



Universität Rostock  
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik  
Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

**Additivierung von Rapsölkraftstoff zur Verbesserung der  
Oxidationsstabilität –  
Einflussfaktoren, ökologische Unbedenklichkeit und Applikation**

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. H. Harndorf

Beteiligte Mitarbeiter/innen:  
Dipl.-Chem. B. Bahl, Dr. rer. nat. U. Schümann

Projektlaufzeit: 01.05.2007 – 31.05.2008

Gefördert durch:

die Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP e.V.),  
die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) - Projektträger des  
Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz  
(BMELV),  
sowie das Centre for Sustainable Energy Research e.V. (CSER e.V.).

Rostock, November 2008

## **Zusammenfassung**

Während des Transports zum Verbraucher und der Lagerung vor Ort ist Rapsölkraftstoff unterschiedlichen Einflussfaktoren ausgesetzt, die zu einem Qualitätsverlust führen können. Im Rahmen dieser Studie wurde der Einsatz von einem wirksamen Antioxidationsmittel (Baynox® Plus) an Rapsölkraftstoff unter Berücksichtigung verschiedener Einwirkungen eingehend untersucht. Es wurden Analysen zum Mischungsverhalten (Rapsöl / Additiv), zum Sauerstoffgehalt von reinem und stabilisiertem Rapsöl sowie zum Sauerstoffpartialdruck durchgeführt. Zur einfachen Applikation des pulverförmigen Additivs wurde zunächst eine gut handhabbare Additiv-Lösung mit dem verwendeten Rapsöl hergestellt. Analysen des Sauerstoffpartialdrucks führten zu dem Resultat, dass der Sauerstoffverbrauch über dem Rapsölkraftstoff durch den Zusatz eines Antioxidans' gegenüber reinem Rapsöl stark verlangsamt wird. Ebenso sinkt der Sauerstoffgehalt in der Rapsölprobe aufgrund der Stabilisierung weniger schnell als ohne Additiv.

Der Schwerpunkt dieses Vorhabens lag in der Untersuchung der Oxidationsstabilität von zwei Rapsölqualitäten sowie einer Rapsöl-Biodiesel-Mischung mit und ohne Additivierung unter Variation der vier Einflussgrößen Rühren, Schwermetallspuren, Temperatur und Oberflächengröße. Die Bestimmung der Oxidationsstabilität erfolgte mit dem Messgerät „Rancimat® 743“ bei 110 °C nach DIN 14112. Durch die Zugabe von 0,1 % des Additivs konnte die Ausgangsstabilität der Vergleichsrapsöle um etwa den Faktor drei gesteigert werden. Es wurde festgestellt, dass die Oxidationsstabilität der unstabilierten Rapsölproben durch die Einflüsse Rühren sowie Oberflächengröße kaum beeinträchtigt wird. Bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Schwermetallspuren wurden jedoch erhebliche Auswirkungen auf die Rapsölstabilität festgestellt. Durch Additivierung mit einem Antioxidans konnten diese Effekte stark minimiert werden.

## Summary

### **Upgrading the oxidation stability of rapeseed oil fuel by using additives – factors of influence, ecological harmlessness and application**

During transportation and storage rapeseed oil fuel is exposed to different factors that may cause a quality deficit. Within this study an effective antioxidant (“Baynox® Plus”) was used for stabilizing rapeseed oil particularly with regard to diverse factors of influence. Analyses concerning the miscibility of additive and rapeseed oil, the oxygen content and the oxygen partial pressure of natural and stabilized rapeseed oil were prepared. First, the powdery additive was diluted in rapeseed oil guaranteeing an easy application for the following test series. As a result of analyzing both the oxygen content and the oxygen partial pressure of rapeseed oil we found that stabilizing rapeseed oil using an antioxidant leads to a slower oxygen decrease than without additive. The study’s main focus was researching the impact of the factors stirring, heavy metal traces, temperature and surface size on the oxidation stability of rapeseed oil in the absence and presence of an antioxidant. Here, the oxidation stability was determined by means of the “Rancimat® 743” equipment at 110 °C according to DIN 14112. Adding 0.1 % antioxidant helped upgrading the rapeseed oil’s oxidation stability by the factor three. In absence of the additive we found the stability of the oil samples hardly to be influenced by stirring or surface size. However, both high temperatures and the presence of heavy metal traces (copper) resulted in a considerable decrease of the oil’s stability. These effects were highly minimized by means of the additive.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>6</b>
3.1	Verwendete Kraftstoffe .....	6
3.1.1	Rapsöle.....	6
3.1.2	Biodiesel .....	7
3.2	Verwendetes Antioxidationsmittel .....	8
3.3	Analysenmethoden .....	8
3.3.1	Sauerstoffgehalt / -partialdruck .....	8
3.3.2	Oxidationsstabilität .....	9
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>9</b>
4.1	Vorversuche .....	9
4.1.1	Untersuchungen zum Mischungsverhalten von Rapsöl und Additiv	9
4.1.2	Analyse des Sauerstoffpartialdruckes.....	10
4.1.3	Analyse des Sauerstoffgehaltes .....	11
4.1.4	„OxiTop®“-Analysen .....	13
4.2	Einfluss verschiedener Faktoren auf die Oxidationsstabilität .....	16
4.2.1	Faktor Rühren .....	16
4.2.2	Faktor Schwermetallspuren .....	20
4.2.3	Faktor Temperatur .....	23
4.2.4	Faktor Oberfläche .....	29
<b>5</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Verwendete Fachliteratur .....</b>	<b>33</b>

## **1 Einleitung**

Im Rahmen dieser Studie sollte die Unbedenklichkeit der Additivierung von Rapsölkraftstoff mit einem wirksamen Antioxidans nachgewiesen werden, um damit eine breite Markteinführung dieses Kraftstoffes in Land- und Forstwirtschaft unter Einhaltung der DIN V 51605 zu ermöglichen. Die im Folgenden aufgeführten Untersuchungen wurden an einem kaltgepressten Rapsöl durchgeführt.

Hierbei wurden der Sauerstoffpartialdruck von Rapsöl sowie die Einflüsse der Faktoren Rühren, Temperatur, Schwermetallspuren sowie Oberflächengröße auf die Oxidationsstabilität von Rapsöl analysiert und bewertet.

In früheren Studien von EVANS et al. (1951) an Sojaöl ist festgestellt worden, dass Metallspuren im Öl zu einer Verringerung der Stabilität führen. Auch ANDERSSON et al. (1998) bestätigen, dass Kupferspuren (70 ppm) eine enorme Beschleunigung der Oxidationsreaktionen im Rapsöl verursachen, was durch den erhöhten Sauerstoffverbrauch in der Probe ermittelt worden ist. ORLIEN et al. (2006) untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsrate von Rapsöl und fanden, dass durch Temperaturerhöhung die Oxidationsreaktionen beschleunigt wurden.

Inwieweit diese und andere Zusammenhänge bei additiviertem Rapsöl zutreffend sind, sollte durch dieses Forschungsprojekt analysiert werden.

## **2 Aufgabenstellung**

Der Einsatz von Antioxidantien zur Additivierung von Kraftstoffen ist eine verbreitete Methode der Qualitätssicherung u. a. auch für Biodiesel. Im Rahmen dieser Studie sollte die Wirksamkeit, Handhabbarkeit und Unbedenklichkeit der Additivierung mit einem ausgewählten Antioxidans auch für Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605 nachgewiesen werden, um damit eine breite Markteinführung dieses Kraftstoffes in der Land- und Forstwirtschaft zu unterstützen.

Schwerpunkte des Vorhabens waren vergleichende Untersuchungen der Oxidationsstabilität eines Rapsölraffinats, eines kaltgepressten Rapsöls sowie einer Mischung aus kaltgepresstem Rapsöl und 2,8 % Biodiesel mit bzw. ohne Additivzusatz unter Variation der Einflussgrößen Rühren, Schwermetallspuren, Temperatur und Oberfläche. Vorab sollten Versuche zum Mischungsverhalten zwischen Additiv und Rapsöl, Analysen zum Sauerstoffgehalt des Öls sowie zum Sauerstoffpartialdruck über dem Rapsöl durchgeführt werden.

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Verwendete Kraftstoffe

##### 3.1.1 Rapsöle

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden zwei kaltgepresste Rapsöle (K 1, K 2) sowie drei Rapsölraffinate (R 1, R 2, R 3) analysiert. In Tab. 3-1 sind den Rapsölen die entsprechenden Versuchsreihen, die Lieferanten sowie die Lieferdaten zugeordnet.

**Tab. 3-1: Verwendete Rapsöle.**

*Tab. 3-1: Investigated rapeseed oil samples.*

Versuchsreihe	Rapsöl	Lieferant	Lieferdatum
<b>Rühren</b>	K 1	A	Mai 2007
	R 1	B <sup>1)</sup>	Mai 2007
<b>Oberfläche</b>	K 2	A	September 2007
	R 2	B <sup>1)</sup>	Oktober 2007
<b>Kupfer</b>	K 2	A	September 2007
	R 3	C	Januar 2008
<b>Temperatur</b>	K 2	A	September 2007
	R 3	C	Januar 2008

K - Kaltgepresstes Rapsöl; R - Rapsölraffinat; A - Müritz-Biomassehof GbR, D-17292 Varchentin; B - Ölmühle Hamburg GmbH, D-21107 Hamburg; C - Waldland GmbH; A-3533 Oberwaltenreith 10; <sup>1)</sup> über Zwischenhändler A

Tab. 3-2 gibt einen Überblick über ausgewählte Parameter der beiden Rapsölproben R 1 und K 1.

**Tab. 3-2: Ausgewählte Kenndaten der Rapsöle.****Tab. 3-2: Selected characteristics of the plant oils.**

<b>KenngroÙe</b>	<b>Einheit</b>	<b>Grenzwert nach DIN V 51605:2006</b>	<b>R 1</b>	<b>K 1</b>
Koksrückstand	% (m/m)	max. 0,40	0,39	0,41
Gesamtverschmutzung	mg/kg	max. 24	3	9
Säurezahl	mg KOH/g	max. 2,0	0,3	0,7
Oxidationsstabilität bei 110 °C	h	min. 6,0	7,8	7,7
Phosphorgehalt	mg/kg	max. 12	0,6	5,1
Summengehalt an Magnesium und Calcium	mg/kg	max. 20	0,4	9
Wassergehalt	% (m/m)	max. 0,075	0,043	0,080

x - Mittelwert der Messung

### 3.1.2 Biodiesel

Für die Herstellung von Rapsöl-Biodiesel-Mischungen wurden zwei Biodieselproben (RME 1, RME 2) von verschiedenen Herstellern bezogen und analysiert. Die jeweiligen Versuchsreihen, Lieferanten sowie Lieferdaten der beiden Proben sind Tab. 3-3 zu entnehmen.

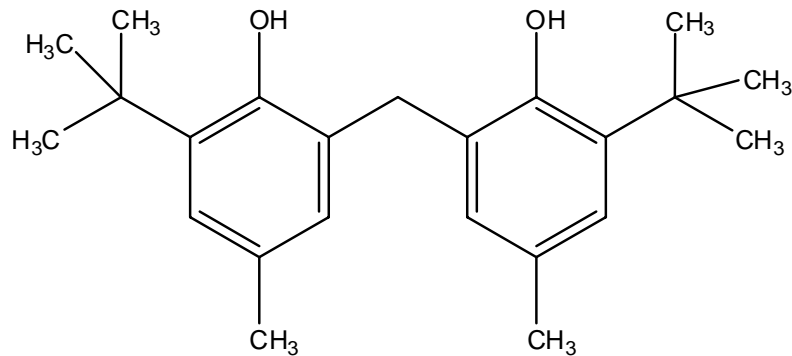
**Tab. 3-3: Verwendete Biodieselproben.****Tab. 3-3: Investigated biodiesel samples.**

<b>Versuchsreihe</b>	<b>RME</b>	<b>Lieferant</b>	<b>Lieferdatum</b>
<b>Rühren / Oberfläche</b>	RME 1	D	Juli 2007
<b>Kupfer / Temperatur</b>	RME 2	E	Februar 2008

D - Avia Service-Station, D-18107 Rostock, E - Biopetrol Rostock GmbH, D-18147 Rostock

## 3.2 Verwendetes Antioxidationsmittel

Bei dem eingesetzten Antioxidans handelt es sich um den Biodiesel-Stabilisator „Baynox® Plus“ der Fa. Lanxess Deutschland GmbH. Dieses Additiv liegt pulverförmig als reiner Wirkstoff (Zusammensetzung 100 % *m/m* 6,6'-Di-*tert.*-butyl-2,2'-methylen-bis-*p*-kresol) vor. In Abb. 3-1 ist die chemische Struktur des Wirkstoffes dargestellt.



**Abb. 3-1:** Chemische Struktur des „Baynox® Plus“-Wirkstoffes.

**Fig. 3-1:** Chemical structure of the active agent of „Baynox® Plus“

## 3.3 Analysenmethoden

### 3.3.1 Sauerstoffgehalt / -partialdruck

Zur Analyse des Sauerstoffgehaltes wird das Gerät Fibox 3 (Fiber-optic oxygen meter) der Fa. PreSens eingesetzt. Hierbei finden sauerstoffsensitive Minisensoren Anwendung, die in luftdicht verschließbaren Messgefäßen fixiert werden. Das Messprinzip beruht auf der Löschung der Lumineszenz, die durch Kollision von molekularem Sauerstoff und Molekülen eines Lumineszenzfarbstoffs im angeregten Zustand hervorgerufen wird.

Der Sauerstoffgehalt im Rapsöl (Flüssigphase) sowie der Sauerstoffpartialdruck über dem Öl, jeweils mit und ohne Additivzusatz, können so ermittelt werden.



### **3.3.2 Oxidationsstabilität**

Die Bestimmung der Oxidationsstabilität (OS) erfolgt mit dem „Rancimat®“, wobei bei 110 °C die Alterung des Öls forciert wird.

Über ein Molekularsieb wird ein Luftstrom (10 l/h) in die Proben eingeleitet. Die entstehenden gasförmigen Oxidationsprodukte werden in eine mit Reinstwasser gefüllte Messzelle überführt, in der mit einer Elektrode kontinuierlich die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt. Das Ende der Induktionsperiode, also der Zeitspanne zwischen dem Beginn der Messung und der Bildung der Oxidationsprodukte, wird durch den sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit angezeigt. Die Zunahme der freien Ladungsträger in der Messzelle ist durch die Absorption und anschließende Dissoziation der flüchtigen Carbonsäuren im Reinstwasser zu erklären. Die Auswertung der Messkurve kann manuell über die Festlegung des Tangentenschnittpunktes bzw. automatisch über die Bestimmung des Maximums der zweiten Ableitung erfolgen. Als Oxidationsbeständigkeit wird die Länge der Induktionsperiode in Stunden angegeben.

## **4 Ergebnisse**

### **4.1 Vorversuche**

#### **4.1.1 Untersuchungen zum Mischungsverhalten von Rapsöl und Additiv**

Da das in dieser Studie eingesetzte Additiv „Baynox® Plus“ pulverförmig vorliegt, wurden zur einfacheren Handhabbarkeit für die nachfolgenden Versuchsreihen zwei 10 %-ige Additiv-Stammlösungen (kaltgepresstes Rapsöl, Rapsölraffinat) hergestellt. Hierzu wurden 2.000 g Rapsöl auf 50 – 60 °C erwärmt, unter kräftigem Rühren anschließend portionsweise insgesamt 350 g Additiv in das Rapsöl eingebracht und letztlich 1.150 g Rapsöl zugefügt. Als Ergebnis wurden klare, orange-rote Additiv-Stammlösungen erhalten.

Höher konzentrierte Lösungen sind problematisch, da das Additiv dann nicht vollständig löslich ist. Durch die Fa. Currenta GmbH & Co. KG, Leverkusen, wurden die Additivgehalte der „Baynox®Plus“-Stammlösungen überprüft, wobei folgende Konzentrationen bestätigt wurden:

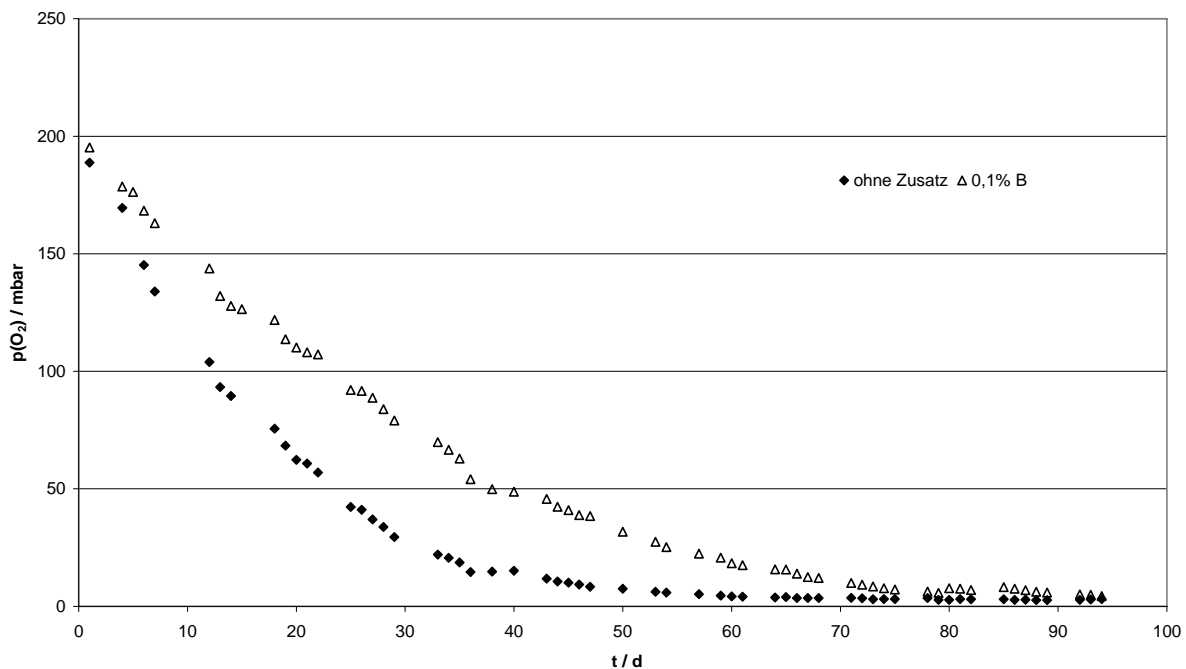
Kaltgepresstes Öl + 10 % B: 10,04 %

Raffinat + 10 % B: 10,02 %

Diese Stammlösungen kamen in den anschließenden Versuchsreihen zum Einsatz.

#### 4.1.2 Analyse des Sauerstoffpartialdruckes

Über eine Lagerdauer von 94 Tagen wurden die Sauerstoffpartialdrücke über reinem Rapsöl sowie über stabilisiertem Rapsöl gemessen.



**Abb. 4-1: Sauerstoffpartialdruck über kaltgepresstem Rapsöl mit und ohne Antioxidans in Abhängigkeit von der Lagerdauer.**

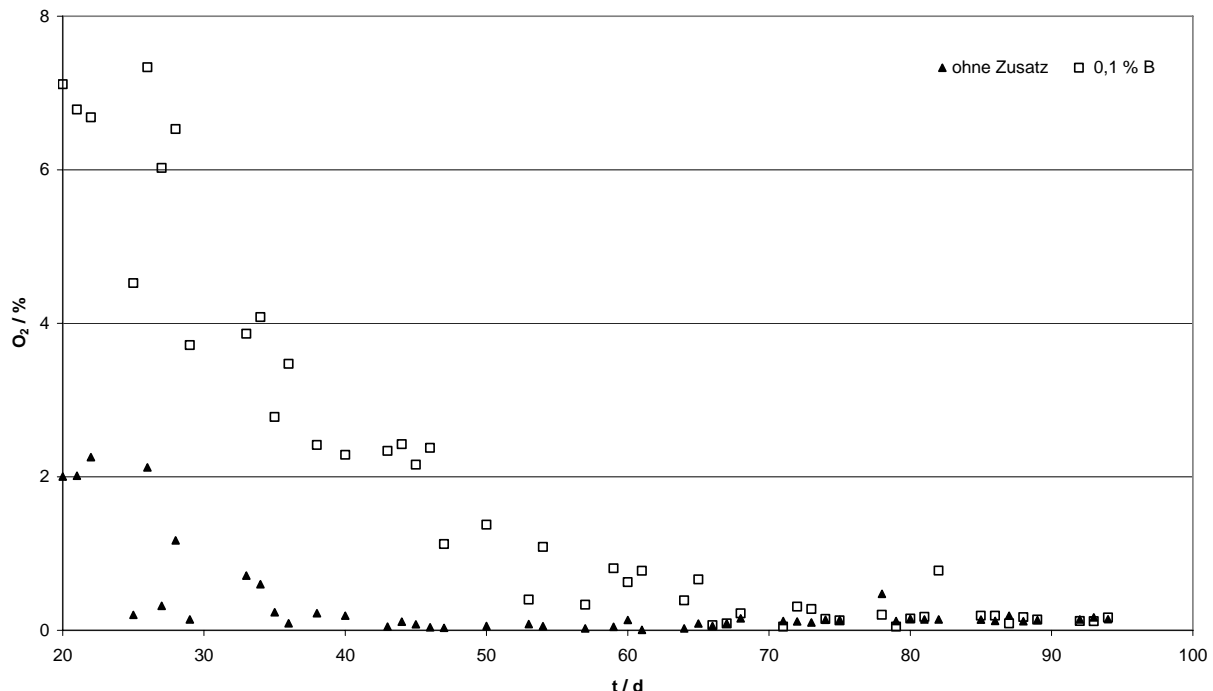
**Fig. 4-1: Oxygen partial pressure of cold pressed rapeseed oil in the presence / absence of the antioxidant depending on storage duration.**

Wie aus Abb. 4-1 erkennbar ist, zeigen beide Rapsölproben zu Beginn des Versuches einen vergleichbar hohen Sauerstoffpartialdruck von etwa 190 mbar über der Flüssigphase. Bereits nach einigen Tagen Lagerdauer wird ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Messreihen sichtbar. Nach 12 Tagen Lagerung wird über dem additivierten Rapsöl (0,1 % B) ein Sauerstoffpartialdruck von größer als 140 mbar ermittelt, wohingegen der Messwert für die unadditivierte Probe etwa 100 mbar beträgt. 28 Tage später beträgt der Sauerstoffpartialdruck der Rapsölprobe ohne Zusatz mit  $p(\text{O}_2) = 15$  mbar nur noch etwa ein Drittel des Messwertes der additivierten Probe ( $p(\text{O}_2) = 49$  mbar). Am Ende des Versuches zeigen die

Analysenergebnisse beider Proben jedoch nur noch eine sehr geringe Sauerstoffpartialdruckdifferenz von kleiner als 5 mbar, wobei die Resultate für die unadditivierte Probe geringfügig unterhalb der Probe mit Zusatz liegen. Anhand der hier dargestellten Messwerte ist erkennbar, dass durch die Additivierung mit 0,1 % „Baynox® Plus“ die Oxidationsreaktion zu Beginn des Versuchs signifikant gehemmt wird, aber nicht verhindert werden kann. Bis etwa 40 Tage nach Versuchsbeginn ist für die Rapsölprobe ohne Additiv ein stärkeres Absinken des Sauerstoffpartialdruckes über dem Rapsöl zu verzeichnen. Nach 94 Tagen Lagerung ist jedoch auch bei der Rapsölprobe mit Antioxidationsmittel der Sauerstoffpartialdruck auf unter 5 mbar gesunken.

#### 4.1.3 Analyse des Sauerstoffgehaltes

Neben dem Sauerstoffpartialdruck über den Rapsölproben wurde mithilfe der sauerstoffsensitiven Minisensoren ferner der Sauerstoffgehalt in den Rapsölphasen gemessen (vgl. Abb. 4-2).



**Abb. 4-2: Sauerstoffgehalt in kaltgepresstem Rapsöl mit und ohne Antioxidans in Abhängigkeit von der Lagerdauer.**

**Fig. 4-2: Oxygen content of cold pressed rapeseed oil in the presence / absence of the antioxidant depending on storage duration.**

Hierbei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Messwerten für reines und additiviertes Rapsöl erkennbar. Die Sauerstoffkonzentration für Rapsöl ohne Antioxidans beträgt zu Beginn der Messung (nach 20 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur) etwa 2 %, wohingegen das mit Additiv versetzte Rapsöl eine Ausgangssauerstoffkonzentration von etwa 7 % aufweist. Zwar unterliegen beide Messkurven Schwankungen innerhalb der aufeinander folgenden Werte, dennoch ist eine deutliche Tendenz erkennbar. Erwartungsgemäß sinkt der Sauerstoffgehalt mit zunehmender Lagerdauer der Proben. So fällt der Sauerstoffgehalt im Rapsöl nach 40 Tagen Lagerung ohne Additiv auf unter 0,2 % ab, während der Sauerstoffanteil im stabilisierten Rapsöl etwa 2,3 % beträgt. Im weiteren Versuchsverlauf wurden im unadditivierten Rapsöl keine signifikanten Änderungen festgestellt, der Sauerstoffanteil hielt sich mit etwa 0,1 % konstant bis zum Versuchsende nach insgesamt 94 Tagen. Nach etwa 75 Tagen beträgt der Sauerstoffanteil in der mit Antioxidans stabilisierten Probe ebenso etwa 0,1 %. Dieser Messwert bleibt bis zum Ende des Versuches annähernd konstant.

Die Ergebnisse der Messung des Sauerstoffpartialdruckes in reinem und mit Antioxidationsmittel versetztem Rapsöl (vgl. Abb. 4-1) konnten durch die Messungen des Sauerstoffgehaltes in der flüssigen Rapsölphase bestätigt werden. Die erhaltenen Messergebnisse verdeutlichen, dass durch die Zugabe des Additivs die Oxidationsreaktionen im Rapsöl und somit der Sauerstoffverbrauch im Rapsöl zu Beginn der Messung signifikant gehemmt werden. Dennoch ist nach einer Lagerdauer von 94 Tagen kein Unterschied mehr zwischen den beiden Proben erkennbar. Beide Proben weisen einen gleich niedrigen Sauerstoffanteil von etwa 0,1 % auf.

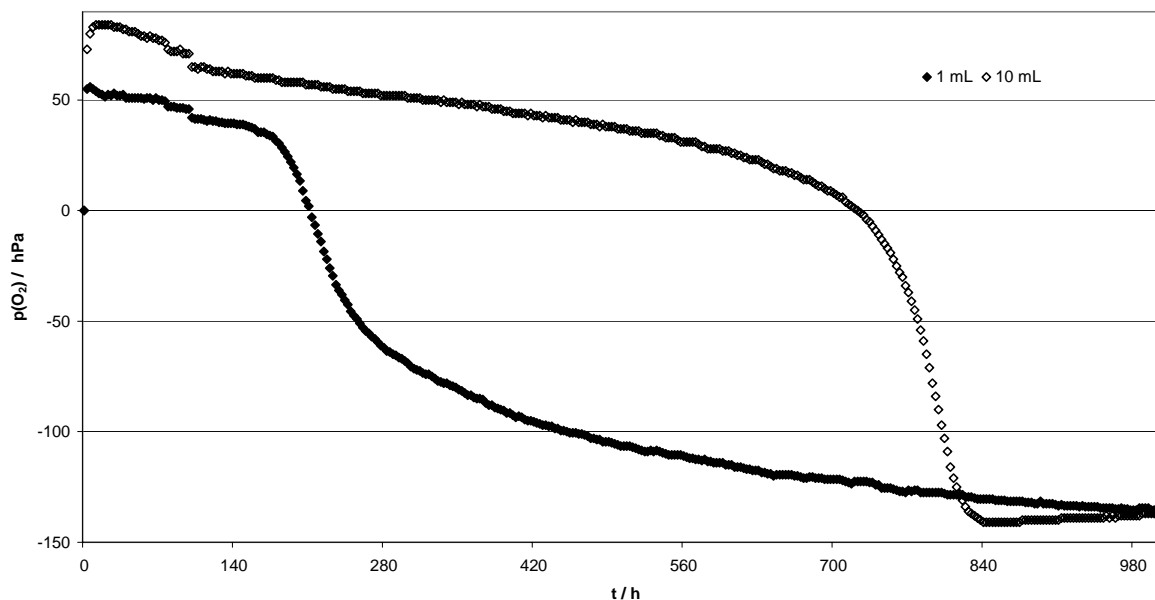
Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die Aufzeichnung der in Abb. 4-2 dargestellten Messwerte erst nach 20 Tagen begonnen hatte und nicht die tatsächlichen Ausgangskonzentrationen widerspiegeln. Es ist anzunehmen, dass zu Beginn dieser Versuchsreihe beide Proben eine gleich hohe Sauerstoffkonzentration aufwiesen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wurde jedoch ein Teil des in der unadditivierten Probe enthaltenen Sauerstoffs durch eintretende Oxidationsreaktionen der Fettsäurestrukturen nach einem Radikalkettenmechanismus bereits innerhalb der ersten 20 Tage verbraucht. Im Fall der additivierten Probe hingegen erfolgt zunächst die Bindung des Sauerstoffs an das reaktive Zentrum des Antioxidans', wodurch die Konzentration des Sauerstoffs nur langsam fällt. Erst wenn das Antioxidationsmittel vollständig verbraucht ist, setzen die radikalischen Kettenreaktionen unter starkem Sauerstoffverlust ein.

#### 4.1.4 „OxiTop®“-Analysen

Neben den o. g. Untersuchungen zum Sauerstoffgehalt mithilfe des Sauerstoffsensors wurden Analysen des Sauerstoffpartialdruckes von der Fa. Currenta mittels „OxiTop®“ durchgeführt.

Hierbei wurde der Sauerstoffverbrauch in einem geschlossenen System bei 40 °C über eine Versuchsdauer von 42 Tagen dokumentiert. Das eingesetzte Probenvolumen betrug 1 ml bzw. 10 ml.

In Abb. 4-3 ist der Sauerstoffverbrauch von reinem Rapsölraffinat in Abhängigkeit vom Probenvolumen dargestellt.

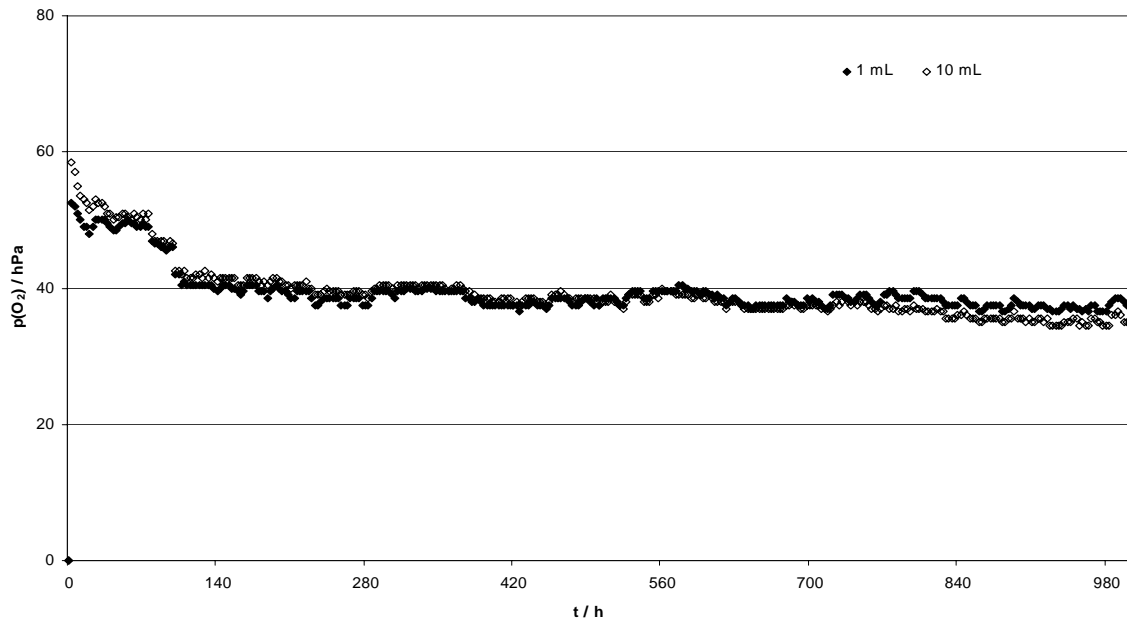


**Abb. 4-3: Sauerstoffpartialdruck über Rapsölraffinat in Abhängigkeit vom Probenvolumen.**

**Fig. 4-3: Oxygen partial pressure of refined rapeseed oil depending on sample volume.**

Hierbei ist bei der 1 ml-Probe nach bereits sieben Tagen (168 h) ein sehr deutlicher Druckabfall erkennbar, wohingegen die 10 ml-Probe erst nach etwa 30 Tagen (750 h) einen Druckabfall aufweist. Das lässt darauf schließen, dass die im Versuchsverlauf einsetzenden Oxidationsreaktionen abhängig vom Probenvolumen sind. Ein größeres Probenvolumen verzögert zunächst den Sauerstoffverbrauch, d. h. kleinere Rapsölmengen sind anfälliger für Oxidationsreaktionen. Nach 42 Tagen in den Reaktionsgefäßen zeigen beide Proben einen vergleichbar niedrigen Sauerstoffpartialdruck.

Die Analyse des Sauerstoffverbrauchs für die mit Antioxidans stabilisierte Rapsölprobe ergab den Abb. 4-4 dargestellten Verlauf.

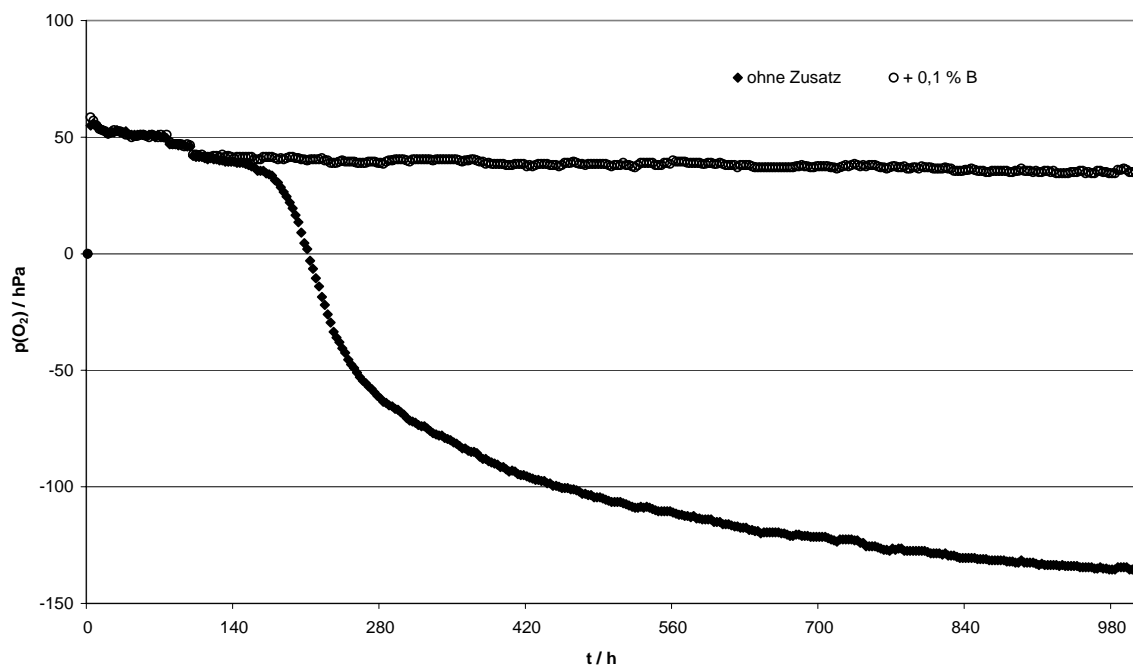


**Abb. 4-4: Sauerstoffpartialdruck über additiviertem Rapsölraffinat in Abhängigkeit vom Probenvolumen.**

**Fig. 4-4: Oxygen partial pressure of refined rapeseed oil in the presence of the additive depending on sample volume.**

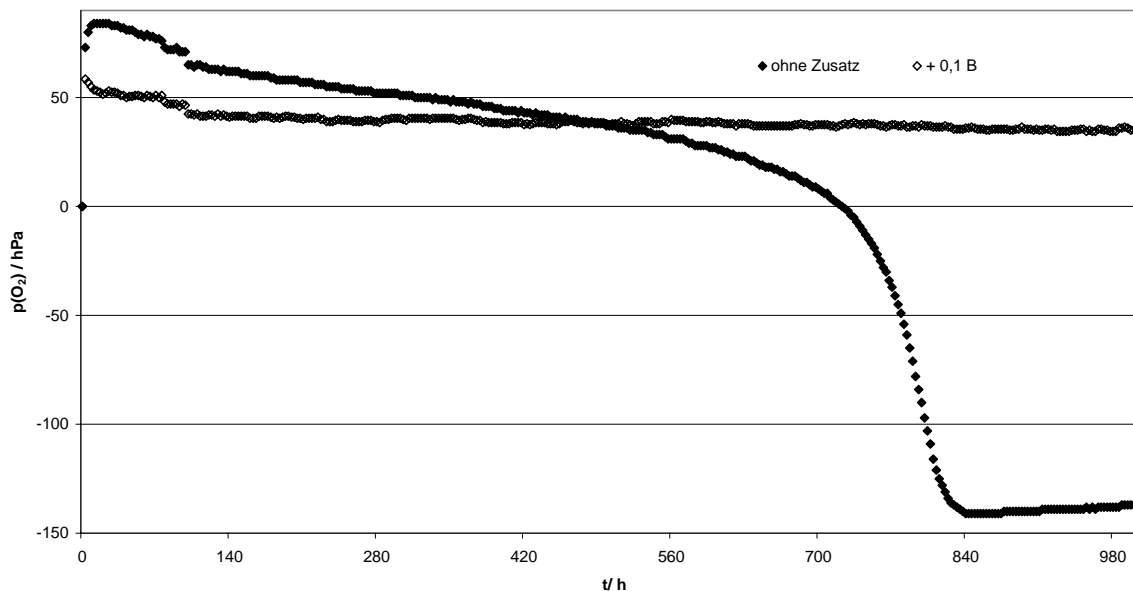
Im Gegensatz zu dem in Abb. 4-3 dargestellten Verlauf zeigt sich hierbei deutlich eine Unabhängigkeit des Sauerstoffverbrauchs vom Probenvolumen. Bei beiden Probenvolumina ist zu Beginn des Versuches ein leichter Sauerstoffdruckabfall messbar. Im weiteren Verlauf treten keine signifikanten Änderungen des Sauerstoffpartialdrucks bei beiden Proben auf. Durch den Zusatz von 0,1 % „Baynox® Plus“ wird die weitere Oxidation des Rapsöls (bei einer Lagerung bei 40 °C) über 42 Tage hinaus verzögert.

Die folgenden Abb. 4-5 und Abb. 4-6 zeigen eine vergleichende Darstellung der Sauerstoffpartialdrücke über additiviertem und nicht additiviertem Rapsöl in Abhängigkeit des Probenvolumens von 1 bzw. 10 ml. Es zeigt sich abermals sehr deutlich, dass die sauerstoffverbrauchenden Oxidationsreaktionen durch Zugabe des Antioxidationsmittels gehemmt werden können, wobei keine Abhängigkeit vom Probenvolumen besteht.



**Abb. 4-5: Sauerstoffpartialdruck über Rapsölraffinat in Abhängigkeit vom Antioxidans (Probenvolumen 1 ml).**

**Fig. 4-5: Oxygen partial pressure of refined rapeseed oil depending on the antioxidant's concentration (sample volume 1 ml).**



**Abb. 4-6: Sauerstoffpartialdruck über Rapsölraffinat in Abhängigkeit vom Antioxidans (Probenvolumen 10 ml).**

**Fig. 4-6: Oxygen partial pressure of refined rapeseed depending on the antioxidant's concentration (sample volume 10 ml).**

Die Ergebnisse dieser Laborversuche können auf Praxisbedingungen übertragen werden. Demnach sollten kleine Restmengen an Rapsölkraftstoff, die im Lagertank zurückbleiben, mit einem Antioxidationsmittel stabilisiert werden, da sie anfälliger für einen oxidativen Abbau sind als größere Mengen des gleichen Kraftstoffes. Nach erfolgreicher Additivierung hingegen besteht auch bei längerer Lagerung kleiner Rapsölmengen keine Gefahr eines schnelleren Qualitätsverlustes.

## **4.2 Einfluss verschiedener Faktoren auf die Oxidationsstabilität**

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sollten die Auswirkungen der Faktoren Rühren, Schwermetallspuren, Temperatur und Oberflächengröße auf die Oxidationsstabilität analysiert werden. Hierzu wurden drei verschiedene Ölqualitäten über eine Lagerdauer von 91 Tagen wöchentlich beprobt und anschließend die Oxidationsstabilität bei 110 °C nach DIN EN 14112 bestimmt.

Folgende Ölqualitäten wurden eingesetzt:

- 1) Rapsölraffinat nach DIN V 51605,
- 2) kaltgepresstes Rapsöl nach DIN V 51605 sowie
- 3) kaltgepresstes Rapsöl nach DIN V 51605 + 2,8 % Biodiesel (nach EN 14214).

Jede Ölqualität wurde mit und ohne 0,1 % „Baynox®Plus“-Zusatz untersucht.

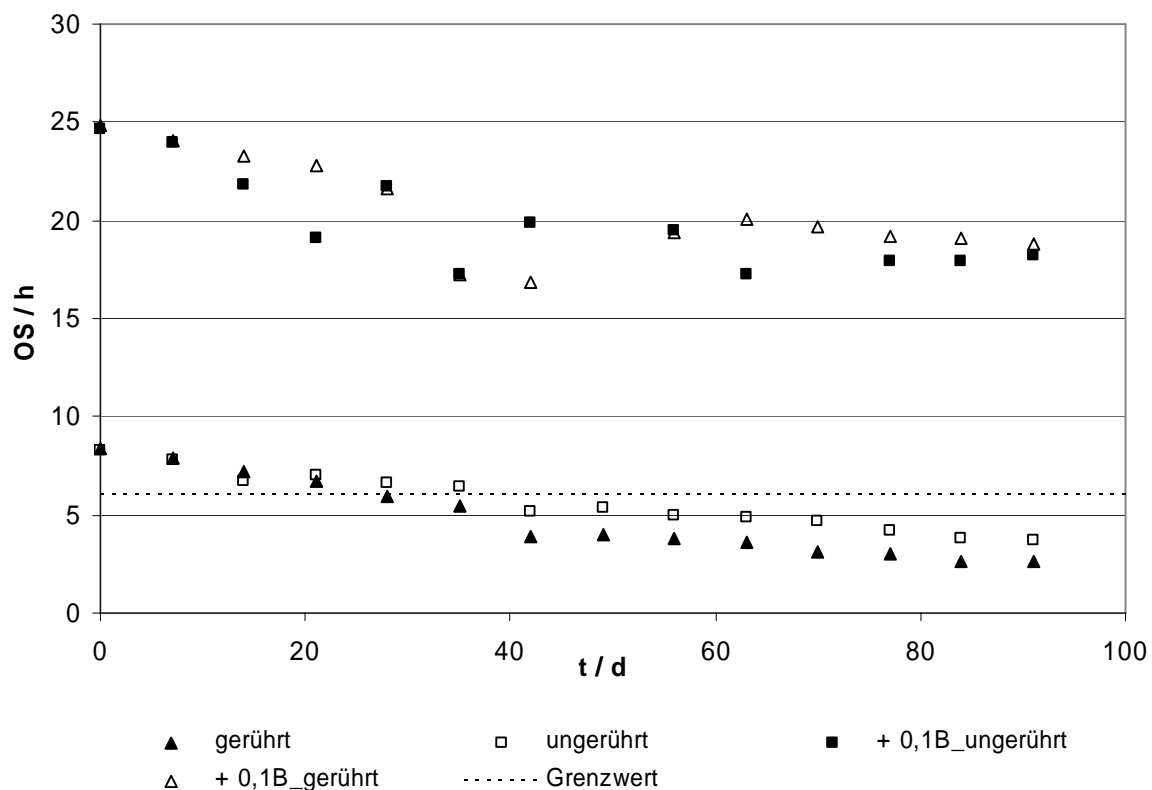
### **4.2.1 Faktor Rühren**

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxidationsstabilität vom Faktor Rühren und somit vom Sauerstoffeintrag wurden pro Ölqualität die nachfolgenden vier Proben bearbeitet:

- 1) ohne Zusatz, ungerührt,
- 2) ohne Zusatz, gerührt,
- 3) mit 0,1 % „Baynox®Plus“-Zusatz, ungerührt sowie
- 4) mit 0,1 % „Baynox®Plus“-Zusatz, gerührt.



Je ein Liter der Rapsöle wurde in eine Glasflasche (Fassungsvermögen 2.000 ml) gefüllt, mithilfe einer 30 ml - Spritze eine Probe entnommen und anschließend die Oxidationsstabilität bestimmt. Über die Gesamtdauer von 91 Tagen wurden die Flaschen unverschlossen bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei die gerührten Proben einmal täglich für 60 min mithilfe eines Magnetrührers mit 1150 U/min gerührt wurden. Die Analyse der Oxidationsstabilität erfolgte einmal wöchentlich unverzüglich nach der Probennahme. Hierbei war darauf zu achten, dass die Probenflasche nicht geschwenkt wurde und die Entnahme stets aus der gleichen Eintauchtiefe erfolgt.



**Abb. 4-7: Oxidationsstabilität des Rapsölraffinats bei 110 °C in Abhängigkeit vom Faktor Rühren und Lagerdauer.**

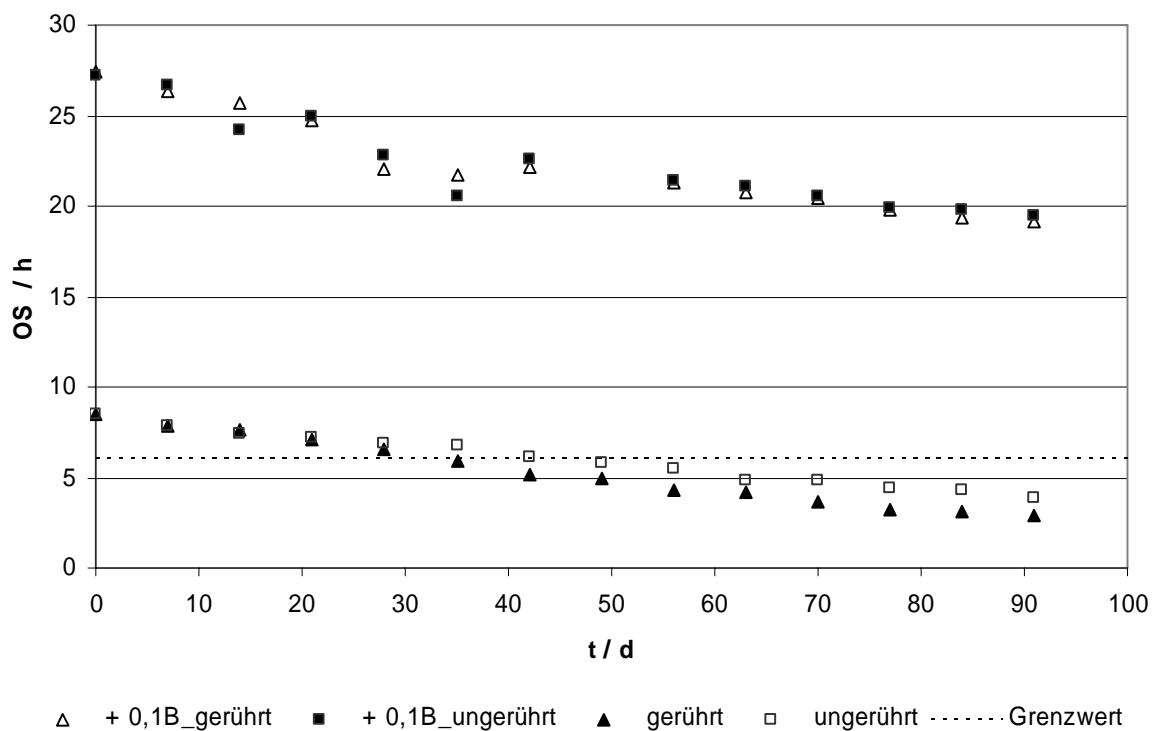
**Fig. 4-7: Oxidation stability of refined rapeseed oil at 110 °C depending on stirring and storage duration.**

In Abb. 4-7 ist die Abhängigkeit der Oxidationsstabilität (OS) des Rapsölraffinats von der Lagerdauer dargestellt. Die Proben ohne Zugabe des Antioxidationsmittels zeigen eine Ausgangsstabilität von etwa 8 h, gemessen bei 110 °C. Die mit 0,1 % „Baynox® Plus“ additvierten Rapsöle hingegen weisen eine Oxidationsstabilität bei 110 °C von knapp 25 h auf. Im weiteren Versuchsverlauf ist bei allen vier Proben eine abnehmende Tendenz bzgl. der Oxidationsstabilität erkennbar. Aus den Kurvenverläufen der unadditvierten Rapsöle ist erkennbar, dass Rühren der Rapsöle

zu einem geringfügig schnelleren Absinken der Oxidationsstabilität führt. Die Werte für die Messreihe „gerührt“ liegen stets unterhalb der Reihe „ungerührt“. Der Unterschied liegt jedoch noch im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Oxidationsstabilitäten am Ende des Versuchverlaufes betragen für die gerührte Probe 2,6 h und für die ungerührte Probe 3,7 h. Der Grenzwert der Oxidationsstabilität beträgt gemäß DIN EN 14112 6 h. Dieser wird bei den Rapsölproben ohne Additiv nach etwa 40 Tagen definitiv unterschritten.

Die Rapsölproben, die mit dem Antioxidationsmittel stabilisiert wurden, weisen auch nach 91 Tagen eine ausreichende Oxidationsstabilität auf, d. h. der Grenzwert wird nicht unterschritten. Am Ende des Versuches betragen sowohl die Messwerte der ungerührten als auch der gerührten Proben etwa 18 h. Der Einflussfaktor Rühren kann insbesondere in additivierten Ölen vernachlässigt werden.

Die folgenden Abb. 4-8 und Abb. 4-9 zeigen, dass dieses Ergebnis auch für die beiden anderen Ölqualitäten zutrifft.

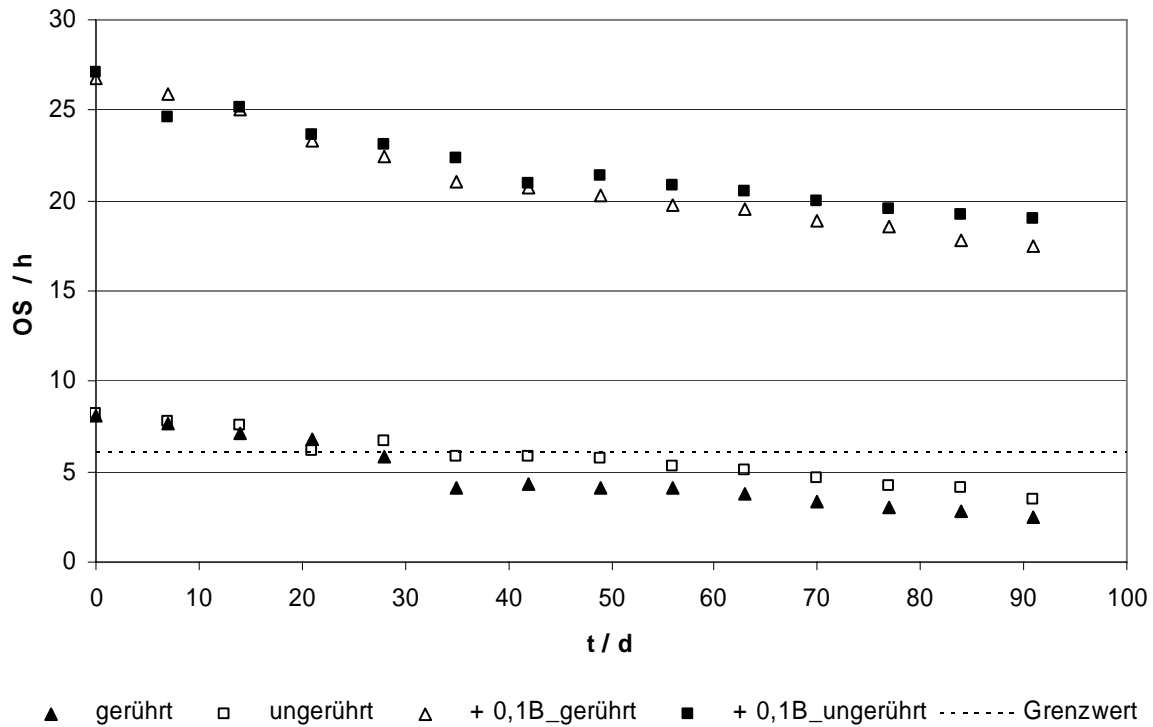


**Abb. 4-8: Oxidationsstabilität des kaltgepressten Rapsöls bei 110 °C in Abhängigkeit vom Faktor Rühren und der Lagerdauer.**

**Fig. 4-8: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C depending on stirring and storage duration.**

Die Ausgangsstabilität des kaltgepressten Rapsöles beträgt etwa 8 h (vgl. Abb. 4-8). Dieser Wert konnte durch die Additivierung mit 0,1 % „Baynox® Plus“ auf 27 h erhöht werden. Der Grenzwert der Oxidationsstabilität des gerührten Rapsöls wurde nach 35 Tagen bereits unterschritten, wohingegen die Oxidationsstabilität der

ungerührten Probe erst nach 49 Tagen den Grenzwert unterschritt. Am Versuchsende zeigen beide stabilisierten Proben einen Messwert von etwa 19 h. Die Oxidationsstabilität des ungerührten Rapsöls ohne Zusatz beträgt nach 91 Tagen 3,9 h, während das Rühren die Oxidationsstabilität auf 2,9 h bei 110 °C erniedrigt. In Abb. 4-9 ist die Oxidationsstabilität der Rapsöl-Biodiesel-Mischung über die Lagerdauer dargestellt.



**Abb. 4-9: Oxidationsstabilität der Rapsöl-Biodiesel-Mischung bei 110 °C in Abhängigkeit vom Faktor Rühren und der Lagerdauer.**

**Fig. 4-9: Oxidation stability of rapeseed oil-biodiesel-mixture at 110 °C depending on stirring and storage.**

Die Ausgangsstabilitäten betragen ohne Additiv 8 h und mit 0,1 % Antioxidans 27 h bei 110 °C.

Der Grenzwert der Oxidationsstabilität wird von den beiden unadditivierten Proben nach etwa 35 Tagen unterschritten, von den stabilisierten Proben jedoch innerhalb der Versuchsdauer eingehalten.

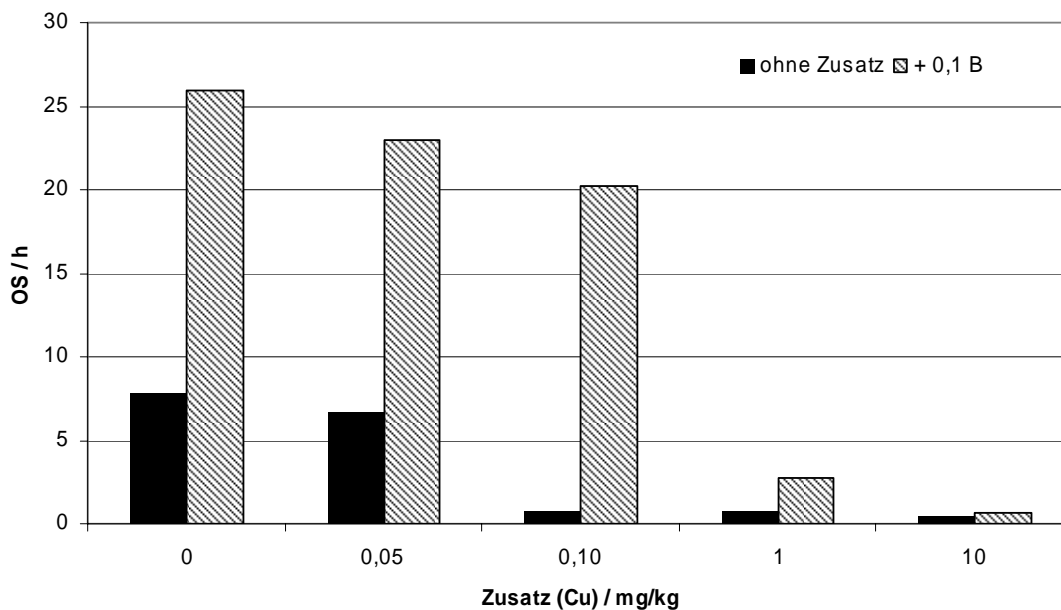
Nach 91 Tagen beträgt die Oxidationsstabilität der gerührten Rapsöl-Biodiesel-Mischung ohne Additiv etwa 2 h wohingegen der Messwert für die ungerührte Probe 3 h bei 110 °C beträgt. Die mit Antioxidans stabilisierten Proben weisen auch nach 91 Tagen Oxidationsstabilitäten von über 18 h bei 110 °C auf.

Durch das Rühren der Proben im Labormaßstab sollte der erhöhte Sauerstoffeintrag durch Umpumpen oder Vermischen von realen Tankinhalten simuliert werden. Aus den erzielten Resultaten ist ableitbar, dass häufiges Umpumpen der Rapsölproben die

Lagerfähigkeit um ca. einen Monat verringern kann. Werden die Öle jedoch vorher ausreichend durch Antioxidantien stabilisiert, ist dies tolerierbar.

#### 4.2.2 Faktor Schwermetallspuren

In einem weiteren Arbeitspaket dieses Projektes wurden die Auswirkungen von Schwermetallspuren auf die Oxidationsstabilität von Rapsöl getestet. Zur Simulation des Schwermetalleintrages in den Kraftstoff wurde in dieser Studie eine Kupfer-Standard-Lösung der Fa. Merck zu den Rapsölen hinzugegeben. Es handelte sich hierbei um eine 1.000 mg/kg konzentrierte „Kupfer in Öl“-Lösung, die entsprechend der gewünschten Konzentration mit dem jeweiligen Rapsöl verdünnt wurde. Zunächst wurden Vorarbeiten (vgl. Abb. 4-10) zur Ermittlung der geeigneten Konzentration durchgeführt.



**Abb. 4-10: Auswirkung verschiedener Kupferkonzentrationen auf die Oxidationsstabilität von kaltgepresstem Rapsöl bei 110 °C.**

*Fig. 4-10: Impact of different copper concentrations on the oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C.*

Diese Analysen verdeutlichen, dass bereits geringste Mengen an Kupfer einen wesentlichen Einfluss auf die Oxidationsstabilität des kaltgepressten Rapsöls haben. Schon bei einer Konzentration von 0,1 mg/kg Kupfer wurde eine Oxidationsstabilität von unter einer Stunde gemessen, d. h. die in der Probe ablaufenden

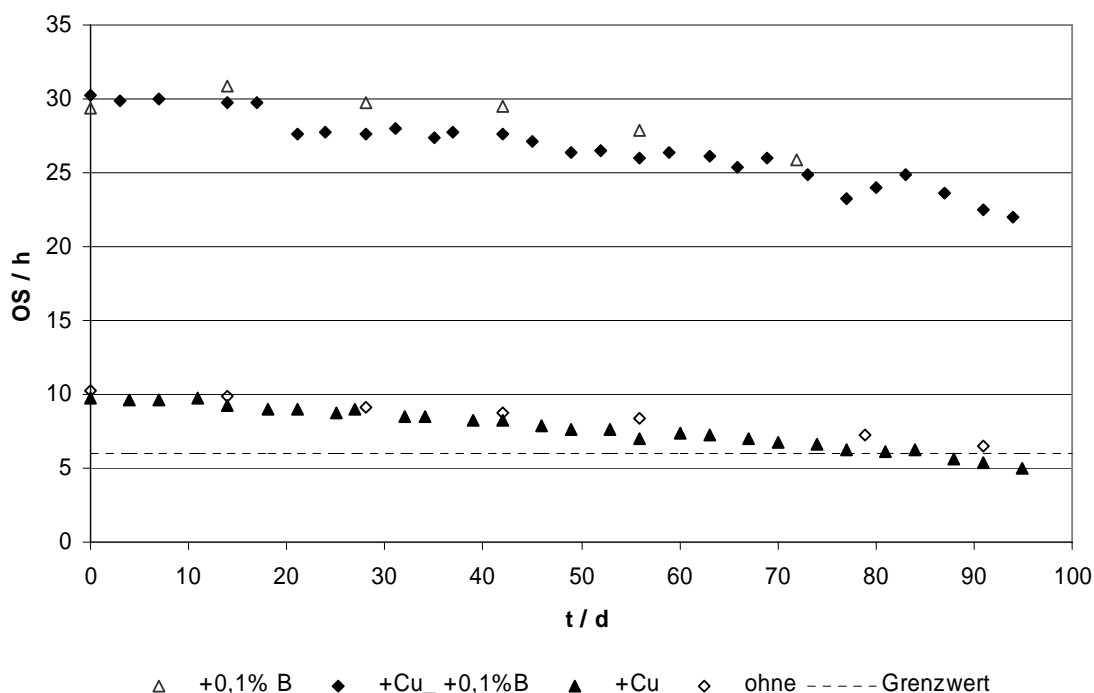
Oxidationsreaktionen wurden durch die Zugabe des katalytisch wirkenden Kupfers erheblich beschleunigt.

Bei den Rapsölproben, die vor der Dotierung mit Kupfer mit dem Antioxidans (0,1 % „Baynox® Plus“) behandelt wurden, zeigte sich eine weniger stark ausgeprägte Wirkung des Kupferzusatzes. Die Oxidationsstabilität der stabilisierten Probe mit einem Anteil von 0,1 mg/kg Kupfer betrug etwa 20 h.

Für die anschließenden Untersuchungen wurden die drei Rapsölqualitäten mit den folgenden Zusätzen behandelt:

- 1) ohne Zusatz,
- 2) mit 0,05 mg/kg Kupfer,
- 3) mit 0,05 mg/kg Kupfer und 0,1 % „Baynox®Plus“-Zusatz sowie
- 4) mit 0,1 % „Baynox®Plus“-Zusatz.

Diese Proben wurden über den Versuchszeitraum von 91 Tagen zwei Mal wöchentlich beprobt und analysiert (vgl. Abb. 4-11).



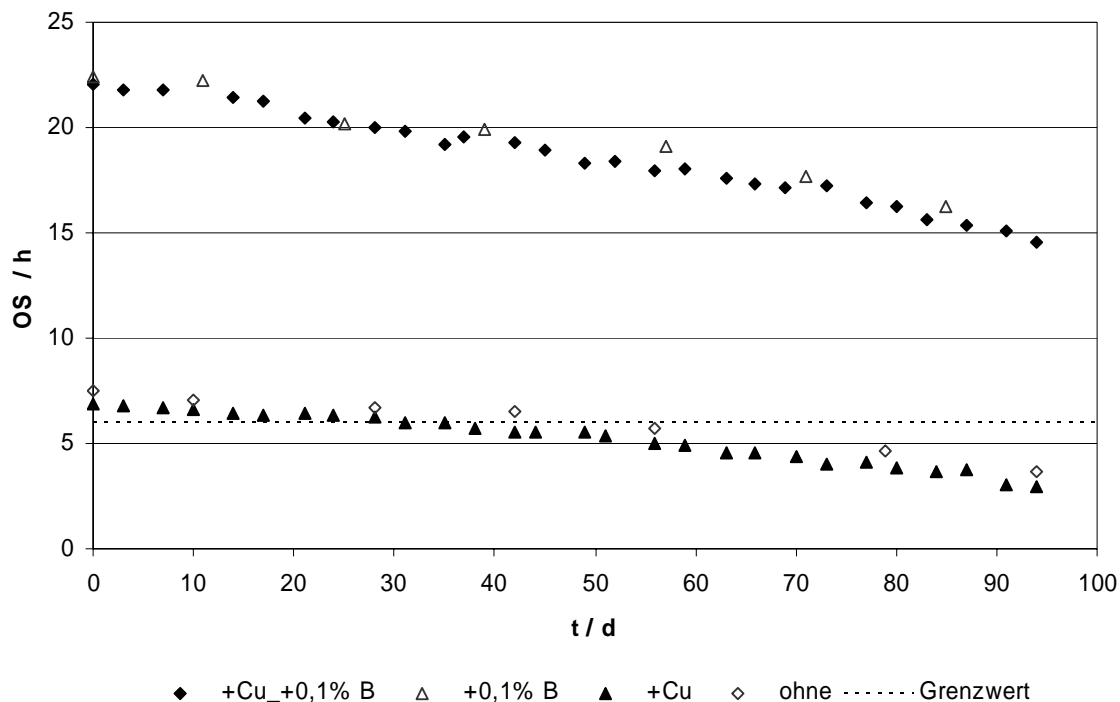
**Abb. 4-11: Oxidationsstabilität des Rapsölraffinats bei 110 °C in Abhängigkeit vom Kupferzusatz und der Lagerdauer.**

**Fig. 4-11: Oxidation stability of refined rapeseed oil at 110 °C in the presence / absence of copper depending on storage duration.**

Am Ende der Versuchsreihe wurde bei dem Rapsölraffinat eine Oxidationsstabilität von 6,5 h gemessen, wohingegen der Wert für die kupferhaltige Probe 5 h betrug

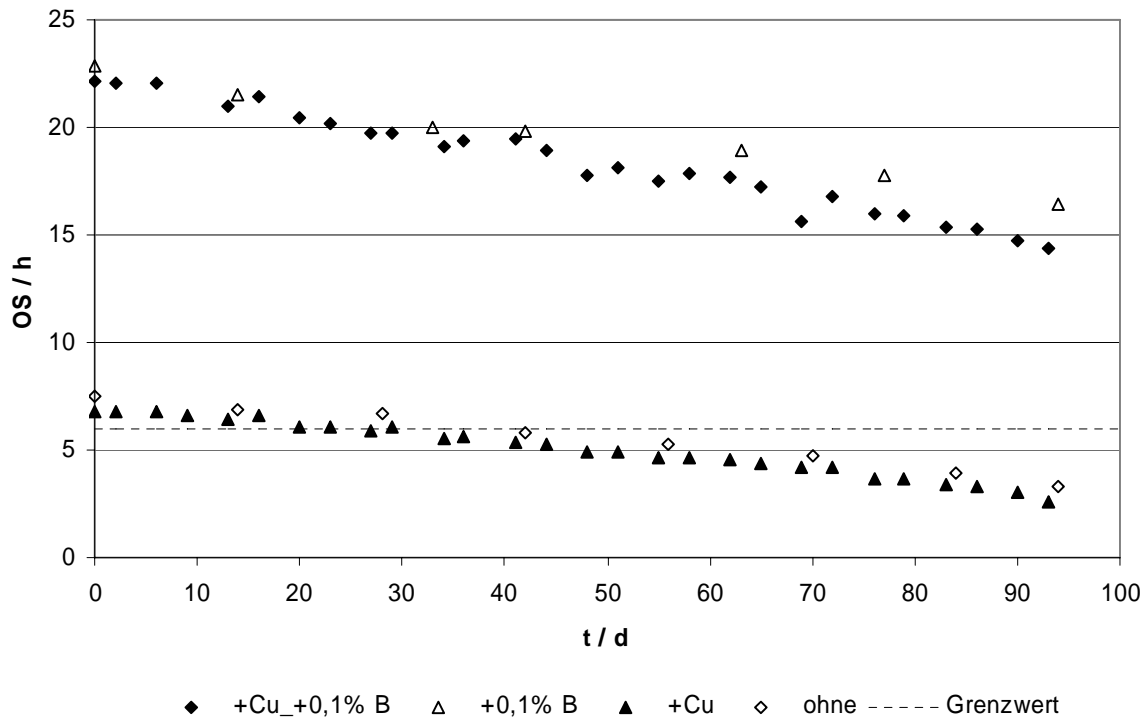
(vgl. Abb. 4-11). Bei der Probe, die vor der Dotierung mit Kupfer mit dem Antioxidationsmittel stabilisiert wurde („+Cu\_+0,1 % B“), waren die Auswirkungen des Kupferzusatzes nur gering. Zwar liegt diese Kurve geringfügig unterhalb der Kurve ohne Kupferanteil, die Oxidationsstabilitäten halten jedoch über den gesamten Versuchszeitraum den geforderten Grenzwert ein.

Wie aus den folgenden Abb. 4-12 und Abb. 4-13 ersichtlich wird, zeigt sich sowohl bei der Messreihe mit kaltgepresstem Rapsöl als auch bei der Rapsöl-Biodiesel-Mischung ein ähnliches Bild wie beim Rapsölraffinat. Die Auswirkungen der Dotierung mit Kupfer sind in allen drei Versuchsreihen sehr gering.



**Abb. 4-12: Oxidationsstabilität des kaltgepressten Rapsöls bei 110 °C in Abhängigkeit vom Kupferzusatz und der Lagerdauer.**

**Fig. 4-12: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C in the presence / absence of copper depending on storage duration.**

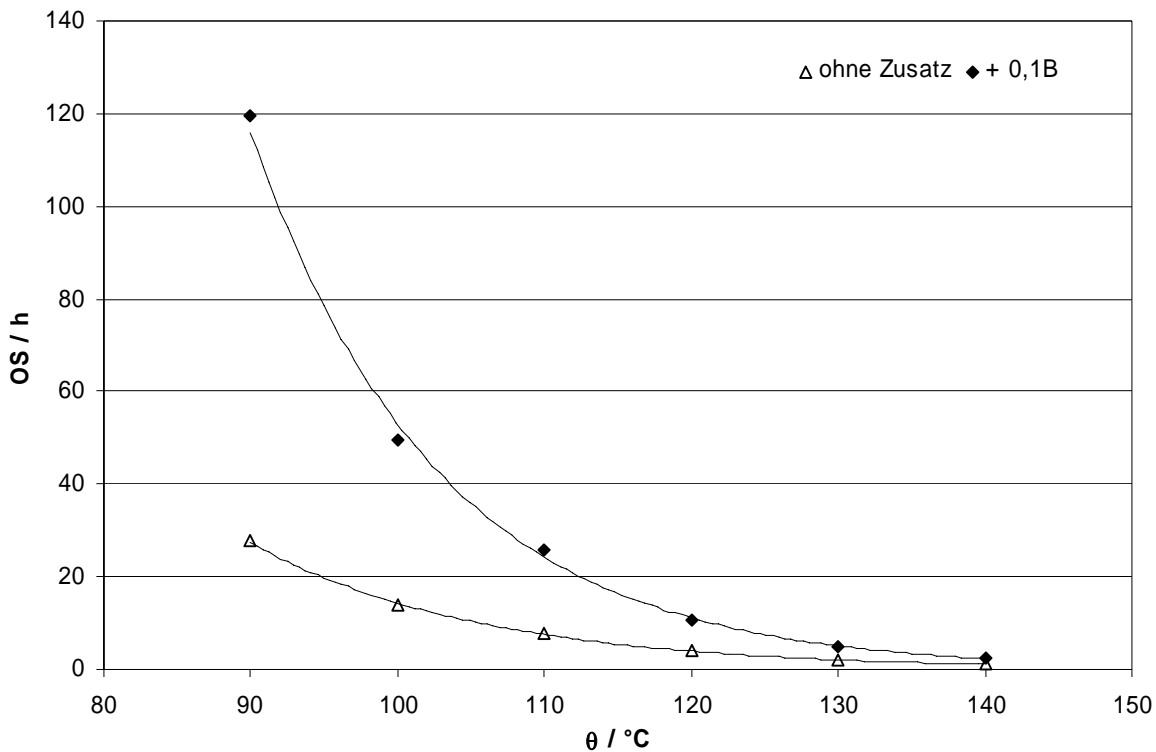


**Abb. 4-13: Oxidationsstabilität der Rapsöl-Biodiesel-Mischung bei 110 °C in Abhängigkeit vom Kupferzusatz und der Lagerdauer.**

**Fig. 4-13: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C in the presence / absence of copper depending on storage duration.**

### 4.2.3 Faktor Temperatur

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oxidationsstabilität, wurde in ersten Voruntersuchungen die Versuchstemperatur bei der „Rancimat®“-Methode variiert und die Proben mit und ohne Additivzusatz analysiert (vgl. Abb. 4-14).



**Abb. 4-14: Oxidationsstabilität von kaltgepresstem Rapsöl in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.**

**Fig. 4-14: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil depending on test temperature.**

Beide Messkurven zeigen gemäß dem Gesetz von Arrhenius (1) einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Versuchstemperatur und der resultierenden Oxidationsstabilität.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (1)$$

mit:  $k$  Geschwindigkeitskonstante  
 $A$  Häufigkeitsfaktor  
 $E_A$  Aktivierungsenergie  
 $R$  Allgemeine Gaskonstante  
 $T$  Temperatur

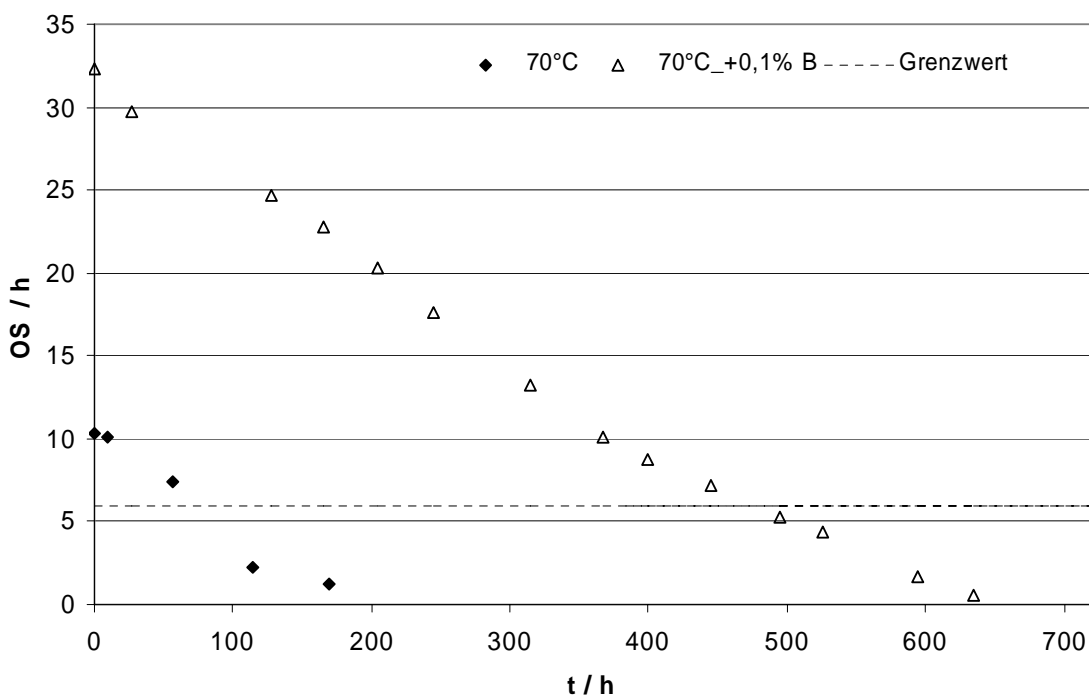
Eine Erhöhung der Temperatur um 10 K führt demnach zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit (Oxidationsgeschwindigkeit). Die in Abb. 4-14 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass dieser Zusammenhang nicht durch die Anwesenheit des Antioxidans' beeinflusst wird.

In den folgenden Messreihen wurden die verschiedenen Rapsölproben (mit und ohne Additiv) bei 70 °C gelagert. Durch die hohe Temperatur sollen gezielt die



Temperaturverhältnisse im Motor bis zur Einspritzung und deren Einfluss auf die Ölalterung simuliert werden. Außerdem sollen damit auch die Auswirkungen von bereits vorgealterten Kraftstoffteilmengen, die in den Vorratstank zurückgeführt werden, auf die Rapsölstabilität studiert werden.

Aufgrund der Vielzahl der Proben und der großen Probenmenge konnte keine Lagerung bei 70 °C im Wärmeschrank erfolgen. Die Proben wurden stattdessen mit Aluminiumfolie isoliert und abgedunkelt auf einer elektrischen Heizplatte gerührt und erwärmt. Hierbei wurde die konkrete Heizdauer der einzelnen Proben dokumentiert. Die ermittelten Oxidationsstabilitäten der wöchentlichen Probennahme wurden gegen die Heizdauer graphisch aufgetragen (vgl. Abb. 4-15).



**Abb. 4-15: Oxidationsstabilität von Rapsölraffinat bei 110 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer bei 70 °C.**

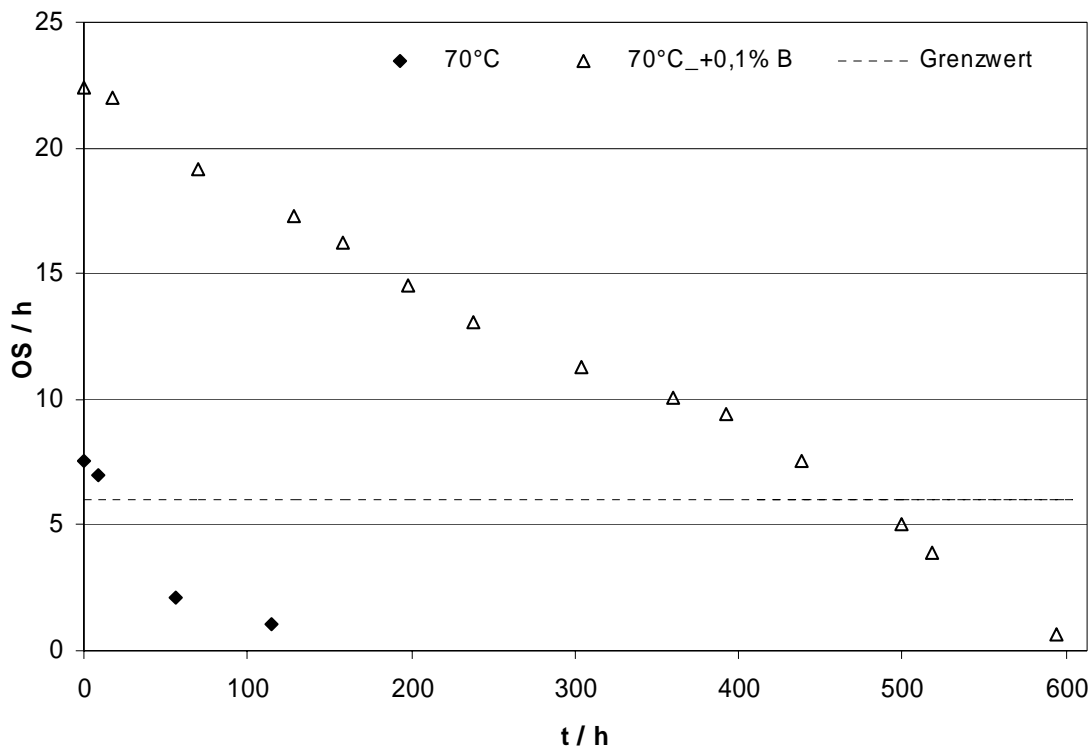
**Fig. 4-15: Oxidation stability of refined rapeseed oil at 110 °C depending on heating duration at 70 °C.**

Wie aus Abb. 4-15 ersichtlich wird, führt die Temperaturerhöhung auf 70 °C zu einer sehr starken Verschlechterung der Oxidationsstabilität der unadditivierten Rapsölprobe.

Beim Rapsölraffinat wurde eine Ausgangsoxidationsstabilität von über 10 h (gemessen bei 110 °C) bestimmt. Nachdem die Probe 114 h bei 70 °C gelagert wurde, verringerte sich die Oxidationsstabilität auf etwa 2 h. Nach einer Heizdauer von etwa 170 h betrug die resultierende Oxidationsstabilität 1,27 h. Das Erwärmen

der Probe über die Dauer von insgesamt 200 h verminderte die Oxidationsstabilität bis unterhalb des messbaren Bereichs der „Rancimat®“-Methode.

Auch bei der mit dem Antioxidationsmittel stabilisierten Probe kann der Grenzwert der Oxidationsstabilität nicht über die gesamte Versuchsdauer von 85 Tagen (entspricht 635 h reine Heizdauer) eingehalten werden. Der Grenzwert wurde nach etwa 480 h Lagerung bei 70 °C unterschritten.

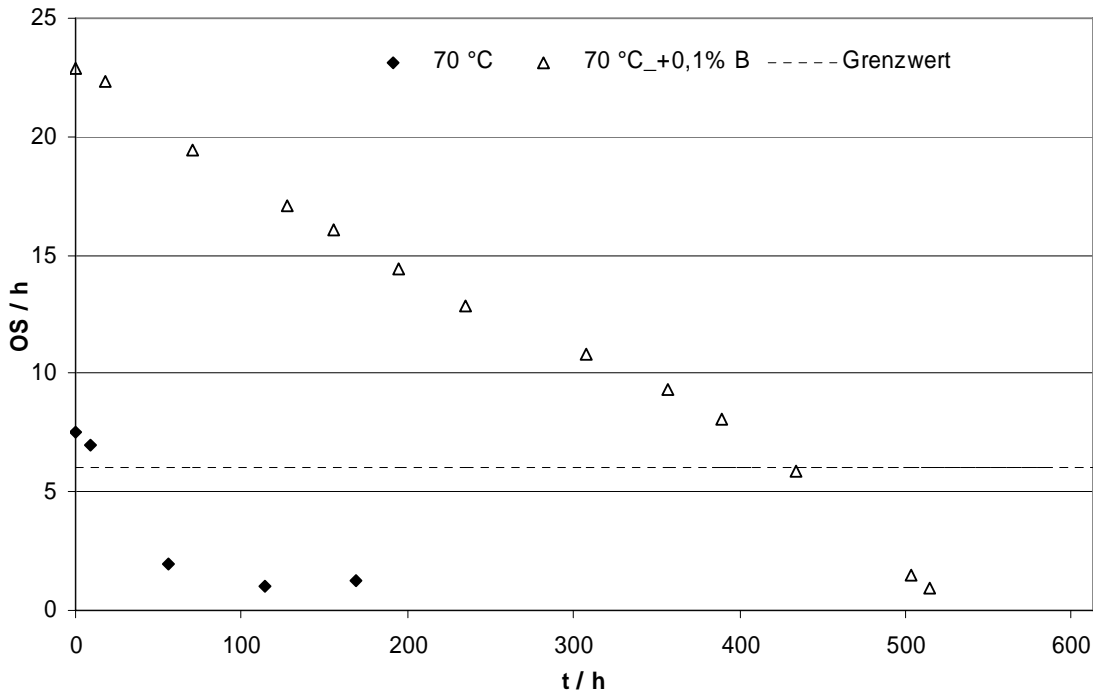


**Abb. 4-16: Oxidationsstabilität von kaltgepresstem Rapsöl bei 110 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer bei 70 °C (Messreihe 1).**

**Fig. 4-16: Oxidation stability of refined rapeseed oil at 110 °C depending on heating duration at 70 °C (1<sup>st</sup> test series).**

Die in Abb. 4-16 dargestellte Abhängigkeit der Oxidationsstabilität des kaltgepressten Rapsöls von der Lagerdauer bei 70 °C zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Abb. 4-15. Bei der Probe ohne Additivzusatz sinkt die Ausgangsstabilität nach etwa 50 h Heizdauer auf ca. zwei Stunden. Nach 60 weiteren Stunden bei 70 °C wurde eine Oxidationsstabilität von etwa einer Stunde gemessen.

Bei der Rapsölprobe mit Antioxidationsmittel ist ein linearer Abfall der Oxidationsstabilität über der Heizdauer zu erkennen. Der Grenzwert wurde nach etwa 490 h bei 70 °C unterschritten.



**Abb. 4-17: Oxidationsstabilität der Rapsöl-Biodiesel-Mischung bei 110 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer bei 70 °C.**

**Fig. 4-17: Oxidation stability of rapeseed oil-biodiesel-mixture at 110 °C depending on heating duration at 70 °C.**

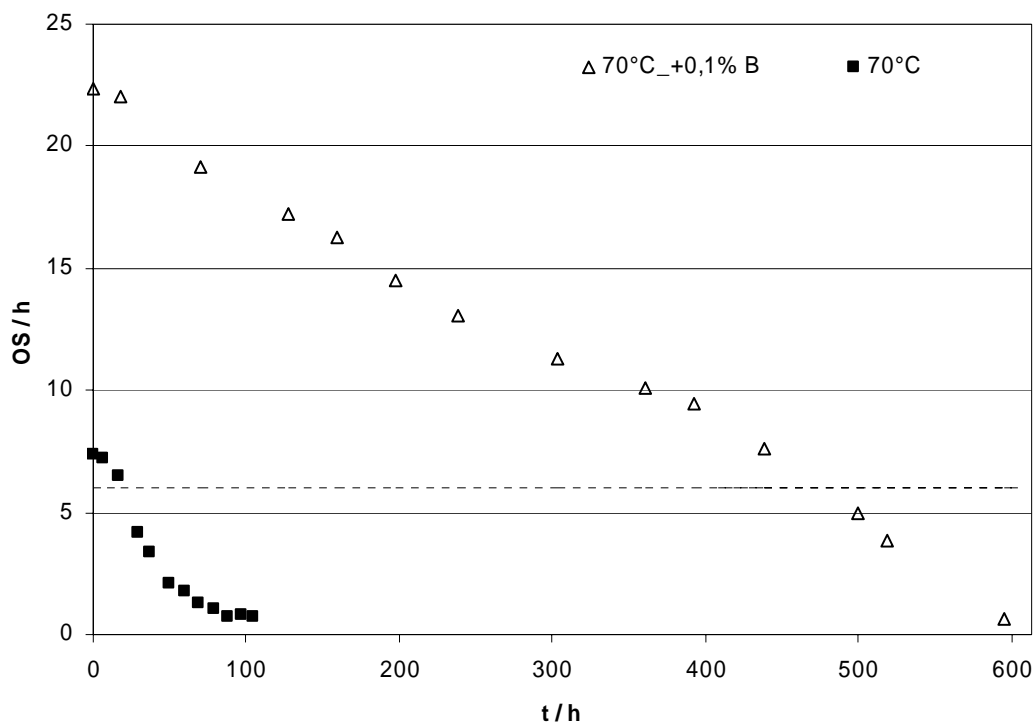
Bei der Rapsöl-Biodiesel-Mischung besteht erwartungsgemäß der gleiche Zusammenhang zwischen der Oxidationsstabilität und der Heizdauer wie bei den vorher besprochenen Messreihen (vgl. Abb. 4-17). Ohne Stabilisierung der Probe mit dem Antioxidationsmittel sinkt die Oxidationsstabilität nach wenigen Stunden Lagerung bei 70 °C unter den Grenzwert. Nach insgesamt 170 h wurde ein Messwert von etwa einer Stunde erreicht. Mit Additivierung hingegen erfolgte die Unterschreitung des Grenzwertes erst nach etwa 430 h.

Im Vergleich zu den in Abb. 4-16 dargestellten Ergebnissen für das kaltgepresste Rapsöl ist festzustellen, dass die mit dem Antioxidationsmittel stabilisierte Mischung mit einem Anteil an 2,8 % Biodiesel zwar eine höhere Ausgangsstabilität aufwies als das stabilisierte kaltgepresste Rapsöl, der Grenzwert der Oxidationsstabilität jedoch nach einer kürzeren Heizdauer unterschritten wurde. Da bei beiden Proben die gleiche Charge des kaltgepressten Rapsöls verwendet wurde, muss der Stabilitätsverlust durch den Biodiesel in der Mischung verursacht worden sein.

Die im Vorfeld bestimmte Oxidationsstabilität bei 110 °C des verwendeten Biodiesels lag bei 9,4 h. Da es sich bei dem in dieser Studie verwendeten Antioxidationsmittel um ein Biodiesel-Additiv handelt, kann davon ausgegangen werden, dass ebenso der Biodiesel-Anteil in der hier untersuchten Mischung

stabilisiert wird. Es wurden jedoch keine weiteren Analysen an der Biodiesel-Probe hinsichtlich der Wirksamkeit des Additivs durchgeführt. Demzufolge sind die Auswirkungen der erhöhten Lagertemperatur auf die Oxidationsstabilität des Biodiesel-Anteils nicht bekannt.

Die oben aufgeführten Resultate verdeutlichen, dass eine Erhöhung der Lagertemperatur auf 70 °C einen erheblichen Einfluss auf die Oxidationsstabilität der verschiedenen Rapsölqualitäten hat. Zur genaueren Charakterisierung wurde in einer weiteren Versuchsreihe (Messreihe 2) kaltgepresstes Rapsöl auf die oben beschriebene Weise, jedoch mit kürzeren Probenahmeintervallen vermessen (vgl. Abb. 4-18).



**Abb. 4-18: Oxidationsstabilität von kaltgepresstem Rapsöl bei 110 °C in Abhängigkeit von der Heizdauer bei 70 °C (Messreihe 2).**

**Fig. 4-18: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C depending on heating duration at 70 °C (2<sup>nd</sup> test series).**

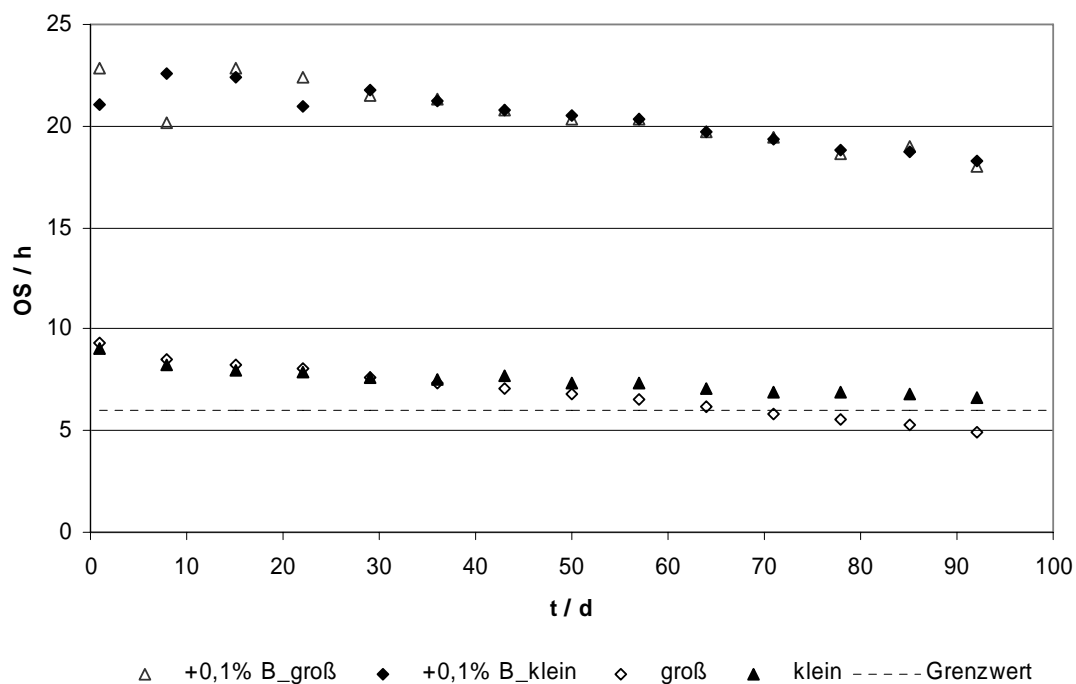
Die hier dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Temperatureinwirkung und der daraus resultierenden Oxidationsstabilität besteht. Die Oxidationsstabilität sinkt von einem Ausgangswert von 7,4 h nach etwa zwanzigstündiger Heizdauer unter den Grenzwert, bis die Messwerte schließlich zum Ende der Versuchsreihe (nach 100 h) einen nahezu konstanten Wert von 0,7 h annehmen.

Diese Resultate veranschaulichen die beträchtliche Gefahr des Stabilitätsverlustes, der das Rapsöl im Vorratstank der Maschine ausgesetzt ist. Die Kraftstoffmengen,

die zur Kühlung der Einspritzpumpe verwendet werden, werden teilweise auf bis zu 70 °C erhitzt und anschließend wieder in den Vorratstank zurückgeführt, wo es zur Vermischung mit dem Tankinhalt kommen kann. Da diese Prozedur ständig wiederholt wird, kann es auf diese Weise zu einer regelrechten Voralterung des Rapsöls im Kraftstofftank kommen, bevor es im Motor verbrannt wird. Somit kann nicht gewährleistet werden, dass der Vorratstank über den Zeitraum des Einsatzes normgerechten Kraftstoff enthält. Durch die Additivierung mit einem Antioxidationsmittel kann trotz dieser hohen Temperaturen bis zu einem gewissen Maß, d. h. einer Gesamtheizdauer von 430 h, eine Oxidationsstabilität nach Norm garantiert werden.

#### **4.2.4 Faktor Oberfläche**

Im letzten Arbeitspaket dieses Vorhabens wurden die Verhältnisse eines halbleeren Lagertanks simuliert. Hierzu wurde je ein Liter der Probe in einen 5.000 ml-Maßkolben gefüllt, dieser einmal täglich umgeschwenkt und wöchentlich beprobt. Nach Entnahme einer 30 ml-Rapsölprobe erfolgte unverzüglich die Analyse der Oxidationsstabilität. Über den Versuchszeitraum von 91 Tagen konnte trotz der Entnahme von Proben eine annähernd konstante Oberflächengröße von  $A_1 = 346,4 \text{ cm}^2$  (Durchmesser  $d_1 = 21 \text{ cm}$ ) gewährleistet werden. Auf die gleiche Weise wurden Vergleichsproben im 1.000 ml-Messzylinder (Durchmesser  $d_2 = 7 \text{ cm}$ ) untersucht. Diese Probenoberfläche ( $A_2 = 38,5 \text{ cm}^2$ ) war um den Faktor neun kleiner als die des 5.000 ml-Maßkolbens und sollte zur Simulation eines vollen Lagertanks dienen.

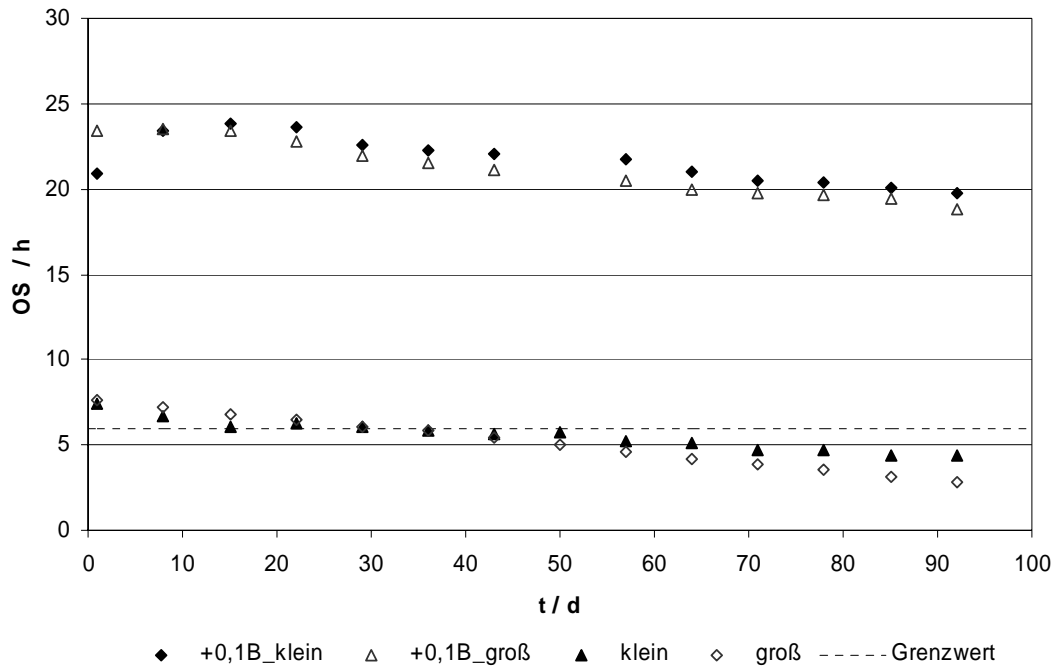


**Abb. 4-19: Oxidationsstabilität von Rapsölraffinat bei 110 °C in Abhängigkeit von der Oberflächengröße.**

**Fig. 4-19: Oxidation stability of refined rapeseed oil at 110 °C depending on surface size.**

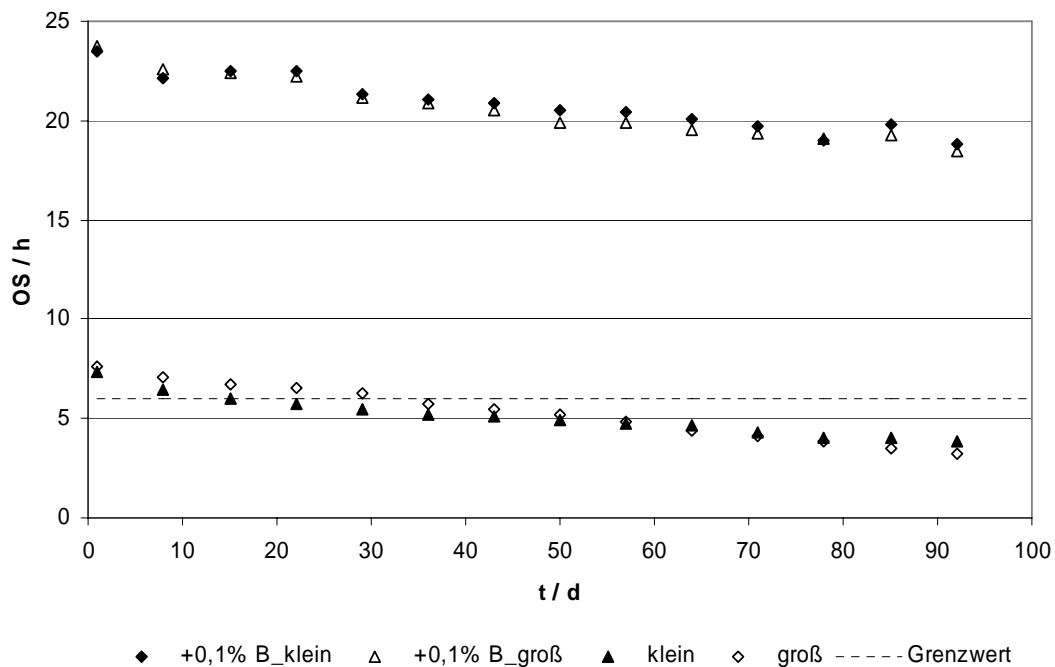
Die Ausgangsstabilität des Rapsölraffinats betrug etwa 9 h. Wie aus Abb. 4-19 erkennbar ist, unterschreitet die Probe mit der großen Oberfläche ohne Additiv den Grenzwert der Oxidationsstabilität nach etwa 60 Tagen. Der Messwert der Probe mit der kleinen Oberfläche liegt während des gesamten Versuchszeitraums knapp oberhalb des Grenzwertes von 6 h. Am Ende der Versuchsdauer deutet sich hier ein geringer Einfluss des Faktors Oberfläche auf die Stabilität der nicht additivierten Probe an. Bei den mit dem Antioxidationsmittel stabilisierten Proben sank die Oxidationsstabilität von anfangs etwa 22 h auf 18 h am Versuchsende, unabhängig von der Oberflächengröße.

Bei den beiden anderen Rapsölqualitäten ergaben sich die in den Abb. 4-20 und Abb. 4-21 dargestellten Versuchsverläufe.



**Abb. 4-20: Oxidationsstabilität von kaltgepresstem Rapsöl bei 110 °C in Abhängigkeit von der Oberflächengröße.**

*Fig. 4-20: Oxidation stability of cold pressed rapeseed oil at 110 °C depending on surface size.*



**Abb. 4-21: Oxidationsstabilität der Rapsöl-Biodiesel-Mischung bei 110 °C in Abhängigkeit von der Oberflächengröße.**

*Fig. 4-21: Oxidation stability of rapeseed oil-biodiesel-mixture at 110 °C depending on surface size.*

Zu Beginn der Messreihen wiesen sowohl das kaltgepresste Rapsöl als auch die Rapsöl-Biodiesel-Mischung ohne Additiv eine Oxidationsstabilität von etwa 7,5 h auf, wohingegen die stabilisierten Proben einen Ausgangswert von größer als 20 h ergaben. Aufgrund der niedrigeren Anfangsstabilität des kaltgepressten Öls, das auch Bestandteil der Rapsöl-Biodiesel-Mischung ist, wird bei den unadditivierten Proben der Grenzwert der Oxidationsstabilität deutlich früher (nach ca. 35 Tagen) als beim Raffinat unterschritten. Ein geringer Einfluss des Faktors Oberfläche auf die Oxidationsstabilität des unadditivierten Öls deutet sich in Abb. 4-20 ebenfalls an. Die entsprechenden Proben mit Antioxidans werden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht durch die Vergrößerung der Oberfläche beeinflusst und halten den Grenzwert von 6 h über die Versuchsdauer sicher ein.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass der Einfluss des Faktors Oberfläche auf die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs bei dem gewählten Oberflächenverhältnis nicht signifikant ist. Bei den nicht stabilisierten Rapsölproben mit einer großen Kraftstoffoberfläche sinkt die Oxidationsstabilität gegen Ende der Versuchsdauer tendenziell etwas schneller unter den Grenzwert als bei einer kleineren Oberfläche. Auf den Praxisgebrauch und die entsprechenden Lagerbedingungen bezogen bedeutet dies, dass kleine Mengen Rapsöl in halbleeren Lagertanks etwas anfälliger für den oxidativen Abbau sind, jedoch mit einem Antioxidationsmittel ausreichend stabilisiert werden können.

## **5 Schlussfolgerungen**

Im Verlauf der durchgeführten Untersuchungen wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den drei Rapsölkraftstoffqualitäten (Rapsölraffinat, kaltgepresstes Rapsöl, Rapsöl-Biodiesel-Mischung) bezüglich der Lagerstabilität bei gleicher Ausgangsstabilität festgestellt.

Von den im Rahmen dieses Forschungsvorhabens analysierten Einflussfaktoren auf die Oxidationsstabilität der Rapsölproben zeigten Temperaturerhöhung sowie Schwermetallspuren die schwerwiegendsten Auswirkungen, d. h. die Stabilitäten der Kraftstoffproben wurden erheblich verringert. Da im Praxisgebrauch von Rapsölkraftstoff z. B. durch verkupferte Bauteile an der Einspritzpumpe bzw. verkupferte Leitungen eine Kontamination des Öls mit Kupferspuren eintreten kann, ist zur Gewährleistung der Rapsölqualität bzw. der geforderten Lagerstabilität eine frühzeitige Additivierung mit einem Antioxidationsmittel erforderlich. Ebenso lassen die erhaltenen Ergebnisse die Schlussfolgerung zu, dass die Qualität von Rapsölkraftstoff, der im Motor hohen Temperaturen ausgesetzt ist, stark



beeinträchtigt wird und der Kraftstoff demzufolge vor dem Einsatz ausreichend mit einem Antioxidationsmittel stabilisiert werden sollte.

Basierend auf den Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit der Oxidationsstabilität von den Faktoren Rühren sowie Oberflächengröße kann als Konsequenz herausgestellt werden, dass häufiges Umpumpen des Lagertankinhaltes bzw. größere Kraftstoffoberflächen im halbleeren Tank die Lagerstabilität nur geringfügig beeinträchtigen und vernachlässigbar sind.

Die Resultate verdeutlichen, dass der Einsatz von Antioxidantien normkonform und sinnvoll ist, da dadurch die Schaffung einer Qualitätsreserve für Transport, Lagerung und Anwendung erfolgt.

## **6            Verwendete Fachliteratur**

EVANS, C.D., A.W. SCHWAB, H.A. MOSER, J.E. HAWLEY, E.H. MELVIN, 1951: The Flavor Problem of Soybean Oil. VII. Effect of Trace Metals. Journal of the American Oil Chemists Society 28 68-73.

ANDERSSON, K., LINGBERT, H., 1998: Influence of Oxygen and Copper Concentration on Lipid Oxidation in Rapeseed Oil. Journal of the American Oil Chemists Society 75 1041-1046.

ORLIEN, V., J. RISBO, H. RANTANEN, L.H. SKIBSTED, 2006: Temperature-dependency of rate of oxidation of rapeseed oil encapsulated in a glassy food matrix. Food Chemistry 97 37-46.