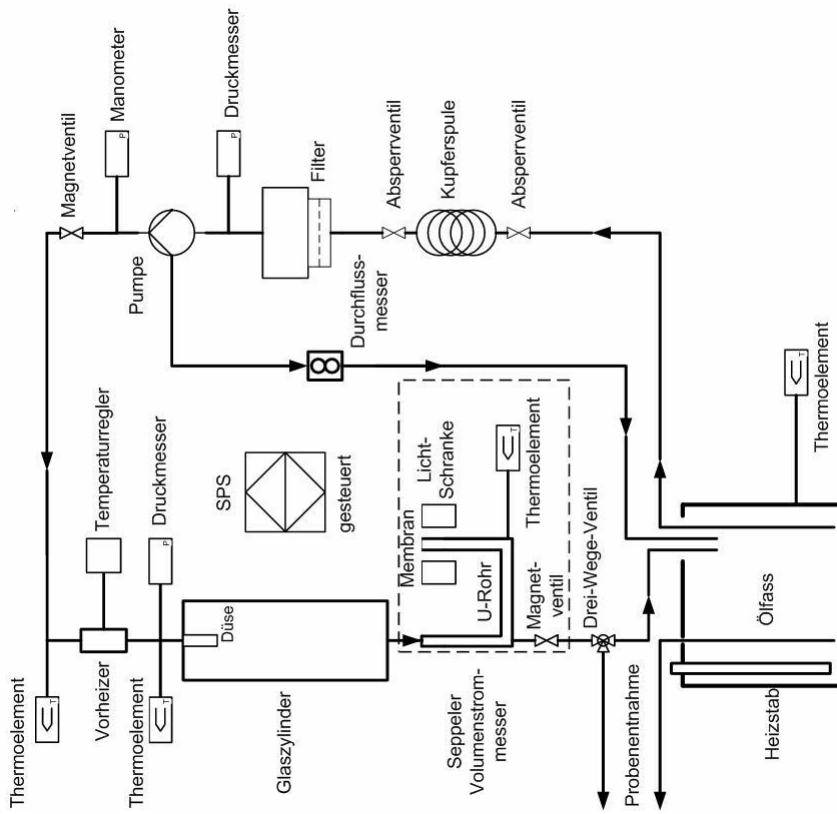
Thermische Stabilität



- Oxidationsstabilität des mineralölstämmigen Produkts und der FAME entscheidend
- Oxistab sinkt mit dem FAME-Anteil
- Oxistab nach DIN EN 14112 mod. zeigt im Bereich von FAME < 5 Vol.% unerwartetes Verhalten
- Thermische Stabilität differenziert nur zwischen Brennstoffen mit und ohne Altware



## Wann ist ein Brennstoff nicht mehr einsetzbar?

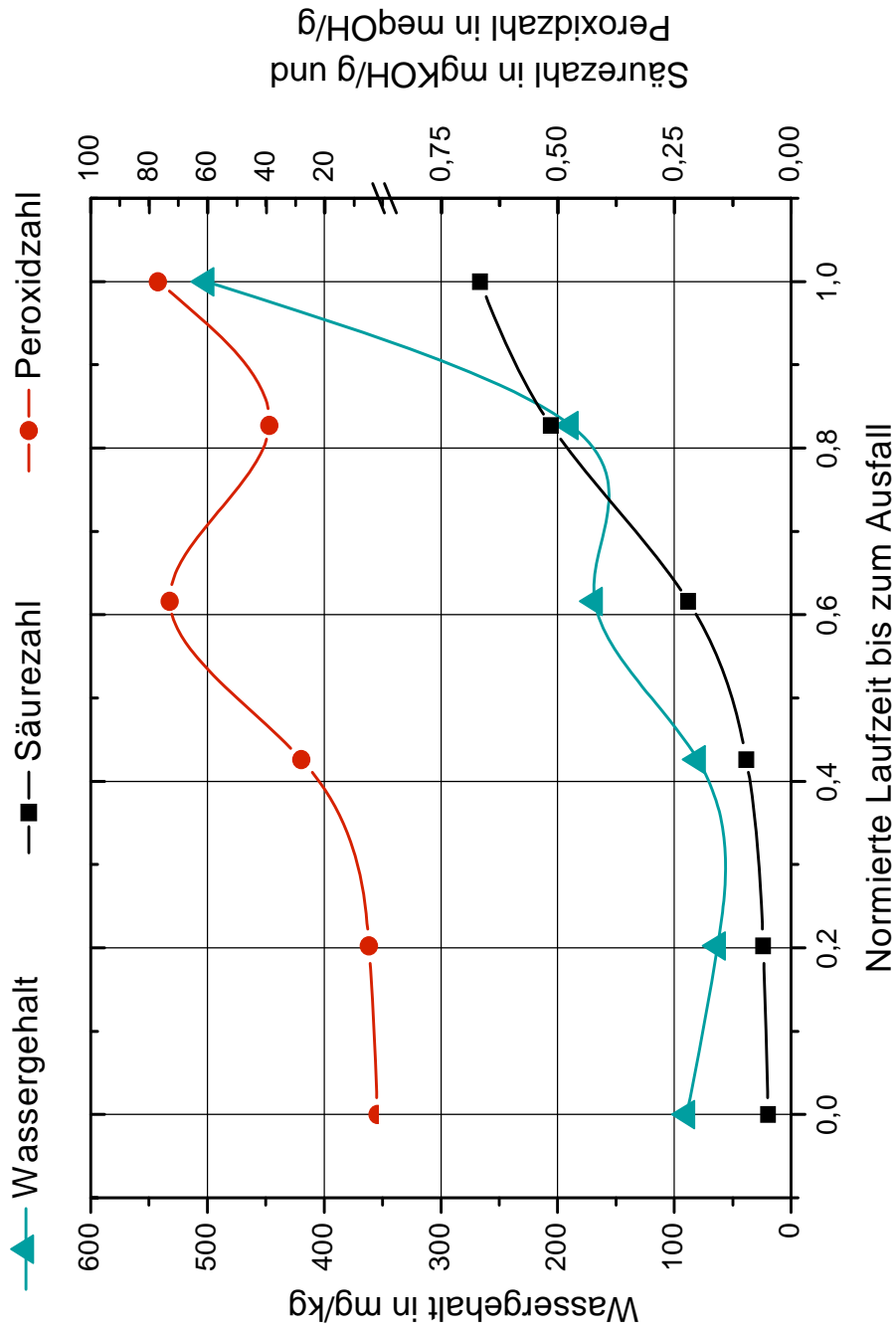


Anwendungstechnische Eigenschaften FAME (ATES FAME 1-4)  
 Korrelation von Komponentenausfällen mit Brennstoffanalysen

## Identifizierung von Analysenwerten, die den Zustand des Brennstoffs eindeutig charakterisieren.

Normierte Laufzeit:

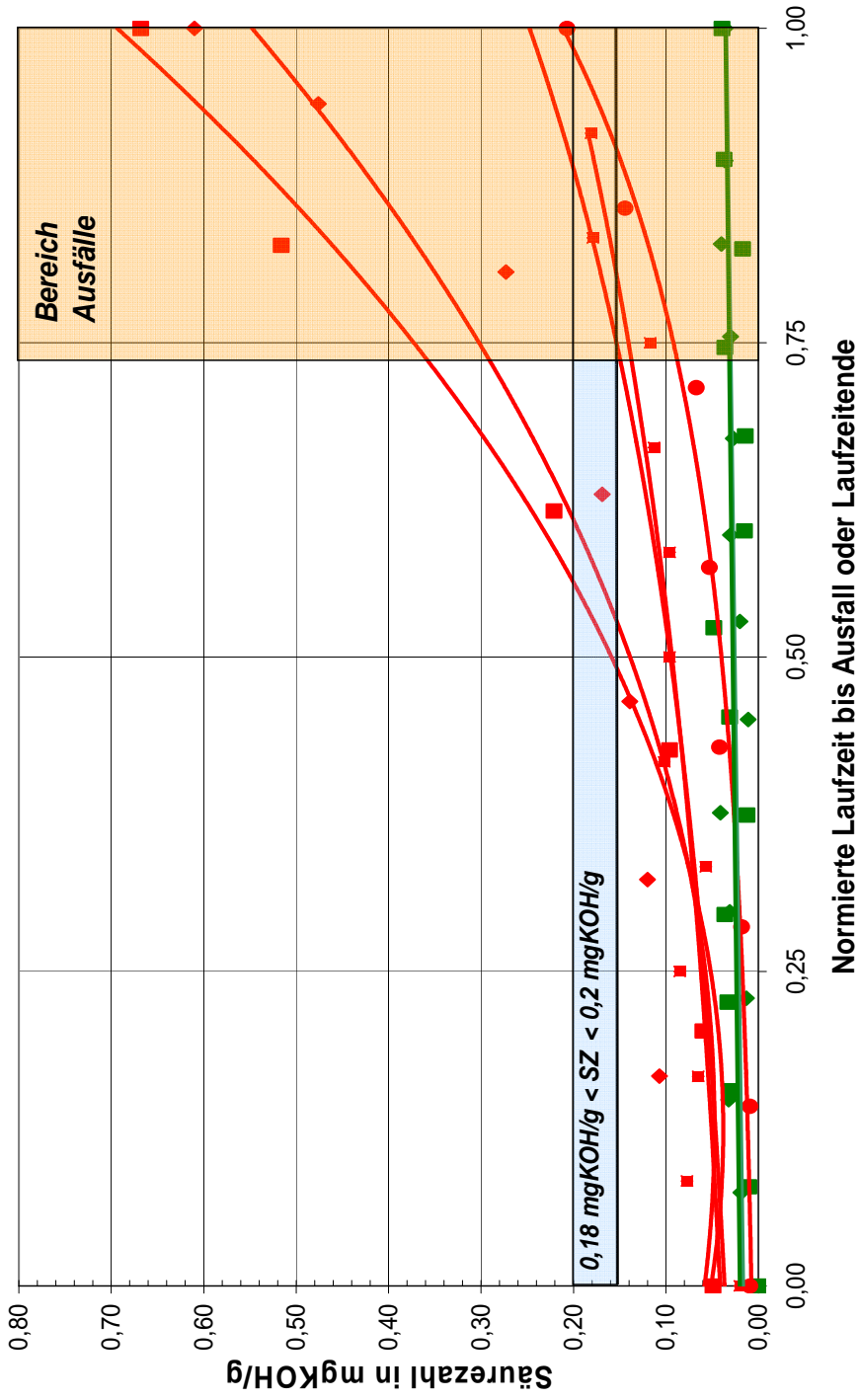
$$t_{norm} = \frac{t[h]}{t_{max}[h]} \quad \{0 \dots 1\}$$



Erste Ausfälle von

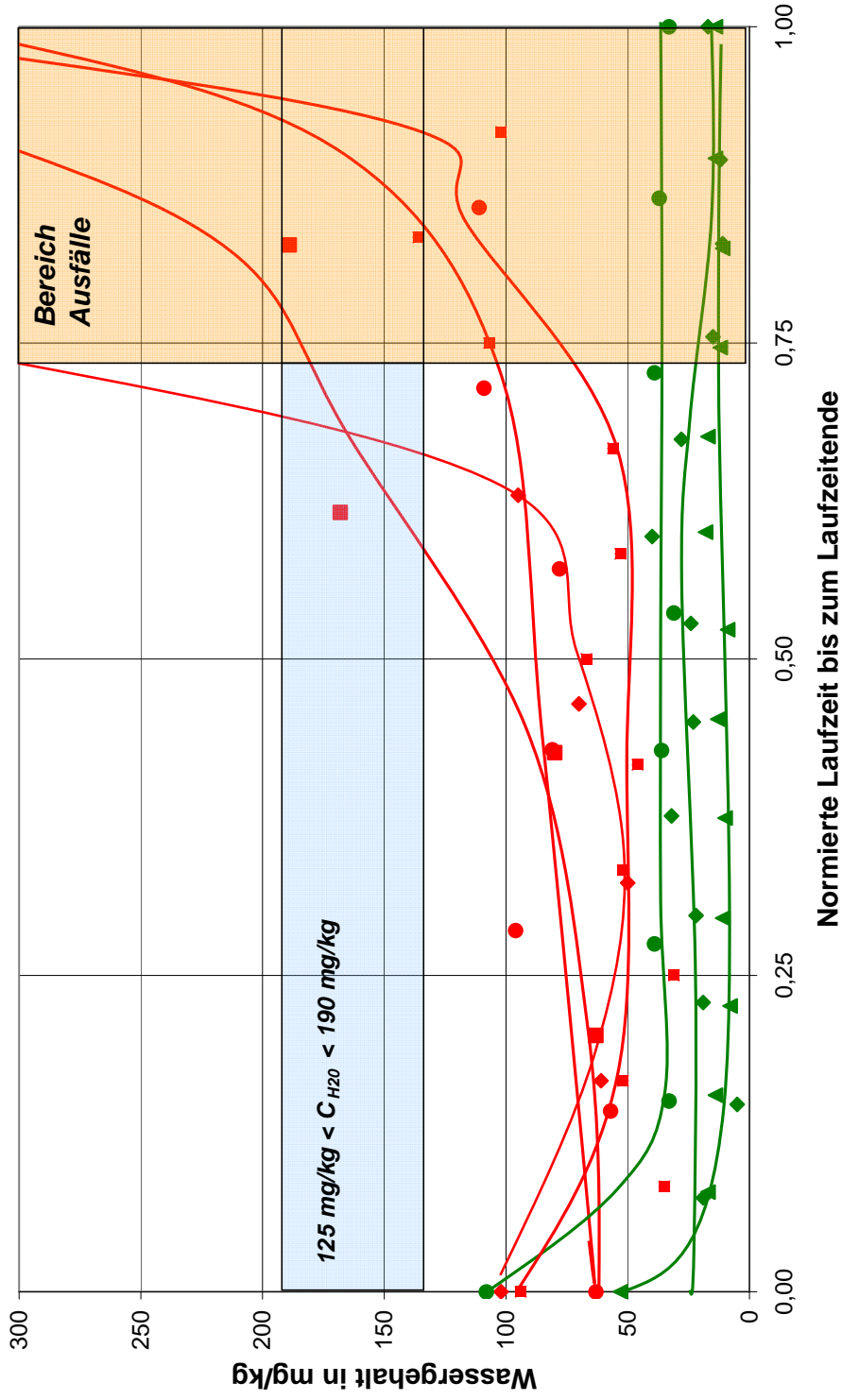
Düsen / Pumpen / Vorwärmern bei  $t_{Norm} > 0,7$

Säurezahl / Neutralisationszahl



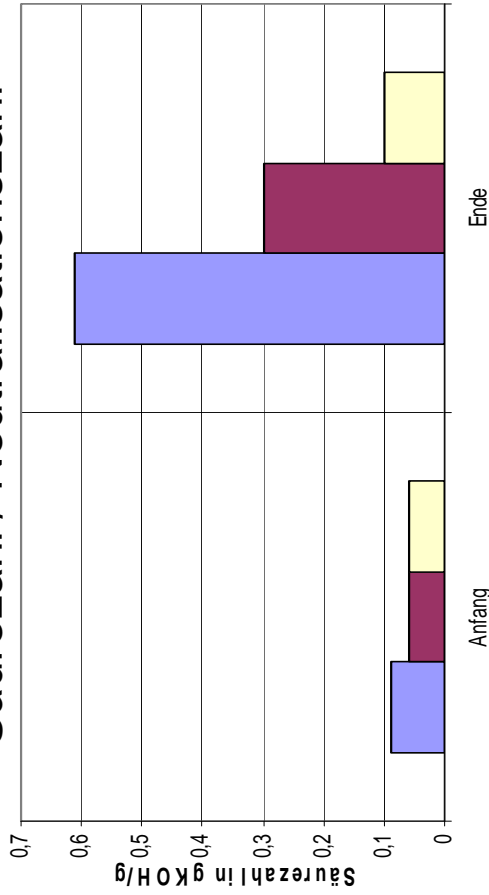
- Säurezahl liegt nach der Auswertung aller Versuchsdurchläufen nach Beendigung mindestens zwischen  $0,18 < SZ < 0,2 \text{ mgKOH/g}$
- Kriterien sind im Einzelnen als notwendig aber nicht als hinreichend zu betrachten

Wassergehalt

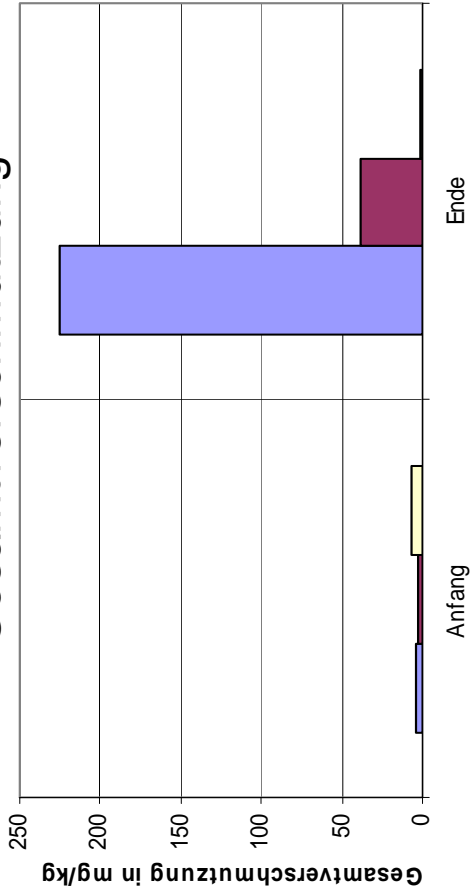


- Wassergehalt liegt nach der Auswertung in der Regel mindestens zwischen 125 mg/kg <  $C_{H_2O}$  < 200 mg/kg
- Kriterien sind im Einzelnen als notwendig aber nicht als hinreichend zu betrachten

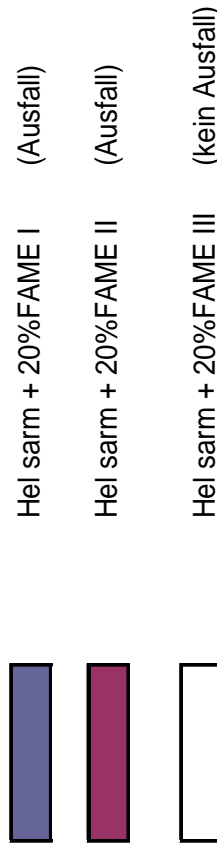
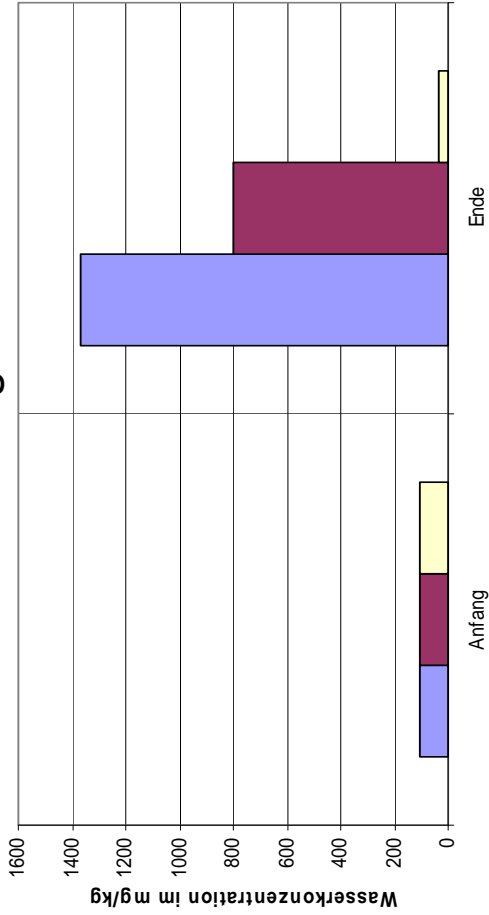
### Säurezahl / Neutralisationszahl



### Gesamtverschmutzung



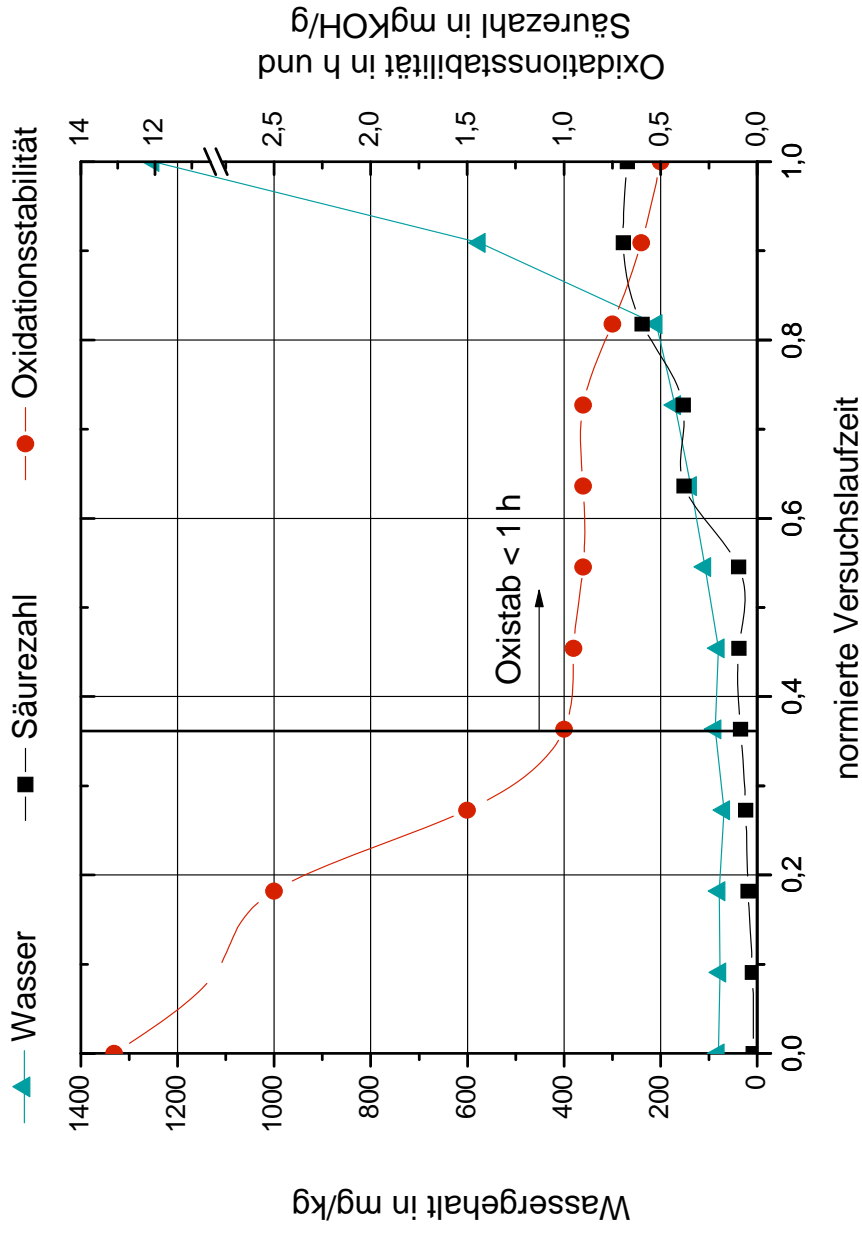
### Wassergehalt



**Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der Brennstoffe ist für die Bewertung vorerst unerheblich**

## Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112 mod.:

- Oxidationsstabilität < 1h nach  $t_{\text{Norm}} = 0,35$
- Anschließend keine Bewertung der Stabilität mehr möglich
- Alterung, welche die Einsetzbarkeit des Brennstoffs einschränkt, ist erst nach  $t_{\text{norm}} > 0,75$  analytisch festzustellen



- Aufgrund dessen müssen Brennstoffe mit einer Oxidationsstabilität von 1h nicht zum Ausfall der Anlage führen
- Oxidationsstabilität von < 0,5 h zeigt eventuell kritisches Verhalten an



## Bewertung der Langzeitstabilität:

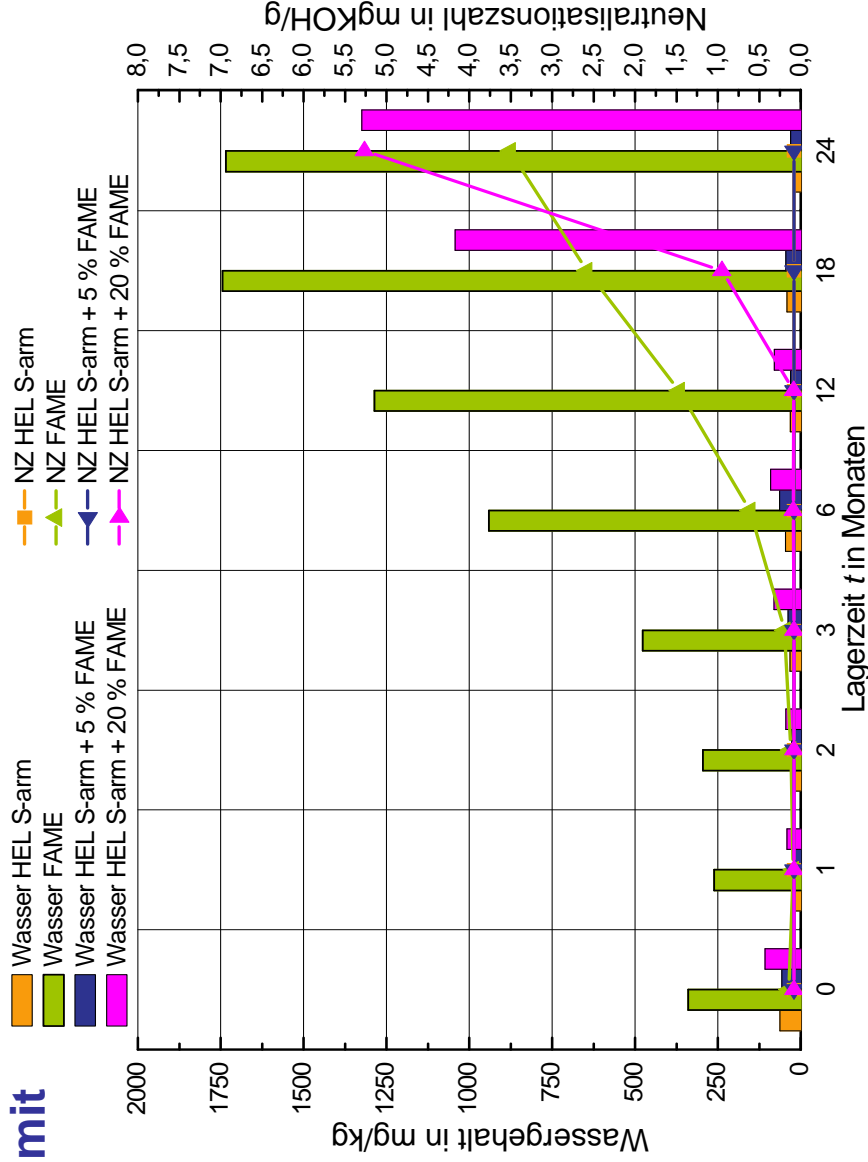
- Durchführung von Langzeitlagerungstests mit:
  - Heizöl EL
  - Biobrennstoffkomponenten
  - und deren Mischungen
- Lagerzeiten  
=> 1, 2, 3, 6, 12, 18, 24 Monate
- Lagerbedingungen
  - 40 °C (Wärmeschrank)
  - Luftaustausch
  - Kein Lichteinfluss
  - Kein Einfluss der Lagerbehälter durch Einsatz von Borsilikatglas
  - Einlagerung von Kupferwendeln (Buntmetalleinfluss)
- Durchführung von periodischen Analysen nach Analysenmatrix



**Wie lange ist ein Brennstoff mit biogenen Anteil lagerfähig?**

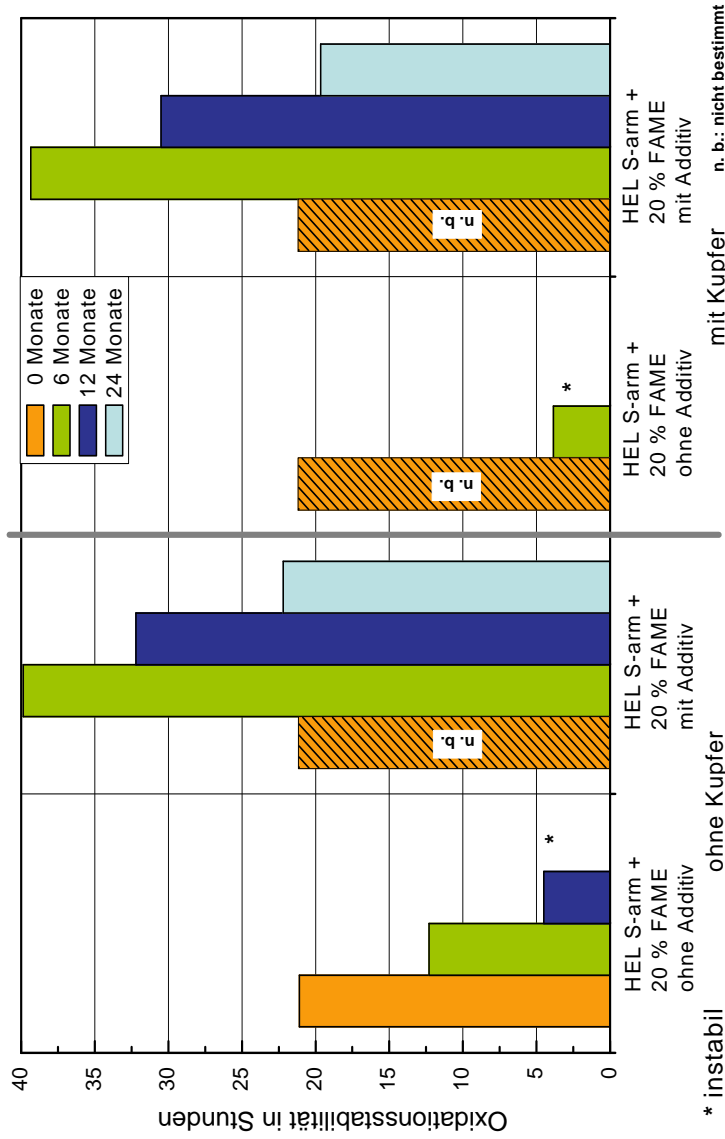
- HEL s-arm und HEL s-arm + 5% FAME mit und ohne Kupfer nach 24 Monaten bei 40°C stabil
- HEL s-arm + 20% FAME: Anstieg der Neutralisationszahl und des Wassergehalts im Zeitraum 12 - 18 Monate
- Eintrag von Kupferionen

führt bei der untersuchten Mischung HEL s-arm + 20 % FAME zu einer Halbierung der Lagerstabilität



## Erhöhung der Stabilität durch Einsatz von Antioxidantien und Metalldeaktivatoren

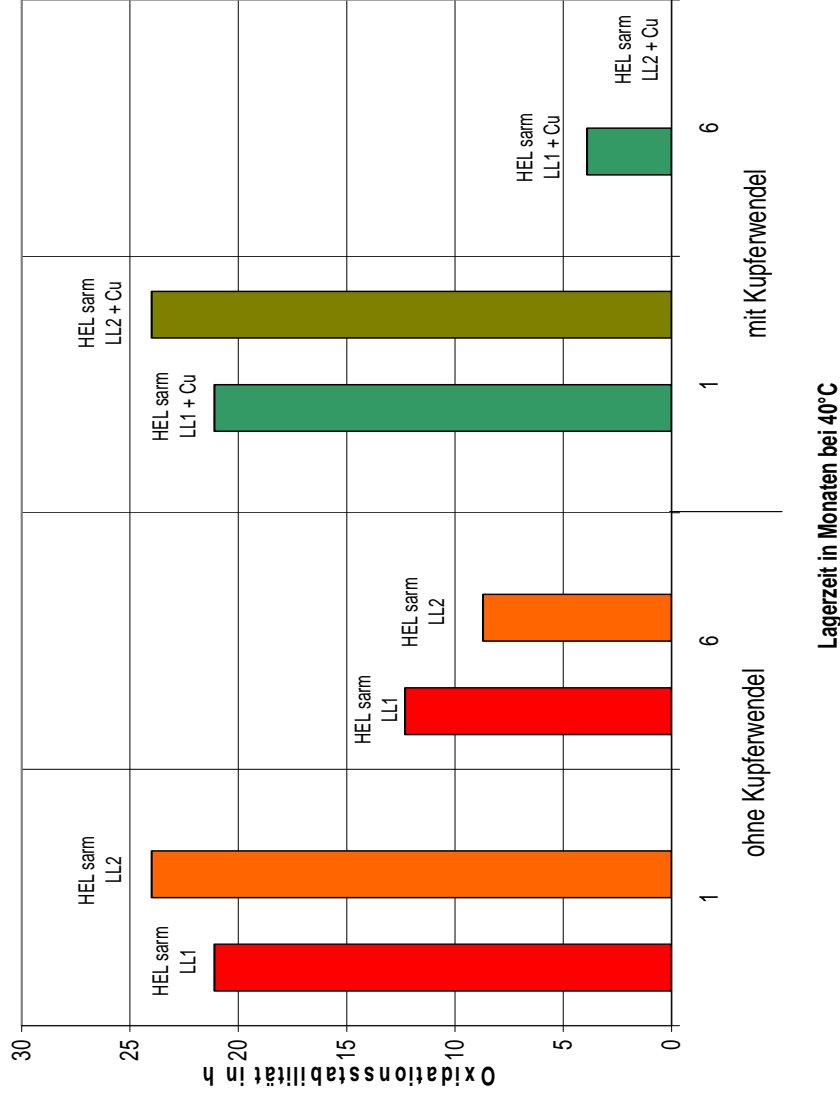
- Unadditivierte Ware nach 18 / 24 Monaten bei 40°C mit und ohne Kupfer nicht mehr einsetzbar
- Oxidationsstabilität der additivierten Ware mit und ohne Kupfer nach 24 Monaten noch bei 20 h
- Gesamtverschmutzung und Neutralisationszahl der additivierten Ware ebenfalls unauffällig



- Eintrag von Buntmetallen unbedingt vermeiden
- Kombination von Antioxidantien unbedingt erforderlich

## Einfluss des mineralölstämmiges Produkts auf die Stabilität bei 40°C

- Eingangsanalytik:  
 Oxidationsstabilität von HEL s-arm (2) aus LL2 höher bewertet HEL s-arm (1) aus LL1
- Stabilität nach 6 Monaten ohne Kupferwandel s-arm (2) um 4 h geringer als für HEL s-arm (1)
- Oxidationsstabilität von HEL s-arm aus LL1 mit Kupfer nach 6 Monaten nicht mehr zu bestimmen



## Ziel: Stabilität auf gleichem Niveau wie HEL s-arm

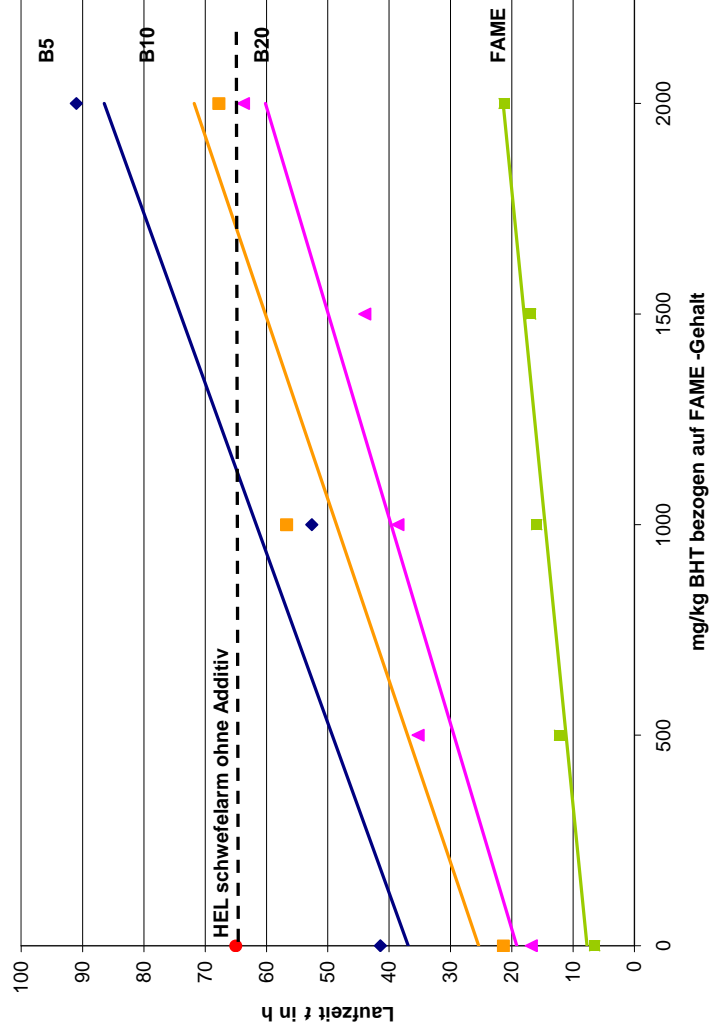
- Sauerstoffaufnahme (Druckabfall) als Bewertungskriterium (PetroOxy / DGMK 714)
- DGMK 714:  $T = 105^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 6 \text{ bar}$ ,  $\Delta p = 15\%$



## Zugabe von BHT, um gleich Stabilität wie HEL s-arm zu erzielen:

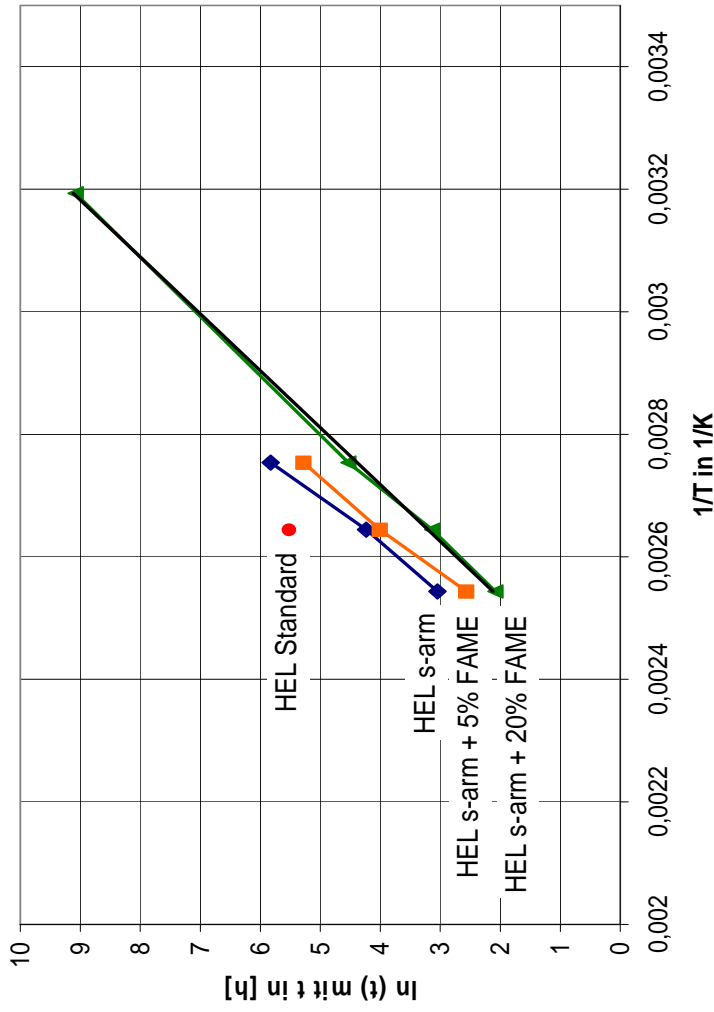
- **B5:** 20 mg/kg (1000 mg/kg in FAME)
- **B10:** 160 mg/kg (1600 mg/kg in FAME)
- **B20:** 400 mg/kg (2000 mg/kg in FAME)

➤ Kombination von unterschiedlichen Antioxidantien



## Temperaturabhängigkeit der Stabilität

- Kombination der Oxidationszeiten der DGMK 714 Methode mit Analysenwerte aus der Langzeitlagerung I
- Zulässig, da extreme Sauerstoffaufnahme mit Anstieg der Säurezahl korreliert
- Druckeinfluss hier vernachlässigt, soll zukünftig berücksichtigt werden



- HEL s-arm + 20% FAME bei 40°C für 12 Monate stabil, nach logarithmischen Zusammenhang bei 20°C für ca. 10 Jahre
- Parallelverschiebung durch Zumischung von FAME
- Nach dieser Methode wird HEL Standard stabiler als HEL s-arm bewertet

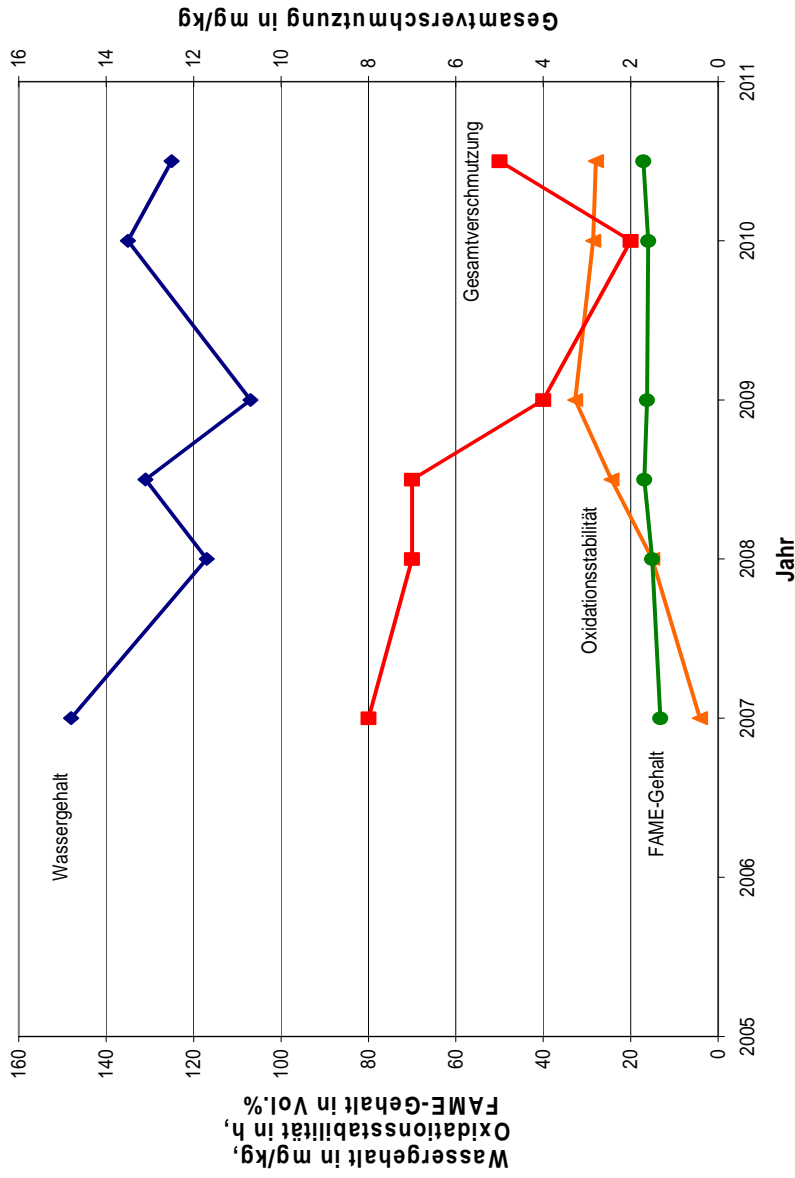
## Bewertung der Stabilität– Einfluss Altware und Anlagencharakteristik

- 5 von 15 Feldanlagen vom IWO / OWI wurden einer Tankreinigung unterzogen oder sind Neuinstallationen
- Analyse Oxidationsstabilität, Wassergehalt, Gesamtverschmutzung und FAME-Gehalt nach jeder Befüllung
- keine brennstoffbedingten Ausfälle zu verzeichnen

▪ Analysenwerte sind bisher unauffällig und normgerecht nach DIN V 51603-6

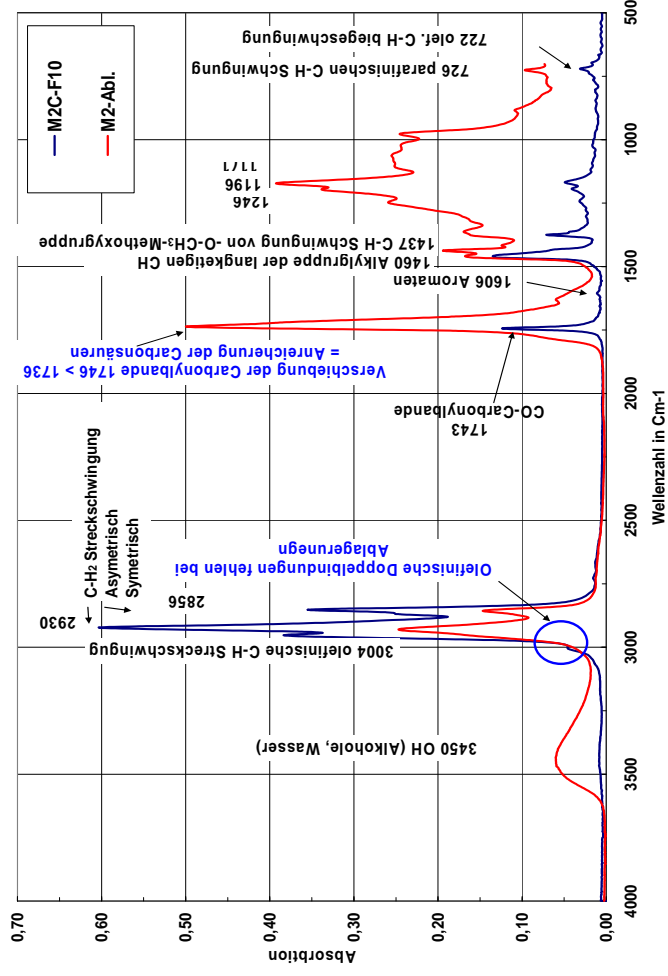
▪ FAME-Gehalt zwischen 5 Vol.% - 20 Vol. %

▪ Kein Unterschied zwischen gereinigten und nicht gereinigte Anlagen zu erkennen



## Ablagerungsanalytik – ATEs FAME

- Bei FAME-haltigen Produkten kommt es zur Bildung von hochviskosen Rückständen / Polymerisationsprodukten
- Mischung polarer und unpolarer Verbindungen
- Entstehung hochpolarer Produkte bei der Alterung führt zur Entmischung und damit zur Bildung hochviskoser Rückstände
- Nachweis von FAME, Alkoholen und freien Säuren über IR-/ICP-Analysen der Rückstände





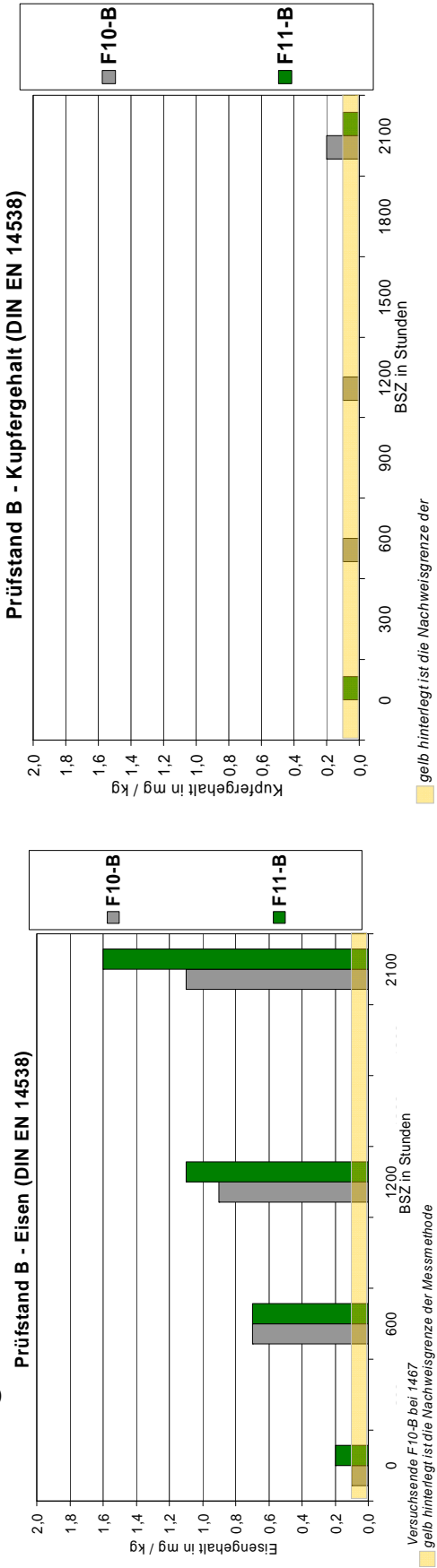
## Ablagerungsanalytik – Zusammensetzung über REM/EDX und ICP- Analysen

- Nachweis von Kohlenstoff, Sauerstoff, Metalle

### Metallgehalte in den Rückständen der Filtertassen / ATES FAME

Gehalt [mg/kg]	M2-B-F10	M3-B-F11	M4-B-F12	M2-C- F10	M3-C-F11	M4-C-F12
Zink	1.100	1.530	156	1.540	870	49
Kupfer	1.520	5.510	39	2.130	496	7
Eisen	1.820	1.700	392	11.400	3.020	73

### Metallgehalte in den Brennstoffen - ATES FAME



## Entwicklung einer neuen Methode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität (IWO/OWI/UniM)

- Nachweis der Reaktionsmechanismen
- Analyse der Brennstoffe, Sedimente und Ablagerungen
- Einsatz folgender analytischer Methoden:
  - Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)
  - Hochauflösender massenspektrometrische Analyse (Einsatz Orbitrab-Technologie)
  - GC-Atom-Emissions-Detektor (AED)
  - GC-Flammen-Ionisations-Detektor (FID)
  - Infrarotspektroskopie (IR-Analysen)
  - High-Pressure-Liquid-Chromatographie (HPLC)
- Erfolgreicher Nachweis der Summenformeln und damit chemischer Zusammensetzung von Sedimenten
- Auflösung der Molekülstruktur zur Identifizierung der Verbindungen wird zurzeit verfolgt

- HEL s-arm und HEL s-arm + 5% FAME bei 40°C nach 24 Monaten stabil
- Feldanlagen zeigen nach 4 Jahren Betrieb keine brennstoffbedingten Ausfälle, Brennstoffanalysen unkritisch und innerhalb der Norm
- Einfluss des mineralölstämmigen Produkts und der FAME-Qualität auf die Stabilität der Mischung ersichtlich
- Eintrag von Buntmetallen führt zur Reduktion der Lagerstabilität und ist daher zu vermeiden:
  - Buntmetall als Material nicht mehr verwenden
  - geeignete Additivierung durch Metalldeaktivatoren
- Einfluss der Metalle und der FAME-Qualität auf die Stabilität und Ablagerungsbildung nachgewiesen (Sediment- und Ablagerungsanalytik)
- Additivierung der Brennstoffe mit biogenen Anteilen mindestens mit Antioxidantien und Metalldeaktivatoren
- Thermische Stabilität und Lagerstabilität sind zur Vorhersage der Stabilität nicht geeignet
- Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112 mod. spiegelt die Stabilität der Blends nur unzureichend wieder

- Berechnung der Stabilität für HEL s-arm + 20% FAME bei 20°C für ca. 10 Jahre, wobei der Druckeinfluss der verwendeten Oxidationsmethode (DGMK-714) auf die Stabilität noch nicht berücksichtigt wurde
- Weitere Datenerhebung zur Berechnung des Temperatureinflusses erforderlich (Temperatur, Druck, Brennstoffe etc.)
- Entwicklung neuer Stabilitätsmethode
  - Ansatz zur Bewertung der Stabilität aus ATES FAME: Kombination der Brennstoffanalysen Säure-/Neutralisationszahl und Gesamtverschmutzung nach einer geeigneten Alterung
  - Geeignete Alterungsprozess ist noch zu bestimmen
  - Hydrolysestabilität und Einfluss von Wasser (frei und gelöst) auf die Brennstoffstabilität bisher unzureichend untersucht
  - Neue Methoden (TGS/DSC, Chemilumineszenz, ...)
- Einfluss der Altware bisher nicht im Labor untersucht
- Ausweitung der Lagerstabilitätsuntersuchungen auf >24 Monate, um 10 Vol.% FAME-Blends zu erfassen
- Einfluss weitere Metalle auf die Brennstoffalterung

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

## Kontaktdaten:

Dr.-Ing. Oliver van Rheinberg  
**OWI Oel-Waerme-Institut GmbH**  
An-Institut der RWTH Aachen  
Kaiserstrasse 100  
52134 Herzogenrath  
Tel: +49(0)2407/9518-152  
Mail: [ovr@owi-aachen.de](mailto:ovr@owi-aachen.de)

## **Anhang 2: Fragenkatalog für die Expertengruppe Brennstoffe**

# Fragenkatalog / Expertengruppe Brennstoffe

*Zusammenfassung*

IWO-Expertenworkshop  
20./21. Oktober 2010  
Hamburg

O.van Rheinberg, Abteilung Energieträger  
**OWI** Oel-Waerme-Institut GmbH

- Welche Analysemethoden sind zur Bewertung der Qualität geeignet?
- Bestimmung der Einflussgrößen auf die Stabilität.
- Welches Vorgehen zur Verifizierung der Analysemethoden ist erforderlich?



Welche Analysemethode ist zur Bewertung der Qualität geeignet?

Vorgehen 1: Bewertung bestehender Verfahren

- Erweiterte Auswertung der vorliegenden Datenbasis - Kreuzkorrelation
- Eingangsanalytik der ATES-FAME-Prüfläufe und weiterer IWO/DGMK-Projekte
- Können weitere Daten zur Verfügung gestellt werden? Keine Ausfälle / Negativbeispiele aus dem Feld nicht bekannt.
- Erweiterung der Datenlage durch weitere ATES-FAME Prüfläufe und Festlegung neuer Analysenmatrix – Grenzwertdefinition
- Analyse Rückstellmuster ATES FAME auf weitere Analysenparameter
  - Klärung Verfügbarkeit und Analysenparameter
- Validierung mit Analysen der Feldanlagen EHI/IWO/OWI

Vorgehen 2: Kombination bestehender Analyseparameter

## 1. Nutzung bestehender, genormter *Alterungsverfahren* und

### Einzeleinflüsse:

- Lagerstabilität
- Thermische Stabilität
- Racimat
- PetroOxy
- Temperatur
- Sauerstoff
- Wasser
- Licht
- Zeit
- Katalysatoren (Metallionen,...)

## 2. Festlegung der **Analyseparameter (vor- und nachher) Deltawert:**

Abstimmung in weiteren Treffen (Rancimat, Säurezahl, Gesamtverschmutzung, Wassergehalt, Polymergehalt, ...)

### Vorgehen 3: Entwicklung neuer Analysenmethoden

Schaffung einer neuen Messgröße nach definierter Konditionierung

- Sauerstoffeinbindung
- Leitfähigkeit (Permittivität, Dielektrizitätskonstante)
- Chemilumineszenz

- 1. Mischungseffekte FAME / Heizöl EL**
  - Warum führen Mischungen aus stabilen Einzelprodukten zu einer vermeintlich instabileren Mischung?
  - Einfluss der Heizölmatrix / FAME-Qualität auf die Wirksamkeit der Additive
  - Können Parameter definiert werden, welche diesen Mischungseffekt abbilden (Erfahrungen Schweröle)
- 2. „Definition“ einer kritischen Heizölqualität**
  - Heizölqualitäten bisher nicht verfügbar, die nachweislich zum Ausfall von Anlagen geführt haben
  - Validierung von Grenzwerten
  - Monitoring von Realanlagen, um Datenbasis zu erweitern

**Anhang 3: Präsentation – Zusammenfassende Darstellung  
des bisherigen Kenntnisstandes hinsichtlich  
der Anwendungstechnik aus DGMK und IWO  
Projekten**



# **IWO Experten-Workshop Heizöl mit biogenen Komponenten – Anwendungstechnik –**

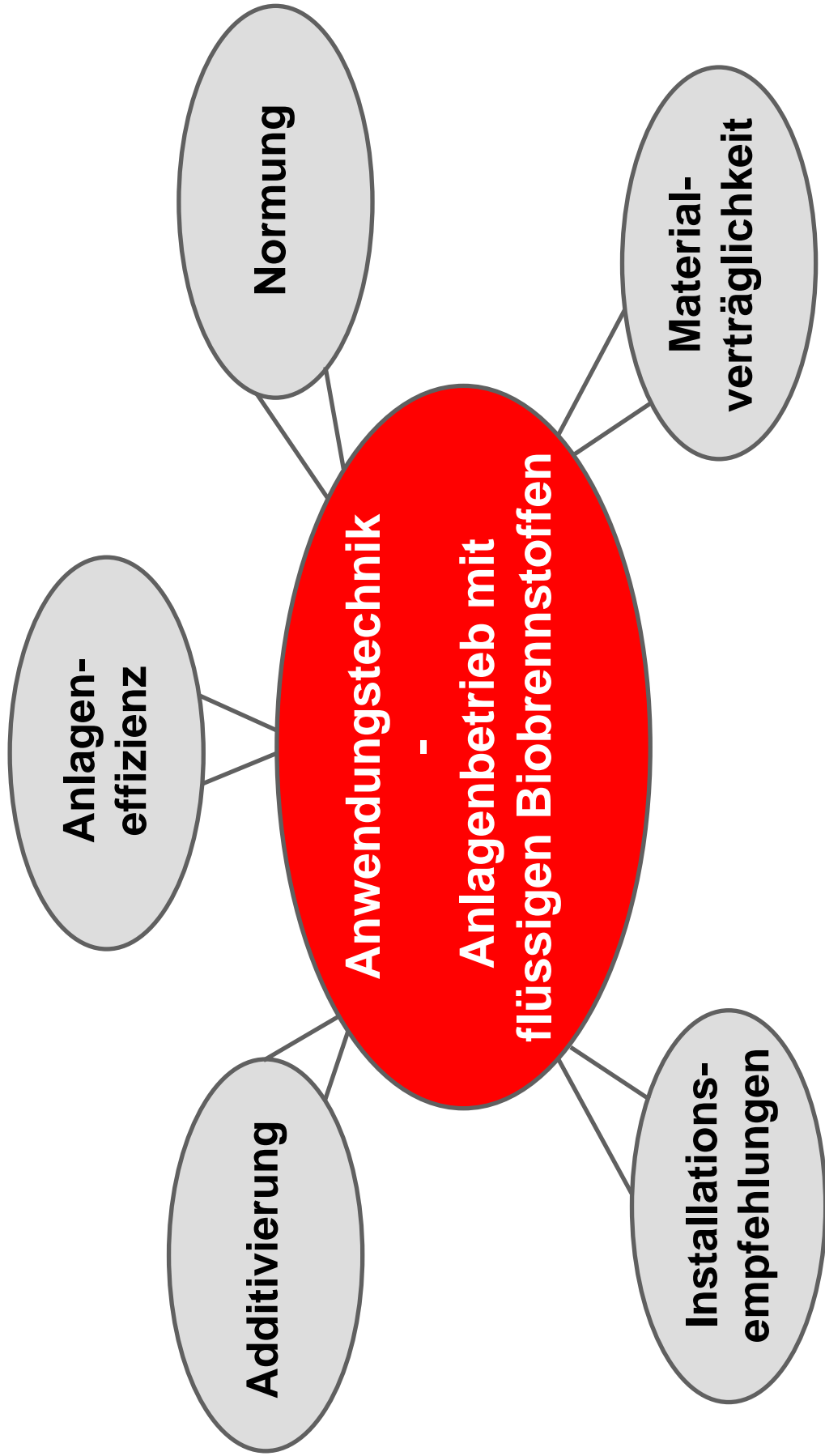
**Andreas Jeromin**

Hamburg, den 20. und 21. Oktober 2010

## „Bioheizöl“ nach DIN V 51603-6 – technische und nach Marktrelevanz mögliche Bioanteile

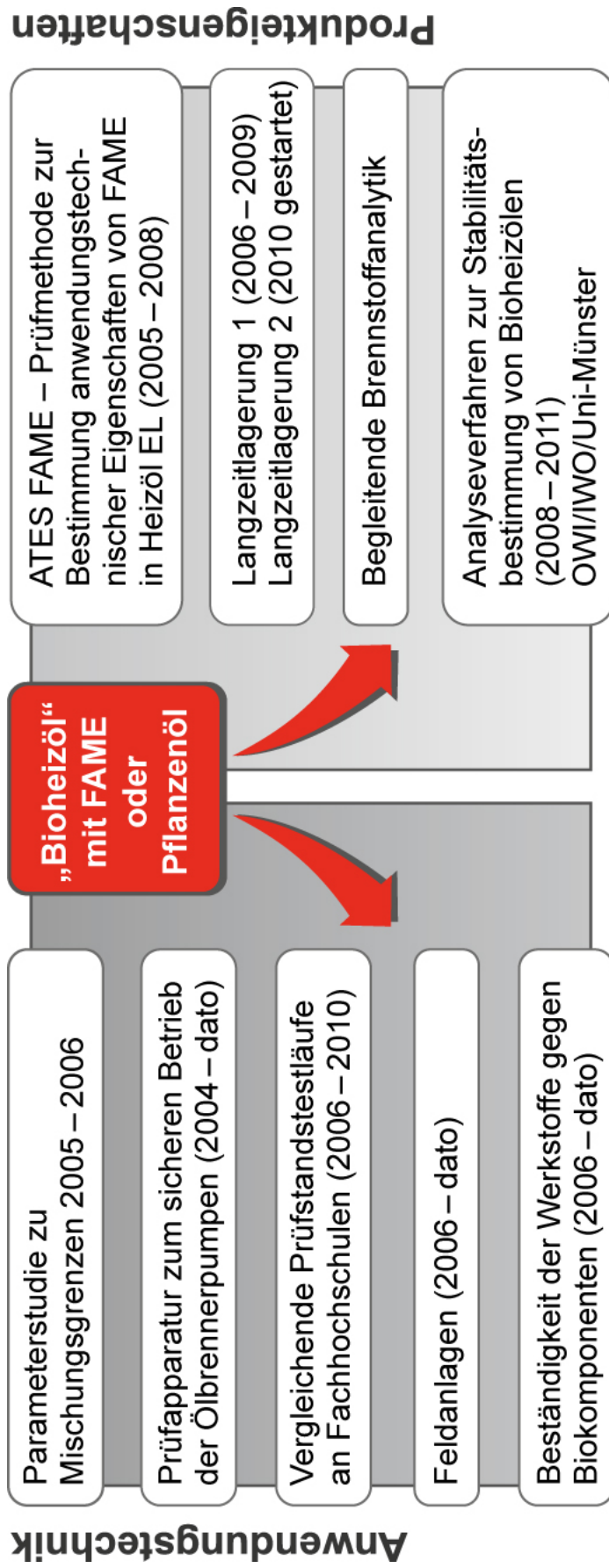
Rohstoff Produkt	Raps, Palme, Sonnenblume, Soja, Sesam	Tierische Fette, gebrauchte Speiseöle	Gesamte Pflanze, Müll, Gülle
<b>Pflanzenöl</b>			
<b>Keine Marktrelevanz</b> - geringe Produktstabilität und fehlende Logistik			
<b>FAME</b> (Fettsäuremethylester)			
<b>Seitens der Gerätehersteller limitieren die Buntmetalle in Ölanlagen den FAME-Anteil i.d.R. auf 10 %</b>			
<b>Hydrierte Öle/Fette</b>			
<b>Noch keine Marktrelevanz</b> - geringe Verfügbarkeit und hohe Marktpreise			
<b>BtL</b> (Biomass-to-Liquid)			
<b>Noch keine Marktrelevanz</b> - geringe Produktionskapazität und fehlendes Angebot			

## Erkenntnisse aus dem Betrieb





# IWO Bioheizölprojekte – Übersicht



## IWO Projekt – Parameterstudie Mischungsgrenzen (2005 - 2006)

- Versuche mit handelsüblichen Heizölbrennern und Mischungen von Heizöl mit Pflanzenöl bzw. FAME
- Beobachtungen im Technikum. Stabiler Betrieb mit
  - 10 % v/v Pflanzenöl bzw.
  - 20 % v/v FAME



10 % v/v Pflanzenöl

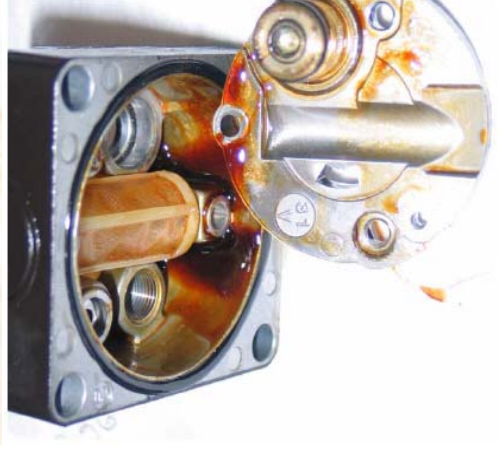


20 % v/v FAME

# IWO Projekt – Methodenentwicklung

## Tribologische Prüfapparatur (2004 - dato)

- Ziele
  - Entwicklung einer Prüfapparatur zur Untersuchung des brennstoffspezifischen Einflusses auf Betriebsstörungen bei Ölbrennerpumpen
  - Abgleich der Prüfapparatur zu Pumpenprüfständen
- Pumpenprüfstandsergebnis => wasserhaltige Tankschutzsysteme (z. B. IKS) nicht bioheizöltauglich



# IWO Projekt – Vergleichende Prüfstandstläufe

(2006 - 2010)

- Untersuchungen zum Einfluss der Installationsweise und des Installationswerkstoffes Kupfer auf die Produktqualität + Betriebssicherheit von Ölgeräten
  - 11 Paralleltests an baugleichen Ölgeräten
  - Brennstoffqualität: HEL s-arm + 20 % v/v FAME
  - Modifikationen nur bei der Ölleitungsinstallation
    - Einstrang / Zweistrang
    - Edelstahl / Kupfer
- Ergebnisse
  - Störungen aufgrund nicht ausreichender Brennstoffqualität bzw. ungeeigneter Brennergeometrie
  - Einfluss auf den Prüfständen aufgrund von kurzer Lagerzeit (max. 6 Monate) und hohem Durchsatz nicht darstellbar



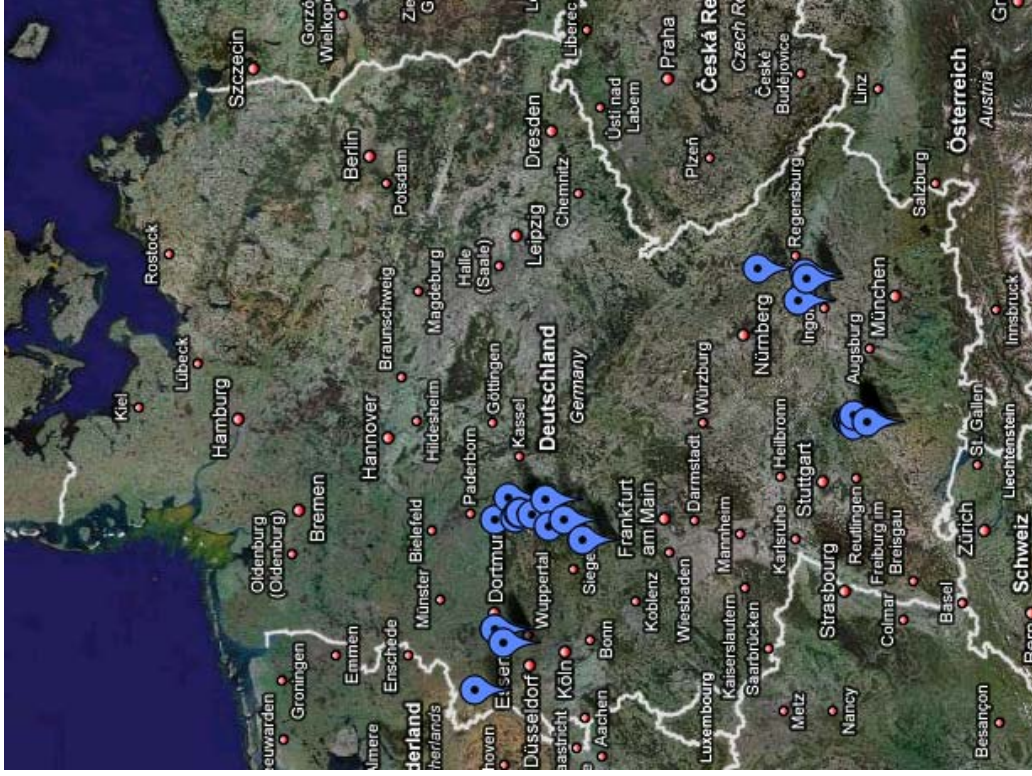
## IWO Projekt – Feldanlagen (2006 - dato)

- Praxisuntersuchungen an 17 Ölanlagen
- Einsatz von Bioheizölen mit
  - FAME (0,5 – 20 % v/v)
  - Pflanzenöl (5 -10 % v/v) => 2009 beendet!
- Ziele
  - Betriebssicherheit der Ölgeräte
  - Tauglichkeit von Anlagenkomponenten
  - Bestimmung der Anlageneffizienz
- Anlagen laufen zurzeit störungsfrei



## EHI eurofuel Feldtest (2006 - dato)

- Feldtest in 7 europäischen Ländern
- ca. 70 Feldanlagen, davon 30 in Deutschland
- in Deutschland unter Federführung des BDH (für die Heizgeräteindustrie) und IWO (für die Mineralölwirtschaft)
- alle 30 Anlagen laufen störungsfrei
- Geräteindustrie hat bereits ihre Produkte für den Einsatz von Bioheizöl mit bis zu 5 % Beimischung freigegeben
  - Einzelne Gerätehersteller für höhere Beimischmengen



## IWO Projekt – Werkstoffbeständigkeiten (2006 - dato)

- Untersuchungen zum Einfluss von Bioheizölen auf die Beständigkeit der in Ölanlagen verbauten Kunststoffwerkstoffe
  - 12 Kunststoffe (PE, PA, CA, NBR, NBR-H, NBR-C, FKM, PVC, GFK, POM, EP, PUR)
  - 7 Prüfföle
  - 7000 Werkstoffproben in 66 Prüffölbädern
  - periodische Entnahmen
  - Begleitende Kunststoffanalytik (Quellverhalten, Zug- und Kerbschlagfestigkeit etc.)
- Ergebnisse
  - alle Kunststoffproben bis 5 % FAME beständig
  - Details siehe Übersichtstabelle



## Zusammenfassung Workshop Werkstoffbeständigkeiten

Kunststoff	Einsatz in der Heizölverbraucheranlage	als geeignet eingestuft bis zu einem FAME Gehalt von
Polyamid (PA)	Lagerbehälter	20 %
Polyethylen (PE)		20 %
Glasfaserverstärkte Kunststoffe auf Polyesterbasis (GFK)		100 %
Fluor-Kautschuk (FKM)	Dichtungen	100 %
Polyoxymethylen (POM)	Schwimmer	
Celluloseacetat (CA)*	Filtertasse	
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)*	Dichtungen Brennerschläuche	5 % (dynamische Belastung, 24 Monate)
(NBR-H)		
(NBR-X)*		
	nicht üblich	nicht geeignet



# Relevante Ergebnisse für den Tankschutz

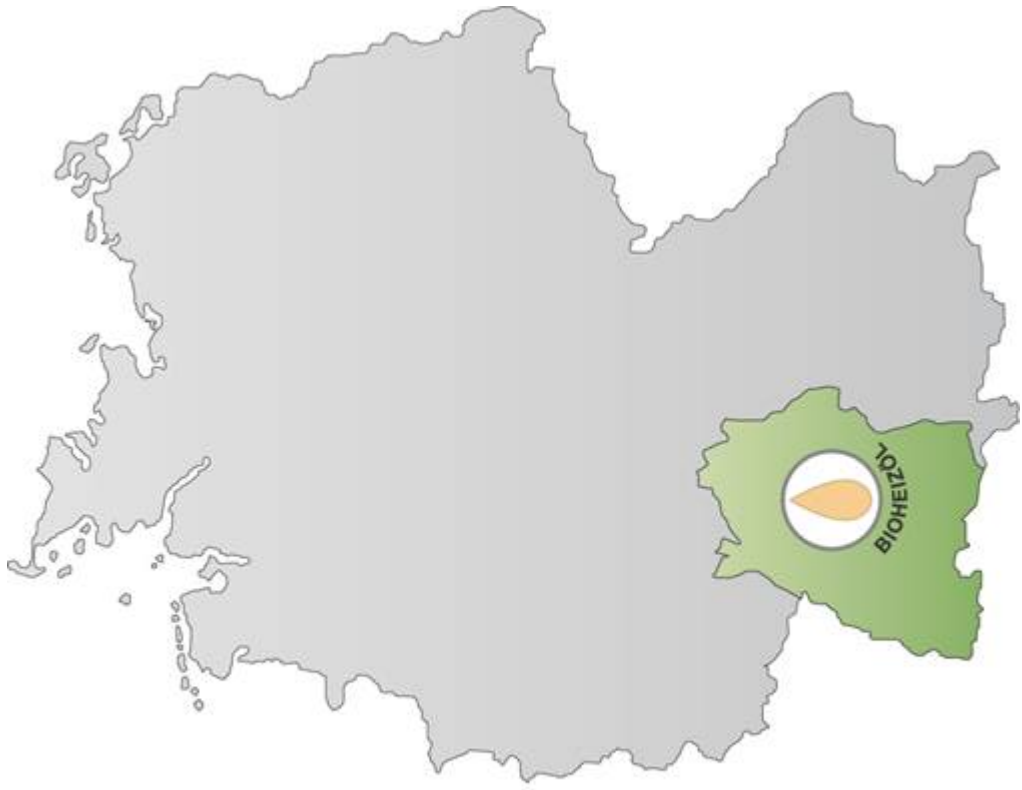
Kunststoff	Einsatz in der Heizölverbraucheranlage	als geeignet eingestuft bis zu einem FAME Gehalt von
Polyvinylchlorid (PVC)	Innenfolie für Lagerbehälter	20 %
Epoxidharze (EP-A) (EP-B) (EP-C)	Beschichtungen für Lagerbehälter	20 %  20 % (jedoch keine praktischen Erfahrungen)
Polyurethane (PUR I) (PUR II) (PUR III)	Beschichtungen für Lagerbehälter	5 %

## Heizöle mit FAME als Biokomponente – Empfehlungen für den Einsatz

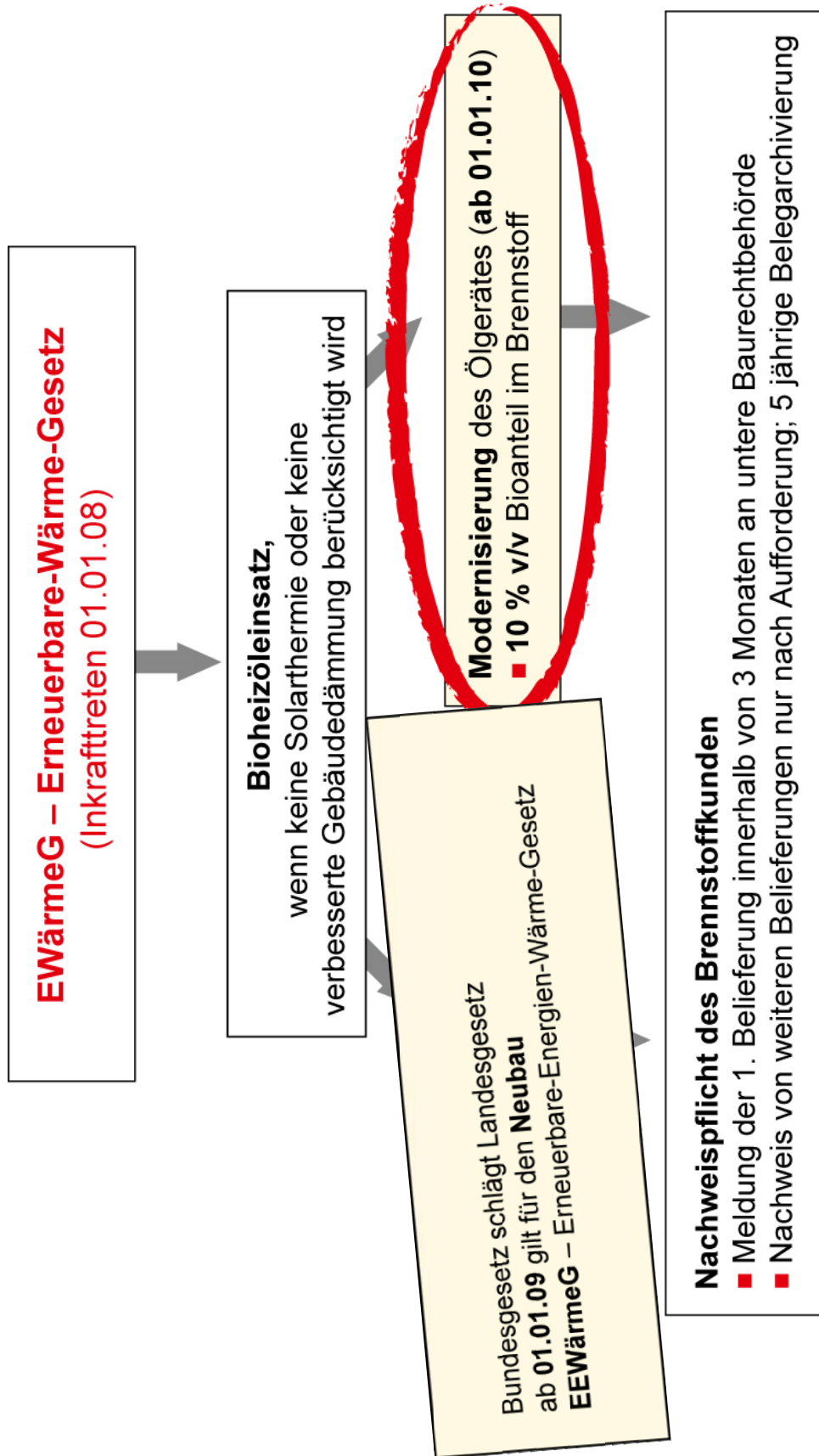
- **Keine Bioheizöl-Befüllung**
  - in Tanks mit wasserhaltigen Korrosionsschutzmassnahmen (z. B. IKS)
- **Bioheizöle mit max. 5 % v/v FAME**
  - in Neu- und Bestandsanlagen einsetzbar
  - gilt für die gesamte Ölanlage (Tank, Leitung, Gerät inkl. aller Bauteile)
- **Bioheizöle mit höheren Konzentration als 5 % v/v FAME**
  - Neuanlagen – Bau für einen entsprechenden Bioheizöleinsatz
  - Bestandsanlagen – ggf. bauliche Modifikationen erforderlich



# Beispiel Baden-Württemberg/EWärmeG



# Beispiel Baden-Württemberg/EWärmeG



# Praxistipp für den Handel in B-W

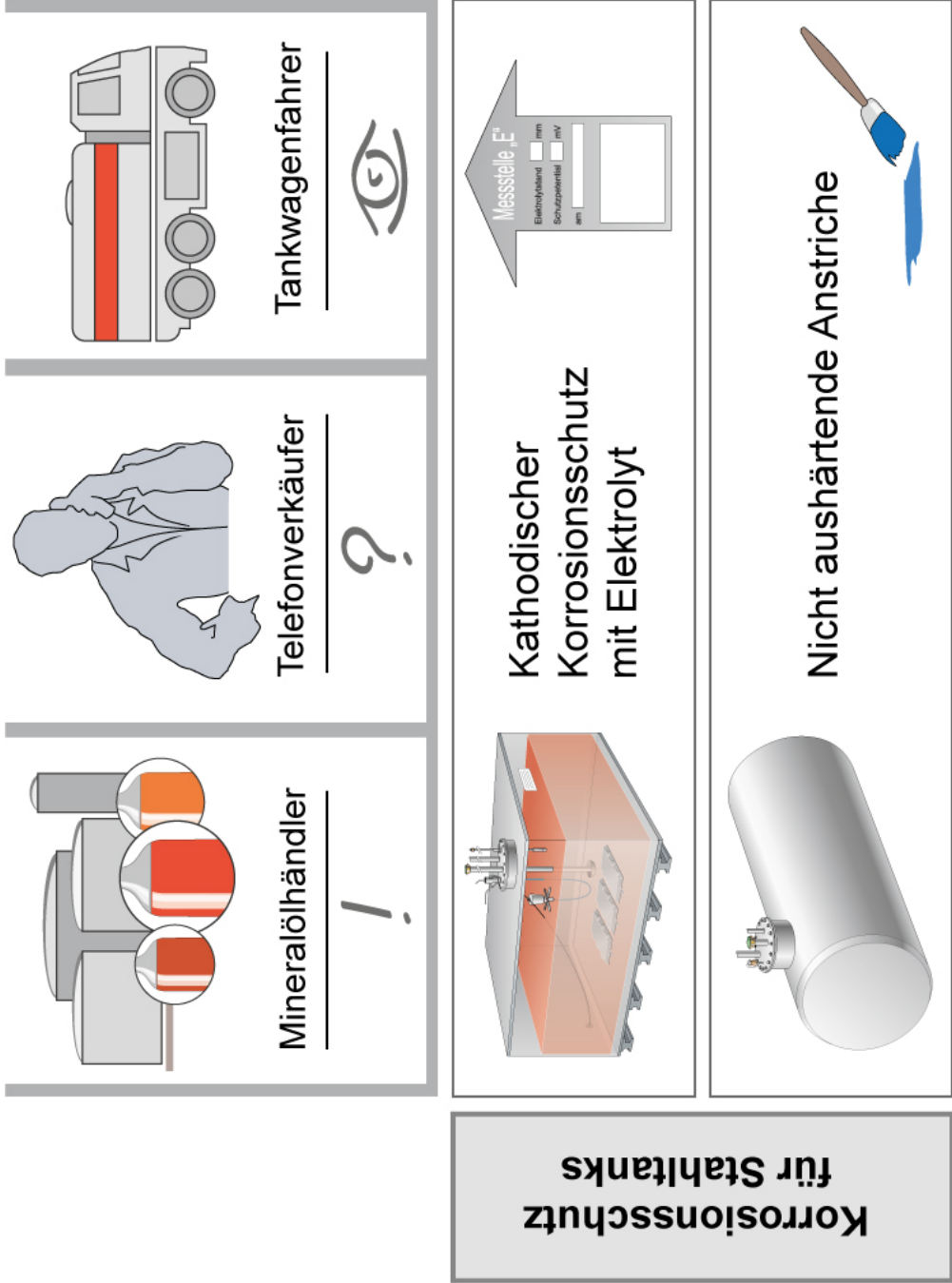
## Keine Bioheizöl-Befüllung – wie erkenne ich das?



Fachverband  
Sanitär Heizung Klima  
Baden-Württemberg



Verband für Energiehandel  
Südwest-Mitte e.V.

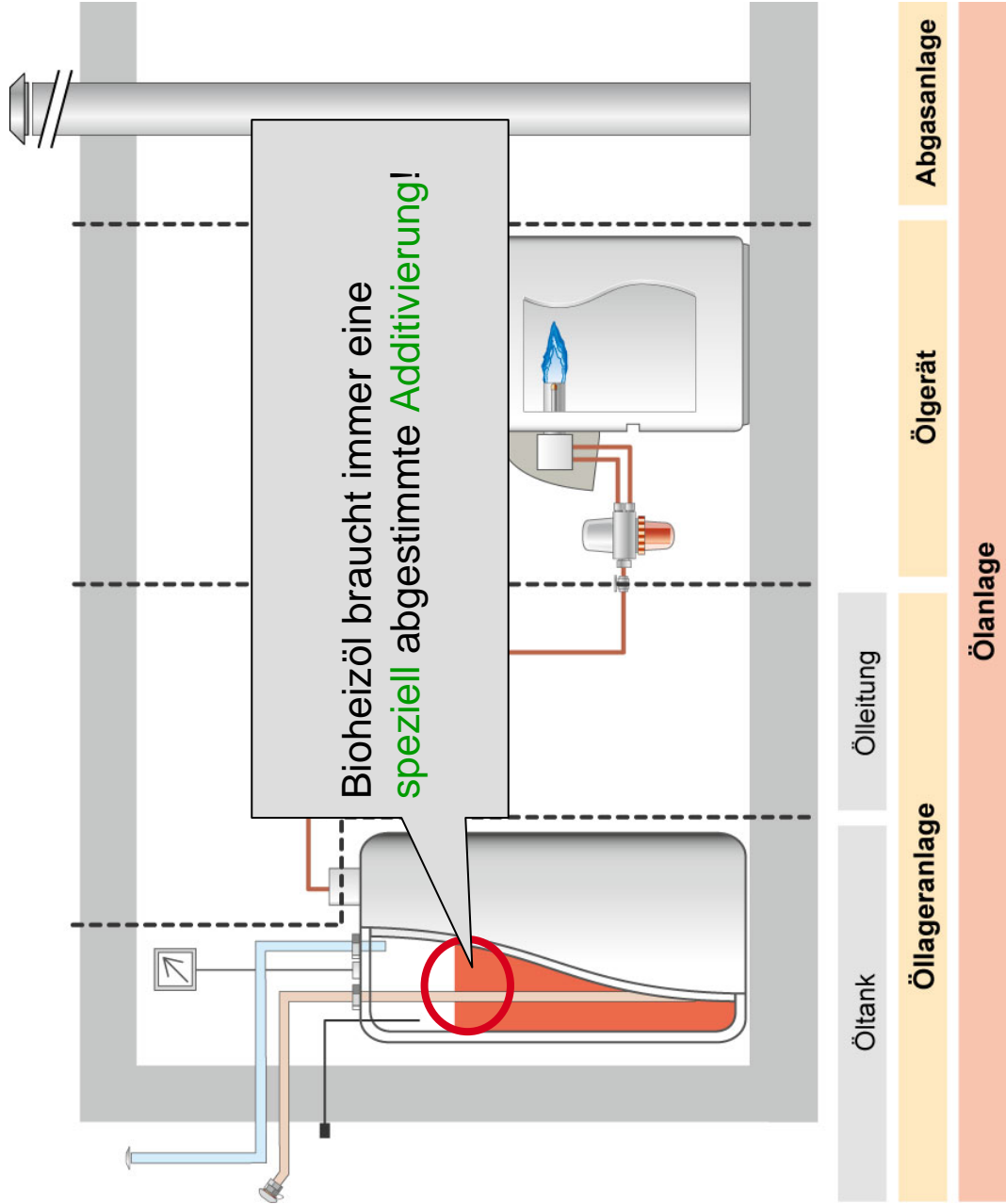


# Praxistipp für den Handel in B-W

## Was bedeutet Bioheizöl mit mind. 10 % v/v FAME?



Fachverband  
Sanitär Heizung Klima  
Baden-Württemberg

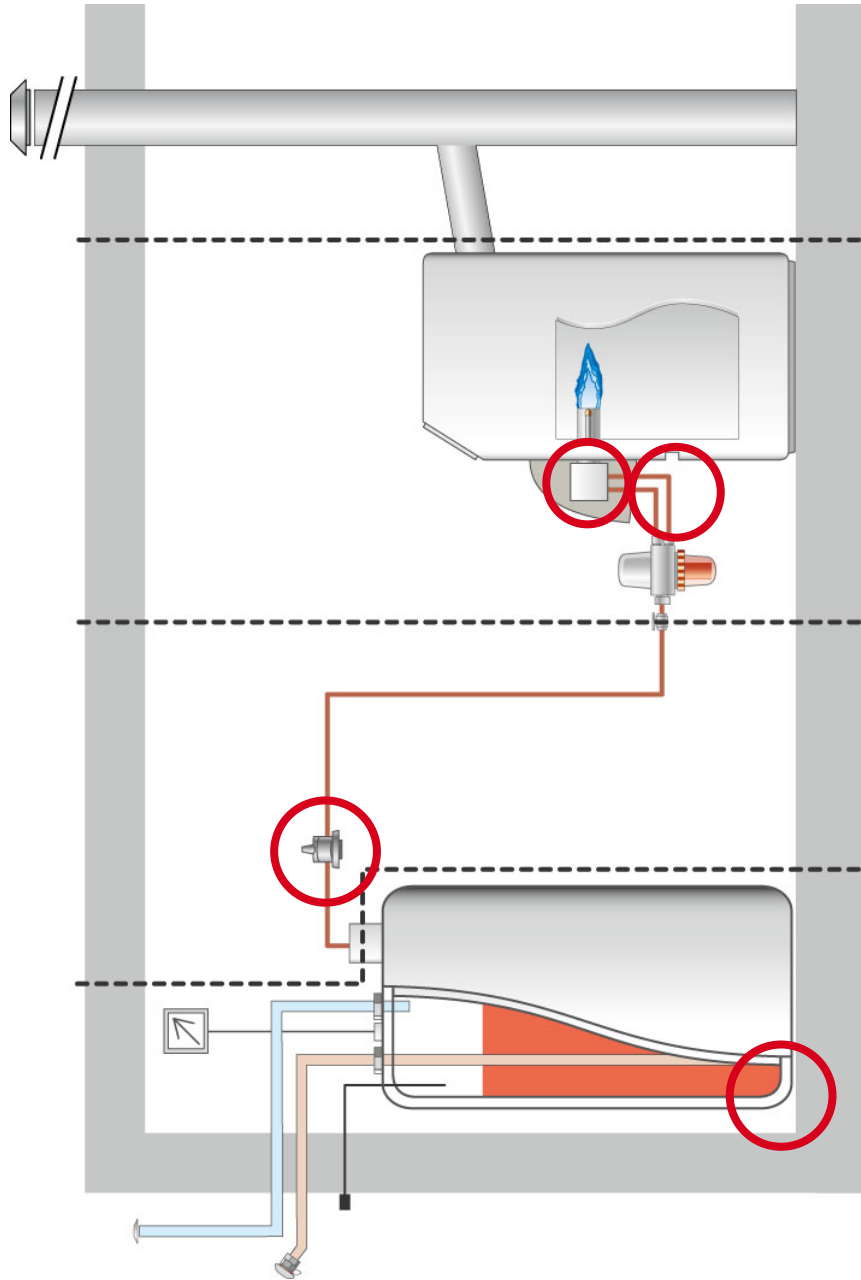


# Praxistipps für das Handwerk in B-W

## Was bedeutet Bioheizöl mit mind. 10 % v/v FAME?



Fachverband  
Sanitär Heizung Klima  
Baden-Württemberg

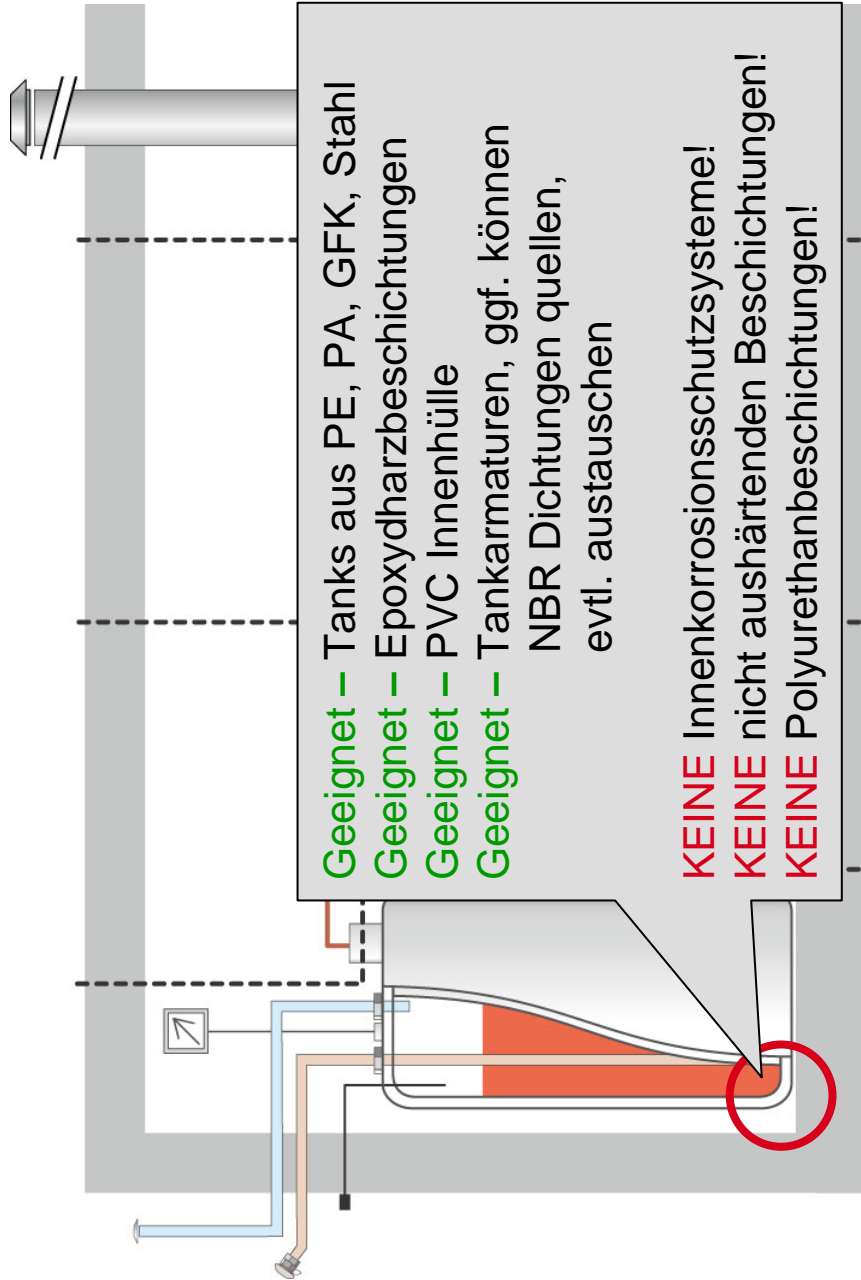


# Öltank mit Armaturen

## Bioheizöl mit mind. 10 % v/v FAME

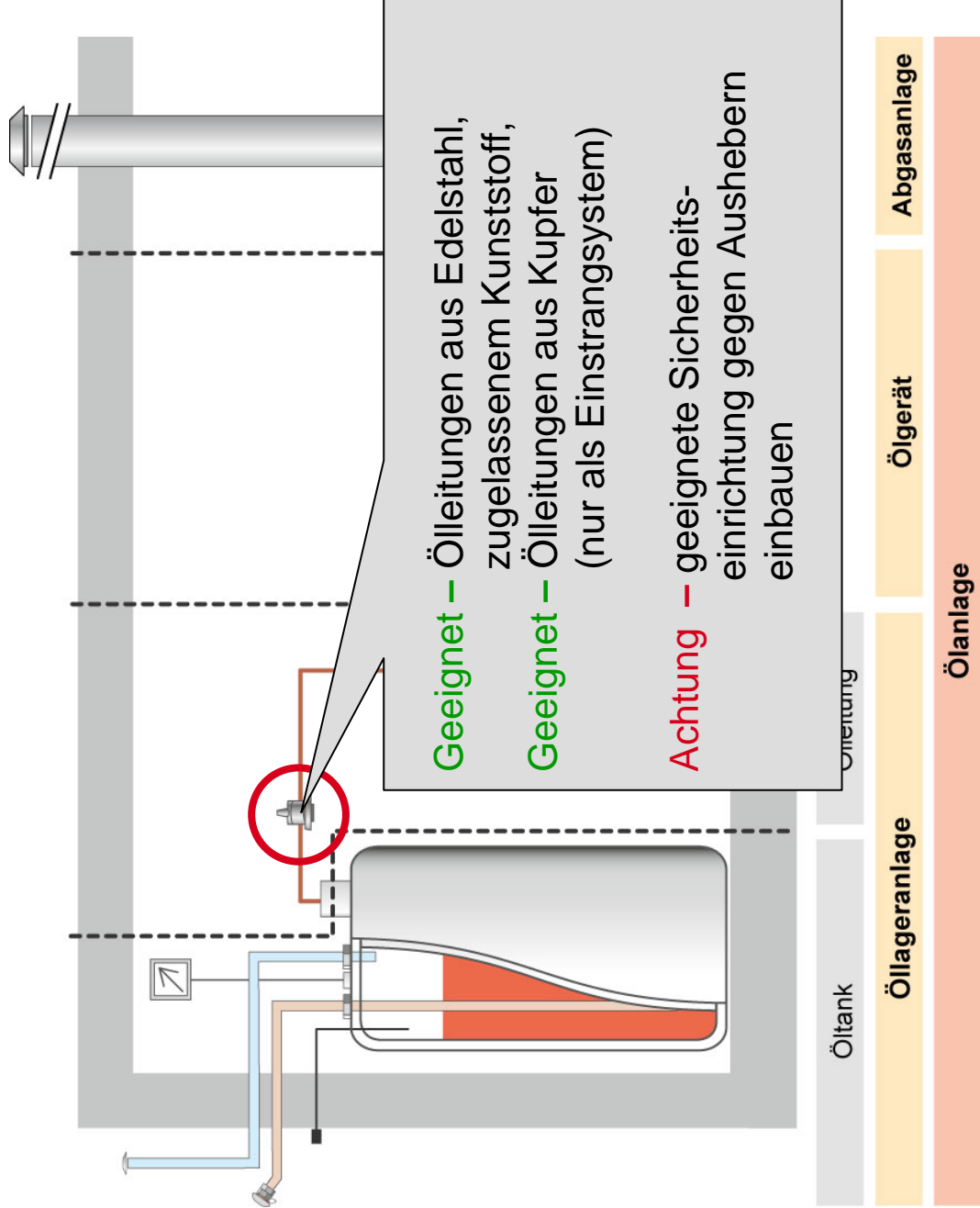


Fachverband  
Sanitär Heizung Klima  
Baden-Württemberg





# Ölleitung Bioheizöl mit mind. 10 % v/v FAME

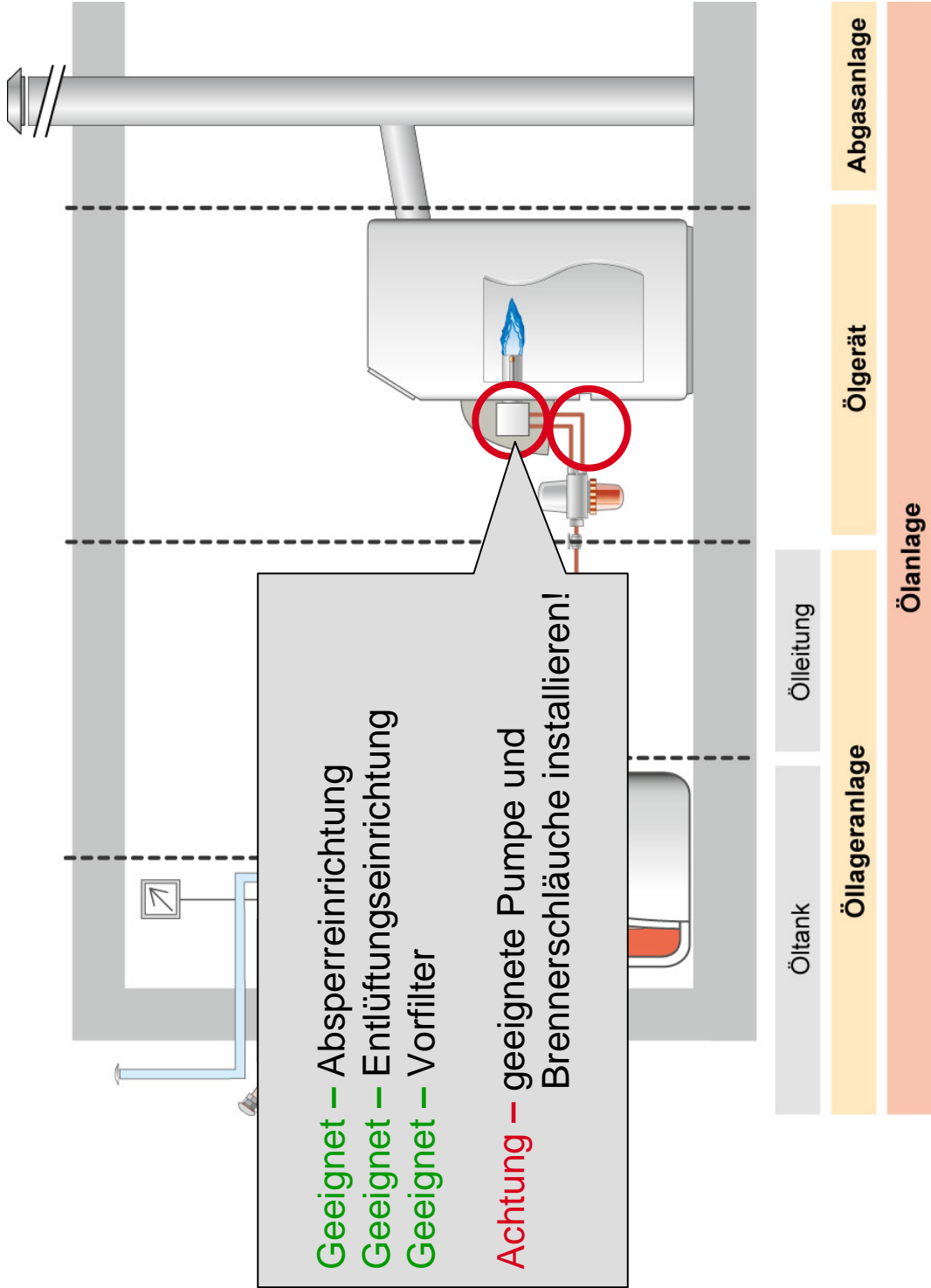


# Ölgerät

## Bioheizöl mit mind. 10 % v/v FAME

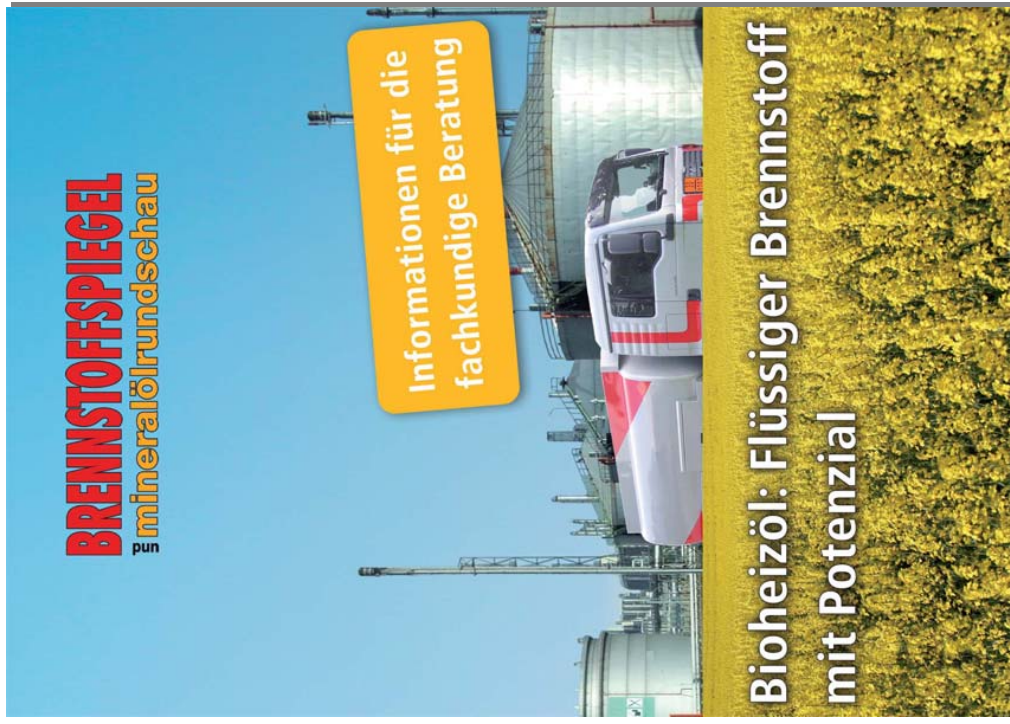


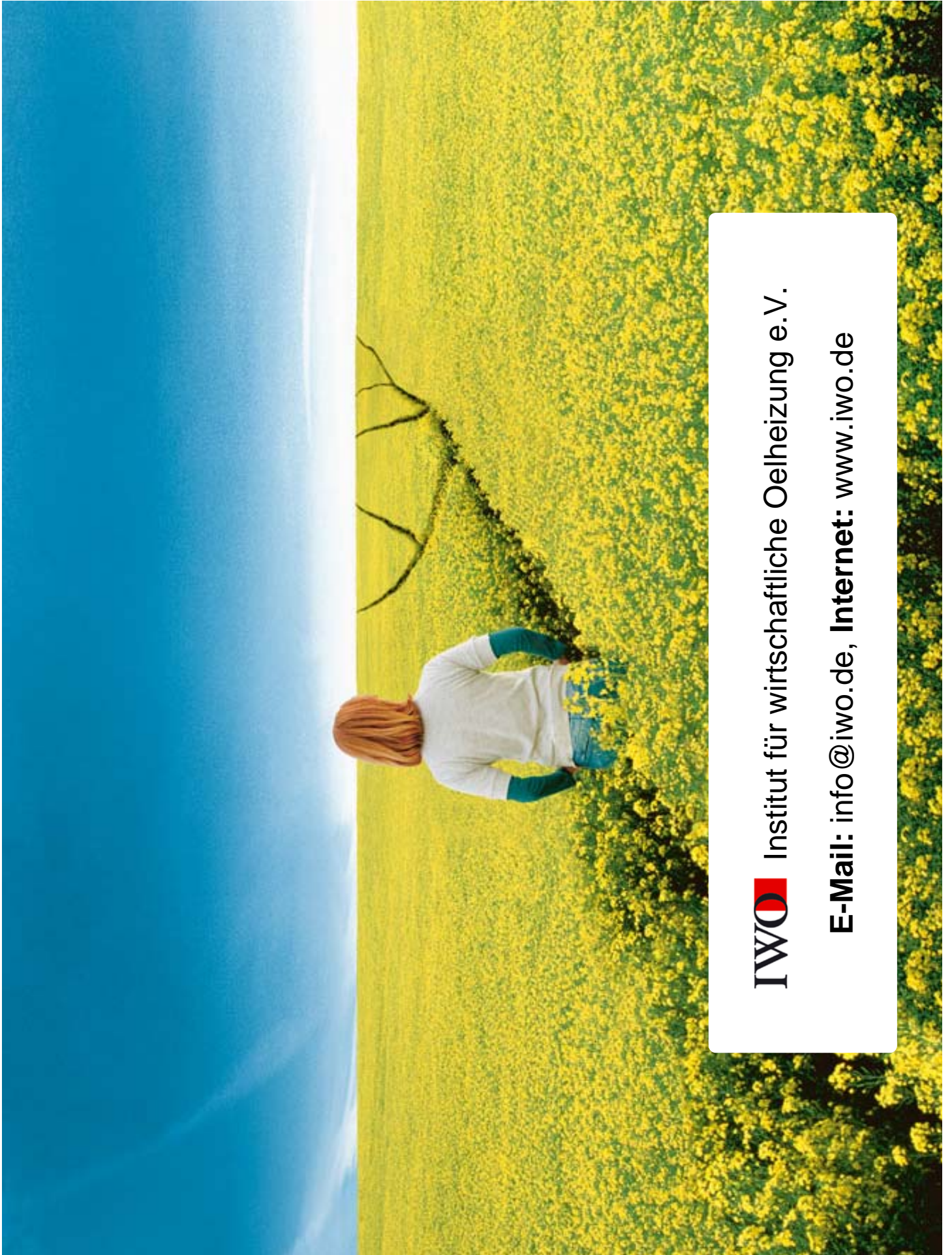
Fachverband  
Sanitär Heizung Klima  
Baden-Württemberg



## Informationen für Handwerk und Handel

- IWO/FV SHK – Infolyer „Heizöl EL mit FAME als Biokomponente/ Praktische Tipps für Handwerk und Handel“
- Sonderdruck von Brennstoffspiegelartikeln zum Thema „Bioheizöl“ inkl. Herstellerlisten von geeigneten Ölanlagenkomponenten
- IWO/VEH – Infolyer „Das Erneuerbare-Wärme-Gesetz in Baden-Württemberg“





**IWO** Institut für wirtschaftliche Oelheizung e.V.

**E-Mail:** [info@iwo.de](mailto:info@iwo.de), **Internet:** [www.iwo.de](http://www.iwo.de)

**Anhang 4: Fragenkatalog für die Expertengruppe  
Anwendungstechnik**

## Fragenkatalog Expertengruppe Anwendungstechnik

- Unter welchen Voraussetzungen wäre eine Beimischung von 10 % v/v FAME seitens der Gerätehersteller akzeptiert?
- Unter welchen Voraussetzungen wäre die Lagerung bei einer Beimischung von 10 % v/v FAME akzeptiert?
- Unter welchen Voraussetzungen wäre auch eine Beimischung von größer 10 % v/v FAME möglich/akzeptiert und wie lange dauert das?

## Anwendungstechnische Voraussetzungen Beimischung von 10 % v/v FAME

- Brennstoffanforderungen
  - **Cleaning Effekt** (Filter, Unterdruck 0,2 bar, großflächige Filtereinsätze, z. B. Papierfilter, Filterwechsel alle 12 Monate), optional Tankreinigung ohne Restmenge, ggf. auch über Additivierung beherrschbar
  - **genormte und zugesicherte Brennstoffqualität *Brennstoffgruppe***
  - **Referenzöl für Prüfungen (z. B. Material) *Brennstoffgruppe***
  
- Einschränkungen beim Bestand
  - Modifikationen: Ölpumpe, Einstrang, Ölschläuche, große Filter
  - Verdampfungsbrenner nicht uneingeschränkt geeignet („Schutzsorte“ erforderlich)
  
- Freigabe des Geräteherstellers
  - Installations- und Betriebsvorgaben

## Anwendungstechnische Voraussetzungen Lagerung bei Beimischung von 10 % v/v FAME

- Zulassung *Rahmenbedingungen*
- Additivierung *Brennstoffgruppe*
  - Buntmetalle
  - Alterung
- Einstrangsystem
- Sicherheitseinrichtung gegen Aushebern
- ggf. Nachrüstung Entnahmesystem



## Anwendungstechnische Voraussetzungen Beimischung von größer 10 % v/v FAME

- Brennstoffanforderungen
  - **Cleaning Effekt** (Filter, Unterdruck 0,2 bar, großflächige Filtereinsätze, z. B. Papierfilter, Filterwechsel alle 12 Monate), optional Tankreinigung ohne Restmenge, ggf. auch über Additivierung beherrschbar
  - **genormte und zugesicherte Brennstoffqualität *Brennstoffgruppe***
  - **Referenzöl für Prüfungen (z. B. Material) *Brennstoffgruppe***
  
- Einschränkungen beim Bestand
  - Modifikationen: Ölpumpe, Einstrang, Ölschläuche, große Filter
  - Verdampfungsbrenner nicht uneingeschränkt geeignet („Schutzsorte“ erforderlich)
  
- Freigabe des Geräteherstellers
  - Installations- und Betriebsvorgaben

## Anwendungstechnische Voraussetzungen Beimischung von größer 10 % v/v FAME (Bsp.: 20 v/v %)

- Anforderungen der Gerätehersteller
  - Buntmetalle austauschen in Vorwärmern und Pumpen (wäre bei entsprechender Anforderung innerhalb von 12 Monaten möglich)
  - Brenner/Geräte müssten getestet werden
  - Freigabe der Hersteller (dauert mindestens 24 Monate)
- Denkanstoß:
  - Ist FAME-Beimischung die Zukunftsoption?

**Anhang 5: Präsentation – Zusammenfassende  
Darstellung des Sachstandes hinsichtlich  
der Rahmenbedingungen**



# **Heizöl mit biogenen Komponenten Rahmenbedingungen**

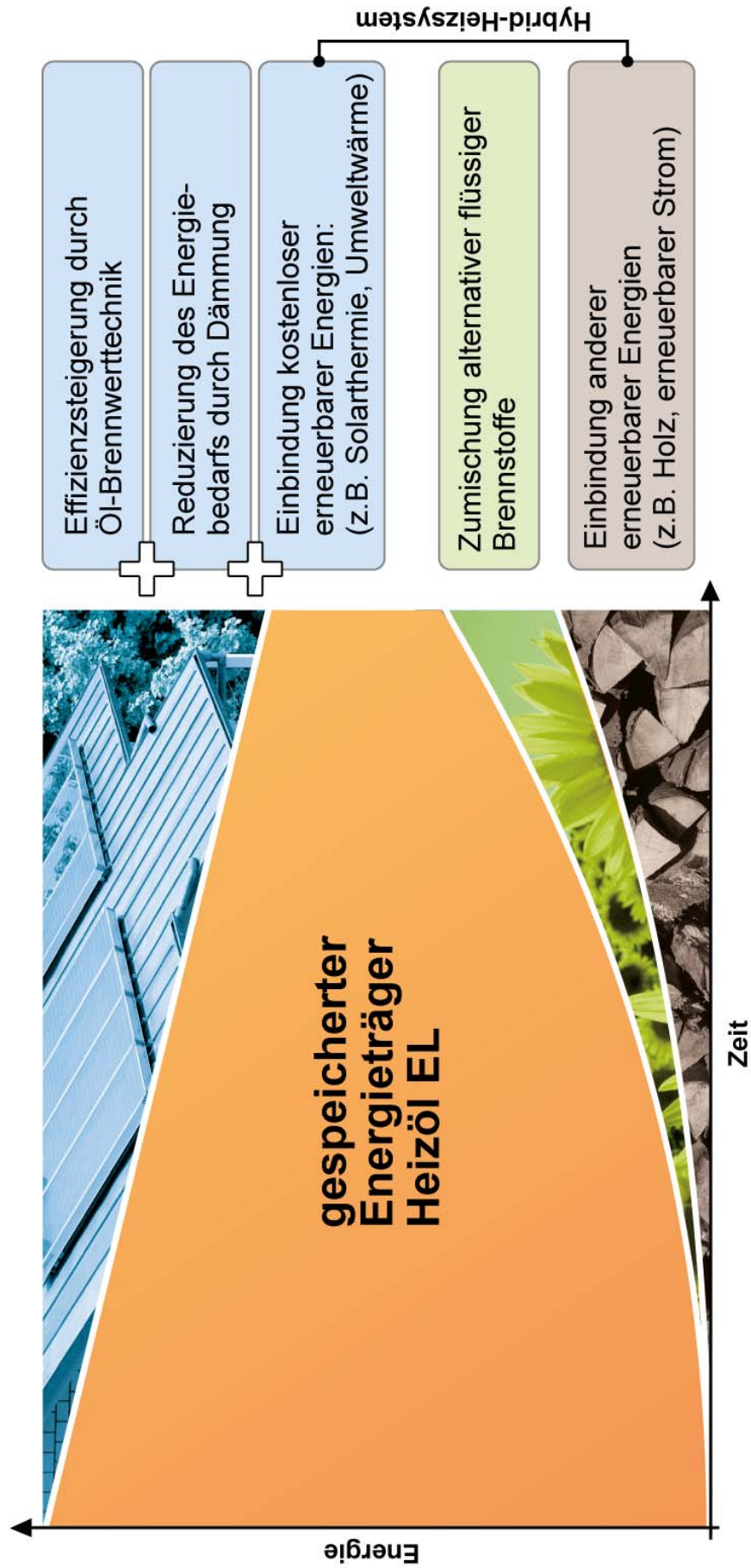
**Dr. Ernst-Moritz Bellinggen**

**Hamburg, 20.10.2010**

## Warum flüssige Biobrennstoffe?

- Flüssige Biobrennstoffe helfen bei der „Reduktion des Primärenergiebedarfs und der Treibhausgasemissionen“
  - Die energiepolitischen Ziele (20-20-20) können nur dann erreicht werden, wenn auch Biobrennstoffe eingesetzt werden (Studie BDH/Kleemann)
  - Biobrennstoffe sind eine Möglichkeit die Forderungen der regionalen Wärme Gesetze (derzeit nur B-W) zu erfüllen
- Flüssige Biobrennstoffe erhöhen die Versorgungssicherheit
  - Produktion in Deutschland
  - Import aus verschiedenen Herkunftsländern
  - Infrastruktur und Technologie flächendeckend vorhanden
- Flüssige Biobrennstoffe sind ein idealer Energiespeicher
  - Energiebedarf und regenerative Energieproduktion können zeitlich nicht aufeinander abgestimmt werden. Die Energiespeicherung gewinnt an Bedeutung, flüssige Biobrennstoffe können hier einen wichtigen Beitrag leisten

# Zukunftsperspektiven für flüssige Brennstoffe



## Warum flüssige Biobrennstoffe?

- Fossile Brennstoffe sind aus Kundensicht nicht nur „alt“ sondern auch veraltet. Die Zukunft gehört erneuerbaren Energien
- Fossile Brennstoffe sind endlich, erneuerbare Energien sichern eine dauerhafte Energieversorgung
- Fossile Brennstoffe müssen importiert werden, erneuerbare Energien können im Land gewonnen werden
- Nur „zukunftsfähige“ Energieträger werden in der politischen Diskussion berücksichtigt
- Biobrennstoffe geben flüssigen Energieträgern eine Perspektive

# Flüssige Biobrennstoffe sind ein idealer Energiespeicher

- Energieversorgungsstrukturen werden sich verändern
  - Durch verstärkte Wärmedämmung und Einbindung von Solarwärme wird der Energiebedarf von Gebäuden reduziert
  - Ein hoher Prozentsatz des Energiebedarfs wird nur in wenigen Wintermonaten benötigt
  - Der regenerative Anteil im Erdgas und insbesondere im Strom wird in den nächsten Jahren deutlich steigen
  - Leitungsgebundene Energieträger (Erdgas, Strom) haben mit diesen „Spitzenlastprofilen“ systembedingt wirtschaftliche und technische Probleme (Spitzenlast kostet Geld)
- Vor Ort gespeicherte Energie kann dazu beitragen Spitzenlasten zu vermeiden
- Der Öltank mit flüssigen (Bio) Brennstoffen ist ein idealer Langzeit Energiespeicher und gewinnt somit an Bedeutung



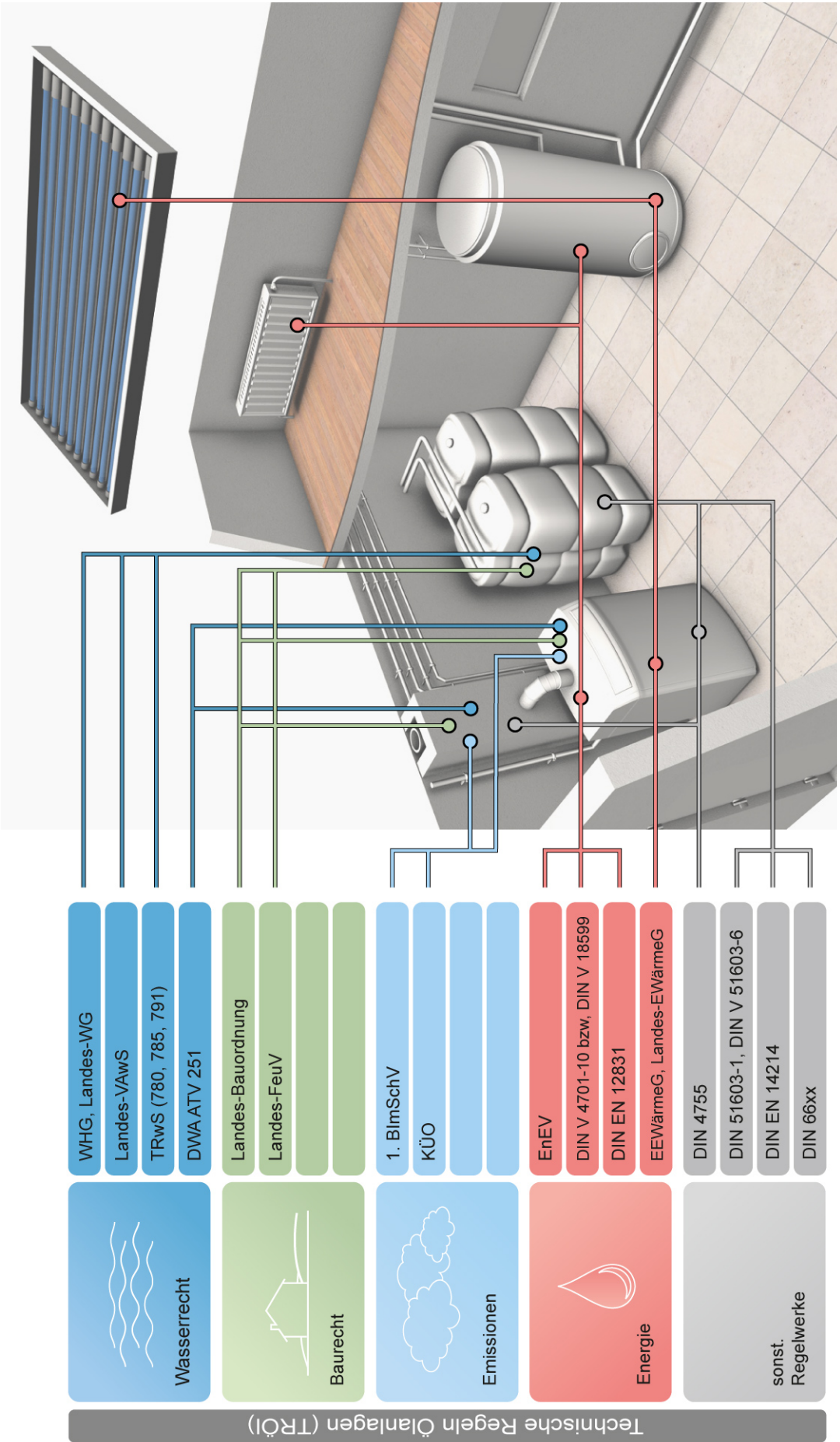
## Biobrennstoffe im Wärmemarkt

- BDH/Kleemann Studie „Die Chancen von Biogas und Bioöl im Wärmemarkt“
  - Entwicklung eines Szenarios für einen langfristig nachhaltigen Wärmemarkt im Gebäudebereich
  - Durchführung von Modellrechnungen zu verschiedenen Szenarien (TrendszENARIO, Bio-EffizienzszENARIO)
  - Aufzeigen der Möglichkeiten zum Einsatz von Biogas und Bioöl bei der Raumheizung
  - Aufzeigen von Hemmnissen, sowie Möglichkeiten die gesteckten Ziele zu erreichen
- Untersuchung von verschiedenen Szenarien zeigen, dass die klimapolitischen Ziele (20-20-20 bis 2020) nur durch die zusätzlichen Maßnahmen des „Bio-Effizienzszenarios“ erreicht werden.

## Bioöl im Wärmemarkt (Studie BDH/Kleemann)

- **Ergebnisse und Perspektiven**
  - Die flächendeckende Nutzung von Biogas und Bioöl kann unabhängig von den Erneuerungszyklen der Heizungsanlagen und der Gebäudehülle durchgeführt werden
  - Die flächendeckende Bereitstellung von Bioöl ermöglicht bzw. beschleunigt die Erreichung der Klimaschutzziele
  - Jeder Hausbesitzer, der mit Öl oder Gas heizt, kann und muss sich mit den Themen Biobrennstoff, Wärmenutzung und Klimaschutz auseinandersetzen
  - Herstellung und Verteilung von Bioöl sind bereits heute möglich
  - Die Nutzung von Bioöl wird zukünftig zunehmend wirtschaftlich werden

# Rechtliche Rahmenbedingungen für das System Ölheizung



## Freigaben durch Gerätehersteller

- Freigabe der Hersteller für Anlagen im Bestand

- BDH Informationsblatt 21

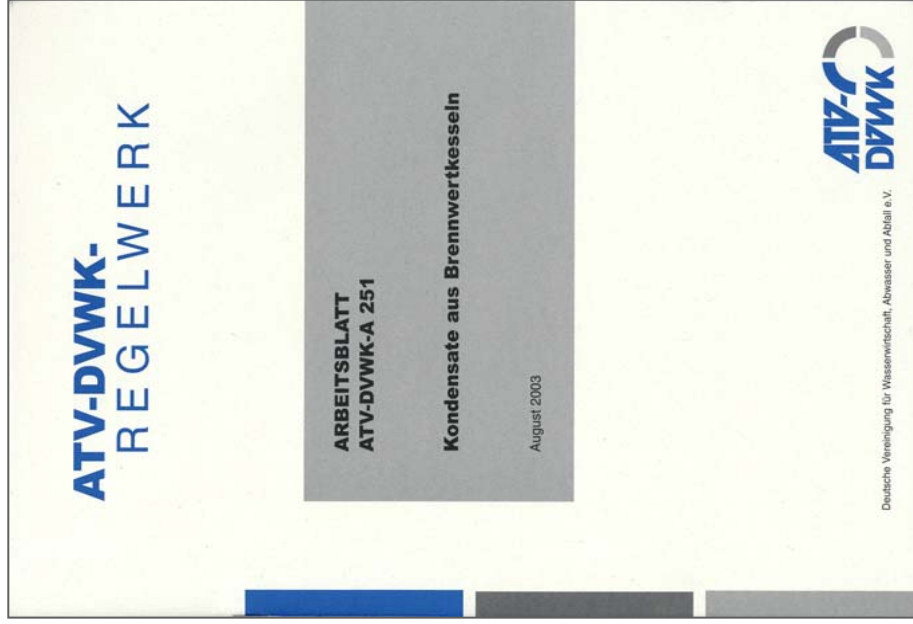
Der bisherige Erfahrungshintergrund erlaubt zurzeit den Einsatz von maximal 5% biogener Komponenten in schwefelarmen Heizöl EL ohne eine Einschränkung der Gewährleistungen für Betriebssicherheit, Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit der Feuerungsanlage seitens der Geräteindustrie. Der Hersteller kann jedoch in Abhängigkeit von Produkt und Ausstattung abweichende Angaben machen.

- Freigabe durch Hersteller für neue Anlagen

- herstellerspezifisch bis 10%, bis 20%

## ATV Arbeitsblatt A 251 – Kondensate aus Brennwertkesseln

- Arbeitsblatt vom August 2003 (zurzeit gültig), derzeit in Überarbeitung
- gilt für Einleitung von Kondensaten aus Feuerstätten und Verbrennungsmotoren in das öffentliche Abwassernetz
- Neutralisationspflicht für Ölheizungsanlagen (< 200 kW) entfällt, wenn sie mit Heizöl schwefelarm DIN 51603-1 betrieben werden
- neu in der derzeitigen Entwurfsfassung: Befreiung von der Neutralisationspflicht auch für Brennstoffe nach DIN V 51603-6



## Brennstoffnormung, Sitzung des AA634 am 17.09.2010

### Neu in der DIN 51603 Teil 1:

- Paraffinische Mitteldestillatkomponenten aus Synthese oder Hydrotreatment der Ausgangsstoffe (Gase, Biomasse oder Kohle) sind als Komponente zulässig
  - Hydrierte Pflanzenöle (HVO) sind somit als Biokomponente möglich
- Der Grenzwert für thermische Stabilität nach DIN 51371 wurde auf maximal 140 mg/kg Sediment festgelegt
  - Methode ist auf Bioöle DIN V 51603-6 nicht anwendbar
- Der Wert für die Lagerstabilität nach DIN 51471 ist zukünftig anzugeben
  - Methode ist auf Bioöle DIN V 51603-6 nicht anwendbar

Der Entwurf der DIN 51603 Teil 1 wird 2010 veröffentlicht

## Brennstoffnormung, Sitzung des AA634 am 17.09.2010

### Neu in der DIN V 51603-6:

- Die normgerechte Bezeichnung in Abhängigkeit vom Volumengehalt der Biokomponente wurde an die aktuellen Erfordernissen in Baden-Württemberg angepasst

Bezeichnung	Biokomponente % (V/V)
Heizöl DIN V 51603-6 EL A	≤ 3
Heizöl DIN V 51603-6 EL A Bio 5	> 3 bis ≤ 5,9
Heizöl DIN V 51603-6 EL A Bio 10	> 5,9 bis ≤ 10,9
Heizöl DIN V 51603-6 EL A Bio 15	> 10,9 bis ≤ 15,9

Der Weißdruck der DIN V 51603-6 wird 2010 veröffentlicht

# Tank

- **Stahltank DIN 66xx**
    - **Geregelt über Bauregelliste**
      - zulässige Medien in DIN 6601 gelistet
  - **Beschichtungen und Innenhüllen**
    - **Zulassung durch DIBt über Mediengruppen**
      - Mediengruppe 3 Heizöl und Dieselmotortreibstoff (ohne FAME)
      - Mediengruppe 3a Dieselmotortreibstoff mit max. 5 % FAME nach DIN EN 14214
      - Mediengruppe 3b Dieselmotortreibstoff mit max. 20 % FAME nach DIN EN 14214
  - **Kunststofftanks**
    - **Zulassung durch DIBt über Medienliste**
      - Heizöl nach DIN 51603-1
      - Diesel mit nach DIN EN 590 (kann 5% FAME enthalten)
      - FAME als Dieselmotortreibstoff nach DIN EN 14214
      - FAME als Heizöl nach DIN EN 14213
      - Mischungen der Medien sind derzeit nicht zulässig
- Zum Betrieb mit Bio10 müsste der Tank für Heizöl und FAME zugelassen sein und eine Mischung der Medien zulässig sein, oder
- der Hersteller muss die Zulassung mit einem neuen Medium nach DIN V 51603-6 mit 10 % FAME nach DIN EN 14214 beantragen



## Mineralölsteuer

- **Steuerliche Behandlung**
  - Herstellung (Mischung) von Bioölen im Tanklager (steuerlich ungünstig)
  - Getrennte Lieferung, Mischung im Kundentank (technisch und logistisch aufwändiger)
- **Temperaturmengenumwertung**
  - Polynom der PTB ist auch für Bioheizöl anwendbar
- **Kennzeichnung**
  - Seitens der Finanzaufsicht/Zoll ist die derzeitige Markierung des Brennstoffes mit bis zu 20% FAME Anteil akzeptiert

# Wasserrecht

- Wassergefährdungsklassen
- Listung in Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS)
  - FAME → WGK 1
  - Heizöl EL → WGK 2
- Listung von Bioölen in VwVwS noch offen
  - Möglich durch Selbsteinstufung und Vorlage beim UBA
- Stoffliche Einstufung wird zukünftig in der geplanten Verordnung für Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAUwS) geregelt
  - Ziel ist eine praktikable Einstufung von HEL und Bioölen

# EnEV und 1. BImSchV

- **DIN V 4701/DIN V 18599**
  - Primärenergiefaktor von erneuerbaren Brennstoffen (Biogas, Bioöl) wird in der DIN V 4701/DIN V 18599 auf 0,5 festgesetzt (HEL und Erdgas sonst 1,1)
- **EnEV**
  - Nach Energieeinsparverordnung (EnEV) 2009 darf der Primärenergiefaktor von 0,5 nur verwendet werden, wenn die flüssige oder gasförmige Biomasse in unmittelbarem räumlichen Zusammenhang mit dem Gebäude erzeugt wird → quasi Ausschluss einer besseren Bewertung
- **1. BImSchV**
  - Regelbrennstoff nach § 3 Nr. 9
    - Heizöl nach DIN 51603-1 und andere leichte Heizöle mit gleichwertiger Qualität sowie, naturbelassene Pflanzenöle oder Pflanzenölmethylester,
    - Beimischungen von beispielsweise Bioheizölen zu Heizöl EL sind möglich, wenn eine gleichwertige Qualität vorliegt. (Begründung zum Entwurf)

# „Erneuerbare-Energien-Wärmegesetz“ (EEWärmeG Bund – 07.08.08)

## ■ Theoretische Erfüllungsmöglichkeit für die anteilige EE-Nutzungspflicht

### ■ Anteilige Nutzung flüssiger Biomasse in Öl-Brennwertkesseln

- Wärmeenergiebedarfs muss zu min. 50 % durch flüssige Biomasse gedeckt werden
- Erzeugung der flüssigen Biomasse muss künftig den Anforderungen der geplanten Nachhaltigkeits-Verordnung entsprechen

### ■ Aktuelle Situation

- bislang gibt es keine Hersteller, die entsprechende Produkte und Brennstoffe anbieten

### ■ Fazit

- derzeit **keine** praktikable Option



# EWärmeG BW – Gesetz zur Nutzung erneuerbarer Wärmeenergie in Baden-Württemberg

- Inkrafttreten: 01.01.2008
- Geltungsbereich
  - Bestandsgebäude in denen ab dem 01.01.2010 die Heizungsanlage ausgetauscht wird
- Der Energiebedarf für Heizung und Warmwasser kann mit mindestens 10 % erneuerbarer Energie gedeckt werden, z. B. durch:
  - Bioöl
  - Biomasse
  - Solarthermie
  - Wärmepumpe (JAZ  $\geq$  3,5)
  - Biogas
- Ersatzweise Erfüllung
  - Unterschreitung der EnEV
  - Nutzung von KWK
  - Anschluss an Wärmenetz (wenn mit KWK oder EE betrieben)

Stand: EWärmeG BW vom 07.11.2007

## Bestätigung über Erfüllung des EWärmeG B-W

- Bei der erstmaligen Belieferung mit Bioölen müssen verpflichtete Betreiber und Brennstoffhändler die Erfüllung der Anforderungen des EWärmeG mittels Formblatt nachweisen
- Brennstoffhändler muss bei jeder Lieferung den regenerativen Anteil des Brennstoffes ausweisen
- Nachweise über spätere Brennstofflieferungen müssen der Behörde nur auf Nachfrage vorgelegt werden
- Nachweise des Brennstoffhandels müssen fünf Jahre aufbewahrt werden

# Lieferschein, Bestätigung für Wärmegesetz B-W

Gesetz zur Nutzung erneuerbarer Wärmeenergie in Baden-Württemberg (EWärmeG)

Nachweisführung nach § 6 EWärmeG für Wohngebäude im Bestand / Bioloil oder Biogas

*Diese Vorlage kann als Nachweis nach § 6 EWärmeG der unteren Bauerechtsbehörde vorgelegt werden.*

<p><b>A. Allgemeine Angaben zum Eigentümer oder Erbauberechtigten des Wohngebäudes</b></p>			
Vorname	Name		
Straße und Hausnummer	Postleitzahl	Ort	
Anschrift des Wohngebäudes, auf das sich der Erfüllungsnachweis bezieht, falls abweichend von obiger Adresse			
Straße und Hausnummer	Postleitzahl	Ort	
Datum des Austausches der Heizanlage			
<p><b>B. Pflichterfüllung: Bioloil/Biogas</b></p>			
<p><b>I. Vereinfachter Erfüllungsnachweis (§ 4 Abs. 3 EWärmeG)</b></p>			
Die Heizanlage deckt den gesamten Jahreswärmebedarf (Heizung + Warmwasser) des Gebäudes. <input type="checkbox"/>			
a) Mindestens 10% des Brennstoffbedarfs der Heizanlage werden mit Biogas gedeckt. <input type="checkbox"/>			
oder			
b) Mindestens 10% des Brennstoffbedarfs der Heizanlage werden mit Bioloil gedeckt. <input type="checkbox"/>			
<p>Als Erfüllungsnachweis für eine anstehende Verwendung von Bioloil oder Biogas muss der unteren Bauerechtsbehörde nach der erstmaligen Abrechnung der Brennstofflieferung innerhalb von drei Monaten eine Bestätigung des Lieferanten über die gelieferten fossilen und regenerativen Anteile des Brennstoffes vorgelegt werden (vgl. hierzu auch § 3 Nr. 2 EWärmeG). Die Bestätigungen müssen 5 Jahre aufbewahrt werden.</p>			
Eine Bestätigung des Brennstofflieferanten ist beigelegt. (Die Bestätigung kann über das Formular nach Anlage errogen, siehe Rückseite.)			
<p>Hinweis: Beitrag zur Heizanlage, nicht der gesamten Jahreswärmebedarf des Gebäudes, benutzen Sie bitte die Vorlage zur Nachweisführung nach § 6 EWärmeG für Wohngebäude im Bestand / Wärmepumpe, die die Kombination von Technologien abbildet.</p>			
Ort, Datum	Unterschrift des Eigentümers oder Erbauberechtigten		

Sankt November 2009

Umweltministerium Baden-Württemberg

1

Erfüllungsnachweis zum Gesetz zur Nutzung erneuerbarer Wärmeenergie in Baden-Württemberg (EWärmeG)

Anlage: Bestätigung des Brennstofflieferanten über die Pflichterfüllung gemäß § 4 Absatz 3 EWärmeG bei Wohngebäuden im Bestand

Anschrift des Wohngebäudes, auf das sich der Nachweis bezieht	
Straße und Hausnummer	Postleitzahl   Ort
<p><b>Biogas</b> <input type="checkbox"/></p>	
Abrechnungszeitraum: _____	
Die im Abrechnungszeitraum insgesamt gelieferte Gasmenge besteht zu 10 % aus Biogas im Sinne des EWärmeG BW und zu 90 % aus fossilem Erdgas.	
Die gelieferte Gasmenge entspricht dabei zu 10 % im Wärmeäquivalent der Menge von an anderer Stelle in das Gasnetz eingespeistem Biogas über einen Bilanzzeitraum von einem Jahr.	
<p><b>Bioloil</b> <input type="checkbox"/></p>	
Abrechnungszeitraum: _____	
Die im Abrechnungszeitraum insgesamt gelieferte Ölmenge besteht zu 10 % aus Bioloil im Sinne des EWärmeG BW und zu 90 % aus fossilem Erdöl.	
<p>Ich erkläre, dass alle Angaben sachlich richtig sind.</p>	
Name, Vorname / Firma	Stempel
Ort, Datum	Unterschrift

Sankt November 2009

Umweltministerium Baden-Württemberg

2

## 20-20-20 bis 2020





## Ziel

- Bewertung der Rahmenbedingungen durch Experten
- Abstimmung von branchenübergreifenden Handlungsempfehlungen
- Aufzeigen von notwendigen Aktivitäten die für den Einsatz von Heizöl mit biogenen Komponenten erforderlich sind
- Frage: Unter welchen Voraussetzungen kann der rechtssichere Betrieb von Heizölverbraucheranlagen mit Biokomponenten sichergestellt werden?

**Anhang 6: Fragenkatalog an die Expertengruppe  
Rahmenbedingungen**



# **Expertenworkshop - Bioheizöl - - AG Rahmenbedingungen -**

Hamburg, den 20. und 21. Oktober 2010

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Welche Bedingungen sind für einen rechtssicheren Betrieb einer B10-Anlage in Baden-Württemberg zu erfüllen?**
- **Für neue Lager-Behälter:**
  - **Gremium WCW beim DIBt sollte klären,**
    - **ob gewisse Materialien (PP, PE etc.) gegenüber Brennstoffen nach DIN V 51603-6 beständig sind und welche Untersuchungen ggf. erforderlich sind**
    - **wenn Tank- Zulassungen für 100% fossiles HEL und für 100 % FAME vorliegt, ob auch Mischungen dadurch abgedeckt werden oder welche Voraussetzungen noch zu liefern sind**
  - **der Bundesverband Lagerbehälter unterstützt das DIBt (WCW) bei Fragen zum Thema Werkstoffverträglichkeit**
  - **Hersteller sollten Antrag auf Zulassung des Behälters für einen Brennstoff nach DIN V 51603-6 mit bis zu xx % Bio stellen, um eine Aussage des Sachverständigenausschusses des DIBt zu erhalten**
  - **zeitlicher Vorlauf, um ein neues Produkt zuzulassen > 2 Jahre**

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- Welche Bedingungen sind für einen rechtssicheren Betrieb einer B10-Anlage in Baden-Württemberg zu erfüllen?
- Für Bestandsanlagen:
  - für Bestands-Tanks liegen keine Zulassungen für Brennstoffe nach DIN V 51603-6 vor
  - zurzeit liegt die Haftung beim Betreiber und beim Handel
  - Handel wünscht sich Risikoabschätzung für das Inverkehrbringen von Brennstoff nach DIN V 51603-6
  - Ansprache der Politik und des DIBt um die Möglichkeit abzuschätzen, um eine Tolerierung der Brennstoffe nach DIN V 51603-6 für Tanks zu erreichen
  - aus Herstellersicht sind Kunststofftanks jünger als 10 Jahre für den Einsatz mit Brennstoff nach DIN V 51603-6 mit bis zu 10 % Bio geeignet
  - DIBt diskutiert die Frage, ob Tanks, wenn sie zum Zeitpunkt der Zulassung für ein Brennstoff nach DIN V 51603-6 geeignet gewesen wären, zum heutigen Zeitpunkt eine Eignung für diesen Brennstoff ausgesprochen werden kann
  - Abklären, ob Übergangsregelungen (wasserrechtlich und baurechtlich) geschaffen werden können

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Zusammenführung von EnEV und Wärmegesetz?**
  - Aus Sicht des Expertenkreises wäre es sinnvoll EnEV und EEWärmeG zusammenzuführen und Wärmegesetze damit entbehrlich werden
    - die Zusammenführung von EnEV und Wärmegesetzen bereitet aus technischer Sicht keine Schwierigkeit, da in der EnEV ein regenerativer (Pflicht-)Anteil verankert werden kann
    - Zusammenführung politisch nicht gewollt
  - Das Gremium schätzt ein, dass ein einheitliches Wärmegesetz für den Bestand eher wahrscheinlicher ist, als die Zusammenführung von EnEV und EEWärmeG
    - Ziel ist ein einheitliches Wärmegesetz für den Bestand bei gleichzeitiger Neuordnung der Fördermittelvergabe
- **Sollten regionale Wärmegesetze diskutiert werden, sollten folgende Punkte berücksichtigt werden:**
  - verankern, dass neben der physischen Erfüllbarkeit eine „virtuelle“ Erfüllung durch Zertifikate ermöglicht wird, wie bei den Energieträgern Strom und Erdgas
    - Mögliche Vorbehalte der Politik gegen ein Zertifikatmodell,
      - Das Produkt wird nicht sofort verwendet (Lagerung im Kundentank)
      - die physische Erfüllung ist durchaus möglich
    - die technische und wirtschaftliche Umsetzbarkeit muss gegeben sein
    - In den Diskussionen sollte eine 5% Bio-Beimischung in geeigneten Anlagen vorgeschlagen werden

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Wie kann man erkennen, ob eine Anlage für Bioheizöl geeignet ist?**
  - Freigabe durch das Handwerk nach evt. Ertüchtigung der Heizungsanlage
  - Verweis auf Checkliste, erarbeitet von IWO, VEH und FV Baden-Württemberg
  - Schulungen und Informationen des Heizungsbauhandwerkes, des Handels, der Schornsteinfeger, der Architekten, Planer und der Energieberater für Umsetzung Wärmegesetz mit Bioheizöl, z. B. durch ÜWG, IWO, UNITI, UNITI-RV, Tankhersteller, Gerätehersteller
- **Kann der Brennstoffhandel das Produkt Bioheizöl an jeden Kunden liefern, der es wünscht?**
  - der Händler sollte umfassend wissen, unter welchen Voraussetzungen das Produkt in den Kundentank eingeliefert werden darf und ob diese auch beim Kunden gegeben sind
  - ggf. sollte ein Experte (z. B. das Heizungsbauhandwerk) hinzugezogen werden

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Primärenergetischer Nachweis?**
  - erforderlich für Energieausweis und mögliche Förderungen
  - entsprechende Schulungen und Informationen den Energieberatern anbieten
    - für die Erläuterung der Vorteile von Bioheizöl
    - für die Erläuterung der Umsetzung des Labellings (EuP)
  - Volle Anerkennung des Primärenergiefaktors von 0,5 für Bioheizöl in der EnEV
  
- **Technologieoffene Förderung!**
  - Bioheizölbasierte Lösungen sollten analog anderer regenerativen Technologien gefördert werden
    - KfW
    - Marktanreizprogramm der BAFA
    - Regionale Förderprogramme



## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Primärenergie- vs. Emissionbewertung?**
  - Primärenergie ist die geeignete Bewertungsgröße
  - Primärenergiebezug ist in einschlägigen Regelwerken eingeführt
  - Sammeln von Argumentation für Diskussion in Politik und Fachkreisen zu Vor- und Nachteilen der unterschiedlichen Bewertungsgrößen
    - Primärenergie
    - Treibhausgase
    - Nachhaltigkeit
  
- **Bewertung von CO<sub>2</sub>-Minderungspotentialen von Bioprodukten**
  - eine Bewertung des Brennstoffes nach THG-Minderungspotential muss verhindert werden
  - zum Teil über den Primärenergiefaktor von 0,5 abgedeckt
  
- **Umsetzung der Nachhaltigkeitsverordnung (BioSt-NachV)**
  - Zukünftig sollte die Umsetzung der Nachhaltigkeitskriterien aktiv begleitet werden, um eine praktikable Umsetzung zu gewährleisten → Verantwortlichkeit liegt bei Produzenten und Handel
  - Bürokratismus begrenzen

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Sicherheit der Investitionsentscheidung**
  - Das Vorgehen für die Zukunftsfähigkeit der Tankanlage war Gegenstand des Workshops
  - BDH kümmert sich um Aussagen zur Zukunftsfähigkeit der Heizgeräte
  
- **Wie sieht der Brennstoff der Zukunft aus?**
  - flüssig und gut!
  - geruchsarm
  - nicht leitungsgebunden
  - mit wachsendem regenerativen Anteil aus nachhaltiger Erzeugung

## AG Rahmenbedingungen - Fragenkatalog

- **Welche Weichen müssen für 2020 / 2050 gestellt werden?**
  - Politische Vorgaben sollten energieträgeroffen und technologieoffen sein
  - Realistische, technisch und wirtschaftlich umsetzbare, politische Vorgaben
  - Rechtzeitig bekanntgemachte und verlässliche Forderungen
  - verlässliche Förderungen
  - Intensivierung des branchenübergreifenden Dialogs!

**Anhang 7: Bericht – Bewertung der Langzeitstabilität anhand  
ausgewählter Brennstoffparameter**

16.12.2010

**Bericht für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung e.V.**

# **Bewertung der Langzeitstabilität anhand ausgewählter Brennstoffparameter**

**Kurztitel: Bewertung Brennstoffparameter**

**OWI-Projekt-Nr.: 10-027**

Bearbeiter: Dr.-Ing. Ralph Edenhofer  
Dr.-Ing. Oliver van Rheinberg

OWI Oel-Waerme-Institut GmbH  
Kaiserstrasse 100  
52134 Herzogenrath

**Inhaltsangabe:**

1	Hintergrund und Projektziel .....	6
2	Brennstoffe .....	7
2.1	Mineralölstämmige Brenn- und Kraftstoffe .....	7
2.1.1	Heizöl EL Standard .....	7
2.1.2	Heizöl EL schwefelarm.....	7
2.1.3	Dieselmotorkraftstoff .....	8
2.2	Biogene Brenn- und Kraftstoffe .....	8
2.2.1	Pflanzenöl .....	8
2.2.2	Fettsäuremethylester (FAME) / Biodiesel.....	9
2.2.3	Pyrolyseöle.....	10
2.2.4	Hydrierte Pflanzenöle (HVO).....	10
2.2.5	Biomass to Liquid (BtL)-Brennstoffe.....	10
2.3	Blends von mineralölstämmigen und biogenen Brenn- und Kraftstoffen .....	10
2.3.1	Heizöl EL + Pflanzenöl .....	10
2.3.2	Heizöl EL + FAME.....	11
2.3.3	Dieselmotorkraftstoff + FAME .....	12
2.3.4	Ottomotorkraftstoff + Alkohol.....	12
2.4	Additive .....	12
2.4.1	Butylhydroxytoluol (BHT) .....	13
2.4.2	Bisphenol .....	14
2.4.3	Tert-Butylhydrochinon .....	14
2.4.4	Tocopherol .....	14
2.5	Äußere Einflüsse auf die Stabilität flüssiger Brennstoffe .....	14
2.5.1	Kontakt mit Luftsauerstoff .....	14
2.5.2	Kontakt mit Wasser .....	15
2.5.3	Temperatur.....	15
2.5.4	Licht .....	15
2.5.5	Katalysatoren .....	16
2.6	Bewertung bzgl. der Eignung für den Einsatz im Raumwärmemarkt.....	16

3	Prüfmethoden und Testparameter.....	18
3.1	Methoden zur Bestimmung des aktuellen Zustandes eines Brennstoffes .....	20
3.1.1	Viskosität.....	20
3.1.2	Wassergehalt .....	20
3.1.3	Peroxidzahl .....	21
3.1.4	Säure- und Neutralisationszahl .....	22
3.1.5	Iodzahl .....	23
3.1.6	Gesamtverschmutzung .....	23
3.1.7	Dielektrizitätsverfahren.....	24
3.2	Methoden zur beschleunigten Alterung von Brennstoffen und Bestimmung der Stabilität .....	25
3.2.1	Lagerstabilität (Lichtbox).....	25
3.2.2	Determination of oxidation stability of straight mineral oil (IP 306).....	26
3.2.3	Turbine Oil Stability Test (TOST) .....	26
3.2.4	Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C.....	28
3.2.5	Standard Test Method for Assessing Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure (OOP).....	29
3.2.6	Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT).....	29
3.2.7	Baader-Test .....	30
3.2.8	Koksrückstand nach Conradson .....	30
3.2.9	Alterung von Ölproben in dünner Schicht.....	31
3.2.10	Active Oxygen Method (AOM).....	32
3.2.11	Oxidation Stability at high temperatures.....	32
3.2.12	Storage Stability of Residual Fuel Oils .....	33
3.2.13	DuPont Ageing / UOP 413 Ageing .....	33
3.2.14	Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids (Beverage Bottle Method) / Hydrolytische Stabilität.....	34
3.3	Methoden zum Nachweis der Oxidationsreaktion .....	35
3.3.1	Rancimat / Oil Stability Index (OSI) .....	35
3.3.2	PetroOXY / Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT).....	38
3.3.3	Oxitop (Oxidation Bomb Test).....	38

3.3.4	Oxygen Bomb Test .....	39
3.3.5	Rotary Bomb Test / Rotating Pressure Vessel Oxidation Stability Test (RPVOT) .....	39
3.3.6	TÜV Esso - Oxidationsstabilität.....	40
3.3.7	Thin-Film Oxygen Uptake (TFOUT) .....	40
3.3.8	Induction Period Method .....	41
3.3.9	Chemolumineszenz.....	41
3.3.10	High-pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC).....	43
3.4	Anwendungsnahe Methoden.....	44
3.4.1	ATES FAME.....	44
3.4.2	Injektorverkokung.....	44
3.5	Methoden zur Bestimmung der thermischen Stabilität .....	45
3.5.1	Thermische Stabilität.....	45
3.5.2	High Temperature Stability of Distillate Fuels.....	46
3.5.3	Thermogravimetric Analysis (TGA) / Differential Thermal Analysis (DTA) .....	47
3.5.4	MicroCoking .....	47
3.5.5	Thermal Stability of Hydraulic Oils .....	48
4	Bewertung der Ergebnisse aus den DGMK / IWO – Projekten.....	49
4.1	Eingangsanalytik der eingesetzten Brennstoffe in den DGMK / IWO-Projekten .....	49
4.2	Alterung von Brennstoffen – Zusammenfassung .....	53
4.3	Bewertungskriterien zur Beschreibung des Alterungszustands und der Stabilität von Brennstoffen .....	59
4.4	Langzeitlagerung flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen.....	64
4.5	Ablagerungs- und Sedimentanalytik.....	73
4.6	Bewertung der Messmethode in Bezug auf Heizöle mit biogenen Komponenten.....	76
4.6.1	Bewertung in Bezug auf Heizöle mit biogenen Komponenten .....	76
4.6.2	Empfehlung zum Aufbau eines Stabilitätstests für flüssige Brennstoffe mit biogenem Anteil .....	79



5 Zusammenfassung .....80

Anhang A: Literaturverzeichnis .....82

## 1 Hintergrund und Projektziel

Die aktuelle Entwicklung flüssiger Brennstoffe für den Raumwärmemarkt ermöglicht die Zumischung von biogenen Brennstoffen. Im Markt werden zurzeit im Wesentlichen die Fettsäuremethylester (FAME) von Rapsöl und Sojaöl eingesetzt. Zur Verifizierung der Anwendbarkeit von Brennstoffmischungen von bis zu 20% FAME wurde bereits eine Reihe von unterschiedlichen Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf nationaler Ebene z. B. in der IWO-/DGMK-Projektbegleitung besprochen worden und liegen als Abschlussberichte vor. Darüber hinaus wurden auf internationaler Ebene Untersuchungen zur Stabilität von Brenn- Kraft- und Treibstoffen mit und ohne biogenen Anteil durchgeführt.

Aufgrund dessen besteht bereits eine breite Datenbasis zur Stabilität flüssiger Kohlenwasserstoffe sowohl durch eigene als auch externe Untersuchungen. Hierbei wurden unterschiedliche mineralölstämmige Produkte als auch biogene Komponenten eingesetzt. Um zielgerichtet weitere Untersuchungen anzustreben, die neue Mischungen berücksichtigt, werden in dieser Studie die bereits bestehenden Ergebnisse zusammengefasst und die bekannten Methoden, Stabilitätskriterien und Parameter hinsichtlich ihrer Eignung und Aussagekraft für Heizöle mit biogenen Komponenten auf Basis der zusammengestellten Daten bewertet.

## 2 Brennstoffe

In Ölfeuerungsanlagen liegen in der Regel Lagerzeiten von mehreren Jahren vor. Daher werden an die Lagerstabilität im Vergleich zum Kraftstoffsektor besonders hohe Anforderungen gestellt [Rheinb. 09]. Während rein mineralölstämmige Brennstoffe diesbezüglich als unkritisch anzusehen sind, unterliegen biogene Produkte im Allgemeinen erheblichen Alterungserscheinungen, deren Folge Filterverstopfungen und die Bildung von Ablagerungen im Brennraum sein können, die aus der Anreicherung höhersiedender Kohlenwasserstoffe resultieren. Die Verbrennungseigenschaften werden durch die Alterung der Brennstoffe bei Zumischung von bis zu 20 % FAME bzw. 5 % Pflanzenöl erfahrungsgemäß nicht verschlechtert. Bei der Beimischung von Biokomponenten zu Heizölen wird angestrebt, dass die Brennstoffblends kompatibel mit der bestehenden Anlagentechnik sind und gegebenenfalls nur geringe Veränderungen an der Ölfeuerungsanlage vorgenommen werden müssen [AiF 10a].

Im Folgenden werden die bislang vorliegenden Erfahrungen mit gängige Brennstoffen und Brennstoffblends bzgl. ihrer Einsatzfähigkeit im Raumwärmemarkt zusammengefasst. Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt dabei auf der Lagerstabilität.

### 2.1 Mineralölstämmige Brenn- und Kraftstoffe

Die Anforderungen an rein mineralölstämmige Brennstoffe sind in der [DIN 51603-1] festgelegt. Die maximal zulässige Konzentration von biogenen Komponenten wie FAME ist 0,5 % (Vol.) [Dirks 09a, Zobl 10].

#### 2.1.1 Heizöl EL Standard

Heizöl EL Standard mit einem Schwefelgehalt von bis zu 1.000 ppm (bis zum Jahr 2007 2000 ppm) zeigt sich gemäß langjähriger Erfahrung als lagerstabil. Bei der Lagerung von 5 Jahren und länger haben sich bisher kaum kritischen Zustände in einer Ölfeuerungsanlage eingestellt.

Reines HEL Standard ist der einzige Brennstoff aus einer Reihe von getesteten mineralölstämmigen und biogenen Brennstoffen sowie Blends, der nach 24 Monaten Auslagerung bei 40 °C in Kontakt mit Kupfer keine Verringerung der Oxidationsstabilität nach der Rancimat-Methode aufweist [Dirks 09a].

#### 2.1.2 Heizöl EL schwefelarm

Gegenüber HEL Standard scheint HEL S-arm ( $c_s \leq 50$  ppm) vermeintlich eine geringere Lagerstabilität aufzuweisen. Als Ursache hierfür ist die verringerte Zahl an natürlichen Antioxidantien anzusehen, da die Schwefelverbindungen sowie weitere Komponenten, deren Konzentration bei der Hydrierung reduziert wird, wie beispielsweise Stickstoffver-

bindungen und Phenole, antioxidativ wirken [AiF 10a]. In der Praxis sind allerdings bislang keine Probleme bekannt geworden.

### **2.1.3 Dieselkraftstoff**

Aufgrund der tendenziell wesentlich kürzeren Lagerzeiten von Kraftstoffen im Automobilbereich ist die Lagerstabilität für Dieselkraftstoff von geringerer Relevanz als für Heizöl.

Seit dem 01. Januar 2007 ist gemäß [EN 590] die Beimischung von 5 Vol.% FAME seit 2009 von 7 Vol.% FAME zum mineralölstämmigen Diesel zur Erfüllung des Bioquotenkraftstoffgesetzes erforderlich. Durch Restmengen von Dieselkraftstoff in Tankwagen kommt es nach einer Studie der DGMK in 89 % der untersuchten Fälle zur Kontamination von mineralölstämmigen Heizölen mit FAME mit Konzentrationen von im Mittel rund 0,08 % (Vol.) und Spitzenwerten von 1,4 % (Vol.) [Liska 09].

Von erhöhter Bedeutung ist bei Kraftstoffen das Verhalten während des Betriebes. Hier ist aufgrund des Kontaktes mit heißen Bauteilen im Motor insbesondere die thermische Stabilität der Kraftstoffe entscheidend, um die Bildung von Ablagerungen auf Ventilen und in Düsen zu vermeiden.

## **2.2 Biogene Brenn- und Kraftstoffe**

Biobrennstoffe werden unterteilt in solche der ersten Generation (Pflanzenöle und deren Ester) und solche der zweiten Generation (z.B. HVO und BtL-Brennstoffe) [Liska 09].

Die Anforderungen an Brennstoffe mit biogenen Anteilen sind in [DIN V 51603-6] festgelegt. Biodiesel und reines FAME sind in [EN 14213] für die Verwendung als Brennstoff und in [EN 14214] als Kraftstoff beschrieben [Dirks 09a].

Allgemein wird bei Pflanzenölen ebenso wie bei Estern eine Verringerung der Stabilität mit zunehmendem Anteil an ungesättigten Fettsäuren festgestellt, wobei insbesondere mehrfach ungesättigte Fettsäuren einen negativen Einfluss haben [AiF 08a].

Für reinen Biodiesel werden in [NBB 97] Lagerzeiten von maximal einem Jahr empfohlen. [NREL 09] empfiehlt für unadditivierten B100 eine Lagerzeit von maximal 4 Monaten, wobei nach 2 Monaten ein Stabilitätstest empfohlen wird. Nach [Prankl 03] wurde bei Auslagerung von 11 verschiedenen Biodieseln über ein Jahr nur bei der Oxidationsstabilität mit dem Rancimattest eine Überschreitung der vorgeschriebenen Grenzwerte beobachtet [Prankl 03].

### **2.2.1 Pflanzenöl**

Pflanzenöle werden durch Auspressen und Extrahieren von Ölfrüchten und -saaten gewonnen.

Die Viskosität von Pflanzenölen ist etwa 20-mal höher als für HEL [AiF 08a]. Bei Auslagerung über 24 Monate bei 40 °C wird ein Anstieg des Wassergehaltes beobachtet. Die Oxidationsstabilität nach dem modifizierten Rancimat-Test ist gering und sinkt mit fortschreitender Lagerzeit [Dirks 09a]. Ohne zusätzliche Antioxidantien sinkt die Oxidationsstabilität von Rapsöl, gemessen mit dem Rancimat-Test, innerhalb eines Jahres unter den in [DIN 51605] geforderten Grenzwert von 6 Stunden [Harndo 10].

### 2.2.2 Fettsäuremethylester (FAME) / Biodiesel

FAME ist der Überbegriff für den auch als Biodiesel bekannten Kraft- bzw. Brennstoff [Brehmer 04].

FAME entsteht durch die Veresterung von Pflanzenölen oder tierischen Fetten. Bei diesem Prozess werden Viskosität und Siedeverlauf gesenkt und den Werten mineralölstämmiger Mitteldestillate angenähert [Liska 09]. Die Eigenschaften von FAME sind denen von rein mineralölstämmigem HEL ähnlicher als die von Pflanzenölen [Dirks 09a].

Bei Lagerung in feuchter Umgebung weisen FAME eine Tendenz zur Hydrolyse auf, wobei sich u.a. Alkohole, die den Flammpunkt senken, und Säuren bilden können [Paligo. 08]. Sie weisen daher eine geringe Hydrolysestabilität auf [Liska 09].

Die [EN 14213] fordert für die Oxidationsstabilität von FAME zu Heizzwecken eine Induktionsperiode von mindestens 4 h nach dem Rancimat-Test.

Sowohl mit Rancimat- als auch mit PetroOXY-Test wird bei Auslagerung über einen Zeitraum von 18 Monaten eine eindeutige Alterung in Form fortschreitender Oxidation des FAME festgestellt. Ungesättigte Verbindungen sind hierbei weniger oxidationsstabil, da die Oxidation an Doppelbindungen bevorzugt stattfindet [Rheinb. 09]. Für jede Doppelbindung steigt die Bildungsrate von Radikalen um einen Faktor 10 gegenüber rein mineralölstämmigem Heizöl EL [AiF 08a]. Nach [Shah 09] und [Berthi. 06] ist allerdings nicht die Anzahl der Doppelbindungen ausschlaggebend für die Oxidationsstabilität von Biodiesel, sondern die Anzahl der Allylstellung des Wasserstoffs.

Die Oxidationsstabilität ist stark abhängig von der FAME-Quelle. So sind aus Raps hergestellte FAME gemäß den Ergebnissen des Rancimat-Tests üblicherweise deutlich stabiler als solche aus Soja oder tierischen Fetten [Jain 10]. Die Oxidationsstabilität von FAME tierischen Ursprungs (Talg, Schmalz), gemessen mit dem Rancimat-Test, ist geringer als die von FAME aus pflanzlichen Quellen. Dies kann durch das Fehlen von natürlichen Antioxidantien in tierischen Fetten erklärt werden [Sendzi. 05].

Bei Auslagerung über 24 Monate bei 40 °C wird ein Anstieg des Wassergehaltes beobachtet. Die Oxidationsstabilität nach dem modifizierten Rancimat-Test ist gering und sinkt mit fortschreitender Lagerzeit. Durch Kontakt mit Kupfer wird die Alterung beschleunigt [Dirks 09a].

Die thermische Stabilität von FAME wird nach [Schmie. 04] im Gegensatz zur Oxidationsstabilität als gut bewertet.

### **2.2.3 Pyrolyseöle**

Pyrolyseöle aus Biomasse sind auf Grund ihrer Produkteigenschaften (Zusammensetzung, Stabilität) aktuell in Europa nicht für den Einsatz als Brennstoff vorgesehen, unterliegen aber noch der Erforschung [Brehmer 04]. Sie weisen eine hohe Viskosität sowie einen hohen Anteil nichtflüchtiger Komponenten und damit eine im Vergleich zu Heizöl EL geringe Zündwilligkeit auf. Ein Einsatz als Brennstoff in unmodifizierten marktgängigen Anlagen ist nicht möglich [Koch 09].

### **2.2.4 Hydrierte Pflanzenöle (HVO)**

Hydrierte Pflanzenöle sind eine mögliche Alternative zu FAME. Ihr Siedeverlauf ist dem von rein mineralölstämmigem HEL ähnlich. Nachteile sind die im Vergleich zu HEL geringere Energiedichte (ca. 10 %) und Kältestabilität [AiF 10a].

HVO ist am Markt noch nicht sehr verbreitet. Die erste Anlage der Firma Neste Oil wurde im Sommer 2007 in Betrieb genommen, das erste kommerzielle Produkt, das HVO enthält, wurde von Neste Oil unter dem Namen „Green Diesel“ im Mai 2008 auf den Markt gebracht [Keppel. 07].

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung von HVO ist zu erwarten, dass sein Stabilitäts- und Lagerungsverhalten dem mineralölstämmigen Produkt ähnlich ist.

### **2.2.5 Biomass to Liquid (BtL)-Brennstoffe**

BtL-Brennstoffe werden aus Biomasse oder anderen Rohstoffen durch Vergasung und anschließender Synthese hergestellt [Liska 09]. Die Eigenschaften von BtL-Brennstoffen sind denen hydrierter Pflanzenöle ähnlich [AiF 10a].

BtL-Brennstoffe werden erst langfristig in größeren Mengen am Markt verfügbar sein [Keppel. 07].

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung von BtL-Brennstoffen ist zu erwarten, dass ihr Stabilitäts- und Lagerungsverhalten dem mineralölstämmiger Produkte ähnlich ist. Studien oder Daten hierzu liegen bei der Erstellung dieses Berichtes nicht vor.

## **2.3 Blends von mineralölstämmigen und biogenen Brenn- und Kraftstoffen**

### **2.3.1 Heizöl EL + Pflanzenöl**

Die Verbrennungseigenschaften von HEL-Pflanzenöl-Blends werden bei Mischungsverhältnissen bis zu 5 % nicht verschlechtert [AiF 10a].

In [Yildiz 06] wird festgestellt, dass der Cloudpoint von HEL-Rapsöl-Blends ebenso wie die Viskosität mit dem Anteil der Biokomponente steigen. Der CFPP hingegen sinkt leicht ab.

Die Zugabe von 10 % HEL-Altware zu einem 5 % Pflanzneöl-Blend führt bei Auslagerung unter Umgebungsbedingungen innerhalb von sechs Monaten zu einer Überschreitung des Grenzwertes für den Koksrückstand nach Conradson ( $> 0,3 \text{ m-\%}$ ). Parallel dazu steigen Dichte und Viskosität an. Pflanzenöl-Blends sind daher schon bei einem Anteil von 5 % biogener Komponenten als kritisch zu bewerten [Rheinb. 09]. Auch ohne Zugabe von HEL Altware wird eine schnelle Alterung von HEL-Pflanzenöl-Blends bei Kontakt mit Kupfer beobachtet, die sowohl durch die Oxidationsstabilität nach der modifizierten Rancimat-Methode als auch durch die Sedimentbildung in der Lichtbox festzustellen ist [Dirks 09a].

### 2.3.2 Heizöl EL + FAME

Für Heizöle wird eine Beimischung von 5 bis 10 % FAME vorgesehen, wobei an den FAME ähnliche Anforderungen zu stellen sind wie beim Diesel [AiF 08a].

Die Zugabe von FAME zu Heizölen erhöht den Anteil höhersiedender Komponenten sowie aufgrund der im Vergleich zu mineralölstämmigen Brennstoffen höheren Viskosität auch die Tröpfchengröße, wodurch die Aufenthaltszeit in der Verdampfungszone von vorverdampfenden Brennersystemen erhöht und die Bildung von Ablagerungen begünstigt wird [AiF 08a, AiF 08b, Yildiz 06].

In [Yildiz 06] wird festgestellt, dass der Cloudpoint von HEL-FAME-Blends mit dem Anteil der Biokomponente steigt. Der CFPP hingegen sinkt, wobei der Effekt für FAME größer ist als für Rapsöl.

Mit dem Oxidation Bomb Test in Anlehnung an [ASTM D2272] wird eine sinkende Oxidationsstabilität in Abhängigkeit vom FAME-Gehalt festgestellt. Bei Blends mit einem FAME-Anteil bis zu 5 % bleiben innerhalb einer Lagerzeit von 18 Monaten alle normrelevanten Parameter entsprechend der DIN V 51603-6 innerhalb der Grenzwerte. FAME-Blends bis zu 5 % werden bzgl. Lagerstabilität als unkritisch eingestuft [Rheinb. 09]. Lediglich bei fortgesetztem Kontakt mit Kupfer bei einer Temperatur von  $40 \text{ °C}$  sinkt die Oxidationsstabilität nach der modifizierten Rancimat-Methode stark ab, der Grenzwert von 4 h wird jedoch nicht unterschritten. Es wird dennoch empfohlen, den Kontakt mit Kupfer während der Lagerung zu vermeiden [Dirks 09a].

Die Verbrennungseigenschaften von HEL-FAME-Blends werden bei Mischungsverhältnissen bis zu 20 % nicht verschlechtert. Bei 20 % Zumischung können jedoch Verlegungen von Brennstoffdüsen und -vorwärmern sowie Pumpenstörungen auftreten [AiF 10a, Liska 08], des Weiteren wird ein Anstieg des Wassergehaltes sowie eine deutlich verminderte Oxidationsstabilität nach der modifizierten Rancimat-Methode beobachtet

[Dirks 09a]. Durch Zugabe eines Oxidationsstabilisators konnte erreicht werden, dass ein Blend von HEL S-arm und 20 % FAME bei 24-monatiger Auslagerung bei 40 °C und Kontakt mit Kupfer im Gegensatz zu einem gleichartigen, unadditivierten Blend bzgl. Oxidationsstabilität, Wassergehalt, Gesamtverschmutzung und sichtbarer Trübung stabil geblieben ist [Rheinb 10]. Insgesamt sind solch hohe Beimischungen als kritisch zu bewerten und sollten höchstens in Verbindung mit einer geeigneten Additivierung verwendet werden.

### **2.3.3 Dieselkraftstoff + FAME**

Die gültige Norm [EN 590] lässt eine Beimischung von maximal 7 % FAME zu Diesel zu, wobei die FAME den Vorgaben der Norm [EN 14214] entsprechen müssen.

Die Ergebnisse verschiedener Testmethoden zur Bestimmung der Stabilität zeigen einheitlich eine Verschlechterung der Blendeigenschaften im Vergleich zum rein mineralölstämmigen Diesel. Eine Lagerung dieser Blends über 6 Monate unter Fernhalten von Wasser wird als unkritisch angesehen. Bei der Zumischung von Rapsmethylester zu Dieselkraftstoff aus verschiedenen Raffinerien werden Unterschiede in der Eignung der Dieselkraftstoffe für die Beimischung von biogenen Komponenten festgestellt. Die wenigen ungeeigneten Kraftstoffen weisen dabei eine geringe Oxidationsstabilität nach dem Rancimattest auf. Kraftstoffe mit mehr als 5 % Beimischung biogener Komponenten müssen als solche gekennzeichnet sein [Schmie. 04].

Der Kontakt mit Metallen wie Kupfer und Zink verringert die Oxidationsstabilität von Biodiesel-Blends [Birgel 08].

### **2.3.4 Ottokraftstoff + Alkohol**

Die Beimischung von Alkohol verringert die Oxidationsstabilität von Ottokraftstoff.

Eines der Hauptproblem ist hier jedoch das im Vergleich zu mineralölstämmigem Ottokraftstoff andere Lösungsverhalten, wodurch beispielsweise Bauteile aus Kunststoff wie Dichtungen angegriffen werden können. Bei Verwendung geeigneter Materialien ist die Zumischung von Alkohol zu Ottokraftstoff unproblematisch für Kraftfahrzeuge [Schmie. 04].

## **2.4 Additive**

Da die Alterung von Brennstoffen primär durch die Oxidation mit Luftsauerstoff hervorgerufen wird, kann der Prozess durch Zugabe von Antioxidantien verzögert bzw. reduziert werden. Die Wirkungsweise der Antioxidantien besteht zumeist darin, entweder den Sauerstoff direkt abzufangen oder gebildete Radikale zu binden und so eine Weiterreaktion mit Sauerstoff, die zur Bildung von quervernetzten Polymeren führen kann,



zu unterbinden (primäre Antioxidantien) oder bereits gebildete Peroxide zu zersetzen (sekundäre Antioxidantien).

Die wichtigsten Gruppen von Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Sulfide und Polysulfide sowie Phosphite und Phosphonate. Die antioxidative Wirkung beruht auf dem Abfangen von Sauerstoffradikalen, der Inhibition prooxidativer Substanzen sowie der Stabilisierung von Hydroperoxiden [Dittmar 04, Liska 09].

Nach [Shah 09] betragen effektive Konzentrationen von Antioxidantien zur Stabilisierung von FAME zwischen 200 und 1000 ppm.

Die Lagerfähigkeit eines Rapsöls kann durch die Zugabe von Antioxidantien über einen Zeitraum von mehr als 900 Tagen sichergestellt werden [Harndo. 10]. [Prankl 03] berichtet, dass durch die Zugabe von Antioxidantien jede Art von Biodiesel die Grenzwerte für die Oxidationsstabilität erreichen kann. Synthetische Antioxidantien sind hierbei effektiver als natürliche.

Der direkte Vergleich bei Auslagerung unter erhöhter Temperatur (40 °C) und bei Kontakt mit Kupfer von zwei Blends von HEL S-arm mit 20 % FAME, von denen einer mit einem Oxidationsstabilisator additiviert wurde und der andere nicht, erbringt eine deutliche Verminderung des Anstiegs der Gesamtverschmutzung und des Wassergehaltes sowie einen positiven Einfluss auf die Neutralisationszahl und den Kupfergehalt durch die Additivierung. Auch die Abnahme der Oxidationsstabilität mit der Zeit wurde durch die Additivierung verringert [Rheinb. 10].

Nach [Schmie. 04] sind nicht alle Antioxidantien für Mischungen von Dieselkraftstoff und biogenen Komponenten geeignet. Es gibt Fälle, in denen durch die Additivierung sogar eine Verschlechterung des Verhaltens beobachtet wird.

Insgesamt stellt die Beimischung synthetischer Antioxidantien jedoch eine weithin anerkannte Methode zur Erhöhung der Lagerstabilität von biogenen Brennstoffen und Blends dar.

Im Folgenden sind einige typische Antioxidantien aufgelistet, die zur Stabilisierung von Brennstoffen Verwendung finden. Die Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

#### **2.4.1 Butylhydroxytoluol (BHT)**

Die Zugabe von BHT erhöht die Oxidationsstabilität, gemessen mit der Rancimat- und der PetroOXY-Methode, sowohl für reine FAME als auch für HEL-FAME-Blends. Bei reinem FAME kann der Grenzwert nach der Rancimat-Methode durch die Additivierung im Gegensatz zum unadditivierten FAME über eine Dauer von 18 Monaten eingehalten werden [Rheinb. 09].

BHT erhöht neben der Oxidations- auch die thermische Stabilität, bestimmt mit dem MicroCoking-Verfahren [Pidol 08].

## 2.4.2 Bisphenol

Die Zugabe von Bisphenol erhöht die Oxidationsstabilität, gemessen mit der Rancimat- und der PetroOXY-Methode, sowohl für reine FAME als auch für HEL-FAME-Blends. Bei reinem FAME kann der Grenzwert nach der Rancimat-Methode durch die Additivierung im Gegensatz zum unadditivierten FAME über eine Dauer von 18 Monaten eingehalten werden. Die Wirksamkeit von Bisphenol bei Zugabe zu reinem FAME wird bei Auslagerung bis zu 18 Monaten als besser eingestuft als die von BHT [Rheinb. 09].

## 2.4.3 Tert-Butylhydrochinon

Tert-Butylhydrochinon wird u. a. als Antioxidant für Pflanzenöle verwendet. In Kombination mit dem von der ALBEMARLE Corporation für Jet Fuel empfohlenen Antioxidant Ethyl HiTEC<sup>®</sup> 4733 wird bei rein mineralölstämmigem Diesel und Blends mit maximal 20 % Biodiesel eine erhöhte Sedimentbildung nach ASTM D4625 beobachtet. Dies ist möglicherweise durch die begrenzte Löslichkeit in mineralölstämmigem Diesel begründet [NBB 97].

## 2.4.4 Tocopherol

$\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tocopherole verzögern die Oxidation von Methylestern deutlich. Am effektivsten ist hierbei  $\gamma$ -Tocopherol [Prankl 03].

## 2.5 Äußere Einflüsse auf die Stabilität flüssiger Brennstoffe

Neben der inneren Zusammensetzung des Brennstoffes bzw. Blends existieren auch zahlreiche äußere Einflussgrößen, die die Stabilität eines Brennstoffes beeinträchtigen können.

Hierbei ist festzustellen, dass nicht all diese Einflussgrößen denselben Effekt haben. So bildet Rapsmethylester (RME) beispielsweise höhermolekulare Verbindungen, wenn er Licht ausgesetzt ist, und niedermolekulare Verbindungen bei Wärmezufuhr [AiF 10a].

### 2.5.1 Kontakt mit Luftsauerstoff

Die wichtigste Reaktion im Zusammenhang mit der Brennstoffalterung ist die Autoxidation. Der hierfür benötigte Sauerstoff stammt üblicherweise aus der Umgebungsluft. Der Kontakt mit Luftsauerstoff hat daher erwartungsgemäß einen großen Einfluss auf die Langzeitstabilität von Brennstoffen.

Bei der einjährigen Lagerung von 10 verschiedenen Biobrennstoffen unter Umgebungsbedingungen wird ein rapider Abfall der Oxidationsstabilität gemäß dem Rancimatverfahren beobachtet, sobald in die Probe durch Rühren Luftsauerstoff eingebracht wird.

Für die Lagerung wird daher empfohlen, den Kontakt zur Umgebungsluft so gering wie möglich zu halten [Bondio. 03].

Der Effekt der Erhöhung des Sauerstoffeintrages durch fortgesetztes Rühren verschiedener Rapsöl-Proben über einen Zeitraum von 100 Tagen bewegt sich innerhalb der Messtoleranz des zur Beurteilung der Oxidationsstabilität der Proben verwendeten Rancimattests [Harndo. 08].

### **2.5.2 Kontakt mit Wasser**

Ester weisen eine erhöhte Neigung zur hydrolytischen Spaltung auf. Dabei wird der Ester durch Wasser in Alkohol und Säure gespalten. Bei der Lagerung von Brennstoffen kann der Kontakt mit Wasser beispielsweise entstehen, wenn Wasser durch Tauniedererschlag in den Lagerbehälter gelangt oder als Produkt der Autoxidationsreaktion gebildet wird. Die Hydrolysereaktion ist stark temperaturabhängig und wird durch die Anwesenheit katalytisch aktiver Metalle beschleunigt [Liska 09].

Die Anwesenheit von Wasser in Biodiesel führt zur Bildung von Seifen, die sich bei Raumtemperatur in fester Form absetzen. [Mosali 10].

### **2.5.3 Temperatur**

Die Reaktionskinetik sowohl der Autoxidationsreaktion als auch der hydrolytischen Spaltung ist stark temperaturabhängig, weswegen die Lagertemperatur einen großen Einfluss auf die Stabilität hat. Zahlreiche Methoden zur beschleunigten Alterung von Brenn-, Kraft- und Schmierstoffen setzen die Proben erhöhten Temperaturen aus, um die Reaktionsrate zu erhöhen (vgl. Abschnitt 3.2).

Nach [Harndo. 08] fällt die Oxidationsstabilität eines Rapsöls exponentiell mit der Temperatur. Eine Erhöhung der Temperatur um 10 K führt demnach zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach [Bondio. 03] haben Temperaturen unterhalb von 30 °C keinen wesentlichen Einfluss auf die Qualität von FAME.

### **2.5.4 Licht**

Neben der Temperatur des Brennstoffes wird die Autoxidationsreaktion auch durch Einstrahlung von Licht beschleunigt. [NREL 09] beschreibt den Effekt für Biodiesel.

Für die Lagerung von Brennstoffen ist daher auf die Lichtundurchlässigkeit der Behälter zu achten.

### 2.5.5 Katalysatoren

Auch durch den Kontakt zu Katalysatoren können die Autoxidations- und Hydrolysereaktion beschleunigt werden. Typische Katalysatoren, die hierfür in Frage kommen, sind Metalle, wie sie beispielsweise für Behälter oder Rohrleitungen zum Einsatz kommen.

Bei Auslagerung verschiedener mineralölstämmiger und biogener Brennstoffe sowie deren Blends bei 40 °C über 24 Monate hat sich nur HEL Standard als unempfindlich gegenüber fortgesetztem Kontakt mit Kupfer gezeigt. Es wird daher insbesondere für Brennstoffe mit biogenen Anteilen empfohlen, bei der Lagerung den Kontakt mit Kupfer zu vermeiden [Dirks 09a]. Bei niedrigeren Lagertemperaturen (20 °C) wird für Blends von HEL s-arm mit Pflanzenöl ein höherer Kupfergehalt in den Brennstoffen beobachtet als bei 40 °C [Dirks 09b]. Der Kontakt zu Zink hat keinen feststellbaren Effekt auf die Brennstoffeigenschaften [Dirks 08]. Ebenso erhöhen Stahl und Aluminium nicht die Sedimentbildung nach [ASTM D4625] von Diesel, Biodiesel und Blends, wohingegen bei Kontakt mit Kupfer, Blei, Zinn und Zink ein negativer Einfluss auf Kraftstoffe mit biogenen Anteilen beobachtet wird [NBB 97]. Der Austausch von Kupferrohren gegen solche aus Stahl hat in praxisnahen Belastungstests verschiedener Brennstoffe und FAME-Blends eine Verbesserung des Langzeitbetriebes bewirkt [Liska 08].

Durch die Zugabe von gelöstem Kupfer zu Rapsöl wird dessen Oxidationsstabilität, gemessen mit dem Rancimattest, erheblich verringert. Bereits bei einer Cu-Konzentration von 0,1 mg/kg fällt die Induktionszeit unter eine Stunde [Harndo. 08].

Eine umfassende Darstellung der Einflüsse von Metallen auf die Stabilität ist in [Kuckel. 10] zusammengefasst.

### 2.6 Bewertung bzgl. der Eignung für den Einsatz im Raumwärmemarkt

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Einschätzung der Eignung typischer Brennstoffe, die entweder bereits im Raumwärmemarkt Verwendung finden oder dafür diskutiert werden.

Tabelle 2.6-1: Eignung verschiedener Brennstoffe und Blends für den Einsatz im Raumwärmemarkt

Brennstoff / Blend	Anwendungstechnische Eigensch.	Lagerfähigkeit	Bemerkung
HEL Standard	√	√	-
HEL S-arm	√	√	-
Pflanzenöl	X	X	Nicht marktrelevant
FAME	X	X	Nicht marktrelevant
HVO	Noch keine Ergebnisse vorliegend, voraussichtlich geeignet		
BtL	Noch keine Ergebnisse vorliegend, voraussichtlich geeignet		
HEL S-arm + 5 % FAME	√	√	-
HEL S-arm + 10 % FAME	√	√	Additivierung / Stabilisierung erforderlich
HEL S-arm + 20 % FAME	√ (*)	-	Langzeitlagerung scheint kritisch
HEL S-arm + 5 % Pflanzenöl	X	X	ungeeignet aufgrund Ablagerungsbildung und Langzeitstabilität

(\*) Um die anwendungstechnischen Eigenschaften sicherzustellen, ist der Eintrag von Buntmetallen zu vermeiden und eine Additivierung (Stabilisatoren, Metalldeaktivatoren,...) erforderlich.

### 3 Prüfmethoden und Testparameter

In Untersuchungen zur Stabilität von Brennstoffen wurden zahlreiche Parameter in Hinblick auf ihre Beeinflussung durch die Lagerzeit von bis zu 18 Monaten [Rheinb. 09] oder 24 Monaten [Dirks 09a] sowie bei fortdauernder thermischer und mechanischer Beanspruchung [AiF 10a] getestet. Die Angabe der festgestellten Effekte bei fortschreitender Lagerdauer in Tabelle 2.6-1 ist rein qualitativ und gibt einen Überblick, welche Eigenschaften grundsätzlich durch die Alterung des Brennstoffes beeinflusst werden.

Tabelle 2.6-1: Getestete Parameter und festgestellte Effekte bei Auslagerungs- [Dirks 09a, Rheinb. 09] und Beanspruchungstests [AiF 10a]

Parameter	Prüfmethode / Norm	Effekt bei Auslagerung	Effekt bei Beanspruchung
Dichte (15 °C) *	[ISO 12185]	Steigt, korreliert mit kin. Visk. und Koks-rückst.	steigt
Kinematische Viskosität (40 °C) *	[ISO 3104]	Steigt, korreliert mit Dichte und Koks-rückst.	steigt
Koks-rückstand (10 % Dest.rückst.) *	[ISO 10370]	Steigt, korreliert mit Dichte und kin. Visk.	steigt
Wassergehalt	[ISO 12937]	Steigt, stärker mit Cu, korreliert mit Säure-gehalt	steigt
Destillationsverlauf *	[ISO 3405]	-	-
Gesamtverschmutzung *	[EN 12662]	Steigt bei einzelnen Tests	steigt
Oxidationsstabilität (mod. Rancimat) *	[EN 14112]	Stabilität sinkt	sinkt
Säurezahl *	[EN 14104]	steigt	steigt
Iodzahl	[DIN EN 14111]	-	-
Neutralisationszahl (Säuregehalt)	[DIN 51558]	Steigt bei einzelnen Tests, korreliert mit Wassergehalt	steigt

CP *	[EN 23015]	-	-
CFPP *	[EN 116]	-	-
Schwefelgehalt *	[ISO 20884]	-	-
FAME-Gehalt	[EN 14078]	-	-
thermische Stabilität	[DIN 51371]	schwankt	schwankt
Zn-, Fe-, Cu-Ionen	ICP-Methode	schwankt	-
PetroOXY	[ASTM D7525]	Stabilität sinkt	Stabilität sinkt
Polymergehalt	GPC-Analyse	schwankt stark	-
Fettsäuremuster	[EN 14103]	-	-
Peroxidzahl	[ISO 3960]	steigt/schwankt	steigt
Lagerstabilität (Lichtbox)	[DIN 51471]	Sediment steigt	Sediment steigt

\* Normparameter nach [DIN 51603-1] oder [DIN V 51603-6]

Der wesentliche Mechanismus bei der Alterung ist die Autoxidation des Brennstoffes mit Luftsauerstoff [AiF 10a].

In Bezug auf die Stabilität von Kohlenwasserstoffen findet man in der Literatur die Begriffe

- thermische Stabilität,
- Oxidationsstabilität,
- Lagerstabilität und
- Hydrolysestabilität.

Für die Lagerung von Brennstoffen als relevant werden die Neigung zur Aufnahme von Sauerstoff (Oxidationsstabilität), die Beständigkeit gegen langfristige Produktveränderungen (Lagerstabilität) und die Neigung zur Aufnahme von Wasser (Hydrolysestabilität) angesehen. Bei der Zufuhr der Brennstoffe in die Verbrennung liegen darüber hinaus die in den Prüfmethode abgeleiteten Bedingungen, wie hohe Temperaturen (beispielsweise im Ölvorwärmer oder in der Verdampfungszone) vor.

Da diese Prozesse bei der Lagerung von Brennstoffen parallel ablaufen können und in den verschiedenen Prüfmethode nicht immer explizit voneinander getrennt werden können, erfolgt die Einteilung der Prüfmethode nicht nach den genannten Stabilitäten, sondern nach dem Testprinzip. Die entsprechenden Prüfmethode sind in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 aufgeführt, wobei aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Testmethoden kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben wird.

Da viele der beschriebenen Prüfmethode auf der Veränderung der Eigenschaften des Brennstoffes beruhen, erfolgt in Abschnitt 3.1 zuerst eine Beschreibung der in Hinblick auf die Alterung wichtigsten Brennstoffparameter.

### **3.1 Methoden zur Bestimmung des aktuellen Zustandes eines Brennstoffes**

#### **3.1.1 Viskosität**

##### **Beschreibung**

Für ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen wird unter dem Einfluss der Schwerkraft die Durchflusszeit durch die Kapillare eines kalibrierten Viskosimeters gemessen [ISO 3104].

##### **Normierung**

[ISO 3104]

##### **Getestete Produkte**

Durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten [ISO 3104]

##### **Getestete Parameter**

Viskosität

##### **Bewertung**

Die Viskosität ist der offensichtlichste Parameter zur Feststellung von massiven Produktänderungen. Die Bildung von Polymeren führt beim Biodiesel und Brennstoffblends zu einem Anstieg der Viskosität. Sie kann daher genutzt werden die Qualität während der Lagerung zu überwachen, ist jedoch nicht sensitiv genug, um eine Prognose über die Stabilität des Biodiesels oder der Brennstoffmischungen vorauszusagen [Jain 10].

Für RME und UFOME wird während einer 200-tägigen Lagerung unter Umgebungsbedingungen ein geringer Anstieg der Viskosität beobachtet. Die Grenzwerte werden jedoch nicht überschritten [Mittel. 01].

Bei der einjährigen Lagerung von 10 verschiedenen Biobrennstoffen unter Umgebungsbedingungen wurde ein stetiger, aber nur geringfügiger Anstieg der kinematischen Viskosität beobachtet. Die Viskosität wird nicht als signifikanter Parameter zur Beschreibung des Lagerverhaltens angesehen [Bondio. 03].

#### **3.1.2 Wassergehalt**

##### **Beschreibung**

Das Wasser wird aus der verschlossenen Probe durch Erhitzen auf über 100 °C ausgedampft. Über eine Hohnadel wird es mit Stickstoff in ein Titriergefäß geleitet. Hier reagiert das Wasser elektrochemisch mit der Karl-Fischer-Lösung. Über den Wendepunkt der Titrierkurve kann der Wassergehalt exakt angegeben werden [Oelche. 10]. Bei Heizöl EL wird bevorzugt eine Direkteinspritzung der Probe in das Titriergefäß durchgeführt [DIN EN ISO 12937].



**Normierung**

[ISO 12937]

**Getestete Produkte**

HEL Standard, HEL S-arm, Pflanzenöl, FAME, HEL-FAME-Blends, HEL-Pflanzenöl-Blends

**Getestete Parameter**

Wassergehalt

**Bewertung**

Bei Auslagerung verschiedener rein mineralölstämmiger Brennstoffe, reinem FAME und Pflanzenöl sowie Blends mit bis zu 20 % biogenem Anteil über 24 Monate bei 40 °C wird für die reinen biogenen Brennstoffe und die 20 %-Blends ein Anstieg des Wassergehaltes beobachtet. Bei Kontakt der Brennstoffproben mit Kupfer steigt der Wassergehalt für alle Brennstoffe mit biogenen Anteilen stärker an als bei den Proben ohne Kupfer, da die Alterung durch Buntmetallionen katalysiert wird [Dirks 09a].

In praxisnahen Belastungstests verschiedener Brennstoffe und Blends wird für Blends von HEL S-arm + 20 % FAME kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt bei der Eingangsanalytik und seinem weiteren Verlauf beobachtet [Liska 08].

**3.1.3 Peroxidzahl****Beschreibung**

Zum Nachweis der Peroxide und Bestimmung der Peroxidzahl wird eine Iod-Stärke-Reaktion durchgeführt. Hierbei wird die Probe zunächst mit einer sauren Kaliumiodidlösung im Überschuss versetzt, wobei Iodid durch Hydroperoxide und Peroxide zu Iod oxidiert wird. Anschließend wird Stärkelösung zugegeben und das entstandene Iod mit einer Thiosulfationen enthaltenden Maßlösung rücktitriert, wodurch die Menge des umgesetzten Iodids errechnet werden kann [Wikiped 10a].

**Normierung**

[ISO 3960]

**Getestete Produkte**

Fette, fettige Öle, FAME [Wikiped 10a, Schmie. 04]

**Getestete Parameter**

Gesamtmenge peroxidischer Verbindungen

**Bewertung**

Die Bildung von Peroxiden an Doppelbindungen ist der erste Schritt der Autoxidationsreaktion von Kohlenwasserstoffen. Bei der Auslagerung von verschiedenen FAME wird

bis zu einer Lagerzeit von 5 Monaten bei allen Proben ein Anstieg der Peroxidzahl beobachtet. Bei einigen der FAME sinkt die Peroxidzahl anschließend wieder ab, was als Indiz für den Abbau der Peroxide zu fortgeschrittenen Alterungsprodukten gewertet wird. Die Höhe der Peroxidzahl zu Beginn der Lagerung sagt nichts über das Maß des Anstiegs innerhalb eines Jahres aus [Schmie. 04, Remmele 02, Jain 10]. In praxisnahen Belastungstests verschiedener Brennstoffe und Blends wird für Blends von HEL S-arm + 20 % FAME kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Peroxidzahl bei der Eingangsanalytik und ihrem weiteren Verlauf beobachtet [Liska 08].

Die Peroxidzahl ist kein guter Indikator für die Oxidation von Biodiesel, da bei stark ungesättigten Fettsäuren die gebildeten Hydroperoxide schnell zerfallen und die Messergebnisse daher zu niedrig sind [Hoshino 07].

### 3.1.4 Säure- und Neutralisationszahl

#### Beschreibung

Die Neutralisationszahl (NZ) bzw. die Säurezahl (Acid Number, AN) gibt die Menge Kalilauge an, die benötigt wird, um die in einem Gramm Öl enthaltenen organischen Säuren zu neutralisieren. Bei der Neutralisationszahl wird einem Öl-Lösungsmittel-Gemisch ein Indikator zugegeben der durch Farbumschlag den neutralen Zustand anzeigt. Der Verbrauch an Titriermittel bis zu diesem Wendepunkt gibt die Neutralisationszahl bzw. Säurezahl an [Oelche. 10].

#### Normierung

[ASTM D664], [EN 14104] (Säurezahl), [DIN 51558] (Neutralisationszahl)

#### Getestete Produkte

Industrieöle, Mineralöle, FAME

#### Getestete Parameter

Säuregehalt

#### Bewertung

Nach [Jain 10] ist die Säurezahl geeignet, die Qualität von Biodiesel während der Lagerung zu überwachen.

Für RME und UFOME wird während einer 200-tägigen Lagerung unter Umgebungsbedingungen ein stetiger Anstieg der Neutralisationszahl beobachtet [Mittel. 01].

In praxisnahen Belastungstests verschiedener Brennstoffe und Blends wird für Blends von HEL S-arm + 20 % FAME kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Säurezahl bei der Eingangsanalytik und ihrem weiteren Verlauf beobachtet [Liska 08].

Bei der einjährigen Lagerung von 10 verschiedenen Biobrennstoffen unter Umgebungsbedingungen wurde keine Änderung der Säurezahl beobachtet [Bondio. 03].

[Berthi. 06] stellt fest, dass die Säurezahl alleine kein guter Indikator für die Oxidationsstabilität ist, sondern höchstens in Kombination mit anderen Parametern.

### 3.1.5 Iodzahl

#### **Beschreibung**

Die Probe wird in einem Lösungsmittelgemisch gelöst und mit einem Wijs-Reagens versetzt. Nach einer vorgegebenen Zeit wird der Probe Kaliumiodid und Wasser zugegeben und das freigesetzte Iod wird mit einer Standard-Natriumsulfat-Lösung rücktitriert [EN 14111].

Die Iodzahl ist ein Maß für die Stabilität der Probe gegen Oxidation. Sie misst die Reaktion von Iod mit den Doppelbindungen von Fettsäuren [Hoshino 07].

#### **Normierung**

[EN 14111], [ASTM D1541] (zurückgezogen 2006), [ASTM D1959] (zurückgezogen 2006)

#### **Getestete Produkte**

Trockenöl, FAME

#### **Getestete Parameter**

Anteil an Doppelbindungen.

#### **Bewertung**

Je höher die Iodzahl ist, desto mehr Doppelbindungen liegen im Brennstoff vor. Die Iodzahl korreliert nicht gut mit der Oxidationsstabilität, da sie die Position der Doppelbindungen nicht berücksichtigt [Hoshino 07].

Mit dem Verfahren nach [ASTM D1959] können nur Proben ohne konjugierte mehrfach ungesättigte Komponenten getestet werden. Das Verfahren gemäß [ASTM D1541] ist sehr aufwändig und findet daher selten Anwendung. Es hat sich gezeigt, dass die Iodzahl ungeeignet zur Vorhersage der Oxidationsstabilität von fetthaltigen Ölen und Estern oder der Neigung eines Biodiesels zur Ablagerungsbildung ist. Insbesondere wurde in einer Testreihe mit Mischungen von Methylestern keine Korrelation zu den Ergebnissen der Rancimatmethode beobachtet [Jain 10].

### 3.1.6 Gesamtverschmutzung

#### **Beschreibung**

Ein Probeteil von  $800 \text{ ml} \pm 25 \text{ ml}$  wird gewogen und mittels Unterdruck durch einen zuvor gewogenen Filter filtriert. Der Filter mit dem Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Verschmutzung wird als Differenz der Masse des Filters berechnet und relativ zur Probenmasse in mg/kg angegeben [EN 12662].

**Normierung**

[EN 12662]

**Getestete Produkte**

Mitteldestillate

**Getestete Parameter**

Anorganische Bestandteile + filtrierbare organische Alterungsprodukte

**Bewertung**

Bei Auslagerung verschiedener rein mineralölstämmiger Brennstoffe, reinem FAME und Pflanzenöl sowie Blends mit bis zu 20 % biogenem Anteil über 24 Monate bei 40 °C tritt eine Grenzwertüberschreitung (> 24 mg/kg gemäß DIN V 51603-6) bei reinem Pflanzenöl und HEL S-arm + 20 % FAME auf. Bei Kontakt der Brennstoffprobe mit Kupfer wird die Grenzwertüberschreitung für HEL Standard, HEL + 10 % Pflanzenöl, HEL S-arm + 5 % FAME und HEL S-arm + 20 % FAME beobachtet [Dirks 09a]. Die Gesamtverschmutzung eines Brennstoffs steigt somit an, wenn der eingesetzte Brennstoff altert.

Eine Korrelation zwischen der Eingangsanalytik und der Stabilität konnte bisher nicht hergeleitet werden. Bei der Zumischung von FAME ist insbesondere das höhere Löslichkeitsvermögen zu beachten, so dass es zu verfälschten Ergebnissen bei der Bewertung durch Filtrationsverfahren kommen kann.

**3.1.7 Dielektrizitätsverfahren****Beschreibung**

Bei der Alterung von Öl entstehen verschiedene Alterungsprodukte wie zum Beispiel Säuren, Alkohole, Aldehyde oder auch Wasser. Durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome entstehen Moleküle mit polarem Charakter, der über die Dielektrizitätszahl gemessen werden kann [AiF 08b, Miesen. 10].

**Normierung**

–

**Getestete Produkte**

Motoröl [Miesen. 10]

**Getestete Parameter**

Dielektrizität

**Bewertung**

Die Methode wird in Sensoren für Automobile angewendet, um die Notwendigkeit eines Ölwechsels festzustellen [Miesen. 10]. Für Kraftstoffe wurde ein Sensor entwickelt, der

über die Dielektrizitätskonstante den FAME-Gehalt bestimmt. Dieser Sensor könnte auf den Anwendungsbereich von Brennstoffen übertragen werden. Zur Bewertung des Alterungszustands flüssiger Brenn- und Kraftstoffe wurden die Dielektrizitätskonstante bisher nicht eingesetzt. Zur Vorhersagbarkeit der Stabilität ist das Verfahren jedoch ungeeignet im Gegensatz zur Überwachung.

### **3.2 Methoden zur beschleunigten Alterung von Brennstoffen und Bestimmung der Stabilität**

Als wichtigste äußere Einflussfaktoren auf die Alterung von Brennstoffen werden folgende Größen angesehen [AiF 10a]:

- erhöhte Temperaturen
- mechanische Beanspruchung
- Kontakt zu katalytisch wirkenden Metallen (Cu, Zn, ...)
- Eintrag von Sauerstoff
- Licht (Photooxidation)
- Kontamination mit Fremdstoffen

Während die aufgelisteten Einflussfaktoren bei der Lagerung von Brennstoffen nach Möglichkeit auszuschließen sind, werden einige von ihnen zur Beurteilung der Lagerstabilität gezielt eingesetzt, um die Brennstoffalterung zu beschleunigen.

Die im Folgenden beschriebenen Methoden beruhen auf dem Prinzip, die Probe erhöhten Belastungen gemäß der oben aufgeführten Parameter auszusetzen, um so die Alterung zu beschleunigen und anschließend messtechnisch zu erfassen. In der Literatur wird vielfach beschrieben, dass die Zuverlässigkeit dieser Methoden, das Langzeitverhalten unter Umgebungsbedingungen vorherzusagen, mit der Schärfe der Testbedingungen und damit der Verkürzung der Testzeit abnimmt.

Einen Rückschluss, von den Testergebnissen auf die tatsächliche Alterungsbeständigkeit oder Lagerfähigkeit von Schmierstoffen zu ziehen, ist fast unmöglich [Falk 04].

#### **3.2.1 Lagerstabilität (Lichtbox)**

##### **Beschreibung**

Eine Brennstoffprobe von 250 ml wird in einer geschlossenen Box 24 Stunden lang bei 40 °C und Kontakt mit Kupfer fünf Tageslichtquellen ausgesetzt. Anschließend wird mit einem Membranfilter der filtrierbare und unfiltrierbare Alterungsrückstand bestimmt [AIF 10, AiF 08a, Liska 09].

##### **Normierung**

[DIN 51471], nur für rein mineralölstämmige Produkte

**Getestete Produkte**

HEL Standard, HEL S-arm, Pflanzenöl, FAME, HEL-FAME-Blends, HEL-Pflanzenöl-Blends

**Getestete Parameter**

Filtrierrückstand + Gum = Lagersediment

**Bewertung**

Durch Kontakt mit Kupfer werden mehr Sedimente gebildet als ohne. Nach 24 Monaten Auslagerung bei 40 °C werden für Blends mit biogenen Brennstoffen erhöhte Werte ermittelt, die Aussagekraft ist jedoch für Blends nur bedingt gegeben [Dirks 09a, AiF 08a]. Eine Korrelation zwischen der Eingangsanalytik und der Stabilität konnte bisher nicht hergeleitet werden. Bei der Zumischung von FAME ist insbesondere das höhere Löslichkeitsvermögen zu beachten, so dass es zu verfälschten Ergebnissen bei der Bewertung durch Filtrationsverfahren kommen kann. So wurde in [Yildiz 06] für reines FAME und Rapsöl eine höhere Lagerstabilität gemessen als für mineralölstämmiges HEL.

**3.2.2 Determination of oxidation stability of straight mineral oil (IP 306)****Beschreibung**

25 g Probe werden über 16 h bei 120 °C und einem Luftstrom von 1l/h gealtert. Die gebildeten Säuren werden mit dem Luftstrom ausgetragen, in eine Adsorptionszelle (Wasser) geleitet. Anschließend erfolgt eine gravimetrische Bestimmung der filtrierbaren und anhaftenden unlöslichen Stoffe (Sludge) sowie die Bestimmung der gelösten Säuren in der Adsorptionszelle. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff statt Luft erhöht sich die Messwerte für Sludge und Säuregehalt beträchtlich [Schmie. 04].

**Normierung**

IP 306 mod.

**Getestete Produkte**

Mineralöle

**Getestete Parameter**

Absorption Messzelle, Säuregehalt, Sludge [AiF 08a]

**Bewertung**

Die Korrelation der Messergebnisse für verschiedene Biodiesel mit den Ergebnissen der Auslagerung bei 43 °C gemäß ASTM D4625 erwies sich als schwierig [Prankl 03].

**3.2.3 Turbine Oil Stability Test (TOST)****Beschreibung**

Eine Probe von 350 ml wird unter Zugabe von destilliertem Wasser bei 95 °C über eine Dauer von 16 h bei Durchleitung von 3 l/h Sauerstoff gealtert. Anschließend erfolgt eine Abkühlung auf Raumtemperatur und die gravimetrische Bestimmung der filtrierbaren und anhaftenden unlöslichen Stoffe (Sludge) [Schmie. 04, Shah 09, Falk 04, Jain 10]. [Werner 00, Tribol. 10, Falk 04] geben eine Prüfdauer von 1000 h, bei 60 bzw. 300 ml Probenmenge an. In [Petrar. 09] wird für Turbinenöle gar eine Prüfdauer von teils mehr als 10.000 Stunden und in [Sharma 03] von mehr als einem Jahr angegeben.

### **Normierung**

[ASTM D943], BS 4388, [ISO 4263], DIN 51587, JIS K2514 (steam turbine oils)

[ASTM D2274], [ISO 12205] (distillate fuel oils)

[ASTM D2893], DIN 51586 (extreme pressure lubricating oils)

[ASTM D4310], JIS C2101 (inhibited mineral oils)

[DIN 51394], FTM 791b-5308.6 (corrosiveness and oxidation of light oils)

[Schmie. 04, Werner 00, Petrot. 10b, Tribol. 10]

### **Getestete Produkte**

Entwickelt für konventionellen Dieselkraftstoff [Schmie. 04, Pidot 08]

### **Getestete Parameter**

Masse von Filter und Hafrückständen

Weitere Testparameter: Viskosität, Fällungszahl [Werner 00], Neutralisationszahl [Tribol. 10]

### **Bewertung**

Die Methode ist arbeits- und kostenaufwändig. Sie geht davon aus, dass die antioxidative Kapazität der Probe während des Tests vollständig aufgezehrt wird. Nach [Jain 10] kann die Methode zwischen sehr stabilen und sehr instabilen Proben unterscheiden und ist zur Beurteilung der Neigung eines Brennstoffes zur Bildung von Polymeren und unlöslichen Komponenten ggf. besser geeignet als der Rancimat-Test.

Die Menge der in handelsüblichen Dieselkraftstoffen nach dieser Methode gemessenen Harzstoffe ist wesentlich niedriger als der geforderte Grenzwert von 25 g/m<sup>3</sup>, im Allgemeinen unter 1 g/m<sup>3</sup>. Durch die Verwendung von reinem Sauerstoff erfordert diese Methode besondere Sicherheitsvorkehrungen [Motorl. 10].

Nach [Pidol 08] liefert die Methode für FAME inkohärente Ergebnisse.

Für Blends von Destillaten mit Light Cycle Oil (LCO) werden im Betrieb beträchtliche Mengen unlöslicher Komponenten festgestellt, obwohl das frische Produkt gemäß dem Test in der Raffinerie als unkritisch eingestuft wurde [Hazlett 93]. In [Pedley 87] werden die beobachteten Unterschiede darauf zurückgeführt, dass die Strukturen der Sedimente, die unter Umgebungsbedingungen und den verschärften Testbedingungen sich deutlich unterscheiden.

So hält Petrar [Petrar. 09] den Test nicht dazu geeignet, die modernen Anforderungen an derartige Tests für Turbinenöle zu erfüllen, da er nicht die realen Betriebsbedingungen wiedergibt.

Die Sensitivität der Ergebnisse bzgl. der Versuchsbedingungen (Testzeit und -temperatur) ist hoch und resultiert in einer hohen Fehlerrate [Jain 10].

### **3.2.4 Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C**

#### **Beschreibung**

400 ml der Probe werden bei Dunkelheit und 43 °C gelagert [NBB 97, Liska 09]. Die Lagerzeit liegt zwischen 4 Wochen [Schmie. 04] und bis zu 24 Wochen [Shah 09, Berthi 06, Jain 10].

Die Probe wird wöchentlich gefiltert und die Menge der unlöslichen Stoffe und des Sediments bestimmt [Shah 09, Jain 10].

#### **Normierung**

[ASTM D4625]

#### **Getestete Produkte**

Mitteldestillate, Biodiesel, Biodiesel-Blends

#### **Getestete Parameter**

Masse von Filter und Hafrückständen, Säurezahl, kinematische Viskosität [Jain 10]

#### **Bewertung**

Die Testbedingungen beschleunigen die Alterung um etwa einen Faktor 4 gegenüber Lagerung unter üblichen Bedingungen (21 °C). Die Korrelation mit den Ergebnissen bei Langzeitlagerung ist besser als bei Prüfmethode unter extremeren Prüfbedingungen. Die Sedimentmengen für Biodiesel und Biodiesel-Blends sind vergleichsweise niedrig, aber höher als für mineralölstammigen Dieselmotorkraftstoff. Sie steigen stetig mit höherem Anteil an Biodiesel. Die Zugabe von stabilisierenden Additiven hat einen feststellbaren positiven Einfluss auf die Testergebnisse [NBB 97].

Der Test gilt allgemein als zuverlässigste Methode zur Bestimmung der Lagerstabilität von Mitteldestillaten [Schmie. 04, Jain 10]. Bei Testreihen mit Proben unterschiedlicher Lagerstabilität wurde eine gute Wiederholbarkeit festgestellt. Für Mischungen mit FAME, insbesondere für höhere Konzentrationen, ist die Anwendbarkeit der Methode fraglich [Schmie. 04]. Für die Bewertung des Verhaltens eines Produktes bei höheren Anforderungen bzgl. Temperatur und Sauerstoffkontakt wie z.B. in einem Dieselmotor ist das Verfahren nicht geeignet [Jain 10].



Aufgrund der realitätsnahen Testbedingungen ist die Methode gut geeignet für wissenschaftliche Untersuchungen, aber die lange Testzeit macht die Methode ungeeignet für die Vorhersage der Stabilität marktgängiger Produkte [Jain 10].

### **3.2.5 Standard Test Method for Assessing Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure (OOP)**

#### **Beschreibung**

Eine Probe von 100 ml wird 16 h lang bei 90 bis 95 °C und Kontakt mit Sauerstoff bei einem Druck von 100 psi (ca. 6,9 bar) gealtert [NBB 97, Hazlett 93, Mushru. 07].

#### **Normierung**

[ASTM D5304]

#### **Getestete Produkte**

Mitteldestillate

#### **Getestete Parameter**

Masse der filtrierbaren und haftenden unlöslichen Rückstände

#### **Bewertung**

Die Testergebnisse spiegeln das Lagerverhalten von Blends mit Light Cycle Oil (LCO) besser wider als die Standard Oxidationsstabilitätsmethode gemäß [ASTM D2274] [Hazlett 93].

### **3.2.6 Jet Fuel Thermal Oxidation Tester (JFTOT)**

#### **Beschreibung**

Über 150 Minuten wird die Probe mit einem festgelegten Volumenstrom bei 260 °C durch ein Aluminiumrohr geleitet. Anschließend werden in einem Filter aus Edelstahl Degradationsprodukte erfasst [Pidol 08, Jain 10].

#### **Normierung**

[ASTM D3241]

#### **Getestete Produkte**

Jet Fuel, FAME

#### **Getestete Parameter**

Ablagerungsmenge [Pidol 08]

#### **Bewertung**

Die Methode ist einfach und schnell in der Anwendung. Ihre Aussagekraft bzgl. der Oxidationsstabilität ist jedoch zweifelhaft und müsste in weiteren Studien geklärt werden [Jain 10].

Eine Unterscheidung verschiedener reiner FAME ist nicht gegeben. Für die Anwendung auf Dieselkraftstoff oder FAME benötigt die Methode Modifikationen bzgl. der Temperatur und des Testaufbaus wie z.B. der Filter [Pidol 08].

### **3.2.7 Baader-Test**

#### **Beschreibung**

Eine Probe von 60 ml wird unter Luftzutritt und periodischem Eintauchen einer Kupferwendel 72 Stunden lang bei 95 °C bzw. 140 h bei 110 °C unter Umgebungsdruck gealtert [Schmie. 04, Werner 00, Falk 04, Brehmer 04].

[Bayer 10] beschreibt folgende Methode in Anlehnung an den Baader-Test: Hierbei werde 70 ml Öl in einem auf 95 °C temperierten Glasgefäß 35 Tage lang gehalten. Während dieser Zeit wird mit einem Glasrührer, an dem eine Kupferspirale befestigt ist, in einem Takt von 24 Hüben pro Minute permanent Luftsauerstoff in die warme Ölprobe gerührt. In wöchentlichen Messungen der Viskosität, der Neutralisationszahl, des Brechungsindex und des optischen Aspektes wird der Zustand des Öles überwacht

#### **Normierung**

[DIN 51554-1], [DIN 51554-2], [DIN 51554-3]

#### **Getestete Produkte**

Mineralölbasische Produkte [Werner 00]

#### **Getestete Parameter**

Farbe, Viskosität, Neutralisationszahl, dielektrischer Verlustfaktor, Schlammgehalt [Werner 00], Dichte- und Viskositätsunterschiede [AiF 08a]

#### **Bewertung**

Erfahrungen bei der Verwendung von Brennstoffen mit biogenen Anteilen liegen nicht vor, so dass keine Aussage zur Anwendbarkeit gegeben werden kann.

### **3.2.8 Koksrückstand nach Conradson**

#### **Beschreibung**

Eine abgewogene Menge einer Ölprobe wird in einem Glasbecher gefüllt und unter einem Inertgasstrom (Stickstoff) bei festgelegten Aufheizbedingungen (10-15°C/min) auf 500°C erhitzt. Flüchtige Bestandteile, die sich bei der Verschwelungsreaktion bilden, werden durch den Stickstoffstrom entfernt. Der koksartige Rückstand, der übrig bleibt, wird gewogen.

#### **Normierung**

[DIN 51352-1], IP 48, DIN EN ISO 10370

**Getestete Produkte**

Schmieröle auf Mineralölbasis [Falk 04], Heizöle ohne / mit FAME

**Getestete Parameter**

Koksrückstand nach Conradson

**Bewertung**

Die Messung unter Stickstoffatmosphäre spiegelt die thermische Stabilität der Probe wider und ist daher zur Bewertung der Lagerstabilität und Oxidationsstabilität ungeeignet. Der Koksrückstand nach Conradson konnte 5 Vol.% Pflanzenöl-haltige Brennstoffe als kritisch gegenüber 5% FAME-haltigen Brennstoffen in Vormischbrennersystemen bzgl. der Ablagerungsbildung identifizieren.

**3.2.9 Alterung von Ölproben in dünner Schicht****Beschreibung**

In Petrischalen aus Glas (Innendurchmesser 70mm, Höhe 13mm) mit einer Oberfläche von ~38,5 cm<sup>2</sup> werden 30 g gemischte Messingstanzteile aus CuZn39Pb2F49 (Durchmesser var. 1 bis 4,5 mm, Höhe 1mm) gegeben, die die gesamte Glasinnenfläche in einer Schicht bedecken. Diese Metallschicht mit einer sehr großen reaktiven Oberfläche wird mit 5 ml Öl gleichmäßig bedeckt (Schichtdicke etwa 2 bis 4 mm). Auf dem Öl werden 1,5 g feine Triebstahlspäne verteilt.

Weiter wird eine Ölprobe von 5 ml in derselben Versuchsanordnung jedoch ohne die metallischen Katalysatoren geprüft. Mit einem Glasdeckel abgedeckt werden die Ölproben bei 120 °C in den Wärmeschrank gegeben.

Alle zwei bis sechs Tage wird der Versuchsanordnung eine minimale Schmierstoffmenge entnommen und im IR-Spektrum auf Veränderungen untersucht. Die Prüfdauer kann mehrere Monate betragen [Beyer 10].

**Normierung**

–

**Getestete Produkte**

Schmierstoffe

**Getestete Parameter**

IR-Absorption

**Bewertung**

Im Vergleich zum Referenzspektrum des neuen Öles kann man sehr gut Veränderungen feststellen, z.B. eine Abnahme der Additive oder die Entstehung von Alterungs- und

Oxidationsprodukten. Die Prüfbedingungen der Laborsimulation entsprechen in weiten Grenzen denen für Motorschmieröle, so dass eine gute Korrelation der Ergebnisse mit Erfahrungen aus der Praxis erzielt wird [Beyer 10].

Die o.g. Bewertung stammt von dem Entwickler der Methode. Eine objektive Bewertung von weiteren Stellen liegt nicht vor. Eine Übertragbarkeit auf flüssige Brennstoffe nicht untersucht.

### **3.2.10 Active Oxygen Method (AOM)**

#### **Beschreibung**

Unter Wärmezufuhr wird trockene Luft durch eine Ölprobe geleitet. Gemessen wird die der Verlauf der Peroxidzahl über die Laufzeit [Jain 10].

#### **Normierung**

AOCS Cd 12-57

#### **Getestete Produkte**

Mineralölstämmige Produkte

#### **Getestete Parameter**

Peroxidzahl [Jain 10]

#### **Bewertung**

Aufgrund des un stetigen Verlaufs der Peroxidzahl bei der Alterung flüssiger Brennstoffe ist diese Messmethode zur Bestimmung der Stabilität ungeeignet. Insbesondere erfordert das Verfahren eine kontinuierliche Bestimmung der Peroxidzahl über die Versuchslaufzeit und ist daher mit erheblichem Aufwand verbunden.

### **3.2.11 Oxidation Stability at high temperatures**

#### **Beschreibung**

Eine Probe wird 72 h lang unter Kontakt mit Metallen und bewegter feuchter Luft bei 175 °C gealtert [ASTM D 4636, Petrar. 09].

#### **Normierung**

[ASTM D4636]

#### **Getestete Produkte**

Turbinenöle

#### **Getestete Parameter**

Massenverlust, Viskositätsänderung, Anstieg der Säurezahl, Ablagerungen [ASTM D4636]

**Bewertung**

Aufgrund der hohen Temperatur ist die Anwendbarkeit für flüssige Brennstoffe nicht gegeben, es sind Temperaturen unter 120°C anzustreben.

**3.2.12 Storage Stability of Residual Fuel Oils****Beschreibung**

200 ml einer Probe werden für 2 h unter Durchleitung von 45 – 50 ml/min Sauerstoff auf 140 °C erhitzt. Durch Zentrifugieren werden anschließend Wasser und Sediment extrahiert und ihre Volumina ermittelt [Melero 10].

**Normierung**

UOP 174-84

**Getestete Produkte**

Mineralöle, Pflanzenöle und deren Blends [Melero 10]

**Getestete Parameter**

Wasser- und Sedimentgehalt [Melero 10]

**Bewertung**

Bei Bildung von weniger als 0,3 % Wasser und Sediment sollte das getestete Produkt für mindestens 180 Tage bei Temperaturen bis zu 70 °C stabil bleiben. Bei den getesteten Proben wird nach der beschleunigten Alterung gemäß der obigen Beschreibung ein Anstieg der Dichte von weniger als 1 % und ein Anstieg der Viskosität von weniger als 6 % beobachtet. Eine signifikante Änderung der Säurezahl oder der Siedekurve wurde nicht beobachtet [Melero 10].

**3.2.13 DuPont Ageing / UOP 413 Ageing****Beschreibung**

Bei dem DuPont sowie UOP 413 Alterungstest werden die Brennstoffe bei erhöhter Temperatur für eine bestimmte Zeit gelagert und anschließend die Menge der gebildeten Sedimente bestimmt. Bei dem DuPont Test werden 250 ml Brennstoff vorfiltriert und zwischen 80°C bis 125°C von 5 h bis 7 d gealtert. Nach der Alterung werden Sedimente / Filtrerrückstände und Farbgebung der Brennstoffprobe bestimmt. Bei dem UOP 413 Ageing Test werden dahingegen 30 ml bei 100°C für 16 h gealtert. Zur Bewertung werden die gebildeten Sedimente in mg/100 ml angegeben.

Ähnliche Testmethoden finden sich für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen.

**Normierung**

DuPont, UOP 413

**Getestete Produkte**

Diesel, Heizöl, Mitteldestillate, Crackprodukte

**Getestete Parameter**

Sedimente / Filtrerrückstände und Farbgebung

**Bewertung**

Diese Methoden sind etablierte Verfahren, die zur Bewertung der Stabilität insbesondere von Mitteldestillaten, angewendet werden. Sie ähneln der Methode zur Bestimmung der thermischen Stabilität [DIN 51371]. Ergebnisse bei Einsatz von biogenen Brennstoffen liegen dahingegen kaum vor. Da die Bewertung nach der definierten Alterung auf die Bestimmung der Sedimente beruht, ist bei FAME-haltigen Produkten aufgrund des größeren Lösevermögens die Anwendbarkeit zu hinterfragen.

**3.2.14 Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids (Beverage Bottle Method) / Hydrolytische Stabilität****Beverage Bottle Method**

75 g einer Probe werden zusammen mit einem Kupferprüfkörper und 25 g Wasser in einer Flasche versiegelt. Die Flasche rotiert für 48 h bei 93 °C. Anschließend wird die Gewichtsänderung des Kupferkörpers bestimmt [ASTM D2619].

**Hydrolytische Stabilität**

Eine Probe der zu prüfenden Flüssigkeit wird mit Wasser im Verhältnis 3:1 über 96 h bei 85 °C hydrolysiert. Hierbei ist besonders darauf zu achten, dass während dieser statischen Prüfung nicht gerührt wird. Die Säurezahlen für die Flüssigkeit und für die Wasserphase werden vor und nach der Prüfdauer ermittelt und daraus die Summe der Zunahmen als hydrolytische Stabilität angegeben.

**Normierung**

[ASTM D2619], [EN 14833]

**Getestete Produkte**

Hydraulikflüssigkeiten

**Getestete Parameter**

Massenänderung des Kupferkörpers, Säurezahl

## **Bewertung**

Die Bewertung der Hydrolysestabilität kann bei FAME-haltigen Brennstoffen ein zu betrachtender Parameter darstellen. Untersuchungen hierzu liegen bisher jedoch nicht vor.

### **3.3 Methoden zum Nachweis der Oxidationsreaktion**

Mehrere der hier aufgeführten Methoden beinhalten neben der messtechnischen Erfassung der Oxidationsreaktion auch die Beschleunigung der Alterung der Probe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, diese Methoden zusätzlich noch einmal in Abschnitt 3.2 aufzuführen.

#### **3.3.1 Rancimattest / Oil Stability Index (OSI)**

##### **Beschreibung**

Beim Rancimattest wird eine Probe von 10 g in einem geschlossenen Reaktionsgefäß auf einer konstanten Temperatur von 110 °C gehalten und ein kontinuierlicher Luftstrom mit 10 l/h durch die Probe geleitet. Durch Oxidation von Fettsäuremethylestern in der Probe werden nach primären Oxidationsprodukten, wie Peroxide, sekundäre Oxidationsprodukte, im Speziellen niedermolekulare organische Säuren (Ameisen- und Essigsäure) gebildet. Diese werden durch den Luftstrom in ein Messgefäß geleitet, in dem sich 60 ml destilliertes Wasser als Absorptionslösung befindet. Die Leitfähigkeit dieses Wassers wird kontinuierlich aufgezeichnet. Sobald sich in der Probe flüchtige Kohlen-säuren bilden, wird dies über den Anstieg der Leitfähigkeit im Messgefäß registriert. Die Zeit bis zum Auftreten der sekundären Oxidationsprodukte wird als Induktionszeit bezeichnet und ist ein Maß für die Oxidationsstabilität der Probe. Proben mit Induktionszeiten von mehr als 50 h werden als stabil angesehen [Rheinb 09, Jain 10, Liska 09]. Typische Induktionszeiten für FAME betragen 4 – 6 h für RME und 1 – 2 h für solche aus Soja und tierischen Fetten [Jain 10].

FAME wird nach dem Rancimattest als stabil angesehen, wenn die Induktionszeit mehr als 4 Stunden beträgt [Rheinb. 09]. Ist kein eindeutiger Abfall zu einem bestimmten Zeitpunkt zu erkennen, z. B. bei kontinuierlichem Anstieg der Leitfähigkeit, so kann ein Anstieg der Leitfähigkeit auf 200 µS innerhalb von 2 h als instabiles Verhalten angesehen werden, während ein Anstieg von nicht mehr als 50 µS in 40 h ein Zeichen für eine stabile Probe ist [Dirks 09b].

Für Blends mit biogenen Anteilen wurde das Rancimatverfahren modifiziert, indem für den Test eine größere Probenmenge verwendet wird [Rheinb. 09]. Die Rancimatmethode nach [EN 15751] berücksichtigt die höhere Flüchtigkeit von Biodiesel und die höhere Stabilität von Blends durch Verlängerung der Reaktionsröhre auf 250 mm und die Erhöhung der minimalen Analysezeit auf 20 h [Shah 09].

## Normierung

[EN 14112], zugelassen für reine FAME und Pflanzenöle [AiF 08a].

[EN 15751], zugelassen für Mischungen mit mehr > 3 % FAME

[ISO 6886]

AOCS Official Method Cd 12b-92 of the American Oil Chemist's Society

## Getestete Produkte

FAME, Pflanzenöl, Blends HEL + biogene Komponenten (mod. Rancimat)

## Getestete Parameter

Oxidationsstabilität, Nachweis der Bildung von sekundären Oxidationsprodukten (Säuren)

## Bewertung

Der Rancimat-Test ist derzeit die Referenzmethode zur Bewertung der Oxidationsstabilität von Biodiesel [Shah 09]. Es liegt daher Literatur zu zahlreichen Untersuchungen vor, in denen der Rancimat-Test getestet oder mit anderen Methoden verglichen wurde, wobei die Erkenntnisse teilweise widersprüchlich sind.

[Jain 10] bewertet ihn als die derzeit beste verfügbare Methode zur Bewertung der Oxidationsstabilität. Es wird über eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von Langzeit-Tests zur Auslagerung bei 43°C gemäß Destillated fuel storage stability (ASTM D4625) berichtet.

Die Methode misst die antioxidative Kapazität einer Probe [Jain 10] und gibt den Oxidationszustand von Rapsöl in geeigneter Weise wider [Remmele 02]. Für RME und UFOME wird während einer 200-tägigen Lagerung unter Umgebungsbedingungen ein stetiger Abfall der Induktionszeit beobachtet. Es wird eine gute Korrelation zum Anstieg der Peroxidzahl festgestellt [Mittel. 01].

Bei der einjährigen Lagerung von 10 verschiedenen Biobrennstoffen unter Umgebungsbedingungen wurde bei allen Proben eine stetige Abnahme der Induktionszeit beobachtet außer denen, die bereits zu Beginn sehr geringe Werte aufwiesen. Das Langzeitverhalten von Proben, die identische Induktionszeiten aufweisen, kann also vollständig unterschiedlich sein [Bondio. 03].

Die Induktionszeit korreliert mit dem allylic position equivalent (APE) und dem bis-allylic position equivalent (BAPE) [Jain 10] sowie mit anderen Parametern zur Beschreibung der Degradation von Biodiesel. Es werden gute Übereinstimmungen zu den Ergebnissen gemäß ASTM D4625 gefunden und eine Differenzierung zwischen Proben verschiedener Qualität ist gegeben. Im Gegensatz zur Beschreibung des aktuellen Zustandes ist eine Vorhersage des Lagerverhaltens jedoch nicht möglich [Prankl 03].

Die Alterung von reinen FAME im Lauf von 18 Monaten wird gut wiedergegeben. Eine Differenzierung zwischen verschiedenen 5 Vol.% FAME-Blends ist bei Lagerung bis zu



18 Monaten unter Umgebungsbedingungen nicht gegeben. Zum Ende der Lagerungszeit werden teils unerklärliche Anstiege der gemessenen Oxidationsstabilität beobachtet [Rheinb. 09]. Auch in [Yildiz 06] wird die Aussagefähigkeit des Rancimattests für Blends von HEL und biogenen Komponenten in Frage gestellt. In [Schmie. 04] wird festgestellt, dass das Ergebnis des Rancimattests für frische FAME keinen Rückschluss auf das weitere Alterungsverhalten zulässt.

Die Auslagerung bei 40 °C führt bei rein biogenen Brennstoffen ebenso wie bei Blends mit mineralölstämmigen Produkten zu einem kontinuierlichen Sinken der mit dem Rancimat gemessenen Oxidationsstabilität. Durch Kontakt mit Kupfer wird dieser Prozess wesentlich beschleunigt [Dirks 09a].

Bei Beurteilung der Entwicklung der Oxidationsstabilität verschiedener Brennstoffe und Blends wurde eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen des PetroOXY-Tests (s. Abschnitt 3.3.2) beobachtet [Rheinb. 09]. In [Fischo. 07] wird über eine gute Korrelation der Rancimat-Ergebnisse mit dem Gehalt an Vitamin E, als natürlicher Antioxidant im Bkiodiesel, im getesteten Brennstoff berichtet.

Während die Charakterisierung des aktuellen Zustandes eines Brennstoffes (reines FAME, HEL-FAME-Blends) durch den Rancimat test plausible Ergebnisse liefert, ist eine zuverlässige Vorhersage des Verhaltens der Brennstoffe in Bezug auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften bisher nicht zufriedenstellend möglich [AIF 10, AIF 08a, Liska 08]. Die Vorhersage der Oxidationsstabilität von Dieselblends mit 10 % FAME mit dem Rancimat test erweist sich als schwierig [Birgel 08].

In [Berthi 06] ergab ein Test mit 7 verschiedenen Blends aus mineralölstämmigem Heizöl und Biodiesel keine direkte Korrelation der Testergebnisse mit der Peroxidzahl oder der Säurezahl. Sowohl die Peroxid- als auch Säurezahl kann alleine zur Vorhersagbarkeit der Stabilität nicht verwendet werden. Die Rancimatmethode für reinen Diesel als auch Blends mit niedrigen FAME-Konzentrationen wird in [Berthi 06] als ungeeignet angesehen.

Der Rancimat test ist nur bei Verzicht auf eine vorherige Zugabe von Additiven in der Lage, die Oxidationsstabilität von Biodiesel ohne Zweifel zu ermitteln. Bereits vorhandene unerwünschte Alterungsprodukte können bei nachträglicher Zugabe von antioxidativen Additiven nicht hinreichend bestimmt werden [Dittmar 04].

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass der Rancimat test überwiegend positiv beurteilt wird, insbesondere zur Beschreibung des aktuellen Alterungszustandes eines Brennstoffes. Die Fähigkeit zur Vorhersage des zukünftigen Verhaltens wird hingegen weitgehend in Frage gestellt.

### 3.3.2 PetroOXY / Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)

#### **Beschreibung**

Bei einem Druck von 7 bar und einer Temperatur von 140 °C wird die Sauerstoffaufnahme einer Probe von 5 ml durch einen Druckabfall von 10 % des maximalen Drucks quantifiziert und die dafür erforderliche Zeit als Bewertungsgröße herangezogen. Die Prüfzeit beträgt üblicherweise weniger als 1 Stunde. Zeiten von mehr als 2 Stunden werden als Kriterium für Stabilität gewertet [Rheinb. 09, Petrot. 10a].

#### **Normierung**

[ASTM D7525] (Benzin), [ASTM 7545], [EN 16091] (Diesel, Biodiesel, Blends) [Petrot. 10a]

#### **Getestete Produkte**

Benzin, Diesel, Biodiesel (FAME) & Mischungen), Schmierfett oder Öl [Petrot. 10a]

#### **Getestete Parameter**

Sauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion

#### **Bewertung**

Die Alterung von reinen FAME im Lauf von 18 Monaten wird gut wiedergegeben. Bei Beurteilung der Entwicklung der Oxidationsstabilität verschiedener Brennstoffe und Blends wurde eine gute Übereinstimmung zu den Ergebnissen des Rancimattests beobachtet [Rheinb. 09]. (Siehe Rancimattest)

### 3.3.3 Oxitop (Oxidation Bomb Test)

#### **Beschreibung**

250 ml des zu testenden Brennstoffs werden in einem Druckbehälter mit einem Gesamtvolumen von 1 l bei 6,25 bar unter Anwesenheit von Sauerstoff bei einer Temperatur von 105 °C ausgesetzt und der Druckabfall durch die Oxidation gemessen. Das Maß für die Oxidation ist die Zeit bis zu einem Druckabfall von 15 % gegenüber den Startbedingungen. Abschließend wird zusätzlich die Gesamtverschmutzung, die Säurezahl und der Wassergehalt bestimmt (Sludge und Gum). [Rheinb. 09, AiF 10b].

#### **Normierung**

In Anlehnung an [ASTM D2272]

#### **Getestete Produkte**

HEL Standard, HEL S-arm, verschiedene FAME

#### **Getestete Parameter**

Sauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion

## **Bewertung**

Die gemessene Stabilität von HEL-FAME-Blends sinkt mit steigendem Anteil an FAME, wobei eine gute Differenzierung sowohl bzgl. des FAME-Gehaltes als auch der Qualität des beigemischten FAME festgestellt wird (Induktionszeiten < 5 h für kritische und > 240 h für unkritische Brennstoffe). Durch die Beimischung stabilitätssteigernder Additive steigt die gemessene Oxidationsstabilität von Blends mit 10 % FAME-Anteil auf den selben Wert wie bei reinem HEL. Die Analyse der gebildeten Rückstände (Sludge und Gum) ist nicht zur Charakterisierung der Brennstoffe geeignet [Rheinb. 09]. Der Einfluss der Additivierung von HEL-FAME-Blends mit 20 % biogenem Anteil und reinem FAME wird gut wiedergegeben [AiF 10b].

### **3.3.4 Oxygen Bomb Test**

#### **Beschreibung**

Die Probe wird im Prüfgerät, das mit O<sub>2</sub> bis zu einem Druck von 7,0 bar gefüllt und anschließend in ein Heizbad von 99 °C gestellt wird, bei einem Druck von 7,7 bar oxidiert. Der Druckabfall nach einer bestimmten Prüfdauer wird als Maß für die Oxidationsstabilität gewertet [Falk 04].

#### **Normierung**

[DIN 51808], [ASTM D942], IP 142

#### **Getestete Produkte**

Schmierfette

#### **Getestete Parameter**

Sauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion

#### **Bewertung**

Diese Methode ist vergleichend zum PetroOxy und Oxitop/Oxidation Bomb Test zu betrachten, wird jedoch mit reinem Sauerstoff, bei anderen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Allgemein sollten die Testbedingungen möglichst nah den späteren Einsatzbedingungen entsprechen.

### **3.3.5 Rotary Bomb Test / Rotating Pressure Vessel Oxidation Stability Test (RPVOT)**

#### **Beschreibung**

Eine Ölprobe von 50 g wird zusammen mit 5 g destilliertem Wasser in einem geschlossenen Behälter ggf. unter Anwesenheit eines metallischen Katalysators bei 150 °C mit Sauerstoff bei 6,25 bar in Kontakt gebracht und mit 60 U/min kontinuierlich gedreht. Es

wird die Standzeit bestimmt, bis der Druck um 1,75 bar abfällt. Die Dauer beträgt üblicherweise weniger als 24 h [Gold 03, Schmidt 03, Werner 00, Oelche. 10].

### **Normierung**

[ASTM D2112]

### **Getestete Produkte**

Schmierstoffe, Motoröl, Mineralöle

### **Getestete Parameter**

Sauerstoffverbrauch der Oxidationsreaktion

### **Bewertung**

Versuche bei Temperaturen zwischen 110 und 150 °C zeigen eine Verringerung der Standzeit mit steigender Temperatur [Schmidt 03]. Durch die Möglichkeit der Zugabe fester oder flüssiger Katalysatoren ist das Verfahren vielseitig einsetzbar. Durch Additivierung wird die Standzeit eines Trimethylolpropantricaprat TMP-Esters erheblich erhöht [Werner 00].

## **3.3.6 TÜV Esso - Oxidationsstabilität**

### **Beschreibung**

Bei dem modifizierten TÜV Esso Oxidationstest werden 600 ml des zu untersuchenden Brennstoffs vorfiltriert und anschließend bei 130 °C in einem Ölbad mit einem Luftstrom über 6 h gealtert. Zur Bewertung wird das gebildete Sediment bestimmt.

### **Normierung**

TÜV Esso Test

### **Getestete Produkte**

Diesel, Heizöle

### **Bewertung**

Diese Methode ist ein etabliertes Verfahren zur Bewertung der Stabilität von Mitteldestillaten. Ergebnisse bei Einsatz von biogenen Brennstoffen liegen dahingegen kaum vor. Da die Bewertung nach der definierten Alterung auf die Bestimmung der Sedimente beruht, ist bei FAME-haltigen Produkten aufgrund des größeren Lösevermögens die Anwendbarkeit fraglich.

## **3.3.7 Thin-Film Oxygen Uptake (TFOUT)**

### **Beschreibung**

Die Probe wird mit Flüssigkeiten (u.a. Wasser und Metallnaphtenate) zur Simulation der Bedingungen in einem Motor gemischt und unter Sauerstoffatmosphäre bei 6,2 bar und

160 °C mit 100 rpm rotiert, bis sich ein dünner Flüssigkeitsfilm an der Innenseite des Behälters bildet. Der Test ist beendet, sobald aufgrund der Sauerstoffaufnahme ein starker Druckabfall im Behälter beobachtet wird [ASTM D4742, Berthi 06].

### **Normierung**

[ASTM D4742]

### **Getestete Produkte**

Motoröl für Benzinmotoren

### **Getestete Parameter**

Zeit bis zum Druckabfall [Berthi 06]

### **Bewertung**

Das Verfahren ist für die Verwendung im Motor vorgesehen und ist für den Anwendungsbereich der Brennstoffe weniger geeignet.

## **3.3.8 Induction Period Method**

### **Beschreibung**

Die Probe wird in einer Oxidationsbombe bei 100 °C und 6,9 bar oxidiert, bis zu einem Druckabfall von 140 mbar innerhalb von 15 Minuten [ISO 7536, Berthi. 06].

### **Normierung**

[ASTM D525], IP 40, [ISO 7536]

### **Getestete Produkte**

Benzin

### **Getestete Parameter**

Zeit bis zum Druckabfall

### **Bewertung**

Diese Methode ist vergleichend zum PetroOxy und Oxitop/Oxidation Bomb Test zu betrachten, wird jedoch bei anderen Temperaturen und Drücken durchgeführt. Erfahrungen liegen nur mit Ottokraftstoff vor. Allgemein sollten die Testbedingungen möglichst nah den späteren Einsatzbedingungen entsprechen.

## **3.3.9 Chemilumineszenz**

### **Beschreibung**

Mit dem Chemolumineszenzverfahren erfolgt im Gegensatz zu den meisten anderen Methoden zur Bestimmung der Oxidationsstabilität ein direkter Nachweis der Alterungsreaktion, indem Photonen detektiert werden, die bei der chemischen Zersetzung von

Hydroperoxiden freigesetzt werden. Diese Hydroperoxide entstehen als Zwischenprodukt der Oxidationsreaktion [AiF 08a].

Durch das Chemolumineszenzverfahren können Informationen zu den folgenden Eigenschaften gewonnen werden [AiF 08a]:

- Oxidationsstabilität
- Aktivierungsenergie des thermooxidativen Abbaus
- geeignete Einsatztemperatur der Brennstoffe
- Möglichkeit der Extrapolation zu höheren und niedrigeren Temperaturen.

Mit dem Verfahren sollen Blends mit bis zu 20 % Anteil an biogenen Komponenten untersucht werden. Als Testzeit werden maximal 24 h angestrebt [AiF 08a].

### **Normierung**

–

### **Getestete Produkte**

Heizöl EL, FAME, Brennstoffblends

### **Getestete Parameter**

Emission von Chemolumineszenzphotonen

### **Bewertung**

Andere Verfahren zum direkten Nachweis des Abbaus von Kohlenwasserstoffen wie die Elektronenspinresonanz (ESR), Jodometrie, FTIR und Thermoanalyseverfahren (TA) sind im Vergleich zur Chemolumineszenz teuer, kompliziert und nicht empfindlich genug zum Nachweis der Alterung in einem frühen Stadium [AiF 08a].

Das Chemolumineszenzverfahren befindet sich derzeit im Stadium erster Voruntersuchungen, in denen Unterschiede zwischen HEL Standard und HEL S-arm sowie der Einfluss der Zumischung von biogenen Komponenten festgestellt wurden [AiF 08a].

Mit dem Photochem-Analysegerät, das die antioxidativen Kapazität lipidhaltiger Substanzen durch Chemolumineszenz ermittelt, wird in [Yildiz 06] eine teilweise Korrelation zu den – allerdings fragwürdigen – Ergebnissen der Lagerstabilitätsmessung beobachtet.

[Müller 02] berichtet von einer Korrelation der Chemolumineszenzlichtemission mit der Peroxidzahl bei Erwärmung der Ölproben unter Ausschluss von Sauerstoff.

Insgesamt ist die Datenlage zur einer abschließenden Bewertung des Chemolumineszenzverfahrens nicht ausreichend.

### 3.3.10 High-pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)

#### Beschreibung

Eine Probe von 3 mg wird gewogen und in eine Prüfzelle gegeben. Die Zelle wird auf eine bestimmte Temperatur erhitzt (ASTM D6186: 210 °C, ASTM E2009: 10 °C/min) und mit Sauerstoff bei einem Druck von 500 psi (~34,5 bar) und einem Spülgasfluss von 100 ml/min (ASTM D6186) bzw. 50 ml/min (ASTM E2009) beaufschlagt, bis eine exotherme Reaktion erfolgt. Der daraus folgende Temperaturanstieg wird gemessen und die Oxidations-Induktionszeit (isothermes Verfahren) bzw. die Starttemperatur der Reaktion (nicht-isothermes Verfahren) erfasst. Die Testzeit beträgt weniger als 24 h, meist aber unter 1 h [Shah 09, Cerny 04a, Cerny 04b, Werner 00].

#### Normierung

[ASTM D5483] (modifiziert)

[ASTM D6186] (isothermes Verfahren) [Cerny 04a, Cerny 04b]

[ASTM E2009] (nicht-isothermes Verfahren, oxidation onset temperature (OOT)) [Cerny 04a, Cerny 04b, Hilten 10]

#### Getestete Produkte

Öle und Fette (Lebensmittel), Schmiermittel [Shah 09, Hilten 10], Biodiesel [Cerny 04b]

#### Getestete Parameter

Reaktionswärme

#### Bewertung

Bei der Analyse von 60 verschiedenen Motorölen wurden Induktionszeiten zwischen 17 und 80 Minuten ermittelt und eine gute Differenzierbarkeit zwischen den Ölen festgestellt. Über die Einsatzzeit in einem Testmotor wurde ein stetiger Abfall der Induktionszeit des Motoröls festgestellt [Cerny 04a, Cerny 04b]. Eine Absenkung der Temperatur beim isothermen Verfahren auf 200 °C erhöht die Induktionszeiten um etwa einen Faktor 2 und ist geeigneter für Motoröle. Die Induktionszeit kann als Maß für die antioxidative Kapazität von Schmiermitteln angesehen werden [Cerny 04b].

Mit dem nicht-isothermen Verfahren ist ein klarer Einfluss des Anteils von RME in einem Biodiesel im Bereich von 0 bis 35 % auf die Stabilität festzustellen. Das nicht-isotherme Verfahren verursacht größere experimentelle Unsicherheiten als das isotherme [Cerny 04b].

In einer Testreihe mit Fettsäuren und Biodiesel wurde für die meisten Proben keine Korrelation der Oxidationstemperatur mit dem Oil Stability Index (Rancimat) gefunden [Hoshino 07]. Die Methode gemäß ASTM D5483 ist zur Bestimmung der Stabilität eines Brennstoffes ungeeignet [Jain 10].

Die für die Anwendung der Methode notwendige Apparatur ist sehr kostenintensiv, so dass ein breiter Einsatz der Methode fraglich erscheint.

### **3.4 Anwendungsnahe Methoden**

#### **3.4.1 ATES FAME**

##### **Beschreibung**

Die ATES FAME-Prüfapparatur simuliert eine idealisierte Ölfeuerungsanlage mit Ausnahme von Brenner und Kessel, wobei die Auswahl der Komponenten (Pumpen, Düsen, ...) und der verwendeten Materialien (Kupferleitungen, ...) möglichst ähnlich zu der realen Ölfeuerungsanlage gestaltet ist. Hierbei werden die thermischen und mechanischen Bedingungen, denen der Brennstoff ausgesetzt ist, gegenüber realen Anlagen verschärft.

Die Beurteilung der getesteten Brennstoffe erfolgt in Langzeittests von 2.000 Betriebsstunden, indem die Funktionsfähigkeit der Bauteile (Pumpendruck, Düsen- und Filterdurchsatz, ...) kontinuierlich überprüft wird [AiF 10a].

##### **Normierung**

–

##### **Getestete Produkte**

Diesel, HEL, HEL-FAME-Blends

##### **Getestete Parameter**

Bauteildefekte, Peroxidzahl, Säurezahl, Wassergehalt, Oxidationsstabilität (Rancimat/PetroOxy), Dichte, kin. Viskosität, Gesamtverschmutzung, FAME-Gehalt, Metallgehalte

##### **Bewertung**

Die beobachteten Beuteildefekte können reproduzierbar zwischen rein mineralölstämmigen Produkten und FAME-Blends mit verschiedenen Mischungsverhältnissen differenzieren [AiF 10a, Liska 08]. Drei Anlagen in zwei verschiedenen Laboren lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Als Indikator zur Beurteilung der Brennstoffqualität eignet sich die Durchflussabsenkung der Öldüsen. Bei den als kritisch bewerteten Brennstoffen wird ein Anstieg von Säurezahl, Wassergehalt und Peroxidzahl beobachtet. Die Korrelation der Testergebnisse mit Praxisdaten aus dem Feld ist noch ungeklärt [Liska 08].

#### **3.4.2 Injektorverkokung**

##### **Beschreibung**



Es werden zwei unterschiedliche Diesel-Motorengenerationen (Vorkammersystem, Direkteinspritzung) betrieben und nach Durchführung eines Versuchszyklus die Verkokungsneigung von Injektoren bestimmt [AiF 10a]. Gemessen wird der Leistungsverlust des Motors aufgrund der zunehmenden Ablagerungsbildung, beim DW10 Testzyklus über 8 Zyklen von je 1 h Dauer, gefolgt von je achtstündigen Pausen. Die gesamte Testdauer beträgt 104 h [Hawtho. 08].

### **Normierung**

XUD9A test cycle, Cummins L10 injector test, Ford Puma test cycle, DW10 test cycle, CEC F-23-01 [Birgel 08]

### **Getestete Produkte**

Kraftstoffe

### **Getestete Parameter**

Leistungs- oder Drehmomentverlust [Birgel 08]

### **Bewertung**

Das Verfahren gibt die Verkokungstendenz eines Kraftstoffes über die Lebensdauer eines Fahrzeuges wieder. Mit B10 wird ein 20 %-iger Leistungsverlust über die Testdauer beobachtet. Durch Zugabe von kommerziellen Premium-Additivpaketen kann der Leistungsverlust auf nahezu Null gesenkt werden. Bei Wiederholung eines Tests mit zinkdotiertem Kraftstoff wurden Leistungsverluste zwischen 10 und 12 % gemessen. [Hawtho. 08]. Die Zugabe von Zink zum Kraftstoff erhöht die Ablagerungsbildung. Die Korrelation des Verkokungsgrades und des Leistungsverlustes mit der Verringerung der eingespritzten Kraftstoffmenge ist gering. Als kritische Temperatur für die Bildung von Verkokungen wird etwa 300°C genannt [Birgel 08].

Die Testmethode ist speziell für Kraftstoffe entwickelt und für Brennstoffe nicht sinnvoll anwendbar. Der Vollständigkeit halber wird sie hier dennoch aufgeführt.

## **3.5 Methoden zur Bestimmung der thermischen Stabilität**

### **3.5.1 Thermische Stabilität**

#### **Beschreibung**

Als Kennwert für die Stabilität eines Brennstoffes bei thermischer Beanspruchung und Kontakt mit Kupfer wird das thermische Sediment einer über 16 h bei Umgebungsluft und 105 °C gealterten Ölprobe von 250 ml mit einem Membranfilter gemessen. Die filterbaren und unfilterbaren Bestandteile (Sludge und Gum) werden in Summe als thermisches Sediment in mg/kg Brennstoff angegeben. Je mehr thermisches Sediment

entsteht, desto instabiler wird das Produkt bewertet [Rheinb. 09, AiF 08a, Schmie. 04, Liska 09].

### **Normierung**

[DIN 51371]

### **Getestete Produkte**

HEL Standard, HEL S-arm, Pflanzenöl, FAME, HEL-FAME-Blends, HEL-Pflanzenöl-Blends

### **Getestete Parameter**

Thermisches Sediment [AiF 08a]

### **Bewertung**

Die thermische Stabilität von HEL S-arm wird höher gemessen als für HEL Standard. Für rein biogene Brennstoffe ist die Methode nicht geeignet [Dirks 09a].

Reines Pflanzenöl und FAME werden nach [Yildiz 06] stabiler eingestuft als HEL. Für Blends sind die gemessenen Werte starken Schwankungen unterworfen.

Bei der Untersuchung verschiedener Blends von mineralölstämmigen und biogenen Brennstoffen wird nur bei einem Blend (HEL S-arm + 5 % FAME mit SME-Anteil) ein Einfluss auf die thermische Stabilität beobachtet. Bei allen anderen getesteten Blends ist weder eine Differenzierung gegenüber rein mineralölstämmigen Produkten noch eine Korrelation zur Lagerzeit zu beobachten. Darüber hinaus sind die Messwerte starken Schwankungen unterworfen [Rheinb. 09].

Insgesamt wird die Methode für FAME sowie Blends von mineralölstämmigen Produkten mit FAME als nicht anwendbar angesehen [AIF 10, AiF 08a, Yildiz 06].

## **3.5.2 High Temperature Stability of Distillate Fuels**

### **Beschreibung**

Über 90 bzw. 180 Minuten werden zwei Proben von je 50 ml unter Abwesenheit von Sauerstoff einer Temperatur von 150 °C ausgesetzt [Pidol 08, Hoshino 07, Jain 10].

Nach [Schmie. 04] sind 90 Minuten Testdauer ausreichend zur Bestimmung der thermischen Stabilität.

### **Normierung**

[ASTM D6468]

### **Getestete Produkte**

Mitteldestillate, Biodiesel [Hoshino]

### **Getestete Parameter**

Filterablagerung, Ablagerungsfarbe/-reflektivität [Pidol 08]

## **Bewertung**

Die Reflektivitätsmessung funktioniert gut für rein mineralölstämmige Produkte, da deren Alterungsprodukte typischerweise braun oder schwarz sind [Jain 10]. Für reine FAME werden klare Ablagerungen gebildet, die nicht für die Reflektivitätsmessung geeignet sind [Pidol 08, Jain 10].

Die Unterscheidung von Biodieseln unterschiedlicher Qualität ist nicht gegeben [Jain 10]. Bei Tests verschiedener Biodiesel wurde festgestellt, dass relevante Qualitätsparameter durch den Test nicht weit genug beeinflusst werden, um exakt gemessen zu werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C und Verlängerung der Testzeit auf 5 h ergab eine nicht akzeptable Wiederholbarkeit [Prankl 03].

Die Abwesenheit von Sauerstoff und die hohe Testtemperatur macht die Methode ungeeignet zur Bestimmung der Lagerstabilität [Jain 10].

### **3.5.3 Thermogravimetric Analysis (TGA) / Differential Thermal Analysis (DTA)**

#### **Beschreibung**

In thermischen Tests werden Änderungen in Masse und Enthalpie der Probe während isothermer oder dynamischer Erwärmung bestimmt. Bei der DTA werden die Proben mit Referenzproben verglichen [Jain 10].

#### **Normierung**

–

#### **Getestete Produkte**

Polymere, Lebensmittel (Öle und Fette) [Jain 10]

#### **Getestete Parameter**

Temperatur, bei der eine messbare Änderung der Probeneigenschaften (Masse, ...) eintritt [Jain 10].

#### **Bewertung**

Die Methode ist schnell, aber kostenaufwändig und weist eine gute Reproduzierbarkeit auf [Jain 10]. Untersuchungen zur Charakterisierung von flüssigen Brennstoffen mit biogenen Anteilen liegen nicht vor, so dass eine abschließende Bewertung aufgrund der geringen Datenbasis nicht erfolgen kann.

### **3.5.4 MicroCoking**

#### **Beschreibung**

Eine geringe Ölmenge wird mit hohem Temperaturgradienten auf 230 – 280 °C erwärmt. Die Standardtestzeit beträgt 90 Minuten [Pidol 08].

#### **Normierung**

–

### **Getestete Produkte**

Motoröle, Biodiesel-Blends (modifizierte Methode) [Pidol 08]

### **Getestete Parameter**

Temperaturgrenze der Ablagerungsbildung, Menge der gebildeten Ablagerungen [Pidol 08]

### **Bewertung**

Es wird eine gute Wiederholbarkeit der Ablagerungsmenge beobachtet. Bei der Temperaturgrenze ergeben sich teils erhebliche Abweichungen (8 K für ein Test-RME). Die beobachteten Abweichungen von den Ergebnissen des Rancimattests sind dadurch zu erklären, dass der eine die thermische und der andere die Oxidationsstabilität ermittelt [Pidol 08].

## **3.5.5 Thermal Stability of Hydraulic Oils**

### **Beschreibung**

Die Probe wird bei 135 °C in Kontakt mit Kupfer und Stahl gealtert [ASTM D2070, Petrar. 09].

### **Normierung**

[ASTM D2070]

### **Getestete Produkte**

Hydraulikflüssigkeiten, Turbinenöle [Petrar. 09]

### **Getestete Parameter**

„Rod color“

### **Bewertung**

Die Testtemperatur von 135 °C ist nicht hoch genug, um die Belastungsanforderungen an Turbinenöle wiederzugeben [Petrar. 09]. Eine Übertragung auf flüssige Brennstoffe wurde bisher nicht untersucht. Der Temperaturbereich ist mit 135°C jedoch zu hoch.

## 4 Bewertung der Ergebnisse aus den DGMK / IWO – Projekten

In dem folgenden Kapitel werden die wesentlichen Ergebnisse und Aussagen zur Stabilität und zur Verwendung flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen zusammengefasst und bewertet, die im Rahmen der DGMK- und IWO-Projekte erarbeitet wurden. Einen Überblick über die Projekte, in denen speziell brennstoffspezifische Fragestellungen erörtert werden, sind in der Tabelle 3.5-1 zusammengestellt.

Tabelle 3.5-1: Übersicht der DGMK- und IWO-Projekte

Projekt	Beschreibung	Reverenz	Status
DGMK 590	Fettsäuremethylester (FAME) in Mineralölprodukten, insbesondere HEL	[Schmie. 01]	abgeschlossen
DGMK 661	Ablagerungsbildung durch 5 % FAME-Blends in Vormischbrennersystemen	[van Rh.09]	abgeschlossen
DGMK 702	Oxidationsstabilität von Heizöl EL-Fatty Acid Methyl Ester-Blends	[Aif 08]	aktiv
DGMK 714	Ablagerungsbildung durch 20 % FAME-Blends in Vormischbrennersystemen	[Dirks 10]	aktiv
DGMK 715	Mikrobiologische Kontamination von biogenen Brennstoffen	[Aif 09a]	aktiv
DGMK 726	Entwicklung eines Hardware-in-the-loop-Prüfstands zum Nachweis der Betriebssicherheit von Ölbrennerpumpen - Einsatz von Biozidadditiven	[van Rh.10]	abgeschlossen
DGMK 729	Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen	[Aif 09b]	beantragt
ATES FAME 1-4	Entwicklung einer Prüfapparatur und Prüfmethode für die Bestimmung anwendungstechnischer Eigenschaften von FAME in Heizöl EL	[ATES 1-4]	abgeschlossen
Pumpe Additive	Untersuchung der brennstoffspezifischen Einflüsse auf die Betriebssicherheit von Ölbrennerpumpen	[Lukito 09]	abgeschlossen
Langzeitlagerung 1-2	Untersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL und FAME bei der Langzeitlagerung 1 und 2	[Dirks 09]	aktiv
Universität Münster	Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung der thermischen und Oxidationsstabilität von biogenen Brennstoffen	[Hilde. 09]	aktiv

Im Wesentlichen wird die Zumischung von Fettsäuremethylester (FAME) erörtert, da reines Pflanzenöl aufgrund seiner Eigenschaften als Komponente in Heizöl EL derzeit nicht in Betracht kommt. Für FAME besteht eine ausreichende Verfügbarkeit und Logistik. Nach der Vornorm DIN V 51603-6 „Heizöl EL Alternativ“ ist erfahrungsgemäß eine Zumischung von 20 Vol. % FAME gekoppelt am Siedeverlauf der Brennstoffe möglich. Daher werden in der Regel FAME-Anteile zwischen 5 Vol. % und 20 Vol. % untersucht.

### 4.1 Eingangsanalytik der eingesetzten Brennstoffe in den DGMK / IWO-Projekten

Vor Einsatz der Brennstoffe ist eine Charakterisierung auf Basis von Normparametern erfolgt. Um die Varianz der Brennstoffe mit biogenen Anteilen aufzuzeigen, sind in den Abbildung 4-1 bis Abbildung 4-4 die Parameter Dichte, Wassergehalt, thermische Stabilität und Oxidationsstabilität dargestellt. Durch die Zumischung von FAME, welches eine Dichte zwischen 880 m<sup>3</sup>/kg und 885 m<sup>3</sup>/kg aufweist, wird die Dichte der Gesamtmischung

sung bezogen auf das rein mineralölstämmige Produkt entsprechend des FAME-Anteils erhöht. Die Varianz wird dabei in erster Linie durch das mineralölstämmige Produkt hervorgerufen.

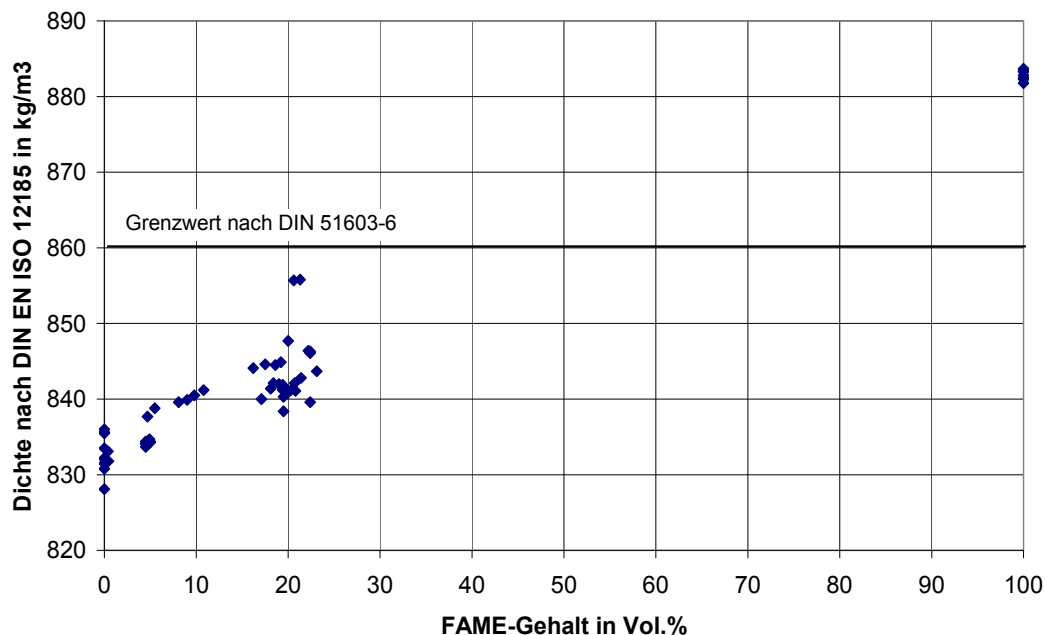


Abbildung 4-1: Eingangsanalytik - Dichte nach DIN EN ISO 12185

Durch die hygroskopischen Eigenschaften liegt in dem reinen FAME ein höherer Wassergehalt vor, der wie in der Abbildung 4-2 gezeigt, entsprechend der DIN EN 14213 und DIN EN 14214 unterhalb von 500 mg/kg liegt. In der Regel werden jedoch niedrigere Wassergehalte zwischen 200 mg/kg und 300 mg/kg gemessen. Aufgrund der geringen Wassergehalte des mineralölstämmigen Produkts sind in der Mischung bis 20 Vol. % FAME Wasserkonzentrationen von 100 mg/kg. Höhere Wasserkonzentration können zur Bildung von Emulsionen führen. Diese können insbesondere durch Mischungen von Heizöl EL mit FAME mit einem hohen Wassergehalt entstehen. Die Emulsionsbildung von Heizöl EL, FAME und deren Mischungen ist Teil der Untersuchungen des Projekts DGMK 715 [AiF 09].

Die thermische Stabilität nach DIN 51371 ist in der Abbildung 4-3 dargestellt. Unabhängig von der Beimischung von FAME werden Sedimente zwischen 3 und 10 mg/kg festgestellt. Eine klare Differenzierung der Brennstoffe ist daher im Vorfeld nicht möglich. Insbesondere die höhere Löslichkeit von Alterungsprodukten und Sedimenten in FAME-haltigen Brennstoffen führt zu einer Verfälschung der Ergebnisse. So weist z.B. ein Gemisch aus HEL s-arm + Altware eine wesentlich geringere Stabilität auf als das gleiche Gemisch mit FAME-Anteil, da nach der thermischen Stabilität bei letzterem weniger Sedimente gemessen werden.

Liegt jedoch ein erheblicher Anteil an Heizöl EL - Altware in den Mischungen vor, steigen die Sedimente der thermischen Stabilität auf über 20 mg/kg an.

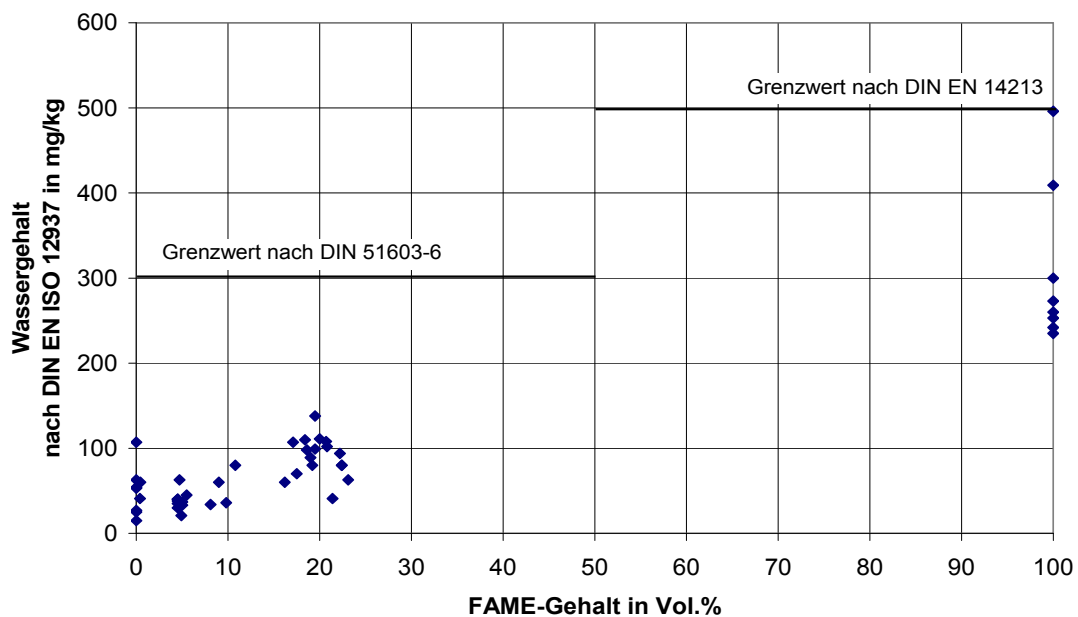


Abbildung 4-2: Eingangsanalytik - Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937

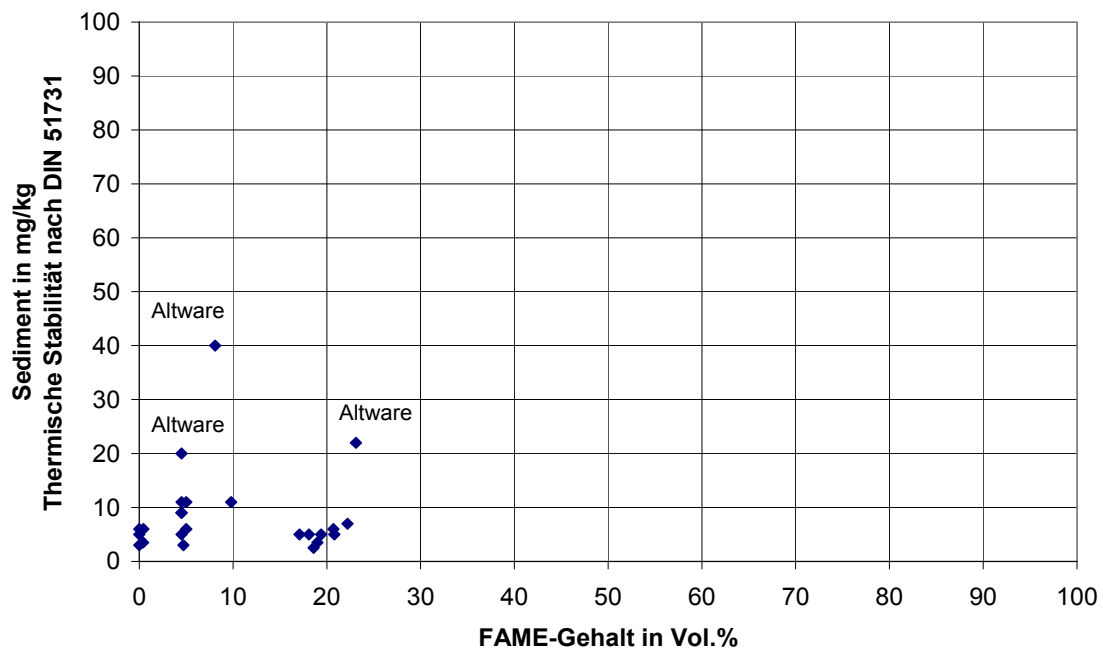


Abbildung 4-3: Eingangsanalytik - thermische Stabilität nach DIN 51731

Einer der wichtigsten Parameter zur Bewertung der Stabilität und insbesondere der Lagerfähigkeit flüssiger Brennstoffe ist die Oxidationsstabilität. Die Bestimmung der Oxidationsstabilität wird seit einigen Jahren intensiv diskutiert, weil die bisher genormten Verfahren teilweise unerwartete und nicht der Erfahrung entsprechende Ergebnisse bei der





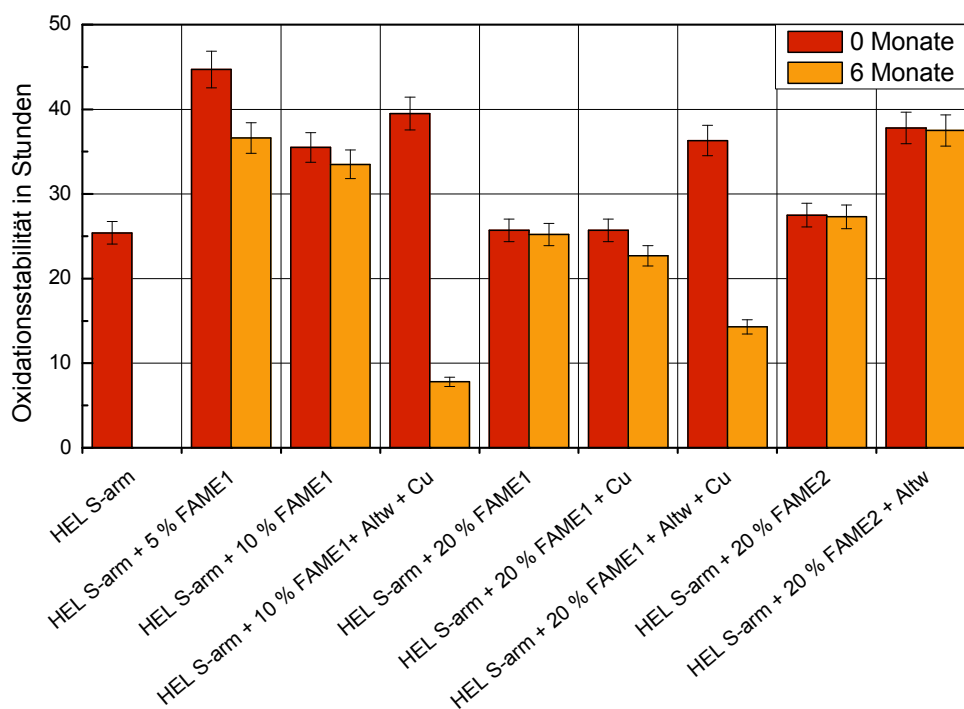


Abbildung 4-5: Bestimmung der Oxidationsstabilität nach der DIN EN 14112 mod. / DIN EN 15751 von Brennstoffen mit unterschiedlichen FAME –Konzentrationen (500 mg/kg BHT im FAME, FAME 1 = 8,5 h und FAME 2 = 9,5 h nach DIN EN 14112) [Dirks 10].

Zur Eingangsanalytik der Brennstoffe wurden weitere Analysen durchgeführt. Auf eine weitere Darstellung einzelner Ergebnisse soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden, weil einerseits keine relevanten Änderungen zu verzeichnen sind oder nur vereinzelt Werte vorliegen.

## 4.2 Alterung von Brennstoffen – Zusammenfassung

Im Kapitel 2 wurden bereits ausgiebig die einzelnen Einflussgrößen auf die Alterung von Brennstoffen dargestellt. Zum weiteren Verständnis wird im Folgenden die Theorie der Brennstoffalterung aus der Literatur und anhand eigener Untersuchungsergebnisse zusammengefasst.

Unter Alterung ist bei flüssigen Brennstoffen eine Veränderung von physikalischen und chemischen Eigenschaften zu verstehen, die aufgrund von verschiedenen chemischen Reaktionen im Brennstoff selbst oder mit den benachbarten Reaktionspartnern vonstatten geht. Die Bedingungen, die die Alterung begünstigen, können während des Transportes vor allem aber während der Lagerung oder des Brennerbetriebs auftreten. Als wichtigste Einflussfaktoren sind zu nennen:

- Zeit
- Temperatur, Wärme

- Mechanische Beanspruchung
- katalytisch wirkende Metalle (Cu, Zn, etc.)
- Eintrag von Sauerstoff (O<sub>2</sub>),
- Licht, Photooxidation
- Fremdstoffkontamination.

Je nach Art und Dauer der Belastung können sich verschiedene Reaktionsprodukte bilden, die die Brennstoffeigenschaften verändern. Eine allgemeine Darstellung von Alterungsmechanismen und deren Faktoren ist der Abbildung 4-6 zu entnehmen.

Als eine wesentliche Theorie der Brennstoffalterung ist die Autoxidationsreaktion mit Luftsauerstoff zu nennen. Der Eintrag von Sauerstoff, der für die Alterung erforderlich ist, kann sowohl bei der Lagerung durch Absorption des Sauerstoffs in den Brennstoff erfolgen, als auch direkt bei der Verdampfung durch den gezielten Eintrag von Sauerstoff und Wärme.

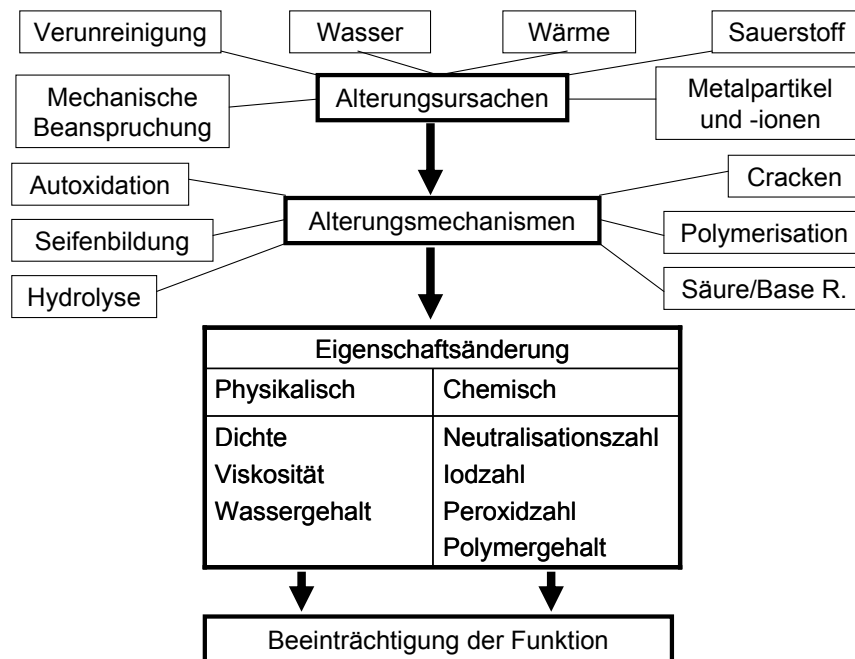


Abbildung 4-6: Einflüsse der Alterung [Zhang 04].

Bei der Lagerung ist die Reaktionskinetik sehr langsam. Auswirkungen der Brennstoffalterung über die Zeit können jedoch an ausgewählten Brennstoffparametern, wie z.B. der Säurezahl oder der Gesamtverschmutzung, abgelesen werden. Ist der Brennstoff stark gealtert, kann dieser zur Ablagerungsbildung im Brennraum und im Kessel führen sowie die ausgefallene Alterungsprodukte zu Störungen durch Filterverstopfungen. Bei der Verdampfung und Verbrennung können in Abhängigkeit des Brennertyps und des Betriebszustands auch nicht gealterte Brennstoffe zu Ablagerungen führen, die z.B. eine Düsenverkokung und damit einen Ausfall des Brenners hervorrufen. Die thermische Zersetzung ist die erste Voraussetzung für die Bildung von Ablagerungen aus Kohlen-

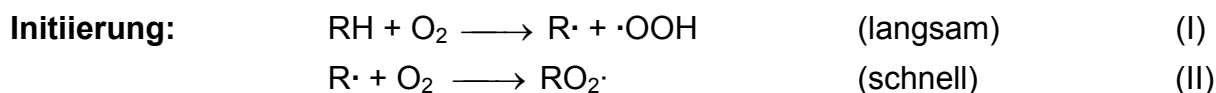
wasserstoffen auf Bauteilen. Dabei werden in [Hazlett 77] abhängig von dem Temperaturbereich die Phänomene der Autoxidation und der Pyrolyse unterschieden. Im Übergangsbereich treten weitere Reaktionen auf. Für die Oxidation von Dodekan ( $C_{12}H_{26}$ ) unterscheidet Hazlett die drei Bereiche in den Temperaturfenstern nach Tabelle 4.2-1.

Tabelle 4.2-1: Einteilung der Oxidationsreaktion von Dodekan nach Hazlett [Hazlett 77].

Bereich	Temperatur in °C	Reaktionen	Produkte
Autoxidation	260 und weniger	$O_2$ mit $C_{12}$	Hydroperoxide (ROOH)
Übergangsbereich	288 - 482	(1) ROOH Zersetzung (2) ROOH einleitende Pyrolyse	Alkohole, Ketone n-Alkane, 1-Olefine + $H_2$
Pyrolyse	482 und höher	$C_{12}$ Crackreaktion	n-Alkane, 1-Olefine + $H_2$

Daraus ist abzuleiten, dass für die Lagerung von Brennstoffen und für die Versorgungsleitungen des Ölbrenners bis einschließlich der Verdampfung die Autoxidation als Reaktionsmechanismus heranzuziehen ist. Prinzipiell kann die Autoxidation von Brennstoffen dabei in mehrere Phasen unterteilt werden.

In der ersten Oxidationsphase kommt es zu einer radikalischen Kettenreaktion. Die Initiierung findet im Allgemeinen durch Metallkatalyse statt und es werden Hydroperoxide gebildet. [Fürst 80]:



Der zunächst geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Substraktion eines Wasserstoffradikals (I) durch thermische Einwirkung. Das dabei entstehende Kohlenstoffradikal lagert dann schnell ein Sauerstoffmolekül an (II).



Das so gebildet Peroxidradikal greift dann in einer Kettenfortpflanzungsreaktion neutrale Kohlenwasserstoffmoleküle an. Bei dieser Reaktion entstehen ein Hydroperoxid und ein neues Kohlenwasserstoffradikal. Für die neutralen Kohlenwasserstoffe besteht eine deutliche Abstufung in der Reaktivität auf Grund der verschiedenen C-H Verbindungen im Molekül.





reagieren mit dem Sauerstoff aus der Luft und bilden ein Gemisch aus 8-, 9-, 10- und 11- Hydroperoxidisomeren. Die Isomere fallen in unterschiedlicher Menge an. 8- und 11-Hydroperoxidisomere treten mit jeweils 27% auf, während 9- und 10-Hydroperoxidisomere jeweils mit 23% anfallen [Frankel 84]. Die gebildeten Peroxide sind nicht stabil. Peroxide zerfallen unter geringer Energiezufuhr in Peroxidradikale. Die Peroxidradikale können zwei Reaktionswege durchlaufen. Ein möglicher Weg ist die Kettenabbruchreaktion, wobei das Peroxidradikal abgesättigt wird und sich Säuren bilden. Ein weiterer Weg ist die Polymerisation der Peroxidradikale. Hierbei kommt es nicht nur zur linearen Polymerisation, sondern zu einer quervernetzten Struktur.

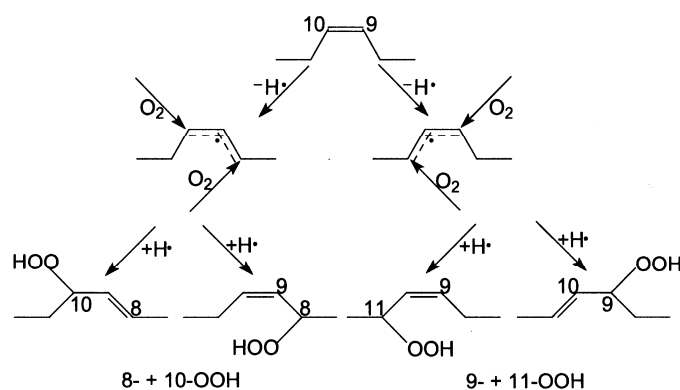


Abbildung 4-8: Alterungsinitiiierung und Reaktionsmechanismus von FAME [Fischo. 06b].

Wie viele und welche Polymerisationsprodukte sich bilden, hängt stark von der Temperatur und den Umgebungsbedingungen im Medium (Säure bzw. Base) und der Verweilzeit ab. Um ein definiertes Polymer herzustellen, müssen Temperaturfenster von  $\Delta\vartheta = 2$  bis 3 K eingehalten werden.

Während man beim Heizöl von der Autoxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgeht, muss man bei FAME von den Kategorien der Autoxidation monounengesättigter, konjugierter und nicht konjugierter polyungesättigter Verbindungen ausgehen [Fischo. 06b].

Bei der Alterung polyungesättigter Verbindungen laufen prinzipiell ähnliche Reaktionen wie bei der Alterung monounengesättigter Verbindungen ab. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass aufgrund der Anzahl an Doppelbindungen die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und mehr Hydroperoxidisomere gebildet werden.

Wird der Reaktionsmechanismus der FAME-Alterung anhand der Abbildung 4-9 weiterverfolgt, zeigt sich erneut die zentrale Bedeutung des Hydroperoxids. Zerfällt dieses Molekül in ein Hydroxyl-Radikal (OH) und ein Alkoxy-Radikal (RO), wird Wasserstoff für die Hydrolysereaktion (Verseifung) zur Verfügung gestellt. Aus dem im Brennstoff vorhandenen Wasser entstehen aus den Fettsäureestern Alkohole und freie Fettsäuren. Im Brennstoff vorhandene Metallionen führen unter Abspaltung eines Wasserstoffions zur Bildung von Metallseifen, die z.B. in den Sedimenten nachgewiesen werden können.

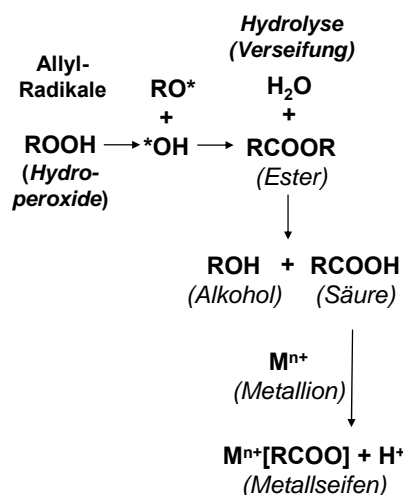


Abbildung 4-9: Zusammenfassende Darstellung der Alterungsmechanismen von FAME [Rheinb. 08].

Betrachtet man den Alterungsmechanismus eines mineralölstämmigen Kohlenwasserstoffes mit dem von FAME zeigen sich eine Reihe denkbarer Wechselwirkungen und Übereinstimmungen. Das Hydroperoxid ist jeweils im Alterungsmechanismus eingebunden und führt aufgrund der bei dem Zerfall des Moleküls hervorgerufenen Kettenverzweigung zur extremen Beschleunigung der Alterung. Zwischenprodukte beider Mechanismen sind das Perhydroxyl-Radikal (-OOH), das Wasserstoffion (-H) oder Alkylperoxide (ROO). Aufgrund dessen wird verständlich, dass durch die Zumischung von FAME die Stabilität des mineralstämmigen Produkts und damit der gesamten Mischung negativ beeinflusst wird.

#### 4.3 Bewertungskriterien zur Beschreibung des Alterungszustands und der Stabilität von Brennstoffen

Prinzipiell stellt sich die Frage, mit welchen Methoden und welchen Analysen die Stabilität und damit die Bewertung von Brennstoffen im Vorfeld erfolgen kann sowie welche Parameter überhaupt den Alterungszustand korrekt wiedergeben.

Um diese Frage zu erörtern, werden die ATES FAME – Läufe, die eine Korrelation von Brennstoffparametern und Anlagenausfällen ermöglichen, gezielt ausgewertet. In Abbildung 4-10 sind dazu die Verläufe der Peroxidzahl, der Säurezahl und der Wasserkonzentration dargestellt, die in festgelegten Intervallen während des kontinuierlichen Betriebs bestimmt wurden. Die Darstellung erfolgt dabei über die sogenannte normierte Laufzeit. Sie wird bestimmt aus dem Verhältnis der Laufzeit bezogen auf die erzielte Versuchslaufzeit nach Erreichen des Abbruchkriteriums.

Der Verlauf bestätigt die in Kapitel 4.2 dargelegte Theorie. Als erstes steigt die Peroxidzahl von 1 auf über 70 meqO/g an, da aufgrund der einsetzenden Alterung Hydropero-

xide gebildet werden. Diese reagieren weiter, so dass die Peroxidkonzentration wieder abnimmt. Durch die fortschreitende Alterung werden weitere Oxidationsprodukte gebildet. Diese sind freie Säuren, Wasser und hochsiedende Oxidationsprodukte, die als Sedimente ausfallen können. Aufgrund dessen steigen die Säurezahl / Neutralisationszahl, der Wassergehalt und die Gesamtverschmutzung an. In den ATES FAME-Läufen wurde die Gesamtverschmutzung nur am Anfang und am Ende ermittelt.

Weil die Peroxidzahl nicht stetig ansteigt und die Vergleichbarkeit der Methode noch zu verbessern ist, können die Säure- bzw. Neutralisationszahl, der Wassergehalt und die Gesamtverschmutzung genutzt werden, um den Alterungszustand des Brennstoffes zu beschreiben.

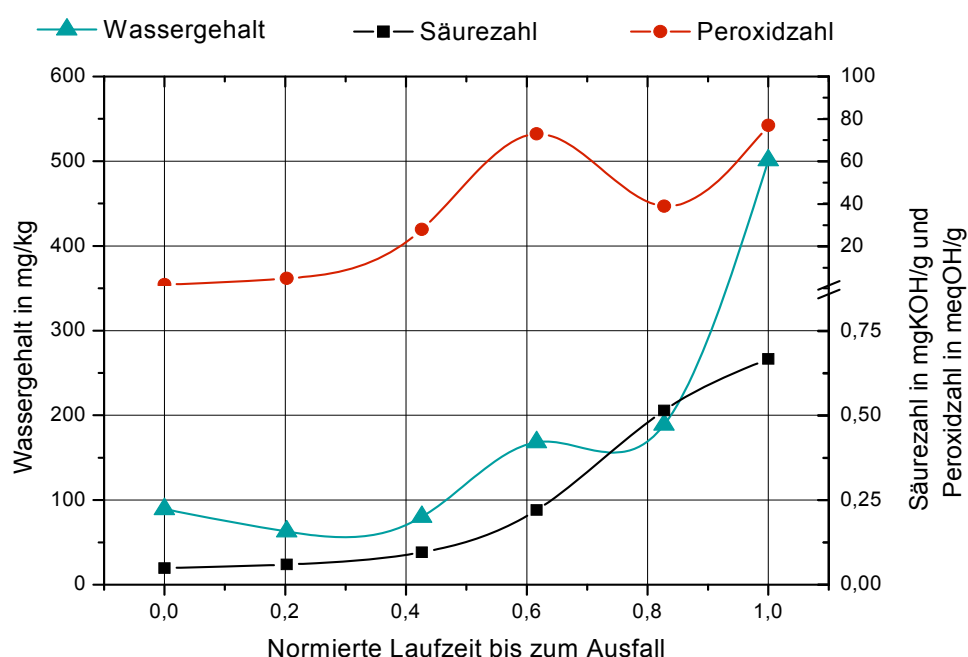


Abbildung 4-10: Zusammenhang zwischen Peroxidzahl, Säurezahl und Wassergehalt bis zum Ausfall (Normierte Laufzeit bis 1) bei der ATES FAME Prüfmethode. Brennstoff: HEL s-arm + 20 Vol. % FAME

Zur Definition möglicher Grenzwerte sind in der Abbildung 4-11 die Säurezahlen und in der Abbildung 4-12 die Wasserkonzentrationen der in den ATES FAME Läufen eingesetzten Brennstoffe über die normierte Laufzeit zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Brennstoffe, die nicht zum Ausfall geführt haben, keinen Anstieg der Säurezahl und auch keine höheren Wassergehalte zeigen. Bezüglich der Säurezahl kann ein notwendiges jedoch nicht hinreichendes Kriterium mit einer Säurezahl von  $> 0,2$  mgKOH/g angenommen werden. Gleiches gilt für den Wassergehalt, der am Ende der Versuchslaufzeit und Ausfall des Systems in Minimum auf 125-150 mg/kg ansteigt.



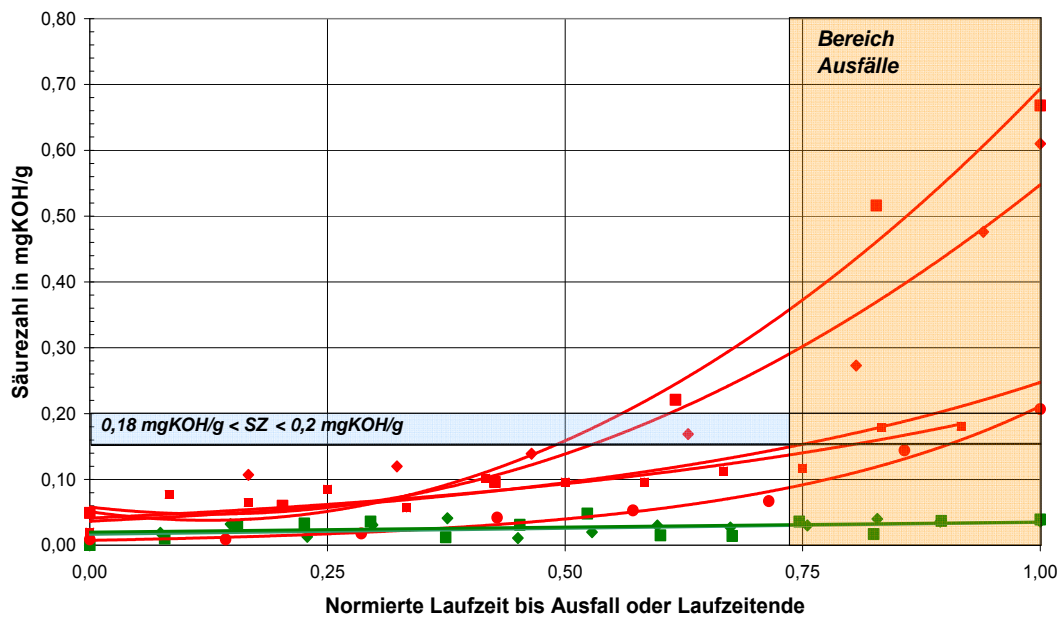


Abbildung 4-11: Verlauf der Säurezahlen in KOH/100g der relevanten ATES FAME Prüfläufe.

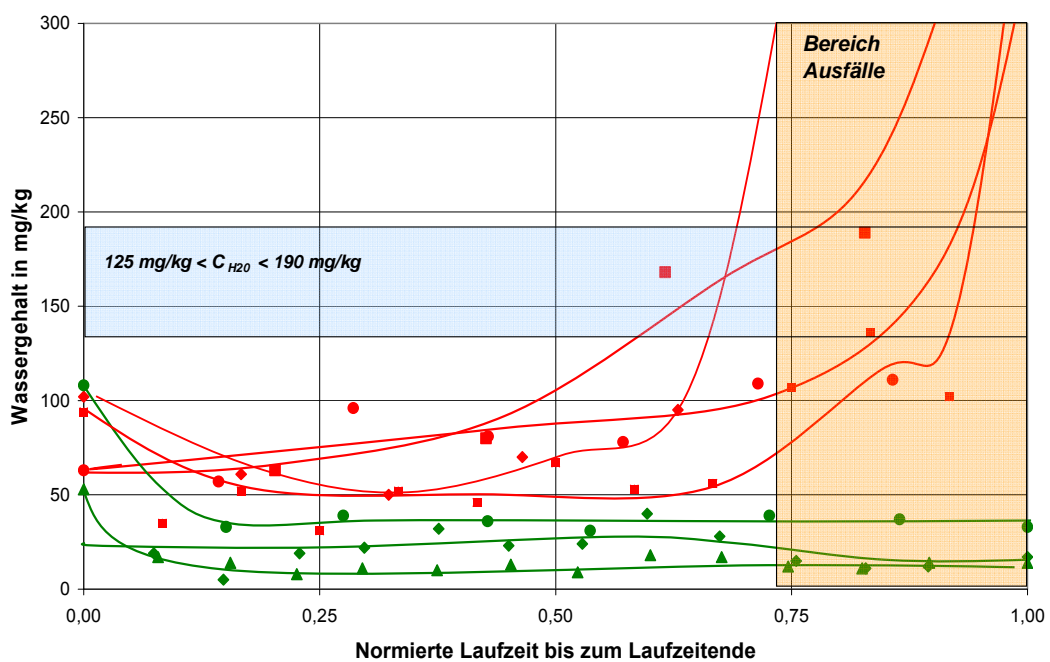


Abbildung 4-12: Verlauf des Wassergehalts in mg/kg der relevanten ATES-FAME-Prüfläufe.

Bei den Brennstoffen die zum Ausfall geführt haben, ist eine zu Beginn abnehmende Wasserkonzentration festzustellen, so dass sich ein Badewannen ähnlicher Verlauf darstellt.

Ursache dieser Abnahme ist einmal die höhere Einsatztemperatur von 50°C, die zur Abnahme der Sättigung von Wasser in den Brennstoffen führt. Eine weitere Ursache könnte die sogenannte Hydrolyse sein, welche die Rückreaktion von FAME mit Wasser

zu Alkoholen und Säuren beschreibt. Insbesondere beim späteren Anstieg der Wasserkonzentration kann eine fortschreitende Hydrolyse die Alterung des Brennstoff maßgeblich beschleunigen.

Bisher wurde die Hydrolysestabilität flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen bzw. der Einfluss der Wasserkonzentration nicht berücksichtigt, welcher als potentieller Parameter insbesondere von FAME-haltigen Brennstoffen näher betrachtet werden sollte.

In der Abbildung 4-13 sind die Analysenwerte Säurezahl, Wassergehalt und Gesamtverschmutzung der Brennstoffe HEL s-arm + 20 % FAME I, HEL s-arm + 20 % FAME II und HEL s-arm + 20 % FAME III gegenübergestellt, wobei lediglich die Mischung III zu keinem Ausfall geführt hat. Es wird deutlich, dass bei allen ausgefallenen Brennstoffen alle ausgewählten Analysewerte drastisch steigen. Beim dritten Brennstoff, der in diesem ATES FAME Versuchslauf einer wesentlich längeren Belastung von 4000 h statt < 2.500 h (ausgefallener Brennstoff) ausgesetzt wurde, zeigen sich keine Veränderungen der Werte. Die Ursache dafür konnte bisher nicht festgestellt werden.

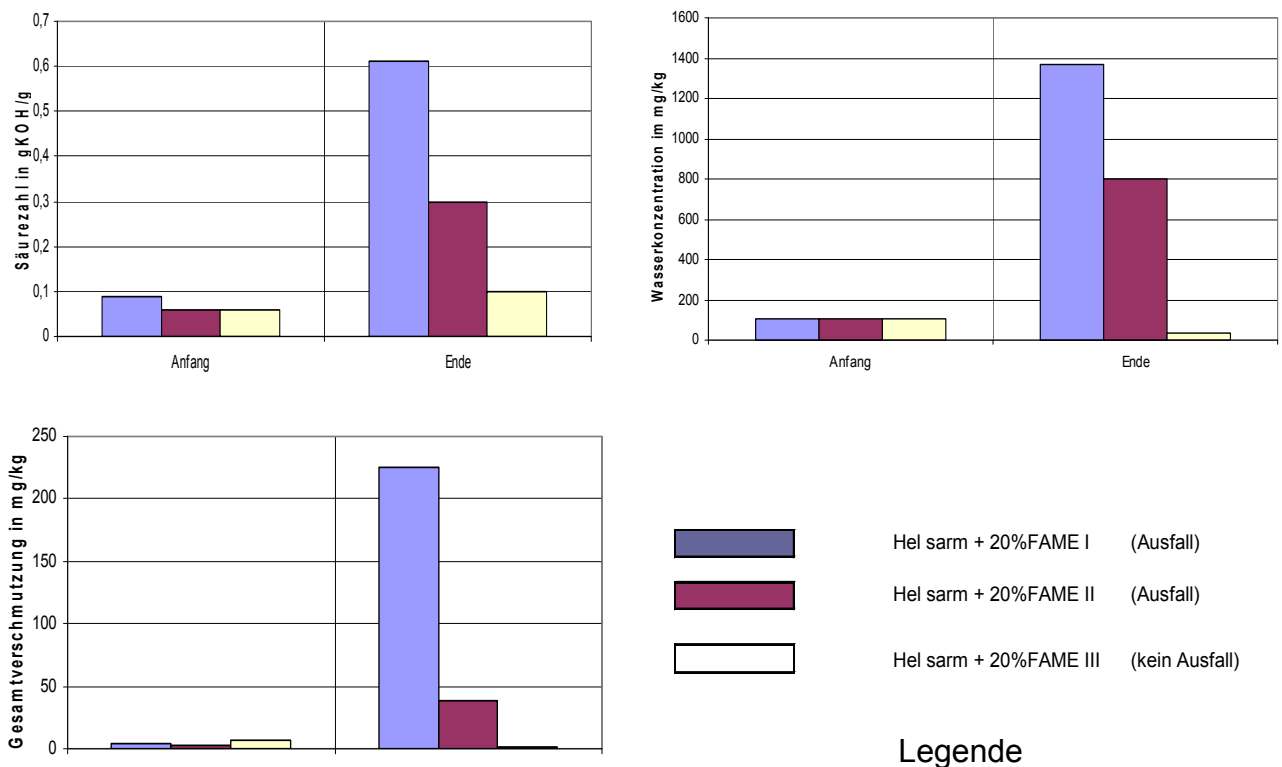


Abbildung 4-13: Vergleich der Säurezahl, Wassergehalt und Gesamtverschmutzung am Anfang und am Ende des ATES FAME Laufs bei Einsatz von Heizöl EL schwefelarm + 20 % FAME (drei unterschiedliche FAME-Qualitäten)

In Abbildung 4-14 wird zusätzlich der Verlauf der Säurezahl und der Wasserkonzentration mit der Oxidationsstabilität nach der DIN EN 14112 mod. verglichen. Mit einem ver-

hältnismäßig geringen Startwert von lediglich 14 h der Gesamtmischung nimmt die Oxidationsstabilität innerhalb der ersten Versuchsperiode rapide auf unter 1 h nach einer relativen Laufzeit von 0,36 ab. Ab diesen Zeitpunkt ist keine weitere Differenzierung mehr möglich. Die Oxidationsstabilität nach der DIN EN 14112 gibt damit nur einen Teil der antioxidativen Kapazität des Brennstoffs wieder. Folglich muss selbst eine so geringe Stabilität von < 1 h nicht unmittelbar zum Ausfall einer Anlage führen, so dass zur Vorhersagbarkeit der Brennstoffstabilität die bereits aufgezeigten Parameter (NZ, Wassergehalt, Gesamtverschmutzung) mit einbezogen werden müssen bzw. eine weitere Methode zu validieren ist.

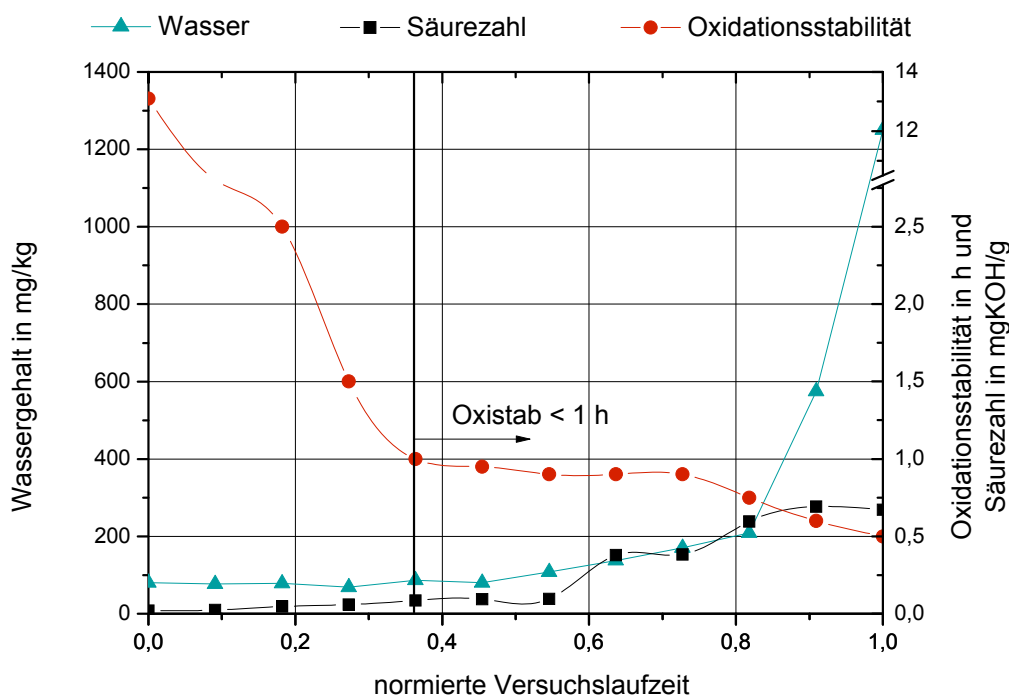


Abbildung 4-14: Bewertung der Oxidationsstabilität anhand des mod. Rancimat

In der Tabelle 4.3-1 und der Tabelle 4.3-2 sind die Eingangsanalyse der Brennstoffe gegenüber gestellt, die nicht zum Ausfall bzw. zum Ausfall geführt haben. Es wird deutlich, dass keiner der erfassten Parameter die Brennstoffe im Vorfeld klar differenziert. Ausfälle sind nur von Brennstoffen hervorgerufen worden, die eine 20 %ige Zumischung von FAME aufwiesen. Die damit verbundenen niedrigen Oxidationsstabilitäten und höheren Wasserkonzentrationen sind jedoch nicht stringent an den Ausfällen gekoppelt [ATES FAME 3-4]. Inwieweit Brennstoffe mit geringerem Wassergehalt zu einer höheren Stabilität führen, sollte durch weitere Untersuchungen nachgewiesen werden.

Durch die thermischen, mechanischen und oxidativen Belastungen der Brennstoffe werden Ausfälle in extrem kurzer Zeit aufgrund der beschleunigten Alterung provoziert. Zur Übertragung dieser Ergebnisse auf die Situation in einer Ölfeuerungsanlage müsste

festgestellt werden, nach welcher Lagerzeit ein analoger Alterungszustand erreicht wird, der damit zum Ausfall einer Anlage führen kann.

Tabelle 4.3-1: Eingangsanalytik der Brennstoffe, die in den ATES FAME Prüfläufen eingesetzt wurden und nicht zum Ausfall geführt haben.

ATES FAME Brennstoff			Eingangs-analytik II.a	Eingangs-analytik II.b	Eingangs-analytik II.c	Eingangs-analytik II.d	Eingangs-analytik III.a	Eingangs-analytik III.d
Bestimmungsmethode	Norm	Einheit						
		kg/m <sup>3</sup>	835,6	835,5	837,7	844,5	831,8	840,0
Kin. Viskosität bei 20°C	DIN 51562-1	mm <sup>2</sup> /s	4,048	4,058	4,133	4,464	4,081	4,383
CFPP	DIN EN 116	Grad_C	-14	-14	-16	-19	-20	-20
Wasser coulom.	DIN EN ISO 12937	mg/kg	53	54	63	98	60	107
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	1	2	2	2	2,0	7,0
Thermische Stabilität	DIN 51371	mg/kg	4,0 / 6,0	3,0 / 3,5	3,5 / 4,0	2,0 / 2,5	6,0 / 6,0	5,0 / 5,0
Neutralisationszahl	DIN 51558-1	mgKOH/g	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08
Säurezahl	DIN EN 12634	mgKOH/g	-	-	-	-	-	-
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	h	42,8* / 21,3	46,9* / 28,2	41,8* / 31,0	22,3* / 20,6	31,8	11,8
Peroxidzahl	DIN EN ISO 3960	meq O/kg	-	-	-	-	<1	5
Kupfer	ICP	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Eisen	ICP	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,5
FAME Gehalt	DIN EN 14078 mod.	% v/v	<0,2	<0,2	4,7	18,6	0,44	17,1

\* nicht mod. Rancimat

Tabelle 4.3-2: Eingangsanalytik der Brennstoffe, die in den ATES FAME Prüfläufen eingesetzt wurden und zum Ausfall geführt haben.

ATES FAME Brennstoff			Eingangs-analytik III.b	Eingangs-analytik III.c	Eingangs-analytik III-B.a	Eingangs-analytik III-B.b	Eingangs-analytik IV.a	Eingangs-analytik OWI.a
Bestimmungsmethode	Norm	Einheit						
		kg/m <sup>3</sup>	841,1	842,1	841,1	842,1	842,0	843,7
Kin. Viskosität bei 20°C	DIN 51562-1	mm <sup>2</sup> /s	4,516	4,501	4,516	4,501	4,495	4,586
CFPP	DIN EN 116	Grad_C	-23	-21	-23	-21	-24	-20
Wasser coulom.	DIN EN ISO 12937	mg/kg	102	108	102	108	89	63
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	11,0	3,0	11,0	3,0	11	3,0
Thermische Stabilität	DIN 51371	mg/kg	5,0 / 4,0	5,0 / 6,0	5,0 / 4,0	5,0 / 6,0	3,5 / 3,0	22 / 18
Neutralisationszahl	DIN 51558-1	mgKOH/g	0,09	<0,08	0,09	<0,08	0,08	0,009
Säurezahl	DIN EN 12634	mgKOH/g	-	-	-	-	-	-
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	h	14,5	15,8	14,5	15,8	19	8,7
Peroxidzahl	DIN EN ISO 3960	meq O/kg	8	10	8	10	0,1	<1
Kupfer	ICP	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1
Eisen	ICP	mg/kg	0,1	0,2	0,1	0,2	-	<0,1
FAME Gehalt	DIN EN 14078 mod.	% v/v	20,8	20,7	20,8	20,7	19,0	23,1

#### 4.4 Langzeitlagerung flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen

Um die Lagerstabilität und Verwendbarkeit flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen bewerten zu können, wurden Einlagerungsversuche unterschiedlicher Mischungen bei 40°C in Wärmeschränken (IWO Langzeitlagerung 1 und 2) sowie bei Umgebungsbedingungen (DGMK 661, 714) vorgenommen. Dabei wurden gleiche Basisbrennstoffe und Mischungen in den Untersuchungen IWO Langzeitlagerung 1 und DGMK 661 sowie in IWO Langzeitlagerung 2 und DGMK 714 eingesetzt.

In der Abbildung 4-15 sind die Verläufe der Neutralisationszahlen und der Wasserkonzentrationen des schwefelarmen Heizöl EL (HEL s-arm), des FAME (RME/SME) und

deren Mischungen mit 5 Vol. % und 20 Vol. % miteinander verglichen. Diese Brennstoffe wurden sowohl ohne als auch mit Kupferwendel, vgl. Abbildung 4-16, ausgelagert.

Das schwefelarme Heizöl und die Mischungen HEL s-arm + 5% FAME sind sowohl mit als auch ohne den Eintrag von Kupfer nach 24 Monaten Lagerzeit weiterhin als stabil zu bewerten. Diese Aussage wird in den Untersuchungen zur Lagerstabilität aus dem Projekt DGMK 661 bestätigt. Am Ende der zu bewertenden 18 monatigen Lagerung sind alle geprüften Normparameter unterhalb der in der DIN V 51603-6 definierten Grenzwerte geblieben.

Bei dem Brennstoff Heizöl EL s-arm + 20% FAME ohne Kupfer (Projekt Langzeitlagerung 1) in Abbildung 4-15 steigt sowohl die Neutralisationszahl als auch der Wassergehalt in dem Zeitintervall zwischen 12 und 18 Monaten Laufzeit an. Nach 24 Monaten werden sogar eine Neutralisationszahl von 3,5 mgKOH/g und eine Wasserkonzentration von 1.300 mg/kg bestimmt und sind daher als instabil zu bewerten.

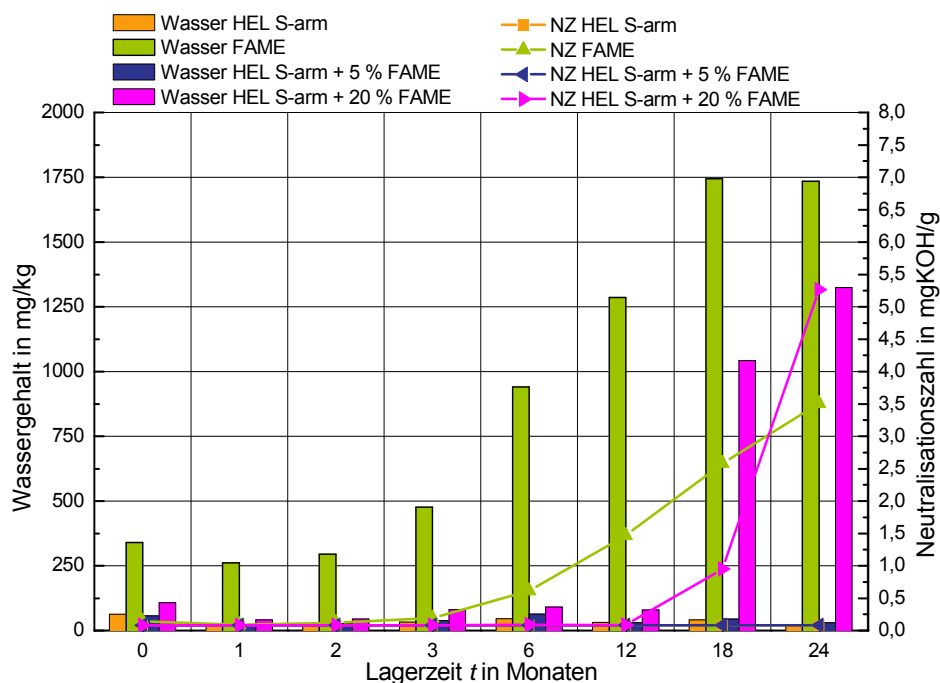


Abbildung 4-15: Langzeitlagerung unterschiedlicher Brennstoffe im Wärmeschrank bei 40°C ohne Kupfer

Bei dem Eintrag von Kupfer über die eingelegte Kupferwendel verkürzt sich die Lagerzeit bis zum Anstieg der Neutralisationszahl von 12 - 18 Monaten auf 6 - 12 Monate. Denn bereits nach 12 Monaten Lagerzeit war das Produkt so stark gealtert, dass der Testlauf gestoppt werden musste. Folglich kommt es in dieser Versuchsreihe zu einer Halbierung der Lagerzeit durch den Eintrag von Kupferionen.

Im Allgemeinen ist die katalytische Wirkung von Buntmetallen auf die Brennstoffalterung bekannt, wobei in Abhängigkeit des Metalls ein unterschiedlich starker katalytischer Effekt hervorgerufen wird. Nach der Literatur und den bisherigen Ergebnissen kann jedoch keine eindeutige Reihenfolge bzgl. der katalytischen Wirkung der unterschiedli-

chen Metalle angegeben werden [Kuckel. 10]. In den ATES FAME Läufen konnte in diesem Zusammenhang neben Kupfer auch der Eintrag von Zink sowie Eisen nachgewiesen werden.

Aufgrund dessen ist der Eintrag von Buntmetallen durch geeignete Maßnahmen zu verhindern. Dies kann zum einen dadurch geschehen, dass Buntmetalle in der Anlagentechnik nicht mehr eingesetzt werden oder dass auf der Brennstoffseite durch Verwendung geeigneter Additive die Aufnahme von Buntmetallionen sowie deren Reaktionen mit dem Brennstoff verhindert werden.

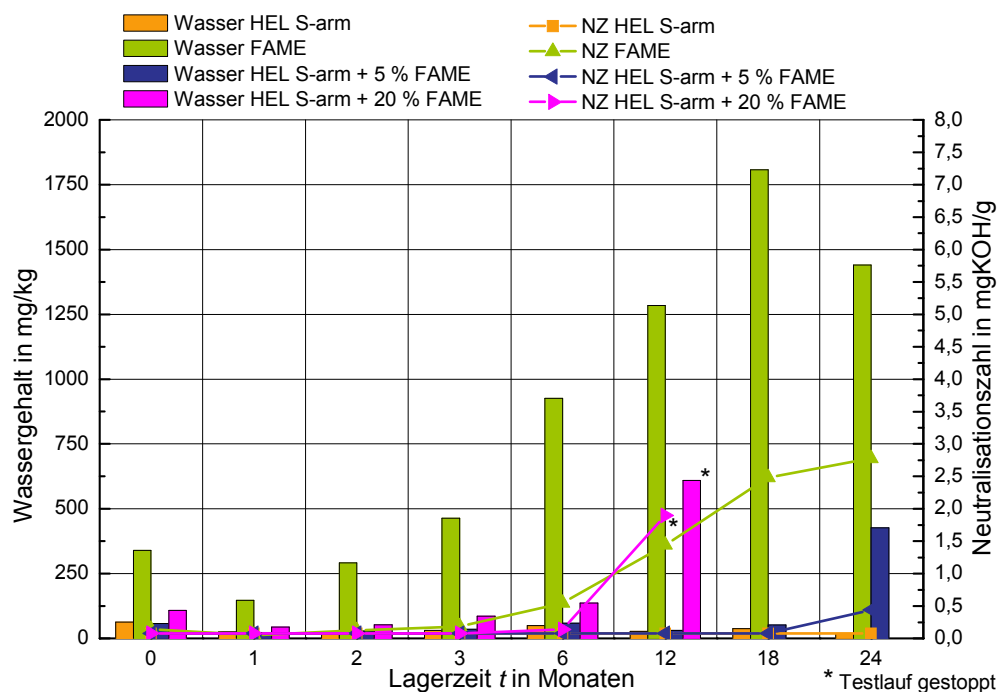


Abbildung 4-16: Langzeitlagerung unterschiedlicher Brennstoffe im Wärmeschrank bei 40°C mit Kupfer

In den Zusatzuntersuchungen der Langzeitlagerung 1 wurde daher ein Performanceadditiv eingesetzt, das mindestens einen Oxidationsstabilisator und einen Buntmetallinhibitor und/oder -deaktivator beinhaltet. In der Abbildung 4-17 wird anhand der Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112 mod. über die Lagerzeit verdeutlicht, dass durch eine geeignete Wahl des Additives sowohl die Stabilität des Brennstoffes durch eine höhere antioxidative Kapazität als auch durch die Blockierung des katalytischen Effekts der Kupferionen wesentlich erhöht werden kann. Nach einer Lagerung von HEL s-arm + 20% FAME über 24 Monate bei 40°C wird durch die Additivierung immer noch eine Oxidationsstabilität von ca. 20 h erzielt und liegt damit auf gleichem Niveau wie die Oxidationsstabilität der unadditivierten Ware bei Einlagerung (0 Monate).

Um die antioxidative Kapazität soweit zu erhöhen, dass eine vergleichbare Lagerstabilität von Heizöl EL schwefelarm für die Mischungen mit FAME erreicht wird, sind Versuche mit der Oxidationsmethode DGMK 714 durchgeführt worden.

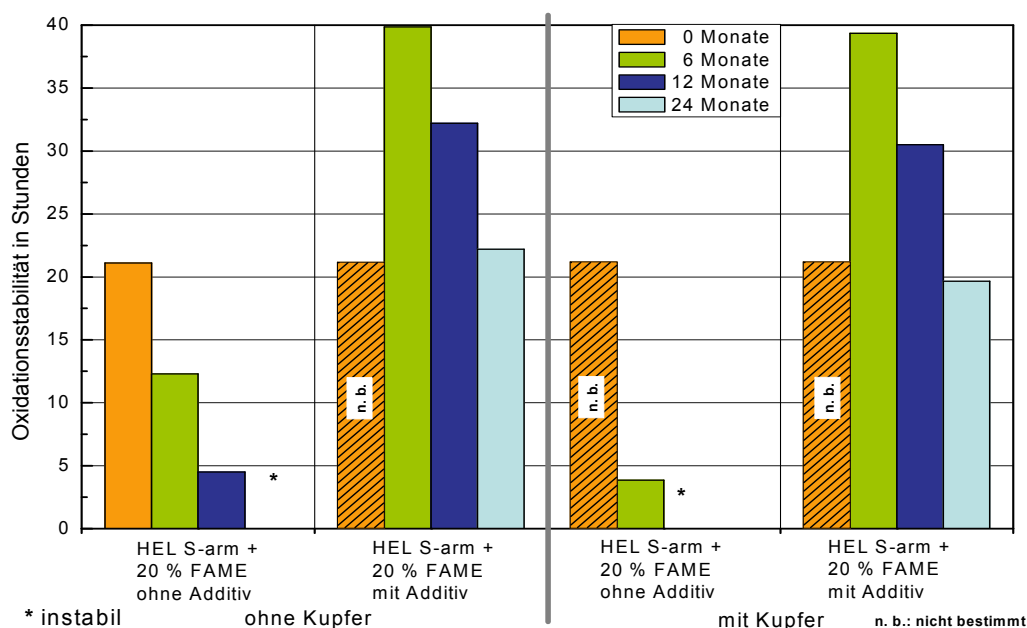


Abbildung 4-17: Zusatzuntersuchungen der Langzeitlagerung 1, HEL s-arm + 20% FAME mit und ohne Kupferwendeln sowie mit und ohne Performanceadditiv

Zur Bestimmung wird ein Druckreaktor entsprechend der Abbildung 4-18 mit einem Gesamtvolumen von 1 Liter eingesetzt. Der Reaktor wird nach Befüllen mit einem Brennstoffvolumen von  $V = 250 \text{ ml}$  auf  $\vartheta = 105 \text{ °C}$  temperiert. Nach Erreichen des maximalen Drucks von 6 bar und der eingestellten Temperatur nimmt der Druck durch die Sauerstoffaufnahme des Brennstoffs durch eine fortschreitende Alterung / Autoxidation kontinuierlich ab. Als Abbruchkriterium wird eine Druckdifferenz von  $\Delta p = 15 \% p_{\text{max}}$  definiert. Nach Beendigung des Versuchslaufs können die Gesamtverschmutzung, Säure- und Peroxidzahl des Brennstoffs bestimmt werden. Entsprechend der Abbildung 4-19 wurde das Antioxidant BHT in den Konzentration 500, 1000, 1500, 2000 mg/kg bezogen auf den reinen FAME-Anteil zugegeben. Für eine Mischung mit 20 % FAME in HEL ergibt sich demnach eine Gesamtkonzentration an BHT von 100, 200, 300 bzw. 400 mg/kg. Die Ergebnisse im Diagramm der Abbildung 4-19 verdeutlichen, dass zur Stabilisierung eines B5 circa 1.000 mg/kg BHT im FAME (entspricht 50 mg/kg BHT auf die Mischung) erforderlich sind, für ein B10 circa 1.600 mg/kg BHT (entspricht 160 mg/kg BHT auf die Mischung) und für ein B20 mindestens 2.000 mg/kg (entspricht 400 mg/kg BHT auf die Mischung). Diese erforderliche Kon-



Abbildung 4-18: Druckreaktor zur Bestimmung der Oxidationsstabilität.

zentration des Additivs kann in Abhängigkeit der Basisprodukte unterschiedlich ausfallen.

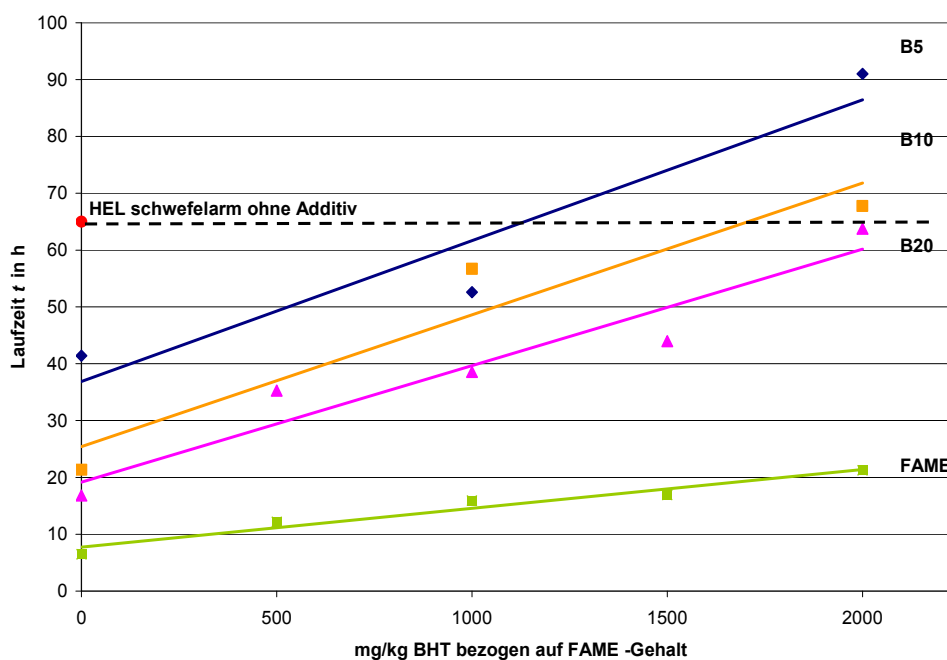


Abbildung 4-19: Einfluss der Additivierung von FAME mit 500 mg/kg, 1000 mg/kg, 1500 mg/kg und 2000 mg/kg BHT auf die Oxidationsstabilität nach der DGMK 714 Methode.

Aus den aktuellen Projekten Langzeitlagerung 2 und DGMK 714 wird im Vergleich zur Langzeitlagerung 1 insbesondere der Einfluss des mineralölstämmigen Produkts auf die Lagerstabilität deutlich. In der Abbildung 4-20 ist die Oxidationsstabilität des mineralölstämmigen Produkts (HEL s-arm) der Langzeitlagerung 1 (LL1) und 2 (LL2) bei Einlagerung bei 40°C über die ersten 6 Monate miteinander verglichen. Das Produkt in der LL2 zeigt trotz der anfänglich höheren Oxidationsstabilität einen rapideren Abfall sowohl mit als auch ohne Kupferwendel. Bei der Einlagerung mit Kupferwendel ist die Oxidationsstabilität bereits nicht mehr bestimmbar.

Zur Übertragung der Untersuchungsergebnisse aus der Langzeitlagerung bei 40°C auf Temperaturen von 20°C bei Lagerung in einer Kellertank ist der Temperatureinfluss auf die Stabilität der Brennstoffe herauszustellen. In der Abbildung 4-21 (A) sind die Ergebnisse der DGMK-714 Methode bei 90 °C, 105 °C und 120 °C Reaktionstemperatur logarithmisch aufgetragen. In Abhängigkeit des FAME-Anteils werden geringere Oxidationszeiten und damit Oxidationsstabilitäten gemessen. Im Vergleich zwischen reinem schwefelarmen Heizöl EL und Mischungen mit 5 Vol.% bzw. 20 Vol.% FAME wird eine Parallelverschiebung in Abhängigkeit des FAME-Anteils deutlich.



Um eine Annäherung und Prognose der Stabilität bei Raumtemperatur (20 – 25 °C) vorzunehmen, sind Ergebnisse aus der Oxidationsmethode DGMK 714 mit denen aus der Langzeitlagerung kombiniert worden. Diese Kombination ist zulässig, weil das Ende der

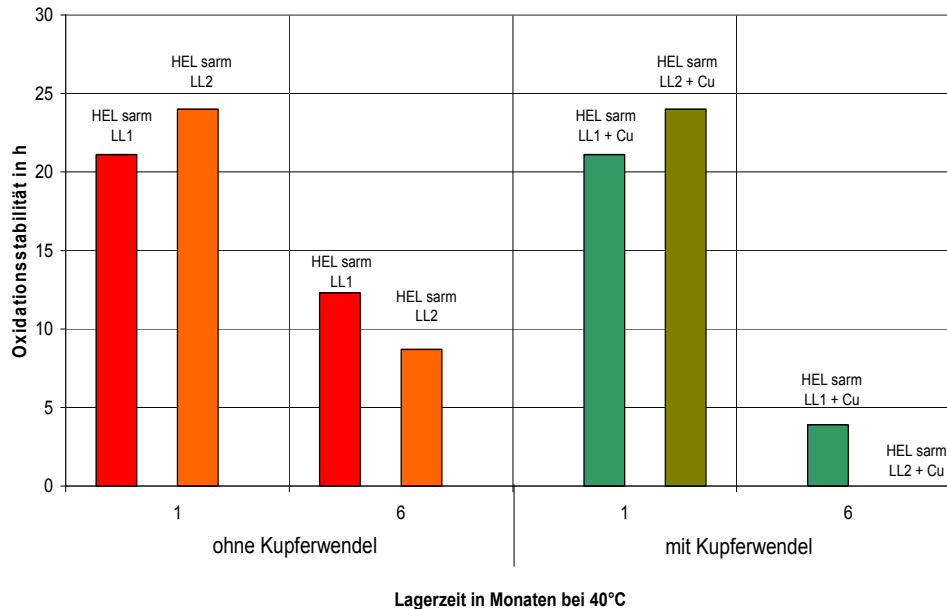


Abbildung 4-20: Vergleich der Oxidationsstabilität des schwefelarmen Heizöles aus der Langzeitlagerung 1 und 2 (Einlagerung bei 40°C im Wärmeschrank), Analysen 1 und 6 Monate.

Induktionsperiode und damit Beginn einer merklichen Alterung sowohl an eine Sauerstoffaufnahme als auch an den Anstiegen der Säurezahl durch Bildung von Oxidationsprodukten gekoppelt ist.

Aufgrund dessen werden die Oxidationszeiten des Brennstoffs HEL s-arm + 20 % FAME der DGMK-714 Methode bei 90 °C, 105 °C und 120 °C mit den 12-Monatswerten aus der Langzeitlagerung bei 40 °C zusammengefasst. Dabei ist erforderlich, den Druckeinfluss auf die Oxidationszeiten herauszurechnen. Dazu wurden Versuche bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt und über einen linearen Ansatz entsprechend des Henryschen Gesetz unter der Voraussetzung approximiert, dass der Druck im System hauptsächlich die Sättigung des Sauerstoffs im Brennstoff bestimmt und daher zu der gewünschten schnelleren Oxidationsreaktion führt sowie keinen weiteren Einfluss auf die Alterungsreaktion ausübt:

$$\gamma_i p_{ges} = H_i(T) x_i \quad (\text{Henrysches Gesetz})$$

$$x_{o_2,2} = x_{o_2,1} + \underbrace{\frac{\gamma_{o_2}}{H_i(T)}}_{\approx \text{const}(T)} * (p_{ges,2} - p_{ges,1})$$

Zusätzlich wird angenommen, dass der grundlegende Reaktionsmechanismus und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Alterungsreaktion sich nicht maßgeblich in Abhängigkeit der Temperatur ändern. Anhand der Analysenwerte in der Abbildung 4-15

war ersichtlich, dass nach 12 Monaten bei 40 °C noch definitiv keine Alterung des Brennstoffs HEL s-arm + 20 % FAME eingesetzt hatte.

Diese Zeiten werden in der Abbildung 4-21 (B) zur Bewertung des Temperatureinflusses logarithmisch eingetragen, wodurch sich für eine Mischung aus HEL s-arm + 20% FAME folgende Temperaturabhängigkeit ergibt:

$$\ln(t[h]) = \frac{9583}{T[K]} - 21,57$$

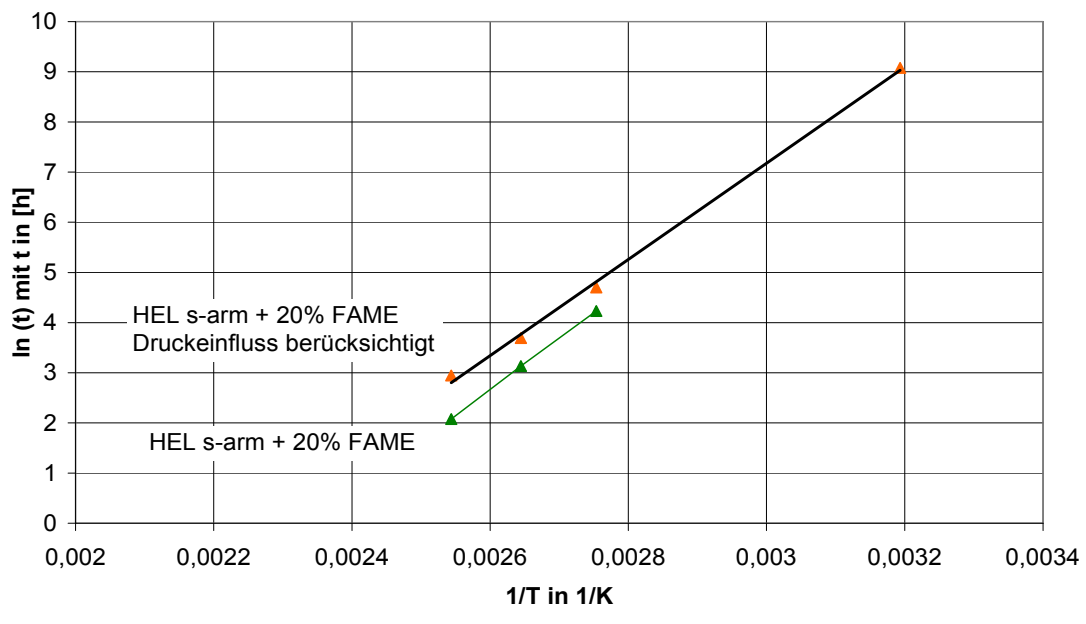
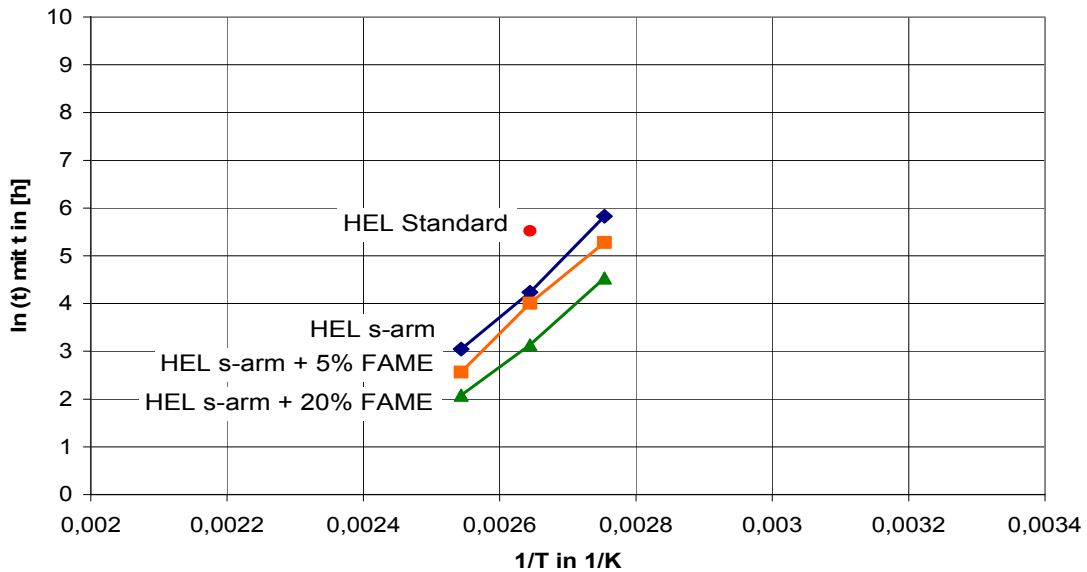


Abbildung 4-21: (A) Arrheniusdiagramm zur Darstellung des Temperatureinflusses auf die Stabilität flüssiger Brennstoffe; (B) Berücksichtigung des Druckeinflusses und Korrelation zur Langzeitlagerung bei 40°C.

Anhand des logarithmischen Zusammenhangs würde für die hier eingesetzte Mischung eine Lagerstabilität von 1 Jahr bei 40 °C, von 2,6 Jahren bei 30 °C, von 7,6 Jahren bei 20 °C berechnet. Hierbei ist jedoch zu betonen, dass der Brennstoff ohne weitere Oxidationsstabilisatoren und ohne Berücksichtigung weiterer Quereinflüsse, wie Metalleintrag, Verschmutzung, Licht oder Pumpvorgängen eingesetzt wurde.

Analoge Berechnungen der anderen Brennstoffmischungen konnten nicht durchgeführt werden, weil der wichtige Stützwert bei 40 °C aus der Langzeitlagerung nicht vorliegt, da selbst nach 24 Monaten kein Anstieg der Analysenwerte aufgrund einer einsetzenden Alterung zu verzeichnen war.

Darüber hinaus ist die Oxidationszeit eines Standardheizöls mit einem Schwefelgehalt von 850 mg/kg bei 105 °C in Abbildung 4-21 (A) eingetragen. Die Stabilität des Standardheizöls wird selbst in Bezug auf das schwefelarme Heizöl nach dieser Methode als wesentlich stabiler bewertet.

Bei den Untersuchungen der Langzeitlagerung wird das Auftanken frischer Ware auf den Altbestand außer Acht gelassen. Zur Bewertung des Effekts beinhaltet die Betreuung der IWO/OWI - Feldanlagen, die seit 4 Jahren bei Einsatz normgerechter Ware ohne brennstoffspezifische Ausfälle betrieben werden, ausgewählte Brennstoffanalysen. Diese werden jeweils nach dem Auftanken durchgeführt. Bei der Auswahl der Feldanlagen wurde auf eine dem Bestand repräsentativen Querschnitt in der Anlagentechnik, wie Stahltank, Kunststoffbatterietank, Ein- und Zweistrangsysteme, usw. Wert gelegt. Vor der Befüllung wurden 5 der 15 Anlagen einer Tankreinigung unterzogen. In den Abbildung 4-22 (A) und (B) sind exemplarisch zwei Anlagen dargestellt, die seit Beginn der Untersuchungen mit FAME-haltigen Brennstoffen betrieben werden. In der Anlage Unit 3 (A) lag ein anfänglicher FAME-Gehalt von unter 5 Vol. % vor, welcher ab den Jahr 2007 auf durchschnittlich 10 Vol. % erhöht wurde. Der Restbestand vor dem jeweiligen Auftanken lag im Minimum bei 20 %, bei einer Lagerkapazität von insgesamt 3.000 Litern. Anhand des Diagramms wird deutlich, dass die Analysenparameter der nach Brennstofflieferung gezogenen Proben unauffällig sind und der Brennstoff als stabil angesehen werden kann. Die Oxidationsstabilität wird mit knapp 40 h bestimmt. Der Wassergehalt ist mit max. 130 mg/kg und die Gesamtverschmutzung mit kleiner als 14 mg/kg als unkritisch zu bezeichnen. Nach der Umstellung auf einen FAME-Gehalt von 10 Vol. % ist ein leichter Anstieg der Analysenwerte zu verzeichnen. Die Verläufe der Analysenparameter bleiben jedoch unauffällig.

Bei der Anlage Unit 9 (B) lag kontinuierlich ein FAME-Gehalt um 16 Vol. % vor. Die Oxidationsstabilität ist seit 2009 bei 35 h und der Wassergehalt zwischen 110 und 140 mg/kg konstant. Die Gesamtverschmutzung liegt mit unter 8 mg/kg weit unterhalb des Grenzwertes nach der DIN V 51603-6 mit 24 mg/kg.

Diese gewählten zwei Anlagen zeigen bzgl. der Gesamtverschmutzung und des Wassergehalts die höchsten Werte. Die Parameter der weiteren Anlagen liegen zwischen diesen Bereichen oder auf ähnlichem Niveau.

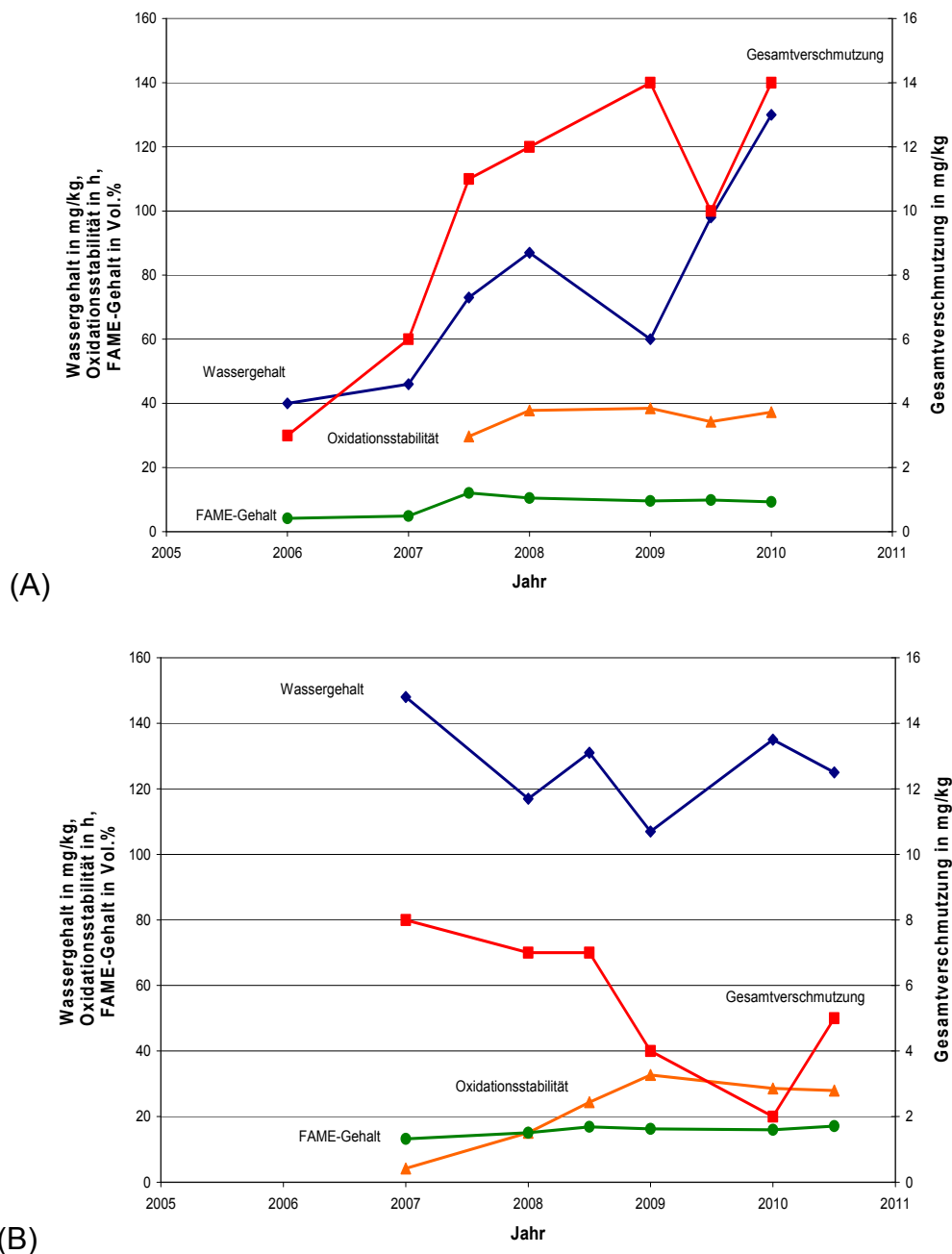


Abbildung 4-22: Analysen ausgewählter Feldanlagen. Parameter: Wassergehalt, Gesamtverschmutzung, Oxidationsstabilität und FAME-Gehalt. [(A) Unit 3 / IWO und (B) Unit 9 / IWO].

Die Auswertung der Brennstoffparameter bestätigt den bisher unauffälligen Betrieb der Feldanlagen. Kein Parameter, der in Kapitel 4.1 als Bewertungskriterium identifiziert wurde, zeigt erhöhte Werte oder weist starke Gradienten auf. Trotz des vorliegenden Altbestands von max. 4 Jahren sind keine negativen Auswirkungen zu verzeichnen.

Inwieweit ein Altbestand in der Tankanlage zu einer Beeinträchtigung der Brennstoffstabilität führt, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Um sicherzugehen, dass eine eventuell vorliegende Wasserphase und Verschmutzung die Qualität eines Bioheizöls nicht negativ beeinflusst, wird empfohlen, die Tankanlagen vor einer Produktumstellung reinigen zu lassen.

#### 4.5 Ablagerungs- und Sedimentanalytik

Ablagerungen und Sedimente (allg. Rückstände) werden als Folge der oxidativen, thermischen und mechanischen Belastungen in den brennstoffführenden Bauteilen sowie bei der Langzeitlagerung flüssiger Brennstoffe gebildet. Die Analyse dieser Rückstände erlaubt, eine nähere Aussage zu den Reaktionsmechanismen und Einflussgrößen auf die Alterung zu treffen. Aufgrund dessen wurden in den Projekten ATES FAME und Pumpe Additive sowie DGMK-726 die Ablagerungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur analysiert. Dazu wurden die Untersuchungsmethoden REM / EDX (Raster-Elektronen-Mikroskopie mit Energiedispersiven-Röntgenspektroskopie) oder ICP (Inductively Coupled Plasma) zur Bestimmung der Elementzusammensetzung, Infrarotspektroskopie (IR) zur Strukturaufklärung und thermogravimetrische Analysen (TGA) zur Bestimmung der Siedebereiche durchgeführt.

Mineralölstämmige Brennstoffe sind unpolare Produkte, wohingegen FAME polarere Verbindungen mit einem unpolaren KW-Rest sind. Prinzipiell lassen sich polare und unpolare Verbindungen nicht gut miteinander mischen. Werden nun durch die Alterung z.B. freie Säuren gebildet, können diese stark polare Alterungsprodukte und Verbindungsklassen aus der Kohlenwasserstoffmatrix abgeschieden und dann als hochviskose Rückstände wiedergefunden werden.

In der Abbildung 4-23 sind beispielhaft hellbraune, kugelartige Rückstände am Düsenfilter und in der Filtertasse dargestellt. Die Annahme, dass polare Verbindungen gebildet werden und abgeschieden werden, konnte durch die Analyse der gezeigten Filtertasenrückstände über IR-Analysen bestätigt werden. Bei der Analyse der Rückstände aus der Filtertasse in Abbildung 4-24 ist die Carbonylbande bei  $1743\text{ cm}^{-1}$  deutlich nachzuweisen. Die Carbonylbande ist charakteristisch für die im Brennstoff enthaltene FAME Komponente und deutet daher auf die Herkunft der Ablagerungen aus dem FAME hin. Die Carbonylbande der Rückstände weist eine Aufweitung und leichte Verschiebung der Bande um  $10\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Frequenzen auf. Dies deutet auf eine Anreicherung von freien Fettsäuren hin. Anhand einer Säurezahlmessung ist in den Rückständen ein 20 %iger Massenanteil an freien Fettsäuren nachgewiesen worden. Die breite Bande um  $3.450\text{ cm}^{-1}$  deutet darüber hinaus auf Alkohole hin, kann aber teilweise auch durch die Anwesenheit von Wasser hervorgerufen werden.



Abbildung 4-23: Ablagerungen im Düsenfilter (kleine hellbraune Kügelchen, welche auf dem Photo schwer zu erkennen sind) und Vorfilter / Filtertasse nach 4000 h Betriebstunden im ATES FAME Lauf bei Einsatz von HEL s-arm mit 20 % FAME

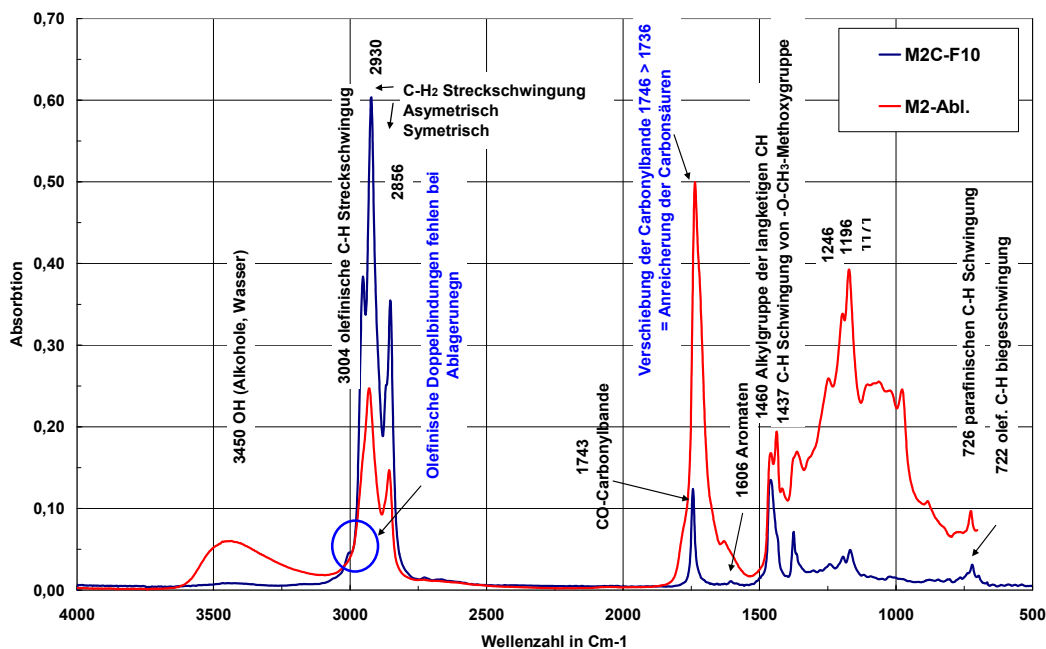


Abbildung 4-24: IR-Spektren vom Brennstoff F10-C und des dazugehörigen Vorfilterrückstandes.

Die TG Analysen haben darüber hinaus ergeben, dass die gebildeten Rückstände in der Filtertasse einen Siedepunkt oberhalb von 700 °C aufweisen, diese jedoch oxidativ umgesetzt werden können [ATES FAME 3]

Die IR-Spektren in Abbildung 4-25 zeigen ein für FAME charakteristisches IR-Absorptionsspektrum, welches mit dem Spektrum des Rückstandes aus dem Düsenfilter verglichen wird. Bei FAME sind sowohl die Bande für paraffinische C-C Verbindungen ( $2.800\text{ cm}^{-1}$  -  $3.000\text{ cm}^{-1}$ ) und olefinische C-C-Doppelbindung ( $1.654\text{ cm}^{-1}$ ) als auch die Bande der Estercarbonylgruppe ( $1.743\text{ cm}^{-1}$ ) vorhanden. Die Rückstände zeigen in den wesentlichen Banden das Vorhandensein von FAME. Es sind vor allem die C-H

Schwingung der Methoxygruppe bei  $1.437\text{ cm}^{-1}$  und das Tripel bei  $1.246\text{ cm}^{-1}$ ,  $1.196\text{ cm}^{-1}$  und  $1.171\text{ cm}^{-1}$  (Maximum), das allgemein als Nachweis für langkettige Methylester angesehen wird.

Im Spektrum des Rückstandes fehlt die Bande der olefinischen Doppelbindungen bei  $3.004\text{ cm}^{-1}$  und  $1.654\text{ cm}^{-1}$ . Bei der stattfindenden Verharzung (gelbliche Rückstände in Abbildung 4-23) kann eine Polymerisation über die Doppelbindungen angenommen werden. Die Ablagerungen in den Düsen, Vorwärmern und der Pumpen sind in Hinsicht auf die IR Spektren identisch.

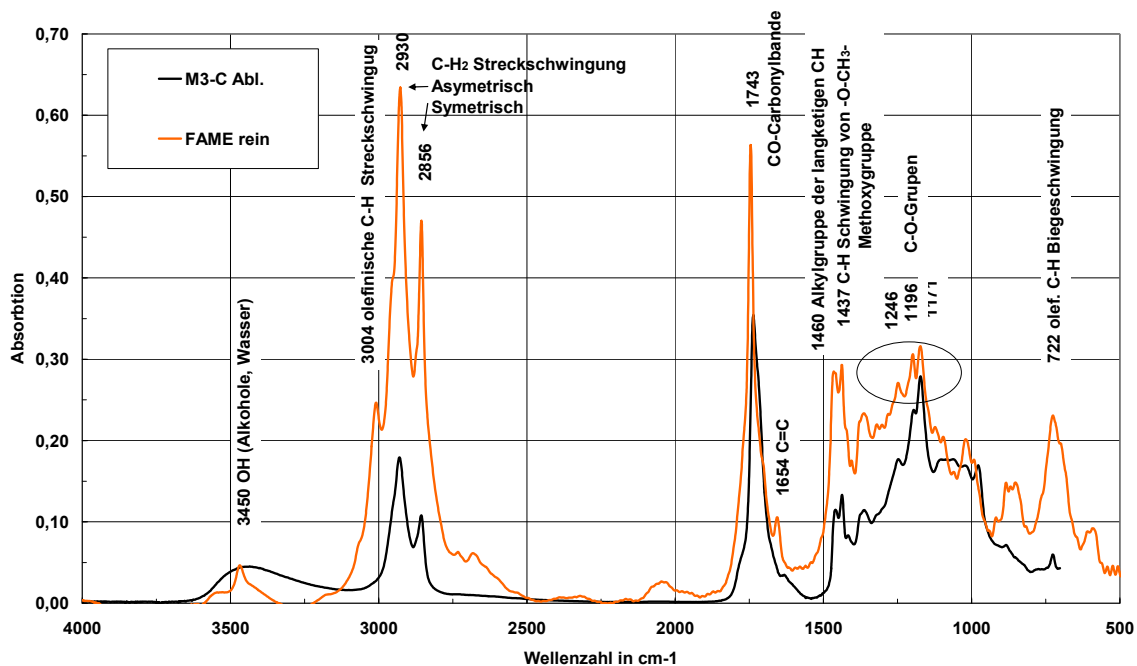


Abbildung 4-25: IR-Absorptionsspektren von reinem FAME und des Rückstandes F11-C.

Die REM/EDX bzw. ICP Analysen der Sedimente und Rückstände aus den Untersuchungen Pumpe Additive und DGMK 726 haben nachgewiesen, dass teilweise sehr hohe Konzentrationen an in den Brennstoff eingetragenen Metallen, wie Kupfer, Zink, Eisen usw., in den Rückständen vorliegen. Dadurch wird bestätigt, dass die katalytisch wirkenden Metalle an dem Reaktionsmechanismus von der Initiierung der Alterung bis zur Bildung hochsiedender, teilweise fester Rückstände beteiligt sind. Aufgrund dessen kann der Metallgehalt im Brennstoff in Abhängigkeit des Alterungszustands stark schwanken. Werden zusätzlich Additive eingesetzt, die z.B. Metallionen im Brennstoff komplexieren, können höhere Metallgehalte im additivierten Brennstoff gegenüber den nicht additivierten Brennstoffen vorliegen [ATES 3]. Dadurch gibt der Metallgehalt nicht zwangsläufig eine Indikation über den Zustand und die Eigenschaften des Brennstoffs wieder.

Zur genaueren Analyse von Rückständen, die bei der Lagerung und in den brennstoff-führenden Bauteilen gefunden werden, wird seit Anfang 2009 ein Projekt zwischen dem IWO, OWI und dem Institut für analytische und anorganische Chemie der Universität Münster [Hilde. 09] durchgeführt. Das Ziel des Projektes ist die Entwicklung einer neuen Analysenmethode zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von flüssigen Brennstoffen mit biogenen Anteilen, welche den Nachweis der Reaktionsmechanismen bei der Brennstoffalterung und eine detaillierte Analyse der Rückstände beinhaltet.

Zur genaueren Qualifizierung der Rückstände werden dabei folgende analytische Methoden eingesetzt:

- Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS)
- Hochauflösender massenspektrometrische Analyse (Einsatz Orbitrap-Technologie)
- GC-Atom-Emissions-Detektor (AED)
- GC-Flammen-Ionisations-Detektor (FID)
- Infrarotspektroskopie (IR-Analysen)
- High-Pressure-Liquid-Chromatographie (HPLC)

Unter Einsatz dieser Analysengeräte ist es bisher gelungen, Summenformeln und damit chemische Zusammensetzungen der Rückstände (Ablagerungen / Sedimente) zu bestimmen, wobei unterschiedliche Oxidationsstufen von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden konnten. Die weitere Aufgabe besteht nun in der Strukturaufklärung, die bisher noch keine klare Differenzierung zwischen den möglichen chemischen Verbindungen, wie Ketone, Aldehyde usw. zulässt.

#### **4.6 Bewertung der Messmethode in Bezug auf Heizöle mit biogenen Komponenten**

##### **4.6.1 Bewertung in Bezug auf Heizöle mit biogenen Komponenten**

Ein Standardverfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität für mineralölstämmige Brennstoffe existiert nicht. Von den derzeit existierenden Verfahren ist keines zur Beurteilung der Stabilität von Blends zwischen HEL und Biokomponenten uneingeschränkt geeignet [AiF 08a, Schmie. 01, Jain 10].

Im Zusammenhang mit der Einführung von biogenen Kraftstoffen wurde bisher entsprechend der Biodieselnorm [EN 14214] nur der Rancimattest zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von FAME zugelassen. Bei der Übertragung dieses und anderer Verfahren auf rein mineralölstämmige Produkte und Gemische von FAME/Pflanzenöl mit Heizöl EL oder Diesel mit Mischungsverhältnissen bis zu 5 % (Vol.) hat sich gezeigt,



dass mit diesen Methoden keine belastbaren Ergebnisse zu erzielen sind. Aufgrund dessen wird die Anwendbarkeit der Rancimatmethode z.B. auf Kraftstoffe mit FAME-Konzentrationen > 3 Vol. % empfohlen.

Ein geeignetes Messverfahren zur Beurteilung der Oxidationsstabilität muss möglichst früh in der Reaktionskette ansetzen, um schnell und prädiktiv zu verlässlichen Ergebnissen zu kommen. In [Jain 10] wird ebenfalls bezweifelt, dass die Stabilität von Biodiesel mit einer einzelnen neuen Testmethode bewertet werden kann. Es ist daher zu empfehlen, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem unterschiedliche Analysemethoden miteinander gekoppelt werden.

Die folgende Tabelle gibt eine kurze Zusammenfassung der Beurteilungen der aufgeführten Methoden bzgl. des erforderlichen Aufwandes sowie ihrer Eignung zur Bewertung des aktuellen Alterungszustandes und der Fähigkeit zur Voraussage des zukünftigen Verhaltens bei Langzeitlagerung von Brennstoffen mit biogenen Anteilen. Da die Datenlage in der Literatur für die beschriebenen Methoden sehr unterschiedlich ist, wird auch sie als Bewertungskriterium mit aufgenommen, um zwischen umfassend getesteten und wenig verwendeten bzw. noch in Entwicklung befindlichen Methoden zu differenzieren.

Tabelle 4.6-1: Eignung existierender Prüfmethode zur Charakterisierung der Lagerstabilität von **Brennstoffmischungen** aus **mineralölstämmigen** und **biogenen** Brennstoffen

Prüfmethode	Prüfdauer und -aufwand	Bewertung d. aktuellen Zustandes	Vorhersage d. zukünft. Verhaltens	Datenlage für biogene Brennstoffe
<b>Methoden zur Bestimmung des aktuellen Zustandes eines Brennstoffes</b>				
Viskosität	++	-	-	++
Wassergehalt	++	+	-	++
Peroxidzahl	++	-	--	++
Säure- und Neutralisationszahl	++	+	-	++
Iodzahl	++	-	--	++
Gesamtverschmutzung	++	+	--	++
Dielektrizitätsverfahren	++	+	--	-
<b>Methoden zur beschleunigten Alterung von Brennstoffen</b>				
Lagerstabilität (Lichtbox)	+	-	-	++
IP 306	++	-	-	+
TOST	+	-	-	+

Distillate Fuel Storage Stability	--	-	+	+
Oxygen Overpressure (OOP)	++	+	+	-
JFTOT	++	-	-	-
Baader-Test	+/-	k.D.	k.D.	+/-
Koksrückstand nach Conradson	++	-	-	-
DuPont / UOP 413	++	+	+	-
Ölproben in dünner Schicht	--	-	-	-
Active Oxygen Method (AOM)	-	-	-	-
ASTM D4636	+	k.D.	k.D.	-
UOP 174-84	++	+	+	+
Beverage Bottle Method	+	k.D.	k.D.	-
<b>Methoden zum Nachweis der Oxidationsreaktion</b>				
Rancimat	+	++	+	++
PetroOXY	++	+	+	+
Oxitop	+	+	+	+
Oxygen Bomb Test	+	+	+	+
RPVOT	++	-	-	-
TÜV Esso	++	+	+	-
TFOUT	+	k.D.	k.D.	-
Induction Period Method	+	+	+	-
PDSC	-	+	-	+
TGA	++	k.D.	k.D.	-
<b>Anwendungsnahe Methoden</b>				
ATES FAME	--	++	++	++
Injektorverkokung	+	k.D.	+	-
<b>Methoden zur Bestimmung der thermischen Stabilität</b>				
Thermische Stabilität	++	-	-	++
High Temperature Stability	++	--	--	--
MicroCoking	++	--	--	+
Thermal Stability	++	-	-	-

Erläuterungen zu Tabelle 4.6-1:

#### Prüfdauer und -aufwand

- > 1 Monat
- < 1 Monat
- + < 1 Woche

+ + < 1 Tag

### **Bewertung des aktuellen Zustandes biogener Brennstoffe**

- k.D.** Keine Daten zur Bewertung des aktuellen Alterungszustandes verfügbar
- zur Bewertung des aktuellen Alterungszustandes ungeeignet
- Bewertung des aktuellen Alterungszustandes fraglich
- + Tendenzielle Bewertung des aktuellen Alterungszustandes
- + + Gute Bewertung des aktuellen Alterungszustandes

### **Bewertung des zukünftigen Verhaltens biogener Brennstoffe**

- k.D.** Keine Daten zur Prognose des Langzeitverhaltens verfügbar
- zur Prognose des Langzeitverhaltens ungeeignet
- Prognose des Langzeitverhaltens fraglich
- + Tendenzielle Prognose des Langzeitverhaltens möglich
- + + Gute Prognose des Langzeitverhaltens möglich

### **Eignung für biogene Brennstoffe**

- Verfahren hat sich für Tests von Brennstoffen als ungeeignet herausgestellt
- Bislang keine Daten zu Tests an Brennstoffen verfügbar
- + Verfahren ist an einzelnen Brennstoffen getestet
- + + Verfahren ist an mehreren Brennstoffen getestet

## **4.6.2 Empfehlung zum Aufbau eines Stabilitätstests für flüssige Brennstoffe mit biogenem Anteil**

Um die Langzeitstabilität von flüssigen Brennstoffen mit biogenen Anteilen eindeutig vorhersagen zu können, ist eine Kombination von unterschiedlichen, etablierten Analyseparametern anzustreben. Auf Basis der bestehenden Datenlage kommen folgenden Parameter näher in Betracht:

- Säurezahl
- Wassergehalt
- Gesamtverschmutzung
- Oxidationsstabilität (Rancimat / PetroOxy)

Um die tatsächliche antioxidative Kapazität zu erfassen, ist die Änderung der zu spezifizierenden Parameter in Abhängigkeit einer definierten Alterung über Schaffung von Deltawerten zu dokumentieren. Zur Alterung ist ein Verfahren auszuwählen, welches den späteren Einsatzbedingungen möglichst nahe kommt. Hier kann ebenfalls auf etablierte und genau definierte Methoden zurückgegriffen werden, wie

- Lichtbox (Temperatur / Licht / Sauerstoff / Kupfer)

- Rancimat (Temperatur / Sauerstoff)
- PetroOxy / Oxidation Bomb Test (Temperatur / Sauerstoff).

Vor und nach den in diesen Methoden beschriebenen Alterungsmethoden sind die ausgewählten Analysenparameter zu bestimmen, um damit alle möglichen Alterungsrouten flüssiger Kohlenwasserstoffe zu erfassen und eine eindeutige Vorhersage der Stabilität zu ermöglichen.

## 5 Zusammenfassung

Gemäß den im Rahmen dieser Studie gesichteten Literaturquellen können folgende Aussagen getroffen werden:

- **Brennstoffe**

Für den Einsatz im Raumwärmemarkt sind neben den rein mineralölstämmigen Brennstoffen Mischungen derselben mit bis zu 20 % FAME geeignet, wobei bei hohen Konzentrationen der biogenen Komponenten die Zugabe stabilitätsfördernder Additive notwendig ist, um die Lagerstabilität zu erhöhen. Langzeiterfahrungen bei Einsatz von 20% FAME in Heizöl EL schwefelarm liegen zur abschließenden Bewertung nicht vor.

Unverestertes Pflanzenöl führt bereits bei Zumischung von 5 % zu erheblichen Einbußen bei der Lagerstabilität und ist daher grundsätzlich als kritisch anzusehen.

- **Prüfmethoden**

Von der Vielzahl unterschiedlicher Prüfmethoden zur Beurteilung der Stabilität von fossilen und biogenen Ölen und Fetten werden nur das Verfahren gemäß ASTM D4625 (Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C) und der Oxygen Bomb Test gemäß ASTM D2272 als prinzipiell geeignet zur Vorhersage der Langzeitstabilität von Brennstoffen angesehen. Beide Verfahren sind jedoch langwierig und nicht vollständig verifiziert.

Von den derzeit verfügbaren Verfahren mit kurzer Testdauer (< 1 Woche) hat sich noch keines als uneingeschränkt geeignet zur Vorhersage des Langzeitverhaltens für flüssige Brennstoffe mit biogenen Anteilen erwiesen. Tendenziell kann die Stabilität biogener Brennstoffe durch die Prüfmethoden modifizierter Rancimat, PetroOxy und Oxitop/Oxidation Bomb Test angegeben werden, wobei die für die Anwendung erforderlich Bestimmung der Langzeitstabilität noch nicht abschließend erfolgt bzw. nachgewiesen wurde. Aufgrund dessen sollte der in Kapitel 4.6.2 beschriebende Aufbau eines Stabilitätstest, bei dem verschiedene Analysemethoden miteinander kombiniert werden, für flüssige Brennstoffe mit biogenen Anteilen gezielt untersucht werden.



## Anhang A: Literaturverzeichnis

Anmerkung:

Die Literatur zum Thema Stabilität von Brenn- und Kraftstoffen ist derart umfangreich, dass aus Gründen der Praktikabilität für einige der im Bericht getroffenen Aussagen nicht die Primärquelle genannt wurde, sondern lediglich die Quelle, in der eine entsprechende Zitierung anderer Quellen vorliegt.

- [AiF 08a] AiF-Projektantrag: *Oxidationsstabilität von Heizöl EL-Fatty Acid Methyl Ester-Blends beziehungsweise Heizöl EL-Pflanzenöl-Blends*; AiF-internes Dokument; 2008
- [AiF 08b] AiF-Projektantrag: *Ablagerungsbildung durch 20 % Fatty Acid Methyl Ester-Blends in Vormischbrennersystemen*; AiF-internes Dokument; 2008
- [AiF 10a] AiF-Projektantrag: *Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen (ATES FAME)*; AiF-internes Dokument; 2010
- [AiF 10b] AiF-Zwischenbericht: *Ablagerungsbildung durch 20 % Fatty Acid Methyl Ester-Blends in Vormischbrennersystemen – Zwischenbericht der Arbeiten in 2009*; AiF-internes Dokument; 2010
- [ASTM D525] ASTM D525 – 01; *Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method)*
- [ASTM D664] ASTM D664 – 04; *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*
- [ASTM D942] ASTM D942 – 02; *Standard Test Method for Oxidation Stability of Lubricating Greases by the Oxygen Pressure Vessel Method*
- [ASTM D943] ASTM D943 – 04a; *Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils*
- [ASTM D1541] ASTM D1541-97; *Standard Test Method for Total Iodine Value of Drying Oils and Their Derivatives*; Withdrawn 2006
- [ASTM D1959] ASTM D1959-97; *Standard Test Method for Iodine Value of Drying Oils and Fatty Acids*; Withdrawn 2006
- [ASTM D2070] ASTM D2070 - 91(2006); *Standard Test Method for Thermal Stability of Hydraulic Oils*

- [ASTM D2112] ASTM D2112 – 01a(2007); *Standard Test Method for Oxidation Stability of Inhibited Mineral Insulating Oil by Pressure Vessel*
- [ASTM D2272] ASTM D2272 – 02; *Standard test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel*
- [ASTM D2274] ASTM D2274 – 03a(2008); *Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)*
- [ASTM D2619] ASTM D2619 – 09; *Standard Test Method for Hydrolytic Stability of Hydraulic Fluids (Beverage Bottle Method)*
- [ASTM D2893] ASTM D2893 – 04(2009); *Standard Test Method for Oxidation Characteristics of Extreme-Pressure Lubrication Oils*
- [ASTM D3241] ASTM D3241 – 09e1; *Standard Test Method for Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels*
- [ASTM D4310] ASTM D4310 – 10; *Standard Test Method for Determination of Sludging and Corrosion Tendencies of Inhibited Mineral Oils*
- [ASTM D4625] ASTM D4625 – 04(2009); *Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43°C (110°F)*
- [ASTM D4636] ASTM D4636 – 09; *Standard Test Method for Corrosiveness and Oxidation Stability of Hydraulic Oils, Aircraft Turbine Engine Lubricants, and Other Highly Refined Oils*
- [ASTM D4742] ASTM D4742 - 08e1; *Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline Automotive Engine Oils by Thin-Film Oxygen Uptake (TFOUT)*
- [ASTM D5304] ASTM D5304 – 06; *Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure*
- [ASTM D5483] ASTM D5483 – 05; *Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Greases by Pressure Differential Scanning Calorimetry*
- [ASTM D6186] ASTM D6186 – 08; *Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)*
- [ASTM D6468] ASTM D6468 – 08; *Standard Test Method for High Temperature Stability of Middle Distillate Fuels*
- [ASTM D7525] ASTM D7525-09; *Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*

- [ASTM D7545] ASTM D7545-09; *Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels – Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*
- [ASTM E2009] ASTM E2009 – 08; *Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*
- [Bayer 10] S. Bayer-Faiss; *Prüfmethode zur Beurteilung der Alterungs- und Oxidationsstabilität von Schmierstoffen*; Website der Dr. Tillwisch GmbH, Stand August 2010; [http://www.dr-tillwisch.com/images/veroeffentlichungen/sb\\_oxidationsstabilitaetvonschmierstoffen.pdf](http://www.dr-tillwisch.com/images/veroeffentlichungen/sb_oxidationsstabilitaetvonschmierstoffen.pdf)
- [Berthi 06] D. Bertiaume, A. Trembley; *Study of the Rancimat Test Method in Measuring the Oxidation Stability of Biodiesel Ester and Blends*; NRCan project # CO414 CETC-328, prepared for Natural Resources Canada; November 2006
- [Birgel 08] A. Birgel, N. Ladommatos, P. Aleiferis, S. Zülch, N. Milovanovic, V. Lafon, A. Orlovic, P. Lacey, P. Richards; *Deposit Formation in the Holes of Diesel Injector Nozzles: A Critical Review*; SAE Technical Paper Series 2008-01-2383
- [Bondio. 03] P. Bondioli, A. Gasparoli, L. D. Bella, S. Tagluabue, G. Toso ; *Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year*; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 105 (2003), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Seiten 735 – 741; 2003
- [Brehmer 04] T.H. Brehmer, F. Heger; *FAME und Mischungen von Heizöl Extra Leicht mit FAME als Brennstoff – Chemische und technische Aspekte*; Erdöl Erdgas Kohle 120. Jg. 2004, Heft 2, Seiten 64 - 68; 2004
- [Cerny 04a] J. Cerny; *Using Calorimetry to Measure Motor Oil Remaining Useful Life*; Practicing Oil Analysis, Ausgabe 09/2004; 2004
- [Cerny 04b] J. Cerny; *Oxidation Stability of Lubricants Measured by a PDSC Technique*; Petroleum & Coal 46 (3); Seiten 56 – 62; 2004; ISSN 1337-7027
- [DIN 51352-1] DIN 51352, Teil 1; *Prüfung von Schmierstoffen; Bestimmung des Alterungsverhaltens von Schmierölen; Zunahme des Koksrückstandes, nach Conradsen, nach Alterung mit Durchleiten von Luft*, August 1985
- [DIN 51371] DIN 51371, Entwurf; *Flüssige Brennstoffe – Bestimmung der thermischen Stabilität von Heizöl EL*; Juli 2006



- [DIN 51394] DIN 51394; *Prüfung von Schmierstoffen; Prüfung von niedrigviskosen Schmierölen auf oxidations- und korrosionsverhindernde Eigenschaften*; Oktober 1984
- [DIN 51471] DIN 51471; *Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Lagerstabilität von Heizöl EL*; Januar 2010
- [DIN 51554-1] DIN 51554 – Teil 1; *Prüfung von Mineralölen – Prüfung der Alterungsbeständigkeit nach Baader – Zweck, Probenahme, Alterung*; September 1978
- [DIN 51554-2] DIN 51554 – Teil 2; *Prüfung von Mineralölen – Prüfung der Alterungsbeständigkeit nach Baader – Prüfung bei 110 °C*; September 1978
- [DIN 51554-3] DIN 51554 – Teil 3; *Prüfung von Mineralölen – Prüfung der Alterungsbeständigkeit nach Baader – Prüfung bei 95 °C*; September 1978
- [DIN 51558] DIN 51558 – Teil 1; *Prüfung von Mineralölen – Bestimmung der Neutralisationszahl – Farbindikator-Titration*; Juli 1979
- [DIN 51603-1] DIN 51603-1; *Flüssige Brennstoffe - Heizöle - Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen*; August 2008
- [DIN 51605] DIN 51605; *Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren – Rapsölkraftstoff*; September 2010
- [DIN 51808] DIN 51808; *Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit von Schmierstoffen – Sauerstoff-Verfahren*; Januar 1978
- [DIN V 51603-6] DIN V 51603-6; *Flüssige Brennstoffe - Heizöle - Teil 6: Heizöl EL A, Mindestanforderungen*; Mai 2010
- [Dirks 08] H. Dirks; *Zusatzuntersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL und Fettsäuremethylester bei der Langzeitlagerung mit verzinkten Bauteilen*; Abschlussbericht für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung, IWO-Projektnr. 2008-7a; 2008
- [Dirks 09a] H. Dirks, O. van Rheinberg; *Untersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL und Fettsäuremethylester bei der Langzeitlagerung*; Abschlussbericht für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung, IWO-Projektnr. 2009-7; 2009
- [Dirks 09b] H. Dirks; *Untersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL schwefelarm und 10 % Pflanzenöl bei der Langzeitlagerung*

- *Zusatzuntersuchung*; Abschlussbericht für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung, IWO-Projektnr. 2009-7b; 2009
- [Dittmar 04] T. Dittmar, B Ondruschka, J. Haupt, M. Lauterbach; *Verbesserung der Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern – Grenzen des Rancimat-Tests*; Chemie Ingenieur Technik, 76 (2004) 8; Seiten 1167 – 1170; 2004
- [EN 116] DIN EN 116; *Dieselmotoren und Haushaltheizöle - Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit*, Januar 1998
- [EN 590] DIN EN 590; *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren*; Mai 2010
- [EN 12662] DIN EN 12662; *Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten*; Juli 2008
- [EN 14078] DIN EN 14078; *Flüssige Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Gehaltes an Fettsäuremethylester (FAME) in Mitteldestillaten - Infrarotspektrometrisches Verfahren*; April 2010
- [EN 14103] DIN EN 14103; *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Ester-Gehaltes und des Gehaltes an Linolensäure-Methylester*; Oktober 2009
- [EN 14104] DIN EN 14104; *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung der Säurezahl*; Oktober 2003
- [EN 14111] DIN EN 14111; *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung der Iodzahl*; Oktober 2003
- [EN 14112] DIN EN 14112; *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest)*; Oktober 2003
- [EN 14213] DIN EN 14213; *Heizöle - Fettsäure-Methylester (FAME) - Anforderungen und Prüfverfahren*; November 2003
- [EN 14214] DIN EN 14214; *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren*; September 2009

- [EN 14833] DIN EN 14833; *Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte - Bestimmung der hydrolytischen Stabilität von schwerentflammbaren Flüssigkeiten auf der Basis von Phosphorsäureestern*; September 2005
- [EN 15751] DIN EN 15751; *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Kraftstoff Fettsäuremethylester (FAME) und Mischungen mit Dieselmotortreibstoff - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigtes Oxidationsverfahren)*; Oktober 2009
- [EN 16091] DIN EN 16091; *Flüssige Mineralölerzeugnisse - Mitteldestillat- und Fettsäuremethylesterkraftstoffe und Mischungen - Bestimmung der Oxidationsstabilität mit beschleunigtem Verfahren und kleiner Probenmenge*; Mai 2010
- [EN 23015] DIN EN 23015; *Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Cloudpoints*; Mai 1994
- [Falk 04] O. Falk; *Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten*; Dissertation TU München; 2004
- [Fischo. 07] A. Fischoeder; *Ablagerungsbildung durch Heizöl EL und 5 % Heizöl EL-FAME-Blends bei der Verdampfung*; Dissertation RWTH-Aachen, Shaker-Verlag Aachen; 2007; ISBN 978-3-8322-5897-9
- [Gold 03] P. W. Gold, H. Klaas, H. Murrenhoff, M. Schmidt; *Bewertung von Ergebnissen zur Ölalterung*; O + P "Ölhydraulik und Pneumatik" 47 (2003) Nr. 2; 2003
- [Harndo. 08] H. Harndorf, B. Bahl, U. Schümann; *Additivierung von Rapsölkraftstoff zur Verbesserung der Oxidationsstabilität – Einflussfaktoren, ökologische Unbedenklichkeit und Applikation*; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben; Universität Rostock; 2008
- [Harndo 10] H. Harndorf, B. Richter, U. Schümann; *Langzeitstudie über den Einsatz von Antioxidantien an Rapsölkraftstoff in der Praxis*; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben; Universität Rostock; 2010
- [Hawtho. 08] M. Hawthorne, J. W. Roos, M. J. Openshaw; *Use of Fuel Additives to Maintain Modern Diesel Engine Performance with Severe Test Conditions*; SAE Technical Paper Series 2008-01-1806

- [Hazlett 93] R. N. Hazlett, E. J. Beal, M. D. Klinkhammer, J. A. Schreifels; *Comparison of Stability Results for Distillate Fuels Exposed to Different Stress Regimes*; Energy & Fuels 1993, 7, Seiten 127 – 132
- [Hilde. 09] S. Hildebrandt, J.T. Andersson: Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung der thermischen und oxidativen Stabilität von biogenen Brennstoffen. Zwischenbericht für das IWO, OWI, 2009
- [Hilten 10] R.N. Hilten, K.C. Das; *Comparison of three accelerated aging procedures to assess bio-oil stability*, Fuel 89 (2010), Seiten 2741 – 2749; 2010
- [Hoshino 07] T. Hoshino, Y. Iwata, H. Koseki; *Oxidation Stability and Risk Evaluation of Biodiesel*; Thermal Science, Vol. 11 (2007), No. 2, Seiten 87 – 100; 2007
- [ISO 3104] DIN EN ISO 3104; *Mineralölerzeugnisse – Durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten – Bestimmung der kinematischen Viskosität und Berechnung der dynamischen Viskosität*, Dezember 1999
- [ISO 3405] DIN EN SIO 3405; *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck*, September 2009
- [ISO 4263] ISO 4263; *Petroleum and related Products – Determination of the ageing behaviour of inhibited oils and fluids - TOST test, Parts 1 – 4*
- [ISO 6886] ISO 6886; *Animal and vegetable fats and oils - Determination of oxidative stability (accelerated oxidation test)*; 2006
- [ISO 3960] DIN EN ISO 3960, Entwurf; *Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Peroxidzahl – Iodometrische (visuelle) Endpunktbestimmung*, November 2009
- [ISO 7536] DIN EN ISO 7536; *Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit von Ottokraftstoffen – Induktionsdauerverfahren*; August 1996
- [ISO 10370] DIN EN ISO 10370; *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Koksrückstandes – Mikroverfahren*; November 1995
- [ISO 12185] DIN EN ISO 12185; *Rohöl und Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Dichte - U-Rohr-Oszillationsverfahren*; November 1997
- [ISO 12205] ISO 12205; *Petroleum products - Determination of the oxidation stability of middle-distillate fuels*

- [ISO 12937] DIN ES ISO 12937; Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Wassergehaltes – Coulometrische Titration nach Karl Fischer; März 2002
- [ISO 20884] DIN EN ISO 20884; *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Schwefelgehaltes in Kraftstoffen für Kraftfahrzeuge - Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie*; Juli 2004
- [Jain 10] S. Jain, M.P. Sharma; *Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel*; Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010) Seiten 1937 – 1947; 2010
- [Keppel. 07] S. Keppeler; Biokraftstoffe – Potentiale und aktueller Stand; Präsentation auf dem „Symposium Nachwachsende Rohstoffe“, Berlin, 24.Mai 2007
- [Koch 09] W. Koch; *Verfahren zur Herstellung von Pyrolyseölen und deren anwendungstechnischen Eigenschaften zur Beimischung als biogene Komponente in flüssigen Brennstoffen*; Bachelorarbeit RWTH Aachen; 2009
- [Kuckel.10] D. Kuckelberg, H. Ackermann, O. van Rheinberg: Einfluss metallischer Werkstoffe auf die Brennstoffalterung. IWO Projektbericht 2010.
- [Liska 08] M. Liska, O. van Rheinberg, S. Seehack, H. Grün, K. Lucka, H. Köhne; *Prüfapparatur zur Bestimmung anwendungstechnischer Eigenschaften von FAME (Fettsäuremethylester) in Heizöl EL*; Erdöl Erdgas Kohle 124. Jg. 2008, Heft 10; 2008
- [Liska 09] M. Liska; *Untersuchung der brennstoffspezifischen Einflüsse auf die Betriebssicherheit von Ölheizungsanlagen*; Dissertation RWTH Aachen; [http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2009/2858/pdf/Liska\\_Martin.pdf](http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2009/2858/pdf/Liska_Martin.pdf); 2009
- [Lukito 09] J.Lukito, O. van Rheinberg, K.Lucka: Untersuchung der brennstoffspezifischen Einflüsse auf die Betriebssicherheit von Ölbrennerpumpen mit einer tribologischen Prüfapparatur im Zeitraum 2005-2010, Bericht, 2010
- [Melero 10] J. A. Melero, G. Calleja, A. Garcia, M. Clavero, E. A. Hernandez, R. Miravalles, T. Galindo; *Storage stability and corrosion studies of renewable raw materials and petrol mixtures: A key issue for their co-processing in refinery units*; Fuel 89 (2010), Seiten 554 – 562; 2010

- [Miesen. 10] M. Miesenberger; *Sensoren im Kraftfahrzeug*; Website der BPA Linz, Stand September 2010, <http://bs3linz.eduhi.at/arbeiten/KFT/2%20SA/Sensor/Sensoren1.pdf>
- [Mittel. 01] M. Mittelbach, S. Gangl; *Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil*; JAOCS, Vol. 78, no. 6 (2001); 2001
- [Mosali 10] R. Mosali; *Keep water content in methanol to a minimum*; Biodiesel Magazine, July 2010 Issue; 2010
- [Motorl. 10] Motorlexikon, Stand August 2010, <http://www.motorlexikon.de/?l=3224>
- [Müller 02] H. Müller; *Sensorik zur Messung der Ölalterung mittels Lumineszenz*; Dissertation Universität Paderborn; 2002
- [Mushru. 07] G. W. Mushrush, H. D. Willauer, J. H. Wynne, M. Laskoski, C. T. Lloyd, T. M. Keller; *Middle Distillate Fuel Stability: Straightforward Methods for Improving Quality*; Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46 (6), Seiten 1657 – 1660; 2007
- [NBB 97] *Quantification and Improvement of the Long Term Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends*; NBB Project No. 96207-1, Final Report; December 1, 1997.
- [NREL 09] NREL National Renewable Energy Laboratory; *Biodiesel Handling and Use Guide*; Fourth Edition; 2009
- [Oelche. 10] Website der Oelcheck GmbH, Stand Juli 2010, <http://www.oelcheck.de/>
- [Paligo. 08] J. Paligová, L'udmila Joríková, J. Cvengroš; *Study of FAME Stability*; Energy & Fuels 2008, 22, Seiten 1991 – 1996; 2008
- [Panesar 00] A. Panesar, A. martens, L. Jansen, S. Lai, D. Ray, M. Twilley; *Development of a New Peugeot XUD9 10 hour Cyclic Test to Evaluate the Nozzle Coking Propensity of Diesel Fuels*; SAE Technical Paper Series 2000-01-1921
- [Pedley 87] J. F. Pedley, R. W. Hiley, R. A. Hancock; *Storage stability of petroleum-derived diesel fuel*; FUEL, 1987, Vol. 66, Seiten 1646 – 1651; 1987
- [Petrar. 09] L. Petrartu, F. Novotny-Farkas; *Request on development of new thermo-oxidation stability testing for modern turbine oils*; Tribologie + Schmierungstechnik, 56. Jg. 5/2009, Seiten 42 – 45; 2009

- [Petrot. 10a] Website der Petrotest® Instruments GmbH & Co. KG, Stand August 2010; [http://www.petrotest.com/petrotest\\_product\\_13-3002\\_de.pdf](http://www.petrotest.com/petrotest_product_13-3002_de.pdf)
- [Petrot. 10b] Website der Petrotest® Instruments GmbH & Co. KG, Stand August 2010; [http://www.petrolab.com/upload/1002\\_DryBlockBath.pdf](http://www.petrolab.com/upload/1002_DryBlockBath.pdf)
- [Pidol 08] L. Pidol, B. Lecointe, N. Jeuland; *MicroCoking Test : An Accelerated Test Method for Predicting the Thermal Stability of Biodiesel*; SAE Technical Paper Series 2008-01-1804
- [Prankl 03] H. Prankl; *Stability of Biodiesel Used as a Fuel for Diesel Engines and Heating Systems*; Summary Report; BLT Wieselburg; 2003
- [Remmele 02] E. Remmele; *Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten*; Dissertation TU München; Weihenstephan 2002; ISSN 0931-6264F
- [Rheinb. 09] O. Van Rheinberg, H. Dirks, K. Lucka, H. Köhne; *DGMK-Forschungsbericht 661: Ablagerung durch 5 % FAME Blends in Vormischbrennersystemen*; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle; 2009; ISBN 978-3-941721-04-03
- [Rheinb. 10] O. van Rheinberg, H. Dirks; *Untersuchungen zur Produktqualität von Mischungen aus Heizöl EL schwefelarm und 20 % Fettsäuremethylester bei der Langzeitlagerung - Zusatzuntersuchung*; Abschlussbericht für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung, 2009
- [Schmidt 03] M. Schmidt; *Untersuchung und Ansätze zur modellhaften Beschreibung der Alterung auf Estern basierender Zwischenstoffe für den Einsatz in umweltverträglichen Tribosystemen*; Dissertation RWTH-Aachen, Shaker-Verlag Aachen; 2003, ISBN 3-8322-1924-2
- [Schmie. 01] H.-P. Schmiedel; *DGMK-Forschungsbericht 590: FAME in Mineralölprodukten insbesondere HEL*; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle; 2001; ISBN 3-931850-80-3,
- [Schmie. 04] H.-P. Schmiedel; *DGMK-Forschungsbericht 611-1: Biokraftstoffe – Eigenschaften und Erfahrungen bei der Anwendung – Fortschreibung*; Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle; 2004; ISBN 3-936418-28-4,
- [Sendzi. 05] E. Sendzikiene, V. Makareviciene, P. Janulis; *Oxidation Stability of Biodiesel Fuel Produced from Fatty Wastes*; Polish Journal of Experimental Studies Vol. 14, No. 3 (2005), Seiten 335 – 339; 2005

- [Shah 09] R Shah, D. Mahajan, S. Patel, J. Ball, V. Colantuoni, R. Maraj; *Oxidation Stability in Biodiesel: A Brief Review of Current Technology*; Biodiesel Magazine, July 2009 Issue; 2009
- [Sharma 03] B.K. Sharma, A.J. Stipanovic; *Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry*; Thermochemica Acta 402 (2003) 1 – 18; 2003
- [Tribol. 10] Website des Kompetenzzentrums Tribologie an der Hochschule Mannheim, Stand August 2010, <http://www.tri.hs-mannheim.de/tost.htm>
- [Werner 00] M. Werner; *Das Betriebs- und Alterungsverhalten biologisch schnell abbaubarer Hydrauliköle*; Dissertation RWTH-Aachen; 2000
- [Wikiped 10a] Wikipedia, Stand August 2010, <http://de.wikipedia.org/wiki/Peroxidzahl>
- [Yildiz 06] G. Yildiz; A. Fiscoeder; *Parameterstudie über die Betriebsgrenzen eines Low-NOx-Brenners in einem Niedertemperaturkessel bei Zumischung von Pflanzenölen und Fettsäuremethylester (FAME) zu HEL*; Abschlussbericht für das Institut für wirtschaftliche Ölheizung; 2006
- [Zobl 10] P. Zobl, F. Heger, I. Stopper, K. Fleischhacker; *Langzeit-Feldtest mit unterschiedlichen Heizöl-extra-leicht-Qualitäten und FAME als Bio-komponente (Teil 1)*; Erdöl Erdgas Kohle 126. Jg. 2010, Heft 1, Seiten 22 – 25; 2010



**Anhang 8: Präsentation in der Expertengruppe Anwendungstechnik zu den Zusatzuntersuchungen mit Heizöl mit biogenen Komponenten zur Beständigkeit von Werkstoffen**

# IWO Experten Workshop zum Thema

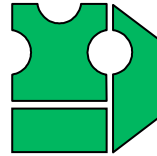
## Heizöl mit biogenen Komponenten

### Brennstoff - Anwendungstechnik - Rahmenbedingungen

Hamburg, 20. und 21. Oktober 2010

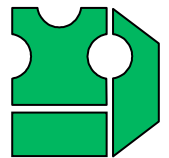
Institut für Kunststoffverarbeitung, Aachen

Dipl.-Ing. (FH) Michèle Marson-Pahle



# Inhalt

- Projekt „NBR-Schläuche“ (271438)
- Projekt „Ölbrennerpumpen“ (271499)
- Projekt „NBR-Dichtringe“ (271486)



# Kurzzusammenfassung (271438)

## NBR-Schläuche nach RME Kontakt

### Gegenstand der Anfrage:

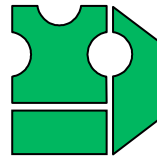
- Zustand von Schläuchen, die in einer Ölanlage über sieben Jahre hinweg Heizölen mit verschiedenen RME-Beimischungen ausgesetzt waren
- Feldanlage der OMV AG
- Vergleich gebrauchter Brennerschläuche (alt) mit entsprechender Neuware (neu)

### Ziel

- Zunächst sollte in einem ersten Schritt eine fotografische Dokumentation und mikroskopische Analyse durchgeführt werden

### durchgeführte Untersuchung/Methode:

- Vergleichende Lichtmikroskopische (LIM)
- Rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchung
- Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)



# Kurzzusammenfassung (271438)

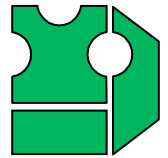
## NBR-Schläuche nach RME Kontakt

### Ergebnisse:

- Vermutlich ist der Ölsaugschlauch gequollen
- Chemischer Angriff ist mikroskopisch nicht festzustellen
- Keine wesentlichen Unterschiede zwischen den neuen und den gebrauchten Schläuchen und keine offensichtlichen Schädigungen sichtbar
- Lt. EDX ähnliche Zusammensetzung der Werkstoffe der Ölbrennerschläuche
- Lt. EDX unterschiedliche Zusammensetzung der Werkstoffe der Ölsaugschläuche, im Wesentlichen durch das in dem gebrauchten Ölsaugschlauch detektierte Chlor
- Referenz zu den gebrauchten Ölsaug- und Ölbrennerschläuchen (alt) nur bedingt nutzbar, da unterschiedliche Abmessungen/Durchmesser im Vergleich „neu“ vs. „alt“ bei beiden Schlauchtypen

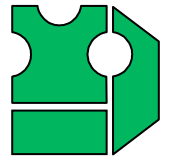
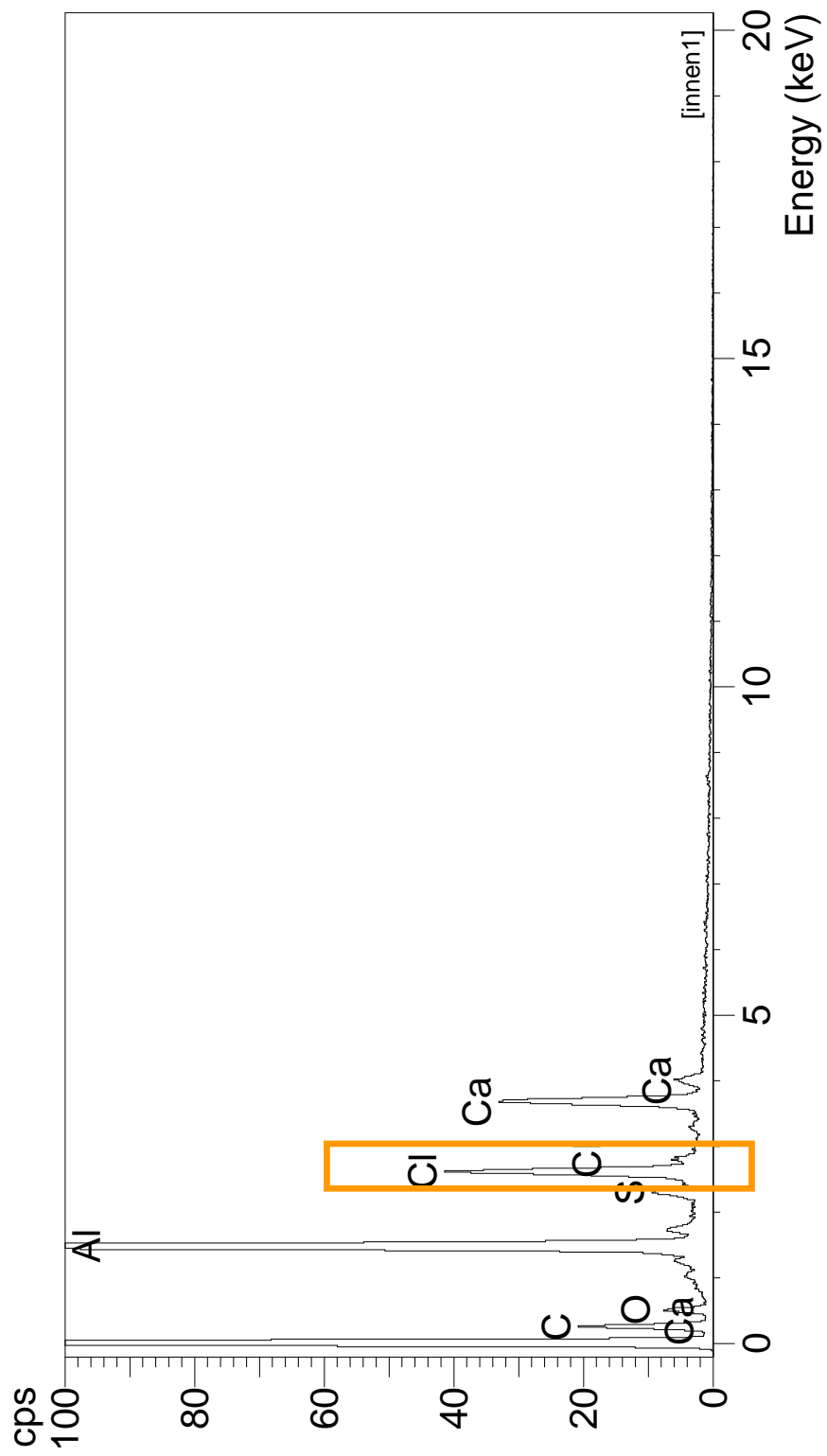
### Mögliche weitere Schritte:

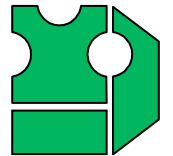
- neue Ölsaugschläuche einlagern und erneut mittels EDX untersuchen
- quantitative Darstellung von Veränderungen durch Messung der Härte



# Spektrum der EDX-Analyse

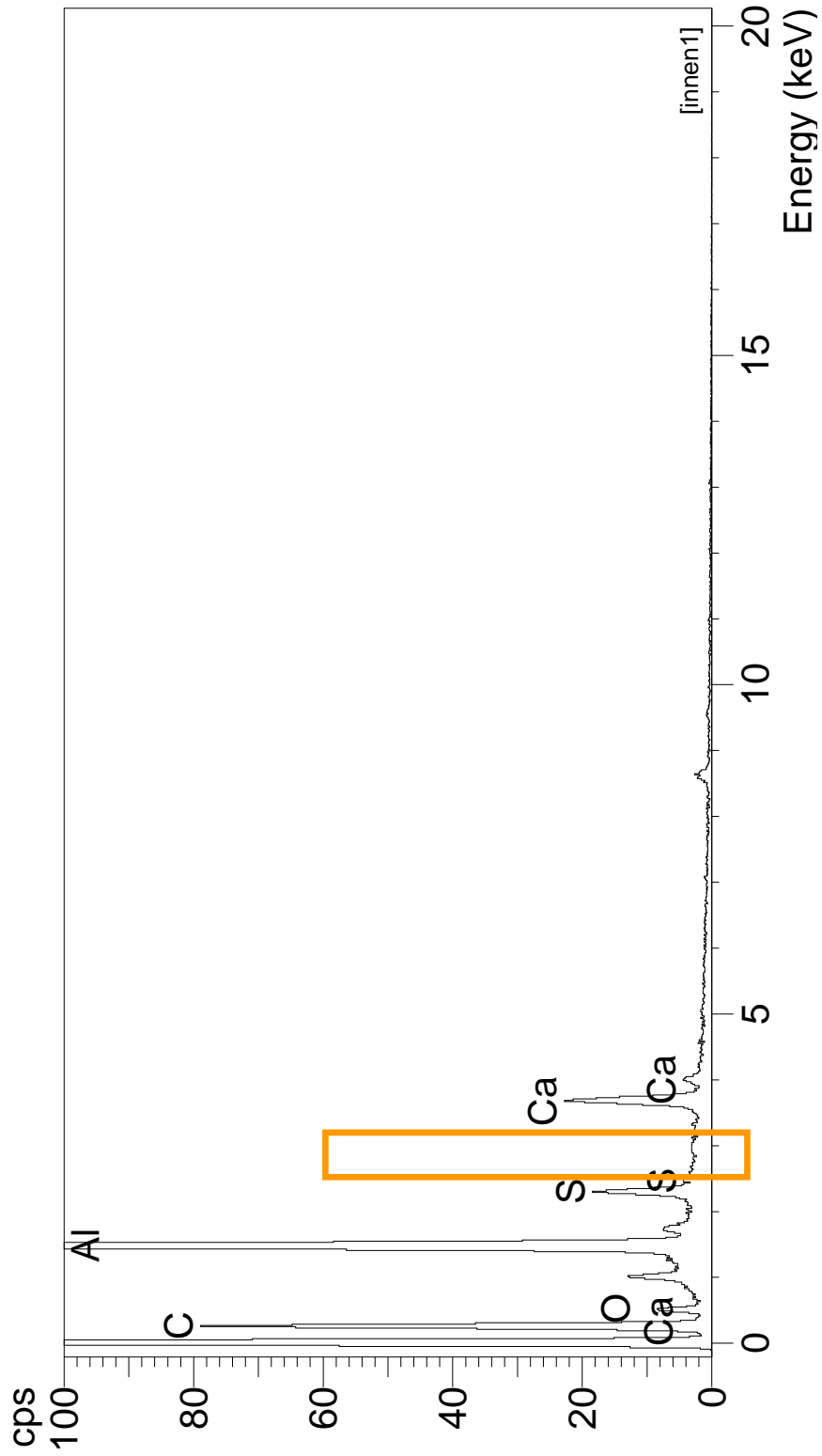
## Probe: Ölsaugschlauch-alt, Schnittfläche



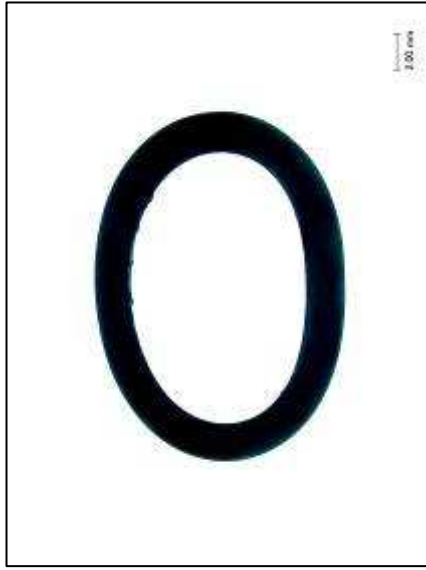


# Spektrum der EDX-Analyse

## Probe: Ölsaug Schlauch-neu, Schnittfläche



# Lichtmikroskopische Aufnahmen (LIM) der Schlauchquerschnitte zur Wanddickenbestimmung



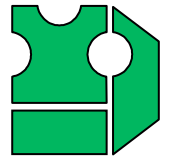
Ölansaugschlauch - alt (x10)



Ölansaugschlauch - alt (x20)



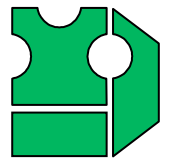
Ölansaugschlauch - neu (x20)





# Inhalt

- Projekt „NBR-Schläuche“ (271438)
- Projekt „Ölbrennerpumpen“ (271499)
- Projekt „NBR-Dichtringe“ (271486)



# Kurzzusammenfassung (271499)

## Ölbrennerpumpen

### Gegenstand der Anfrage:

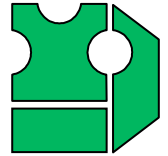
- Zustand von NBR-Dichtelementen und Kunststoffelementen in Ölpumpen
- Brennstoffe während des Betriebs ausschließlich Standard-Heizöl
- 5 Ölpumpen mit verschiedenen Historien (Alter, Ein- bzw. Zweistrang und Ölmenge)
- Grund des Ausbaus bisher nicht dokumentiert

### Ziel

- Dokumentation des Ist-Zustandes der Kunststoffkomponenten der gebrauchten Pumpen

### durchgeführte Untersuchung/Methode:

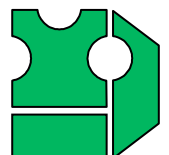
- Augenscheinliche Untersuchungen
- Mikroskopische Untersuchungen (digital)



# Kurzzusammenfassung (271499)

## Historien der Pumpen

Pumpen Nr.	Hersteller	Betriebsart	Gesamte Ölmenge [l]	Ø Verbrauch [l/Jahr]	Einbau Schläuche	Einbau Pumpe	Brennerleistung [kW]
1	Eckerle	Zweistrang	ca. 53.000	ca. 2.900	1992	1992	k.A.
2	Eckerle	1987-2008 Zweistrang	ca. 86.000	ca. 3.800	1987	1987	k.A.
		2008-2010 Einstrang					
3	Eckerle	Seit 2006 mit HEL Guard	ca. 61.700	ca. 2.818	1996	1987	k.A.
		Zweistrang					
4	Eckerle	1991-2003 Zweistrang	ca. 55.000	ca. 2.800	1991	1991	ca. 24
		2003-2010 Einstrang					
5	Suntec	1991-2006 Zweistrang 2006-2010 Einstrang	ca. 74.000	ca. 3.800	1991	1991	k.A.
6	Danfoss	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
7	Danfoss	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.



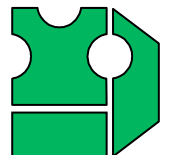
# Kurzzusammenfassung (271499)

## Ölbrennerpumpen

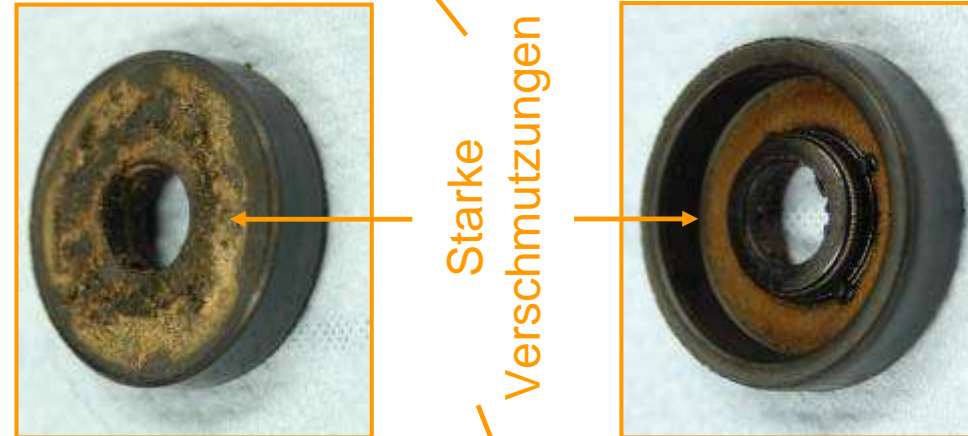
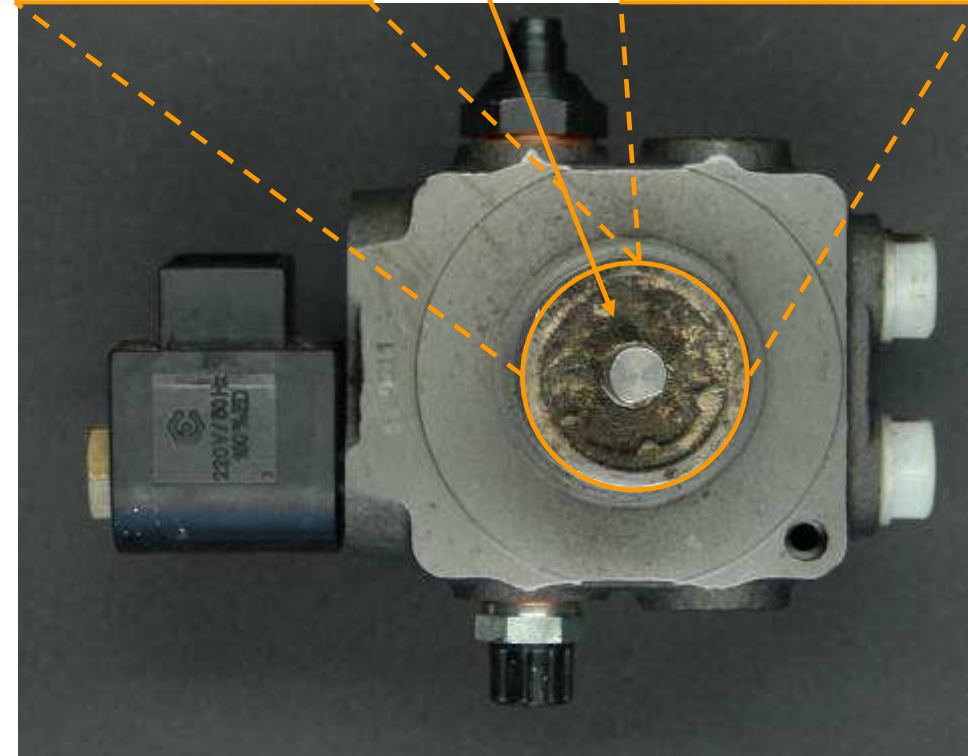
### Ergebnisse:

Pumpen Nr.	Hersteller	Starke Verschmutzung Innenraum/Filter	Filter bleibende Verformung	Filterstrebe gebrochen	Gehäuse-dichtung beschädigt	Wellendichtung pumpenseitig stark verschmutzt	Wellendichtung motorseitig stark verschmutzt	Dichtring innen beschädigt	Dichtring innen deformiert
1	Eckerle	+++	+	-	-	+	++	+	+
4	Eckerle	++	+++	-	-	++	+++	+	+
5	Suntec	+	-	-	-	+	+++	X	X
6	Danfoss	-	-	-	-	-	-		
7	Danfoss	-	++	+++	-	-	-		

- keine; + wenig; ; ++ mittel; +++ stark; X nicht vorhanden

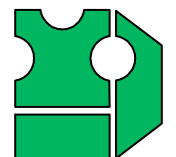


# Pumpe 4 (Eckerle) Fotografische Dokumentation



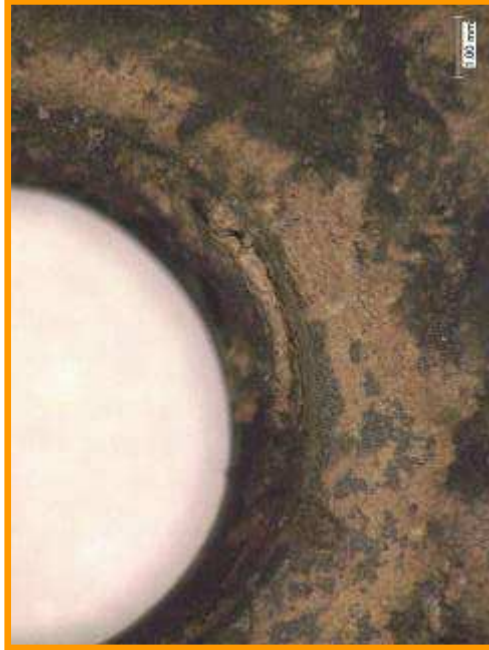
Starke  
Verschmutzungen

Bleibende Deformation



# Pumpe 4 (Eckerle)

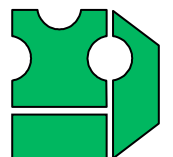
## Mikroskopische Dokumentation



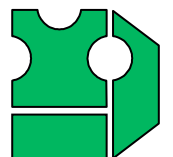
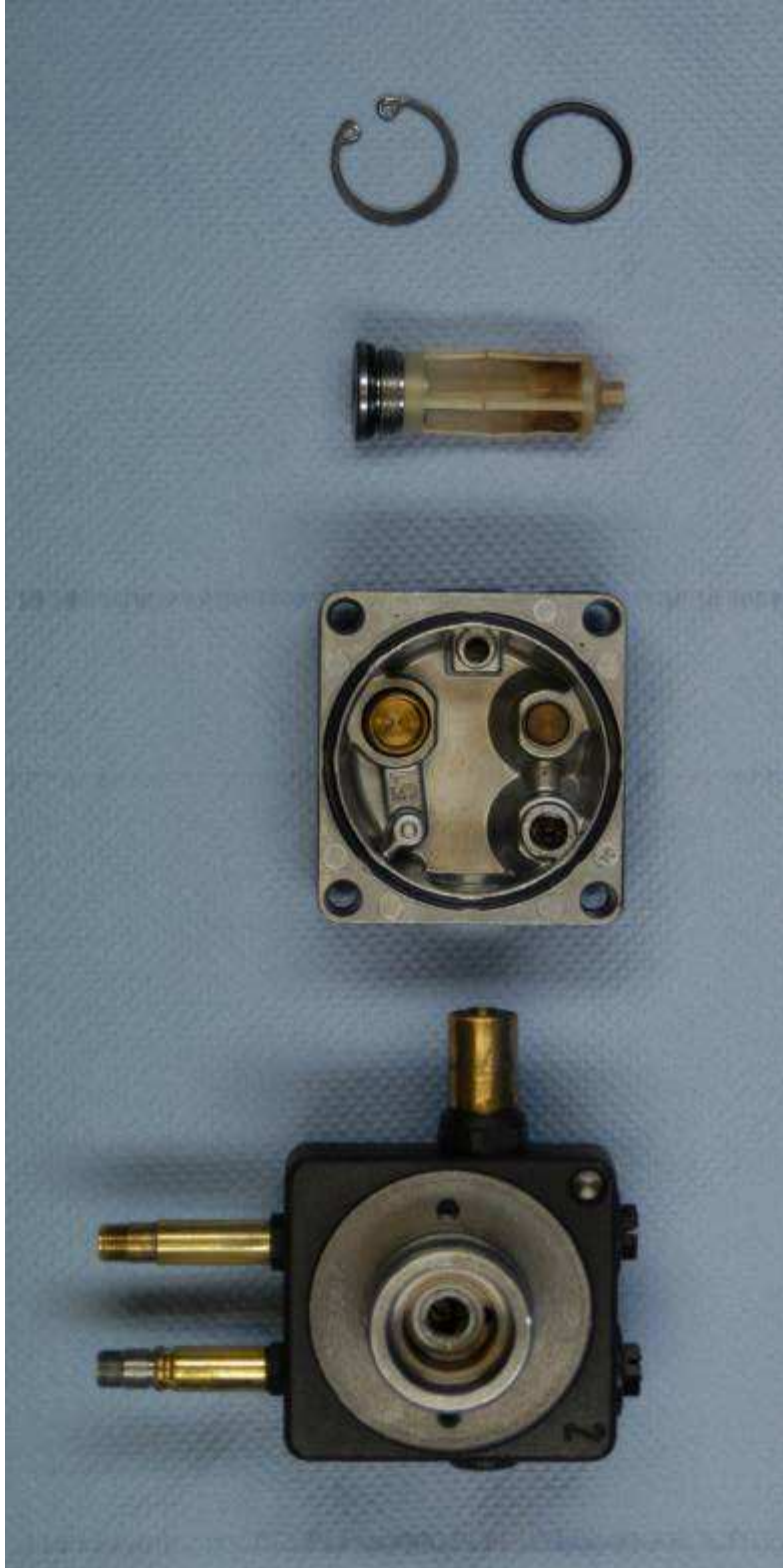
Gleitring



Innenraum



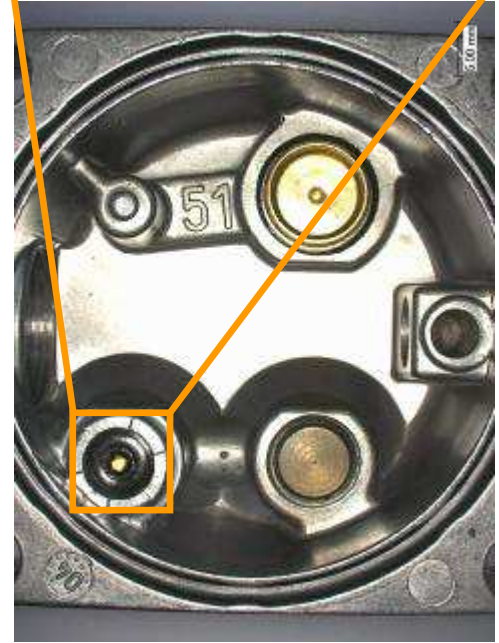
# Pumpe 7 (Danfoss) Fotografische Dokumentation



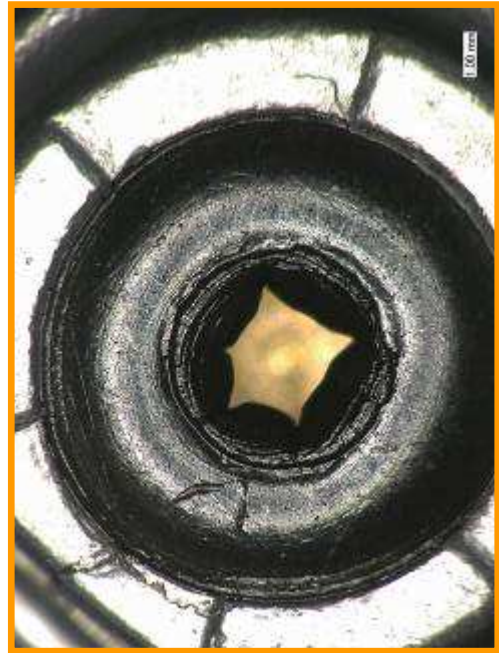
# Pumpe 7 (Danfoss) Mikroskopische Dokumentation



Filter



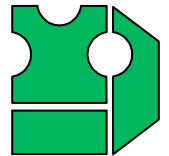
Innenraum





# Inhalt

- Projekt „NBR-Schläuche“ (271438)
- Projekt „Ölbrennerpumpen“ (271499)
- Projekt „NBR-Dichtringe“ (271486)



# Kurzzusammenfassung (271486)

## NBR-Dichtringe

### Gegenstand der Anfrage:

- Werkstoffverhalten von NBR-Dichtringen (GOK) nach FAME-Kontakt
- 4 verschiedene Brennstoff-Blends (Heizöl EL pur sowie mit 5 %, 8 % und 11% FAME)
- Einlagerungstemperaturen 10°C und 40°C
- 4 Einlagerungszeiträume (0T, 1T, 1M, 3M und 6M)
- 2 Belastungszustände (praxisnah eingespannt und frei hängend)

### Ziel:

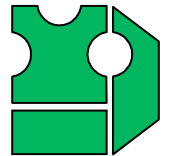
- Prüfung der Beständigkeit des NBR-Werkstoffs gegenüber Brennstoff-Blends

### durchgeführte Untersuchung/Methode/Parameter:

- Lichtmikroskopische Untersuchung
- Härtemessung
- Zugversuch (max. Kraft und max. Weg)

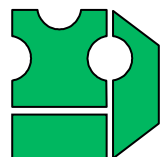
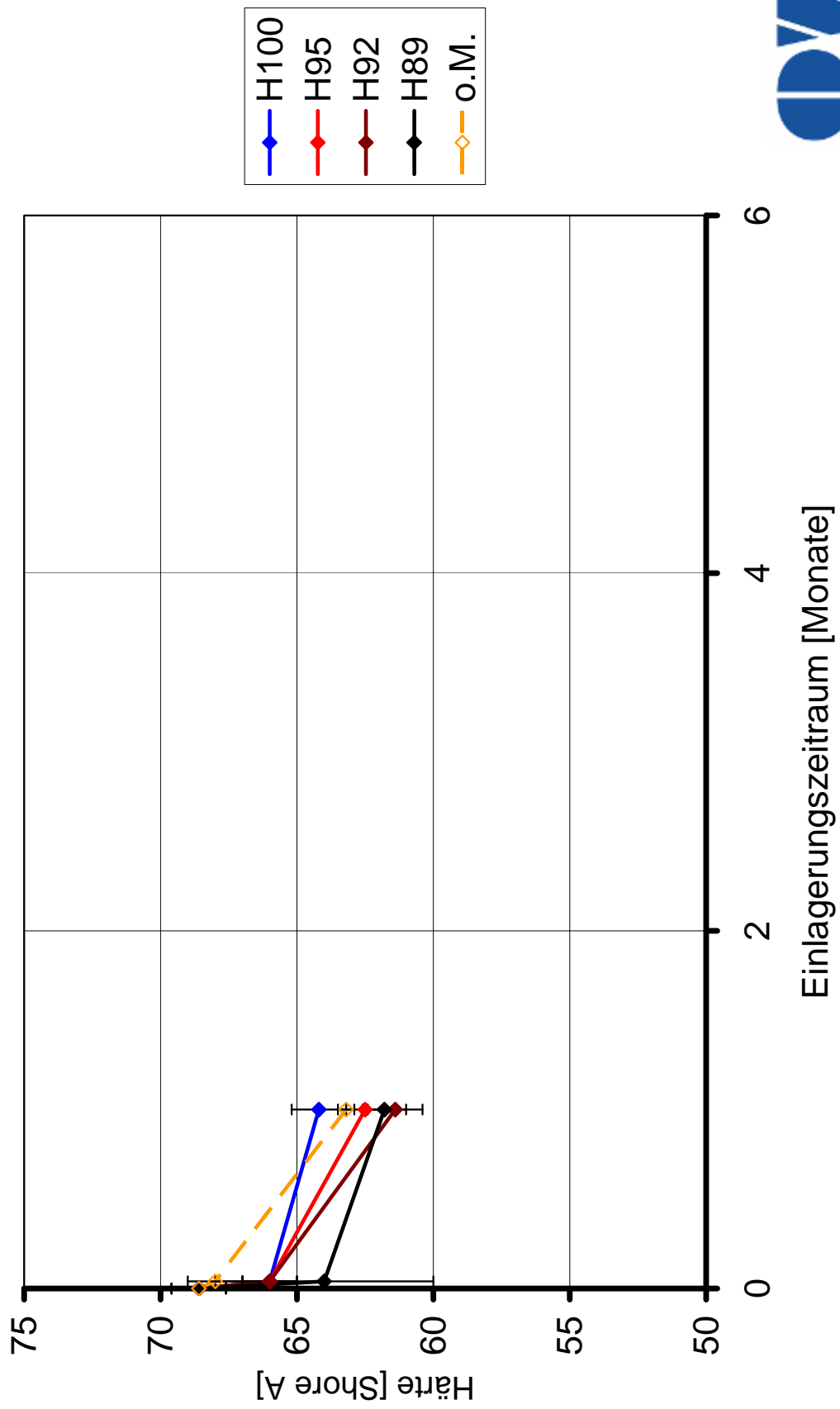
### Ergebnisse:

- Bisher unauffällig! (1 Tag Einlagerung)
- 1 Monat Einlagerung (12.10.2010)
- Auswertung läuft
- Härte der Ringe scheinen sich auch ohne Medienkontakt (o.M.) noch zu geringfügig zu verändern (verifiziert am 26.10.2010/MM).



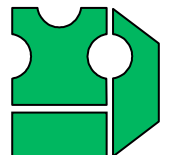
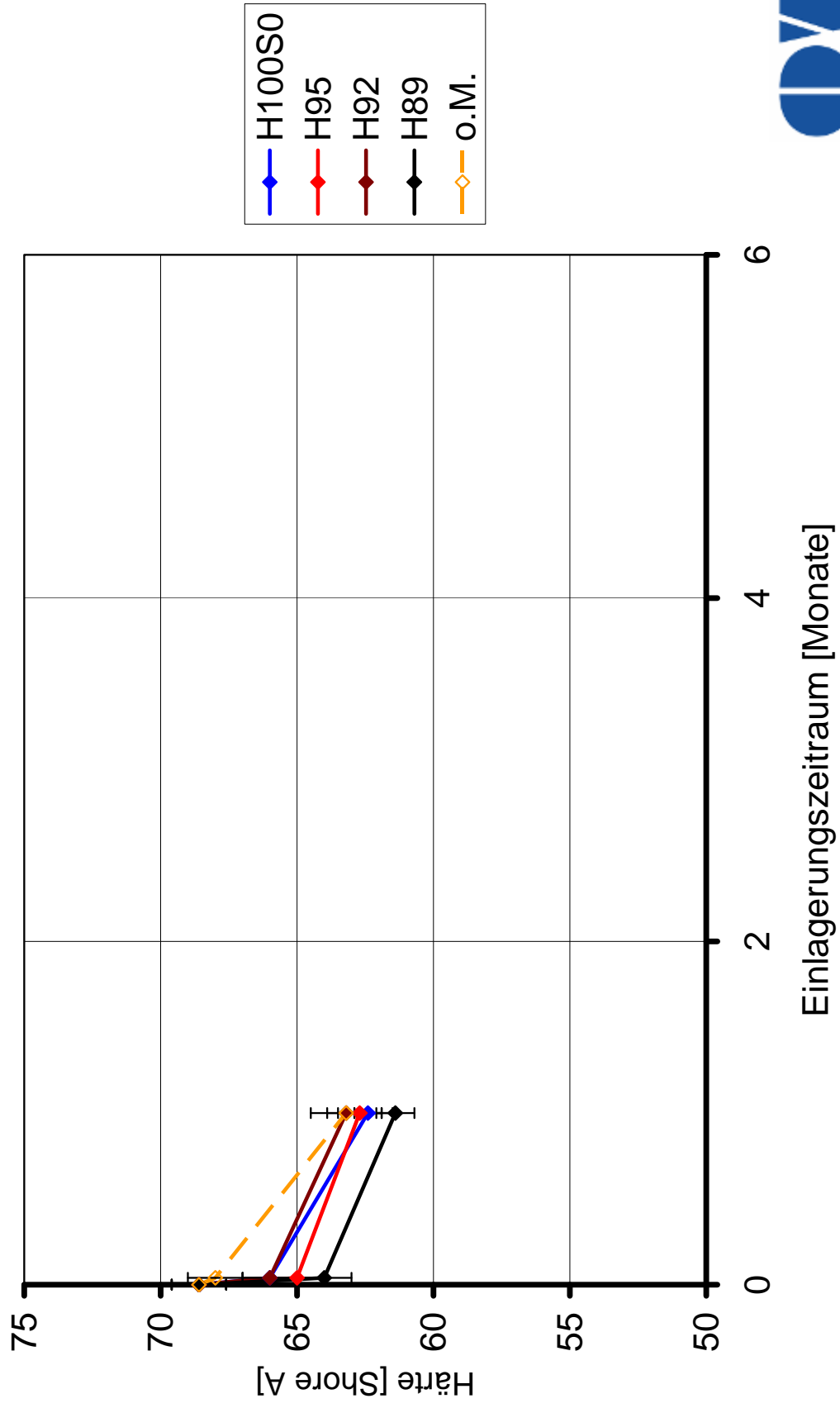
# Kurzzusammenfassung 271486

## Härte 10°C (B)



# Kurzzusammenfassung 271486

## Härte 40°C (B)



**Anhang 9: Infoblatt für Baden-Württemberg – Heizöle mit FAME  
als Biokomponente, Empfehlungen für den Einsatz  
und praktische Tipps für Handwerk und Handel**

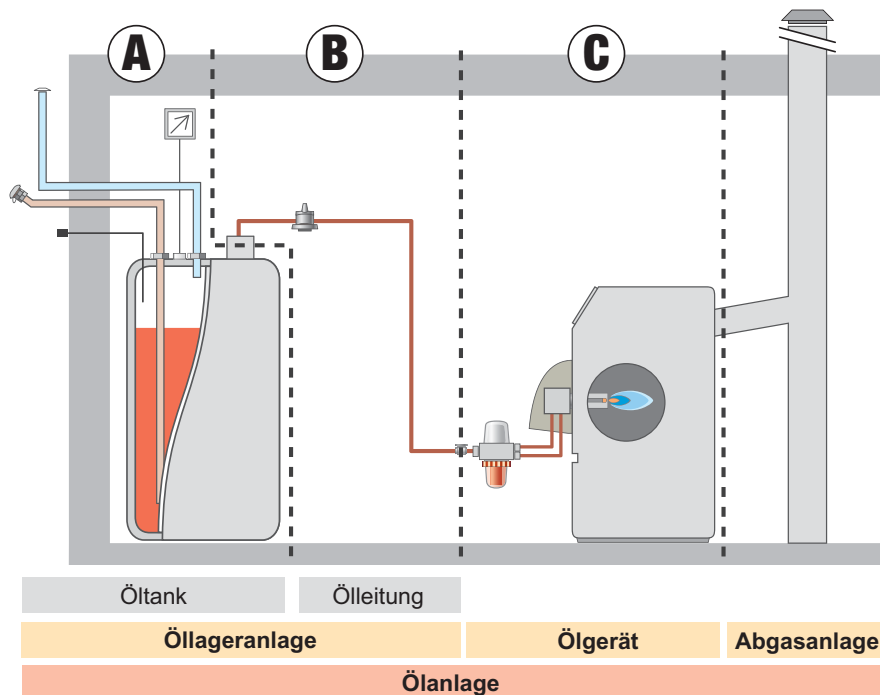
# Heizöle mit FAME als Biokomponente (nach DIN V 51603-6)

## Empfehlungen für den Einsatz Praktische Tipps für Handwerk und Handel in Baden-Württemberg

Als Bioheizöle werden Mischungen aus mineralölstämmigem, schwefelarmem Heizöl und einer nachwachsenden, flüssigen Biokomponente bezeichnet. Die derzeit in der Praxis eingesetzte Biokomponente ist Fettsäuremethylester – auch FAME oder Biodiesel genannt. FAME hat ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften wie klassisches Heizöl EL.

Bereits heute werden solche Bioheizöle von verschiedenen Heizölhändlern angeboten. Der Volumenanteil der Biokomponente kann dabei variieren. Beim Einsatz von Bioheizölen sind die folgenden Aspekte zu beachten:

- **Grundsätzlich gilt, dass kathodische Innenkorrosionsschutzsysteme und nicht aushärtende Beschichtungen nicht bioheizölauglich sind.** Diese Tankkorrosionsschutzmaßnahmen würden von Bioheizölen angegriffen bzw. gelöst werden. In der Folge könnte es zum Beispiel zu Pumpenblockaden kommen.
- **Von diesen Ausnahmen abgesehen sind Bioheizöle mit einem FAME-Anteil von max. 5 % sowohl in Neu- als auch in Bestandsanlagen einsetzbar. Dies bezieht sich auf die gesamte Ölanlage** und schließt somit den Öltank, die Ölleitung und das Ölgerät incl. aller Komponenten ein.
- **Bei Einsatz von Bioheizölen mit höheren FAME-Anteilen als 5 % können besondere Maßnahmen an der Ölanlage erforderlich werden.** Während neue Ölanlagen direkt für einen Bioheizöleinsatz (zum Beispiel mit 10 % FAME) ausgelegt und gebaut werden können, sind beim Einsatz in bestehenden Ölanlagen ggf. weitere Maßnahmen erforderlich. Diese sind entsprechend der folgenden Grafik gegliedert. Sie beziehen sich auf ein Heizöl mit einem FAME-Anteil von mind. 10 %.
- **Zur Lieferung und Lagerung von Bioheizöl mit mind. 10 % FAME in bestehende Tankanlagen und deren allgemeine bauaufsichtliche Zulassung (abZ)**  
Eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung (abZ) ist erforderlich für das Inverkehrbringen und Verwenden von Lagerbehältern. Die befristete Gültigkeit der abZ macht deutlich, dass diese auf den Zeitpunkt des Inverkehrbringens abstellt. Eine rückwirkende Erweiterung der abZ ist nicht möglich. Daher wurde in einer dreijährigen Untersuchung der Mineralölwirtschaft der Nachweis erbracht, dass Öltanks aus Stahl, Polyethylen (PE), Polyamid (PA) und glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) auch für Bioheizöl mit einem FAME-Gehalt von bis zu 20 % als geeignet erachtet werden können. Diese und noch weitere laufenden Untersuchungen sind auch die Basis für die hier zusammengefassten Empfehlungen und praktischen Tipps für Handwerk und Handel.



## Zu A – Öltank mit Armaturen/Einsatz von Bioheizöl mit mind. 10 % FAME

### Füllleitung, Lüftungsleitung, Grenzwertgeber, Füllstandsanzeige:

- ✓ Es werden keine Anwendungseinschränkungen erwartet, die Komponenten bzw. Werkstoffe sind geeignet.

### Öltank aus PE, PA oder GFK (Polyethylen, Polyamid, glasfaserverstärkter Kunststoff):

- ✓ Es werden keine Anwendungseinschränkungen erwartet, die Werkstoffe sind geeignet.
- ✓ Bei Neuanlagen ist bevorzugt darauf zu achten, dass die Zulassung des Tanks die Lagerung von Heizöl mit Biobestandteilen zulässt. Dies gilt insbesondere wenn die Zulassung für
  - Dieselmotoren nach DIN EN 14214 (Biodiesel) oder
  - Gemischen aus Dieselmotoren mit 20 % Biodiesel erteilt wurde.

### Öltank aus Stahl:

- ✓ Einwandige oder doppelwandige Stahltanks sind geeignet.
- ✓ Das gilt auch für eine Leckschutzauskleidung oder Innenhülle aus PVC (Polyvinylchlorid).
- ✓ Eine Innenbeschichtung (Korrosionsschutz) aus Epoxidharz ist ebenfalls geeignet.
- ✗ Eine Innenbeschichtung aus Polyurethan dagegen ist nicht geeignet; es kann zum Quellen und Ablösen kommen.

- X** Als Korrosionsschutzmaßnahme eingesetzte Innenkorrosionsschutzsysteme (IKS-Systeme) sind wegen der eingesetzten wässrigen Elektrolytlösung nicht geeignet; es kommt zum Austrag des wässrigen Mediums und in deren Folge zum Beispiel zu Pumpenblockaden. Dieses Schutzsystem muss vor Einsatz eines Bioheizöls entfernt werden.
- X** Das gleiche gilt für eine als Korrosionsschutzmaßnahme eingesetzte nicht aushärtende Beschichtung. Diese ist nicht geeignet; es kommt zum Austrag der wässrigen Komponente und in der Folge zum Beispiel zu Pumpenblockaden. Dieses System muss vor Einsatz eines Bioheizöls entfernt werden.

#### **Tankarmaturen:**

- ✓** Dichtungen aus NBR (Nitril-Butadien-Kautschuk) und Saugschläuche aus dem gleichen Werkstoff sind mit Einschränkungen geeignet. Sie können ggf. quellen. Dies kann zu einer Betriebsstörung, nicht jedoch zu einer Leckage führen. Ggf. sind diese Komponenten daher gegen geeignete Dichtungen und Saugschläuche des Herstellers auszutauschen.

## **Zu B – Ölleitung/Einsatz von Bioheizöl mit mind. 10 % FAME**

#### **Ölleitungsinstallation:**

- ✓** Um eine unnötige Brennstoffbeanspruchung des Heizöls durch Umpumpen und Zurückführen in den Tank zu vermeiden, wird die Umrüstung der Anlage auf das Einstrangsystem empfohlen.

#### **Ölleitungsmaterialien:**

- ✓** Leitungen aus Edelstahl sind geeignet; sie sind bei Neuinstallationen oder Umrüstung bevorzugt einzusetzen.
- ✓** Zugelassene Kunststoffleitungen sind ebenfalls geeignet; sie sind bei Neuinstallation oder Umrüstung bevorzugt einzusetzen.
- X** Leitungen aus Kupfer sollten nur im Einstrangsystem eingesetzt werden (s. o.).

#### **Sicherheitseinrichtung gegen Aushebern:**

- X** Anti-Heber-Ventile mit Dichtungen und evtl. Membranen aus NBR sind gegebenenfalls nicht geeignet, da dieser Werkstoff quellen kann und die Funktion somit eingeschränkt sein könnte. Das Ventil ist gegebenenfalls gegen eine geeignete Sicherheitseinrichtung auszutauschen.



## Zu C – Ölgerät mit Komponenten/Einsatz von Bioheizöl mit mind. 10 % FAME

### Absperr-, Entlüftungseinrichtung, Vorfilter:

- ✓ Die eingesetzten Komponenten sind geeignet.

### Brennerschläuche aus NBR:

- ✗ Vorhandene Brennerschläuche sind gegebenenfalls nicht geeignet, da sie quellen können. Sie sind gegebenenfalls gegen geeignete Brennerschläuche auszutauschen. Unabhängig vom Heizöl wird empfohlen, Brennerschläuche nach 5 Jahren zu ersetzen.

### Ölbrennerpumpe:

- ✗ Wegen der üblicherweise eingebauten Dichtungen aus NBR, die quellen können, sind die Ölbrennerpumpen gegen für einen FAME-Anteil von mind. 10 % geeignete Pumpen auszutauschen.

Ob ein Gerät oder eine eingebaute Komponente für den Betrieb mit Bioheizöl geeignet ist, kann bei den jeweiligen Herstellern erfragt werden. Eine Übersicht über die Eignung vieler Geräte und Komponenten ist den in der Anlage beigefügten Listen aus dem Brennstoffspiegel (Ausgaben 11/2009, 03/2010 und 05/2010) zu entnehmen.

#### Adressen:

Institut für wirtschaftliche Ölheizung e. V.  
(IWO)  
Süderstraße 73a  
20097 Hamburg

Tel: 040/23 51 13-0  
Fax: 040/23 51 13-29

E-Mail: [info@iwo.de](mailto:info@iwo.de)  
Internet: [www.iwo.de](http://www.iwo.de)

Fachverband Sanitär-Heizung-Klima  
Baden-Württemberg  
Viehhofstraße 11  
70188 Stuttgart

Tel: 07 11/48 30 91  
Fax: 07 11/46 10 60 60

E-Mail: [info@fvshkbw.de](mailto:info@fvshkbw.de)  
Internet: [www.fvshkbw.de](http://www.fvshkbw.de)

## **Anhang 10: Teilnehmerliste**

	Name	Vorname	Unternehmen	PLZ	Ort	Gruppe
	Anton	Matthias	Überwachungsgemeinschaft Technische Anlagen der SHK- Handwerke e. V.	53757	Sankt Augustin	3
	Backhaus	Karl-Heinz	Vaillant Deutschland GmbH & Co. KG	42859	Remscheid	3
	Baumann	Marco	Fachhochschule Nordwestschweiz Institut für Thermo- und Fluid- Engeneering	05210	Windisch	
Dr.	Bellingen	Ernst- Moritz	Institut für wirtschaftliche Oelheizung e. V.	20097	Hamburg	3
	Bizenberger	Lothar	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V.	10117	Berlin	1
	Blum	Rolf	Viessmann Deutschland GmbH & Co KG	35108	Allendorf (Eder)	2
	Bölle	Günter	Scharr Wärme GmbH & Co. KG	70509	Stuttgart	1
	Bräuer	Christiane	Shell Deutschland Oil GmbH	22335	Hamburg	2
	Czepuck	Knut	Ministerium für Wirtschaft, Energie, Bauen, Wohnen und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen	40219	Düsseldorf	3
Dr.	Dahlmann	Rainer	Institut für Kunststoffverarbeitung	52062	Aachen	3

	<b>Name</b>	<b>Vorname</b>	<b>Unternehmen</b>	<b>PLZ</b>	<b>Ort</b>	<b>Gruppe</b>
	<b>Eggert</b>	Holger	DIBt - Deutsches Institut für Bautechnik	10829	Berlin	Beobachter in Gruppe 3
	Erlhof	Michael	Bundesverband des Schornsteinfegerhandwerks	53757	Sankt Augustin	3
Dr.	<b>Fischoeder</b>	Arnim	Deutsche BP Aktiengesellschaft GFT	44789	Bochum	1
	Frey	Ulrich	Hectronic GmbH	79848	Bonndorf	1
	<b>Geppert</b>	Andreas	Roth Kunststofftechnik Zweigniederlassung der Roth Werke GmbH	35232	Dautphetal-Wolfgruben	3
	Grün	Herbert	OMV AG	02320	Schwechat	2
Dr.	<b>Haase</b>	Frank	Shell Global Solutions Deutschland GmbH	21107	Hamburg	2
	Hackspacher	Günther	Robert Bosch GmbH Werk Lollar	35453	Lollar	2
	Hanak	Tobias	Danfoss GmbH Burner Components	63004	Offenbach am Main	1
	Hildebrandt	Stefan	Westfälische Wilhelms-Universität Münster Institut für Anorganische und Analytische Chemie	48149	Münster	1

	<b>Name</b>	<b>Vorname</b>	<b>Unternehmen</b>	<b>PLZ</b>	<b>Ort</b>	<b>Gruppe</b>
	Jächel	Markus	Schütz GmbH & Co. KGaA	56242	Selters	3
	Jeromin	Andreas	Institut für wirtschaftliche Ölheizung e. V.	20097	Hamburg	2
Dr.	Jungbluth	Hubert	Innospec Deutschland GmbH	44635	Herne	
	Kalisch	Hans- Joachim	ESSO Deutschland GmbH	20355	Hamburg	1
	Köb	Günther	Hovalwerk AG	09490	Vaduz	2
Dr.	Krause	Wolfram	Bundesverband Lagerbehälter e. V.	97009	Würzburg	3
	Kuhrt	Dirk Arne	UNITI - Bundesverband mittelständischer Mineralölunternehmen e.V.	10007	Berlin	3
Dr.	Lenk	Jörg	Verband für Energiehandel Südwest-Mitte e. V.	34233	Fulda	
	Leonhardt	Lars	Shell Global Solutions Deutschland GmbH	21107	Hamburg	2
	Linke	Wilfried	BDH - Bundesindustrieverband Deutschland Haus-, Energie- und Umwelttechnik e.V.	51145	Köln	3

	Name	Vorname	Unternehmen	PLZ	Ort	Gruppe
	Lohr	Thomas	E. Boerger GmbH & Co. KG	80809	München	2
Dr.	Lucka	Klaus	OWI Oel-Waerme-Institut GmbH	52134	Herzogenrath	1
	Lucks	Lambert	Institut für wirtschaftliche Oelheizung e. V.	20097	Hamburg	2
	Ludzay	Jan	DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V.	22297	Hamburg	
	Magtengaard	Henrik	Afton Chemical GmbH	20251	Hamburg	1
	Marson- Pahle	Michèle	Institut für Kunststoffverarbeitung	52062	Aachen	2
Dr.	Mayer	Uwe	TOTAL Deutschland GmbH	10117	Berlin	1
	Meistermann	Arnaud	SPM S.A.S.	68801	Thann Cedex	2
	Mensch	Roland	Max Weishaupt GmbH	88477	Schwendi	2
	Müller	Stefan	ERC Emissions-Reduzierungs- Concepte GmbH	21244	Buchholz in der Nordheide	1

	<b>Name</b>	<b>Vorname</b>	<b>Unternehmen</b>	<b>PLZ</b>	<b>Ort</b>	<b>Gruppe</b>
	<b>Neger</b>	Evelyn	Petrolab GmbH Laboratorium für Mineralöl- und Umweltanalytik	67346	Speyer	1
	<b>Nowak</b>	Ulrich	GMA Gesellschaft für Mineralöl- Analytik und Qualitätsmanagement mbH + Co. KG	20459	Hamburg	1
	<b>Pfeiffer</b>	Bernd	Deutsche Shell Holding GmbH	22335	Hamburg	3
Dr.	<b>Pilz</b>	Volker	MEW - Die mittelständische Mineralöl- und Energiewirtschaft Deutschland e.V.	10117	Berlin	
Dr.	<b>Reynolds</b>	Thomas	ERC Emissions-Reduzierungs- Concepte GmbH	21244	Buchholz in der Nordheide	
Dr.	<b>Richter</b>	Harald	GOK Regler- und Armaturen- Gesellschaft mbH & Co. KG	97340	Marktbreit	2
	<b>Schulz</b>	Dirk	MHG Heiztechnik GmbH	21244	Buchholz in der Nordheide	2
	<b>Sopper</b>	Emil	BayWa Energie	81901	München	1
	<b>Spornberger</b>	Stefan	Danfoss A/S Burner Components	06430	Nordborg	2
Dr.	<b>Streek</b>	Michael	Schülke & Mayr GmbH	22851	Norderstedt	1

	<b>Name</b>	<b>Vorname</b>	<b>Unternehmen</b>	<b>PLZ</b>	<b>Ort</b>	<b>Gruppe</b>
	Tigges	Bernhard	Oventrop GmbH & Co. KG	59939	Olsberg	2
	Über	Thomas	Institut für wirtschaftliche Oelheizung e. V.	20097	Hamburg	3
	Uerkwitz	Christian	Innospec Deutschland GmbH	44635	Herne	2
	Ulrich	Christian	IWO Österreich	01030	Wien	3
Dr.	van Rheinberg	Oliver	OWI Oel-Waerme-Institut GmbH	52134	Herzogenrath	1
Dr.	Weiß	Uta	Marquard & Bahls AG	20459	Hamburg	3
Dr.	Wilharm	Thomas	ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH	86356	Neusäß	1
Dr.	Winkler	Michael	Mineralölwirtschaftsverband e. V.	10117	Berlin	3
	Woelke	Jürgen	ERDÖLBEVORRATUNGSVERBAND Körperschaft des öffentlichen Rechts	20354	Hamburg	1
	Wolff	Stefan	MHG Heiztechnik GmbH	21244	Buchholz in der Nordheide	2



Name	Vorname	Unternehmen	PLZ	Ort	Gruppe
Zimmermann	Jürgen	GMA Gesellschaft für Mineralöl-Analytik und Qualitätsmanagement mbH + Co. KG	60314	Frankfurt am Main	1
Zobl	Paul	OMV Refining & Marketing GmbH	02320	Schwechat	3