

Untersuchung Mischungseffekte paraffinischer Brennstoffe mit mineralölstämmigen Restmengen im Tank

Metalia Irawan-Pieperhoff¹, Laurin Grabler, Wolfgang Schrader²

¹OWI Science4Fuels, Kaiserstr.100, 52134 Herzogenrath, +49-2407 – 9518137,
E-mail: m.irawan-pieperhoff@owi-aachen.de, www.owi-aachen.de

²Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, +49.208.306-2271, E-mail: grabler@kofo.mpg.de, www.kofo.mpg.de

Kurzfassung: Die Vornorm DIN/TS 51603-8 [1] strebt den Einsatz alternativer paraffinischer Produkte zur CO₂-Minderung im Heizölmarkt an. Damit wäre die Betankung von Heizölverbraucheranlagen mit 100 % paraffinischem Heizöl möglich, derzeit sind nur bis zu 30 % zulässig. Wird paraffinischer Brennstoff in einen nicht vollständig entleerten Tank getankt, kommt es zu einer Vermischung mit dem (meist schon mehrere Jahre alten) konventionellen Heizöl. Je nach Restfüllstand des Tanks sind Mischungsverhältnisse zwischen 20 % und 50 % Altprodukt in Paraffin zu erwarten. Paraffine sind im Gegensatz zu Mineralölprodukten unpolare Produkte. Die Löslichkeit von polaren Altprodukten ist daher geringer. Im Gegensatz zu einer Betankung mit dem gleichen Produkt können aufgrund der chemisch-physikalischen Unterschiede einige Schwierigkeiten auftreten. Die resultierenden Gemische im Tank bestehen nach der Betankung zum überwiegenden Teil aus Paraffin, enthalten aber zusätzlich Alterungsprodukte aus dem Altöl und ggf. Sedimente. Einerseits ist es möglich, dass die überwiegend sauerstoffhaltigen und damit polaren Alterungsprodukte aus dem paraffinreichen, unpolaren Gemisch leichter ausfallen. Je nach Additivierung und Dauer der Ruhezeit zwischen Betankung und Wiederinbetriebnahme können die Sedimente auch durch die Verwirbelung während des Betankungsvorgangs mobilisiert und in den Kraftstofffilter transportiert werden, so dass dieser verstopft. In Abhängigkeit von den sich einstellenden Mischungsverhältnissen im Tank können weitere ungünstige Mischungseffekte auftreten. Zu all diesen möglichen Problemen liegen bisher keine ausreichenden Erkenntnisse vor. Es ist unklar, welche Wechselwirkungen von paraffinischen Produkten mit mineralölstämmigen Altprodukten zu erwarten sind. Um Paraffine auch in reiner Form im Heizölbereich einsetzen zu können, muss jedoch geklärt werden, inwieweit die oben beschriebenen und ggf. weitere Effekte auftreten und wie sie vermieden werden können. Dies soll im Rahmen eines IGF-geförderten Projektes untersucht werden. In einem ersten Schritt sollen Mischungen aus einem Altprodukt und einem frischen Paraffinprodukt in unterschiedlichen Mengenverhältnissen zwischen 20 % und 50 % Altprodukt in Paraffin hergestellt werden. Bei dem Paraffin kann z.B. zwischen unterschiedlich additiverter Ware unterschieden werden, um auch den Einfluss von Reinigungsadditiven zu untersuchen.

Um die Wechselwirkung der frisch gemischten Blends auch hinsichtlich ihres Verhaltens bei längerer Lagerung (detailliert) analytisch und anwendungstechnisch untersuchen zu können, wird daher eine Langzeitlagerung der Kraftstoffe durchgeführt. Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Kraft- und Brennstoffen mit realen Brennerkomponenten soll ein

Kreislaufprüfstand wie der ATES-Prüfstand der DGMK 729 [2] eingesetzt werden. Er bildet ein Heizölbrennersystem vom Vorratsbehälter bis zur Düse nach. In einem kleinen Volumen werden die Brennstoffgemische durch Temperatur und Licht anwendungsnah in verkürzter Zeit gealtert. Erwartete Einflussfaktoren sind das Mischungsverhältnis (HEL/FTS), die Additivierung, die Ruhezeit nach dem Mischen bis zum Beginn des Filterversuchs sowie das Alter und der Zustand des zugeführten Altöls.

Die Vermischungseffekte von mineralölstämmigen Tankrückständen mit frischen synthetischen paraffinischen Heizölen werden sowohl im technischen Bereich als auch auf molekularer Ebene untersucht.

Von den gealterten Produkten werden die flüssige Brennstoffphase und das ausgefällte Sediment untersucht. Dabei werden die Standardanalyseverfahren wie Oxidationsstabilität, Gesamtverschmutzung, Aromatengehalt, Destillationsverlauf und Wassergehalt durchgeführt. Darüber hinaus werden analytische Methoden für die Untersuchung von Feststoffen und flüssigen Komponenten entwickelt, unter anderem mittels hochauflösender Massenspektrometrie [3].

Die Ergebnisse der experimentellen Lagerung von Heizölgemischen mit paraffinischen Brennstoffen sowohl im Modell der offenen Tanklagerung als auch im simulierten technischen Betrieb des ATES-Prüfstandes zeigen zum jetzigen Zeitpunkt keine qualitativen Unterschiede zwischen den beiden Heizöltypen hinsichtlich ihrer Lagerstabilität. Auch eine gemeinsame Lagerung im Rahmen eines Übergangsprozesses erscheint zum jetzigen Zeitpunkt möglich, da die Blends innerhalb der technischen Parameter bleiben.

Keywords: Paraffin, Heizöl, Mischungseffekte, Alterung

1 Einleitung

Die Europäische Union und die Bundesregierung haben ihre Klimaschutzziele mit dem Green Deal 2020" und dem Entwurf des Bundesklimaschutzgesetzes 2021 verschärft, um die Energiewende schneller voranzutreiben. Die Novelle des Bundesklimaschutzgesetzes sieht die Klimaneutralität Deutschlands bis 2045 sowie verschärfte Zwischenziele vor. Die Treibhausgasemissionen sollen bis 2030 um 65 Prozent und bis 2040 um 88 Prozent gegenüber 1990 gesenkt werden. (Stand 11.08.2021). [4][5][6][7][8][9][10]

Diese Herausforderung gilt für den Raumwärmemarkt. Im Jahr 2020 wurden in Deutschland rund 15,6 Mio. t leichtes Heizöl abgesetzt. Damit wurden die rund 5,4 Millionen in Deutschland existierenden Ölheizungen versorgt. Etwa ein Viertel (25,6 %) der deutschen Haushalte wird mit einer Ölheizung beheizt. [11][12][13]

Heizungsanlagen sind in der Regel sehr langlebig. Zudem kann nicht jede Ölheizung durch andere Technologien ersetzt werden, da insbesondere im ländlichen Raum technische sinnvolle Alternativen, wie z.B. ein Gasnetz, nicht vorhanden sind. Daher ist die Hybridisierung solcher Ölheizungen, z.B. durch die Kombination mit Solarthermie oder einer Wärmepumpe, und der Einsatz THG-reduzierter flüssiger Brennstoffe, wie synthetischer Brennstoffe, notwendig, um THG-Emissionen zu reduzieren, den Kohlenstoffkreislauf zu schließen und eine Sektorkopplung zwischen Energiewirtschaft und Wärmemarkt zu erreichen. [12][14]

In den letzten Jahren ist die Zahl der neu entwickelten biogenen und synthetischen Brenn- und Kraftstoffe stetig gestiegen. Die neueste Generation sind die so genannten E-Fuels, die durch die Erzeugung von regenerativem Wasserstoff synthetisch hergestellt werden. Die Kohlenstoffquelle kann dabei unterschiedlich sein, entweder CO₂ aus der Luft oder aus Abgasen oder auch Kohlenstoff aus Biomasse. Durch dieses CO₂-Recycling sind diese Brenn- und Kraftstoffe klimafreundlich - im besten Fall sogar vollständig CO₂-neutral. Die bekannteste Variante, flüssige Energieträger aus CO₂ und H₂ herzustellen, ist die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS), bei der je nach Reaktionsbedingungen Paraffine unterschiedlicher Kettenlänge entstehen. Der Hauptunterschied zwischen solchen E-Fuels aus der Fischer-Tropsch-Synthese und Mitteldestillaten aus Erdöl liegt im Aromatenanteil und damit in der daraus resultierenden Polarität bzw. Polarisierbarkeit. Während Mitteldestillate je nach Erdölquelle zwischen 20 % und 40 % Aromaten enthalten, sind FTS-Syntheseprodukte nahezu aromatenfrei.

Die daraus resultierenden Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften sind erheblich. Paraffine sind aufgrund der engen chemischen Bindungspalette und des hohen Sättigungsgrades in der Regel deutlich langzeitstabiler. Frische FTS-Produkte erreichen im PetroOxy-Test (Oxidationsstabilität) oft vergleichbare Induktionszeiten wie frische mineralölbasische Heizöle oder Mitteldestillate. Bei Langzeitlagerung sinkt die gemessene Induktionszeit der gealterten FTS-Produkte jedoch kaum. Dies ist auf den hohen Sättigungsgrad zurückzuführen, wodurch weniger Angriffspunkte für Reaktionen mit Sauerstoff zur Verfügung stehen.

Im Gegensatz zu Erdölprodukten sind Paraffine außerdem unpolare Produkte. Die Löslichkeit polarer Alterungsprodukte ist daher geringer. Wird daher ein paraffinischer Brennstoff in einen nicht vollständig entleerten Tank getankt, kommt es zu einer Vermischung mit dem (meist schon mehrere Jahre alten) konventionellen Heizöl. Je nach Restfüllstand des Tanks sind Mischungsverhältnisse zwischen 10 % und 50 % Altprodukt in Paraffin zu erwarten. Im Gegensatz zur Betankung mit sortenreinem Produkt können hier aufgrund der oben beschriebenen Unterschiede einige Schwierigkeiten auftreten. Die resultierenden Mischungen im Tank bestehen nach der Betankung zum größten Teil aus Paraffin, aber auch aus Alterungsprodukten des Altöls und ggf. aus Sedimenten. Durch diese Vermischung können verschiedene Effekte auftreten. Zum einen ist es möglich, dass die überwiegend sauerstoffhaltigen und damit polaren Alterungsprodukte aus dem paraffinreichen, unpolaren Gemisch leichter ausfallen. Je nach Additivierung und Dauer der Ruhezeit zwischen Betankung und Wiederinbetriebnahme können auch Sedimente durch die Verwirbelung beim Betankungsvorgang mobilisiert und in den Vorfilter transportiert werden, so dass dieser verstopft. Je nach Mischungsverhältnis, das sich im Tank einstellt, können weitere ungünstige Mischungseffekte auftreten.

Zu all diesen möglichen Problemen liegen bisher keine ausreichenden Erkenntnisse vor.

Es ist unklar, welche Wechselwirkungen von AGV-Produkten mit mineralölbasierten Altprodukten zu erwarten sind. Um jedoch, wie in der Vornorm 51603-8 vorgesehen, Paraffine auch in reiner Form im Heizölbereich einsetzen zu können, muss geklärt werden, inwieweit die oben beschriebenen und ggf. weiteren Effekte auftreten und wie sie vermieden werden können.

Die Wechselwirkung der neu zusammengestellten Gemische sowie ihr Verhalten bei einer länger andauernden Lagerung soll in diesem Projekt sowohl in (detail-)analytischer als auch

in anwendungstechnischer Hinsicht untersucht werden. Dazu wird eine Langzeitlagerung der Brennstoffe durchgeführt. Die Wechselwirkung von Kraft- und Brennstoffen mit realen Brennerkomponenten soll mit Hilfe eines Kreislaufprüfstandes, wie er im ATES-Prüfstand der DGMK 729 [2] eingesetzt wird, untersucht werden.

Die Beurteilung der Verwendbarkeit von Mischungen aus paraffinischen Brennstoffen und Heizöl EL sa in Heizöl-Brennersystemen vor dem Hintergrund zukünftig längerer Lagerzeiten ist für die Sicherstellung der Verfügbarkeit und Zuverlässigkeit von Brennersystemen zwingend erforderlich. Das Ergebnis soll eine unbedenkliche Befüllung von Heizöltanks mit Restmengen an Mineralölen mit frischen Paraffinen ermöglichen.

2 Methodik

Um das Projektziel zu erreichen, wurden verschiedene Brennstoffe beschafft. Als Frischware wurden zwei Paraffine ausgewählt, die die Anforderungen an Heizöl EL P (DIN/TS 51603-8) erfüllen, nämlich GtL (Gas to Liquid) und HVO (Hydrotreated Vegetables Oils) mit unterschiedlicher Additivierung, um auch den Einfluss von Clean-up-Additiven zu untersuchen. Als Altprodukte wurden ältere Heizöle ausgewählt, deren Inhaltsstoffe bei Anlieferung und Betankung die Anforderungen an Heizöl EL (DIN 51603-1) erfüllten (normkonform) und nicht mehr erfüllten (nicht normkonform). HEL 1 ist die Bezeichnung für drei Jahre altes Heizöl EL sa aus einem Erdtank, das noch normgerecht ist, während HEL 2 für fünf Jahre altes Heizöl EL sa aus einem Kunststofftank mit Restablagerungen steht, welches nicht mehr normgerecht ist. Dementsprechend ist der Brennstoff dunkler als HEL 1. Die Mischungen wurden aus gealterten Heizölen und frischen paraffinischen Brennstoffen (20 % bis 50 % Altöl in Paraffinen) hergestellt.

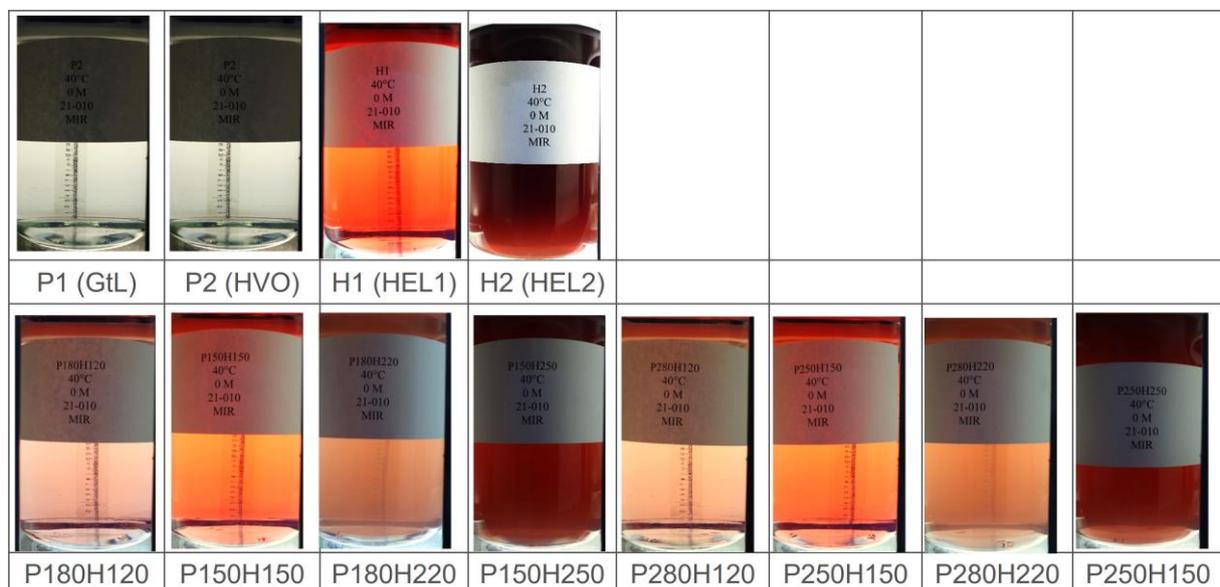


Abbildung 2-1 Brennstoff- und Blendmatrix

Um das Verhalten bei längerer Lagerung analytisch untersuchen zu können, wird daher eine Langzeitlagerung der Gemische bis zu 18 Monaten in offenen Glasbehältern durchgeführt. Für Glas spricht, dass es inert ist, so dass alle auftretenden Veränderungen ausschließlich auf die Brennstoffe zurückzuführen sind und zusätzliche, schwer zu differenzierende

Wechselwirkungen mit den Materialien nicht auftreten. Weiterhin bleiben die Glasbehälter unverschlossen, so dass die Atmosphäre in realen Tanks einschließlich der Tankatmung nachgebildet werden kann. Eine Lagertemperatur von 40 °C wird gewählt, da davon ausgegangen wird, dass sich dadurch die Alterungsmechanismen der Brennstoffe und Gemische im Vergleich zur realen Lagertemperatur nicht verändern, sondern nur beschleunigen. Daher können mit einer etwas höheren Lagertemperatur längere reale Lagerungsvorgänge nachgebildet werden. Durch periodische Auslagerung und Untersuchung der Mischungen kann das Langzeitverhalten ermittelt werden.

Darüber hinaus werden anwendungstechnische Untersuchungen an ausgewählten Brennstoffen und Mischungen durchgeführt. Mit Hilfe des im Vorhaben DGMK 729 (IGF-Nr. 16967 N) entwickelten ATES-Prüfstandes soll die Wechselwirkung der Paraffin-Altöl-Gemische mit gängigen Heizöl-Brennerkomponenten innerhalb von maximal 1.000 Betriebsstunden untersucht werden. Da es sich um einen Kreislaufprüfstand handelt, wird für die Untersuchungen nur ein geringes Brennstoffvolumen von 5 Liter benötigt. Er bildet ein Heizölbrennersystem vom Vorratsbehälter bis zur Düse nach. Mit dem geringen Volumen von 5 Liter werden die Gemische durch Temperatur bis zu 90 °C und Licht anwendungsnah in verkürzter Zeit gealtert.

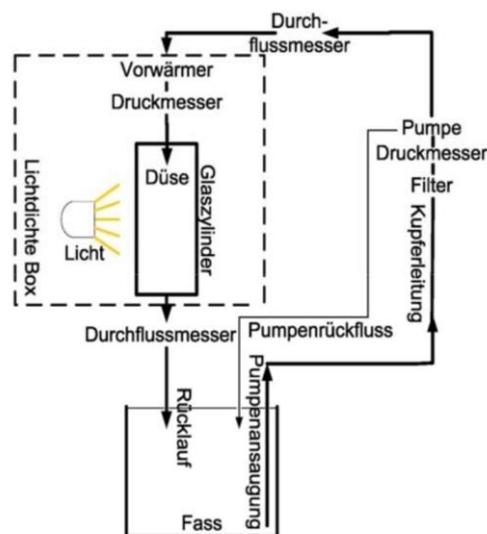


Abbildung 2-2 Fließbild des anwendungstechnischen Prüfstands (ATES) aus dem Projekt DGMK 729

Die Mischungen werden unmittelbar nach dem Mischen, nach einer Ruhezeit und nach einer Alterungszeit untersucht. Bei der Untersuchung der Gemische unmittelbar nach dem Mischen befinden sich eventuelle Ausfällungen noch in den Bulk-Flüssigkeit. Auf diese Weise wird der Betrieb eines Kessels unmittelbar nach der Befüllung simuliert. Nach einer Ruhezeit ist ein Großteil der Ausfällungen bereits sedimentiert, befindet sich am Boden des Behälters und gelangt somit nicht in den Brenner bzw. die vorgeschalteten Komponenten. Die Untersuchung von gealterten Gemischen bildet den Betrieb des Kessels einige Monate bis Jahre nach der Betankung von Paraffinen auf mineralölstämmigem Altöl nach und berücksichtigt mögliche Wechselwirkungen zwischen Altöl und frischem paraffinischem Brennstoff.

Die Mischungseffekte von mineralölstämmigen Tankrückständen mit frischen synthetischen paraffinischen Heizölen werden sowohl im technischen Bereich als auch auf molekularer Ebene untersucht. Von den gealterten Produkten werden die flüssige Brennstoffphase und

das ausgefällte Sediment untersucht. Dabei werden die Standardanalysen wie Oxidationsstabilität, Gesamtverschmutzung, Aromatengehalt, Destillationsverlauf und Wassergehalt durchgeführt. Neben den Anforderungen nach DIN 51603-1 für Heizöl EL und DIN/TS 51603-8 für Heizöl EL P werden insbesondere die Eigenschaften betrachtet, die sich typischerweise bei der Brennstoffalterung verändern.

Darüber hinaus werden analytische Methoden zur Untersuchung von Feststoffen und flüssigen Komponenten entwickelt, unter anderem mittels hochauflösender Massenspektrometrie [3]. Die hochauflösende Massenspektrometrie eignet sich besonders für die detaillierte Analyse komplexer Probengemische. Durch die detaillierte Bestimmung des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) ist es möglich, die atomare Zusammensetzung einzelner Moleküle in einer Probe zu bestimmen. Dazu müssen die Moleküle zunächst ionisiert werden. Fossile Heizöle mit ihrem hohen Aromatengehalt sind für Photoionisationsmethoden gut zugänglich. Aufgrund des paraffinischen Charakters von Gas-to-Liquid (GTL)-Kraftstoffen und Hydrotreated Vegetable Oils (HVO) wurde jedoch die Atmospheric Prepressure Chemical Ionization (APCI) als Ionisationsmethode gewählt. Damit sind sowohl aromatische als auch paraffinische Komponenten der Heizöle mit und ohne Heteroatome zugänglich.

Die APCI-MS-Proben wurden mit einem hochauflösenden 7 T LTQ FT-ICR Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Deutschland) analysiert. Dazu wurden die einzelnen Proben auf 300 ppm (parts per million) verdünnt. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung (1:1 v/v) aus Toluol (HPLC-Qualität, Sigma-Aldrich, USA) und Methanol (HPLC-Qualität, J. T. Baker, Niederlande) verwendet. Eventuell ausgefallene Partikel wurden vorher zentrifugiert. Die Injektion erfolgte mit einer Flussrate von 20 μL pro Minute bei einer Ionisationsenergie von 4,2 μA . Die Auflösung wurde auf 400 000 bei m/z 400 eingestellt. Das spektrale Stitching im Massenbereich von 100-1000 Da wurde auf 30 Da Fenster mit 5 Da Überlappung eingestellt, um mögliche Randeffekte zu vermeiden. Zehn Mikroskans pro Scan-Ereignis wurden im engen SIM-Modus aufgenommen.

Die einzelnen SIM-Spektren wurden anschließend mit der Software Xcalibur (Thermo Electron, Bremen, Deutschland) zusammengesetzt. Die weitere Auswertung und Zuordnung der Peaks zu einer Molekülsummenformel erfolgte mit der Software Composer (Sierra Analytics, Modesto, USA).

3 Ergebnisse

Die Untersuchung mit den für die Langzeitlagerung üblichen Analysemethoden ergab bisher keine unerwarteten Ergebnisse, es wurden nur die für die Alterung typischen Veränderungen festgestellt. Die Oxidationsstabilität der Kraftstoffe und Blends mit HVO (P2) ist höher als die Oxidationsstabilität mit GtL (P1), wie in Abbildung 3-1 dargestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dem paraffinischen Kraftstoff HVO zugesetzt wird. Betrachtet man den Wassergehalt, so ist ein Anstieg des Wassergehaltes über die Laufzeit zu erkennen, wie in Abbildung 3-2 dargestellt, jedoch liegen die Werte noch weit unter dem maximal zulässigen Wassergehalt von 200 mg/kg nach DIN 51603-1 und DIN/TS 51603-8. Die gemessenen Werte für die Gesamtverschmutzung von HEL 2 und Mischungen mit HEL 2 liegen überwiegend oberhalb der maximal zulässigen Menge nach DIN 51603-1 und DIN/TS 51603-8. Dies ist

darauf zurückzuführen, dass die Altware HEL 2 bereits im Ausgangszustand Sedimente aus dem Resttankmaterial enthält. Im Laufe der Zeit treten in den Proben teilweise geringere Sedimentmengen auf. Dies kann dazu führen, dass die Sedimente bei der Messung nicht mehr erfasst werden.

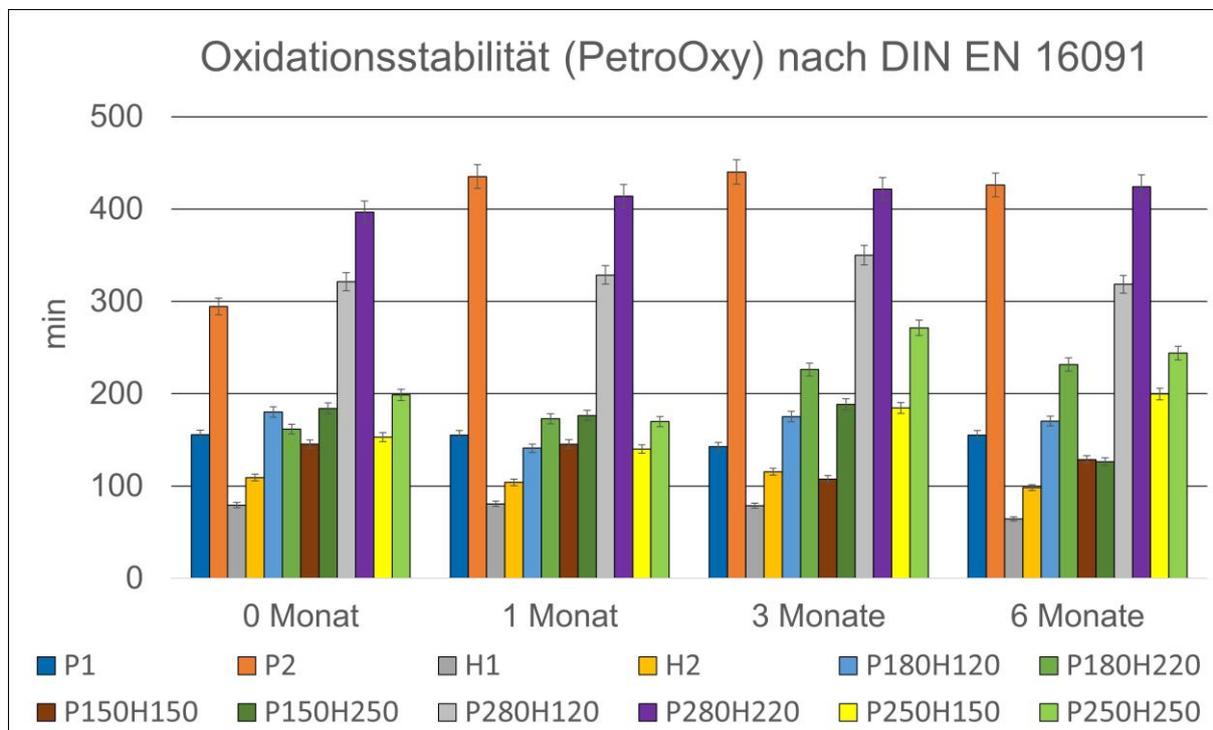


Abbildung 3-1 Oxidationsstabilität mittels PetroOxy der Brennstoffe und Blends nach der Langzeitlagerung

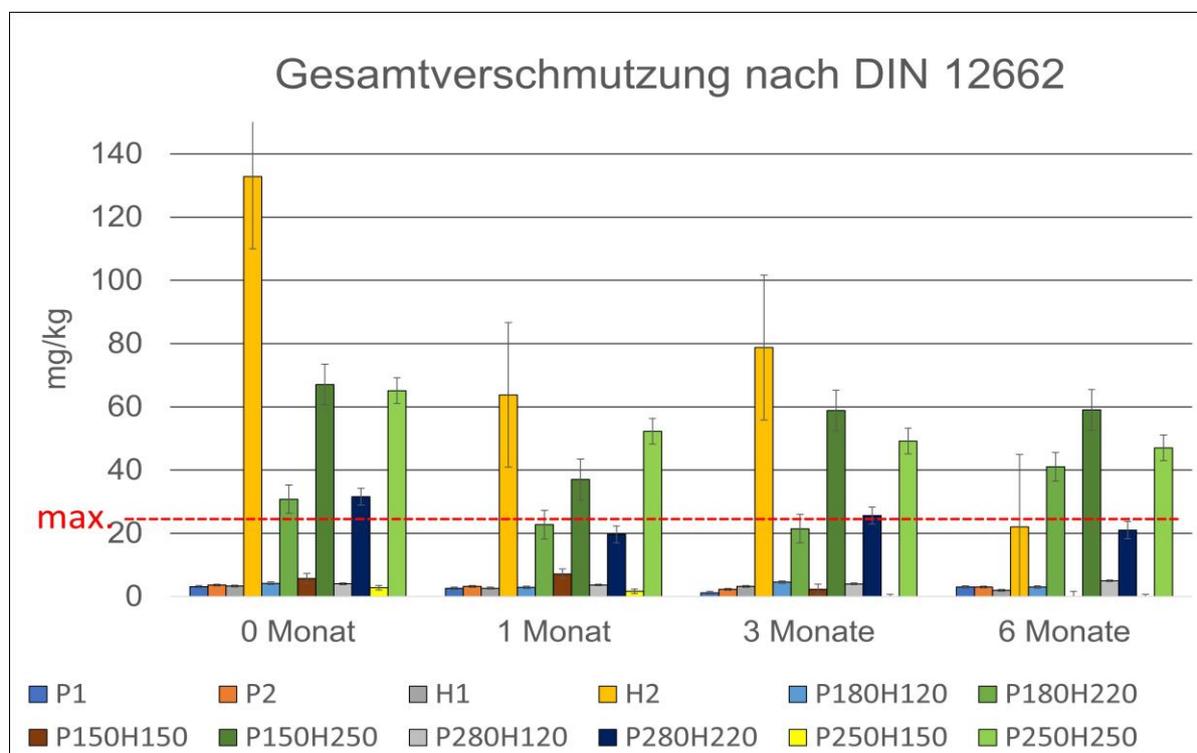


Abbildung 3-2 Gesamtverschmutzung der Brennstoffe und Blends nach der Langzeitlagerung

Dieses Phänomen der gemessenen Gesamtverschmutzung von HEL 2 tritt auch bei der Prüfung mit dem ATES-Prüfstand auf (s. *Abbildung 3-3*). Dies führt sogar zur Verstopfung der Düse, die im Betrieb durch Ablagerungen in den Bauteilen zu einer Verminderung der Durchflussmenge führt, wie in der *Abbildung 3-4* dargestellt.

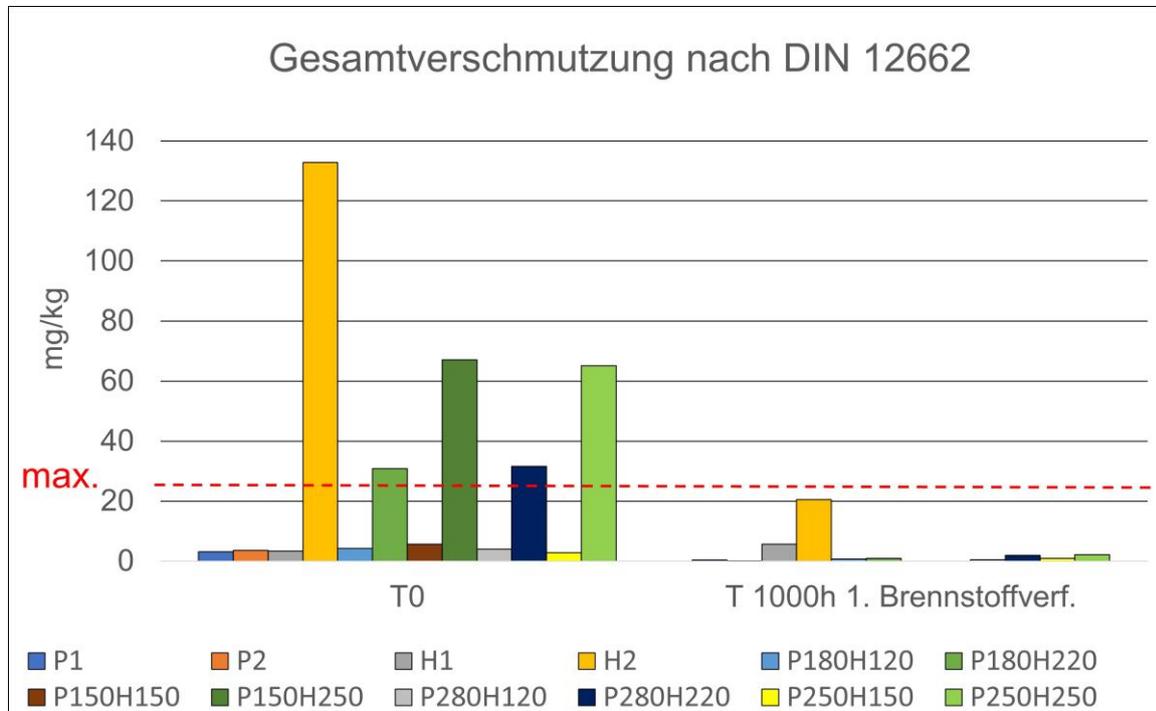


Abbildung 3-3 Gesamtverschmutzung der Brennstoffe und Blends nach dem Versuch mit ATES-Prüfstand



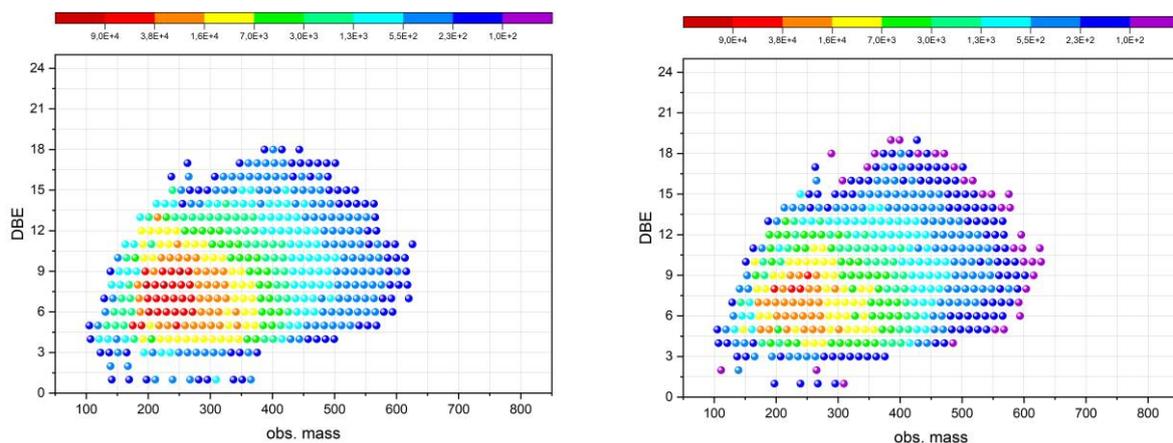
Abbildung 3-4: Düse nach der Alterungslauf im ATES-Prüfstand bis 883 h mit Altware Heizöl

Die Untersuchung der Alterung von Brennstoffen und Blends mit dem ATES-Prüfstand und den Standardanalysemethoden hat bisher keine unerwarteten Ergebnisse erbracht. Es wurden lediglich alterungstypische Veränderungen, wie die Erhöhung des Wassergehaltes und die Verminderung der Oxidationsstabilität festgestellt. Die Werte liegen jedoch weit unterhalb der maximal zulässigen Werte nach DIN 51603-1 und DIN/TS 51603-8.

Im Rahmen einer Lagerung der einzelnen Heizöle in offenen Glasgefäßen wurden im aktuellen Probenahmezeitraum auch keine Veränderungen der einzelnen Blends anhand von Detailanalysen festgestellt. Die Zusammensetzungen und Klassenverteilungen der Einzelkomponenten der jeweiligen Heizölgemische haben sich nicht signifikant verändert. Die

Co-Lagerung von fossilen und synthetischen Kraftstoffen kann für den bisherigen Zeitraum als stabil angesehen werden. Aus der reinen Beimischung dieser beiden Kraftstoffe lassen sich derzeit keine Probleme für einen zukünftigen Übergang von fossilen zu regenerativen Heizölen ableiten.

Auffällig ist jedoch, dass eine große Ähnlichkeit zwischen den beiden fossilen Heizölen besteht. Sowohl das Heizöl innerhalb der vorgegebenen technischen Parameter als auch das Heizöl außerhalb dieser Parameter weisen eine nahezu identische Zusammensetzung der einzelnen Klassen auf (siehe *Abbildung 3-5*).



*Abbildung 3-5 Kendrick-Plot der heteroatomfreien Kohlenwasserstoffe der beiden fossilen Heizöle: Auf der Abszisse wurde die beobachtete Masse der zugeordneten Verbindungen, auf der Ordinate die Doppelbindungsäquivalente als Maß der Aromatizität aufgeführt. Die Farbskala gibt die gemessene Intensität der einzelnen Verbindungen an. **Links:** Heizöl 1, 3 Jahre Lagerhistorie; **Rechts:** Heizöl 2 mit einer 5-jährigen Lagerhistorie.*

Beispielsweise zeigt die Klasse der Verbindungen ohne Heteroatome, dass die beiden Heizöle sowohl in der Masse der einzelnen Verbindungen als auch im Grad der Aromatizität eine sehr große Ähnlichkeit aufweisen. Auch bei den Standardanalysen verhalten sich die Veränderungen der beiden Altöle überwiegend identisch. Dies deutet darauf hin, dass die größten Alterungseffekte in den ersten drei Jahren stattgefunden haben könnten oder dass die jeweiligen Alterungsprodukte nicht mehr Bestandteil der flüssigen Phase der Heizöle sind.

Auffälliger waren die Mischproben, die den ATES-Prüfzyklus durchlaufen hatten. Hier zeigte sich eine Zunahme der oxidierten Verbindungsklassen (siehe *Abbildung 3-6*). Im Gegensatz zur simulierten offenen Tanklagerung sind die Proben hier einer kontinuierlichen Umwälzung und Durchmischung ausgesetzt, was zu einer erhöhten Sauerstoffbelastung führt. Darüber hinaus kommen sie in der Versuchsanlage mit Metallen in Kontakt, die katalytisch wirken können. Zum einen Kupfer in den Rohrleitungen, zum anderen Messing, eine Kupfer-Zink-Legierung mit weiteren Zusätzen.

Die Erhöhung der Sauerstoffverbindungen erfolgte sowohl in den fossilen als auch in den synthetischen Brennstoffen bzw. in den jeweiligen Gemischen.

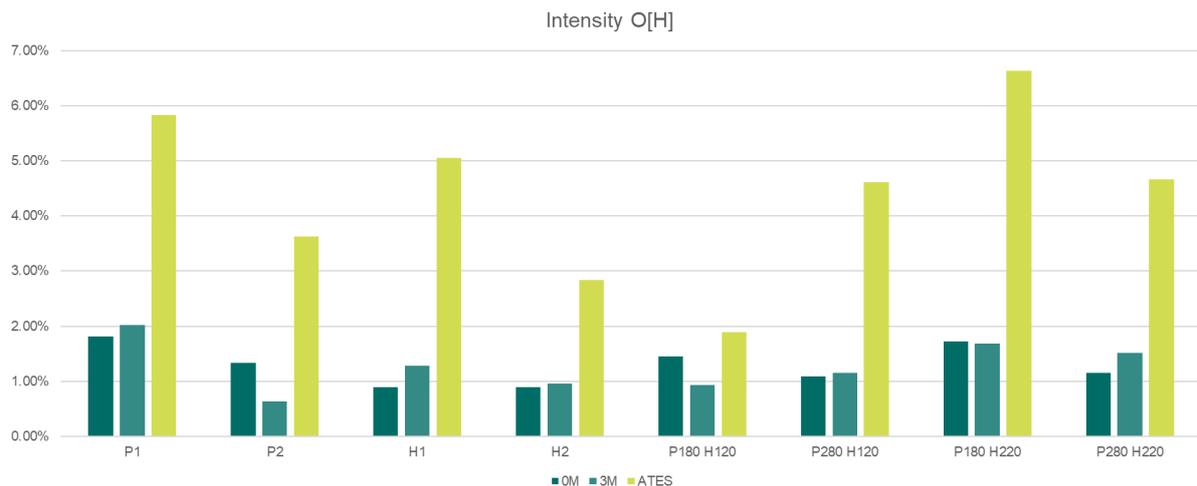


Abbildung 3-6 Intensitätsverteilung der einzelnen Heizöle und ausgewählter Blends. Abgebildet ist hier die Klasse der Verbindungen mit einem Sauerstoff als Heteroatom. Aufgeführt sind hier zum einen die Verbindungen zum Startzeitpunkt der Lagerung (T_0), nach 3 Monaten Lagerung in offenen Gefäßen, sowie nach 1000 Stunden im ATEs-Prüfstand.

Da dieser Anstieg bei allen Heizölen bzw. den jeweiligen Blends auftritt, kann daraus geschlossen werden, dass derzeit die Stabilität aller Heizölvarianten vergleichbar ist und bei einer zukünftigen Umstellung von fossilen auf synthetische Heizöle keine unerwarteten Probleme zu erwarten sind. Langzeitversuche stehen allerdings noch aus.

4 Zusammenfassung

Die versuchsweise Lagerung von Heizölgemischen mit paraffinischen Brennstoffen sowohl im Modell der offenen Tanklagerung als auch im simulierten technischen Betrieb des ATEs-Prüfstandes zeigt zum jetzigen Zeitpunkt keine qualitativen Unterschiede zwischen den beiden Heizölsorten hinsichtlich ihrer Lagerstabilität. Auch eine gemeinsame Lagerung im Rahmen eines Übergangsprozesses erscheint zum jetzigen Zeitpunkt möglich, da die Blends innerhalb der technischen Parameter bleiben.

5 Referenzen

- [1] DIN/TS 51603-8 Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 8: Paraffinische Heizöle, Mindestanforderungen, 2021.
- [2] MARTIN, N., FELDHOFF, S., KOCH, W.: Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen, DGMK Forschungsbericht 729, ISBN 978-3-941721-53-1, 2015
- [3] VETERE, A.; SCHRADER, W.: Mass Spectrometric Coverage of Complex Mixtures: Exploring the Carbon Space of Crude Oil, Chemistry Select, pp. 47-54, 2017
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Reaktorsicherheit, Gesetzesentwurf der Bundesregierung, Berlin, 2021.

- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, „EU-Klimapolitik,“ [Online]. Available: <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/eu-klimapolitik/>. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [6] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, „Novelle des Klimaschutzgesetzes beschreibt verbindlichen Pfad zur Klimaneutralität 2045,“ 2021 Mai 2021. [Online]. Available: <https://www.bmu.de/pressemitteilung/novelle-des-klimaschutzgesetzes-beschreibt-verbindlichen-pfad-zur-klimaneutralitaet-2045/>. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [7] Die Bundesregierung, „Klimapolitik, Energiewende, Mobilität,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/bundesregierung-klimapolitik-1637146>. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [8] European Commission, „Climate strategies and targets,“ [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [9] Europäische Kommission, Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Europäischen Rat, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Brüssel, 2019.
- [10] Die Bundesregierung, „Klimaschutzgesetz 2021,“ 12 Mai 2021. [Online]. Available: <https://www.bundesregierung.de/breg-de/themen/klimaschutz/klimaschutzgesetz-2021-1913672>. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [11] Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, „Entwicklung der Inlandsablieferung für Mineralölprodukte,“ 2021. [Online]. Available: https://www.bafa.de/SharedDocs/Downloads/DE/Energie/Mineraloel/moel_entw_inlandsablieferung_2019_2020.html. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [12] Institut für Wärme und Mobilität, Mineralölwirtschaftsverband, „Klimaschutz braucht Vielfalt" - Mit flüssigen Energien für morgen,“ 22 September 2020. [Online]. Available: https://www.zukunftsheizen.de/fileadmin/user_upload/Downloads/FAZ%20Themenzeitung/index.html#0. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [13] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft, „Wie heizt Deutschland? (2019),“ September 2019. [Online]. Available: https://www.bdew.de/media/documents/BDEW_Heizungsmarkt_final_30.09.2019_3ihF1yL.pdf. [Zugriff am 27 Mai 2021].
- [14] A. Awgustow, T. Kuchling und H. Wollmerstädt, „Herstellung THG-reduzierter flüssiger Kraft- und Brennstoffe,“ 2017.