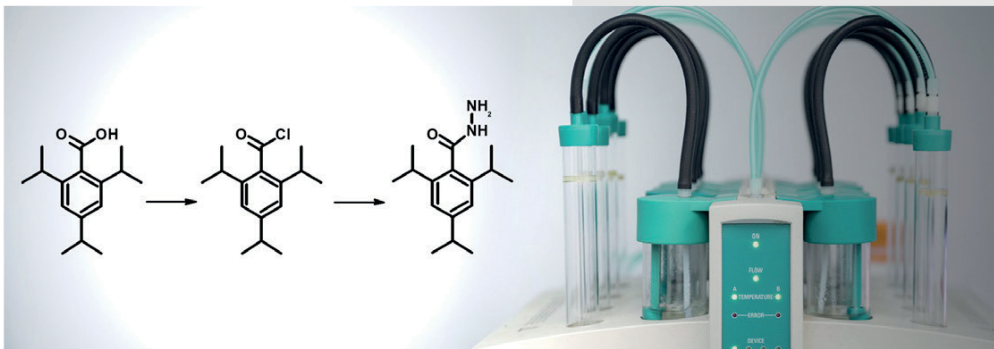


FUELS JOINT
RESEARCH GROUP



Band 24

Ferdinand Bär

Entwicklung eines Kraftstoffs mit hohem Biogenitätsgehalt, hoher Oxidationsstabilität und geringen Stickoxidemissionen

Herausgeber: Jürgen Krahl, Axel Munack, Peter Eilts, Jürgen Bünger



Cuvillier Verlag Göttingen



Entwicklung eines Kraftstoffs mit hohem Biogenitätsgehalt, hoher Oxidationsstabilität und geringen Stickoxidemissionen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Ferdinand Johannes Bär

aus Lichtenfels



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2018

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2018

1. Referent: Professor Dr. Henning Hopf
2. Referent: Professor Dr. Jürgen Krahl
3. Referent: Professor Dr. Friedrich Dinkelacker
eingereicht am: 17.04.2018
mündliche Prüfung (Disputation) am: 28.09.2018
Druckjahr 2018

Dissertation an der Technischen Universität Braunschweig,
Fakultät für Lebenswissenschaften

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2018

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2018

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9898-8

eISBN 978-3-7369-8898-9



Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Munack, A.; Schaper, K.; Fey, B.; Pabst, C.; Bär, F.; Fan, Z.; Stein, H.; Krahl, J.: Parametrierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Biokraftstoffen der 1,5. Generation; Abschlussbericht; Thünen-Institut für Agrartechnologie des Johann Heinrich von Thünen-Instituts; Bundesforschungsinstitut für den Ländlichen Raum, Wald und Fischerei (Hrsg.); 174; 2013.

Fan, Z.; Schröder, O.; Bär, F.; Eskiner, M.; Schaper, K.; Krahl, J.: Fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung und Identifizierung von Kraftstoffgemischen zur Entwicklung eines Kraftstoffsensors (TRLFS); Abschlussbericht des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg; FNR-FKZ: 22004710; 105; 2013.

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt (Development of a diesel fuel with low NO₂ emission and high biocontent); Umweltforschungsdatenbank UFORDAT Nr.: 01034854; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben (Report), 2013.

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität (Creation of a biodiesel based fuel with low NO₂ emission and high oxidation stability); Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben (Report); http://www.ufop.de/files/7914/2139/9745/RZ_UFOP_1263_Schriften_Biodiesel_web.pdf, 2014.

Eskiner, M.; Bär, F.; Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.: Determining the aging degree of domestic heating oil blended with biodiesel by means of dielectric spectroscopy; Fuel 143; S. 327-333; 2015; doi:10.1016/j.fuel.2014.10.080

Bär, F.; Hopf, H.; Knorr, M.; Schröder, O.; Krahl, J.: Effect of hydrazides as fuel additives for biodiesel and biodiesel blends on NO_x formation; Fuel 180; S. 278-283; 2016; doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.028

Schröder, O.; Schaper, K.; Fey, B.; Papst, C.; Bär, F.; Rosenkranz, N.; Bünger, J.; Krahl, J.: Regenerative Kraftstoffkonzepte für Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge; Landbauforsch Appl Agric Forestry Res 67(1); S. 17-24; 2017; DOI:10.3220/LBF1487840500000

Bär, F.; Hopf, H.; Knorr, M.; Krahl, J.: Synthesis, characterization and antioxidant properties of 2,4,6-tris-isopropylbenzoic acid hydrazide in biodiesel; Fuel 215; S. 249–257; 2017; doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.096

Bär, F.; Hopf, H.; Knorr, M.; Krahl, J.: Rancimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants; Fuel 232; S. 108–113; 2018; doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.095



Tagungsbeiträge

Bär, F.; Schmidt, L.; Schaper, K.; Fan, Z.; Eskiner, M.; Staufenbiel, J.; Geiser, J.; Schilder, B.; Bornschlegel, B.; Krahl, J.: Ageing of Biodiesel; 6. International Conference on Biodiesel – Biodiesel – A Fuel on the Move; Berlin; 2013.

Bär, F.; Eskiner, M.; Fan, Z., Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.: Onlinemessung von Kraftstoffeigenschaften aus Biodieselblends mittels dielektrischer Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie; in: Zikoridse G.(Hrsg.); Beiträge zur „12. FAD-Konferenz: Herausforderung – Abgasnachbehandlung“, Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V. (FAD); Dresden; S. 219-230; 2014.

Eskiner, M.; Geisel, J. U.; Seydel F.; Bär F.; Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.: Method for Determining the Oxidation Stability of Biofuels by Means of Dielectric Spectroscopy; SAE 2014 International Powertrain, Fuels & Lubricants Meeting; Poster 2014.

Eskiner, M.; Bär, F.; Rossner, M.; Munack, A.; Krahl, J.: Onboard determination of fuel stability in plug-in hybrid diesel cars by dielectric relaxation spectroscopy; im Tagungsband: AMA Conferences 2015 – SENSOR 2015 and IRS2 2015; S. 463-468; 2015. DOI 10.5162/sensor2015/C7.1

Bär, F.: Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität; Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium: Kraftstoffe von heute und morgen; Cuvillier Verlag Göttingen; Herausgeber: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.; Band 11; ISBN 978-3-95404-918-9

Pychal, M.; Zimmermann, U.; Bär, F.: Parametrisierung einer Brennkammer zur Simulation der dieselmotorischen Verbrennung; Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium: Kraftstoffe von heute und morgen; Cuvillier Verlag Göttingen; Herausgeber: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.; Band 11; ISBN 978-3-95404-918-9

Schilder, B.; Bornschlegel, B.; Bär, F.: Kinetik der Biodieselalterung bei Raumtemperatur und Betrachtung spezieller Auf- und Abbauprodukte bei der Biodieselalterung unter Berücksichtigung verschiedener Alterungstemperaturen; Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium: Kraftstoffe von heute und morgen; Cuvillier Verlag Göttingen; Herausgeber: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.; Band 11; ISBN 978-3-95404-918-9



Danksagung

Eine Forschungsarbeit kann niemals ohne das Mitdenken, das Diskutieren, den fachlichen Austausch und die Streitgespräche mit Kollegen entstehen. Ebenso sehr bedarf sie der Unterstützung, Aufmunterung und Motivation im täglichen Forscheralltag, aber auch im privaten Umfeld. Deshalb gilt mein Dank an dieser Stelle allen den Menschen, die mich begleitet haben.

Für die Chance an spannenden Fragestellungen in einer tollen Arbeitsgruppe und in einem hervorragend ausgestatteten Labor arbeiten zu dürfen sowie das entgegengebrachte Vertrauen und die uneingeschränkte Unterstützung gilt mein Dank Herrn Professor Jürgen Krahl. Ferner danke ich für die entstandenen Freundschaften, den Zuwachs an fachlichem Wissen und die persönliche Reifung in einer bisweilen sehr anstrengenden Zeit.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Professor Henning Hopf, der durch die Übernahme der Mentorenschaft an der Technischen Universität Braunschweig die formalen Bedingungen schuf, die für den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit Voraussetzung waren.

Besonderer Dank geht an meine Kolleginnen und Kollegen und die von mir betreuten Studierenden (die teilweise zu Kollegen wurden). Die vielen Stunden der Zusammenarbeit, Diskussion, Laborarbeit und Feierabendaktivitäten waren stets ein Vergnügen. Meinem Kollegen Markus Knorr danke ich nicht nur für die hervorragende Teamarbeit im Labor und den fachlichen Austausch, sondern auch für die entstandene Freundschaft und das Wissen über jene Substanzen, deren Oxidationsverhalten nicht mit beschleunigten Oxidationstests untersucht werden sollte. Der sehr geschätzte Kollege und Freund Mustafa Eskiner beeindruckte mich durch sein zielstrebiges Arbeiten, hervorragende Vorträge und die ideenreiche Entwicklung von Kraftstoffsensoren. Herrn Dr. Olaf Schröder spreche ich meinen Dank für die vielen administrativen Dinge, um die er sich gekümmert hat, ebenso aus wie für die Unterstützung bei Prüfstandversuchen und das offene Ohr bei allen anderen Belangen. Herr Dr. Zhu Fan hat mir durch seine Arbeit an spektroskopischen Methoden zur Kraftstofferkennung einen Einblick in verschiedene Fluoreszenzmesstechniken und die Nutzung mathematischer Methoden zur Datenauswertung ermöglicht. Außerdem danke ich ihm für kreative Wortneuschöpfungen, die nach wie vor fester Bestandteil meiner eigenen Kommunikation sind. Herrn Dr. Kevin Schaper gilt mein Dank für viele interessante fachliche Diskussionen und die Würdigung meiner musikalischen Schaffenskraft. Kristin Hopf und Anja Singer haben in beeindruckender Weise Fahrzeugflotten organisiert und damit gezeigt, dass in der Arbeitsgruppe auch Flottentests durchführbar sind. Johannes Schlecht und Sebastian Müller haben durch ihre Abschlussarbeiten einen großen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit geleistet. Leider kann ich hier nicht alle Studierenden namentlich aufführen, die durch ihre Projektarbeiten oder Praktika Teilaspekte der Kraftstoffforschung beleuchtet haben. Alle haben durch neue Ideen, eine offene Herangehensweise und eine beeindruckend große Neugierde einen großen Beitrag für den Abschluss dieser Forschungsarbeit geleistet. Auch allen nicht namentlich genannten Kollegen danke ich nicht weniger.

Neben den genannten Kolleginnen und Kollegen bedanke ich mich auch beim gesamten Kollegium des Fachbereichs Angewandte Naturwissenschaften und der Verwaltung der Hochschule Coburg auf deren Unterstützung immer gezählt werden konnte.

Für die Unterstützung und Förderung meiner Forschungsarbeiten danke ich außerdem dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie sowie der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.



Ein von Herzen kommender Dank geht an meine aktuellen, ehemaligen und inoffiziellen Bandkollegen: Sebastian Höhn, Florian Otto, Verena Bauer, Alexander Bantzhaff, Holger Wurst, Godehard Mayer, Dr. Dietmar Weichert und den Gampert Förster. Vielen Dank, dass ihr mich all die Bandproben ertragen habt, wenn ich über fehlgeschlagene Experimente und allgemeine Unbefindlichkeiten geschimpft habe. Außerdem bedanke ich mich bei allen Teichrockern und ganz besonders bei Sebastian Gunner Gundermann und Andreas Angermüller für die wunderbaren Stunden am, auf und sogar im stehenden Gewässer unserer Wahl.

Ich danke meiner Freundin Ellen Schäfer für ihre Unterstützung und das Verständnis an den Abenden, die ich am Schreibtisch verbrachte.

Abschließend danke mich meinen Eltern, Hans-Ulrich und Sabine Bär, sowie dem Rest meiner Familie, ohne deren Unterstützung ich weder mein Studium hätte abschließen, noch all die Hobbies, die zu einer naturwissenschaftlichen Karriere geführt haben, hätte verwirklichen können.



Inhalt

Kurzfassung	3
1. Einleitung und Problemstellung	6
1.1 Einleitung.....	6
1.2 Aufgabenstellung.....	9
2. Grundlagen.....	11
2.1 Dieselmotorische Verbrennung.....	11
2.1.1 Bildung von Stickoxiden	15
2.1.2 Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxidemissionen	16
2.2 Kraftstoffe und Beimischkomponenten	23
2.2.1 Dieseldieselkraftstoff.....	23
2.2.2 Biodiesel (Herstellung, Normen und Anforderungen)	24
2.2.3 Alkohole.....	27
2.3 Kraftstoffalterung	28
2.4 Kraftstoffadditive.....	35
2.4.1 Antioxidantien	35
2.4.2 Stickoxidemissionsmindernde Additive	41
2.4.3 Fließfähigkeitsverbesserer/Kältestabilität	44
2.5 Lösungsvermittler und Löslichkeitsparameter	44
2.6 Oberflächenspannung von Kraftstoffen.....	48
3. Materialien und Methoden	51
3.1 Verwendete Materialien	51
3.1.1 Kraftstoffe.....	51
3.1.2 Additive	53
3.1.3 Lösungsvermittler.....	56
3.2 Methoden zur Synthese und Charakterisierung von Hydraziden	57
3.3 Bestimmung der Lösungsenthalpie	57
3.4 Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen und Löslichkeitsparameter von Kraftstoffen,.....	58
Additiven und Lösungsvermittlern	58
3.5 Fließfähigkeitstests (Cold Filter Plugging Point (CFPP)) (DIN EN 116).....	61
3.6 Quantenchemische Berechnungen	61
3.7 Oxidationsstabilitätstests	62
3.7.1 Rancimat-Methode (DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112)	63
3.7.2 PetroOxy-Methode (DIN EN 16091).....	64



3.8	IR-Spektroskopische Untersuchungen	65
3.9	GCMS-Untersuchungen.....	65
3.10	Stickoxidemissionstests mittels AFIDA-Brennkammer.....	65
3.11	Stickoxidemissionstests mittels Motorversuchen	67
3.12	Oberflächenspannungsmessungen	68
4.	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	Additivauswahl	69
4.2	Additivsynthese	70
4.3	Lösungsverhalten von Kraftstoff/Additiv/Lösungsvermittler-Gemischen	76
4.4	Kältestabilitätsverhalten der Testkraftstoffe	96
4.5	Emissionsmessungen mittels AFIDA.....	97
4.6	Emissionsmessungen am Farymann Einzylinder Testmotor	115
4.7	Oberflächenspannungsmessung an Kraftstoffen	118
4.8	Oxidationsstabilitätstests	123
4.9	Synergismusuntersuchungen	138
4.10	Vergleich von Rancimat- und PetroOxy-Methode	153
4.11	GCMS-Messungen alternder Kraftstoffe/Kinetikuntersuchungen.....	159
4.12	Präliminare Versuche mit Hydraziden in Ottokraftstoffen	166
5.	Fazit und Ausblick.....	169
	Abbildungsverzeichnis.....	171
	Tabellenverzeichnis	178
	Glossar	180
	Abkürzungen	180
	Formelverzeichnis	183
	Literaturverzeichnis.....	185
	Anhang	210



Kurzfassung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Fragestellung, ob durch Additivierung von Dieseldieselkraftstoffen mit hohem Biodieselgehalt eine Reduktion von Stickoxidemissionen und eine gleichzeitige Erhöhung der Oxidationsstabilität erreicht werden kann. Sowohl Stickoxidemissionen als auch die Oxidationsstabilität sind Kraftstoffparameter, die sich bei Zugabe von Biodiesel zu fossilem Dieseldieselkraftstoff verschlechtern können.

Aufbauend auf Ergebnissen von Tanugula (2010), der Biodiesel mit 2 % (m/m) Hydraziden und 2 % (m/m) Lösungsvermittlern versetzte und damit in Brennkammerversuchen Stickoxidemissionsreduktionen von bis zu 45 % erreichte, sowie zahlreichen anderen Studien, in denen durch Additivierung von Kraftstoff Stickoxidemissionen reduziert werden konnten (Hess et al., 2005; Varatharajan und Cheralathan, 2013; Varatharajan et al., 2011; İleri und Koçar, 2013, 2014; McCormick et al., 2002; McCormick et al., 2003; Rizwanul Fattah et al., 2014b; Velmurugan und Sathiyagnanam, 2016), wurden Additive gesucht, welche in kleinerer Konzentration und ohne die Notwendigkeit von Lösungsvermittlern ähnliche Ergebnisse erzielen. Hierzu wurden zunächst 27 Hydrazide gewählt, die teilweise kommerziell erworben werden konnten, teilweise aber auch durch die Entwicklung und Erprobung von Synthesewegen selbst hergestellt werden mussten. Durch Bestimmung von Hansen-Löslichkeitsparametern ausgewählter Hydrazide konnte gezeigt werden, dass vor allem die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydrazidmolekülen für die schlechte Löslichkeit verantwortlich sind und deren Stärke gezielt verringert werden muss, um die Löslichkeit in Kraftstoffen zu erhöhen. Die anschließenden Löslichkeitsversuche zeigten, dass Pivalinsäurehydrazid, Benzoesäurehydrazid und 2,4,6-Tris-Isopropylbenzoesäurehydrazid die besten Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Um eine Reihe weiterer Hydrazide der Erprobung bezüglich ihrer oxidationsstabilisierenden Wirkung und deren Stickoxidreduktionspotenzial zugänglich zu machen, wurden verschiedene Alkohole als Lösungsvermittler mit dem Ergebnis getestet, dass Alkohole bis zu einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen in Konzentrationen von 6 % (V/V) als Lösungsvermittler dienen können. Vor dem Hintergrund der Untersuchungen von Schaper (2017) sind diese Alkohole aussichtsreiche Kraftstoffkomponenten zur Lösungsvermittlung. Anschließend wurde getestet, ob Hydrazide in praxisnahen Konzentrationen von 7,26 mmol/kg (entspricht abhängig vom Molgewicht etwa 0,1 % (m/m)) die Kältestabilität des Kraftstoffs beeinflussen. Es zeigte sich, dass Hydrazide in den entsprechenden Konzentrationen die Kältestabilität des Kraftstoffs nicht oder nur in geringem Maße (3 °C) verschlechtern.

Die auf ihre Löslichkeitseigenschaften erprobten Hydrazide wurden in AFIDA (Advanced Fuel Ignition Delay Analyser) Brennkammerversuchen auf ihre stickoxidreduzierenden Eigenschaften hin untersucht. Die Messungen ergaben in einzelnen Messkampagnen Stickoxidreduktionen von bis zu 9,8 % mittels einer Benzoesäurehydrazidkonzentration von 0,1 % (m/m) in Rapsölmethylester (RME). Aufgrund stetiger Weiterentwicklungsmaßnahmen der AFIDA Brennkammer, die zum Zeitpunkt der Messungen im Prototypenstadium war, konnte dieses Ergebnis nur in einer einzelnen Messkampagne erreicht werden. Versuche mit einem Einzylinder Testmotor zeigten keine Unterschiede der Stickoxidemissionen bei Additivierung des verwendeten Rapsölmethylesters (RME) mit 0,1 % (m/m) Pivalinsäurehydrazid bzw. Benzoesäurehydrazid. Anzumerken ist hier allerdings, dass auch die Verwendung von Butylhydroxytoluol (BHT), welches in zahlreichen Studien für geringere Stickoxidemissionen sorgte, hier ebenfalls keinen Einfluss hatte. Zudem wurden eventuelle Effekte durch Standardabweichungen von bis zu 20 % verdeckt.

Zur Aufklärung eines möglichen Mechanismus der Stickoxidreduktion durch Hydrazide wurden diese auch auf antioxidative Eigenschaften hin getestet. Die bereits erwähnten Studien zu stickoxidemissionsreduzierenden Antioxidantien und die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von Wasserstoffatomen der Hydrazidgruppe, die im Bereich von Antioxidantien liegen, ließen die Vermutung auf antioxidative Eigenschaften von Hydraziden in Kraftstoffen zu. Oxidationsstabilitätstests mittels der Rancimat-Methode (DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112) sowie der PetroOxy-Methode (DIN EN 16091) zeigten, dass Hydrazide potente Antioxidantien darstellen und in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg in RME, bis zu 25 % besser wirkten als gängige Antioxidantien wie BHT.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch mit destilliertem RME gearbeitet, der keine natürlichen Antioxidantien wie Tocopherole oder Carotinoide mehr enthielt. Hierbei wurde festgestellt, dass Hydrazide in nicht destilliertem RME signifikant besser wirken als in destilliertem RME. Die Hypothese, dass sich synergistisch wirkende Antioxidantiensysteme ausbilden, konnte durch Versuchsreihen mit destilliertem und nicht destilliertem RME erhärtet werden. Gezielte Tests, bei denen natürliche Antioxidantien, Hydrazide und synthetische Antioxidantien in destilliertem RME kombiniert und auf synergistische Effekte hin untersucht wurden, zeigten, dass Synergismen stark von den jeweiligen Konzentrationen der Antioxidantien abhängen, und dass sich in Rancimat- und PetroOxy-Test deutlich unterschiedliche Effekte ergeben.

Nachdem sich nicht nur bei den Synergismusuntersuchungen, sondern bereits bei den Oxidationsstabilitätstests differierende Tendenzen zwischen den Ergebnissen des Rancimat- und des PetroOxy-Tests abgezeichnet haben, wurden diese Unterschiede genauer betrachtet und bewertet. Zusätzlich konnte eine Literaturstudie durchgeführt werden, in der 14 Veröffentlichungen bezüglich einer möglichen Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Messwerten ausgewertet wurden. Diese Betrachtungen zeigen deutlich, dass kein allgemein gültiger Korrelationsfaktor zwischen beiden Methoden gefunden werden kann. Einzelne Messreihen können zwar einen linearen Zusammenhang z.B. in Abhängigkeit von Antioxidantienkonzentrationen oder des Volumenanteils von Biodieselbeimischungen aufweisen, die Steigungen und y-Achsenabschnitte dieser Linearitäten sind jedoch gänzlich unterschiedlich.

In Ergänzung zu den Oxidationsstabilitätstests wurden GCMS-Untersuchungen durchgeführt, um zu zeigen, ob Hydrazide lediglich die Induktionszeit verlängern und damit den Abbau ungesättigter Fettsäuremethylester verhindern oder ob auch ein Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der ungesättigten Fettsäuremethylester und damit die Bildung von Alterungsprodukten vorliegt. Durch die Messungen konnte die in Rancimat- und PetroOxy-Messungen festgestellte antioxidative Wirkung von Pivalinsäurehydrazid belegt werden. Die Auswertung der Abbauraten von ungesättigten Fettsäuremethylestern (FAME) im RME wird durch Zugabe des Hydrazids lediglich hinausgezögert. Eine Veränderung in der Abbaukinetik durch Pivalinsäurehydrazid konnte nicht festgestellt werden, wodurch keine negativen Effekte von Pivalinsäurehydrazid auf die Alterungseigenschaften von RME zu erwarten sind und die Wirksamkeit von Hydraziden als Antioxidans bestätigt werden kann.

Zur Verwendung von Hydraziden als Antioxidantien in Ottokraftstoffen wurden präliminare Untersuchungen durchgeführt. Die Messung der Oxidationsstabilität des Ottokraftstoffs wurde mittels der an die amerikanische ASTM D7525 Norm angelehnte PetroOxy-Methode durchgeführt, wobei eine Alterungstemperatur von 140 °C und ein Sauerstoffdruck von 500 kPa vorgesehen sind. Erste Löslichkeitsversuche zeigten, dass bereits in den beiden untersuchten Ottokraftstoffen ohne Ethanol-



beimischung Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid in einer Konzentration von mindestens 3,63 mmol/kg löslich sind. In doppelter Konzentration ist Benzoessäurehydrazid in den beiden untersuchten Ottokraftstoffen ohne Ethanolbeimischung nicht löslich. Bei einer Konzentration von 5 % (V/V) Ethanol konnte Benzoessäurehydrazid in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg gelöst werden. Sowohl Benzoessäure- als auch Pivalinsäurehydrazid verlängern auch in Ottokraftstoff die Induktionszeit um mehr als den doppelten Wert, wengleich BHT mit einer Versiebenfachung der Induktionszeit die beste Wirkung zeigt. Zudem konnte festgestellt werden, dass Ethanolbeimischungen die Oxidationsstabilität von Ottokraftstoff im PetroOxy-Test erhöhen.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen die Potenziale, die sowohl bei der Stickoxidreduktion mittels Hydraziden, als auch bei der Oxidationsstabilisierung von Kraftstoffen möglich sind. Es konnte gezeigt werden, dass gezieltes Additiv- und Kraftstoffdesign und die Ausnutzung von synergistischen Effekten ein großes Potenzial haben, einen Beitrag zur nachhaltigen Weiterentwicklung von Kraftstoffen zu leisten.



1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

In Zeiten, in denen Themen wie der Abgasskandal (zeit.de, 2018) und der Klimawandel in Medien und Forschung ständig präsent sind und die Politik in Europa neben der Elektromobilität auch auf biogen herstellbare Kraftstoffe zur Erreichung von CO₂ Emissionsgrenzwerten setzt, müssen innovative und praktikable Lösungen für nachhaltige Mobilität gefunden werden. Die aktuelle Gesetzeslage in der Europäischen Union (EU) sieht vor, dass die Mitgliedstaaten dafür sorgen, den Anteil der erneuerbaren Energien am gesamten Energieverbrauch im Verkehrssektor auf mindestens 10 % des Endenergieverbrauchs im Jahr 2020 zu erhöhen (EU Richtlinie 2009/28/EG). Nachdem das politisch geforderte Ziel von einer Million in Deutschland zugelassener Elektroautos im Jahr 2020 inzwischen auch von der deutschen Bundesregierung als unrealistisch betrachtet wird (Handelsblatt, 2017), werden im Verkehrssektor biogene Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren wie Biogas, Alkohole, Pflanzenöle, Biodiesel oder hydrierte Pflanzenöle auch in den kommenden Jahren von großer Bedeutung sein.

Politische und rechtliche Einordnung und Rahmenbedingungen von Biokraftstoffen

Das 2015 von 195 Staaten und der Europäischen Union (EU) unterzeichnete völkerrechtlich verbindliche Klimaschutzabkommen von Paris bildet weltweit die Grundlage für die Reduzierung des Ausstoßes von Treibhausgasen, um die globale Erwärmung auf deutlich unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen.

Ein wichtiger Teil zur Umsetzung dieser Ziele in der Europäischen Union ist die Richtlinie 2009/28/EG (Erneuerbare-Energien-Richtlinie). Jedem Mitgliedsland der Europäischen Union wird mit der Erneuerbare-Energien-Richtlinie ein Anteil an erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch zugeordnet, der bis 2020 erreicht sein muss. Für Deutschland sind dies 18 %, für die gesamte Europäische Union 20 %. Im Oktober 2014 haben die EU-Mitgliedstaaten, als Nachfolge der 2020-Ziele, den Rahmen für die Klima- und Energiepolitik bis 2030 bzw. 2050 beschlossen. Die Treibhausgasemissionen sollen demnach gegenüber 1990 um mindestens 40 % im Jahr 2030 gesenkt werden und der Anteil erneuerbarer Energien auf 27 % erhöht. Im Jahr 2050 sollen die Treibhausgasemissionen um 80-95 % gegenüber dem Jahr 1990 reduziert sein.

Vorausgehend leitete Deutschland die Umsetzung dieser Ziele bereits 2014 mit dem „Aktionsprogramm Klimaschutz 2020“ ein und erweiterte diese 2016 mit dem „Klimaschutzplan 2050“. Die rechtliche Rahmenbedingung bildet hierfür das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG), welches zum 1. Januar 2015 dahingehend verändert wurde, dass statt einer energetischen Quote an Biokraftstoffen eine Treibhausgaserminderungspflicht besteht. Auf dieser Basis muss im Verkehrssektor ab dem Jahr 2015 in Deutschland pro Jahr 3,5 % der durch Kraftstoffverbrauch emittierten Treibhausgase eingespart werden. Diese jährliche Einsparungsquote steigt schrittweise auf 6 % bis zum Jahr 2020.

Zur nachhaltigen Erreichung dieser Ziele werden Biokraftstoffe mit fossilen Kraftstoffen verglichen und mit einem Treibhausgas-Einsparpotenzial bewertet. Die Festlegung dieses Treibhausgas-Einsparpotenzials erfolgt durch die Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung. Seit 1. Januar 2017 müssen Biokraftstoffe ein Treibhausgas-Einsparpotenzial von 50 % und ab dem 1. Januar 2018 von 60 % gegenüber fossilen Alternativen aufweisen. Detaillierte Vorgaben werden außerdem zu den Rohstoffen gemacht, die nur aus nachhaltigem Anbau stammen dürfen. Der Rodung von Regenwäldern zum

Anbau von Ölpflanzen und der Teller/Tank- bzw. Teller/Trog-Problematik soll so aus dem Weg gegangen werden. Ökonomische Anreize zur Verwendung von Biokraftstoffen gibt es bereits seit Anfang des Jahres 2007 grundsätzlich nicht mehr. Bis zum Jahr 2013 konnte für Biodiesel eine Steuerentlastung von 30,34 Cent pro Liter und für Pflanzenölkraftstoff eine Steuerentlastung in Höhe von 30,49 Cent pro Liter beantragt werden. Alle anderen reinen Biokraftstoffe, die fossilen Dieselmotoren substituieren sollten wurden steuerlich wie Biodiesel behandelt. Diese steuerliche Entlastung der Biokraftstoffe kam allerdings nur dann in Betracht, wenn diese nicht zu Quotenzwecken eingesetzt wurden. Seit Januar 2013 kann für reinen Biodiesel und Pflanzenölkraftstoff sowie für alle anderen Substitute von fossilem Dieselmotoren eine Steuerentlastung von 2,14 Cent pro Liter beantragt werden. Diese Entlastung soll dem niedrigeren Energiegehalt dieser Kraftstoffe gegenüber fossilem Dieselmotoren Rechnung tragen (Energiesteuergesetz bzw. Bericht zur Steuerbegünstigung für Biokraftstoffe 2013 des deutschen Bundestags). Diese Regelung kann allerdings nur dann in Anspruch genommen werden, wenn der Biokraftstoff nicht auf die Biokraftstoffquote angerechnet wird. Zusätzlich können in der Land- und Forstwirtschaft für Biodiesel Steuerentlastungen in Höhe von 45,033 Cent pro Liter für Biodiesel und 45,00 Cent pro Liter für Pflanzenöl beantragt werden. Die politischen Herausforderungen, denen sich die Biokraftstoffindustrie gegenüber sieht, illustriert gut der Beschluss des Unterausschusses des EU-Parlamentes vom 23.10.2017. Hier wurde eine Reform der Biokraftstoffpolitik für den Zeitraum zwischen 2020 und 2030 beschlossen. Biokraftstoffe aus Anbau-biomasse, wie z.B. Biodiesel aus Rapsöl, sollen demnach bis 2030 komplett verschwinden und ab 2021 soll die Berechnung der Treibhausgasbilanz mittels sogenannter iLUC-Faktoren (iLUC: indirect Land Use Change (indirekte Landnutzungsänderung)) gewichtet werden. Diese Faktoren sollen der Hypothese Rechnung tragen, dass die für die Biokraftstoffherstellung benötigten Biomasseanbauflächen andernorts zu Verdrängungseffekten in der Landnutzung führen. Die für Biokraftstoffe geforderte Treibhausgaseinsparung von mindestens 60 % im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen kann bei Anwendung der bisher nur vorläufig vorliegenden iLUC-Faktoren nicht mehr erreicht werden und die Produktion von Biodiesel aus in Europa angebaute Ölpflanzen wäre nicht mehr rentabel. Biodiesel aus Altspeisefetten wird hierdurch zukünftig an Bedeutung gewinnen.

Herausforderungen bei der Verwendung von Biokraftstoffen

Aus technischer Sicht haben biogene Kraftstoffe unterschiedliche Vor- und Nachteile gegenüber herkömmlichen fossilen Kraftstoffen. Ethanol hat im Vergleich zu fossilem Ottokraftstoff beispielsweise eine geringere Energiedichte, dafür eine höhere Klopfestigkeit (Foong et al., 2014). Pflanzenöle als Dieselmotorensubstitut sind verhältnismäßig einfach herzustellen, haben aber, bedingt durch eine höhere Viskosität, ein schlechteres Einspritzverhalten als fossiler Dieselmotoren (Spicher und Lüft, 2007) und die erzeugten Abgase können ein höheres mutagenes Potenzial aufweisen, wenn die Motoren nicht an den Kraftstoff angepasst werden (Krahl et al., 2000). Diesen Nachteil kann Biodiesel, welcher durch Umesterung von Pflanzenölen gewonnen wird, beheben. Allerdings kann die vermehrte Beimischung (ab ca. 10 %) von Biodiesel zu fossilem Dieselmotoren eine Erhöhung der Stickoxidemissionen zur Folge haben (EPA, 2002; Al-Dawody und Bhatti, 2013; Eckerle et al., 2009) und aufgrund reaktiver Gruppen in Biodieselmolekülen steigt die Anfälligkeit gegenüber oxidativer Alterung. Diese chemische Instabilität von Biodiesel kann Probleme im Filtersystem, Schmieröl und dem Einspritzsystem verursachen. Mit Blick auf die von der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. veröffentlichten Freigabeliste, in der sämtliche Nutzfahrzeuge aufgeführt sind, die von ihren Herstellern die Freigabe für den Betrieb mit reinem Biodiesel (B100) bzw. mit einem Beimi-



schungsanteil von 30 Prozent (B30) erhalten haben, bekommen die genannten Herausforderungen zusätzliche Relevanz.

Der Abgasskandal (zeit.de, 2018) zeigt, dass gerade Stickoxidemissionen von Dieselmotoren für die Automobilindustrie eine Herausforderung darstellen und eine Erhöhung der Stickoxidemissionen durch mögliche Biodieselbeimischungen verhindert werden muss. Innermotorisch können diese Stickoxidemissionen zum einen durch Abgasrückführung reduziert werden, zum anderen besteht die Möglichkeit, durch eine modifizierte Einspritzung niedrigere Temperatur bei der Verbrennung und damit niedrigere Stickoxidemissionen zu erreichen (Reif, 2012). Diese Maßnahme würde jedoch ohne gezielte Gegensteuerung eine Zunahme der Rußemissionen verursachen. Bekannt ist dieser Zusammenhang unter den Namen „Diesel-Dilemma“ oder „NO_x-Partikel-Trade-Off“. Die immer strenger werdenden Emissionsgrenzwerte für Stickoxide und Rußemissionen bei Dieselfahrzeugen machen daher ergänzende Technologien nötig. Die Rußemissionen können durch Dieselpartikelfilter minimiert werden. Stickoxidemissionen können durch selektive katalytische Reduktion – sogenannte SCR-Systeme – oder NO_x-Speicherkatalysatoren unter die vorgeschriebenen Grenzwerte gebracht werden. Im Fahrzeug werden dazu nicht nur zusätzliche Bauteile nötig, sondern auch die Motorsteuerung muss komplex angepasst werden. All diese zusätzlichen Modifikationen stellen Fehlerquellen, zusätzliches Gewicht, einen Kraftstoffmeherverbrauch, zusätzliche Betriebsstoffe (Harnstofflösung (Adblue)) und eine Erhöhung der Herstellungs- und Betriebskosten eines Automobils dar, worin auch die Gründe für betrügerisches Verhalten von Automobilherstellern bei der Typgenehmigung ihrer Fahrzeuge und das vielfache Überschreiten von Emissionsgrenzwerten im alltäglichen Fahrzeugbetrieb zu suchen sind. Eine bisher wenig im Fokus befindliche Möglichkeit, Stickoxidemissionen zu verringern, ist die gezielte Anpassung des Kraftstoffs durch Additivierung.

Schon heute müssen Kraftstoffe zur Erfüllung der an sie gestellten Anforderungen mit Additiven versehen werden. Antioxidantien, Fließfähigkeitsverbesserer oder Detergenzien sind nur einige davon. Es konnte gezeigt werden, dass durch Additivierung von Dieselkraftstoff eine Reduktion der Stickoxidemissionen möglich ist. McCormick et al. (2003) erreichen durch Zugabe von Cetanzahlverbesserern (z.B. DTBP (Di-*tert*-butylperoxid) in einer Größenordnung von 1,5 % (V/V) eine Stickoxidreduktion von ca. 6 %. Durch Antioxidantien wie *p*-Phenylendiamin in einer Konzentration von 0,025 % (m/m) konnten von Varatharajan et al. (2011) Stickoxidreduktionen von ca. 43,55 % erreicht werden. Varatharajan und Cheralathan (2013) gelang es, mittels N,N'-diphenyl-1,4-phenylendiamin (DPPD) (0,2 % (m/m)) eine Stickoxidreduktion von ca. 26 % zu realisieren. Palash et al. (2014) zeigten, dass mittels 0,15 % (m/m) DPPD in einem B20 (aus Dieselkraftstoff und Jatropaölmethylester) eine Reduktion von ca. 16,54 % Stickoxiden zu erzielen ist. Von İleri und Koçar wurde 2013 eine Studie mit Motorversuchen veröffentlicht, in der die Wirkung der Antioxidantien Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT), *tert*-Butylhydroquinon (TBHQ) und 2-Ethylhexylnitrat (EHN) auf Emissionen untersucht wurden. Mit EHN konnte eine Stickoxidreduktion von ca. 4,63 % erreicht werden. Rizwanul et al. (2014) zeigen, dass sich durch Zugabe von BHT bzw. Butylhydroxyanisol (BHA) (jeweils 0,2 % (m/m)) zu B20 Kraftstoff (aus Dieselkraftstoff und Kokosnussmethylester) eine Reduktion der Stickoxide von ca. 7,78 % bzw. 3,84 % ergibt. Hess et al. (2005) zeigen Verbesserungen der Stickoxidemissionen durch Antioxidantien bzw. Cetanzahlverbesserer in der Größenordnung 0,4 % bis 4,5 %, wobei in einigen Fällen auch leichte Verschlechterungen im Bereich von 0,2 % bis 0,7 % beobachtet wurden. Sathiyamoorthi und Sankaranarayanan (2016) erreichten durch Zugabe von 2000 ppm BHA in eine Mischung aus Dieselkraftstoff und 25 % Zitronengrasöl eine Stickoxidreduktion von 11 %.



Rashedul et al. (2015) testeten Blends aus fossilem Dieselkraftstoff und Biodiesel aus Calophyllum inophyllum Öl. Bei Zugabe von 1 % BHT bzw. 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol) (Baynox Plus) konnten Stickoxidreduktionen von durchschnittlich 5,91 % und 5,27 % erreicht werden. Rashedul et al. (2017) untersuchten Moringaölmethylester mit 1 % BHT bzw. 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol) und maßen eine Stickoxidreduktion gegenüber dem nicht additivierten Kraftstoff in Höhe von 4,35 % bzw. 4,23 %. Velmurugan und Sathiyagnanam (2016) erreichten bei der Untersuchung von reinem Mangosaatölmethylester bzw. B20 Kraftstoff aus fossilem Dieselkraftstoff und Mangosaatölmethylester, die mit Diethylamin, Pyridoxinhydrochlorid bzw. TBHQ in Konzentrationen zwischen 100 ppm und 1000 ppm additiviert wurde in Motorversuchen Stickoxidreduktionen bis zu 18,19 %. Reviews stellen Ramalingam et al. (2018) sowie Kumar et al. (2017) hierzu vor. (İleri und Koçar, 2013, 2014; Rashedul et al., 2015; Sathiyamoorthi und Sankaranarayanan, 2016; Hess et al., 2005; Varatharajan und Cheralathan, 2013, 2012; Lee et al., 2011; Velmurugan und Sathiyagnanam, 2016; Ramalingam et al., 2018; Kumar et al., 2017)

Tanugula zeigt 2010 in Brennkammerversuchen, dass Hydrazide in Konzentrationen von 2 % (m/m) in Rapsölmethylester Stickoxidemissionen um bis zu 45 % senken können. Die stickstoffhaltigen Additive, wie die von Tanugula (2010) untersuchten Hydrazide greifen vermutlich in den Bildungsmechanismus der Stickoxide ein und reduzieren diese schon während der Verbrennung. Die Herausforderung bei Verwendung von Hydraziden liegt darin, sie im Dieselkraftstoff zu lösen. Starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hochpolaren Molekülen machen die Kristallgitterstruktur der Hydrazide sehr stabil (Zhang et al., 2006). Die zum Lösen der Hydrazide erforderliche Solvatisierungsenergie ist in unpolaren Matrices wie Dieselkraftstoff oder teilpolaren Matrices wie Biodiesel klein. Um dennoch wirksame Konzentrationen der Hydrazide im Kraftstoff lösen zu können, muss die chemische Struktur der Hydrazide so angepasst werden, dass die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt wird oder effiziente Lösungsvermittler gefunden werden.

Die genannten Beispiele zeigen, dass die Möglichkeiten zur positiven Beeinflussung von Emissionen durch Additive nicht ausgeschöpft scheinen. Die Anforderungen die moderne Motoren an Kraftstoffe stellen und immer strenger werdende Abgaslimitierungen legen den Schluss nahe, dass durch das gezielte Design von Kraftstoffen mit hohem Biodieselgehalt eventuell notwendige Optimierungspotenziale vorhanden sind.

1.2 Aufgabenstellung

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist die Fragestellung, ob durch gezielte Additivierung von Kraftstoff mit Hydraziden eine Reduktion von Stickoxidemissionen erreicht werden kann, während diese Additive gleichzeitig einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität haben. Erste Anhaltspunkte lieferten Ergebnisse einer Arbeit zur Weiterverwendung des Glycerins, welches bei der Biodieselherstellung anfällt (Tanugula, 2010). In einem Teilbereich der Arbeit von Tanugula (2010) wurden Kraftstoffen Hydrazide beigemischt, welche in einer Brennkammer auf ihre Emissionen untersucht wurden. Dabei wurde eine stickoxidreduzierende Wirkung der Hydrazide von bis zu 45 % festgestellt. Diese wurde auf eine Reaktion der Additive mit den Stickoxidmolekülen zurückgeführt, in der die Stickoxidmoleküle zu Stickstoff und Wasser reduziert werden. Da die verwendeten Additive allerdings eine schlechte Löslichkeit im Kraftstoff aufwiesen, mussten von Tanugula (2010) Lösungsvermittler in hohen Konzentrationen (> 2%) verwendet werden. Um den Nachteil zusätzlicher Lö-



sungsvermittler in hohen Konzentrationen zu beheben, mussten ausgiebige Weiterentwicklungen der Additive sowie die Suche von effektiveren Lösungsvermittlern durchgeführt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit standen die Synthese und die Charakterisierung der Additive sowie das Auffinden von Lösungsvermittlern und die Aufklärung deren Wirkungsweise im Fokus. Für die Charakterisierung der Additive mussten geeignete Messmethoden wie Massenspektrometrie (MS), Infrarotspektrometrie und Kernspinresonanzspektrometrie gewählt werden. Zur Untersuchung der Kompatibilität der Additive mit dem Kraftstoff hinsichtlich Oxidationsstabilität, Löslichkeit und Kältestabilität, mussten entsprechende Normverfahren gesucht oder neue Verfahren definiert und etabliert werden. Während dieser Tests zeigte sich, dass Hydrazide oxidationsstabilisierend wirken können, sodass diese Eigenschaft näher betrachtet werden sollte.

Nach der Wahl und der Erstellung der additivierten Testkraftstoffe bestand die Aufgabe darin, diese bezüglich ihrer Stickoxidemissionen mit den nicht additivierten Kraftstoffen zu vergleichen. Die Emissionstests sollten mit einer von der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft entwickelten Brennkammer (AFIDA – Advanced Fuel Ignition Delay Analyser) durchgeführt werden. Die Brennkammer bot den Vorteil, dass nur 40 bis 50 mL Kraftstoff benötigt wurden, sodass ein Additivscreening schnell und mit kleinem Materialaufwand mit einer an die Brennkammer nachgeschaltete Abgasanalytik durchgeführt werden konnte. Zusätzlich mussten Motorversuche an einem Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W durchgeführt werden, um die in den Brennkammertests erhaltenen Daten mit Motoremissionen vergleichen zu können.

2. Grundlagen

2.1 Dieselmotorische Verbrennung

Der Abgasskandal (zeit.de, 2018) hat in den vergangenen Monaten das Bild des Dieselmotors gewandelt. Noch im Frühjahr 2013 belegt eine Studie des Kraftfahrtbundesamts, dass es erstmals mehr Neuzulassungen von PKW mit Diesel- (50,2%) als mit Benzinantrieb (48,2%) gab (KBA, 2013) und der Dieselmotor wurde wegen seiner höheren Effizienz und Klimabilanz gelobt. Gegenüber Ottomotoren haben Dieselmotoren jedoch höhere Stickoxid- und Partikelmasseemissionen im Rohabgas und durch die Manipulationen der Abgasnachbehandlung wurden die gesetzlich vorgeschriebenen Abgaslimits im realen Betrieb von Fahrzeugen teilweise um ein Vielfaches überschritten, sodass der Ruf nach einem Verschwinden des Dieselmotors aus dem PKW Bereich laut wurde. Der Blick auf die im Jahr 2016 im Straßenverkehrssektor verbrauchten Kraftstoffmassen (Abbildung 1) zeigt allerdings, dass die komplette Substitution von Dieselmotorkraftstoff weder durch Elektromobilität noch durch andere Kraftstoffe in den nächsten Jahren wahrscheinlich ist.

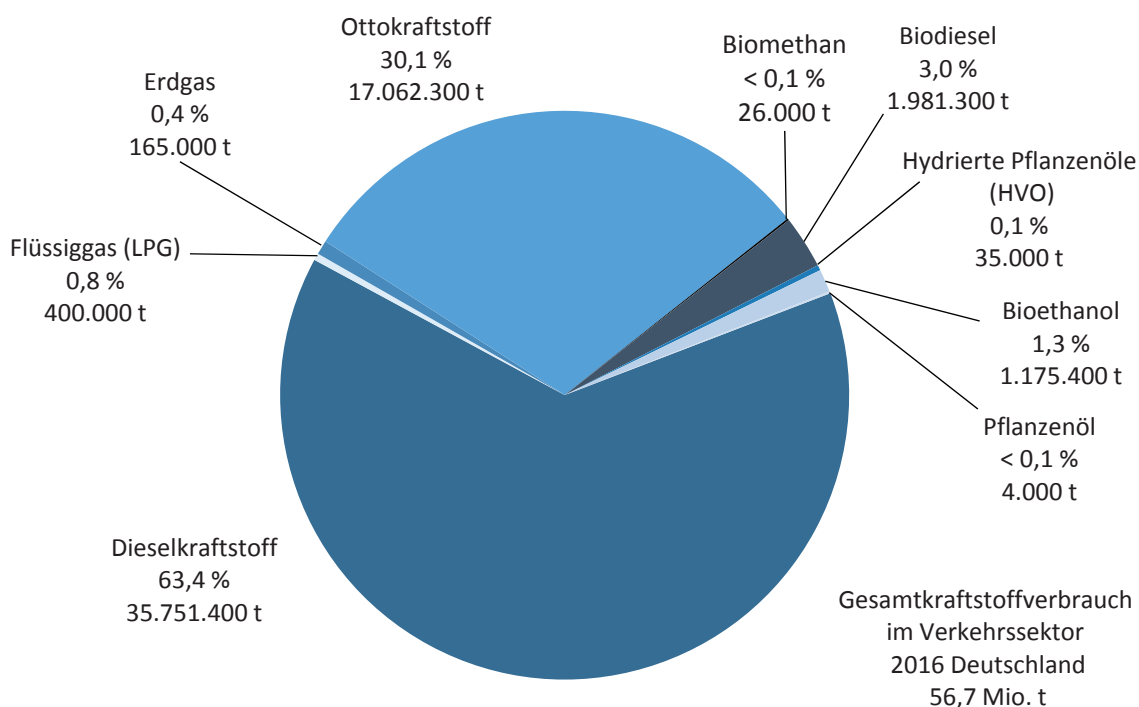


Abbildung 1: Kraftstoffverbrauch im Verkehrssektor 2016 in Deutschland (nach: Fachagentur Nachhaltige Rohstoffe e.V. (FNR), 2016)

Dass die Technik zur effizienten Abgasreinigung von Dieselmotoren beim Einsatz herkömmlicher Dieselmotorkraftstoffe vorhanden ist und funktioniert, zeigen Nutzfahrzeuge mit Euro VI Zulassung. Hier können durch die selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction (SCR)) und Dieselpartikelfilter Stickoxidemissionen auf 400 mg/kWh im sogenannten World Harmonized Stationary Cycle (WHSC) bzw. 460 mg/kWh im sogenannten World Harmonised Transient Cycle (WHTC) und zeitgleich Partikelmasseemissionen auf 10 mg/kWh reduziert werden. Zusätzlich müssen Fahrzeughersteller von Nutzfahrzeugen mittels der Messung von Real Driving Emissions (RDE) nachweisen, dass die zur Typgenehmigung erforderlichen Emissionslimits von 2000 mg/kWh Kohlenmonoxid, 220

mg/kWh Kohlenwasserstoffe, 600 mg/kWh Stickoxide und 16 mg/kWh Partikelmasseemissionen auch im realen Fahrzeugbetrieb eingehalten werden können (Verordnung (EU) Nr. 582/2011).

In der seit September 2017 gültigen Abgasnorm Euro 6c bzw. Euro 6d-TEMP ist für den PKW-Dieselmotor eine Limitierung der Stickoxide auf 80 mg/km vorgesehen (Verordnung (EG) Nr. 715/2007 und Verordnung (EG) Nr. 1151/2017). Die Partikelmassenemissionen dürfen beim Dieselmotor 4,5 mg/km nicht überschreiten (Verordnung (EG) Nr. 692/2008). Die Neuerung gegenüber der bis dahin gültigen Euro 6b ist die Einführung des sogenannten Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle (WLTC) sowie die zur Typgenehmigung neuer Fahrzeugtypen nötige Messung von Real Driving Emissions, wobei hier 168 mg/km Stickoxidemissionen und eine Partikelanzahl von $9 \cdot 10^{11}$ Partikel pro Kilometer nicht überschritten werden dürfen. Mit Einführung von Euro 6d werden ab Januar 2020 zur Typgenehmigung neuer Fahrzeugtypen und ab Januar 2021 zur Typengenehmigung neuer Fahrzeuge die erlaubten und mittels in RDE-Messungen ermittelten Stickoxidemissionen auf 120 mg/km gesenkt. Die Partikelanzahl bleibt unverändert bei $9 \cdot 10^{11}$ Partikel pro Kilometer.

Generell sind Stickoxidemissionen und Partikelmasseemissionen bzw. die Partikelanzahl bei der dieselmotorischen Verbrennung nicht unabhängig voneinander zu beeinflussen und müssen deshalb immer im Verbund betrachtet werden. Diese grundsätzliche Herausforderung wird „NO_x-Partikel-Trade-Off“ oder „Diesel-Dilemma“ genannt und besagt, dass bei hohen Temperaturen wenig Ruß bei der Verbrennung entsteht, die NO_x-Emissionen jedoch ansteigen. Bei niedrigen Verbrennungstemperaturen entstehen weniger Stickoxide, es bildet sich hingegen viel Ruß (Abbildung 2).

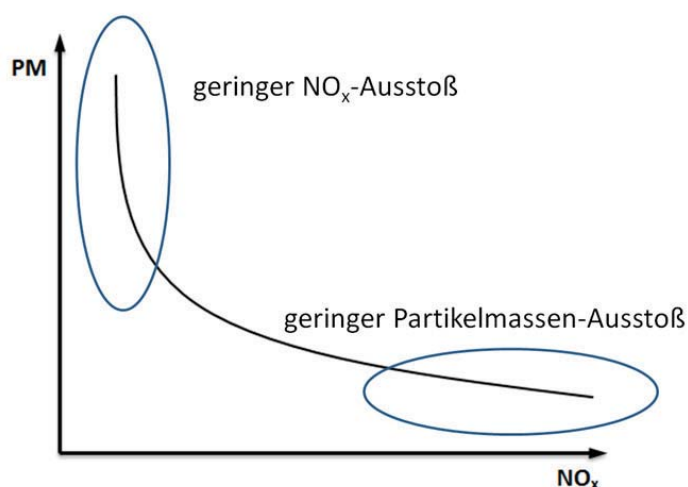


Abbildung 2: Schematische Darstellung des NO_x-Partikel-Trade-Offs

Der Grund für dieses Verhalten ist das inhomogene Kraftstoff/Luft-Gemisch, welches bei der dieselmotorischen Verbrennung eingesetzt wird. Dieses hat zur Folge, dass die Aufbereitung zum zündfähigen Gemisch erst nach der Einspritzung während der sogenannten Zündverzugszeit im Brennraum erfolgt. Wenn bei möglichst niedrigen Temperaturen verbrannt werden soll, darf zum Zündzeitpunkt nur wenig brennfähiges Gemisch vorliegen, d.h. der Zündverzug muss kurz sein. Dies hat allerdings zur Folge, dass bei der Verbrennung entstehender Ruß aufgrund der niedrigen Reaktionstemperatur nicht nachoxidiert werden kann. Wird mit einem langen Zündverzug gearbeitet, welcher mit einer frühen Kraftstoffeinspritzung zu erreichen ist, steht zum Zündzeitpunkt viel brennfähiges Gemisch

zur Verfügung, wodurch sehr hohe Temperaturen erreicht werden. Diese ermöglichen es zwar, den entstehenden Ruß nachzuoxidieren, begünstigen aber auch die Bildung von Stickoxiden (Urlaub, 1995).

Der Einsatz von Biodiesel verursacht zwar bei Partikelmasse, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffen im Durchschnitt eine Absenkung der Emissionen. Bei den Stickoxidemissionen verschärfen Biodieselanteile die Problematik allerdings in vielen Fällen (EPA, 2002; Schmidt, 2014; Palash et al., 2013). Abbildung 3 zeigt beispielhaft eine Literaturstudie der US Environmental Protection Agency (EPA). Hier werden die prozentualen Änderungen der limitierten Emissionen aus über 40 Studien bei steigendem Anteil an Biodiesel in Dieselmotorkraftstoff/Biodiesel-Gemischen zusammengefasst (EPA, 2002).

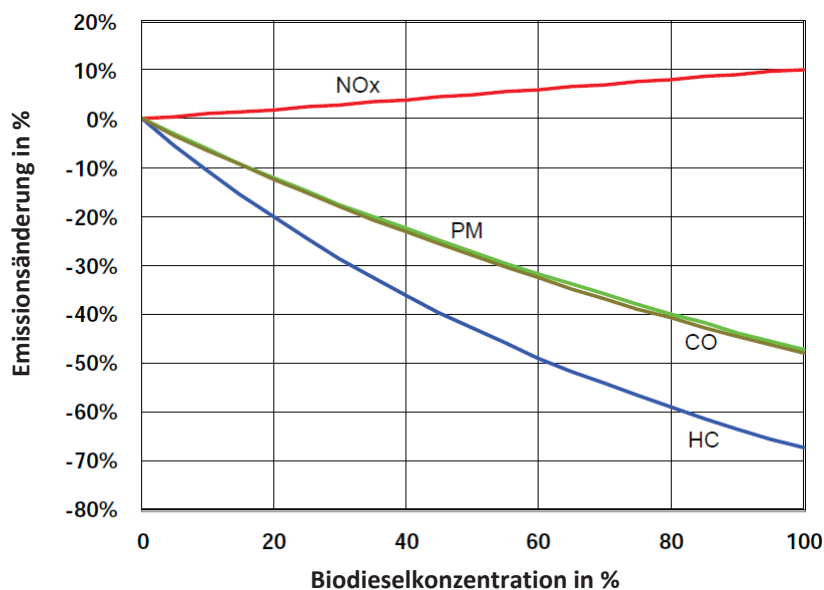


Abbildung 3: Emissionsänderungen bei Biodieselbeimischung (EPA420-P-02-001, 2002)

Eine Literaturstudie des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC), in welcher limitierte Abgasemissionen aus Motorversuche in Testzyklen ausgewertet wurden, zeigt ebenfalls einen Anstieg der Stickoxidemissionen bei Verwendung von Biodiesel Abbildung 4.

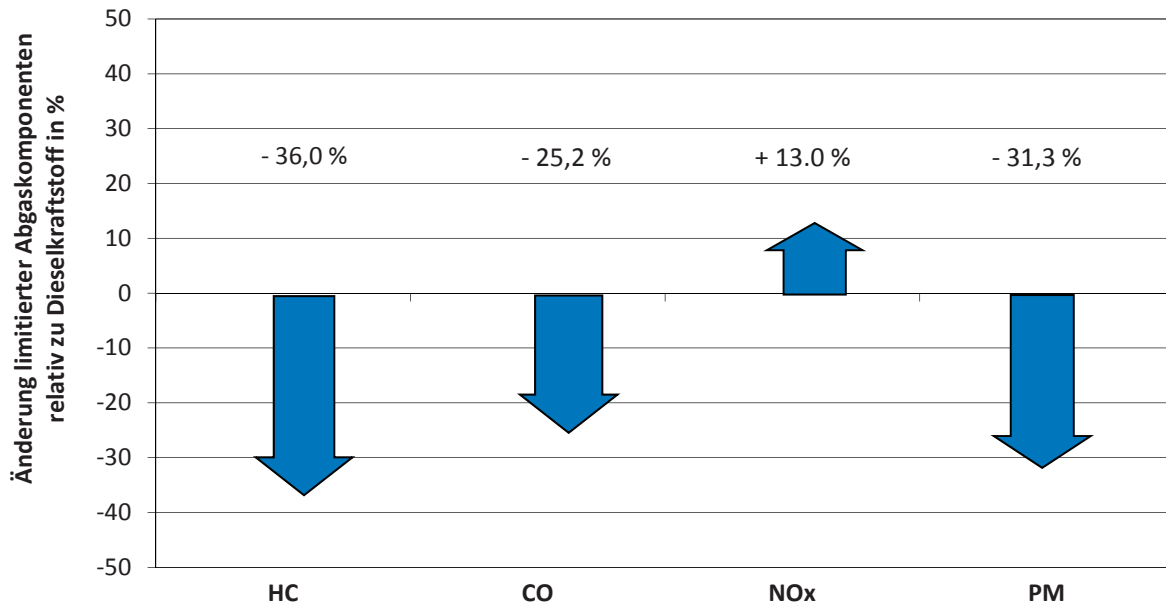


Abbildung 4: Relative Änderung von limitierten Emissionen bei Verwendung von reinem Biodiesel verglichen mit Dieseldieselkraftstoff; Literaturstudie des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC) (121 Studien zwischen 1996 bis 2014) (Bär et al., 2014)

Einen Überblick über den Effekt von Biodiesel auf Stickoxidemissionen, ohne gezielte Anpassung des Motormanagements auf den Kraftstoff, geben Hoekman und Robbins (2012), Palash et al. (2013 b) sowie Lanjekar und Deshmukh (2016). Keunsoo et al. (2015) zeigen, dass durch eine Modellierung der Verbrennungskinetik hin zu niedrigeren Verbrennungstemperaturen auch beim Einsatz von Biodiesel sowohl niedrige NO_x- wie auch Ruß-Emissionen zu erreichen sind. Zhu et al. (2013) verringern den NO_x-Partikel-Trade-Off und erhöhte NO_x-Emissionen durch Biodiesel durch den Einsatz von Ethanol.

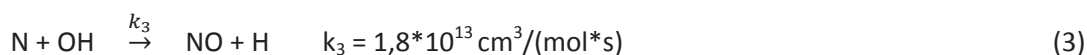
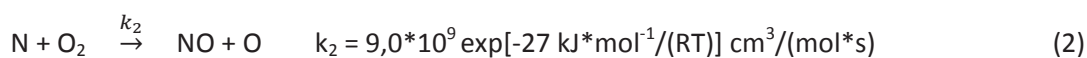
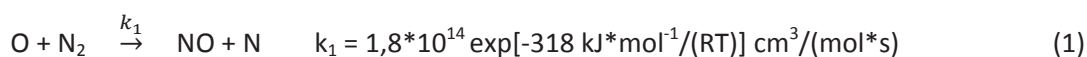
Die Unterschiede im Brennverhalten von fossilem Dieseldieselkraftstoff und Biodiesel werden durch unterschiedliche Maximaltemperaturen und unterschiedliche Temperaturverläufe während der Verbrennung verursacht. In der Literatur finden sich mehrere Theorien, die dieses Brennverhalten erklären. Ein Erklärungsansatz berücksichtigt Unterschiede im Kompressionsverhalten der Kraftstoffe (Boehman et al., 2004). Verglichen mit fossilen Kraftstoffen ist Biodiesel weniger kompressibel, was das Einspritzverhalten des Kraftstoffs in Pumpe-Düse oder Pumpe-Leitung-Düse Einspritzanlagen beeinflusst (Szybist et al., 2005; Tat und Van Gerpen, 2003). Eine kürzere Einspritzverzugszeit führt dazu, dass Biodiesel schneller in den Motor gelangt. Die Zündverzugszeit nimmt hierdurch zu und die maximale Zylindertemperatur steigt, weil zum Zeitpunkt des Zündens viel aufbereitetes Kraftstoff/Luft-Gemisch zur Verfügung steht. Dies hat wiederum zur Folge, dass sich über den Zeldovich-Mechanismus mehr Stickoxide bilden können (Heywood, 1988; Tat et al., 2000; Tat et al., 2007). Caresana (2011) zeigt jedoch, dass die Kompressibilität des Biodiesels nicht zwangsläufig einen Einfluss auf das Einspritzverhalten haben muss und gemessene Unterschiede vom verwendeten Einspritzsystem abhängen. Zhang und Boehman (2007) konnten auch an einem Common Rail Dieselmotor erhöhte Stickoxidemissionen bei Verwendung von Biodiesel feststellen, sodass dieser Effekt nicht nur auf die Kompressibilität zurückzuführen sein kann. McCormick et al. (2001), Redel-Macías et al. (2013) sowie Thangaraja und Rajkumar (2015) zeigen, dass der Sättigungsgrad von Biodiesel und damit seine Cetanzahl einen Einfluss auf Stickoxidemissionen hat. Ähnlich wie bei früher Einspritzung

verlängert eine durch viele Doppelbindungen verursachte niedrige Zündwilligkeit (niedrige Cetanzahl) die Zündverzugszeit. Auch hier steht zum Zeitpunkt der Zündung viel aufbereitetes Kraftstoff/Luft-Gemisch zur Verfügung, sodass höhere Spitzentemperaturen und damit höhere Stickoxidemissionen verursacht werden. Cheng et al. (2006) stellen fest, dass bei konstant gehaltenem Startzeitpunkt der Verbrennung bei Umstellung von reinem fossilen Dieselkraftstoff auf reinen Biodiesel ebenfalls ein Stickoxidanstieg um ca. 10 % zu erkennen ist. Neben den genannten Effekten entstehen bei der Verwendung von Biodiesel weniger Partikelemissionen. Dies hat zur Folge, dass Wärmestrahlung während der Verbrennung besser übertragen werden kann und ebenfalls höhere Spitzentemperaturen verursacht (Mueller et al., 2009; Ban-Weiss et al., 2007). Lee et al. (2005) verglichen außerdem die Spraycharakteristik verschiedener Biodieselblends und fanden aufgrund von Unterschieden in Viskosität und Oberflächenspannung unterschiedliche Spraybilder. Auch hieraus können unterschiedliche Emissionen zwischen reinem fossilem Kraftstoff und Biodiesel resultieren (Lee et al., 2005; Agarwal et al., 2015). Aufgrund der Komplexität der Flammenchemie und der im Motor ablaufenden Prozesse wird sich der Effekt von Biodiesel auf die Stickoxidbildung nicht restlos mit nur einer Theorie erklären lassen (Hoekman und Robbins, 2012). Generell sind bei der Entstehung von Stickoxiden mehrere Mechanismen beteiligt, welche im Folgenden erklärt werden.

2.1.1 Bildung von Stickoxiden

Stickoxide sind Nebenprodukte der vollständigen Verbrennung von Kraftstoff. Bei der Entstehung von Stickoxiden in Flammen lassen sich drei Bildungsprozesse unterscheiden. Neben dem Kraftstoff-NO, welches aus Stickstoffanteilen des Kraftstoffs resultiert und dem sogenannten Prompten NO (Fenimore-NO), welches durch die Reaktion von Stickstoff mit Kraftstoffradikalen erzeugt wird, bildet das sogenannte „thermische NO“ den Großteil der Stickoxidemissionen (Warnatz et al., 2001).

Thermisches NO entsteht, wenn die Doppelbindung des Luftsauerstoffs in der Flamme aufgebrochen wird und aus O₂ zwei Sauerstoffradikale O[•] entstehen. Diese sind in der Lage, die Dreifachbindung des Luftstickstoffs aufzubrechen und so Stickstoffmonoxid zu bilden (Gleichungen 1-3).



Da die erste Reaktion wegen der starken N₂-Dreifachbindung eine hohe Aktivierungsenergie besitzt, die erst bei sehr hohen Flammentemperaturen erreicht wird, nennt man das aus diesem Mechanismus gebildete Stickstoffmonoxid „thermisches NO“. Bekannt ist dieser Mechanismus auch unter dem Namen „Zeldovich-Mechanismus“ (Warnatz et al., 2001; Zeldovich, 1946).

Das Geschwindigkeitsgesetz zur Bildung von thermischem NO ergibt sich aus (Gleichung 4):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_1[\text{O}][\text{N}_2] + k_2[\text{N}][\text{O}_2] + k_3[\text{N}][\text{OH}] \quad (4)$$

Da die Entstehung einzelner Stickstoffatome N dem Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] - k_3[N][OH] \quad (5)$$

folgt, und die Konzentration der Stickstoffatome wegen ihrer schnellen Weiterreaktion in den Schritten (2) und (3) als quasikonstant angenommen werden darf, ergibt sich für die NO-Bildung der Zusammenhang:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \quad (6)$$

Es ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit von thermischem NO also ein exponentielles Geschwindigkeitsgesetz (Nußbaumer, 1997; Warnatz et al., 2001; Baulch et al., 1994; Urlaub, 1995, 1995).

Promptes NO ist mit der Entstehung von CH-Radikalen verbunden. Die Bildung und der Verbrauch von CH-Radikalen sind bisher nicht gut aufgeklärt. Das als Zwischenprodukt gebildete CH-Radikal reagiert mit dem Luftstickstoff unter Bildung von Blausäure (HCN), welche schnell zu NO weiter reagiert (Gleichungen 7-10) (Warnatz et al., 2001).



Neben den beiden bisher behandelten möglichen Bildungsmechanismen kann auch im Kraftstoff gebundener Stickstoff zu Stickoxiden führen. Generell wird diesem Mechanismus bei der Bildung von Stickoxiden in Verbrennungsmotoren mit herkömmlichen Kraftstoffen aber eine untergeordnete Rolle zugeschrieben, da in Kraftstoffen nur sehr wenig stickstoffhaltige Substanzen enthalten sind. (Warnatz et al., 2001).

2.1.2 Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxidemissionen

Grundsätzlich sind zwei Arten der gut untersuchten und teilweise markteingeführten Reduktion von Abgasemissionen zu unterscheiden: innermotorische und außermotorische. Einen Übersichtsartikel zu stickoxidreduzierenden Maßnahmen beim Betrieb eines Dieselmotors mit Biodieselmotoren geben Palash et al. (2013 a). Hoekman und Robbins (2012) fassen ebenfalls stickoxidreduzierende Maßnahmen in ihrem Artikel zu Stickoxidemissionen bei der Verwendung von Biodiesel zusammen, sparen dabei die Abgasnachbehandlung aber aus. Die nachfolgenden Beschreibungen orientieren sich an diesen Zusammenfassungen.

Abgasrückführung

Eine effektive Maßnahme zur innermotorischen Reduktion von Stickoxidemissionen ist die Abgasrückführung (Gomaa et al., 2011; Wu et al., 2012b; Yoon et al., 2009). Bei der Abgasrückführung (AGR) wird ein Teil des Abgases dem Frischluftstrom zugeführt (Abbildung 5). Dies bewirkt eine Absenkung der Spitzentemperaturen während der Verbrennung, sodass weniger thermische Stickoxide gebildet werden. Eine Temperaturabsenkung wird erreicht, weil aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration mehr Ladungsmasse durch die Flammenfront durchgesetzt werden muss, um die gleiche Kraftstoffmasse umzusetzen. Dies verlangsamt die Reaktion und damit die Spitzentemperaturen. Außerdem haben die rückgeführten Inertgase wie CO_2 und Wasserdampf eine höhere spezifische Wärmekapazität als Frischladung, was einer starken Temperaturerhöhung während der Verbrennung entgegenwirkt. Der kühlende Effekt kann durch eine Kühlung des rückgeführten Abgases noch verstärkt werden.

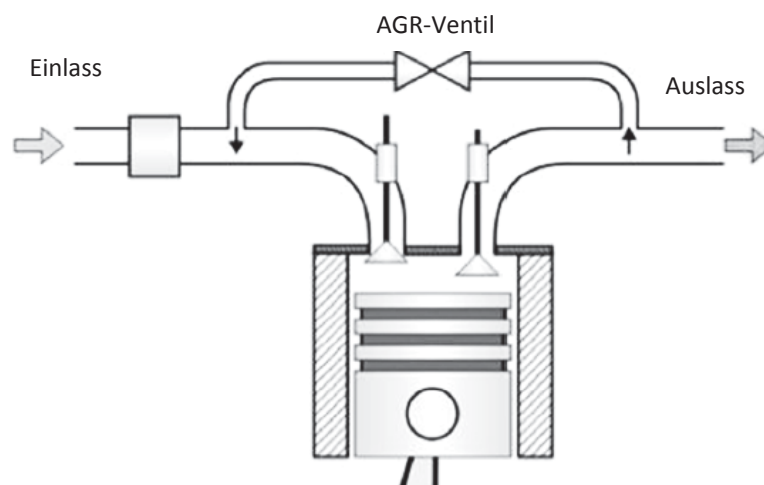


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Abgasrückführung (nach Palash et al., 2013)

Agarwal et al. (2006) führten Motorversuche mit Biodiesel durch, welche zeigen, wie die Abgasrückführungsrate die Stickoxidkonzentrationen besonders bei hohen Lasten stark verringern. Abbildung 6 zeigt die Stickoxidemissionen in Abhängigkeit der Motorlast bei verschiedenen Abgasrückführraten (Agarwal et al., 2006). Der positive Einfluss ist hier gut zu erkennen.

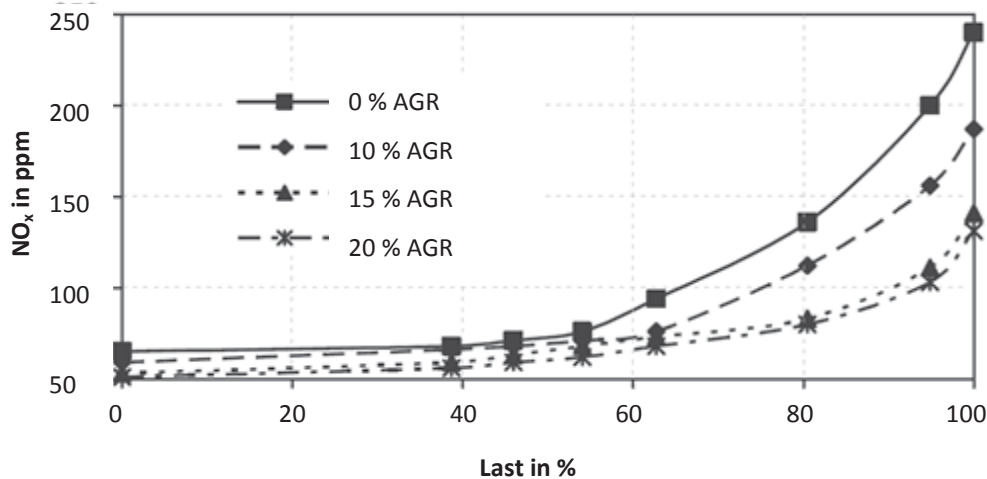


Abbildung 6: Stickoxidemissionen in Abhängigkeit der Motorlast bei verschiedenen Abgasrückführaten (AGR) (nach Agarwal et al., 2006)

Wasser/Dieselmotorkraftstoff-Konzepte

Eine weitere effektive Maßnahme zur Minderung der Spitzentemperaturen und damit der Stickoxidemissionen ist das Einbringen von Wasser in die Verbrennung. Das Wasser kühlt durch die hohe Verdampfungsenthalpie die Flamme und vermindert so hohe Spitzentemperaturen. Die Einbringung des Wassers kann innermotorisch durch eine gesonderte Einspritzung oder in Form von hohen Wasseranteilen im Kraftstoff erfolgen.

Der Effekt von im Kraftstoff gelöstem bzw. emulgiertem Wasser auf Stickoxidemissionen wurde bereits in zahlreichen Untersuchungen beschrieben (Wu et al., 2012a; El-Sinawi et al., 2012; Kannan und Anand, 2011; Arams et al., 2005).

Beispielhaft sei hier eine Studie von Armas et al. (2005) herangezogen (Abbildung 7), in welcher die Emissionen eines Dieselmotorkraftstoffs und eines Dieselmotorkraftstoff/Wasser-Gemisches (10 % (m/m) Wasser) miteinander verglichen wurden. Das Wasser wurde mit verschiedenen Oleaten emulgiert. Als Testmotor kam ein turboaufgeladener Renault F8Q IDI Dieselmotor zum Einsatz. Die Stickoxidemissionen der Kraftstoffemulsion lagen bei allen untersuchten Betriebspunkten (effektiven Mitteldrücken) unter denen des reinen Dieselmotorkraftstoffs.

Die Herausforderung bei Wasser/Dieselmotorkraftstoff-Konzepten besteht zum einen darin, stabile Emulsionen zu erzeugen. Zum anderen sind Parameter wie Schmierfähigkeit, Neigung zu Ablagerungsbildung an Injektordüsen, Wechselwirkungen mit dem Motoröl und die Korrosivität des Kraftstoffs bisher kaum untersucht, sodass eine breite Anwendung des Verfahrens bisher nicht erfolgte (Li et al., 2010).

Da derzeit keine Serienanwendung zur Wassereinspritzung im Automobilbereich vorhanden ist, mit welcher Stickoxidemissionen verringert werden sollen, wird diese aus der vorliegenden Betrachtung ausgeklammert.

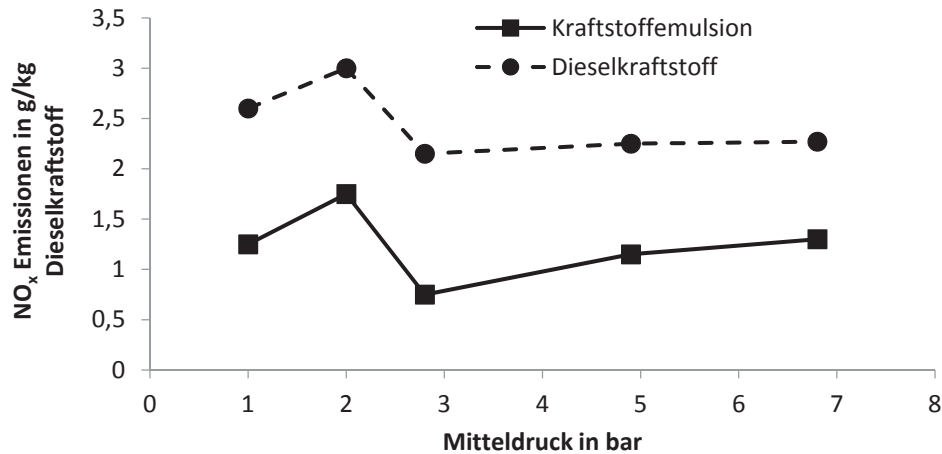


Abbildung 7: Stickoxidemissionen eines Dieseldieselkraftstoff/Wasser-Gemischs sowie reines Dieseldieselkraftstoff bei unterschiedlichen Zylindermitteldrücken (nach Armas et al., 2005)

Variation der Einspritzstrategie

Innermotorisch können Stickoxidemissionen auch über die Wahl des Einspritzzeitpunkts beeinflusst werden. Wird ungünstigerweise weit vor dem oberen Totpunkt eingespritzt, so steht zum Zeitpunkt der Zündung viel zündfähiges Kraftstoff/Luft-Gemisch zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass die Brennraumspitzentemperaturen stark ansteigen. Dies kann niedrige Kohlenwasserstoff- und Ruß- aber hohe Stickoxidemissionen nach sich ziehen (Raeie et al., 2014; Suryawanshi und Deshpande, 2005). Abbildung 8 zeigt den Zusammenhang zwischen Stickoxidemissionen (NO_x) und Kohlenwasserstoffemissionen (HC) in Abhängigkeit des Einspritzbeginns (Reif, 2012). Bezüglich der Stickoxidemissionen ist ein Einspritzzeitpunkt kurz vor dem oberen Totpunkt erstrebenswert (Buyukkaya und Cerit, 2008).

Neben der Variation des Einspritzzeitpunkts können auch Mehrfacheinspritzungen dazu beitragen, Stickoxidemissionen ohne einen Anstieg der Rußemissionen zu reduzieren (Han et al., 1996). Der Mechanismus basiert darauf, dass Einspritzungen nach dem ersten Einspritzimpuls in bereits vorgeheizte Regionen im Brennraum erfolgen und die kraftstoffreichen rußproduzierenden Spraykegel dadurch vollständiger oxidieren können, ohne dass die Spitzentemperatur innerhalb des Brennraums erhöht wird (Han et al., 1996).

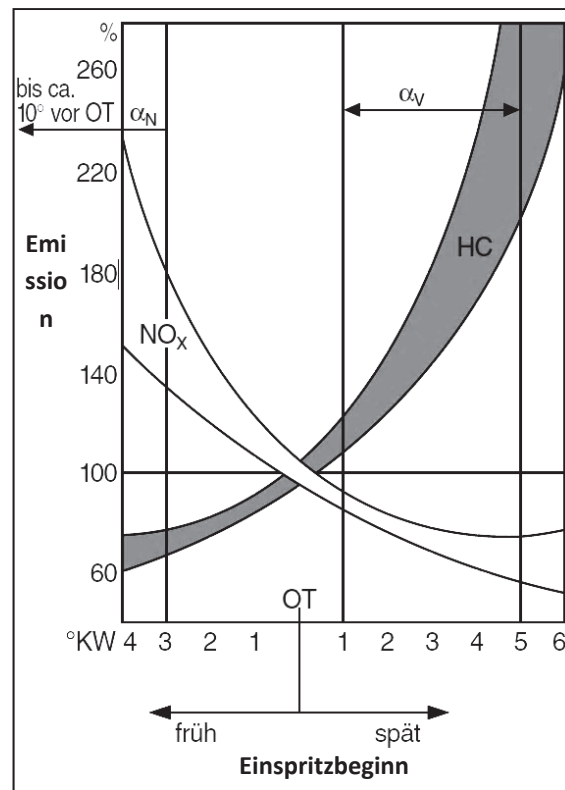


Abbildung 8: Streubänder der NO_x- und HC-Emissionen in Abhängigkeit vom Spritzbeginn bei einem Nutzfahrzeugmotor ohne Abgasrückführung (Reif, 2012)

SCR-Systeme

Die außermotorische Reduzierung von Stickoxidemissionen ist bei Dieselmotoren auf Grund des prozessbedingten hohen Sauerstoffanteils und des Fehlens von Reduktionsmitteln im Abgas schwierig. Mögliche Reduktionsmittel wie Kohlenwasserstoffreste sowie Kohlenmonoxid reagieren vorzugsweise mit Sauerstoff und können deshalb nicht im ausreichenden Maß wie im Dreiwegekatalysator als Reduktionsmittel für Stickoxide eingesetzt werden.

Erreicht wird die Stickoxideminderung beim Dieselmotor durch selektive katalytische Reduktion (selective catalytic reduction (SCR)). Das Verfahren beruht darauf, dass selektiv katalytisch Stickoxide durch ausgewählte Reduktionsmittel in Gegenwart von Sauerstoff reduziert werden. Selektiv ist in diesem Verfahren, dass das Reduktionsmittel nicht mit dem vorhandenen Sauerstoff reagiert, sondern katalysiert mit dem in Stickoxiden gebundenen Sauerstoff. Ein hohes Selektivitätspotenzial zeigt hierbei Ammoniak (NH₃) in Kombination mit Katalysatoren aus Titandioxid, Vanadiumpentoxid, Wolframdioxid oder Zeolithen. Da Ammoniak giftig ist und leicht aus wässrigen Lösungen ausdampfen kann, wird in Kfz-Anwendungen eine 32,5 prozentige wässrige Harnstofflösung eingesetzt, aus welcher der Ammoniak gewonnen wird. Die Umsetzung des Harnstoffs zu Ammoniak erfolgt in zwei Schritten. Durch Thermolyse zerfällt der Harnstoff in Ammoniak und Isocyanensäure (Gleichung 11). Bei der anschließenden Hydrolyse wird die Isocyanensäure in ein weiteres Ammoniakmolekül sowie Kohlenstoffdioxid umgesetzt (Gleichung 12). Abbildung 9 zeigt schematisch den Aufbau eines Abgasstrangs mit SCR-System.

Thermolysereaktion:



Hydrolysereaktion:

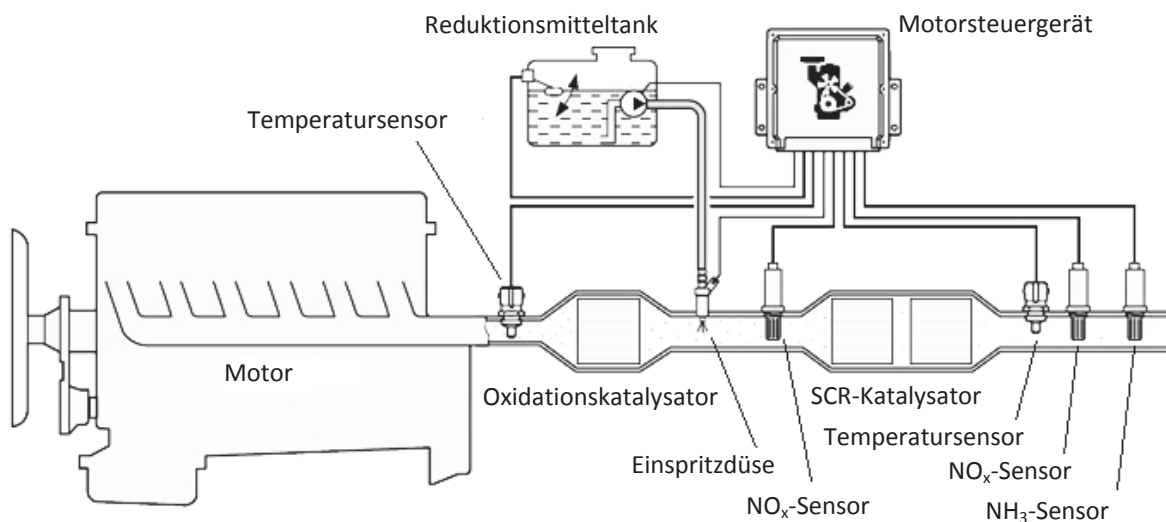


Abbildung 9: Aufbau eines SCR-Systems (nach Reif, 2012)

Im eigentlichen SCR-Katalysator reagieren die gebildeten Ammoniakmoleküle mit Stickstoffoxiden nach den folgenden Gleichungen:



Bei der sogenannten Standard SCR-Reaktion (Gleichung 13) reagiert Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser. Diese Reaktion läuft unterhalb von 300 °C sehr langsam ab, sodass während der Aufheizphase des Katalysators eine effektive Stickoxidreduktion nur durch die ab ca. 170 °C eintretende Reaktion (Gleichung 14) erreicht werden kann (schnelle-SCR-Reaktion). Hierfür ist ein NO₂:NO-Verhältnis von etwa 1:1 nötig. Dieses wird erreicht, indem NO zu NO₂ in einem vorgelagerten Oxidationskatalysator erzeugt wird. Liegt das NO₂:NO-Verhältnis mehr auf Seite des NO₂, tritt Reaktion (Gleichung 15) auf. Diese ist jedoch ebenfalls deutlich langsamer als die schnelle-SCR-Reaktion (Reif, 2012).

Um einen unerwünschten Ammoniakslupf zu verhindern, der bei einer Überdosierung der Harnstofflösung entstehen kann, wird hinter dem SCR-Katalysator ein zusätzlicher Oxidationskatalysator (Ammoniakslupfkatalysator (ASC-Katalysator)) angebracht, welcher gegebenenfalls auftretenden Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxidiert (Reif, 2012).

Nachteile eines Harnstoff bzw. Ammoniak basierten SCR-Systems ist, dass zusätzliche Teile in ein Fahrzeug eingebaut werden müssen. Neben einem beheizbaren Tank und beheizbaren Leitungen die das Einfrieren der Harnstofflösung verhindern, müssen ein weiterer Katalysator, eine geeignete Einspritzvorrichtung sowie eine Vielzahl von Sensoren verbaut werden. Die Einspritzung muss über das Motorsteuergerät genau den Betriebsbedingungen angepasst werden. Hierbei kann die Ablagerung von Harnstoff oder Reaktionsprodukten des Harnstoffs (Biuret, Ammelid, Ammelin, Melamin) auftreten, die den Abgasgegendruck und damit den Kraftstoffverbrauch erhöhen können (Weeks et al., 2015). Zudem sind eine regelmäßige Wartung sowie das Auffüllen der Harnstofflösung von Nöten. Alle diese zusätzlichen Komponenten sind kostenintensiv und führen zu möglichen zusätzlichen Fehlerquellen.

Die Einsparung eines zusätzlichen Tanks und teilweise auch einer zusätzlichen Einspritzanlage bietet die Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zur selektiven katalytischen Reduktion (Mrad et al., 2015; Sitshebo et al., 2009; Cheng und Mulawa, 2009; Heinrich, 2002; Schmiege et al., 2009). Die Kohlenwasserstoffe können direkt dem Kraftstofftank entnommen werden. Das Reduktionsmittel kann dann aktiv in den Abgasstrang eingedüst werden oder durch eine späte Nacheinspritzung passiv in den Abgasstrang überführt werden. Dieses System lässt allerdings keinen motornahen Vorkatalysator zur Verringerung der HC-Emissionen beim Kaltstart mehr zu, da dieser im betriebswarmen Zustand die zur NO_x -Reduktion benötigten Kohlenwasserstoffe zu CO_2 und Wasser konvertieren würde (Düsterdiek, 1997). Der Nachteil solcher HC-SCR-Verfahren ist die niedrige Umsetzungsrate (Watanabe et al., 2001; Ueda et al., 2002). Verantwortlich hierfür ist die geringe erreichbare Selektivität des Reduktionsmittels (Wahl, 1996). Das Reduktionsmittel kann im Abgas mit dem vorhandenen Sauerstoff reagieren und so für die Reduktion der Stickoxide nicht mehr zur Verfügung stehen. Unter optimalen Temperaturen, Beimischraten und Katalysatoren können im Labor gemessene Umsatzraten von teilweise über 80 % (Nakatsuji und Kompapa, 2001; Park et al., 2000; Komatsu et al., 2006; Härter und Eberle, 2000) erreicht werden. Unter realistischen Bedingungen werden diese allerdings nicht erreicht. Je nach Motorbetriebmethode werden im stationären Motorlauf ca. 40 % und in Fahrzyklen bis zu 35 % Stickoxide umgesetzt (Düsterdiek, 1997; Clark und Dove, 1973; Park et al., 2000). Als besonders selektiv haben sich reine n-Paraffine herausgestellt (Düsterdiek, 1997). Ein weiterer Nachteil der kraftstoffbasierten HC-SCR-Verfahren ist, dass mit einem Kraftstoffmehrerbrauch von bis zu 15 % zu rechnen ist (Gruden, 2008).

NO_x -Speicherkatalysator Lean NO_x Trap (LNT)

NO_x -Speicherkatalysatoren arbeiten in zwei verschiedenen Modi. Im normalen Dieselmotorbetrieb absorbieren sie Stickoxide. In einem Regenerationsmodus werden die gebundenen Stickoxide zu Stickstoff reduziert. Die Absorption und Speicherung der Stickoxide erfolgt in einer aktiven Schicht aus Pt/Rh-BaCaCO₃ auf einem Träger aus Al₂O₃. Die Platinanteile dienen der katalytischen Oxidation von NO zu NO₂ bzw. NO₃ welches dann als Bariumnitrit bzw. Bariumnitrat in der aktiven Schicht gespeichert werden kann. Ist alles verfügbare Bariumcarbonat in Nitrat umgewandelt, muss der Speicher regeneriert werden. Hierzu wird der Katalysator auf eine Temperatur zwischen 250 °C und 450 °C gebracht. Dies wird durch eine temporäre Kraftstoffnacheinspritzung realisiert, die einen fetten Betriebszustand ($\lambda < 1$) schafft. Die dadurch im Überschuss vorliegenden Abgasbestandteile CO und HC wandeln

das Bariumnitrat wieder in Bariumcarbonat um, während das frei gewordene NO_x am Pt/Rh zu Stickstoff reduziert wird (Johnson Matthey, 2016; Forzatti et al., 2010; Bowker, 2008).

Nachteil der genannten Methode ist die späte Nacheinspritzung zur Regeneration des Katalysators. Hierbei können unverbrannte Kraftstoffanteile in das Motoröl gelangen, dieses zunächst verdünnen und durch oxidative Prozesse zu einer Verschlämzung des Motoröls führen (Granger und Pârvulescu, 2007; Cardone et al., 2009).

2.2 Kraftstoffe und Beimischkomponenten

2.2.1 Dieselkraftstoff

Dieseldieselkraftstoff ist ein komplexes Gemisch aus Paraffinen, zyklischen Paraffinen, aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen (mit etwa 9 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Molekül) und Additiven. Insgesamt sind in Dieseldieselkraftstoff rund 300 verschiedene Kohlenwasserstoffe zu finden, bei denen es sich in erster Linie um das Mitteldestillat der Rohölraffination handelt. Der Siedebereich dieses Gemischs beginnt bei ca. 180°C und endet bei 360°C. Die Spezifikationen von Dieseldieselkraftstoff werden in DIN EN 590 festgelegt. Die für diese Arbeit relevanten Spezifikationen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Dieseldieselkraftstoff-Mindestanforderungen nach DIN EN 590:2014 (Auszug)

Eigenschaft	Einheit	Mindestwert	Maximalwert	Test-Methode
Cetanzahl		51,0	-	EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144
Cetanindex		46	-	EN ISO 4264
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	820,0	845,0	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	% (m/m)	-	8,0	DIN EN 12916
Schwefelanteil	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Flammpunkt	°C	55,0	-	EN ISO 2719
Oxidationsstabilität	g/m ³	-	25	EN ISO 12205
	h	20	-	DIN EN 15751
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104
Fettsäuremethylester-Anteil	% (V/V)	-	7,0	DIN 14078

Für klimatisch abhängige Anforderungen sind jahreszeitspezifische Klassen etabliert. Für gemäßigtes Klima sind die Klassen A bis F definiert, welche eine Mindestanforderung an den Cold Filter Plugging Point (CFPP) zwischen 5 und -20 °C definieren. Für arktisches oder strenges Winterklima gelten die Klassen 0 bis 4. Hier sind zusätzliche Grenzwerte für CFPP, Cloud Point (CP), Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C, Cetanzahl, Cetanindex und Destillationseigenschaften festgelegt.

2.2.2 Biodiesel (Herstellung, Normen und Anforderungen)

Als Biodiesel bezeichnet man Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester (FAME)), die durch Umesterung von Triglyceriden wie Pflanzenölen, Tierfetten oder Altspeiseölen mit Methanol hergestellt werden. Die Umesterung der Triglyceride ist notwendig, um physikalischen Eigenschaften wie Viskosität und Siedeverhalten des Kraftstoffs denen des konventionellen Dieselkraftstoffs anzugleichen. Die Umesterungsreaktion mit Methanol startet bereits bei Temperaturen von ca. 50 °C und wird üblicherweise mit Natriummethanolat katalysiert.

Abbildung 10 zeigt den Reaktionsmechanismus der Umesterung von Triglyceriden mittels Alkoholen (Mittelbach und Remschmidt, 2004).

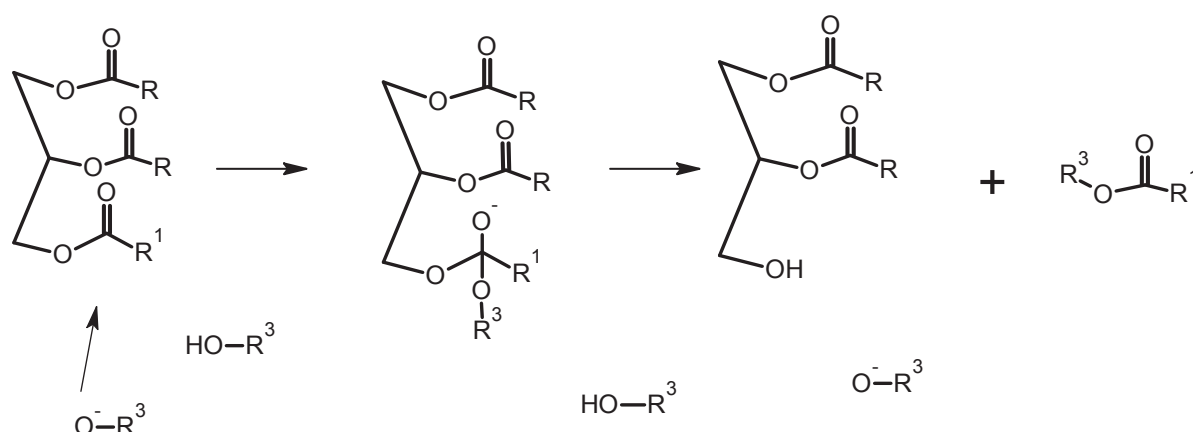


Abbildung 10: Reaktionsmechanismus der Pflanzenölumesterung

Im ersten Reaktionsschritt greift ein Alkoholat (O^-R^3) nucleophil an einem der Carbonyl-Kohlenstoffatome des Triglycerids an. Im zweiten Reaktionsschritt entsteht der Fettsäure- R^3 -Ester. Über einen Protonenübergang stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Diglycerid und Alkoholaten ein. Die Alkoholaten werden aus dem im Überschuss vorliegenden Alkohol zurückgebildet und können in zwei weiteren Reaktionsdurchläufen die restlichen Fettsäurereste abspalten. Dies geschieht solange, bis nur noch Glycerin (1,2,3-Propantriol) und Fettsäure- R^3 -Ester vorliegen. Treibende Kraft hinter diesem Reaktionsmechanismus ist eine Gleichgewichtsverschiebung. Das Glycerin trennt sich vom Triglycerid-Ester-Gemisch ab, bildet eine eigene Phase und sorgt so für einen ständigen Überschuss von Alkoholaten. Nebenreaktionen wie Verseifungen können durch wasserfreies Arbeiten – vor allem bei der Alkoholatherstellung – weitgehend unterdrückt werden.

Nach der Umesterung muss der Biodiesel gereinigt werden. Reste von Glycerin aber auch natürliche im Rohstoff enthaltene Antioxidantien wie Carotinoide und Tocopherole können hier entfernt werden. Das entstandene Glycerin ist ein wertvoller Rohstoff und kann in der chemischen, pharmazeutischen oder kosmetischen Industrie weiter verwertet werden.

Die Fettsäuremuster der entstehenden Ester sind mit denen der verwendeten Triglyceride identisch (Lang et al., 2001). In Tabelle 2 sind Fettsäuremuster verschiedener Pflanzenöle aufgezeigt. OO-Raps ist eine Rapszüchtung, welche keine giftige Erucasäure und Glucosinolate enthält, sodass der bei der Ölherstellung anfallende Rapskuchen als Futtermittel weiterverwendet werden kann. HO-Rapsöl bzw. HO-Sonnenblumenöl bezeichnet eine Rapszüchtung mit hohem Anteil an Ölsäure (High Oleic). Die teilweise recht großen Unterschiede der Fettsäuremuster beeinträchtigen auch die physikali-

schen Eigenschaften der aus den jeweiligen Ölen gewonnenen Treibstoffe. Viele gesättigte Fettsäurereste, wie sie z.B. im Palm- oder Kokosöl vorkommen, bewirken einen hohen CFPP, was wiederum den Einsatz als Kraftstoff problematisch gestaltet, da die Ester bei winterlichen Temperaturen fest werden. Ungesättigte Fettsäurereste sind hingegen anfällig gegenüber Oxidation.

Tabelle 2: Fettsäuremuster und Eigenschaften verschiedener Pflanzenöle (Stein, 2009; UFOP, 2009; Demirbas, 2008; Joshi et al., 2013)

Fettsäure [%]	00- Raps	HO- Raps	Sonnen- blume	HO- Sonnen- blume	Soja	Palmöl	Kokos- nuss	Jatropha
Caprylsäure (8:0)	-	-	-	-	-	-	6	-
Caprinsäure (10:0)	-	-	-	-	-	-	5	-
Laurinsäure (12:0)	-	-	-	-	-	-	49	-
Myristinsäure (14:0)	-	-	-	-	-	1	18	-
Palmitinsäure (16:0)	6	-	6	3	11	42	9	18
Stearinsäure (18:0)	2	7	5	4	4	5	3	9
Ölsäure (18:1)	62	86	20	91	24	41	7	42
Linolsäure (18:2)	20	4	63	3	54	11	2	31
Linolensäure (18:3)	9	3	1	-	7	-	-	-
Icosensäure (20:1)	-	-	-	-	-	-	-	-
Cetoleinsäure (22:1)	2	-	-	-	-	-	-	-
CFPP [°C] ohne Additive	-12	-	-3	-	-2	8	-	-
Iodzahl	111	83	130	84	132	54	9	-
Anteil ges. Fettsäuren	8	7	11	7	15	48	90	27
Cetanzahl	58	55	52	-	53	65	70	-

Abbildung 11 zeigt exemplarisch einige Fettsäuren, wie sie in den Triglyceriden der Pflanzenöle vorkommen können und nach der Umesterung als Fettsäuremethylester auch im Biodiesel enthalten sind. Der Anteil an ungesättigten Fettsäuren beeinflusst die Viskosität des Biodiesels maßgeblich. Ein hoher Anteil an Erucasäure (C22:1) in Rapsöl ist unerwünscht, da diese ernährungsphysiologisch

problematisch sein kann und eine Verwendung des entölten Rapskuchens als Futtermittel damit unmöglich wird. Spezielle Rapszüchtungen enthalten deshalb nur noch ca. 1% Erucasäure und Glucosinolate und bis zu 90 % Öl-, Linol- und Linolensäure (Stein, 2009).

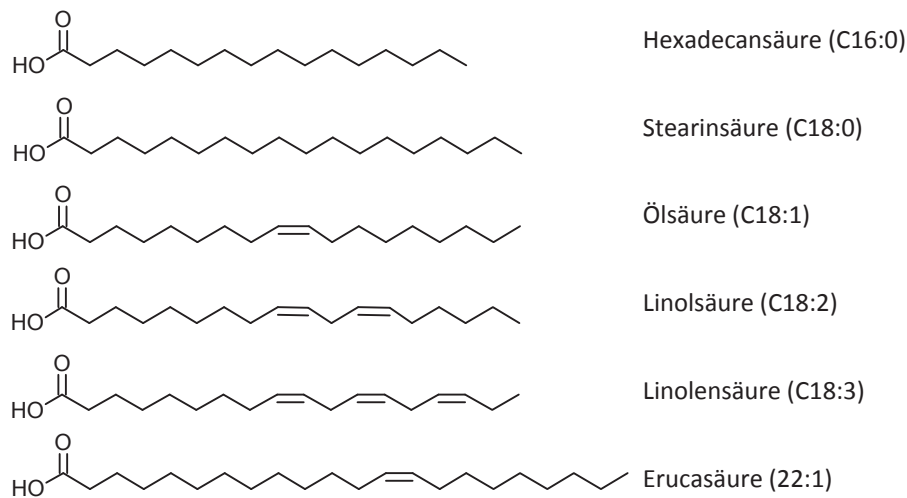


Abbildung 11: In pflanzlichen Ölen vorkommende Fettsäurereste (Meier, 2008)

Neben den Fettsäuremethylestern als Hauptbestandteil können in Biodiesel auch Spurenstoffe vorkommen. Diese sind bereits im Pflanzenöl vorhanden und werden bei der Umesterung in den Biodiesel übertragen. Neben Tocopherolen und Carotinoiden (Schlecht, 2015; Bostyn et al., 2008; Yu et al., 1998) können freie Fettsäuren, Mono-, Di- und Triglyceride (Knothe und Steidley, 2005; Yu et al., 1998) sowie Steryl Glycoside (Songtawee et al., 2014; van Hoed et al., 2008) und Seifen (Pfalzgraf et al., 2007; Yu et al., 1998; Songtawee et al., 2014) in Biodiesel vorhanden sein. Abhängig von der Produktion und des gewählten Ausgangsöls können diese Spurenstoffe in sehr unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich mehrerer tausend ppm vorliegen. Zusätzlich zu diesen, schon in frischem Biodiesel vorliegenden Spurenstoffen, können Abbauprodukte oxidativer Alterungsprozesse gefunden werden (Catharino et al., 2007).

Welche Rohstoffe zur Herstellung von Biodiesel zulässig sind regelt in Deutschland die Biomasseverordnung. Der in Mitteleuropa meistverwandte Ausgangsstoff für die Biodieselherstellung ist Rapsöl (UFOP, 2013). Das Rapsöl wird aus der Rapssaat gewonnen, die ca. 42 % Öl enthält. Rapsöl besteht, wie die meisten Pflanzenöle, zu etwa 97 % aus Triglyzeriden (UFOP, 2009). Die Fettsäuren können verschiedene Sättigungsgrade aufweisen, was wiederum zu verschiedenen Oxidationsstabilitäten führt. Die hauptsächlich im Rapsöl vorkommenden Fettsäuren sind die einfach ungesättigte Ölsäure, die zweifach ungesättigte Linolsäure und die dreifach ungesättigte Linolensäure. Neben Rapsölmethylester (RME) werden in Deutschland Palmölmethylester (PME), Sojaölmethylester (SME) und Kokosnussmethylester (KME) als Biodiesel eingesetzt (UFOP, 2013).

Da eine konstante Qualität des auf dem Markt befindlichen Biodiesels gesichert sein muss, gilt in Europa die DIN EN 14214. Hier sind die Anforderungen an FAME (Fatty Acid Methyl Ester) und die zugehörigen Prüfverfahren festgelegt (Auszug: Tabelle 3).

Tabelle 3: Anforderungen und Prüfverfahren an Biodiesel DIN EN 14214:2014 (Auszug)

Eigenschaft	Einheit	unterer Grenzwert	oberer Grenzwert	Test-Methode
Fettsäuremethylester-Gehalt	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Dichte bei 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskosität bei 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	> 101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Cetanzahl	-	51	-	EN ISO 5165
Wassergehalt	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	-	24	EN 12662
Oxidationsstabilität, 110°C	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751
Säurezahl	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Linolensäuremethylester	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Gehalt an Fettsäuremethylestern mit ≥ 4 Doppelbindungen	% (m/m)	-	1,00	EN 15779

Für FAME sind die klimatisch abhängigen Anforderungen, ähnlich wie in DIN EN 590, in jahreszeitspezifische Klassen eingeteilt. In gemäßigttem Klima gelten die Klassen A bis F. Hier ist eine Mindestanforderung an den CFPP von 5 bis -20 °C definiert. In arktischem oder strengem Winterklima gelten die Klassen 0 bis 4 in denen die Mindestanforderung für den CFPP zwischen -20 °C und -44 °C liegt.

Zur Anwendung des Biodiesels als Blendkomponente gelten nach DIN EN 14214 gesonderte Grenzwerte für den Cloud Point (CP) und den Gehalt an Monoglyceriden.

2.2.3 Alkohole

Versuche, in denen Alkohole als Dieselmotorkraftstoffkomponente eingesetzt werden, sind in der Literatur zahlreich beschrieben (Soloiu et al., 2013; Munack et al., 2012; Rakopoulos et al., 2010; Kass et al., 2001; Kumar et al., 2013).

Hierbei wurden nicht nur kurzkettige Alkohole wie Methanol (Tutak et al., 2015), Ethanol (Kass et al., 2001; Lapuerta et al., 2015; Murcak et al., 2015; Tutak et al., 2015; López et al., 2015) und n-Propanol (Balamurugan und Nalini, 2014) als Dieselmotorkraftstoffkomponenten getestet, sondern auch langkettigere wie 1-Butanol (Lapuerta et al., 2015; Campos-Fernández et al., 2012), n-Butanol (Soloiu et al., 2013; López et al., 2015; Balamurugan und Nalini, 2014; Rakopoulos et al., 2010), 1-Pentanol (Campos-Fernández et al., 2013; Campos-Fernández et al., 2012) und 1-Octanol (Deep et al., 2014; Akhtar et al., 2015) oder Phytol (C₂₀H₄₀O) (Ramírez et al., 2014).

Die als Dieselmotorkraftstoff geeigneten Alkohole können nicht nur biogen hergestellt werden (Baulch et al., 1994), sondern Munack et al. (2012) konnten in Motorversuchen an einem Farymann Einzylinder-Dieselmotor außerdem zeigen, dass Alkoholbeimischungen zu Blends aus fossilem Dieselmotorkraftstoff

mit 10 % (V/V) Rapsölmethylester eine positive Wirkung auf Stickoxidemissionen haben. Ein Erklärungsansatz ist eine verringerte Flammentemperatur bei der Verbrennung der alkoholischen Mischkraftstoffe. Ajav et al. (1999), Rakopoulos et al. (2010) und Randazzo und Sodr  (2011) haben ebenfalls positive Effekte durch Alkoholbeimischung (Ethanol und 1-Butanol) auf die NO_x-Emissionen beobachtet. Sie begründen dies mit der Verdampfungsenthalpie des Alkohols, die die Flammentemperatur absenkt und damit die zur NO_x-Bildung führenden Temperaturspitzen verringert. Siwale et al. (2013) finden keine Verbesserung der Stickoxidemissionen durch Zugabe von 1-Butanol zu Dieselmischkraftstoff. Das Ausbleiben eines Effekts wird dadurch erklärt, dass die höhere Verdampfungsenthalpie des Alkohols einen kühlenden Effekt auf die Flamme haben sollte, dieser aber durch die effektivere Verbrennung durch die bereits anoxidierten Kraftstoffbestandteile (1-Butanol) kompensiert wird.

Zusätzlich können Alkoholbeimischungen Ablagerungen (Präzipitate), die durch gealterten Kraftstoff entstanden sind, in Lösung halten (Schaper, 2017; Siwale et al., 2013).

Bei der Beimischung von Alkoholen zu Dieselmischkraftstoff sind allerdings auch Effekte wie eingeschränkte Mischbarkeit der Komponenten, die Verdunstung von leichtflüchtigen alkoholischen Bestandteilen und Kavitationseffekte im Kraftstoffsystem zu beachten. Um einen nach DIN EN 590 spezifizierten Kraftstoff zu erhalten, ist außerdem die Einhaltung des Flammpunktes von mindestens 55  C sicherzustellen. Besonders bei Verwendung kurzkettiger Alkohole (Methanol, Ethanol, Butanol) als Dieselmischkraftstoffkomponente können diese Effekte zum Tragen kommen (Munack et al., 2012).

2.3 Kraftstoffalterung

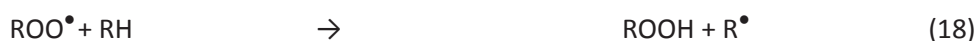
Kraftstoffalterung tritt auf, wenn reaktive Kraftstoffbestandteile mit Sauerstoff reagieren. Diese Alterungserscheinungen sind in zahlreichen Studien dargelegt (Monyem und van Gerpen, 2001; Rizwanul Fattah et al., 2014a; Norouzi et al., 2012; Tsuchiya et al., 2006; Sharafutdinov et al., 2012). Als besonders anfällig gegenüber Alterungserscheinungen haben sich ungesättigte Kohlenwasserstoffketten herausgestellt. Diese reagieren mit Sauerstoff in der sogenannten Autoxidation.

Der Reaktionsmechanismus der Autoxidation von Kohlenwasserstoffen folgt den Schritten einer radikalischen Kettenreaktion und ist in einer Vielzahl von Literaturstellen beschrieben (Buddrus, 2003; Botella et al., 2014; Rizwanul Fattah et al., 2014a):

Start:



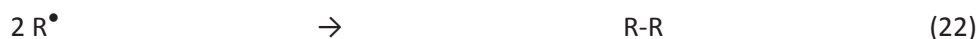
Kettenfortpflanzung:



Kettenverzweigung:



Kettenabbruch:



Zunächst reagiert ein im ersten Schritt gebildetes Startradikal (Gleichung 17) mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals (Gleichung 18). Dieses Peroxyradikal nimmt ein Wasserstoffatom aus einer Alkylkette auf, was zu einem Hydroperoxid und einem Alkylradikal führt (19). Das entstandene Alkylradikal reagiert seinerseits wiederum mit Sauerstoff zu einem Peroxyradikal.

Durch diesen Prozess werden zunächst Hydroperoxide gebildet, die unter Bruch der O–O-Bindung zu je einem Alkoxyradikal und Hydroxyl-Radikal (OH^\bullet) zerfallen können (Gleichung 20). Diese Radikale können weitere H-Atome abstrahieren und dadurch Alkohole, Wasser und Alkylradikale bilden (Gleichung 21 und Gleichung 22). Letztere reagieren mit Sauerstoff zu Peroxyradikalen (Buddrus, 2003; Krieger, 2004; Mortimer und Müller, 2003). Als Endprodukte können Oligomere entstehen (Kerkering, 2014; Schmidt, 2014; Ogawa et al., 2008). Diese Oligomere können zu Filterverstopfungen führen (Terry et al., 2006) und die Kältestabilität des Kraftstoffs negativ beeinflussen (Dunn, 2002). Außerdem bilden sich z.B. organische Säuren, welche die Korrosivität des Kraftstoffs erhöhen (Devaraj et al., 1997; Linden, 2003; Hudson, 1990; Réblová, 2006; Pajunen et al., 2008; Aquino et al., 2012; Urzędowska und Stępień, 2016).

Der Kettenabbruch erfolgt über Rekombination zweier Radikale, eines Radikals mit einem Peroxyradikal oder zweier Peroxyradikale (Gleichung 23 bis Gleichung 25).

Besondere Empfindlichkeit gegenüber Oxidationen haben benzyliche, allyliche, bis-allyliche und tertiäre C-H-Bindungen (Rizwanul Fattah et al., 2014a). Fettsäuremethylester mit derartigen C-H-Bindungen sind in Biodiesel in großen Mengen (ca. 90 % für RME) vorhanden, jedoch nicht ausschließlich für die Alterung von Dieselmotorkraftstoffen verantwortlich (Siwale et al., 2013; Munack et al., 2010; Yaakob et al., 2014). Die am leichtesten angreifbare Bindung für die Radikalinitiation befindet sich an der bis-allylichen Position (Abbildung 12). Hier sind die Wasserstoffatome besonders schwach an das Kohlenstoffatom gebunden (Botella et al., 2014; Rawat et al., 2015; Celina et al., 2005).

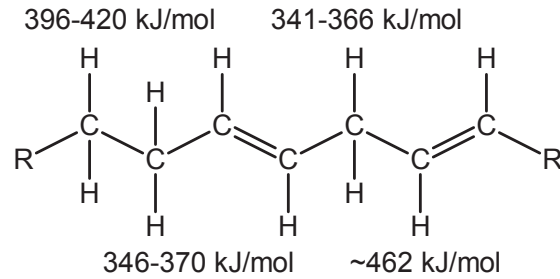
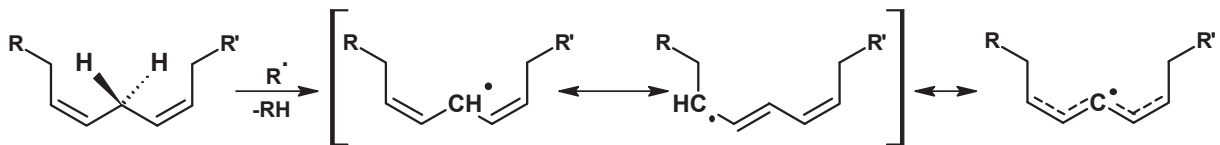


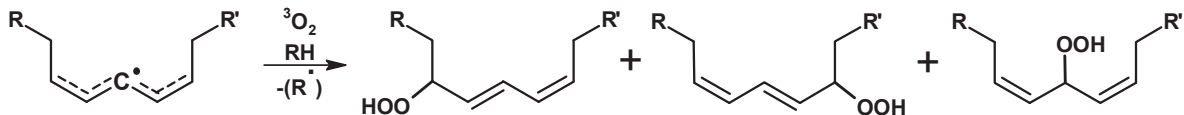
Abbildung 12: Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Wasserstoffbindungen in verschiedenen Positionen (Botella et al., 2014; Rawat et al., 2015; Celina et al., 2005; Belitz et al., 2008)

Die Ölsäure besitzt nur eine einzelne allylische Position. Linol- und Linolensäure haben bis-allylische Positionen und sind aufgrund der geringeren Dissoziationsenergie der bis-allylischen Wasserstoffe anfälliger für Oxidation. Die an den bis-allylischen Positionen gebildeten Radikale isomerisieren und bilden sehr schnell stabilere konjugierte Strukturen. Die durch Oxidation entstehenden Peroxide können zyklische Zwischenprodukte bilden, die sich spalten und Säuren oder Aldehyde formen oder sie oligomerisieren mit anderen Fettsäureketten zu größeren Ketten (Fang und McCormick, 2006; Frankel, 2005). Abbildung 13 zeigt den Reaktionsweg der Oxidation eines Linolensäurerests zu Aldehyden (Schneider et al., 2008).

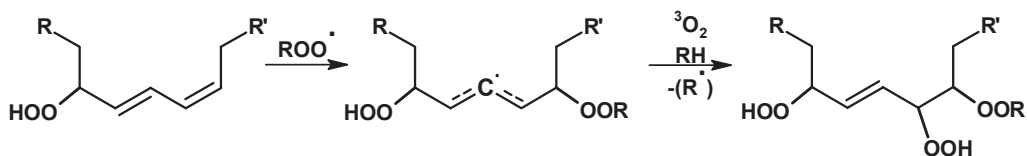
Schritt 1:



Schritt 2:



Schritt 3:



Schritt 4:

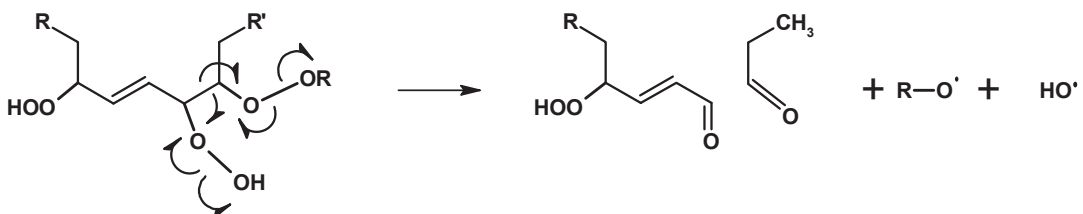


Abbildung 13: Reaktionsschema für die Konjugation der Doppelbindung einer bis-allylischen Doppelbindung bei der Oxidation (Schneider et al., 2008; Dantas et al., 2011)

Neben der gezeigten radikalischen Bildung eines Hydroperoxids kann dieses auch photooxidativ in einer Schenk-En-Reaktion gebildet werden, bei der das Enophil von Singulett-Sauerstoff dargestellt wird (Abbildung 14) (Yaakob et al., 2014).

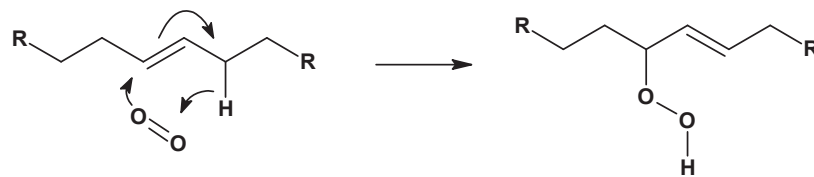


Abbildung 14: Schenk-En-Reaktion während der Photooxidation (Yaakob et al., 2014)

Die gebildeten Hydroperoxide können durch β -Spaltung an zwei verschiedenen Positionen zu Aldehyden und Radikalen zerfallen (Abbildung 15) (Flitsch et al., 2014).

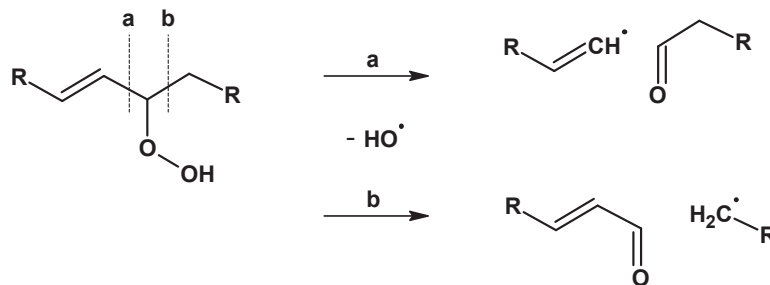
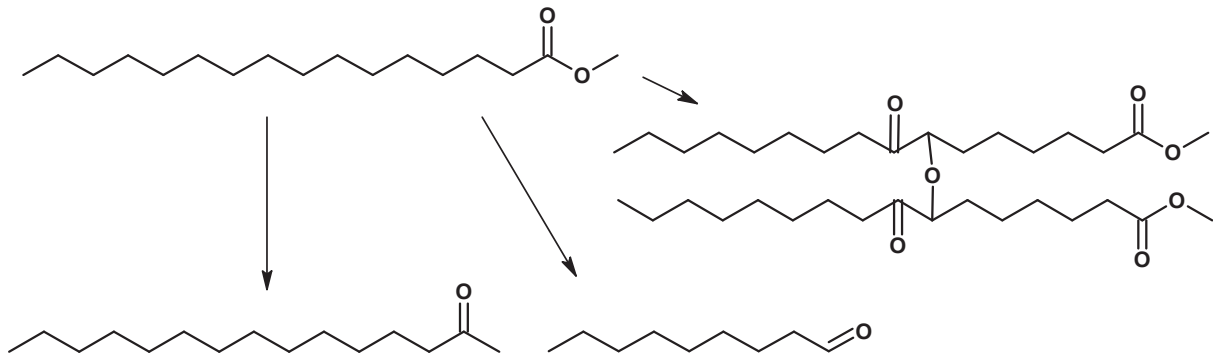


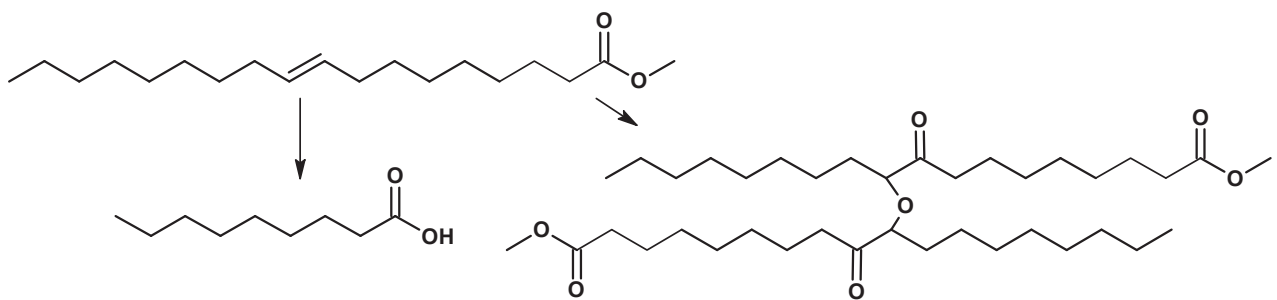
Abbildung 15: β -Spaltung an zwei Positionen führen zu verschiedenen Aldehyden und Radikalen (Flitsch et al., 2014)

Untersuchungen von Ogawa et al. (2008) an isolierten Estern zeigen, dass auch gesättigte Fettsäuremethylester wie Methylpalmitat (Hexadecansäuremethylester) in Alkohole, Aldehyde oder Carbonsäuren zerfallen können (Abbildung 16). Ölsäuremethylester oxidiert nach Ogawa et al. (2008) an der allylischen Position und bildet ebenfalls Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren mit sieben bis neun Kohlenstoffatomen. Linolsäuremethylester oxidiert an der bis-allylischen Position und es bilden sich Aldehyde und Carbonsäuren mit sechs Kohlenstoffatomen. Alle untersuchten Ester können zusätzlich über eine Sauerstoffbrücke dimerisieren (Ogawa et al., 2008).

Hexadecansäuremethylester:



Ölsäuremethylester:



Linolsäuremethylester:

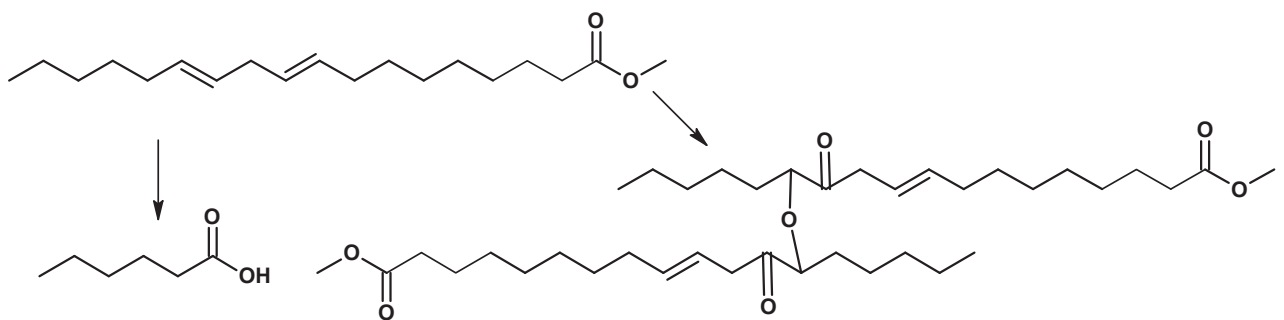


Abbildung 16: Abbauprodukte von Fettsäureestern (nach Ogawa et al., 2008)

Bei Temperaturen über 180 °C kann neben den oben beschriebenen Oxidations- und Alterungseffekten auch eine Diels-Alder-Reaktion stattfinden, wobei über Cyclohexen- bzw. Cyclobutanringe verbundene Fettsäuredimere gebildet werden können (Joyner und McIntyre, 1938; Bailey und Shahidi, 2005; Yaakob et al., 2014).

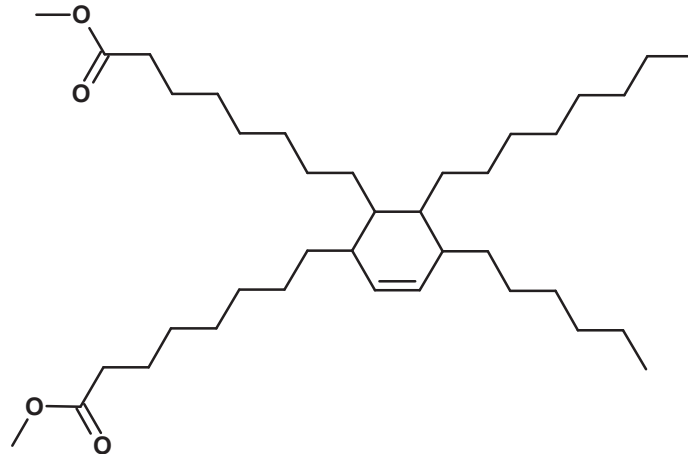


Abbildung 17: Durch Diels-Alder-Reaktion gebildetes Cyclohexenderivat (nach Yaakob et al., 2014)

Darüber hinaus spielen Lösungsmittelleffekte eine wichtige Rolle im Alterungsverhalten von Kraftstoffen. Durch die Einlagerung von Sauerstoff bei der Alterung werden die Moleküle zunehmend polarer und größer (Kerkering, 2014). Ab einer gewissen Grenzpolarität können die Oligomere nicht mehr in der unpolaren Kraftstoffmatrix gelöst bleiben und bilden Trübungen, Präzipitate und Sedimente (Siwale et al., 2013; Fang und McCormick, 2006; Schaper, 2017).

Untersuchungen an schwefelarmem Dieselmotorkraftstoff (Ultra Low Sulphur Diesel — ULSD), der mit Sojaölmethylester versehen wurde, zeigten einen nicht linearen Verlauf bei der Bildung von Ablagerungen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 18 dargestellt (Fang und McCormick, 2006).

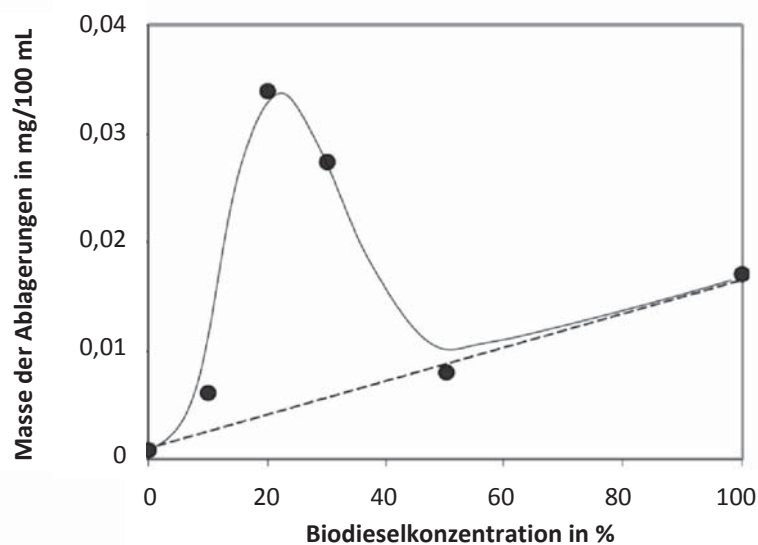


Abbildung 18: Konzentrationsabhängige Untersuchung der Präzipitatbildung (nach Fang und McCormick, 2006)

Untersuchungen von Schmidt (2014) zeigen, dass bei der Mischung von fossilem Dieselmotorkraftstoff und gealtertem Rapsölmethylester (RME), dessen Alterung nur durch im Sonnenlicht enthaltenes UV-Licht initiiert wurde, ein Maximum der Präzipitate bei 10 % RME-Anteil auftritt. Werden die RME-Anteile künstlich beschleunigt thermooxidativ gealtert, dann treten Präzipitate bei RME-Anteilen von 5 % bis 30 % in nahezu gleicher Massenkonzentration auf.

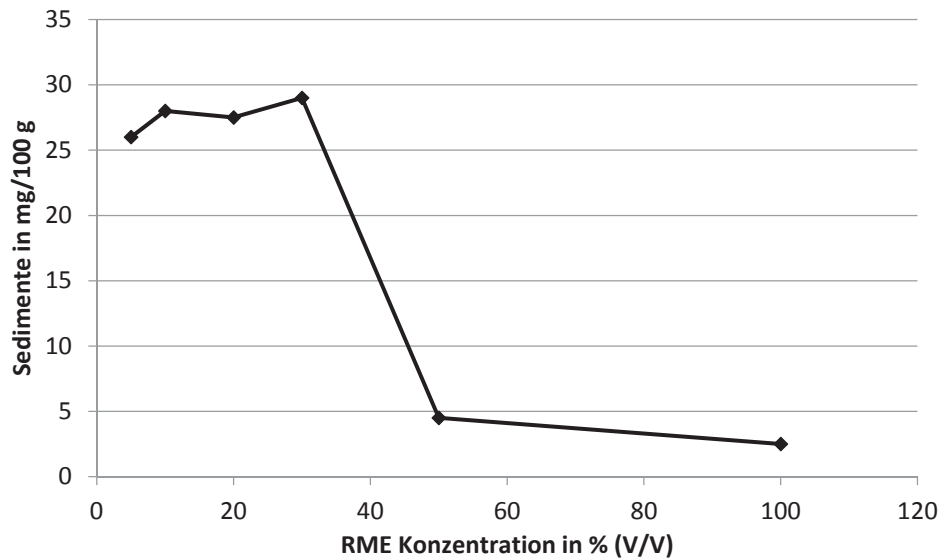


Abbildung 19: Sedimente von Blends mit Dieseldieselkraftstoff und künstlich gealtertem RME (nach Siwale et al., 2013)

Das nicht lineare Verhalten kann durch die von der Biodieselskonzentration abhängigen Lösemittel-eigenschaften dieses Mehrstoffgemischs erklärt werden. Fossiler Dieseldieselkraftstoff ist unpolar. Biodiesels hingegen hat auf Grund der Esterfunktion eine höhere Polarität. Die gebildeten Oligomere des Biodiesels weisen durch die Sauerstoffverbrückung der Fettsäureketten einen gestiegenen Sauerstoffanteil und dadurch ebenfalls eine höhere Polarität auf. Das hat zur Folge, dass die Ablagerungen in polaren Lösemitteln besser gelöst bleiben als in unpolaren. Wenn die Biodieselskonzentration größer als 50 % ist, scheint die Konzentration polarer Anteile hoch genug zu sein, um die Oligomere in Lösung zu halten. Dies ist solange möglich, bis die gebildeten Oligomere ein zu hohes Molekulargewicht aufweisen und ausfallen. Bei Biodieselskonzentrationen von 20 bis 30 % bilden sich augenscheinlich viele Oligomere in einem unpolaren Medium. Dies kann zu einem zunehmenden Ausfallen von Ablagerungen führen (Fang und McCormick, 2006).

Die gebildeten Alterungsprodukte (Säuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde und Oligomere) können den motorischen Betrieb auf vielerlei Art beeinträchtigen. Die Bildung von Säuren und das damit einhergehende höhere Wasserlösungsvermögen führt dazu, dass die Korrosivität des Kraftstoffs steigt, sodass Motorbauteile aus Stahl, Bronze und Aluminium angegriffen werden können (Devaraj et al., 1997; Linden, 2003; Hudson, 1990; Réblová, 2006; Pajunen et al., 2008). Oligomere können im Kraftstoffsystem Einspritzdüsen, Leitungen und Filter verstopfen (Jaenicke, 2014; Tsuchiya et al., 2006). Vergleiche zwischen gealterten und nicht gealterten Kraftstoffen hinsichtlich der Emissionen zeigen keine konsistenten Ergebnisse. Während (Siwale et al., 2013) Tendenzen zu höheren Kohlenwasserstoffemissionen und höheren Kohlenmonoxidemissionen feststellt, finden Monyem und Van Gerpen (2001) niedrigere Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidemissionen. Die Unterschiede werden durch die Verwendung unterschiedlicher Kraftstoffe und Motoren erklärt.

2.4 Kraftstoffadditive

Da Mitteldestillate, Fettsäuremethylester oder Mischungen aus beidem, die Anforderungen, die moderne Motoren an sie stellen, nicht hinreichend erfüllen, müssen Substanzen zugegeben werden, die in möglichst kleinen Konzentrationen die erwünschten Eigenschaften herstellen. Dabei dürfen sie keine negativen Einflüsse auf andere Kraftstoffeigenschaften haben. Substanzen, die diesen Bedingungen gerecht werden, können dem Kraftstoff als sogenannte Additive zugemischt werden.

Kraftstoffeigenschaften, die durch Additive verbessert werden können, sind vielfältig und erstrecken sich von einer Verbesserung des Zündverhaltens (Cetanzahl), einer Minimierung der Schaumbildung, Optimierung der Schmierfähigkeit über eine Verlängerung der Oxidationsstabilität bis hin zu einer besseren Fließfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und einer Verringerung von Emissionen (Rassow, 2012). Nachfolgend wird die Wirkungsweise von Oxidationsstabilisatoren (Antioxidantien), Additiven zur Verringerung von Stickoxidemissionen und Fließfähigkeitsverbesserern näher erläutert.

2.4.1 Antioxidantien

Zur Verhinderung von oxidativen Prozessen und deren Folgen werden Antioxidantien eingesetzt. Antioxidantien greifen in den für die Alterung verantwortlichen Kettenmechanismus der Autoxidation ein. Es wird hierbei zwischen primären (kettenabbrechenden) und sekundären (hydroperoxidzersetzen) Antioxidantien unterschieden. Neben synthetischen Antioxidantien gibt es auch natürlich vorkommende Substanzen mit antioxidativer Wirkung.

Primäre Antioxidantien

Radikalfangende Substanzen wie Phenole werden als primäre Antioxidantien bezeichnet. Die Wirkung der Phenole als Radikalfänger beruht darauf, dass der Wasserstoff der Hydroxygruppe leicht auf reaktive Radikale übertragen werden kann (Abbildung 20). Hierdurch verlieren diese ihren Radikalcharakter, was zur Folge hat, dass die Kettenreaktion unterbrochen wird. Das gebildete Radikalelektron ist aufgrund der Delokalisierung im aromatischen Ring (Tuner und Korkmaz, 2007) weniger reaktiv als das ursprünglich vorhandene Radikal. Zudem können sterisch anspruchsvolle Gruppen wie die *tert*-Butylgruppen des BHT die Radikalstelle im Antioxidans abschirmen und so zusätzlich zur Stabilisierung beitragen. Durch Dimerisierung oder Einfangen eines anderen Radikals kann das Molekül zu einer nicht radikalischen Verbindung weiter reagieren, wodurch ein Kettenabbruch in der Autoxidationsreaktion erfolgt (Rizwanul Fattah et al., 2014a; Mahoney, 1969; Araújo et al., 2009; Belitz et al., 2008).

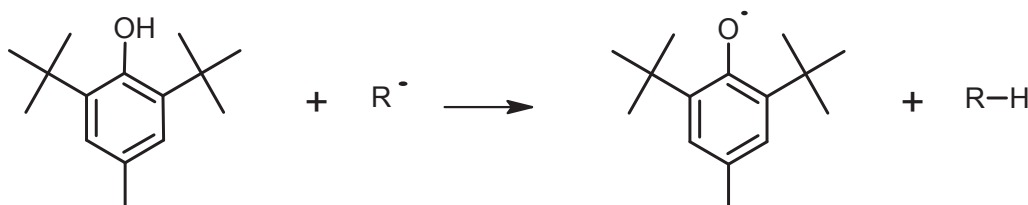


Abbildung 20: Wirkmechanismus von Butylhydroxytoluol (BHT) (Rizwanul Fattah et al., 2014a; Belitz et al., 2008; Kurechi und Kato, 1980)

Zu beachten ist, dass die Substitution von aromatischen Wasserstoffen des Phenols durch z.B. Alkylgruppen nötig ist, damit eine antioxidative Wirkung gefunden werden kann. Alkylgruppen in ortho- oder para-Stellung erhöhen die Elektronendichte an der funktionellen OH-Gruppe, sodass deren Reaktivität steigt (Rizwanul Fattah et al., 2014a; Frankel, 2005). Zusätzlich steigt die antioxidative Wirkung mit steigender Anzahl an Hydroxy- und Methoxygruppen (Dziedzic und Hudson, 1984; Chen und Ho, 1997). Daneben können ausgedehnte konjugierte Systeme die Stabilität des Phenoxyradikals zusätzlich erhöhen (Graf, 1992).

Ein Maß für die Fähigkeit durch das Abgeben von Wasserstoffatomen reaktive Radikale zu nicht radikalischen Spezies umzuwandeln, ist die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) der reagierenden Wasserstoffatome. Diese beschreibt die Energie, die aufgebracht werden muss, um das Wasserstoffatom homolytisch zu abstrahieren. Die Bindungsdissoziationsenergie des Wasserstoffatoms in der Hydroxygruppe eines Phenols ist besonders gering. Sie beträgt bei BHT 339 kJ/mol (Brigati et al., 2002), bei Tocopherolen zwischen 330,0 kJ/mol und 341,5 kJ/mol (McClements et al., 2010), während sie für einen aliphatischen Alkohol wie Methanol 435 kJ/mol (Moylan und Brauman, 1984) beträgt.

Auch sekundäre aromatische Amine können ähnlich wie sterisch gehinderte Phenole zu einem Kettenabbruch führen. Denisov und Denisova (2000) geben für Amine NH-Dissoziationsenergien zwischen 333 kJ/mol und 392 kJ/mol an. Aromatische Amine zeigen auch hier niedrigere Werte als aliphatische Amine (Denisov und Denisova, 2000). Die Reaktion des Antioxidans *N*-Phenyl-1-Naphthylamin ist in Abbildung 21 dargestellt.

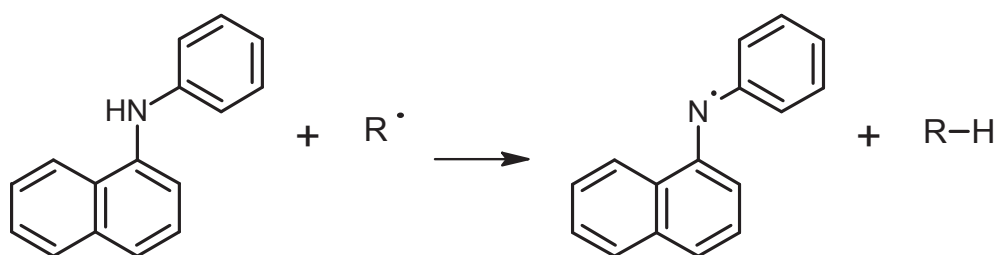


Abbildung 21: *N*-Phenyl-1-Naphthylamin (PANA) (Rizwanul Fattah et al., 2014a)

Der Mechanismus ähnelt dem der Phenole. Das an den Stickstoff gebundene Wasserstoffatom wird auf eine Radikalstelle R^\bullet und ROO^\bullet übertragen. Das entstandene Aminradikal ist ähnlich sterisch gehindert wie das Phenoxy-Radikal und kann so den Kettenmechanismus unterbrechen bzw. mit einem zweiten Aminradikal dimerisieren (Rizwanul Fattah et al., 2014a; El Diwani et al., 2009).

Generell hängt die Stärke des antioxidativen Effekts allerdings nicht allein von der Struktur der Antioxidantien ab, sondern wird ebenfalls von der Matrix in der die Antioxidantien wirken sollen beeinflusst (Yanishlieva und Marinova, 1995; Goede et al., 2015).

Sekundäre Antioxidantien

Sekundäre Antioxidantien wirken als Hydroperoxidzersetzer. Sie reduzieren bereits gebildete Hydroperoxide zu Alkoholen (Abbildung 22). Hierdurch wird die Bildung neuer radikalischer Spezies verhindert. Bekannte Vertreter dieser Antioxidantien sind Dialkylthioether und Triarylphosphate (Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996; Murrenhoff et al., 2004).

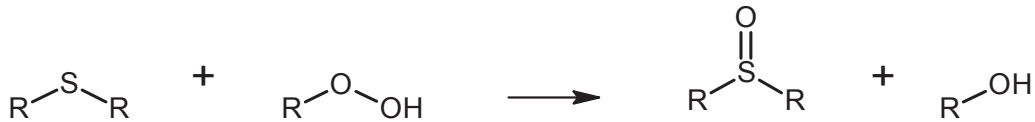


Abbildung 22: Reaktion eines sekundären Antioxidans (Dialkylthioethers) mit einem Hydroperoxid (nach Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996)

Nachdem sowohl Phosphor als auch Schwefel die Katalysatoren des Abgasnachbehandlungssystems negativ beeinflussen können, wird auf oben genannte Komponenten in Kraftstoffen allerdings weitestgehend verzichtet.

Natürliche Antioxidantien

Natürliche Antioxidantien dienen in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten dem Schutz vor oxidativer Zerstörung. Die bekanntesten Vertreter sind Flavonoide (Flavanole, *iso*-Flavone, Flavanonole, Chalkone, Flavonole, Flavone) wie Myricetin (Abbildung 23), Zimtsäurederivate (Zimtsäure, Kaffeesäure), Cumarine, polyfunktionelle organische Säuren (Ascorbinsäure, Vannillinsäure, Nicotinsäurederivate), Tocopherole und Carotinoide (Huang et al., 1992; Tai et al., 2012; Moser, 2008). In Rapssaat zeigen Sinapinsäurederivate wie 1-O-beta-D-Glucopyranosyl sinapat (Abbildung 24) ein hohes antioxidatives Potenzial (Thiyam et al., 2006; Nićiforović und Abramović, 2014; Wanasundara et al., 1994). Diese hochpotenten Antioxidantien gehen bei der Raffination des Öls allerdings weitestgehend verloren bzw. verbleiben sie im Presskuchen (Zago et al., 2015; Koski et al., 2003; Moser, 2008). Aus der Vielzahl natürlich vorkommender antioxidativ wirkender Substanzen sind Tocopherole und Carotinoide besonders hervorzuheben, weil diese bei der Raffination und anschließenden Umesterung von Pflanzenölen zu Biodiesel erhalten bleiben können und so in antioxidativ wirksamen Konzentrationen in den Biodiesel gelangen (Bostyn et al., 2008; Wojdylo et al., 2007).

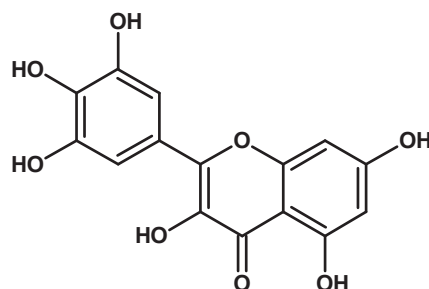


Abbildung 23: Myricetin

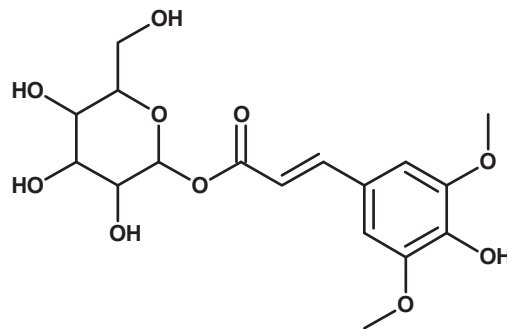


Abbildung 24: 1-O-beta-D-Glucopyranosylsinapat

Tocopherole:

Die Klasse der Tocopherole (Abbildung 25) unterscheidet, abhängig von Art und Position der Substituenten am Chromanolring, acht verschiedene Verbindungen: α -, β -, γ - und δ -Tocopherol sowie α -, β -, γ - und δ -Tocotrienol. Diese wiederum setzen sich aus verschiedenen Stereoisomeren zusammen und unterscheiden sich in der Anordnung der Methylgruppen der an den Chromanolring gebundenen Phytol-Seitenkette. Unterschiede im antioxidativen Verhalten der Stereoisomere können nicht gezeigt werden (Devaraj et al., 1997; Hudson, 1990).

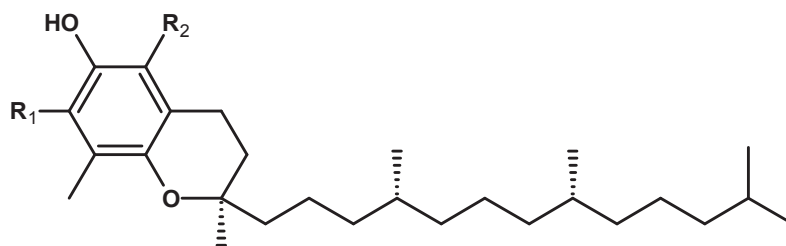


Abbildung 25: Allgemeine Struktur von Tocopherol

α -Tocopherol ($R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$) ist das am häufigsten vorkommende Tocopherol und zeigt zudem die größte antioxidative Wirkung aller Tocopherole bei Temperaturen unter 80 °C in lebenden Systemen (Brewer, 2011; Linden, 2003; Réblová, 2006). Fröhlich (2005) sowie Fröhlich und Schober (2007) zeigen, dass in verschiedenen Biodieselsorten alle Tocopherole antioxidative Wirkungen haben, γ -Tocopherol jedoch die größte Oxidationsstabilisierung hervorruft. In Styrol konnte α -Tocopherol als effektivstes Derivat gefunden werden (Burton und Ingold, 1981). Ohm (2007) konnte zeigen, dass α -Tocopherol in Rapsöl in einem Konzentrationsbereich von 75-125 $\mu\text{mol/kg}$ ein Wirkungsoptimum aufweist. Bei höheren Konzentrationen überwiegt der Effekt, dass α -Tocopherol an Seitenreaktionen der Oxidation teilnimmt und dadurch die Oxidationsstabilisation gehemmt wird (Frankel, 2005). Die antioxidative Wirkung ist demnach stark matrixabhängig und für komplexe Gemische wie Kraftstoffe kaum vorhersagbar.

Der antioxidative Mechanismus von Tocopherolen beruht darauf, dass zunächst der phenolische Wasserstoff abgegeben wird und ein Radikal der Autoxidation sättigt (Abbildung 26). Dabei wird der Chromanolring aufgespalten. Aus dem entstandenen Chromanoxylradikal kann ein *p*-Chinonalkylradikal gebildet werden, welches wiederum autoxidative Prozesse in Gang setzen kann (Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996; Rassow, 2012; Hudson, 1990). Aus diesem Grund durchschreitet die antioxidative Wirkung von α -Tocopherol ein Maximum und nimmt ab einer Konzentration von 0,01 %

wieder ab (Botella et al., 2014). Außerdem ist die antioxidative Wirkung von Tocopherolen temperaturabhängig und nimmt ab 110°C stark ab (Réblová, 2006; Pajunen et al., 2008; Jaenicke, 2014; Fröhlich, 2005; Fröhlich und Schober, 2007).

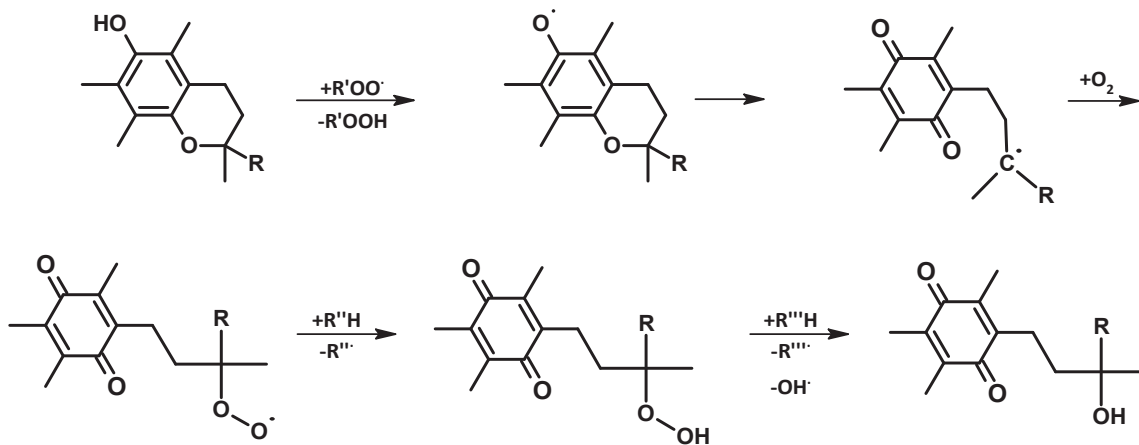


Abbildung 26: Darstellung der anti- und prooxidativen Wirkungen des α -Tocopherols nach (Hudson, 1990; Linden, 2003; Eitenmiller und Lee, 2004)

Prooxidative Eigenschaften des α -Tocopherols wie von Terao und Matsushita (1986), Jung und Min (1990) oder Chapman et al. (2009) postuliert, konnten zahlreich widerlegt werden und sind vermutlich auf Tocopherolreste in den Kontrollproben zurückzuführen (Ohm et al., 2005; Lampi et al., 1999).

Carotinoide:

Die Carotinoide, denen das β -Carotin angehört, sind eine umfangreiche Gruppe. Carotinoide bestehen aus acht Isopreneinheiten und unterteilen sich in zwei Gruppen. Carotinoide, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, nennt man Carotine. Xanthophylle sind sauerstoffhaltige Derivate der Carotine. An den beiden äußeren Enden der Isoprenkette befinden sich Ringsysteme aus jeweils sechs Kohlenstoffatomen.

β -Carotin kommt in vier Strukturisomeren vor, von denen das all-*trans*-Isomer in Abbildung 27 dargestellt ist.

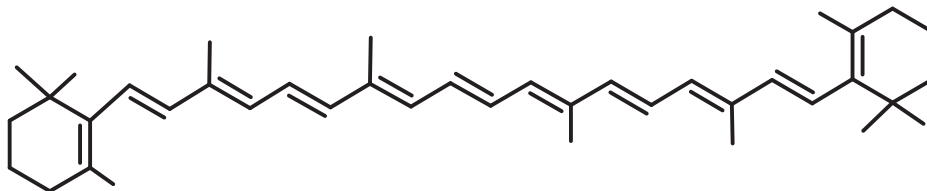
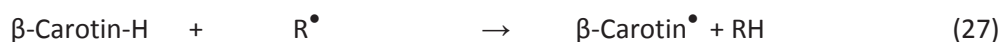
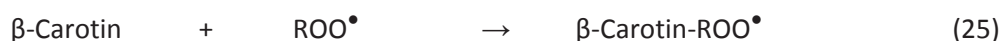


Abbildung 27: Strukturformel von all-*trans*- β -Carotin

Aufgrund der vielen konjugierten Doppelbindungen sind Carotinoide sauerstoff-, photo- und thermolabil. Die Wirkung des β -Carotins auf Oxidationsvorgänge ist vielfach untersucht und β -Carotin kann sowohl als Prooxidans wie auch als Antioxidans gesehen werden (de Sousa et al., 2014; Hudson, 1990; Tátraaljai et al., 2014; Park et al., 2013; Jia et al., 2007; Steenson und Min, 2000; Choe und Min, 2005; Paiva und Russell, 1999).

Da β -Carotin keine phenolische Gruppe enthält, kann es nicht zu einer Abstraktion eines phenolischen Wasserstoffatoms kommen, sondern nur zur Reaktion eines Peroxylradikals mit der Kohlenwasserstoffkette des β -Carotins. Die vorgeschlagenen Reaktionswege sind in Gleichungen 25 – 27 dargestellt (Choe und Min, 2005; Hudson, 1990; Sies und Stahl, 1995; Song et al., 2011). Die niedrigste CH-Bindungsdissoziationsenergie von β -Carotin liegt bei 309 kJ/mol, wohingegen die Bindungsdissoziationsenergie eines Hydroperoxids ROOH bei etwa 370-380 kJ/mol liegt (Luo und Holmes, 1994). Aus diesem Grund ist es thermodynamisch plausibel, dass Peroxidradikale durch β -Carotin zu weniger reaktiven Hydroperoxiden umgesetzt werden können (Mortensen und Skibsted, 1998).



Die Wirkungsweise von β -Carotin hängt stark vom Sauerstoffpartialdruck im betrachteten System ab. In einem ersten Stritt wird ein Carbonylradikal gebildet (β -Carotin-ROO $^\bullet$). Dieses kann bei hoher Sauerstoffkonzentration (hoher Sauerstoffpartialdruck) schnell weiterreagieren (Gleichung 26), wobei ein hochreaktives Radikal entsteht (β -Carotin-ROO-OO $^\bullet$) (Gleichung 27), welches seinerseits Radikalkettenreaktionen initiieren kann. Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck wird das Carbonylradikal (β -Carotin-ROO $^\bullet$) durch Delokalisierung des Radikalelektrons stabilisiert. Zudem kann durch Reaktion mit einem weiteren Radikal ein stabiles Endprodukt entstehen (Burton, 1989).

Ein weiterer diskutierter Wirkmechanismus des β -Carotins beruht auf sauerstoffquencheden Eigenschaften. Während der Photooxidation von Fettsäuren durch aktivierte Photosensibilisatoren kann aus dem Triplett-Sauerstoff Singulett-Sauerstoff entstehen. Dieser begünstigt die Oxidation. Durch Reaktion mit β -Carotin kann der Sauerstoff vom angeregten Zustand in einen energieärmeren Zustand überföhren werden und Oxidationsreaktionen mit der Matrix gehemmt werden (Ramel et al., 2012; Foote und Denny, 1968; Bosio et al., 2013; Terao et al., 2011). Photooxidation spielt bei Kraftstoffalterung unter realistischen Bedingungen allerdings eine untergeordnete Rolle.

Synergistische Effekte

Werden mehrere Antioxidantien gleichzeitig eingesetzt, so können diese miteinander in Wechselwirkung treten (Rawat et al., 2015; Prieto et al., 2014). Tritt ein synergistischer Effekt ein, dann wirken beide Antioxidantien in Kombination besser als einzeln. Derartige Effekte sind beispielsweise für Butylhydroxyanisol (BHA) und Butylhydroxytoluol (Belitz et al., 2008), zwischen Flavonoiden und Phenolen (Hajimehdipoor et al., 2014) und zwischen BHA, Pyrogallol, Propylgallat und *tert*-Butylhydroquinon (Guzman et al., 2009) bekannt bzw. untersucht. Zur Erklärung wird angenommen, dass sich die Additive gegenseitig regenerieren. Das aus BHA gebildete Phenoxyradikal wird beispielsweise über eine Folgereaktion vom BHT regeneriert und erhält damit seine antioxidative Wirkung zurück (Abbildung 28). Das aus dem BHT stammende Phenoxyradikal kann ein weiteres Peroxyradikal abfangen. Der synergistische Effekt entsteht, wenn die Reaktionskinetiken der beiden Antioxidantien so beschaffen sind, dass ein wenig sterisch gehindert Antioxidans sehr schnell mit den aus der Autoxidation stammenden Radikalen reagiert, während das zweite, sterisch gehinderte Antioxidans als Wasserstoffdonor dient und das erste Antioxidans regeneriert. Kettenverzweigungen der Autoxidation können hierdurch schnell unterbunden werden und die sterische Hinderung des als Wasserstoffdonor dienenden Antioxidans verhindert, dass der Kettenmechanismus aufrechterhalten

wird (Guzman et al., 2009; Mahoney, 1969; Murrenhoff et al., 2004; Brewer, 2011). Energetisch lässt sich der Effekt durch eine Redoxreaktion beschreiben. Dabei tritt eine Regeneration ein, wenn die einzelnen Redoxpotenziale eine spontane Reaktion zulassen (Buettner und Jurkiewicz, 1993).

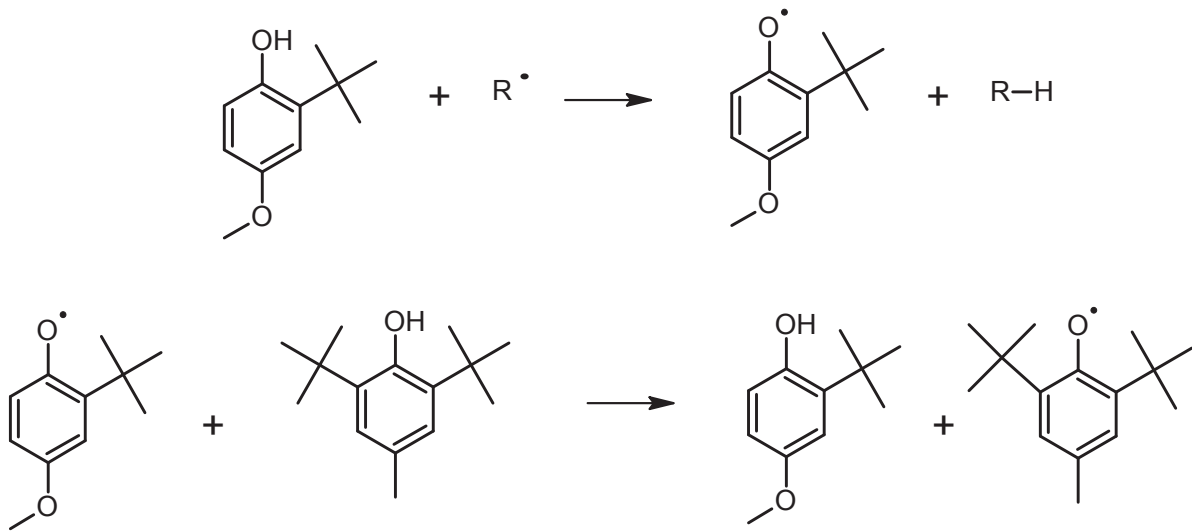


Abbildung 28: Regeneration von Butylhydroxyanisol (BHA) durch Butylhydroxytoluol (BHT) (Belitz et al., 2008; Hudson, 1990)

Antagonistische Effekte

Den synergistischen Effekten stehen antagonistische Effekte gegenüber. Hierbei haben zwei Antioxidantien in Kombination eine schlechtere Oxidationsstabilisierung zur Folge als die Summe beider antioxidativer Wirkungen wenn keine Kombination vorliegt. Solche Effekte entstehen, wenn ein starkes Antioxidans ein schwächeres regeneriert, sodass das starke Antioxidans der Oxidation nicht mehr entgegenwirken kann oder wenn ein Antioxidans schneller mit einem zweiten Antioxidans reagiert als mit Radikalen aus der Autoxidation. (Lundberg, 1961; Peyrat-Maillard et al., 2003; Palafox-Carlos et al., 2012; Hraš et al., 2000; Smyk, 2015; Lee et al., 2011)

2.4.2 Stickoxidemissionsmindernde Additive

Neben den bekannten Abgasnachbehandlungsstrategien können auch Kraftstoffadditive dazu beitragen, Stickoxidemissionen gezielt zu reduzieren. Antioxidantien und Cetanzahlverbesserer haben sich als wirksam erwiesen (Kalam und Masjuki, 2008; Hess et al., 2005; Ryu, 2010; Xing-cai et al., 2004; Tanugula, 2010; Velmurugan und Sathiyagnanam, 2016). Der Effekt von Antioxidantien beruht auf der Reduktion von freien Radikalen in der Flamme. Dies reduziert die Bildung von sogenanntem promptem NO (McCormick et al., 2003). Cetanzahlverbesserer zeigen ebenfalls einen positiven Effekt auf die Stickoxidemissionen (Xing-cai, 2004). Die Wirkung von Cetanzahlverbesserern ist auf die frühere Zündung des Kraftstoffs während der Kompression im Kolben zurückzuführen. Dies wiederum bewirkt, dass die Ladung langsamer und bei niedrigeren Spitzentemperaturen verbrennt, was zu niedrigeren Stickoxidemissionen führt.

Krahl et al. (2010), Tanugula (2010) und Bär und Krahl (2013) fanden Hinweise darauf, dass antioxidativ wirkende Hydrazide ebenfalls eine positive Wirkung auf Stickoxidemissionen haben.

Hydrazide haben die in Abbildung 29 gezeigte allgemeine Struktur.

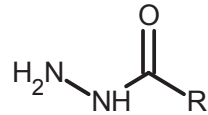


Abbildung 29: allgemeine Strukturformel eines Carbonsäurehydrazids

Zur Erklärung der stickoxidreduzierenden Eigenschaften nimmt Tanugula (2010) an, dass die Hydrazidgruppe während der Verbrennung Hydrazin bildet, welches in der Flamme NH_2 freisetzt und ähnlich wie bei SCR-Verfahren eine selektive nicht katalytische Stickoxidreduktion auslöst (Gleichung 28 bis Gleichung 30).



Untersuchungen, die einen derartigen Reduktionsmechanismus stützen sind von Miller und Bowman, (1989), Miller et al. (1981) sowie Cho und Chang (1997) bekannt.

Neben der selektiven Reduktion könnten auch die von Bär und Krahl (2013) gezeigten antioxidativen und damit radikalfangenden Eigenschaften zur Reduktion von Stickoxiden führen. Hierbei ist interessant, dass nicht nur phenolische Antioxidantien wie BHT einen positiven Einfluss auf Stickoxidemissionen haben können, sondern auch stickstoffhaltige Antioxidantien wie Ethylhexylnitrat, Diphenylamine oder Diethylamin (Hess et al., 2005; Velmurugan und Sathiyaganam, 2016). Zusätzliche Kraftstoffstickoxide können also durch die radikalfangenden Eigenschaften überkompensiert werden, sodass der Fenimore-Mechanismus und die Bildung von promptem NO behindert werden.

Den möglichen Veränderungen in der Flammenchemie stehen Veränderungen physikalischer Größen gegenüber. Lee et al. (2005) konnten anhand eines Vergleichs verschiedener Biodieselblends zeigen, dass sich das Einspritzverhalten aufgrund von Viskosität und Oberflächenspannung unterscheidet. Da ein Einfluss geringer Mengen an Hydraziden keinen Einfluss auf die Viskosität hat, die Hydrazide aber durch ihre hohe Polarität oberflächenaktiv sein könnten, ist eine Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Hydrazide und damit eine Veränderung der Strahlausbreitung sowie der Emissionen möglich.

Wie von Krahl et al. (2010), Tanugula (2010) und Bär und Krahl (2013) beschrieben, sind Hydrazide schlecht bis gar nicht in Kraftstoffen löslich. Der Grund für die schlechte Löslichkeit liegt in den starken Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 31), die Hydrazide ausbilden können. Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen beruht zum einen auf der großen partiellen Elektronendichte am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, zum anderen auf der hohen Elektronegativität des Stickstoffs (Zhang et al., 2006; Zabicky, 1970; Park und Paek, 2008). Dieser zieht die wasserstoffbindenden

Elektronen an, weshalb sich am Wasserstoff eine große, positive Partiaalladung ausbildet (Elektronegativität Stickstoff: 3,07; Elektronegativität Wasserstoff: 2,2 (Allred-Rochow-Werte)). Abbildung 30 zeigt beispielhaft die berechnete Oberflächenladungsdichte für das Acethydrazid. Der Quadrupolcharakter, der zur Ausbildung der in Abbildung 31 dargestellten Wasserstoffbrückenbindungen führt ist hier gut zu erkennen.

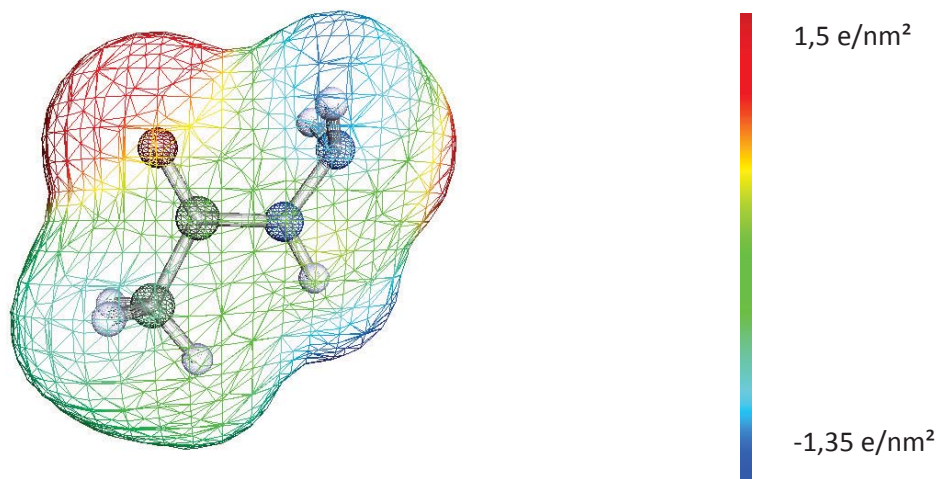


Abbildung 30: Oberflächenladungsdichte bzw. Polarität von Acethydrazid; rote Bereiche zeigen starke negative Partiaalladungen; blaue Bereiche starke positive Partiaalladungen

Die Wasserstoffbrückenbindungen können Bindungsenergien von bis zu 50 kJ/mol erreichen (Zhang et al., 2006), womit sie im Vergleich fast an die Stärke von kovalenten Bindungen heranreichen, die ab 150 kJ/mol beginnen (Huheey und Steudel, 2003).

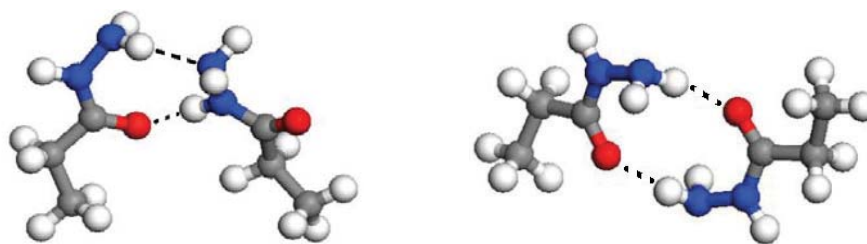


Abbildung 31: Darstellung der möglichen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydrazidmolekülen (Zhang et al., 2006; Zabicky, 1970)

Um die Löslichkeit von Hydraziden in Kraftstoffen zu verbessern, können drei Strategien – teilweise auch parallel – verfolgt werden. Zum einen kann die Struktur der Carbonsäurereste der Hydrazide so angepasst werden, dass die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch sterisch anspruchsvolle Gruppen behindert wird, zum anderen können durch elektronenschiebende Effekte die Partiaalladungen der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Molekülteile geschwächt werden. Reichen diese Maßnahmen zur Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen noch nicht zur Bildung einer stabilen Lösung (auch bei niedrigen Temperaturen) aus, können Lösungsvermittler und Fließfähigkeitsverbesserer eingesetzt werden.

2.4.3 Fließfähigkeitsverbesserer/Kältestabilität

Unter Fließfähigkeitsverbesserern versteht man Additive, die die Fließfähigkeit des Kraftstoffs bei niedrigen Temperaturen positiv beeinflussen. Quantifiziert werden die jahreszeitspezifischen Anforderungen an die Fließfähigkeit sowohl von Biodiesel wie auch für fossilen Dieselmotorkraftstoff durch Bestimmung des Cloud Points (CP) und des Cold Filter Plugging Points (CFPP). Der Cloud Point gibt an, ab wann bei einer festgelegten Abkühlung erstmalig eine Trübung auftritt. Der Cold Filter Plugging Point beschreibt die Filtergängigkeit bei Abkühlung des Kraftstoffs. Als Pour Point (PP) bezeichnet man die Temperatur bei der ein Kraftstoff gerade noch fließfähig ist. Dieser findet jedoch weder in der europäischen Biodieselnorm DIN EN 14214 noch in der Dieselmotorkraftstoffnorm DIN EN 590 Anwendung.

Je nach Sättigungsgrad der als Biodiesel verwendeten Fettsäuremethylester und zugegebenen Additive hat der Kraftstoff unterschiedliche Kältestabilitätseigenschaften und reagiert auf Fließfähigkeitsverbesserer unterschiedlich (Chastek, 2011; Boshui et al., 2010). Je mehr ungesättigte Fettsäuremethylester im Biodiesel vorkommen, umso unkritischer ist dessen Kälteverhalten, weil ein Aneinanderlagern und damit Kristallbildung der Moleküle durch die gewinkelte Struktur von ungesättigten Fettsäuremethylestern behindert wird.

Eine Fließfähigkeitsverbesserung beim Abkühlen wird erreicht, indem die Additive die Form der bei der Abkühlung ausfallenden Kristalle derart verändern, dass deren Aneinanderlagern und damit das Kristallwachstum erschwert wird (Chiu et al., 2004; Bhale et al., 2009; Sharafutdinov et al., 2012; Chastek, 2011; Dunn et al., 1996). Die Filtrierbarkeit des Kraftstoffs kann damit auch für das Unterschreiten von Löslichkeitsgrenzen bei niedrigen Temperaturen sichergestellt werden, sodass keine Kraftstofffilterverstopfung eintritt.

Als wirksam haben sich Alkylmethacrylate erwiesen. Eine Beimischung von 1 % (m/m) Poly(laurylmethacrylat) zeigt in RME eine Absenkung des Pour Points um 30 °C während die Filtrierbarkeitsgrenze um 28 °C abgesenkt wird (Chastek, 2011). Mittels 0,03 % (m/m) Olefin-Ester Copolymeren konnte der CFPP von Sojaölmethylester (SME) von 0 °C auf -6 °C abgesenkt werden (Boshui et al., 2010; Sorate und Bhale, 2015).

Zur Vorhersage von Lösungseigenschaften und der Effizienz von Lösungsvermittlern bzw. Fließfähigkeitsverbesserern, wurden sogenannte Löslichkeitsparameter entwickelt (Hansen, 1967a; Barton, 1991).

2.5 Lösungsvermittler und Löslichkeitsparameter

Ob eine Substanz gut oder schlecht in einem Lösemittel löslich ist, hängt von der Lösungsenthalpie und der Lösungsentropie ab. Die Lösungsentropie beschreibt die Änderung der Ordnung oder Unordnung eines Systems bei Mischung zweier Substanzen (Mortimer, 2003; Reintjes, 2011) und gewinnt an Einfluss, wenn Lösemittel und zu lösende Substanz in ihrem Molekülvolumen stark differieren (Reintjes, 2011). Da die Molekülvolumen in den betrachteten Kombinationen aus Hydraziden und Kraftstoff sehr ähnlich sind, wird der Einfluss der Lösungsentropie aus den Betrachtungen ausgeschlossen. Die Lösungsenthalpie ist die Energie, die benötigt oder frei wird wenn Substanzen in einem Lösemittel gelöst werden.

Die Lösungsenthalpie setzt sich aus zwei Hauptbestandteilen zusammen. Zum einen müssen Gitterstrukturen der zu lösenden Substanz (und soweit vorhanden auch Strukturen im Lösemittel) aufgebrochen werden, zum anderen wird beim Lösungsvorgang Solvationsenergie frei, wenn sich Lösemittelmoleküle an die Moleküle des zu lösenden Stoffs aufgrund elektrostatischer Effekte geordnet anlagern bzw. assoziieren (Abbildung 32) (Mortimer, 2003).

Im Allgemeinen können Lösungsvorgänge exotherm oder endotherm sein. Bei endothermen Lösungsvorgängen reicht die Solvationsenergie nicht aus, um die Gitterstrukturen des zu lösenden Stoffs aufzubrechen. Die zusätzliche Energie wird aus potentieller Energie der Lösemittelmoleküle bezogen und die Lösung kühlt ab. Wird von außen Energie in Form von Wärme zugeführt, kann der Lösungsvorgang unterstützt werden.

Exotherme Lösungsvorgänge liegen vor, wenn die frei werdende Solvationsenergie größer ist als die Energie, die zum Aufbrechen der Gitterstruktur benötigt wird. Dieser Effekt äußert sich in einer Temperaturerhöhung während des Lösungsvorgangs (Czeslik et al., 2009; Mortimer, 2003; Atkins, 2005).

Aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung der Hydrazidmoleküle muss zum Aufbrechen der Bindung viel Energie aufgewandt werden. Eine hohe Solvationsenergie ist somit zum Lösen vorteilhaft, bei verhältnismäßig unpolaren Lösemitteln wie Kraftstoffen jedoch schwer zu erreichen. Lösungsvermittler für Hydrazide müssen in der Lage sein, das Hydrazid möglichst gut zu solvatisieren und sich in die Struktur des Lösemittels möglichst gut einfügen (Reintjes, 2011; Czeslik et al., 2009) (Abbildung 32). Die Bestimmung der Lösungsenthalpie in verschiedenen Lösemitteln kann demzufolge helfen, Substanzklassen zu finden, die besonders gut in der Lage sind, Hydrazide zu solvatisieren und so als Lösungsvermittler in Frage kommen.

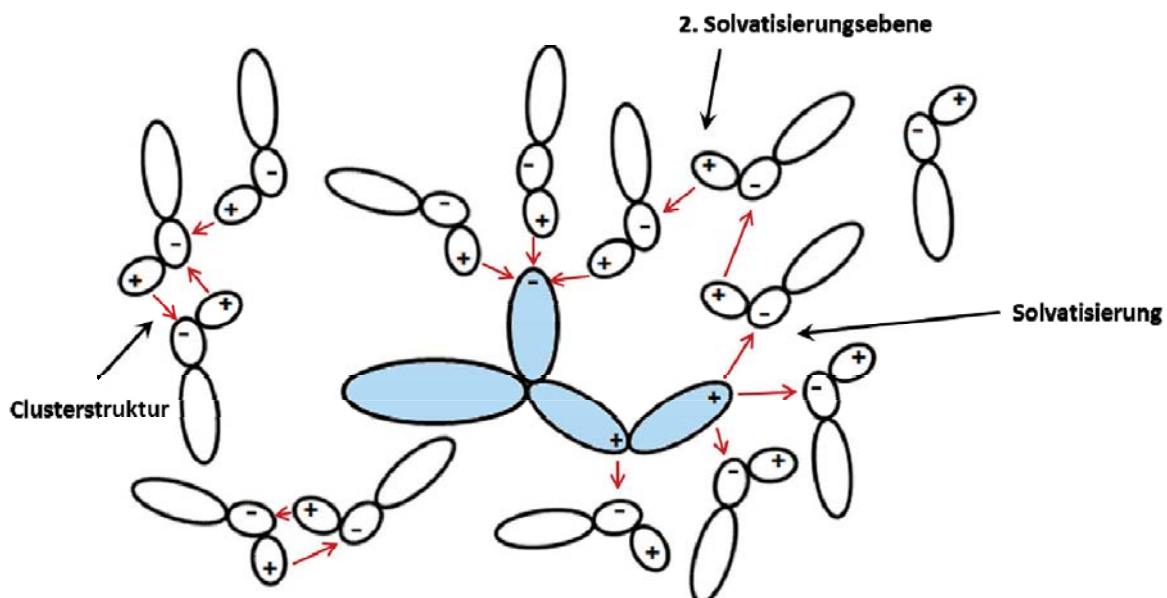


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Solvatisierung eines Carbonsäurehydrazidmoleküls (blau) durch Ethanol (weiß)

Neben der Bestimmung der Lösungsenthalpie können zur Findung geeigneter Lösungsvermittler sogenannte Löslichkeitsparameter eingesetzt werden. Diese beschreiben das Löslichkeitsverhalten

verschiedener Stoffe untereinander und lassen sich von physikalisch/chemischen Kenngrößen ableiten.

Der einfachste Löslichkeitsparameter ist der Hildebrand-Parameter (Belmares et al., 2004). Die Kenngrößen für die Bestimmung des Hildebrand-Parameters sind die Verdampfungsenthalpie ΔH_v und das molare Volumen V_m .

Die Verdampfungsenthalpie ΔH_v ist die Energie, die erforderlich ist, um ein Mol einer Substanz isotherm und isobar vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu transportieren (Haynes, 2012). ΔH_v entspricht dabei der Summe aller vorhanden intermolekularen Wechselwirkungen eines Stoffes, die überwunden werden müssen, um die Moleküle voneinander zu trennen. Genau diese Menge an Energie muss folglich aufgebracht werden, um diesen Stoff zu lösen. Das molare Volumen gibt an, welches Volumen ein Mol einer Substanz einnimmt.

Der Hildebrandt-Parameter δ lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (31)$$

mit:

ΔH_v = Verdampfungsenthalpie

V_m = molares Volumen

R = universelle Gaskonstante

T = Temperatur

Zwei Stoffe gelten als mischbar, wenn sich ihre Hildebrand Parameter um nicht mehr als drei Einheiten bei $[\delta] = \text{MPa}^{0,5}$ bzw. 1,5 Einheiten bei $[\delta] = (\text{kcal/cm}^3)^{0,5}$ unterscheiden (Reichardt, 2003).

Je näher die berechneten Hildebrand-Parameter der einzelnen Substanzen zusammenliegen, umso besser sind die Substanzen ineinander löslich. Mit Hilfe dieses Parameters ließen sich bereits zutreffende Vorhersagen zur Löslichkeit von Hydraziden machen (Bär und Krahl, 2013). Der Hildebrand-Parameter berücksichtigt jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen, sodass er nur unzureichend genaue Vorhersagen über Löseeigenschaften von Hydraziden erzeugen kann und in vielen Fällen versagt.

Als Alternative bietet sich der Hansen-Löslichkeits-Parameter an. Dieser stellt eine Erweiterung des Hildebrand-Löslichkeits-Parameters dar und teilt den Hildebrand-Löslichkeits-Parameter in drei Dimensionen auf: den Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen (δ_h), den Anteil dispersiver Kräfte (δ_d) und den Anteil polarer Kräfte (δ_p).

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (32)$$

Dies ermöglicht das Aufspannen eines dreidimensionalen Raums, in welchem δ_h , δ_d und δ_p jeweils eine Raumrichtung beschreiben (Abbildung 33). Jede Substanz kann als Koordinate in diesem sogenannten Hans-Raum beschrieben werden (Hansen, 1967b). Auch hier gilt, dass sich Substanzen mit ähnlichen Werten ineinander lösen. Die Grenze der Parameterdifferenz, zweier Substanzen welche noch löslich ineinander sind, ergibt eine sphärische Form.

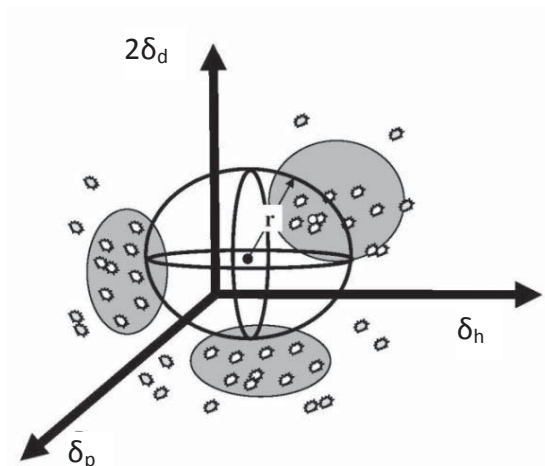


Abbildung 33: Dreidimensionaler Hansen-Raum mit Löslichkeitssphäre und der zweidimensionalen Projektion von Parametern in die Koordinatenflächen (Olynick et al., 2008)

Die Problematik nicht berücksichtigter Wasserstoffbrückenbindungen, die beim Hildebrand-Löslichkeits-Parameter auftritt, kann hier kompensiert werden (Hansen, 1967), da die drei Parameterkomponenten unabhängig voneinander bestimmbar sind. Liegt eine Substanz im Koordinatensystem so zwischen zwei nicht ineinander löslichen Substanzen, dass ein Gemisch aus Lösungsvermittler und einer der Substanzen innerhalb der Löslichkeitssphäre der anderen Substanz liegt, ist ein Lösen möglich. Durch Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter ist es somit denkbar, Lösungsvermittler für Hydrazide in Kraftstoffen zu finden. Kass und Daw (2016) nehmen für Dieseldieselkraftstoff folgende Hansen-Löslichkeits-Parameter an:

$$\delta_d \text{ Dieseldieselkraftstoff} = 17 \text{ MPa}^{0,5}$$

$$\delta_p \text{ Dieseldieselkraftstoff} = 2 \text{ MPa}^{0,5}$$

$$\delta_h \text{ Dieseldieselkraftstoff} = 2 \text{ MPa}^{0,5}$$

Um die Wirksamkeit der Lösungsvermittler in Abhängigkeit der Stoffmengenanteile darzustellen, können Drei-Phasendiagramme (Abbildung 34) erstellt werden. Hieraus können die Löslichkeitsgrenzen der jeweiligen Drei-Phasengemische bei einer bestimmten Temperatur aufgezeigt und quantifiziert werden.

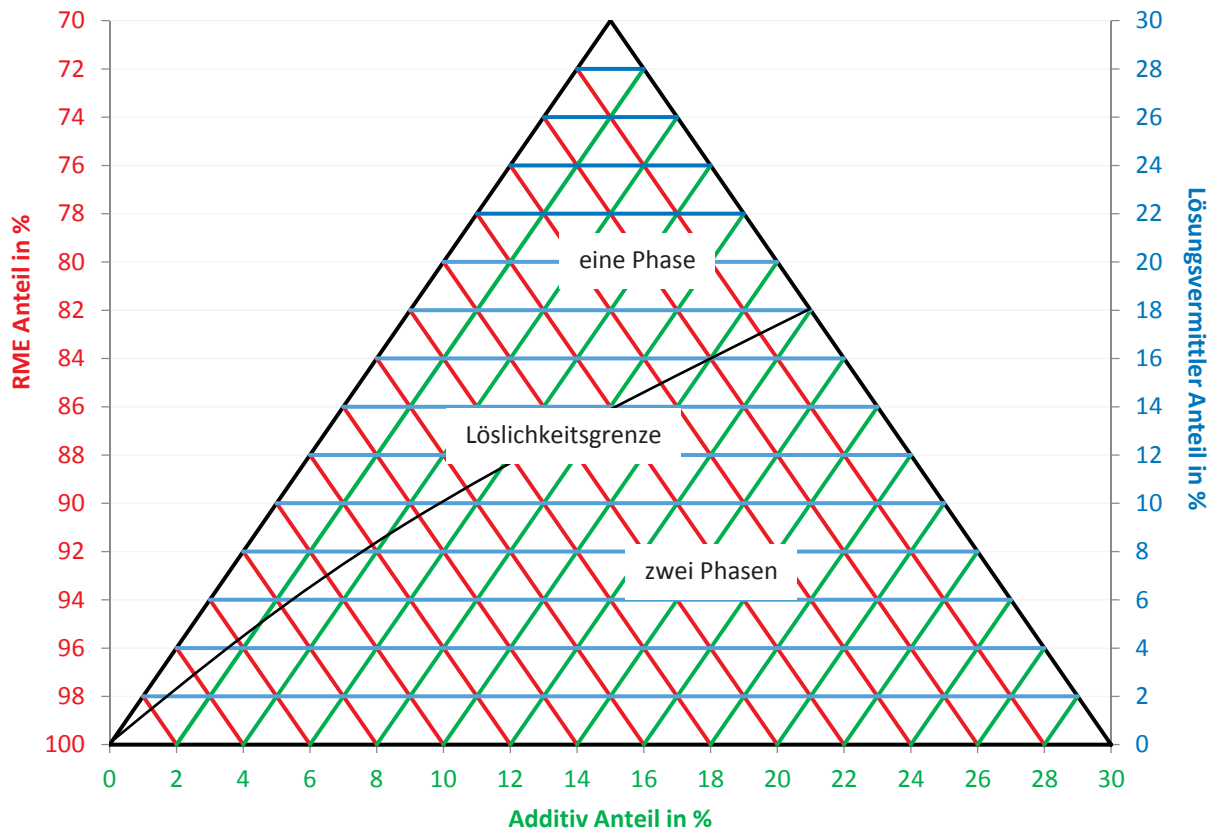


Abbildung 34: Ausschnitt aus einem Drei-Phasendiagramm zur Bestimmung von Löslichkeitsgrenzen bei Verwendung von Lösungsvermittlern

2.6 Oberflächenspannung von Kraftstoffen

Die Oberflächenspannung beschreibt das Bestreben von Flüssigkeitstropfen, eine möglichst kleine Oberfläche auszubilden. Dieses Verhalten wird durch die zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit wirkenden Kohäsionskräfte hervorgerufen. Im Inneren des Tropfens heben sich diese Kräfte in alle Raumrichtungen auf, da jedes Molekül allseitig von gleichartigen Molekülen umgeben ist. An der Oberfläche fehlen die nach außen gerichteten Kräfte. Deshalb entsteht eine Kraft, die ins Innere des Tropfens gerichtet ist. Um Moleküle aus dem Inneren des Tropfens an die Oberfläche zu bringen und damit eine Vergrößerung der Oberfläche hervorzurufen, muss demzufolge Energie aufgewendet werden. Die zur Oberflächenvergrößerung benötigte Arbeit kann auf die Oberflächenänderung bezogen werden, woraus sich die sogenannte Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ergibt. Die Einheit der Oberflächenspannung ist $[J/m^2]$ oder $[N/m]$ (Hering et al., 1999).

Da die Oberflächenspannung durch Kohäsionskräfte von Molekülen hervorgerufen wird und diese Kohäsionskräfte wiederum von der chemischen Struktur der Moleküle abhängen, haben beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie von Hydraziden ausgebildet werden, einen Einfluss auf die Oberflächenspannung.

In Mehrstoffgemischen wie Kraftstoffen kommt es durch das Gibbs'sche Theorem der Oberflächenspannung außerdem zu Entmischungs- und Anreicherungseffekten. Das Gibbs'sche Theorem der

Oberflächenspannung besagt, dass Substanzen, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit erniedrigen (also eine kleinere Oberflächenspannungskonstante haben als die Flüssigkeit) eine Anreicherung in der Oberfläche der Flüssigkeit erfahren müssen, sodass ihre Konzentration auf der Oberfläche die Konzentration im Inneren eines Tröpfchens überwiegt (Dietrich, 1923). Substanzen, die die Oberflächenspannung erhöhen, reichern sich im Inneren von Tröpfchen an, sodass diese erst ab einer Grenzkonzentration oberflächenaktiv werden können. Diese Grenzkonzentration wird erreicht, wenn der osmotische Druck die Kräfte der Oberflächenspannung übersteigt (Tolman, 1949; Dietrich, 1923; Ostwald, 1889). Wann dies in Vielstoffgemischen wie Kraftstoffen eintritt, ist theoretisch nicht vorhersagbar.

Bei der motorischen Verbrennung spielt die Oberflächenspannung eine wichtige Rolle beim Strahlzerfall und der Zerstäubung von Kraftstoff nach der Einspritzung in den Brennraum.

Dieser Strahlzerfall des Kraftstoffs in Tröpfchen wird in Primär- und Sekundärzerfall untergliedert (Tschöke, 2009). Der Primärzerfall beschreibt den Einfluss der Einspritzdüse, während der Sekundärzerfall das Verhalten der gebildeten Tröpfchen in Abhängigkeit der aerodynamischen Vorgänge beschreibt. Diese wiederum können durch die Weber-Zahl (4) beschrieben werden (Häntsche, 2010). Bleiben die sonstigen Einspritzbedingungen wie Einspritzdruck (und damit die Relativgeschwindigkeit des Tröpfchens zur Luft), die Dichte der Ladung und die Form der Düse bei den Versuchen gleich, hängt die Weber-Zahl nur von der Oberflächenspannung des Kraftstoffs ab.

$$W_e = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\rho v^2 L}{\sigma} \quad (33)$$

mit:

ρ = Dichte

v = Relativgeschwindigkeit des Tropfens zum umgebenden Medium

σ = Oberflächenspannung

L = charakteristische Länge

Mit zunehmender Oberflächenspannung steigt die mittlere Tröpfchengröße. Größere Tröpfchendurchmesser bewirken eine kleinere Gesamtoberfläche aller Tropfen, wodurch die Verdampfung und damit die Gemischaufbereitung verzögert werden kann (Wang et al., 2010; Zhu et al., 2014; Chhetri und Watts, 2013).

Wenn nach dem Strahlzerfall in erster Linie große Kraftstoff-Tröpfchen vorhanden sind, ist aufgrund der schlechteren Kraftstoffaufbereitung mit einer höheren Rußbildung und gleichzeitig einer schlechteren Verbrennung zu rechnen (Mohr et al., 2001).

Die Oberflächenspannung von Kraftstoffen wird zu einem großen Teil durch die Polarität der Moleküle und deren Kettenlänge festgelegt.

Abbildung 35 zeigt die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Anzahl von Kohlenstoffatomen für verschiedene Stoffgruppen (Tschöke, 2009; Rahman et al., 2014). Im Allgemeinen wächst die Oberflächenspannung mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome. Darüber hinaus weisen aromatische

Systeme sehr hohe Oberflächenspannungen auf, sodass Additive wie Benzoesäurehydrazid nicht nur durch ihre hohe Polarität, sondern auch durch ihren aromatischen Säurerest zur Erhöhung der Oberflächenspannung beitragen könnten.

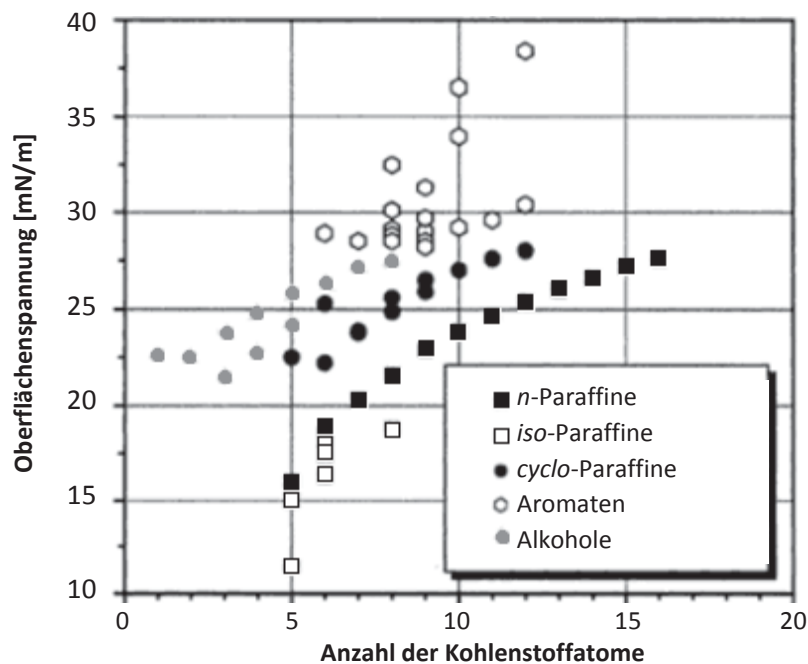


Abbildung 35: Oberflächenspannung verschiedener Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (nach Tschöke, 2009)

Die hohe Polarität sowie die aromatischen Carbonsäurereste der besonders gut kraftstofflöslichen Hydrazide machen einen Einfluss auf die Oberflächenspannung des Kraftstoffs möglich, wenn die Grenzkonzentration der Oberflächenaktivität mit den gewählten Konzentrationen überschritten ist. Damit könnten Oberflächenspannungseffekte ebenfalls zur bereits durch Tanugula (2010) beobachteten Stickoxidreduktion beigetragen haben.

3. Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Materialien

3.1.1 Kraftstoffe

Als Basiskraftstoffe wurden verschiedene Fettsäuremethylester (FAME), Fettsäuremethylester aus gebrauchten Speiseölen (Used Cooking Oil Methy Ester (UCOME)), fossile Dieselkraftstoffe, Mischungen aus FAME und fossilem Dieselkraftstoff, Mischungen mit Alkoholkomponenten und ein Kraftstoff mit Hydrierten Pflanzenölanteilen (Hydrotreated Vegetable Oil (HVO)) verwendet.

Diesen Kraftstoffen und Kraftstoffgemischen wurden Hydrazide oder andere Additive in unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt.

Die Nomenklatur hält sich an die übliche Vorgehensweise Gemische aus Biodiesel und fossilen Kraftstoffen mit den Abkürzungen BX zu bezeichnen, wobei X das Volumen in Prozent an zugegebenen FAME beschreibt.

Eine Übersicht der verwendeten Kraftstoffe und deren wichtigste Parameter gibt Tabelle 5. Vollanalysen und die jeweiligen normgerechten Messmethoden zur Charakterisierung der Kraftstoffe sind im Anhang zu finden.

Neben aus Rapsöl gewonnenem Rapsölmethylester B100 (RME) und aus Altspeiseölen gewonnener B100 (UCOME) (Chargen vom 14.11.2013, 23.08.2013 und 22.08.2014) wurden B10- und B7-Kraftstoffe näher untersucht.

Der zur Herstellung der Blends verwendete B0 Dieselkraftstoff wurde aus Restbeständen des Thünen Instituts Braunschweig bezogen.

Der B100 (RME) sowie der daraus hergestellte B100 (RME destilliert) wurden von der ASG – Analytik Service Gesellschaft bezogen und dort charakterisiert. Die Bestimmung des Gehalts natürlicher Antioxidantien in B100 (RME) wurde von Schlecht (2015) durchgeführt und ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Konzentrationsmessungen für natürliche Antioxidantien in B100 (RME B100) (Schlecht, 2015)

Antioxidans	Konzentration in ppm
α -Tocopherol	195,0
β -/ γ -Tocopherol (Summenparameter)	380,0
δ -Tocopherol	5,3
β -Carotin	25,8

Zur Gewinnung des destillierten RME wurde mittels Dünnschichtverdampfer der reine FAME-Anteil des RME abdestilliert, sodass keine natürlichen Antioxidantien und unvollständig umgeesterte Mono- und Diglyceride mehr vorhanden waren. Hierdurch konnten Wechselwirkungen zwischen natürlichen Antioxidantien und künstlich zugesetzten Antioxidantien gezielt untersucht bzw. ausgeschlossen werden.

Der mit 1-Octanol versehene B10 wurde zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von Hydraziden bei Alkoholzugabe in Anlehnung an die Untersuchungen von Munack et al. (2012) sowie Bär und Krahl (2013) verwendet. Die 6 % (V/V) 1-Octanol wurden dem B10 aus vergleichszwecken und wie in den genannten Veröffentlichungen zusätzlich zugegeben, woraus eine tatsächliche Biodieselskonzentration von 9,43 % (V/V) (B9,43) resultiert. Die Charakterisierung des B9,43 erfolgte durch ASG – Analytik Service Gesellschaft.

Der untersuchte B7 Kraftstoff bestand aus 7 % (V/V) Used Cooking Oil Methy Ester (UCOME), 26 % HVO und 67 % fossilem Dieselskraftstoff. Dieser wurde von der öffentlichen Tankstelle der Erik Walther GmbH & Co. KG (Coburg, Raststraße 13) am 14.11.2013 unter dem Namen Diesel R33 bezogen und wird im Folgenden auch so bezeichnet.

Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der verwendeten Kraftstoffe

Kraftstoff	Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112 bzw. DIN EN 15751 in h	Oxidationsstabilität nach DIN EN 12205 in g/m³	CFPP nach DIN EN 116 in °C
B100 (RME)	7,1	-	-17
B100 (RME destilliert)	0,3	-	-17
B0	-	0,002	-20
B100 (UCOME) (14.11.2013)	12,8	-	-12
B100 (UCOME) (23.08.2013)	10,9	-	-10
B100 (UCOME) (22.08.2014)	6,2	-	-11
B10	11,4	2	-20
B10 + 6 % (V/V) Octanol	13,4	5	-19
Diesel R33	25,1	4	-28

Die Kraftstoffe der Stickoxidemissionstests wurden teilweise keiner kompletten Vollanalyse unterzogen, da die Messwerte auf einen nicht mit Additiven versehen Kraftstoff bezogen werden konnten und Emissionswerte nicht in den jeweiligen Kraftstoffnormen verankert sind. Für die Motorversuche fand zusätzlich ein B0 der Marke Aral Ultimate Diesel Verwendung, der am 13.11.2014 an der öffentlichen Aral Tankstelle (Coburg, Rodacher Straße 69) erworben wurde.

Für einige der ausgewählten Kraftstoffe wurden Permittivitätsuntersuchungen durchgeführt (Eskiner, 2015). Aus diesen kann über die Debye-Gleichung die Polarität der Gemische abgeschätzt bzw. vergleichend betrachtet werden, wenn die Polarisierbarkeit für die betrachteten Kraftstoffe als etwa gleich angenommen wird (Eskiner, 2015).

Tabelle 6: Permittivitäten der untersuchten Kraftstoffe (gemessen bei 5 MHz) (Eskiner, 2015)

Kraftstoff	Permittivität ϵ'_r
B100 (RME)	$3,32 \pm 0,05$
B0	$2,10 \pm 0,05$
B10	$2,27 \pm 0,05$
B10-Kraftstoff + 6 % (V/V) 1-Octanol	$2,50 \pm 0,05$
Diesel R33	$2,21 \pm 0,05$

3.1.2 Additive

Die getesteten Hydrazide sind in Tabelle 7 dargestellt. Sofern diese kommerziell verfügbar waren, wurden sie von Alfa Aesar, Merck, Lanxess oder Sigma Aldrich bezogen. Waren die Hydrazide nicht kommerziell verfügbar, wurden sie synthetisiert.

Tabelle 7: Untersuchte Hydrazide

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
2-Furansäurehydrazid	FSH	3326-71-4	Alfa Aesar	
2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid	TIBBSH	keine CAS-Nummer bekannt	-	
3-Pyrazolidinon, 5,5-dimethyl-	-	42953-82-2	Alfa Aesar	
3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazid	-	1240520-23-3	-	
(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid	DMPESH	60075-23-2	Alfa Aesar	
4-Biphenylcarboxylsäurehydrazid	BPCSH	18622-23-6	Aldrich Chemistry	
Acethydrazid	AH	1068-57-1	Alfa Aesar	

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
Adipinsäuredihydrazide	ASH	1071-93-8	Alfa Aesar	
Benzoessäurehydrazid	BSH	613-94-5	Merck	
Bernsteinsäuredihydrazid	BSDH	4146-43-4	-	
Boc-Glycinhydrazid	Boc-Gly-H	6926-09-6	Aldrich Chemistry	
Butansäurehydrazid	ButSH	3538-65-6	Alfa Aesar	
Carbodihydrazid	CH	497-18-7	Alfa Aesar	
Citronensäuretrihydrazid	CSTH	18960-42-4	-	
Formhydrazid	FH	624-84-0	Alfa Aesar	
Isobutansäurehydrazid	IBSH	3619-17-8	Aldrich Chemistry	
Isonicotinsäurehydrazid	INSH	54-85-3	Alfa Aesar	
5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon	-	-	-	
<i>m</i> -Anissäurehydrazid	ASH	5785-06-8	Aldrich Chemistry	
Maleinsäurehydrazid	MSH	123-33-1	Alfa Aesar	

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
Oxalsäuredihydrazide	OSH	996-98-5	Alfa Aesar	
Phenyllessigsäurehydrazid	PhenylESH	937-39-3	Sigma Aldrich	
Pivalinsäurehydrazid	PivSH	42826-42-6	-	
Propionsäurehydrazid	PropSH	5818-15-5	-	
<i>p</i> -Toluolhydrazid	TH	3619-22-5	Alfa Aesar	
Stearinsäurehydrazid	SSH	4130-54-5	Alfa Aesar	
Vanillinsäurehydrazid	VSH	100377-63-7	Alfa Aesar	

Neben den Hydraziden wurden außerdem handelsübliche synthetische Antioxidantien verwendet (Tabelle 8).

Tabelle 8: Untersuchte synthetische Antioxidantien

Antioxidans	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
Butylhydroxytoluol	BHT	128-37-0	Lanxess	
2,2'-Methylenbis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol)	Baynox Plus	119-47-1	Lanxess	

Die Untersuchung synergistischer antioxidativer Effekte zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien wurden mit dem in einigen Biodieselsorten vorkommenden α -Tocopherol und β -Carotin durchgeführt. Beide Substanzen lagen als Isomergemisch vor. Außerdem wurden Propylgallat und Pyrogallol eingesetzt (Tabelle 9).

Tabelle 9: Antioxidantien auf Basis von Naturstoffen

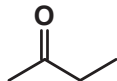
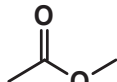
Antioxidans	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
α -Tocopherol	59-02-9	Merck	
β -Carotin	7235-40-7	Aldrich Chemistry	
Propylgallat	121-79-9	Alfa Aesar	
Pyrogallol	87-66-1	Alfa Aesar	

3.1.3 Lösungsvermittler

Als Lösungsvermittler wurden einwertige Alkohole (Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, Isobutanol, 1-isoamylalkohol, 1-Hexanol, 1-Octanol und 2-Hexyldecanol) sowie Methylethylketon und Methylacetat getestet (Tabelle 10). Die verwendeten Substanzen wurden mit einer Reinheit von 99 % von Merck bezogen.

Tabelle 10: Als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole

Lösungsvermittler	Abkürzung	CAS-Nummer	Strukturformel
Methanol	MeOH	67-56-1	
Ethanol	EtOH	64-17-5	
1-Propanol	PropOH	71-23-8	
1-Butanol	ButOH	71-36-3	
Isobutanol	IsobutOH	78-83-1	
Isoamylalkohol	IsoamylOH	123-51-3	
1-Hexanol	HexOH	111-27-3	
1-Octanol	OctOH	111-87-5	
2-Hexyldecanol	HexdecOH	2425-77-6	

Lösungsvermittler	Abkürzung	CAS-Nummer	Strukturformel
Methylethylketon	MEK	78-93-3	
Methylacetat	-	79-20-9	

3.2 Methoden zur Synthese und Charakterisierung von Hydraziden

Zur Synthese von Hydraziden sind viele Literaturstellen bekannt. Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurden Hydrazide im Arbeitskreis von Theodor Curtius systematisch synthetisiert, untersucht und mit den Mitteln der damaligen Zeit charakterisiert (Boetzelen, 1898; Curtius und Struve, 1894; Dellschaft, 1900; Feuer et al., 1951; Kumar et al., 2009).

Die Synthese erfolgt im Allgemeinen, indem der jeweilige Carbonsäureester mit Hydrazinhydrat in einer Kondensationsreaktion umgesetzt wird. Je nach Ester sind verschiedene Lösemittel und Aufreinigungsschritte durchzuführen.

Alternativ kann durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Hydrazinhydrat das jeweilige Hydrazid synthetisiert werden, wobei durch Rückreaktion des Chlorids mit Wasser zur Carbonsäure mit niedrigeren Ausbeuten zu rechnen ist (Exarchos, 2010; Wang et al., 2014). Durch Verwendung von wasserfreiem Hydrazin gelöst in Tetrahydrofuran (THF) kann dieses Problem umgangen werden.

Die hier verwendeten Lösemittel und Chemikalien wurden mit einem Reinheitsgrad „zur Synthese“ von Merck bezogen. Die Charakterisierung der synthetisierten Hydrazide erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie an der TU-Braunschweig mit einem Bruker DPX 200 NMR-Spektrometer. Lediglich für das synthetisierte Propionsäurehydrazid konnte keine $^1\text{H-NMR}$ -Charakterisierung durchgeführt werden.

Im Falle des Pivalinsäurehydrazids erfolgten massenspektrometrische Untersuchungen (Agilent 5975C MSD).

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer mit ATR Smart ITR Einheit durchgeführt.

3.3 Bestimmung der Lösungsenthalpie

Die Bestimmung der Lösungsenthalpien $\Delta_L h$ von Hydraziden erfolgte kalorimetrisch. Hierfür wurden verschiedene Mengen Hydrazid in einem mit Lösemittel gefüllten handelsüblichen Dewar-Gefäß unter ständigem langsamem Rühren aufgelöst und die Temperaturänderung beobachtet (Solomonov et al., 2014).

Die Berechnung der Lösungsenthalpie erfolgte nach (Gleichung 34):

$$\Delta_L h = -c * \Delta T \quad (34)$$

Die spezifische Wärmekapazität $\Delta_L H$ errechnet sich als Quotient aus $\Delta_L h$ und der Stoffmenge bzw. Masse der gelösten Substanz.

Die Wärmekapazität c setzt sich zusammen aus der Wärmekapazität des Dewar-Gefäß, des Lösemittels und der gelösten Substanz. Aufgrund der geringen Menge an zu lösender Substanz wurde deren Beitrag zur Gesamtwärmekapazität vernachlässigt.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde in Sechsfachbestimmung über das elektrische Wärmeäquivalent bestimmt ($C_K = 61,8 \pm 5,2 \text{ J/K}$).

3.4 Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen und Löslichkeitsparameter von Kraftstoffen, Additiven und Lösungsvermittlern

Zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen der Hydrazide im Kraftstoff wurden einfache Löslichkeitsversuche durchgeführt. Hierfür wurden die Kraftstoffe mit Konzentrationen von 0,01 % (m/m) bis 2 % (m/m) mit dem jeweiligen Hydrazid additiviert, im Ultraschallbad auf 50 °C erhitzt und beobachtet, ob nach dem Abkühlen der Gemische auf etwa 25 °C Niederschläge oder die Bildung von Kristallen zu beobachten ist. Je nach Löslichkeit wurden die Konzentrationen so angepasst, dass eine Abschätzung mit einer Genauigkeit von ca. 5 % erreicht wurde.

Die Löslichkeitsgrenzen beim Einsatz von Lösungsvermittlern wurden bestimmt, indem definierte Gemische aus Kraftstoff und Additiv erstellt wurden und solange Lösungsvermittler zugegeben wurde, bis ein stabiles einphasiges Gemisch entstand. Das Additiv wurde in Konzentrationen von 0,5 % (m/m), 1 % (m/m), 1,5 % (m/m), 2 % (m/m), sowie 3 % (m/m) zugegeben, sodass für diesen Bereich Drei-Phasendiagramme erstellt werden konnten.

Die Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter erfolgte über turbidimetrische Titration bzw. durch Bestimmung der Löslichkeit in Lösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern.

Bei der Turbidimetrie wird die Transmission bzw. Absorption von Licht durch einen sich bildenden Niederschlag während einer Titration gemessen.

Zur turbidimetrischen Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter nach Corbett und Suh (1968) werden die Hydrazide in einem guten Lösemittel, mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern gelöst. Anschließend wird mit einem Nichtlösemittel mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern titriert, wodurch es bei ausreichender Zugabe des Nichtlösemittels zum Ausfallen des Hydrazids und damit zu einer Trübung kommt. Zur Berechnung der Werte waren zwei Titrations mit unterschiedlichen Anforderungen an das Nichtlösemittel nötig. Eines der Nichtlösemittel musste einen niedrigeren Hansen-Löslichkeitsparameter haben als die Mischung aus Lösemittel und Hydrazid und das andere einen höheren. Die Hansen-Löslichkeitsparameter der untersuchten Hydrazide liesen sich dann wie folgt berechnen (Gleichung 35) (Corbett und Suh, 1968; Bagda, 1977):

$$\chi = \frac{1}{Z} + \frac{V_1(\delta_1 - \delta_3)^2}{RT} \quad (35)$$

Dabei steht Z für die Koordinationszahl, V_1 für das molare Volumen des Lösungsmittels (Komponente 1) und δ_1 bzw. δ_3 für den Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels bzw. der zu untersuchenden gelösten Substanz (Komponente 3).

Die Werte von χ an den Löslichkeitsgrenzen, die man durch Titration mit zwei verschiedenen Nichtlösemitteln (Komponente 2), eines mit höherem δ Wert (δ_{ch}) und eines mit niedrigerem δ Wert (δ_{cl}) erhält, sind gegeben durch:

$$\chi_{cl} = \left(\frac{1}{Z}\right)_{cl} + \frac{V_{ml}(\delta_3 - \delta_{ml})_{cl}^2}{RT} \quad (36)$$

$$\chi_{ch} = \left(\frac{1}{Z}\right)_{ch} + \frac{V_{mh}(\delta_{mh} - \delta_3)_{ch}^2}{RT} \quad (37)$$

Die Indizes ml und mh stehen für die Mischung aus Lösungsmittel und Nichtlösemittel mit höherem bzw. niedrigerem δ als das Gemisch aus Hydrazid und Lösungsmittel. Da an den Trübungspunkten – also genau an der Löslichkeitsgrenze – bei beiden Titrationen dieselbe Wechselwirkung in der Lösung herrscht, kann man Gleichung 36 und Gleichung 37 gleichsetzen. Unter der Annahme, dass $\left(\frac{1}{Z}\right)_{cl} \cong \left(\frac{1}{Z}\right)_{ch}$ erhält man:

$$\sqrt{V_{ml}}(\delta_3 - \delta_{ml})_{cl} = \sqrt{V_{mh}}(\delta_{mh} - \delta_3)_{ch} \quad (38)$$

mit:

$$V_m = \frac{V_1 V_2}{\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1} \quad (39)$$

und:

$$\delta_m = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 \quad (40)$$

Φ_1 und Φ_2 stehen für den Volumenanteil an Löse- und Nichtlösemittel in der Lösung. Durch Zusammenfassung und Vereinfachung der Gleichungen 38 bis 40 erhält man:

$$\delta_3 = \frac{(\sqrt{V_{ml}}\delta_{ml} + \sqrt{V_{mh}}\delta_{mh})}{(\sqrt{V_{ml}} + \sqrt{V_{mh}})} \quad (41)$$

Mittels Gleichung 41 kann der Hansen-Löslichkeitsparameter des zu untersuchenden Hydrazids für jede Dimension des Hansen-Löslichkeitsparameter-Raums errechnet werden.

Zur Durchführung der Titrationen, wurde eine nahezu gesättigte Lösung aus Lösemittel und zu untersuchender Substanz hergestellt. Unter ständigem Rühren wurde mittels einer Bürette tröpfchenweise das jeweilige Nichtlösemittel zugegeben. Um eine helle Trübung sofort erkennen zu können, wurde hinter den Versuchsaufbau ein schwarzer Gegenstand platziert. Sobald eine stabile Trübung der Lösung einsetzte, konnte das benötigte Volumen bestimmt werden.

Eine Schwierigkeit bei der beschriebenen Methode bestand darin, den Trübungspunkt, d.h. die Löslichkeitsgrenze zuverlässig zu bestimmen. Hierfür war ein starkes Rühren in der Lösung notwendig, damit beim Titrieren die entstandenen Konzentrationsunterschiede zwischen Lösemittel und Nichtlösemittel schnell ausgeglichen wurden. So eingebrachte Kristallisationskeime könnten das Ergebnis der Titration verfälschen. Ist das Nichtlösemittel außerdem nicht stark genug, um schon bei wenig Zugabe eine Trübung hervorzurufen, kann die Lösung so weit verdünnt werden, dass eine Bestimmung des Trübungspunktes bzw. der Löslichkeitsgrenze ebenfalls nicht mehr möglich wird (Hörner und Richter, 2011).

Aus diesen Gründen wurde eine weitere Methode zur Abschätzung der Hansen-Löslichkeitsparameter angewendet. Diese besteht darin, zwischen guten Lösemitteln, schlechten Lösemitteln

und Nichtlösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern zu unterscheiden und das Prinzip anzuwenden, dass sich Substanzen mit ähnlichen Hansen-Löslichkeitsparametern ineinander lösen. Durch Löslichkeitsversuche mit verschiedenen Lösemitteln kann so die Löslichkeitssphäre unbekannter Substanzen abgeschätzt werden. Zur Bestimmung der Löslichkeitssphären wurden die in Tabelle 11 aufgelisteten Lösemittel verwendet. Diese decken einen großen Bereich an Hansen-Löslichkeitsparametern ab und erfassen so die Hydrazide in allen Dimensionen des Hansen-Löslichkeitsparameter-Raums.

Tabelle 11: Hansen-Löslichkeitsparameter von Lösemitteln und Modellsubstanzen (Barton, 1991)

Lösemittel	δ_d	δ_p	δ_h
	in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$		
Methanol	15,1	12,3	22,3
<i>N-N</i> -Dimethylacetamide	16,8	11,5	10,2
Acetonitril	15,3	18,0	6,1
Aceton	15,5	10,4	7,0
Toluol	18,0	1,4	2,0
Dichlormethan	18,2	6,3	6,1
Diethylether	14,5	2,9	5,1
Diethylamine	14,9	2,3	6,1
Ethylenglycol	17,0	11,0	26,0
Diethylenglycol	16,2	14,7	20,5
Triethylenglycol	16,0	12,5	18,6
Tetrahydrofuran	16,8	5,7	8,0
Cyclohexanol	17,4	4,1	13,5
Formamid	17,2	26,2	19,0
Nitromethan	15,8	18,8	5,1
Dimethylsulfoxid	18,4	16,4	10,2
Butyrolactone	19,0	16,6	7,4
1-Methylnaphtalin	20,7	0,8	4,7
Diethylketone	15,8	7,6	4,7
Methylacetate	15,5	7,2	7,6
Propylencarbonat	20,0	18,0	4,1
Wasser	15,6	16,0	42,3
Dimethylsulfoxid	18,4	16,4	10,2
Modellsubstanzen	δ_d	δ_p	δ_h
	in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$		
Hexadecan	16,0	0	0
1-Methylnaphtalin	20,0	2,0	3,9
Methyloleat	14,5	3,9	3,7

Als Modellsubstanzen für Dieselkraftstoff wurden Hexadecan sowie 1-Methylnaphtalin verwendet. Als Modellsubstanz für Biodiesel wurde Methyloleat verwendet.

3.5 Fließfähigkeitstests (Cold Filter Plugging Point (CFPP)) (DIN EN 116)

Der Cold Filter Plugging Point (CFPP) ist bei Kraft- und Brennstoffen eine Quantifizierungsgröße für die Kältestabilität. Er gibt die Temperatur in °C an, bei welcher ein Kraftstoff durch ausgefallene Kraftstoffbestandteile nicht mehr einen vorgeschriebenen Filter passieren kann. Beim Erreichen der Grenztemperatur fallen Kraftstoffanteile aus, welche dann den Filter verstopfen und für einen erhöhten Widerstand beim Einziehen des Kraftstoffs sorgen.

Für Dieselmotorkraftstoff sind die Grenzwerte, jahreszeitlich in der Norm DIN EN 590 festgelegt sowie als Messmethode DIN EN 116 spezifiziert. Hierbei wird die Probe abgekühlt und in Abständen von 1 °C mit einem Unterdruck von 2 kPa durch einen genormten Drahtsiebfilter gesaugt. Die Abkühlung wird solange fortgesetzt, bis die Menge der ausgeschiedenen Paraffinkristalle ausreicht, den Durchfluss zu unterbrechen oder so zu verlangsamen, dass die Zeitspanne zum Ansaugen des vorgeschriebenen Probenvolumens 60 Sekunden überschreitet oder die Probe nicht vollständig in das Probehgefäß zurückfließt, bevor um ein weiteres 1 °C abgekühlt ist.

Die Messungen wurden mit einem Anton Paar CALLISTO 100 CFPP-Automat (nach DIN EN 116) in Dreifachbestimmung durchgeführt. Alle Proben wurden zu Vergleichszwecken in Konzentrationen von 7,26 mmol/kg additiviert. Dies entspricht, abhängig von der Molmasse des Hydrazids, einer Massenkonzentration von etwa 0,1 % (m/m). Als Referenz wurden jeweils die nicht additivierten Kraftstoffe gemessen.

3.6 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemische Berechnung erlaubt es, Oberflächenladungen und Oberflächenladungsverteilungsfunktionen zu bestimmen. Durch Kenntnis der Oberflächenladung lassen sich Abschätzungen zur Polarität sowie zu Bereichen in Molekülen machen, die Wasserstoffbrückenakzeptoren bzw. Wasserstoffbrückendonoren sind. Zur quantenchemischen Berechnung wurde die Software COSMOtherm der Firma COSMOlogic (Eckert und Klamt, 2012) eingesetzt. Diese basiert darauf, dass die Moleküloberfläche in kleine Bereiche unterteilt wird. In der vorliegenden Arbeit wurde als Moleküloberfläche jeweils der Van-der-Waals-Radius gewählt. Die einzelnen Oberflächensegmente werden dann als kleine Kondensatoren betrachtet (Eckert und Klamt, 2002). Je nach Ladung der einzelnen Kondensatoren auf der Moleküloberfläche kann den jeweiligen Einzelflächen eine Farbe zugeordnet werden (Abbildung 36) und auf Wechselwirkungen mit anderen Molekülen geschlossen werden. Die Farbe der Fläche repräsentiert dann die Ladungsdichte in $[e/nm^2] = [e/u\text{\AA}^2]$. Abhängig von der Ladungsdichte wird das Sigma-Profil erstellt (Abbildung 37). Dieses zeigt in der Oberflächenladungsdichtefunktion, wie viele positiv geladene (blau), neutrale (grün) und negativ geladene (rot) Anteile die Oberfläche besitzt. Am Beispiel des 1-Octanols ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß am Sauerstoff eine negative Partialladung und am Hydroxywasserstoff eine positive Partialladung lokalisiert ist.

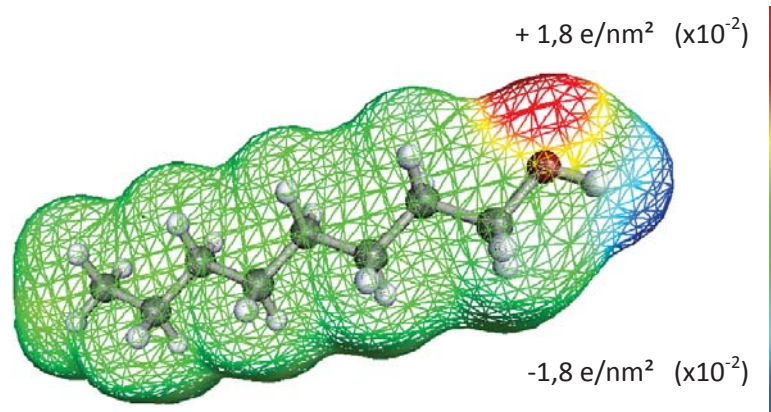


Abbildung 36: Oberflächenladung von 1-Octanol (Schaper, 2017)

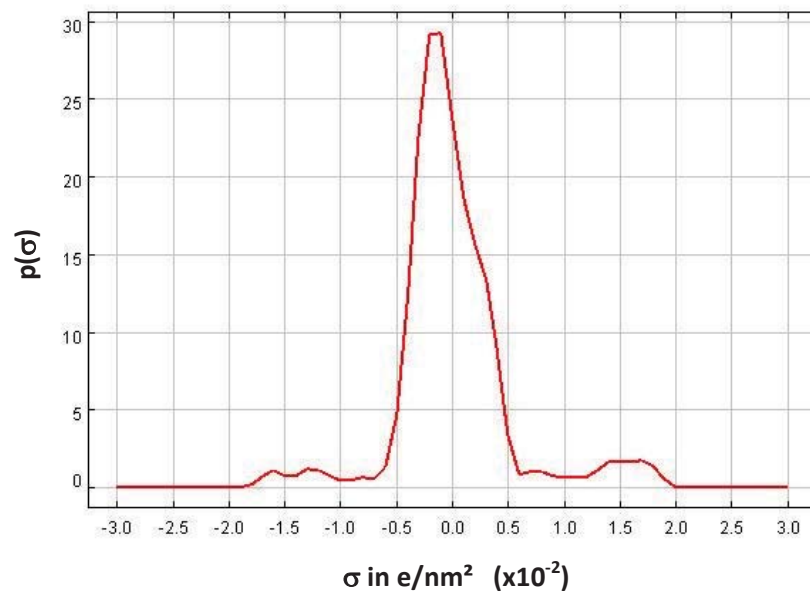


Abbildung 37: Oberflächenladungsdichtefunktion von 1-Octanol (Schaper, 2017)

3.7 Oxidationsstabilitätstests

Zum Test der Oxidationsstabilität von Dieselmotorkraftstoffen wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Die DIN EN 590 schlägt zwei Verfahren vor, mit denen Dieselmotorkraftstoff künstlich beschleunigt thermooxidativ gealtert werden kann. Ein Verfahren (EN ISO 12205) basiert auf der Oxidation erhitzten Kraftstoffs mit Sauerstoff und anschließender Messung von Ablagerungen bzw. Feststoffen. Die aktuelle DIN EN 590 schreibt vor, dass sich maximal 25 g Ablagerungen bzw. Feststoffe pro Kubikmeter Kraftstoff während dieser künstlich beschleunigten Kraftstoffalterung bilden dürfen. Das zweite Verfahren ist in DIN EN 15751 spezifiziert und als Rancimat-Test bekannt. DIN EN 590 schreibt für Dieselmotorkraftstoffe mit bis zu 7 % (V/V) FAME-Anteil eine Mindestinduktionszeit von 20 Stunden im Rancimat-Test vor.

Für reine Fettsäuremethylester (FAME) existiert die DIN EN 14214. Hier sind ebenfalls Messverfahren und Mindestgrenzwerte für die Oxidationsstabilität geregelt. Das Verfahren nach DIN EN 14112 beschreibt die gleiche Messmethode wie DIN EN 15751, jedoch mit 3 g Probemasse und nicht mit 7,5 g

Probemasse. Der Mindestgrenzwert für die Oxidationsstabilität von reinen FAME beträgt acht Stunden.

Als beschleunigtes Alternativverfahren wird derzeit zusätzlich der sogenannte PetroOxy-Test diskutiert. Dieser ist in DIN EN 16091 spezifiziert. Grenzwerte für diese Methode existieren noch nicht, es bestehen aber Bemühungen, einen Zusammenhang zwischen Rancimat- und PetroOxy-Test zu finden (Araújo et al., 2009; Araújo et al., 2011; Machado et al., 2013; Murta Valle et al., 2014).

3.7.1 Rancimat-Methode (DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112)

Die Normen DIN EN 15751 und DIN EN 14112 legen ein Verfahren fest, bei dem 7,5 g bzw. 3,0 g auf 110 °C erhitzter Kraftstoff mit Luft (Flussrate 10 L/h) durchblasen wird (Abbildung 38). Während der sogenannten Induktionszeit ändern sich physikalische und chemische Parameter bezüglich der Verbrennungseigenschaften kaum. Dies wird ermöglicht, indem natürliche und künstlich zugesetzte Antioxidantien die Oxidation des Kraftstoffs verhindern. Nachdem diese Antioxidantien verbraucht wurden, beginnt der Kraftstoff zu altern und es bilden sich unter anderem kurzkettige, leichtflüchtige Carbonsäuren, die mit dem Luftstrom in ein Gefäß mit Wasser überführt werden. Dort wird die Leitfähigkeit des Wassers gemessen. Durch die Dissoziation der Carbonsäuren nimmt die Leitfähigkeit des Wassers zu (Abbildung 39). Der Zeitpunkt, zu dem die Leitfähigkeitskurve stark ansteigt, wird als Maß für die Oxidationsstabilität herangezogen und darf bei reinem FAME acht Stunden und bei fossilen Dieselmotorkraftstoffen mit min. 2 % (V/V) FAME 20 Stunden nicht unterschreiten. Abbildung 38 zeigt den schematischen Aufbau der als Rancimat-Test bekannten Messapparatur.

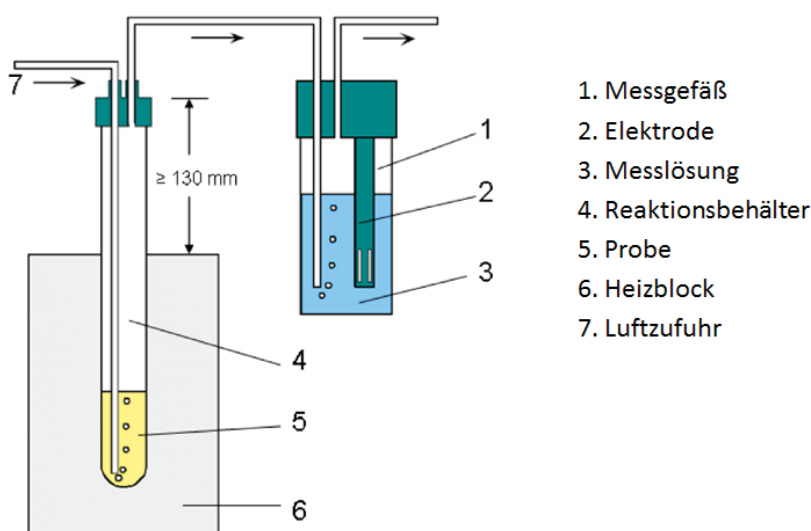


Abbildung 38: Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen nach DIN EN 15751

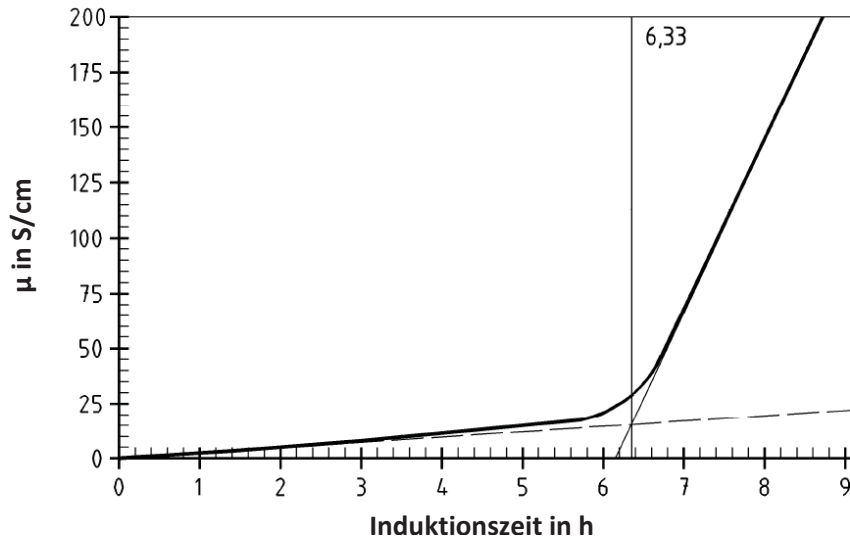


Abbildung 39: Leitfähigkeitskurve einer Messung nach DIN EN 15751

Die Messungen wurden mit einem Biodiesel Rancimat 873 der Firma Metrohm durchgeführt.

3.7.2 PetroOxy-Methode (DIN EN 16091)

Das Alternativverfahren, der sogenannte PetroOxy-Test, ist in DIN EN 16091 festgelegt. Hier werden fünf Milliliter einer Probe in einer gasdichten Kammer mit Sauerstoff überschichtet und anschließend auf 140 °C erhitzt. Durch das Erhitzen steigt der Druck in der Kammer an. Nachdem die im Kraftstoff enthaltenen Antioxidantien aufgebraucht sind, reagiert der Kraftstoff mit dem Sauerstoff, wodurch es zu einem Druckabfall kommt. Der Zeitpunkt bei dem der Druck auf 10 % des maximal erreichten Drucks abgefallen ist, wird als Maß für die Oxidationsstabilität herangezogen (Abbildung 40).

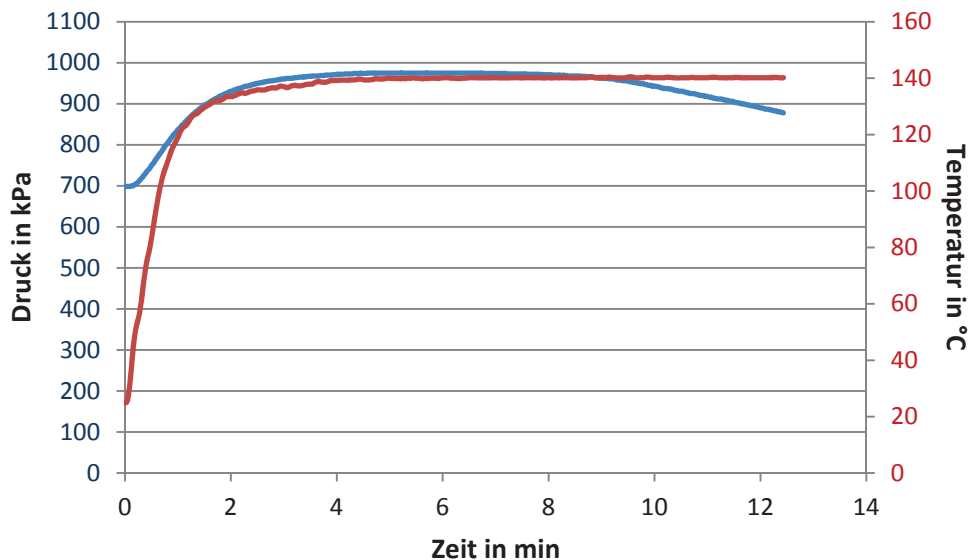


Abbildung 40: Druck und Temperaturverlauf während einer PetroOxy-Messung

Zur Bestimmung der Induktionszeit nach DIN EN 16091 wurde eine PetroOxy der Firma PetroTest eingesetzt.

3.8 IR-Spektroskopische Untersuchungen

IR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen die schnelle Identifikation von Veränderungen in der Zusammensetzung von Kraftstoffen. Die durch die Autoxidation des Kraftstoffs entstehenden Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone führen in einem Wellenzahlbereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1740 cm^{-1} zu Absorptionsbanden. Hydroxygruppen, die ebenfalls durch Kraftstoffalterung entstehen, können in einem breiten Wellenzahlbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} zu Absorptionsbanden führen. In einem Wellenzahlbereich bei ca. 3010 cm^{-1} können CH-Schwingungen in Allylposition gefunden werden. Da diese bei der Autoxidation von Kraftstoffen bevorzugt angegriffen werden, kann hier mit zunehmender Kraftstoffalterung ein Abbau erkannt werden.

Für die IR-Spektroskopische Untersuchungen wurde ein Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer mit ATR Smart ITR Einheit eingesetzt.

3.9 GCMS-Untersuchungen

Die GCMS-Messungen erfolgten an einem Agilent 7890 A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD. Zur Probenpräparation wurden $20\text{ }\mu\text{L}$ Probe in 1 mL Diethylether gelöst.

GC-Parameter:

Trennsäule:	Phenomenex ZB-WAX plus (Länge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke $0,25\text{ }\mu\text{m}$)
Ofen-Programm:	Starttemperatur 100°C Temperaturrampe: $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $220\text{ }^\circ\text{C}$ $220\text{ }^\circ\text{C}$ für 40 min halten
Injektionsvolumen:	$1\text{ }\mu\text{L}$
Inlettemperatur:	$280\text{ }^\circ\text{C}$
Mobile Phase:	Helium
Druck:	25,804 psi
Gesamtfluss:	$34\text{ ml}/\text{min}$
Splitverhältnis:	30:1
Splitfluss:	$30\text{ mL}/\text{min}$

3.10 Stickoxidemissionstests mittels AFIDA-Brennkammer

Zum Test der Additive bezüglich ihrer stickoxidreduzierenden Eigenschaften wurde die AFIDA-Brennkammer (Advanced Fuel Ignition Delay Analyser) der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft eingesetzt. Diese Brennkammer simuliert die dieselmotorische Verbrennung unter isochoren Bedingungen und ohne Drall der Ladeluft beim Lade- bzw. Einspritzvorgang. Die Verwendung der AFIDA Brennkammer für die Untersuchung von Stickoxidemissionen geht auf Tanugula (2010) zurück. Hier wurden erste Hinweise gefunden, die eine positive Wirkung von Hydraziden auf die Stickoxidemissionen nahe legen.

Besondere Vorteile in den Brennkammerversuchen liegen im geringen Kraftstoffverbrauch für die Messungen, die maximal im Bereich von 40 bis 50 mL liegen und damit mehr als den Faktor 1000 geringer sind als bei vergleichbaren Versuchen mit Vollmotoren. Die zum Teil aufwändigen Synthesen

der Hydrazide konnten deshalb auf kleine Ansätze beschränkt werden. Abbildung 41 zeigt den schematischen Aufbau der Brennkammer.

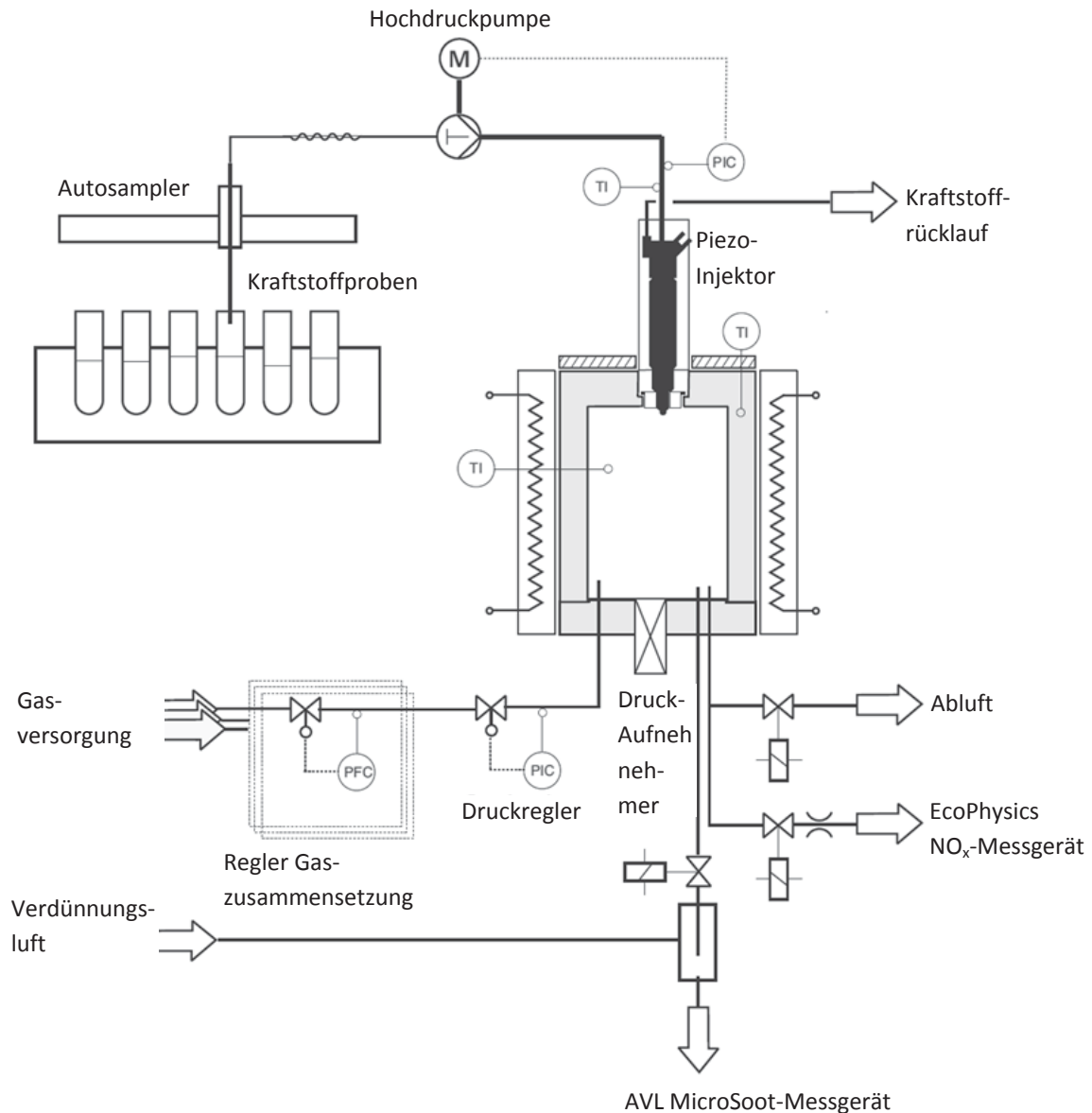


Abbildung 41: Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer (Stein, 2013a)

Die Kammer kann bis maximal 650 °C erhitzt werden. Der maximal einstellbare Kammerdruck beträgt 40 bar und die Proben werden mittels eines handelsüblichen Diesel Injektors mit bis zu 1000 bar in die Kammer eingespritzt. Die Messungen von Messkampagne 1 und Messkampagne 2 wurden bei 650 °C, 20 bar Kammerdruck und 1000 bar Einspritzdruck durchgeführt. Die Messungen aller anderen Messkampagnen wurden bei 650 °C Kammertemperatur, 15 bar Kammerdruck und 1000 bar Einspritzdruck durchgeführt (Tabelle 12).

Tabelle 12: AFIDA-Brennkammer Betriebspunkt

Kammerparameter:	Wert:
Kammertemperatur	650 °C
Kammerdruck	15 bar
Einspritzdruck	1000 bar
Einspritzdauer	1200 μ s

Für jede Kraftstoffformulierung wurden 24 einzelne Einspritzungen und Messungen durchgeführt. Pro Versuch wurden allerdings nur die letzten zwölf einzelnen Messungen ausgewertet. Dies war nötig, da es vor allem während der ersten zwölf Einzelmessungen zu einer hohen Standardabweichung kam, die auf Konditionierungseffekte der Kammer hindeutete (ASG – Analytik Service Gesellschaft, 2013).

Zur Messung der Stickoxidemissionen wird am Gasauslassventil der Brennkammer mit einem EcoPhysics CLD 82 Mh (Chemolumineszenzdetektor) gearbeitet.

3.11 Stickoxidemissionstests mittels Motorversuchen

Die Motorversuche wurden an einem wassergekühlten Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W durchgeführt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

Hersteller	Farymann Diesel
Modell	18 W
Bauweise	stehend
Zylinder	1
Max. Leistung (bei 3600 min⁻¹)	
IFN nach DIN ISO 3046/1	5,2 kW
ICFN nach DIN ISO 3046	4,7 kW
Max. Drehzahl	3600 min ⁻¹
Max. Drehmoment (Drehzahl)	15,3 Nm (2500 min ⁻¹)
Bohrung	82 mm
Hub	55 mm
Hubraum	290 cm ³

Der Motor erfüllt die Abgasnorm TIER 4 der Bundesbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit EPA (Environmental Protection Agency).

Für die Abgasemissionsanalyse wurde ein 5-Punkte-Test gefahren, bei dem die Betriebspunkte einen weiten Bereich im Motorkennfeld abdecken. Dieser Test ist an die durchschnittliche Auslastung von landwirtschaftlichen Schleppermotoren aus den 70er und 80er Jahren angelehnt, und hat sich für Farymann Einzylinder-Dieselmotoren schon in früheren Arbeiten bewährt (Technische Daten Farymann und Datenblatt, 2008; Vellguth, 1987; Schmidt, 2014). Abbildung 42, zeigt die Betriebspunkte sowie Bezeichnung und Angabe ihrer Zeitanteile im 5-Punkte-Test.

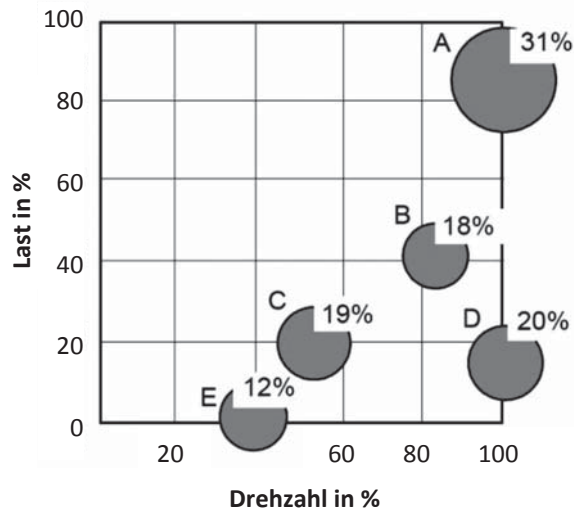


Abbildung 42: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests am Farymann Einzylinder-Dieselmotor

Die Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors unter den Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test sind in Tabelle 14 zu sehen.

Tabelle 14: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test

Betriebspunkt	Drehzahl in min^{-1}	Drehmoment in Nm	zeitlicher Anteil in %	eff. Leistung in W
A	2840	12,9	31	3005
B	2650	7,0	18	1525
C	1850	5,1	19	790
D	3000	1,9	20	535
E	1050	0,0	12	0

Die Messung der Stickoxidemissionen wurde mit einem Chemolumineszenzdetektor EcoPhysics CLD 700 EL ht durchgeführt.

3.12 Oberflächenspannungsmessungen

Die Messung der Oberflächenspannung der hier getesteten Kraftstoffe erfolgte mittels eines Ring- bzw. Plattentensiometers nach DIN EN 14210 bzw. DIN EN 14370. Hierbei wird gemessen, welche Kraft nötig ist, um einen Drahring oder eine Platte aus einer Flüssigkeitsoberfläche zu ziehen. Üblicherweise liegen Oberflächenspannungen von Kraftstoffen in Bereichen zwischen 25 mN/m und 40 mN/m (Tschöke, 2009; Shu et al., 2008; Rahman et al., 2014). Die hier durchgeführten Messungen wurden mittels eines Krüss K100C Tensiometers nach Plattenmethode (DIN EN 14370), jeweils in mindestens Fünffachbestimmung bei 25 °C durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst beschrieben, welche Maßgaben bei der Auswahl der getesteten Additive berücksichtigt wurden. Im Anschluss werden die Synthese und die chemische Charakterisierung der nicht kommerziell erhältlichen Hydrazide beschrieben und diskutiert sowie die Ergebnisse von Löslichkeitstests gezeigt. Zudem werden Messungen zur Kältestabilität der erstellten Kraftstoffkompositionen, Emissionsmessungen, Oberflächenspannungsmessungen und die Messung der antioxidativen Wirkung von Hydraziden vorgestellt. Im Rahmen der Untersuchungen der antioxidativen Wirkung von Hydraziden konnte außerdem ein ausführlicher Vergleich von Rancimat- und PetroOxy-Messungen erarbeitet werden, welcher durch eine Auswertung von Literaturstellen ergänzt wird. Ferner wird die Auswertung von GCMS-Messungen thermooxidativ gealterter Proben bezüglich der Kinetik des Abbaus von ungesättigten FAME diskutiert. Abschließend werden präliminare Löslichkeits- und Oxidationsstabilitätstests von Hydraziden in Ottokraftstoffen vorgestellt.

4.1 Additivauswahl

Die Auswahl der Additive orientierte sich daran, Hydrazide zu finden, die möglichst gut in Biodiesel oder Biodieselblends löslich sind. Zur Findung dieser Hydrazide wurden verschiedene Strategien verfolgt. Zum einen wurde versucht, über die Minimierung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Hydrazidmolekülen, deren Zusammenhalt zu schwächen, sodass die Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln verbessert wird. Lange lineare Carbonsäurereste würden neben den Wasserstoffbrückenbindungen die Bildung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen begünstigen und damit die Löslichkeit verschlechtern. Um dies zu verhindern, mussten Hydrazide mit kurzen Carbonsäureresten gewählt werden. Dies führte zur Auswahl von Formhydrazid, Acetylhydrazid, Propionsäurehydrazid und Butansäurehydrazid.

Zum anderen wurden gezielt Hydrazide mit Carbonsäureresten gewählt, welche die für die schlechte Löslichkeit verantwortlichen Wasserstoffbrückenbindungen schwächen können. Die *tert*-Butylgruppe des Pivalinsäurehydrazids wirkt elektronenschiebend und damit vermutlich schwächend auf die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydrazidgruppe. Zusätzlich könnte die *tert*-Butylgruppe durch ihre Sterik die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen hemmen. Analog wurde Isobutansäurehydrazid getestet. Die Isobutylgruppe zeigt ebenfalls einen elektronenschiebenden Effekt, wenngleich die Sterik der Gruppe einen weniger starken Einfluss hat.

Neben der Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen durch den +I-Effekt wurden auch gezielt sterische Einflüsse berücksichtigt. Dies führte zur Auswahl des 2,4,6-Tri-isopropyl-benzoesäurehydrazids, 3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazids, (3,4-Dimethoxyphenyl)-essigsäurehydrazids, 4-Biphenylcarboxylsäurehydrazids, 2-Furansäurehydrazids, Benzoesäurehydrazids, Boc-Glycinhydrazids, Isonicotinsäurehydrazids, *m*-Anissäurehydrazids, Phenylessigsäurehydrazids, *p*-Toluolhydrazids und Vanillinsäurehydrazids, welche mit ihren räumlich großen Carbonsäureresten eine Ausbildung von starken Wasserstoffbrückenbindungen abschwächen. Zudem kann getestet werden, ob aromatische Carbonsäurereste – ähnlich wie bei phenolischen Antioxidantien – einen positiven Einfluss auf die Wirkung als Antioxidans haben.

Zum Vergleich der Wirkungsweise sterisch gehinderter Phenole wie BHT und antioxidativ wirkender Hydrazide wurde versucht, 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid zu synthetisieren. Wenn die



durch Wasserstoffradikalabspaltung an der Hydrazidgruppe erzeugten Radikale durch den aromatischen Ring und die sterisch gehinderten *tert*-Butylgruppen stabilisiert sind, ist für die Substanz ein hohes oxidationsstabilisierendes Potenzial zu erwarten. Gleichzeitig ist zu erwarten, dass die Synthese durch die starke sterische Hinderung der *tert*-Butylgruppen schwierig ist, weshalb auch Synthesansätze mit Isopropylgruppen als Aromatensubstituenten zum 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid getestet wurden.

Darüber hinaus wurde Kaffeesäurehydrazid ausgewählt, da Kaffeesäure durch die an den aromatischen Ring gebundenen Hydroxygruppen eine zusätzliche antioxidative Wirkung zeigt (Damasceno et al., 2013; Santos et al., 2012). Die Verbindung des aromatischen Rings mit der Hydrazidgruppe über die Doppelbindung lässt zudem eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen erwarten.

Die Dihydrazide, sowie Citronensäuretrihydrazid wurden gewählt, um testen zu können, ob die Anzahl der Hydrazidgruppen einen Einfluss auf das Stickoxidreduktionspotenzial hat.

Maleinsäurehydrazid und 3-Pyrazolidinon,5,5-dimethyl enthalten keine NH₂-Gruppe, womit getestet werden sollte, ob diese überhaupt einen Einfluss auf die stickoxidreduzierende Wirkung hat, oder ob auch NH-Gruppen ähnlich wirksam sind.

Zum Vergleich der antioxidativen Wirkung der Hydrazide wurden außerdem handelsübliche Antioxidantien herangezogen (Butylhydroxytoluol, 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol), Propylgallat und Pyrogallol).

4.2 Additivsynthese

Viele der untersuchten Hydrazide waren kommerziell in ausreichenden Mengen (> 5 g) und im Rahmen der zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel erhältlich. Einige aussichtsreiche Hydrazide konnten allerdings nicht kommerziell erworben werden oder nur zu sehr hohen Preisen. Dies machte es notwendig, Synthesewege für Bernsteinsäuredihydrazid, Citronensäuretrihydrazid, Pivalinsäurehydrazid, 3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazid, Propionsäurehydrazid, 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid und 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon zu erarbeiten und zu testen.

Bernsteinsäuredihydrazid

Zur Synthese von Bernsteinsäuredihydrazid sind Literaturstellen von Curtius (1915), Feuer et al. (1951) und Kumar et al. (2009) bekannt. Die hier durchgeführte Synthese orientierte sich an der Vorgehensweise von Kumar et al. (2009). Hierfür wurden 14,6 g Bernsteinsäuredimethylester in 100 mL Ethanol gegeben und anschließend 10 mL Hydrazinhydrat zugegeben. Die Mischung wurde für sechs Stunden unter Rückfluss und ständigem Rühren erhitzt. Bereits nach fünf Minuten bildete sich ein weißer Niederschlag der sich am Kolbenboden absetzte. Nach dem Erhitzen konnten das Lösemittel sowie das Hydrazinhydrat unter reduziertem Druck abdestilliert werden. Der Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen und in Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 75 % Bernsteinsäuredihydrazid (farbloses Pulver). Die Wasserstoffatome der NH₂-Gruppen zeigen Signale bei 4,2 ppm, die Wasserstoffatome der NH-Gruppen zeigen Signale bei 9,1 ppm und die Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen zeigen Signale bei 2,2 ppm. (Schmelzpunkt: 164 °C (166 °C – 167 °C; Feuer et al., 1951); ¹H-NMR Signale: δ = 2,2 ppm; δ = 4,2 ppm; δ = 9,1 ppm bei 200 MHz in DMSO)

Citronensäuretrihydrazid

Die Synthese von Citronensäuretrihydrazid wurde nach Levrant et al. (2007) durchgeführt. Hierzu wurden 20 g Citronensäuretrimethylester mit 20 mL Hydrazinhydrat in 400 mL Ethanol unter Rückfluss für 48 Stunden erhitzt. Es entstand ein pastöser Niederschlag am Kolbenboden. Nach Abgießen des Lösemittels wurde dreimal mit Diethylether gewaschen und anschließend das übrige Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Die Ausbeute betrug 15,94 g (80 %) Citronensäuretrihydrazid. (Schmelzpunkt: 154 °C (160,2 °C – 162,0 °C; Levrant et al.; 145 °C; Turner und Hartman, 1925); ¹H-NMR Signale: eine zweifelsfreie Zuordnung der Signale konnte aufgrund einer nicht vollständigen Aufreinigung des Citronensäuretrihydrazids nicht erfolgen)

Pivalinsäurehydrazid

Ohmoto et al. (2001) zeigen einen Syntheseweg für Pivalinsäurehydrazid auf. Hier wurde eine Mischung aus 23 mL Methylpivalat und 12,6 mL Hydrazinhydrat für 28 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Mischung azeotrop mit Toluol getrocknet und nicht umgesetzte Edukte unter reduziertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde in 60 mL Chloroform gelöst und mittels 60 mL einer gesättigten wässrigen NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Im Scheidetrichter wurden beide Phasen voneinander getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Chloroform für zehn Minuten ausgeschüttelt. Die zusammengeführten Extrakte wurden mittels NaSO₄ getrocknet und die restlichen Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Die Ausbeute betrug 9,6 g (48 %) Pivalinsäurehydrazid. (Schmelzpunkt: 64 °C (56 – 57 °C; Buhler und Fierz-David, 1943); ¹H-NMR Signale: δ = 1,2 ppm; δ = 3,9 ppm; δ = 7,3 bei 200 MHz in CDCl₃; MS (EI): Anhang Abbildung 129; HRMS (ESI) m/z 115,1537 [M-H]⁻)

Propionsäurehydrazid

Die Synthese des Propionsäurehydrazids basierte auf der Methode von Dydio et al. (2009) zur Synthese von Hexansäurehydrazid. In einem Rundkolben wurden 22,01 g Propionsäuremethylester und 88 mL Hydrazinhydrat unter Rückfluss für 24 Stunden erhitzt. Die Mischung wurde anschließend mit Essigsäureethylester extrahiert und mittels MgSO₄ getrocknet. Das übrige Lösemittel wurde unter reduziertem Druck abdestilliert. Das entstandene Produkt wurde mit Diethylether gewaschen. Man erhält farblose Propionsäurehydrazidkristalle (Ausbeute 47 %). (Schmelzpunkt: 42 °C (40 °C; Horner und Fernekess, 1961; 38 °C – 40 °C; Saha et al., 2010); ¹H-NMR Signale: δ = 1,12 ppm; δ = 2,13 ppm; δ = 4,21 ppm; δ = 8,18 ppm bei 200 MHz in DMSO-d₆ + CDCl₃; HRMS (ESI) m/z 87,1005 [M-H]⁻)

3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazid

Ausgehend vom 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylesters wurde nach Albrecht et al. (2011) bzw. Exarchos (2010) zunächst durch eine Butylierung der Hydroxygruppen der 3,4,5-Tributyloxybenzoesäuremethylester synthetisiert. Hierzu wurden 6 g (0,32 mol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester in Aceton gelöst und 15 g K₂CO₃ zugegeben. Nach Zugabe von 11,4 mL (1,07 mol) 1-Butylbromid wurde für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die feste Phase abfiltriert, das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Dann wurde die organische Phase mittels MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gel-

bes Öl in einer Ausbeute von 7,1 g (62 %) erhalten. ($^1\text{H-NMR}$ Signale: $\delta = 0,9$ ppm; $\delta = 1,5$ ppm; $\delta = 1,7$ ppm; $\delta = 4,0$ ppm; $\delta = 7,2$ bei 300 MHz in CDCl_3)

Im weiteren Syntheseverlauf wurden 3,5 g (9,94 mmol) des 3,4,5-Tributyloxybenzoesäuremethyl-esters in Methanol gelöst und 2,24 mL (49,7 mmol) Hydrazinhydrat zugegeben. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die Lösung unter reduziertem Druck vom Methanol befreit, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Produkt konnte als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 2,3 g (65 %) erhalten werden. ($^1\text{H-NMR}$ Signale: $\delta = 0,9$ ppm; $\delta = 1,4$ ppm; $\delta = 1,6$ ppm; $\delta = 4,0$ ppm; $\delta = 7,2$ ppm bei 300 MHz in CDCl_3)

2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid

Ursprünglich sollte das 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid (Abbildung 43) synthetisiert werden, um herauszufinden, inwieweit sich die oxidationsstabilisierenden Mechanismen von Hydraziden und herkömmlichen Antioxidantien wie Butylhydroxytoluol (BHT) gleichen.

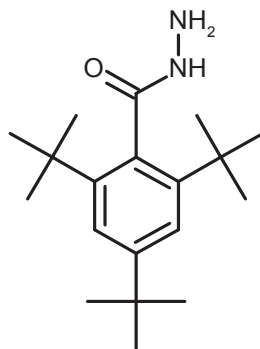


Abbildung 43: 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid

Wenn beim 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid die durch Wasserstoffradikalabspaltung erzeugten Radikale durch den aromatischen Ring und die *tert*-Butylgruppen stabilisiert werden, ist für die Substanz ein hohes oxidationsstabilisierendes Potenzial zu erwarten.

Neben dem Erkenntnisgewinn bezüglich der oxidationsstabilisierenden Wirkung können auch Rückschlüsse auf mögliche, gut kraftstofflösliche Hydrazide aus Versuchen mit 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid gezogen werden. Durch die am Benzolring hängenden *tert*-Butylgruppen könnte die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Hydrazidgruppe, welche zur schlechten Kraftstofflöslichkeit beitragen, behindert werden.

Da der zur Synthese benötigte 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäureester nicht kommerziell, günstig und in größeren Massen (> 5g) verfügbar war, musste zunächst ein Syntheseweg hierfür gefunden werden.

Ditto et al. (1979) zeigen einen Syntheseweg für 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurechlorid. Da nach Zabicky (1979), Kumar (2008), Exarchos (2010) und Upmanyu (2016) die Synthese von Hydraziden aus Säurechloriden möglich ist, sollte auch die Synthese von 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid aus dem 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurechlorid realisierbar sein.

Abbildung 44 zeigt den Ablauf der geplanten Synthese.

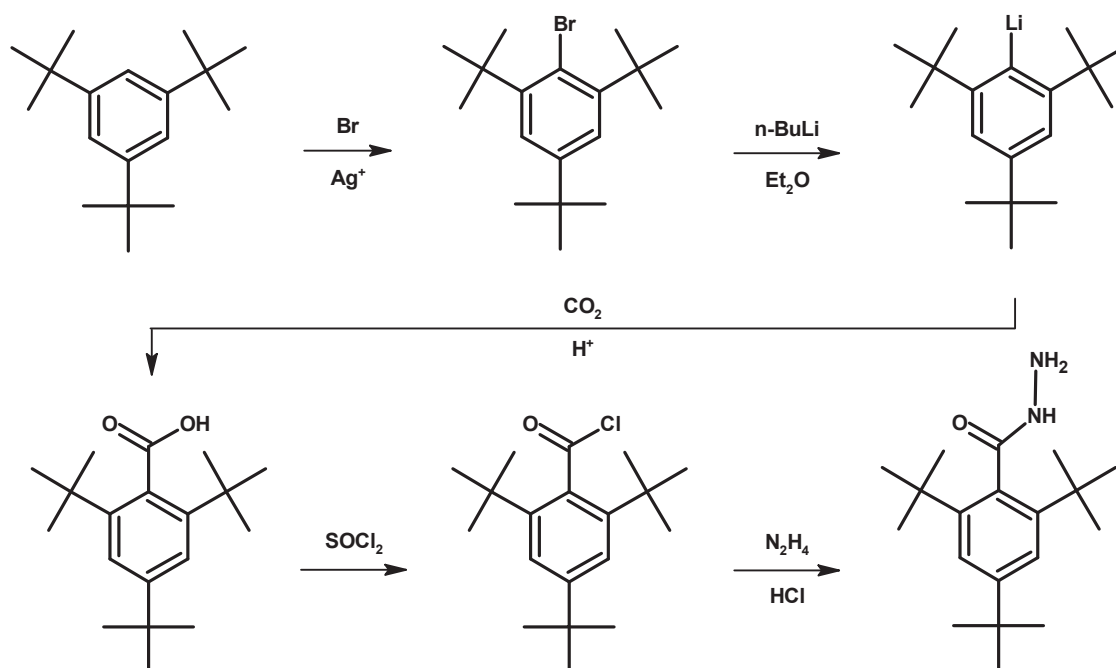


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazid

Da selbst nach zeitintensiver Optimierung des Synthesewegs aufgrund der komplexen Sterik die Bromierung im ersten Syntheseschritt nur mit einer Ausbeute von 0,4 % durchgeführt werden konnte, wurde durch Hopf (2014) vorgeschlagen, zunächst einen Syntheseweg für das 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid zu erarbeiten. Die ebenfalls noch vorhandene, wenngleich schwächere, sterische Hinderung durch die Isopropylgruppen lässt sowohl die Bromierung und die weiteren Reaktionsschritte zu sowie die oben genannten Rückschlüsse auf die Wirkmechanismen bezüglich der Oxidationsstabilisierung und Löslichkeitsverbesserung.

Der Syntheseweg stellt sich analog zu dem des 2,4,6-Tris-*tert*-butylbenzoesäurehydrazids dar:

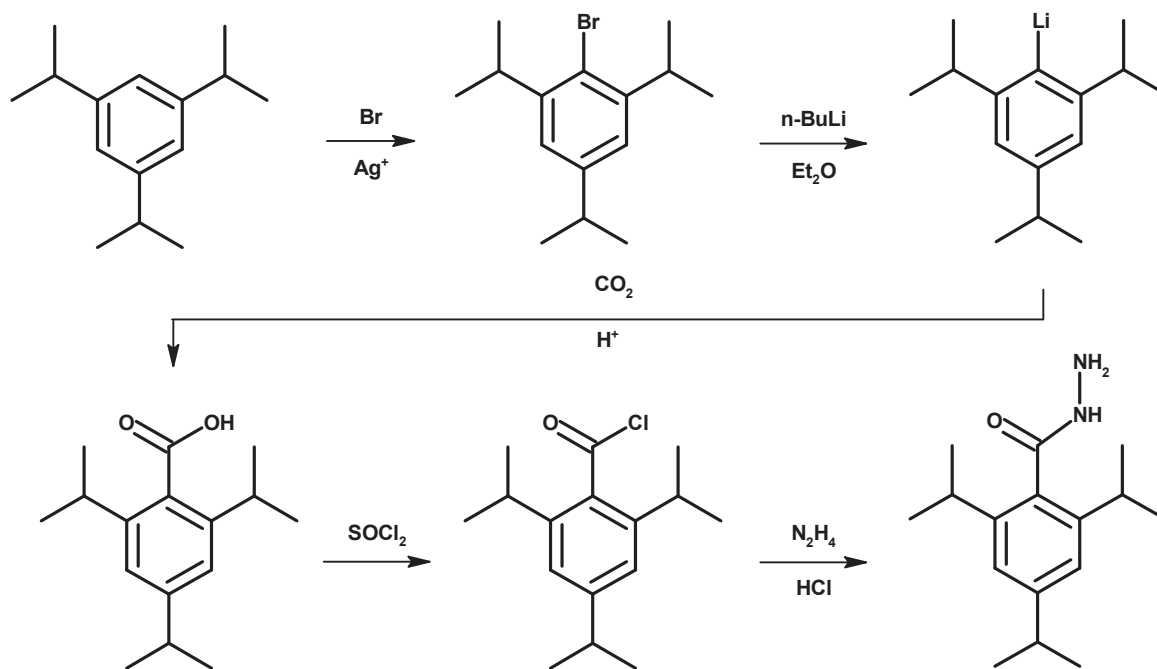


Abbildung 45: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid (Bär et al., 2017)

Die Synthese wurde in fünf Schritten ausgeführt:

Im ersten Syntheseschritt wurde 1,3,5-Tri-isopropylbenzol (35 g, 0,17 mol) in 1,2 L Eisessig und 0,3 L Dioxan gelöst. Anschließend musste eine Lösung aus Silbernitrat (35 g, 0,2 mol), 10 mL 5 molare Salpetersäure und 760 mL Wasser zugegeben werden. Diesem Gemisch wurden bei 0 °C 36 g Brom (0,22 mol) hinzugefügt und die Lösung bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit 2 L Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit entfärbt und mit 500 mL Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung musste mit einer zehnpromzentigen wässrigen Natronlauge gewaschen und mittels Magnesiumsulfat getrocknet werden. Nachdem das Lösemittel unter Vakuum abdestilliert war, konnten 14 g (0,06 mol; Ausbeute 35 %) des 1,3,5-Tris-isopropylbrombenzol als ölige Flüssigkeit erhalten werden.

Im zweiten Syntheseschritt wurde das 2,4,6-Tris-isopropylbrombenzol zur 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure umgesetzt. Hierzu ist unter Stickstoffatmosphäre *n*-Butyllithium (4,5 mL einer 2,2 molaren Hexan Lösung) zu einem Gemisch aus 1,4 g (5 mmol) 2,4,6-Tris-isopropylbrombenzol und 25 mL trockenem Diethylether zu zugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss und unter Stickstoffatmosphäre für eine Stunde erhitzt. Anschließend wurde CO₂ durch die Lösung geblasen und die Mischung für zehn Stunden gelagert. Dann wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mittels Magnesiumsulfat und der Entfernung des Lösemittels im Vakuum konnte in Petrolether (Siedebereich 70-90 °C) umkristallisiert werden. Man erhält 0,6 g (0,24 mmol) 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure (Ausbeute 48 %) als weißes kristallines Pulver. Alternative Synthesewege schlagen Knorr et al. (2006) und Lawson Daku et al. (2003) vor, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht getestet werden konnten. (Schmelzpunkt: 186 °C (186-187 °C; Fuson und Horning, 1940,

184-185 °C Schubert et al., 1954); Massenspektrum siehe Anhang Abbildung 130; IR (ATR), cm^{-1} : $\nu(\sim)$ = 3250-2700 (OH), 2965, 2926, 2876 (C-H), 1688 (C=O), 1289 (C-O); HRMS (ESI) m/z 247.1704 [M-H]⁻)

Zur Umsetzung der 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure zum 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurechlorid wurden 4 g (0,03 mol) Thionylchlorid und einige Tropfen Pyridin zu einer Lösung aus 3 g (0,012 mol) 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure in 80 mL getrockneten Diethylether gegeben. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 24 Stunden ruhen gelassen. Dann wurde überschüssiges Lösemittel im Vakuum abdestilliert, sodass weiße Kristalle erhalten werden konnte (IR (ATR), cm^{-1} : $\nu(\sim)$ = 2965, 2926, 2910, 2876 (C-H), 1793 (C=O), 1289 (C-O)). Diese wurden ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Die Umsetzung des erhaltenen 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurechlorids mit Hydrazinhydrat scheiterte an der Rückreaktion des im Hydrazinhydrats enthaltenen Wasser mit dem Chlorid zurück zur 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure, woraufhin mit Hydrazin gelöst in THF gearbeitet wurde.

Um aus 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurechlorid das 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid zu synthetisieren, wurden 3 mL Hydrazin gelöst in Tetrahydrofuran (THF) (0,1 mol/L) unter Eiskühlung vorgelegt und 2 g (0,75 mmol) des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurechlorids in 20 mL trockenem Diethylether langsam zugetropft. Nach 24 Stunden wurde mit NaOH neutralisiert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Ethanol gelöst, der weiße Niederschlag mittels Spritzenvorsatzfilter (45 μm) abgetrennt und in Ethanol umkristallisiert. Es konnten 0,9 g (0,34 mmol) des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazids erhalten werden (Ausbeute 45 %). Die Charakterisierung erfolgte über IR-Spektroskopie (IR-Spektrum siehe Anhang Abbildung 95). Ein Vergleich mit Referenzspektren des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazids ist nicht möglich, da die Substanz bisher nicht beschrieben werden konnte. Die ausgeprägten, scharfen N-H₂-Banden bei 3250 cm^{-1} (antisymmetrisch) und 3140 cm^{-1} (symmetrisch) deuten darauf hin, dass die Hydrazidgruppe erfolgreich in das Molekül eingefügt werden konnte. (Schmelzpunkt: 181-183 °C; HRMS (ESI) m/z 263.2118 [M+H]⁺; IR (ATR), cm^{-1} : $\nu(\sim)$ = 3330, 3258 (NH), 2965, 2926, 2876 (C-H), 1642 (C=O); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 1.19-1.25 (m, 18H, J = 6.8 Hz) 2.89 (sept, 3H, J = 6.8 Hz), 6.99 (s, 2H); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 23.89, 31.10, 34.39, 121.01, 130.81, 145.63, 150.47, 171.51)

Ein weiterer Versuch, das Hydrazid herzustellen, erfolgte (wie bei den übrigen Hydrazidsynthesen auch) über den 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylester. Die klassische schwefelsäurekatalysierte Synthese des Methylesters aus der 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure scheiterte am Aufreinigungsschritt mit Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure. Hierbei kam es zur Rückreaktion des Esters zur Säure. Aus diesem Grund musste wie oben beschrieben zunächst das 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurechlorid hergestellt werden, welches mit Methanol vollständig zum 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylester umgesetzt werden konnte. Dieser wurde nach Entfernung des Lösemittels als weiße kristalline Substanz erhalten (Schmelzpunkt: 35 °C (37,0-38,4 °C; Haseeb et al., 2010); Massenspektrum siehe Anhang Abbildung 131).

Zur Umsetzung des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylesters zum 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid, wurde 1 g (0,38 mmol) des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylesters in 20 mL Methanol vorgelegt und 8 mL (165 mmol) Hydrazinhydrat langsam zugetropft. Diese Mischung wurde für zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Eine massenspektrometrische Untersuchung der erhaltenen Substanz zeigte jedoch, dass der Ester nicht mit dem Hydrazin reagierte, woraufhin dieser Syntheseweg verworfen und der oben genannte

Weg über das Chlorid optimiert wurde. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung des Hydrazids aus dem Methylester sind vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Sterische Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit den beiden o-Substituenten zwingen die planare Estergruppe aus der Ebene des Benzolrings in eine senkrechte Stellung. Da der Angriff an der Carbonylgruppe allerdings senkrecht erfolgen muss, stehen die Substituenten im Weg (Abbildung 46) (Ernest, 1972).

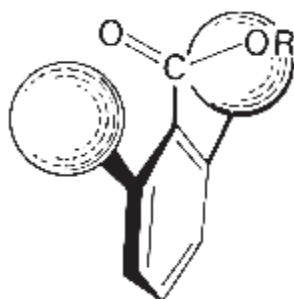


Abbildung 46: Sterische Hinderung von Angriffen auf die Carbonylgruppe durch o-Substituenten (Ernest, 1972)

5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon

Die Synthese des 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinone wurde, ausgehend von der Kaffeesäure in zwei Schritten durchgeführt und orientiert sich an der Vorgehensweise von Flammang et al. (1969). Zunächst wurden 3 g Kaffeesäure (1,6 mmol) in 30 mL Methanol gelöst und mit 3 mL konzentrierter Schwefelsäure unter Rückfluss für zwei Stunden erhitzt, um den Kaffesäuremethylester zu erhalten. Anschließend wurde mit 500 mL Ethylacetat extrahiert und das überschüssige Lösemittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche kristalline Kaffesäuremethylester wurde ohne weitere Aufreinigung oder Charakterisierung weiterverwendet, indem dieser in 100 mL Ethanol gelöst und für sieben Stunden mit 5 mL Hydrazinhydrat unter Rückfluss erhitzt wurde. Nach Entfernen des Lösemittels konnte in einer Mischung aus Ethanol und Aceton (1:1) umkristallisiert werden. Das 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinone wurde als weißer Feststoff erhalten (1,8 g (0,96 mmol), Ausbeute 60 %). (Schmelzpunkt: 235 °C (unter Zersetzung); $^1\text{H-NMR}$ Signale: $\delta = 2,0$ ppm; $\delta = 2,2$ ppm; $\delta = 3,1$ ppm; $\delta = 5,2$ ppm; $\delta = 6,5$ ppm; $\delta = 6,6$ ppm $\delta = 6,7$ ppm bei 300 MHz in CDCl_3)

4.3 Lösungsverhalten von Kraftstoff/Additiv/Lösungsvermittler-Gemischen

Um die schlecht löslichen Hydrazide im Kraftstoff zu lösen, wurden zwei Strategien – teilweise auch parallel – verfolgt. Zum einen wurde untersucht, ob die Additive mittels Lösungsvermittlern im Kraftstoff zu lösen sind. Zum anderen wurde durch gezielte chemische Modifikation die Löslichkeit der Additive positiv beeinflusst. Die durchgeführten Löslichkeitstests mit Lösungsvermittlern beziehen sich immer auf 25 °C wobei der Lösungsvorgang teilweise mittels Ultraschallbad bei 50 °C beschleunigt werden konnte. Nach Abkühlung der Mischung auf Raumtemperatur wurde visuell geprüft, ob die Lösung stabil bleibt oder die Hydrazide wieder kristallisieren und ausfallen. Als Modellhydrazid wurde bei den ersten Löslichkeits- und Lösungsvermittlerversuchen Acethydrazid genauer betrachtet. Anschließend erfolgte die Betrachtung chemisch modifizierter Hydrazide, bei denen der Carbonsäurerest die Löslichkeit durch große, sterisch anspruchsvolle und unsymmetrische Gruppen oder elektronenschiebende Effekte (+I-Effekt) positiv beeinflussen sollte.

Findung von Lösungsvermittlern durch Bestimmung von Hansen-Löslichkeitsparametern

Zur Entwicklung von Kraftstoff/Additiv/Lösungsvermittler-Kombinationen wurde zunächst versucht, für schlecht bis gar nicht im Kraftstoff lösliche Hydrazide die Hansen-Löslichkeitsparameter zu bestimmen. Hierzu kamen die oben beschriebenen Methoden der turbidimetrischen Titration bzw. die Bestimmung der Löslichkeitssphäre durch Löslichkeitsversuche zum Einsatz. Als Testsubstanz für die Methodik wurden Acethydrazid gewählt. Dieses weist in einigen Lösemitteln eine gute Löslichkeit auf, wohingegen zu erwarten war, auch passende Nichtlösemittel zu finden. Außerdem dominieren im Zusammenhalt der Acethydrazidmoleküle aufgrund des kleinen Carbonsäurerests die Wasserstoffbrückenbindungen. Dies macht das Acethydrazid als Extremfall bei der Suche von Lösungsvermittlern interessant.

Als Lösemittel für das Acethydrazid wurde *N,N*-Dimethylacetamid ausgewählt, da es das höchste Lösungsvermögen für das Acethydrazid aufweist und dessen Hansen-Löslichkeitsparameter bekannt sind. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurde eine Stammlösung aus Acethydrazid und Lösungsmittel mit der höchstmöglichen Konzentration an Acethydrazid angesetzt. Durch die hohe Konzentration der Probelösung wurde ein minimaler Verbrauch an Maßlösung erzielt. Es wurden in 25 mL *N,N*-Dimethylacetamid 10 g Acethydrazid verwendet.

Um die turbidimetrische Titration zur Bestimmung der Löslichkeitsparameter durchführen zu können, wurden zwei Nichtlösemittel benötigt. Dabei mussten diese so beschaffen sein, dass eines einen höheren Wert und eines einen niedrigeren Wert (z.B. des dispersiven Anteils) als den des Lösemittels besitzt. Hierbei ist zu beachten, dass Lösungsmittel und Nichtlösemittel miteinander mischbar sein müssen, um eine Titration durchführen zu können.

Für alle drei Dimensionen des Hansen-Löslichkeitsparameters-Raums (Dispersion, Polarität und Wasserstoffbrückenbindung) musste ein geeignetes Nichtlösemittelpaar gefunden werden. Hierfür sollte nach Möglichkeit der zu untersuchende Anteil dominierend sein. Im Fall des dispersiven Anteils wurden Toluol und Diethylether zur Titration der Acethydrazidlösung verwendet. Für den Polaritätsanteil wurden Versuche mit Diethylenglycol, Triethylenglycol, Glycerin und 1-Octanol durchgeführt. Für den Anteil der Wasserstoffbrückenbindungen konnte kein geeignetes Nichtlösemittelpaar gefunden werden, da alle in Frage kommenden Nichtlösemittel zugleich nicht in *N,N*-Dimethylacetamid löslich sind.

Alle Titrations wurden in Dreifach-bestimmungen durchgeführt.

Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse der Titrations von 5 mL Probelösung für die Bestimmung des dispersiven Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils. Die Berechnung des dispersiven Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils δ_d mit den Mittelwerten aus Tabelle 15 ergibt einen Wert von $\delta_d = 16,25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Tabelle 15: Ergebnisse der Titration zur Bestimmung des dispersiven Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils

Maßsubstanz	1	2	3	Mittelwert
Toluol in mL	22,0	22,5	22,1	22,2
Diethylether in mL	28,0	26,8	27,4	27,4

Die Untersuchungen mit Diethylenglycol, Triethylenglycol, Glycerin und 1-Octanol als Nichtlösemittel, welche geeignete Hansen-Löslichkeitsparameter aufweisen, um dessen polaren Anteil für Acethydrazid zu bestimmen, scheiterten. Die Nichtlösemittel konnten in so großen Mengen zugegeben werden ohne eine Trübung zu erzeugen, dass die hohe Verdünnung der Lösung eine Bestimmung des ersten Ausfallens von Acethydrazid verhinderte.

Die Bestimmung des Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils, der Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt, konnte nicht durchgeführt werden, da keine Literaturangaben zu Substanzen mit bekannten und gleichzeitig geeigneten Hansen-Löslichkeitsparametern gefunden werden konnten.

Aufgrund der Schwierigkeiten die sich durch die offensichtlich extremen Werte der Hydrazide in der Wasserstoffbrückenbindungsdimension des Hansen-Löslichkeitsparameters ergaben, wurden für Acethydrazid sowie Formhydrazid die Löslichkeitssphären über Löslichkeitsversuche in Lösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern durchgeführt.

Die Grenzen, ob ein gutes Lösemittel (Löslichkeit > 10 % (m/m), ein schlechtes Lösemittel (Löslichkeit 2 % (m/m) – 10 % (m/m)) oder Nichtlösemittel (Löslichkeit < 2 % (m/m)) vorliegt, wurden durch oben beschriebene Löslichkeitsversuche festgelegt. Die Hansen-Löslichkeitsparameter der jeweils untersuchten Lösemittel wurden in den entsprechenden Dimensionen in Koordinatensystemen je nach Lösungsvermögen des Lösemittels farblich eingetragen. Hierdurch werden die Projektionen der Löslichkeitssphäre (Abbildung 33) in den einzelnen Dimensionen erkennbar, woraus die Größe der Löslichkeitssphäre abgeschätzt werden kann.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der getesteten Lösemittel für Acethydrazid. Tabelle 17 zeigt diese für Formhydrazid.

Tabelle 16: Zuordnung der Löslichkeit von Acethydrazid in verschiedenen Lösemitteln

Lösemittel	Löslichkeit	δ_d	δ_p	δ_h
		in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$		
Methanol	gut	15,1	12,3	22,3
<i>N-N</i> -Dimethylacetamid	gut	16,8	11,5	10,2
Acetonitril	gut	15,3	18,0	6,1
Aceton	schlecht	15,5	10,4	7,0
Toluol	unlöslich	18,0	1,4	2,0
Dichlormethan	schlecht	18,2	6,3	6,1
Diethylether	unlöslich	14,5	2,9	5,1
Diethylamin	gut	14,9	2,3	6,1
Ethylenglycol	gut	17,0	11,0	26,0

Lösemittel	Löslichkeit	δ_d	δ_p	δ_h
Diethylenglycol	gut	16,2	14,7	20,5
Triethylenglycol	gut	16,0	12,5	18,6
Tetrahydrofuran	unlöslich	16,8	5,7	8,0
Dimethylsulfoxid	gut	18,4	16,4	10,2
Butyrolacton	gut	19,0	16,6	7,4
1-Methylnaphalin	unlöslich	20,7	0,8	4,7
Diethylketon	gut	15,8	7,6	4,7
Propylencarbonat	schlecht	20,0	18,0	4,1

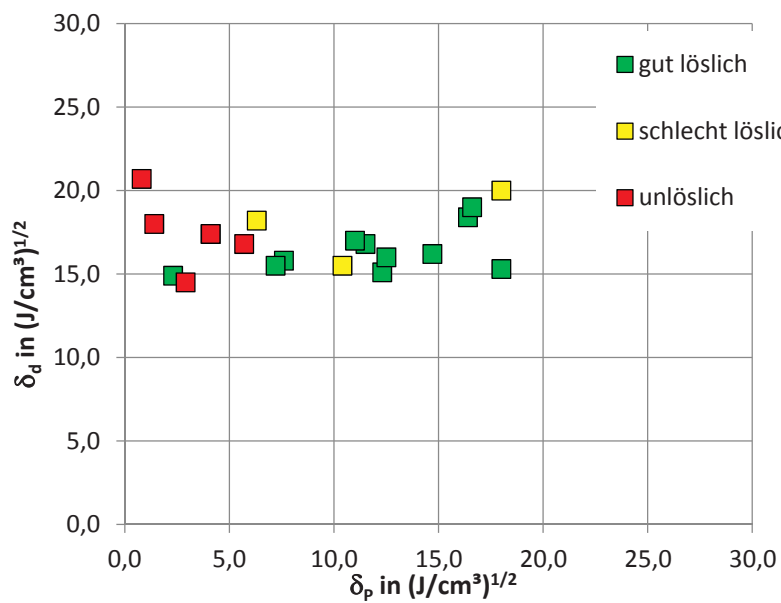


Abbildung 47: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_d/δ_p -Dimension für Acetylhydrazid

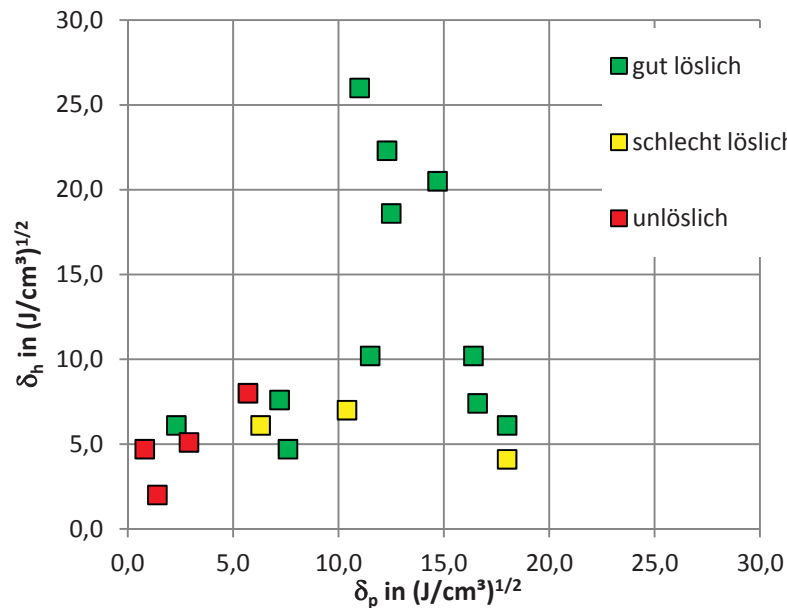


Abbildung 48: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_p -Dimension für Acethydrazid

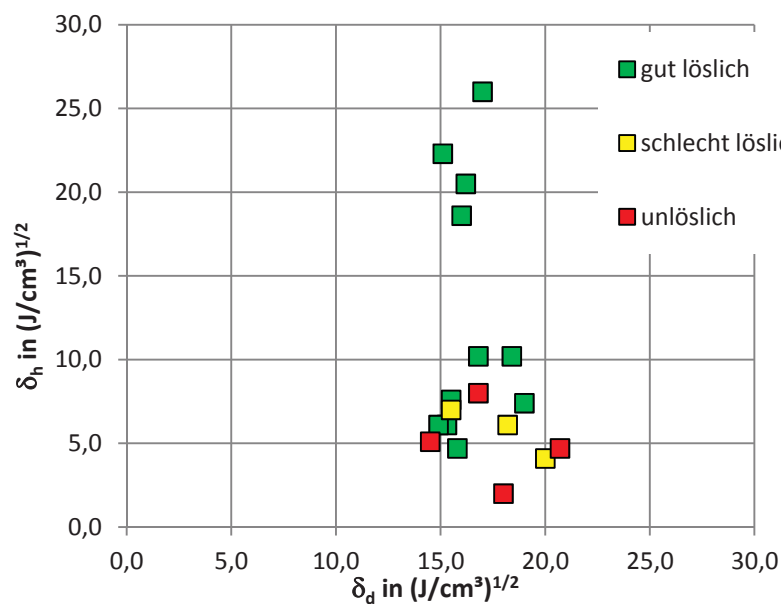


Abbildung 49: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_d -Dimension für Acethydrazid

Aus Abbildung 47 bis Abbildung 49 kann der Hansen-Löslichkeitsparametersatz für Acethydrazid grob geschätzt werden. Der dispersive Anteil ist in einen Bereich zwischen $14,8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} < \delta_{dAH} < 18,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ eingrenzbar. Damit stimmen die Untersuchungen der turbidimetrischen Titration und die Bestimmung der Löslichkeitssphären mittels Löslichkeitstests in Lösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern gut überein ($\delta_d = 16,25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$).

Die Wasserstoffbrücken- sowie die polare-Dimension des Hansen-Löslichkeitsparameters sind mit dieser Methodik für Acethydrazid nur schwer präzise zu quantifizieren. Eine Präzisierung der Löslichkeitssphären könnte durch eine Anpassung der Klassifikationsgrenzen für gute, schlechte und Nichtlösemittel erfolgen.

Neben Acetylthiohydrazid wurde ebenfalls Formylthiohydrazid mittels der Löslichkeitssphärenmethodik untersucht. Tabelle 17 zeigt die ausgewählten Lösemittel und deren jeweilige Klassifikation.

Tabelle 17: Zuordnung der Löslichkeit von Formylthiohydrazid in verschiedenen Lösemitteln

Lösemittel	Löslichkeit	δ_d , δ_p , δ_h in $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$		
		δ_d	δ_p	δ_h
Methanol	gut	15,1	12,3	22,3
<i>N-N</i> -Dimethylacetamid	gut	16,8	11,5	10,2
Acetonitril	schlecht	15,3	18,0	6,1
Aceton	gut	15,5	10,4	7,0
Toluol	unlöslich	18,0	1,4	2,0
Dichlormethan	unlöslich	18,2	6,3	6,1
Diethylether	unlöslich	14,5	2,9	5,1
Diethylamin	schlecht	14,9	2,3	6,1
Ethylenglycol	gut	17,0	11,0	26,0
Diethylenglycol	gut	16,2	14,7	20,5
Triethylenglycol	gut	16,0	12,5	18,6
Tetrahydrofuran	unlöslich	16,8	5,7	8,0
Cyclohexanol	schlecht	18,4	16,4	10,2
Dimethylsulfoxid	schlecht	19,0	16,6	7,4
1-Methylnaphalin	unlöslich	20,7	0,8	4,7

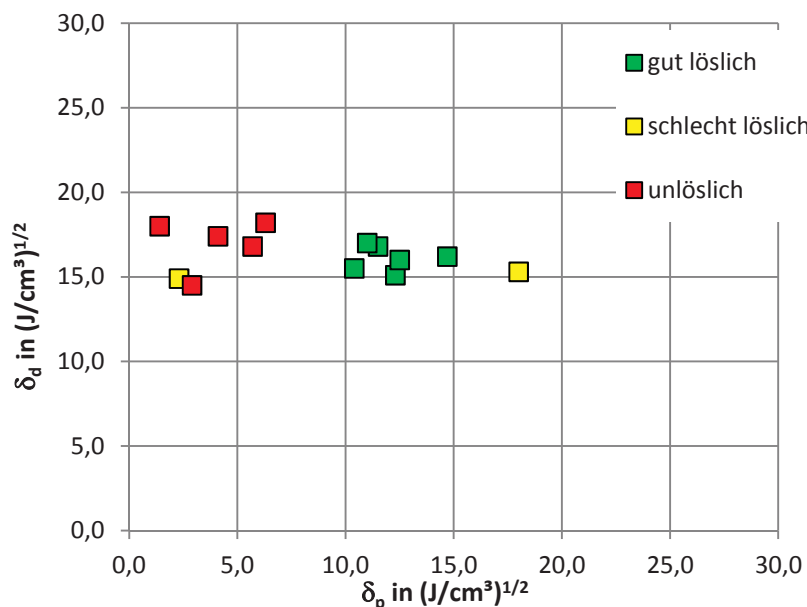


Abbildung 50: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_d/δ_p -Dimension für Formylthiohydrazid

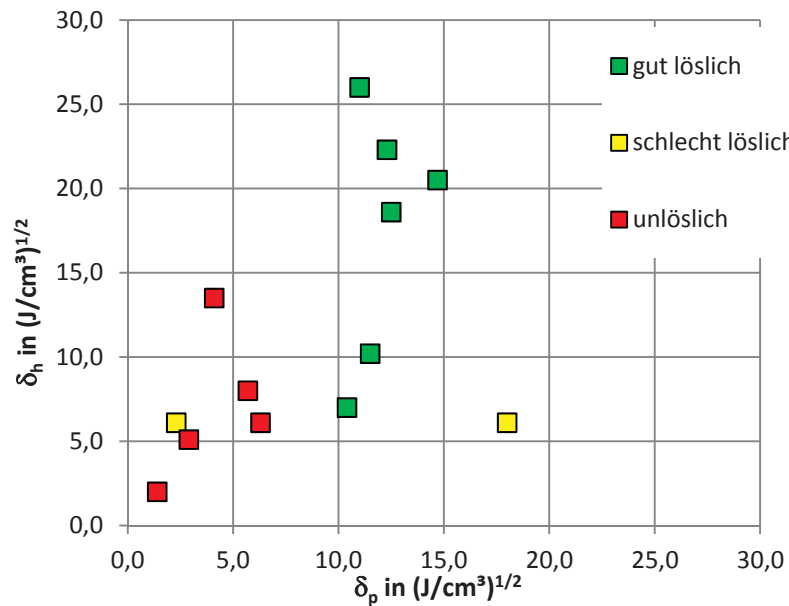


Abbildung 51: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_p -Dimension für Formhydrazid

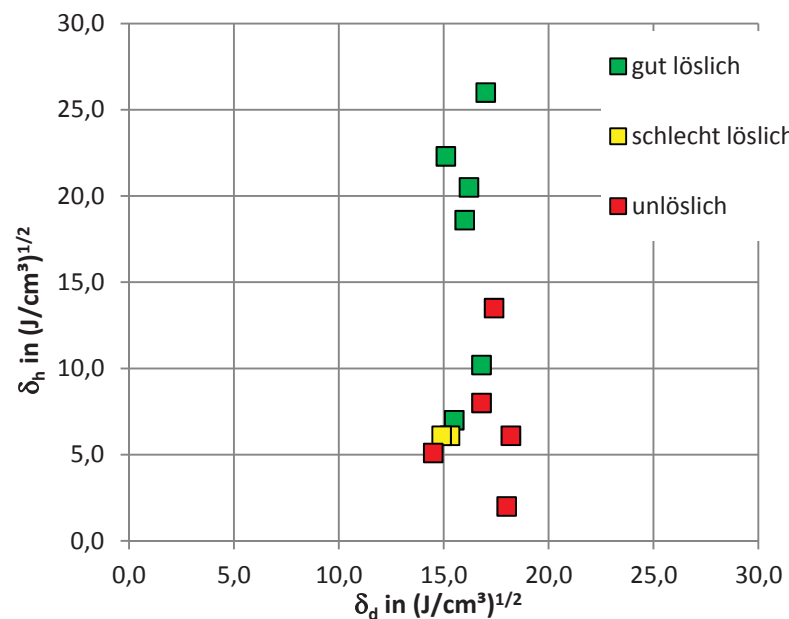


Abbildung 52: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_d -Dimension für Formhydrazid

Der polare Anteil ($10,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} < \delta_{pFH} < 15,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$) und der dispersive Anteil ($15,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} < \delta_{dFH} < 17,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$) des Hansen-Löslichkeitsparameters sind für Formhydrazid gut eingrenzbar (Abbildung 50 bis Abbildung 52). Der Wasserstoffbrückenanteil konnte aufgrund der großen Streuung in den jeweiligen Projektionen (Abbildung 51 und Abbildung 52) nicht näher bestimmt oder präzisiert werden.

Die Untersuchungen lassen zusammenfassend jedoch den Schluss zu, dass es Substanzen gibt, die zumindest für Biodiesel/Hydrazid-Gemische als Lösungsvermittler dienen können und so nicht nur bei Raumtemperatur stabile Lösungen ermöglichen, sondern auch bei Temperaturen, die in DIN EN 590 für Dieselkraftstoffe als relevant betrachtet werden ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$ für gemäßigtes Klima und $-44 \text{ }^\circ\text{C}$ für

arktisches und strenges Winter-Klima). Als Modells substanz für Biodiesel wurde Methyl oleat ($\delta_d = 14,5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 3,9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 3,7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)) verwendet. Alkohole wie Ethanol ($\delta_d = 15,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 8,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 19,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)) deren Hansen-Löslichkeitsparameter in der dispersiven und polaren Ebene nahezu mittig zwischen den Hansen-Löslichkeitsparametern des Formhydrazids und denen des Methyl oleats liegen, wurden aus diesem Grund als mögliche Lösungsvermittler identifiziert (Abbildung 53).

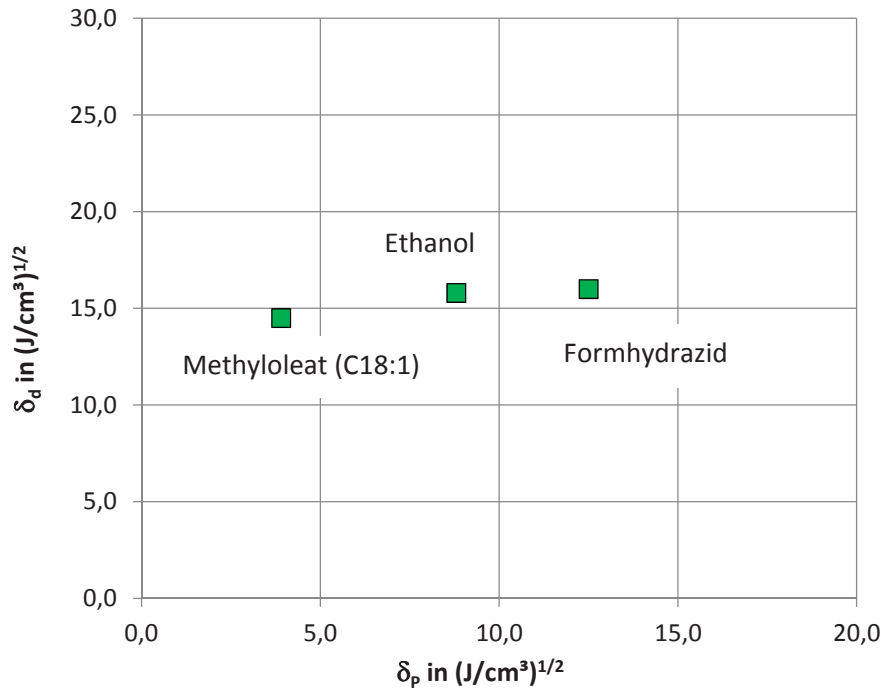


Abbildung 53: Vergleich der Hansen-Löslichkeitsparameter in der δ_d/δ_p -Ebene von Methyl oleat, Ethanol und Formhydrazid

Für fossilen Dieselkraftstoff (Modells substanz: Hexadecan ($\delta_d = 16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)) und 1-Methylnaphtalin ($\delta_d = 20,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 2,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 3,9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991))) konnten anhand von Literaturrecherchen keine Substanzen gefunden werden, welche in der Lage sind, die großen Differenzen der Hansen-Löslichkeitsparameter vor allem in der polaren Ebene auszugleichen bzw. zu überbrücken. Vorteilhaft wirkt in jedem Fall die Beimischung von Biodiesel, da dieser durch seine teilpolaren Eigenschaften die Löslichkeitsphäre in Richtung der Hydrazide verschieben kann und so als weiterer Lösungsvermittler zwischen Hydraziden und vollkommen unpolarem Dieselkraftstoff ($\delta_d = 0$ für Alkane) wirken kann.

Zur Quantifizierung der lösungsvermittelnden Eigenschaften wurden für Ethanol, 1-Propanol ($\delta_d = 16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 6,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 17,4 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)), 1-Butanol ($\delta_d = 16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 5,7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 15,8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)), 1-Hexanol (Hansen-Löslichkeitsparameter nicht bekannt) und Isobutanol ($\delta_d = 15,1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_p = 5,7 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; $\delta_h = 16,0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$; (Barton, 1991)) Löslichkeitstests in Dreikomponentensystemen (B100 (RME), Acethydrazid und Lösungsvermittler) durchgeführt und die jeweiligen Löslichkeitsgrenzen für verschiedene Massenverhältnisse getestet. Die Ergebnisse sind in Phasendiagrammen zusammengefasst, welche die Löslichkeitsgrenzen der jeweiligen Kombinationen im untersuchten Bereich aufzeigen (Abbildung 54 bis Abbildung 58).

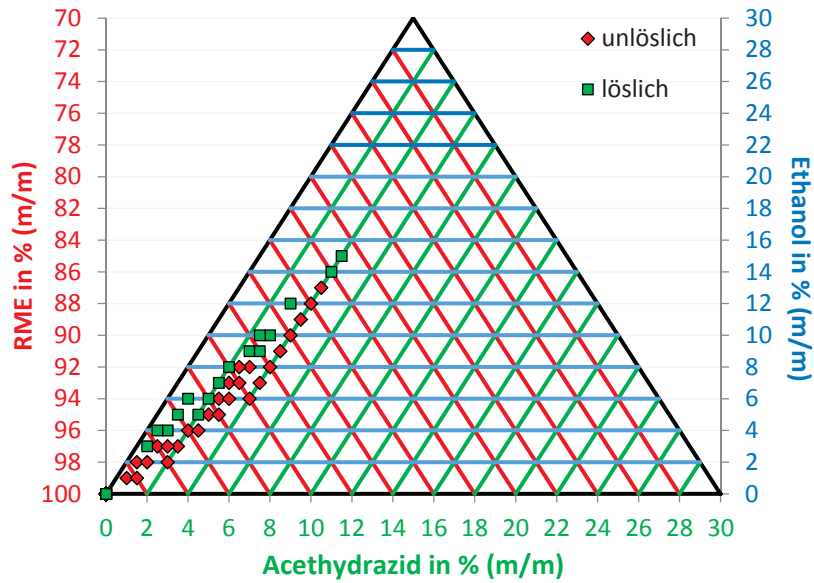


Abbildung 54: Drei-Phasendiagramm für Acetohydrazid in RME mit Ethanol als Lösungsvermittler bei 25 °C

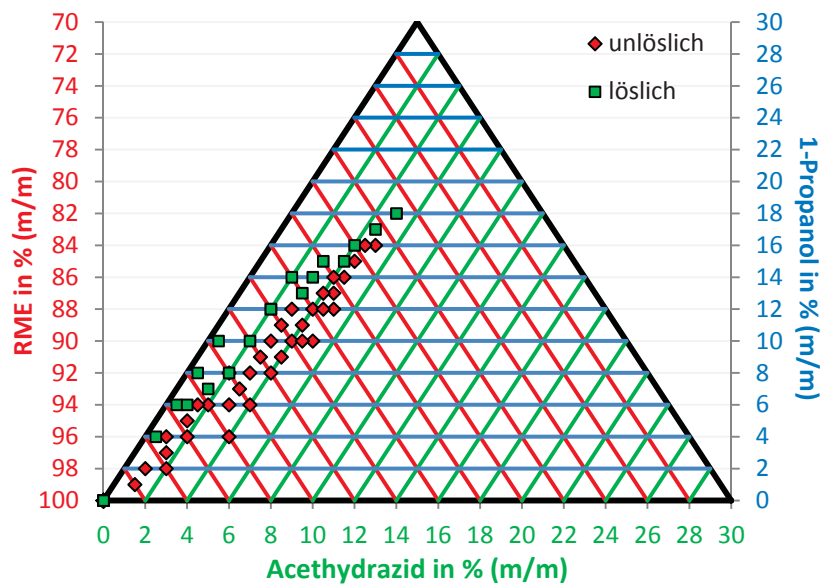


Abbildung 55: Drei-Phasendiagramm für Acetohydrazid in RME mit 1-Propanol als Lösungsvermittler bei 25 °C

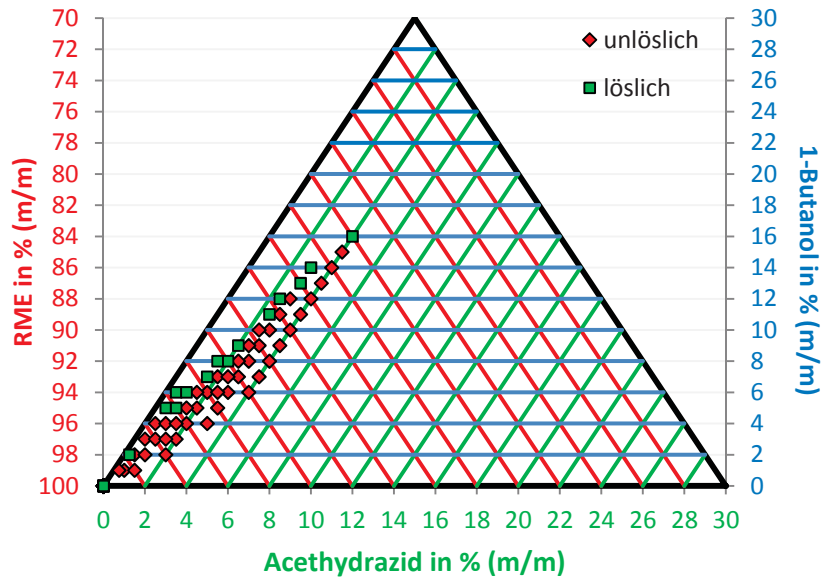


Abbildung 56: Drei-Phasendiagramm für Acetylhydrazid in RME mit 1-Butanol als Lösungsvermittler bei 25 °C

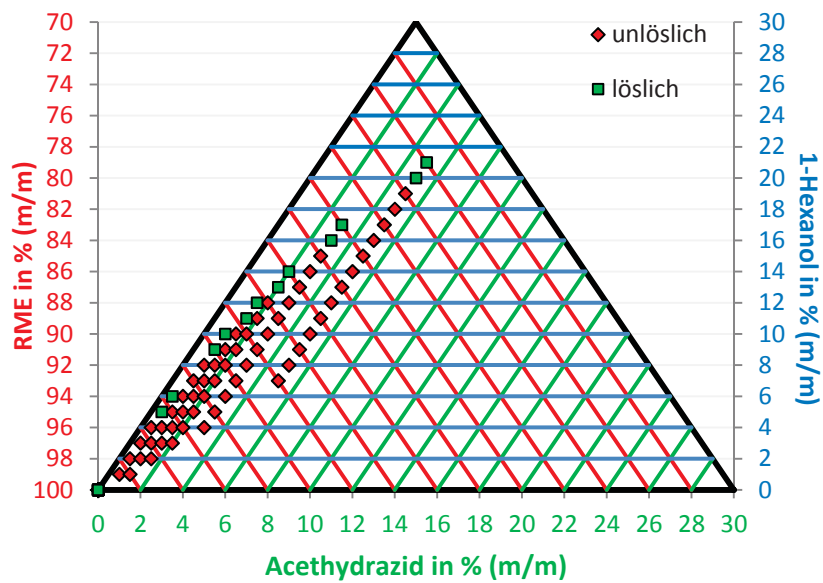


Abbildung 57: Drei-Phasendiagramm für Acetylhydrazid in RME mit 1-Hexanol als Lösungsvermittler bei 25 °C

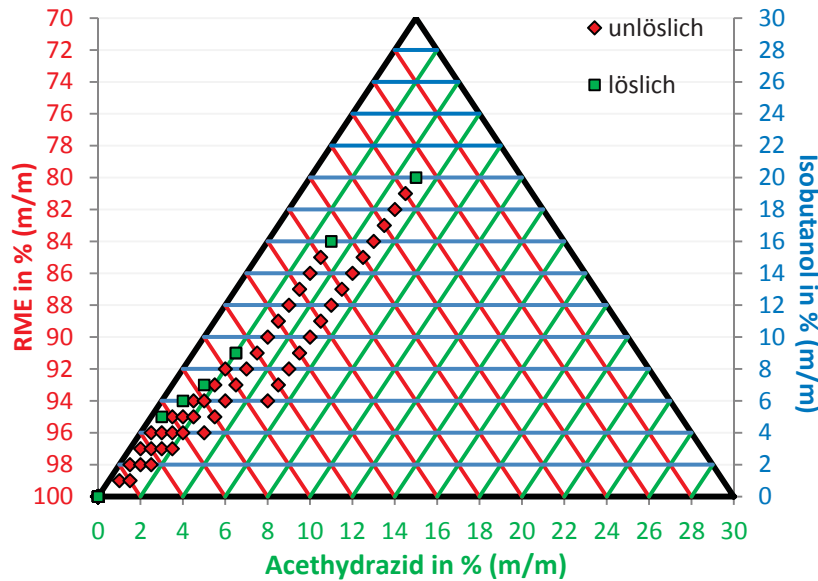


Abbildung 58: Drei-Phasendiagramm für Acetylhydrazid in RME mit Isobutanol als Lösungsvermittler bei 25 °C

Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeitsgrenzen bei der Verwendung von unverzweigten Alkoholen (Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Hexanol) bei hohen Lösungsvermittlerkonzentrationen (ab 10 %) sehr ähnlich sind, wohingegen bei niedrigen Additivkonzentrationen kurzkettige unverzweigte Alkohole (Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol) bessere Resultate zeigen. Isobutanol hatte bei den Versuchen das niedrigste Potenzial zur Lösungsvermittlung.

Findung von Lösungsvermittlern durch Vergleiche von Lösungsenthalpien

Während der Löslichkeitsversuche fiel auf, dass die Lösungen während des Lösungsvorgangs abkühlten. Daraus ist zu schließen, dass die zum Lösen aufzubringende Energie nur zum Teil aus der Solvatisierung der Hydrazidmoleküle bezogen werden konnte. Die restliche zum Aufbrechen der Gitterstrukturen aufzubringende Energie wird aus thermischer Energie der Lösung bezogen.

Da die Stärke der Gitterstruktur in den Kristallen eines Hydrazids unabhängig davon ist, in welchem Lösemittel die Kristalle gelöst werden, kann durch Bestimmung der beim Lösen benötigten Wärme, auf die Fähigkeit des jeweiligen Lösemittels geschlossen werden, die Hydrazidmoleküle zu solvatisieren.

Können die Lösemittelmoleküle die Hydrazidmoleküle nicht gut solvatisieren, dann muss die zum Lösen benötigte Energie aus thermischer Energie des Lösemittels bezogen werden, was eine Abkühlung zur Folge hat. Findet eine gute Solvatisierung statt, dann wird die zum Aufbrechen der Kristallstrukturen nötige Energie in geringerem Maß aus der thermischen Energie des Lösemittels gewonnen und die Lösung kühlt weniger stark ab. Die berechnete Lösungsenthalpie wird dann klein oder sogar negativ (exothermer Lösungsvorgang). (Reintjes, 2011).

Abhängig davon, welche Polarität und chemische Struktur die Lösemittelmoleküle haben, können diese unterschiedlich gut mit den Hydrazidmolekülen wechselwirken. Zeigen die Lösemittelmoleküle eine große Affinität zum jeweiligen Hydrazid und gleichzeitig ein amphiphiles Verhalten, ist davon

auszugehen, dass in einem Mehrkomponentengemisch ebenfalls eine Solvatisierung und damit eine Lösungsvermittlung möglich ist (Reintjes, 2011).

Als modellhaft zu untersuchendes Hydrazid wurde hier ebenfalls, aus oben genannten Gründen, Acethydrazid gewählt. Nachteil des Acethydrazids bei diesen Versuchen ist dessen große Hydrophilie. Die schon im Arbeitskreis von Curtius (1895) beobachtete sogenannte „Zerfließlichkeit“ (Schöfer und Schwan, 1895) hat zur Folge, dass vor den Versuchen das eingesetzte Acethydrazid im Trockenofen bei 110 °C getrocknet werden musste, um vorzeitige Solvatisierung und Auflösung durch Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Zudem müssen die Proben im Exsikkator gelagert werden und das Abwägen vor den Versuchen zur Bestimmung der Lösungsenthalpie musste so rasch wie möglich durchgeführt werden. Da nicht unter restlosem Ausschluss von Wasser gearbeitet werden konnte und die angewandte kalorimetrische Bestimmung der Lösungsenthalpie mit einem Fehler von etwa 15 % behaftet ist, sind die angegebenen Werte als Trends zu sehen.

Als Lösemittel wurden Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Methylacetat, Methylethylketon und Wasser gewählt. Die Auswahl der Alkohole erfolgte, um einen Einfluss der Kettenlänge abschätzen zu können und als Ergänzung der Daten zu den Löslichkeitsgrenzen. Die Auswahl längerkettigerer Alkohole scheiterte an der mäßigen Löslichkeit von Acethydrazid in Alkoholen mit Kettenlängen größer als drei Kohlenstoffatomen. Die Lösungsversuche im Kalorimeter mit diesen längerkettigeren Alkoholen dauerten zur Bestimmung der Lösungsenthalpie zu lange, sodass ein Wärmeaustausch mit der Umgebung anzunehmen war und kein realistischer Messwert für die Temperaturabnahme im Kalorimeter erhalten werden konnte. Methylacetat und Methylethylketon wurden gewählt, um Vertreter der Ester und Ketone in die Versuchsreihe einzubeziehen. Wasser diente durch seine hohe Polarität als Grenzfall in den Betrachtungen.

Um mit den zur Verfügung stehenden Mitteln eine Wärmeänderung beim Lösungsvorgang bestimmen zu können, wurden Konzentrationen zwischen 1,3 % (m/m) und 7,2 % (m/m) gewählt, wobei der Bereich um 3,5 % (m/m) in einigen Fällen genauer betrachtet wurde (Abbildung 59 bis Abbildung 64). Geringere Konzentrationen hatten zur Folge, dass die Temperaturänderung der Lösung sehr klein wurde und nicht mehr zuverlässig bestimmbar war.

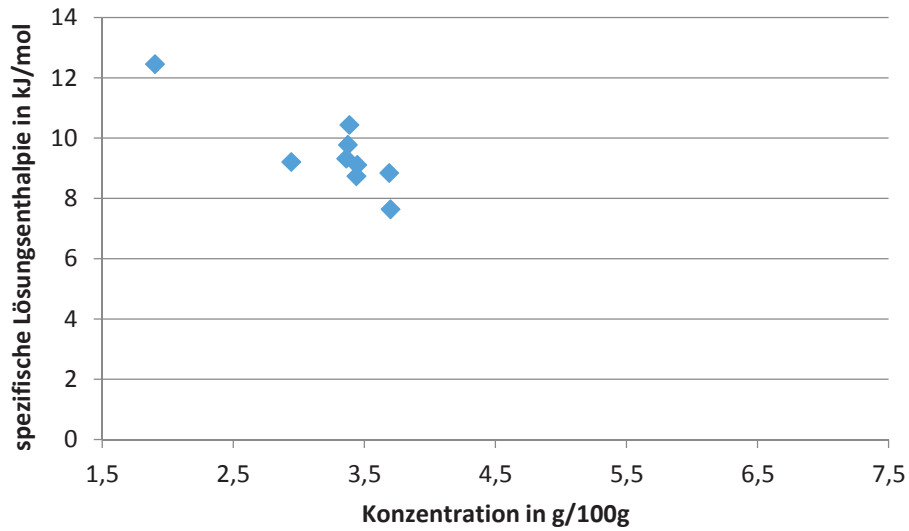


Abbildung 59: Lösungsenthalpie von Acetyldiazid in Methanol für Konzentrationen zwischen 1,9 und 3,7 % (m/m)

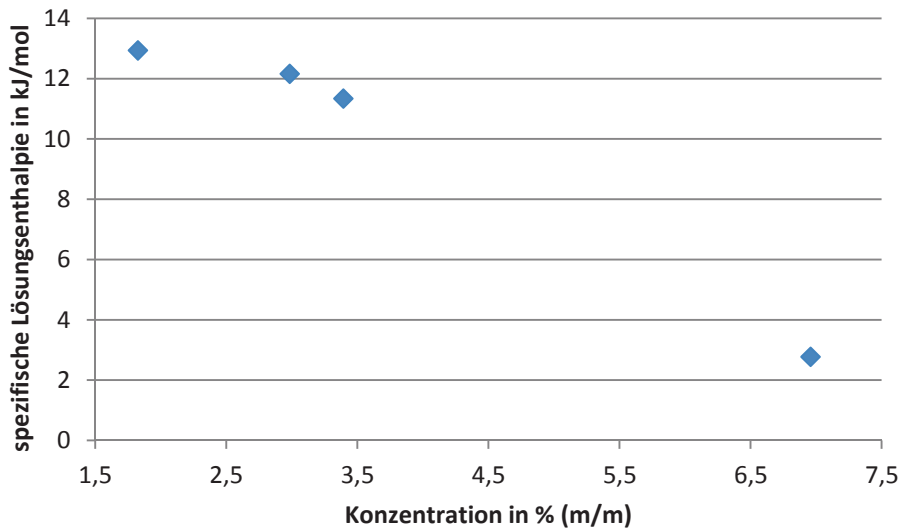


Abbildung 60: Lösungsenthalpie von Acetyldiazid in Ethanol für Konzentrationen zwischen 1,8 und 7,0 % (m/m)

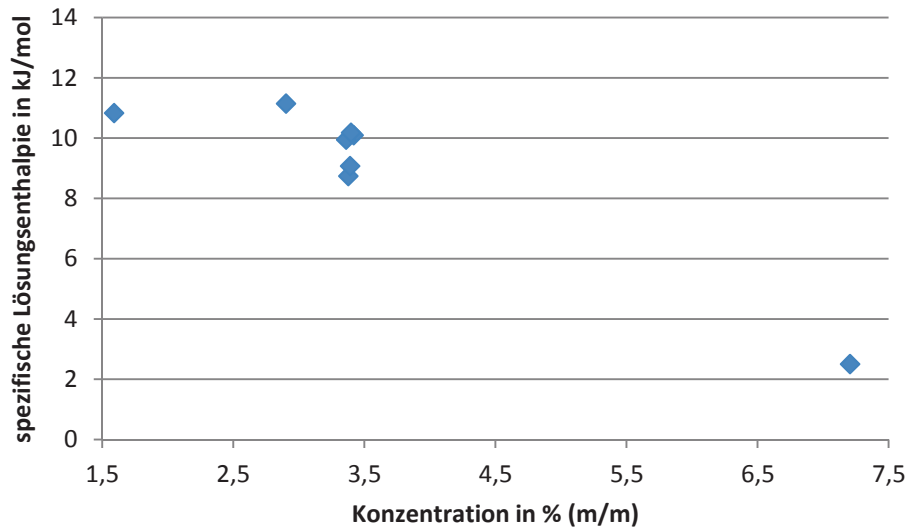


Abbildung 61: Lösungsenthalpie von Acetylhydrazid in 1-Propanol für Konzentrationen zwischen 1,6 und 7,2 % (m/m)

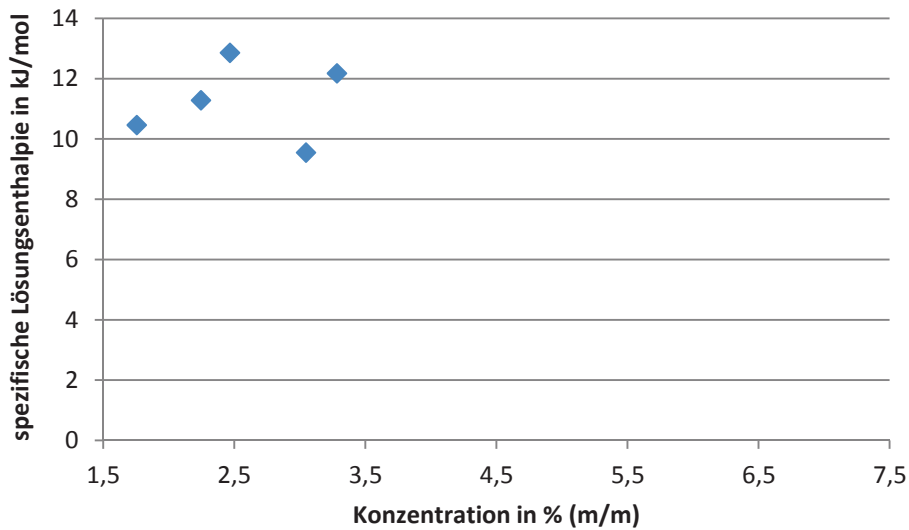


Abbildung 62: Lösungsenthalpie von Acetylhydrazid in Methylacetat für Konzentrationen zwischen 1,8 und 3,3 % (m/m)

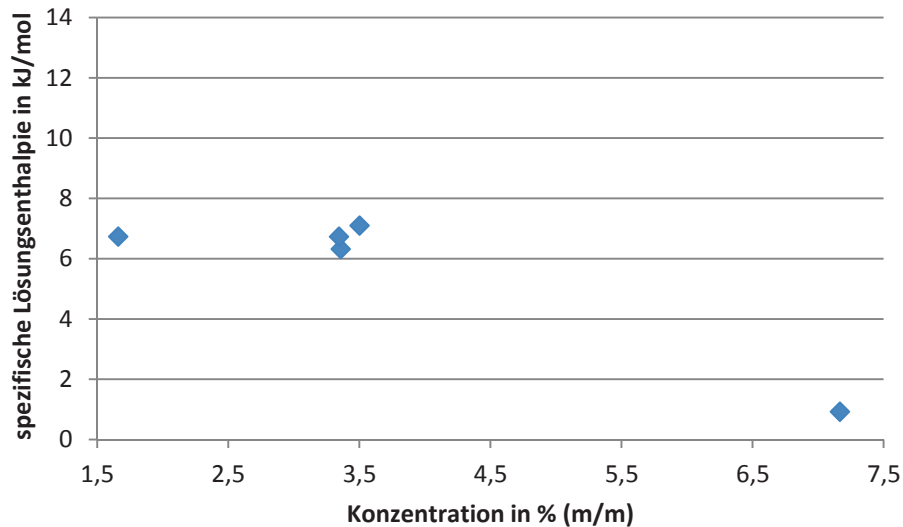


Abbildung 63: Lösungsenthalpie von Acetylhydrazid in Methylethylketon für Konzentrationen zwischen 1,7 und 7,2 % (m/m)

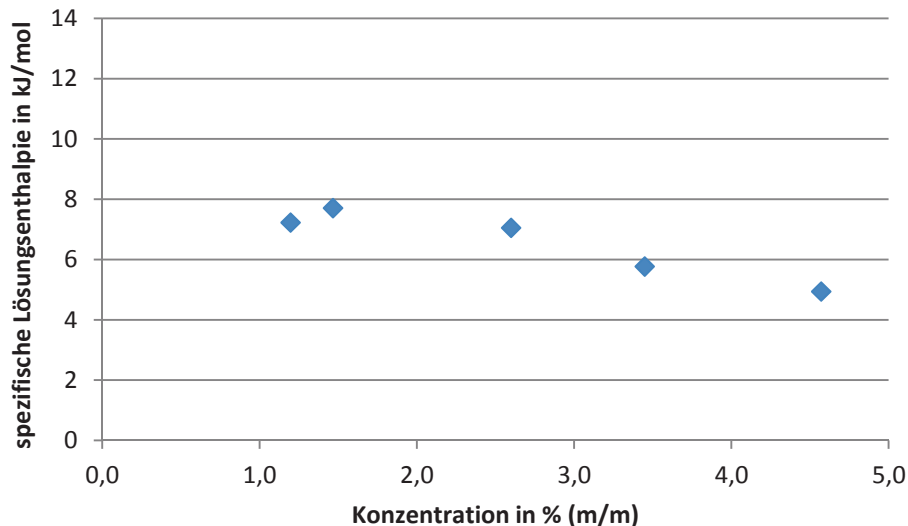


Abbildung 64: Lösungsenthalpie von Acetylhydrazid in Wasser für Konzentrationen zwischen 2,6 und 4,6 % (m/m)

Erwartungsgemäß nimmt die spezifische Lösungsenthalpie bei höheren Konzentrationen des zu lösenden Acetylhydrazids ab (Czeslik et al., 2009). Tendenziell zeigen die Messungen für die untersuchten Alkohole gleiche Werte. Im Konzentrationsbereich um 3,5 % (m/m) liegen die Werte der Alkohole im Durchschnitt zwischen 9 kJ/mol und 11 kJ/mol. Eine bessere Solvatisierung erhält man für Methylethylketon und Wasser. Für Methylethylketon liegt die Lösungsenthalpie bei einer Konzentration von 3,5 % (m/m) Acetylhydrazid bei etwa 7 kJ/mol und für Wasser bei ca. 6 kJ/mol. Die gute Solvatisierung bei Methylethylketon ist vermutlich auf die starke negative Partialladung des Sauerstoffatoms in der Carbonylgruppe zurückzuführen und die dadurch bedingte hohe Polarität (Tabelle 18). Bei Wasser bedingt die geringe Größe des Moleküls eine gute Solvatisierung.

Die verhältnismäßig hohen Werte der Lösungsenthalpie für das Methylacetat können über dessen Größe und Dipolmoment erklärt werden (Tabelle 18). Im Vergleich zu den anderen Molekülen hat

Methylacetat ein großes molares Volumen und ein kleines Dipolmoment, wodurch weniger Moleküle an der Solvatisierung teilnehmen können und weniger Energie für den Lösungsvorgang aus der Solvatisierung bezogen werden kann.

Für alle getesteten Lösemittel wurden außerdem die Oberflächenladungsdichten und die Sigmaprofile mit Hilfe der Software COSMOtherm (COSMOlogic) berechnet (siehe Anhang: Abbildung 133 bis Abbildung 138). Anhand der Oberflächenladungsdichten kann gezeigt werden, an welchen Stellen Wasserstoffbrückendonoren bzw. Wasserstoffbrückenakzeptoren lokalisiert sind. Die Sigmaprofile zeigen die Stärke der jeweiligen Wasserstoffbrückendonoren bzw. Wasserstoffbrückenakzeptoren. Über die jeweiligen Grafiken ist also ebenfalls eine Abschätzung von Dipolmomenten und Solvatisierungseigenschaften möglich.

Tabelle 18: Molare Volumen und Dipolmomente der untersuchten Lösemittel (Dipolmomente: (Haynes, 2012); molare Volumen berechnet mit Daten aus [1] (Haynes, 2012), [2] (GESTIS-Stoffdatenbank, 2015))

Lösemittel	molares Volumen in m ³ /mol (20 °C)	Dipolmoment in Debye
Methanol	40,49 ^[1]	1,70 ± 0,02
Ethanol	58,37 ^[1]	1,69 ± 0,03
1-Propanol	75,13 ^[2]	1,55 ± 0,03
Methylethylketon	89,57 ^[2]	2,78 ± 0,02
Methylacetat	79,30 ^[1]	1,72 ± 0,09
Wasser	18,02 ^[1]	1,8546 ± 0,0040

Nicht nur die Phasendiagramme, sondern auch die Lösungsenthalpieuntersuchungen lassen erkennen, dass die untersuchten Alkohole gute lösungsvermittelnde Eigenschaften aufweisen können.

Da um 0,5 % (m/m) Acetylhydrazid in RME zu lösen, jedoch noch 3 % (m/m) Ethanol benötigt werden und zusätzlich kurzkettige Alkohole aus Gründen der Flüchtigkeit, des Dampfdrucks, der schlechten Mischbarkeit mit fossilen Dieseldieselkraftstoffen und der Zündeigenschaften ohne zusätzliche Anpassung des Motormanagements als praxistaugliche Kraftstoffbestandteile ausscheiden (Lapuerta et al., 2015; Murcak et al., 2015), war es nötig, auch Löslichkeitsversuche mit längerkettigen Alkoholen durchzuführen.

Löslichkeitsversuche mit und ohne längerkettigen Alkoholen und chemisch modifizierten Hydraziden

Nachdem erste präliminare Untersuchungen zum Lösungsverhalten von chemisch angepassten Carbonsäureresten der Hydrazide vermuten ließen, dass die Modifikationen die Löslichkeit deutlich verbessern, wurden auch für diese Hydrazide Löslichkeitstests durchgeführt. Die Löslichkeitsversuche gestalteten sich derart, dass die zu lösende Menge Hydrazid in die jeweilige Kraftstoff- bzw. Kraftstoff/Lösungsvermittler-Probe gegeben wurde. Anschließend wurde die Mischung in ein Ultraschallbad bei ca. 50 °C gegeben. Konnte die Probe nach sechs Stunden im Ultraschallbad nicht gelöst werden, wurde angenommen, dass die Löslichkeitsgrenze überschritten und der Löslichkeitsversuch damit abgebrochen ist.

Um eine Vergleichbarkeit der Hydrazide untereinander zu gewährleisten, wurden alle Versuche mit einer molar konstanten Konzentration von 7,26 mmol/kg durchgeführt. Umgerechnet in Massenprozent ergibt diese Konzentration für die einzelnen Hydrazide, abhängig von ihrer Molmasse, etwa 0,12 % (m/m) und entspricht damit der maximal erwartbaren Konzentration von unter anderem antioxidativ wirkenden Additiven (AGQM, 2013). Da bei den Versuchen nicht die exakte Löslichkeitsgrenze ermittelt wurde, konnten die Versuche deutlich schneller durchgeführt und eine größere Anzahl an Hydraziden betrachtet werden.

Generell zeigten die Versuche, dass die Hydrazide im betrachteten Zeitraum nach der Ultraschallbadbehandlung auch bei Raumtemperatur im Kraftstoff gelöst blieben, sofern sie sich überhaupt vollständig lösten. Ein ähnlicher Effekt der Temperaturstabilität der Lösungen konnte auch bei den Cold Filter Plugging Point (CFPP) Messungen zum Kältestabilitätsverhalten beobachtet werden.

4-Biphenylcarboxylsäurehydrazid und Boc-Glycinhydrazid konnten in RME nicht in Konzentrationen über 0,01 % (m/m) gelöst werden. Aufgrund des hohen Preises und der schlechten Löslichkeit wurden diese Hydrazide für weiterführende Versuche ausgeschlossen.

Benzoessäurehydrazid, 2,4,6-Tris-isopropylbenzoessäurehydrazid, Phenyllessigsäurehydrazid, *m*-Anisäurehydrazid, Furansäurehydrazid, Isonicotinsäurehydrazid und (3,4-Dimethoxyphenyl)-essigsäurehydrazid lösen sich in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg bei 25 °C in reinem B100 (RME). Diese Hydrazide können aufgrund der Größe und Sterik des aromatischen Rings schlecht Wasserstoffbrücken ausbilden.

Auch Pivalinsäurehydrazid löst sich in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg bei 25 °C in reinem B100 (RME). Hier ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen durch die elektronenschiebende Wirkung der *tert*-Butylgruppe in Richtung Hydrazidgruppe die Elektronenverteilung derart günstig beeinflusst, dass Wasserstoffbrückenbindungen schwächer werden. Abbildung 65 zeigt die mit COSMOtherm (COSMOlogic) berechneten Oberflächenladungsdichten von Acethydrazid und Pivalinsäurehydrazid sowie die Sigmaprofile der beiden Substanzen. Das Sigmaprofil beschreibt die Ladungsdichte-verteilungsfunktion ρ über die Oberflächenladung σ . Deutlich ist zu erkennen, dass die Ladungsdichteverteilungsfunktion des Pivalinsäurehydrazids im Bereich von $+0,015 \text{ e/nm}^2$ (Wasserstoffbrückenakzeptor-Bereich) und $-0,015 \text{ e/nm}^2$ (Wasserstoffbrückendonator-Bereich) deutlich kleiner ist, als beim Acethydrazid im Vergleich zum Bereich zwischen -1 e/nm^2 und $+1 \text{ e/nm}^2$. Die elektronenschiebende *tert*-Butylgruppe des Pivalinsäurehydrazids bewirkt eine Abnahme der Partialladungen sowohl an der Carbonylgruppe, wie auch an der NH-NH₂-Gruppe. Die geringeren Partialladungen haben zur Folge, dass beim Pivalinsäurehydrazid weniger starke Wasserstoffbrücken auftreten als beim Acethydrazid.

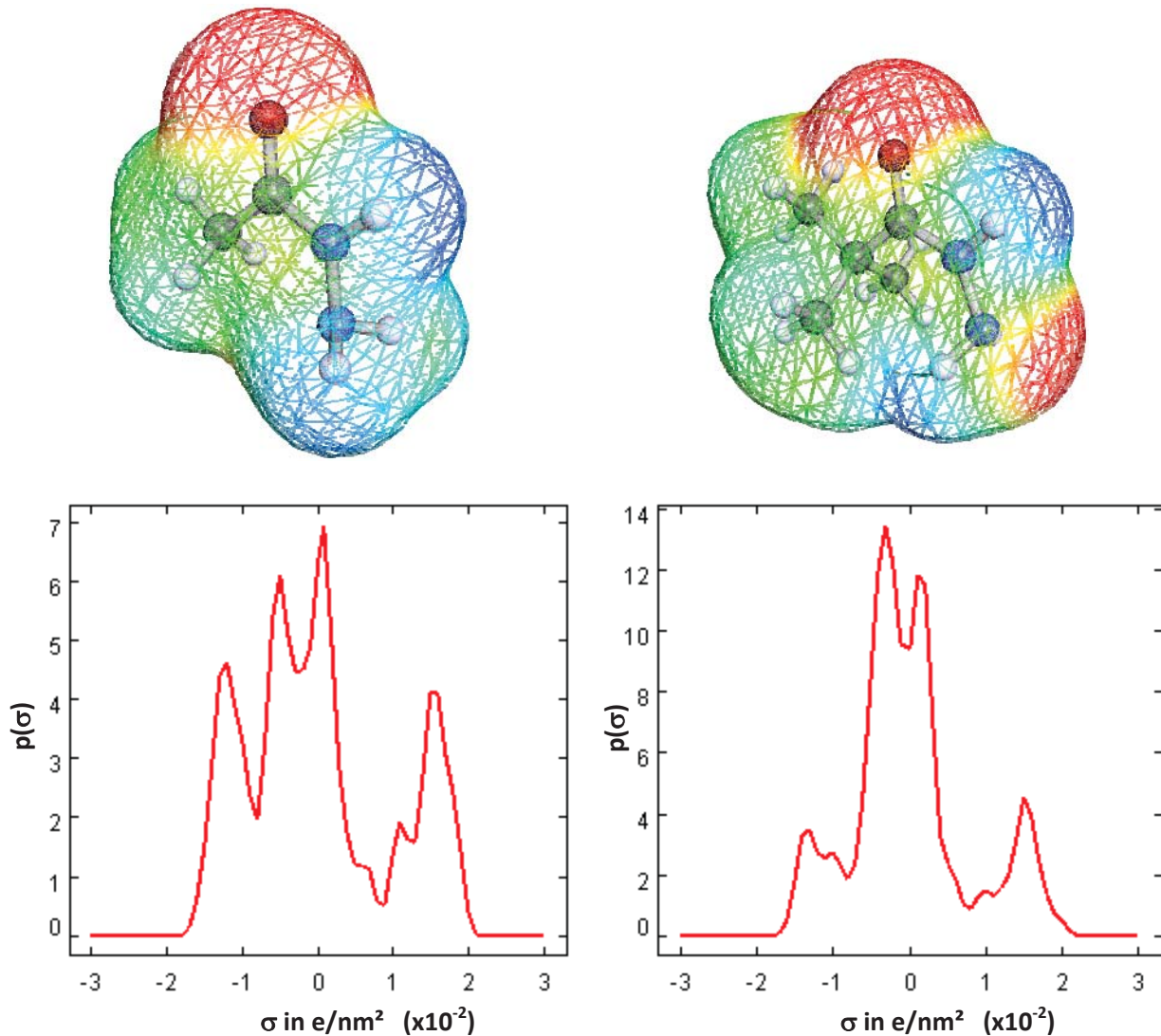


Abbildung 65: Ladungsoberflächen und Sigmaprofile von Acethydrazid (links) und Pivalinsäurehydrazid (rechts)

Das 3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazid konnte weder in fossilen Dieselmotorkraftstoffen noch in reinem Biodiesel gelöst werden.

Angelehnt an die Untersuchungen von (Munack et al., 2012), wurden zusätzlich orientierende Löslichkeitsversuche für reine B10 Kraftstoffe und B10 Kraftstoffe mit langkettigeren Alkoholkomponenten durchgeführt. Verwendet wurden die Mischungen B10 (90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME), B10+8IsoamylOH ((90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME) + 8 % (V/V) 3-Methyl-1-butanol), B10+8HexdecOH ((90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME) + 8 % (V/V) 2-Hexyldecan-1-ol) und B10+6OctOH ((90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME) + 6 % (V/V) 1-Octanol).

Aus den Arbeiten von (Munack et al., 2012; Munack et al., 2013b) ist außerdem bekannt, dass B10 Kraftstoffformulierungen mit zusätzlich 6 % (V/V) 1-Octanol bezüglich der DIN EN 590 Grenzwerte nahezu allen Anforderungen entsprechen, weshalb diese Kraftstoffformulierung für Oxidationsstabilitätstests gewählt wurde. Lediglich der FAME-Anteil liegt hier außerhalb der zulässigen 7 % (V/V) und

damit zusammenhängend dessen Oxidationsstabilität, wenn keine weiteren Additive hinzugefügt werden (Anhang: Tabelle 49).

Zur Zeitersparnis wurden die Löslichkeitsgrenzen nicht exakt bestimmt, sondern die Versuche derart durchgeführt, dass getestet wurde, ob mindestens 0,12 % (m/m) in den entsprechenden Kraftstoffformulierungen löslich sind. Hierdurch konnte ein Überblick über das Lösungsverhalten der gewählten Hydrazide erhalten werden. Die Ergebnisse dieser Löslichkeitsversuche sind in Tabelle 19 bis Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 19: Löslichkeit von Hydraziden in reinem B10-Kraftstoff

Additiv	Löslichkeit
Pivalinsäurehydrazid	ca. 0,52 % (m/m)
Benzoessäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Isonicotinsäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Furansäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)

Tabelle 20: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 8 % (V/V) Isoamylalkohol

Additiv	Löslichkeit
Pivalinsäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Benzoessäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Isonicotinsäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Furansäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)

Tabelle 21: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 6 % (V/V) 1-Octanol

Additiv	Löslichkeit
Pivalinsäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Benzoessäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Isonicotinsäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Furansäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)

Tabelle 22: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 8 % (V/V) 2-Hexyldecanol

Additiv	Löslichkeit
Pivalinsäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Benzoessäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Isonicotinsäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Furansäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)

Es zeigt sich, dass die Erhöhung der Polarität der Kraftstoffformulierungen durch alle gewählten Alkohole und den hohen Biodieselanteil einen deutlichen positiven Einfluss auf die Löslichkeitseigenschaften der Hydrazide hat.

Damit die Wirkung der Hydrazide auch auf unkonventionelle aber dennoch DIN EN 590 konforme Kraftstoffe getestet werden konnte, wurden orientierende Löslichkeitsversuche mit Diesel R33 (7 % (V/V) UCOME, 26 % (V/V) HVO, 67 % (V/V) DK) durchgeführt. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Löslichkeit von Hydraziden in Diesel R33

Additiv	Löslichkeit
Pivalinsäurehydrazid	> 0,12 % (m/m)
Benzoessäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Isonicotinsäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
Furansäurehydrazid	< 0,12 % (m/m)
(3,4-Dimethoxyphenyl)essig-säurehydrazid	< 0,025 % (m/m)

Aufgrund des niedrigeren FAME-Anteils im Vergleich zu den B10 Proben und der damit zusammenhängenden niedrigen Polarität von Diesel R33 konnte bei Raumtemperatur nur für Pivalinsäurehydrazid eine stabile Lösung in einer Konzentration von 0,12 % (m/m) hergestellt werden. Negativ auf die Löslichkeit wirkt sich außerdem der durch die 26 %-ige Beimischung von HVO bedingte niedrige Anteil von Aromaten aus (2,8 % (m/m) polyzyklische Aromaten). Bei den anderen untersuchten Hydraziden war die Löslichkeitsgrenze mit 0,12 % (m/m) überschritten.

Zusammenfassung der Löslichkeitsuntersuchungen

Die Versuche über turbidimetrische Titration die Hansen-Löslichkeitsparameter von Acethydrazid als Modellsubstanz zu bestimmen funktionierten für den dispersiven Anteil des Hansen-Löslichkeitsparameters ($\delta_{d \text{ Acethydrazid}} = 16,25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$). Die Bestimmung des Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils für Wasserstoffbrückenbindungen konnte nicht durchgeführt werden, da keine Literaturangaben zu Substanzen mit bekannten und gleichzeitig geeigneten Hansen-Löslichkeitsparametern gefunden werden konnten. Die Nichtlösemittel zur Bestimmung des polaren Anteils konnten in so großen Mengen zugegeben werden, dass eine erkennbare Trübung aufgrund der hohen Verdünnung der Lösung ausblieb, sodass auch dieser Anteil nicht bestimmt werden konnte. Eine grobe Abschätzung der Löslichkeitssphäre für Acethydrazid und Formhydrazid konnte dennoch durch Lösungsversuche in Lösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern erfolgen (Tabelle 16 und Tabelle 17). Die Bestimmung des dispersiven Anteils des Hansen-Löslichkeitsparameters von Acethydrazid mittels turbidimetrischen Titration und die Bestimmung der Löslichkeitssphären mittels Löslichkeitstests in Lösemitteln mit bekannten Hansen-Löslichkeitsparametern stimmen gut überein. Der Vergleich der Löslichkeitssphären von Acethydrazid und Formhydrazid mit Hansen-Löslichkeitsparametern von Lösemitteln und Methyloleat als FAME-Modellsubstanz zeigt, dass Substanzen wie kurzkettige Alkohole als Lösungsvermittler für diese Hydrazide in FAME dienen könnten (Abbildung 53). Die aus diesem Grund erzeugten Drei-Phasendiagramme für B100 (RME), Acethydrazid und Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Hexanol und Isobutanol bestätigen dies.

Neben den Phasendiagrammen zeigen zusätzlich auch die Lösungsenthalpieuntersuchungen, dass kurzkettige Alkohole gute lösungsvermittelnde Eigenschaften für FAME aufweisen, da sie die Acethydrazidmoleküle gut solvatisieren und in FAME löslich sind. Nachdem diese kurzkettigen Alkohole jedoch nicht in beliebigen Konzentrationen in fossilen Dieselmotorkraftstoffen gelöst werden können, mussten auch längerkettigere Alkohole betrachtet werden. In Kombination mit den gezielt angepassten Hydraziden konnten für B10 Kraftstoffe, in die zusätzlich 8 % (V/V) Isoamylalkohol bzw. 6 % (V/V) 1-Octanol beigemischt wurden die Löslichkeitsgrenzen von z.B. Pivalinsäurehydrazid deutlich über 0,12 % (m/m) bei etwa 25 °C verschoben werden. Dies ermöglichte weitere Test mit diesen Kraftstoffformulierungen.

4.4 Kältestabilitätsverhalten der Testkraftstoffe

Nachdem die Lösungsenthalpieuntersuchungen zeigten, dass der Lösungsvorgang von Hydraziden in Alkoholen endotherm ist und hierdurch die Löslichkeit mit sinkender Temperatur abnimmt, mussten zur Erstellung praxistauglicher, kältestabiler und DIN EN 590 konformer Kraftstoffformulierungen Kältestabilitätstests durchgeführt werden.

Es wurde getestet, ob die Hydrazide bei niedrigen Temperaturen stabil in Lösung bleiben oder als Kristalle ausfallen und damit die Filtergängigkeit des Kraftstoffs bei niedrigen Temperaturen nicht mehr den Normbedingungen entspricht.

Die Kältestabilitätstests wurden nach DIN EN 116 zur Bestimmung des Cold Filter Plugging Points (CFPP) durchgeführt.

Tabelle 24: CFPP Messwerte für B100 (RME) (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	CFPP in °C
BHT	0,160	-13,0
Benzoessäurehydrazid	0,099	-13,0
Pivalinsäurehydrazid	0,084	-11,0
2-Furansäurehydrazid	0,092	-12,0
Isonicotinsäurehydrazid	0,100	n.b.*
B100 (RME)		-14,0

*nicht bestimmbar, da Löslichkeitsgrenze überschritten

Tabelle 25: CFPP Messwerte für B10 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	CFPP in °C
BHT	0,160	-16,0
Benzoessäurehydrazid	0,099	n.b.*
Pivalinsäurehydrazid	0,084	-16,0
Anissäurehydrazid	0,121	n.b.*
B10		-16,0

*nicht bestimmbar, da Löslichkeitsgrenze überschritten

Tabelle 26: CFPP Messwerte für B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	CFPP in °C
Benzoessäurehydrazid	0,099	-16,0
Pivalinsäurehydrazid	0,084	-17,0
Anissäurehydrazid	0,121	-16,0
B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol		-17,0

Tabelle 27: CFPP Messwerte für Diesel R33 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	CFPP in °C
BHT	0,160	-22,0
Benzoessäurehydrazid	0,099	n.b.*
Pivalinsäurehydrazid	0,084	-24,0
2-Furansäurehydrazid	0,092	-24,0
Isonicotinsäurehydrazid	0,100	n.b.*
Diesel R33 Walther Tankstelle 14.11.2013		-22,0

*nicht bestimmbar, da Löslichkeitsgrenze überschritten

Tabelle 28: CFPP Messwerte für B7 mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	CFPP in °C
Pivalinsäurehydrazid	0,084	-18,0
B7		-19,0

Die CFPP Messwerte zeigen bei allen Proben, dass keine deutliche Verringerung der Kältestabilität durch Additivierung mit Hydraziden auftritt. Die maximale Verschlechterung der Kältestabilität trat bei B100 (RME) und einer Zugabe von Pivalinsäurehydrazid auf und betrug 3 °C. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass nach dem Lösungsvorgang und dem damit verbundenen Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen der Hydrazide die Solvatisierung sehr stabil erfolgt. Hierfür reicht die Polarität der Biodieselmoleküle schon im B10 Kraftstoff aus. Die Solvatisierung wird sehr wahrscheinlich durch die hohe Polarität der Hydrazide selbst stabilisiert, wobei die Konzentrationen der Hydrazide so gering sind, dass ein Aneinanderlagern und damit Ausfallen der einzelnen Hydrazidmoleküle nicht, nur sehr langsam oder nur in geringem Maß stattfindet. Um zu testen, ob die Kältestabilität auch bei herkömmlichen B7 Kraftstoffe erhalten bleibt, wurde ein Vergleichsversuch mit einem B7 mit Pivalinsäurehydrazid in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg durchgeführt. Hier zeigte sich ebenfalls der oben beschriebene Effekt und es kam lediglich zu einer Verringerung des CFPP-Werts von 1 °C (Tabelle 28).

Zu prüfen bleibt, ob andere Kältestabilitätseigenschaften wie der Cloud Point negativ durch Hydrazide beeinflusst werden. Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen aber, dass der Einsatz von Hydraziden als Antioxidantien bzw. stickoxidreduzierende Additive nicht grundsätzlich durch ihre mäßige Löslichkeit in Kraftstoff eingeschränkt wird.

4.5 Emissionsmessungen mittels AFIDA

Mit den im Kraftstoff gelösten Hydraziden wurden AFIDA-Brennkammerversuche durchgeführt, um den stickoxidreduzierenden Effekt der Hydrazide, welcher von Tanugula (2010) und Krahl et al. (2010) festgestellt werden konnte zu reproduzieren, näher zu untersuchen und die stickoxidreduzierende Wirkung zu optimieren.

Aufgrund der zum Messzeitraum im Prototypen- bzw. Entwicklungsstadium befindlichen AFIDA-Brennkammer wurden seitens der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft immer wieder zahlreiche Modifikationen an der Kammer vorgenommen (ASG – Analytik Service Gesellschaft, 2013). Hierdurch

ist ein Vergleich der Ergebnisse der zeitlich versetzt durchgeführten Messkampagnen nicht oder nur sehr eingeschränkt möglich. Innerhalb der Messkampagnen wird auf die aufgetretenen technischen Herausforderungen und Veränderungen gegenüber vorhergehenden Messkampagnen gesondert eingegangen.

Messkampagne 1

Die erste Messkampagne diente dazu, erste Erfahrungen im Umgang mit Stickoxidmessungen an der Brennkammer im vorhandenen Ausbaustadium zu erhalten und wurde bei Kammerbedingungen wie von Tanugula (2010) beschrieben durchgeführt (Kammertemperatur: 650 °C, Kammerdruck: 20 bar, Einspritzdruck: 1000 bar).

Zunächst wurden die nicht additivierten Referenzkraftstoffe B0 und B100 (RME) getestet. Anschließend wurden ein mit Benzoessäurehydrazid additiverter B100 (RME) getestet. Die Reihenfolge der Messungen erfolgte wie in Tabelle 29 dargestellt. Da zum Zeitpunkt der Messung die Verbindung zwischen dem Brennraum und dem Stickoxid-Messgerät noch nicht hergestellt war, mussten die Abgase dem Stickoxid-Messgerät provisorisch über Gasbeutel zugeführt werden. Das Stickoxid-Messgerät benötigte zudem einen ausreichenden Gasstrom über einen Zeitraum von etwa fünf Minuten, um in den Leitungen befindliche Umgebungsluft auszuspülen.

Die ersten drei Messungen der Kampagne zeigten, dass es zur Gewährleistung dieser Bedingungen nötig ist, mehrmals hintereinander Kraftstoff in die Brennkammer einzuspritzen und zu verbrennen, ohne die Abgase zwischen den Einspritzungen aus der Kammer abzuführen. Dies stellte außerdem sicher, dass die Stickoxidkonzentrationen in einem zuverlässig durch das Stickoxid-Messgerät erfassbaren Bereich (> 100 ppm) lagen.

Da eine Automatisierung der Mehrfacheinspritzung noch nicht erfolgt war und die Zeitintervalle zwischen den Einspritzungen händisch gesteuert wurden, ergaben sich zwischen den einzelnen Kraftstoffinjektionen unterschiedliche Zeitintervalle. Dies hatte zur Folge, dass vor jeder Einspritzung unterschiedliche Gastemperaturen in der Kammer vorhanden waren und eine sehr hohe Standardabweichung bei den gemessenen Stickoxidkonzentrationen entstand. Diese Standardabweichungen (von bis zu 44 ppm (entspricht 15 %)) ließen in der ersten Messkampagne deshalb keine Rückschlüsse auf NO_x -mindernde Eigenschaften der Hydrazide zu.

Ein weiterer Effekt, den die erste Messreihe aufdeckte war, dass es zu einem Drift zu niedrigeren Stickoxidkonzentrationen während der Absaugung des Abgases aus dem Gasbeutel in das Stickoxid-Messgerät kam, der auf eine Vermischung des Abgases mit Restluft in den Verbindungschläuchen zurückzuführen war. Aus diesem Grund wurden alle Messwerte zwei Minuten nach dem Anschließen des Gasbeutels abgelesen. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 29 zusammengefasst und zeigen bei einer vierfachen Einspritzung ein erwartbares Stickoxidkonzentrationsniveau zwischen etwa 250 und 400 ppm.

Tabelle 29: Zusammenfassung der ersten Messergebnisse mittels AFIDA-Brennkammer

Probe	NO _x -Konzentration in ppm nach 2 min	Anzahl der Einspritzungen	mittlere NO _x -Konzentration in ppm	Standardabweichung in ppm
B0	77	1	92	10
B0	99	1		
B0	99	1		
B0	362	4	388	14
B0	384	4		
B0	403	4		
B0	398	4		
B0	392	4		
B100 (RME)	213	4	281	44
B100 (RME)	244	4		
B100 (RME)	313	4		
B100 (RME)	311	4		
B100 (RME)	324	4		
B100 (RME) + Benzoessäurehydrazid	325	4	324	1
B100 (RME) + Benzoessäurehydrazid	322	4		
B100 (RME) + Benzoessäurehydrazid	325	4		
B100 (RME)	329	4	323	15
B100 (RME)	298	4		
B100 (RME)	325	4		
B100 (RME)	340	4		

Messkampagne 2

Nach den ersten Erfahrungen mit der Abgasentnahme des AFIDA-Systems wurde ein zu träges Ansprechverhalten des Gesamtsystems festgestellt. Aus diesem Grund wurde seitens der ASG – Analytik Service Gesellschaft entschieden, die Abgasentnahme noch einmal zu überarbeiten. Gleichzeitig wurde die softwareseitige Anbindung des Stickoxidanalysators vorangetrieben und abgeschlossen, sodass die Stickoxidmessungen softwareseitig über die Bedienoberfläche des AFIDA-Systems überwacht werden konnten. Die erzeugten Abgase mussten dem Stickoxidanalysator allerdings nach wie vor über Gasbeutel zur Verfügung gestellt werden. Da die Stickoxidkonzentrationen bei vorangegangenen Testmessungen während des Zuführens des Gases ständig abnahmen, wurde jeweils nach zwei und vier Minuten gemessen. Die Abnahme wurde auf vom Füllzustand des Gasbeutels abhängiges Einströmen des Abgases und damit bedingte Umgebungsluftzufuhr durch Undichtigkeiten zurückgeführt. Die Messungen wurden wie in Messkampagne 1 bei einer Kammertemperatur von 650 °C, einem Kammerdruck von 20 bar und einem Einspritzdruck von 1000 bar durchgeführt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Um sicherzustellen, dass während der Messkam-

pagne keine systematischen Fehler durch das Stickoxid-Messgerät aufgezeichnet werden, wurden in regelmäßigen Abständen Kalibriergase mit Stickoxidkonzentrationen von 449,1 ppm sowie 102,9 ppm gemessen. Die Messungen mit dem Prüfgas zeigten, dass während der Messreihe ein leichter Drift auftrat, der durch Reaktionen der Stickoxide des Prüfgases im Gasbeutel erklärt und als akzeptabel eingestuft wurde. Außerdem wurde getestet, ob zwei Einspritzungen in die Brennkammer ausreichen, um genügend Abgas für die Stickoxidmessungen zu erzeugen. Dies ließ einen Vorteil bezüglich der in Messkampagne 1 aufgetretenen hohen Standardabweichungen erwarten, weil lediglich ein einzelnes schlecht zu reproduzierendes Zeitintervall zwischen den beiden händisch zu startenden Einspritzungen liegt.

Tabelle 30: Messwerte der zweiten Messkampagne

laufende Nummer	Probe	Anzahl der Einspritzungen	NOx-Konzentration in ppm nach	
			2 min	4 min
1	B100 (RME)	2	158,0	159,0
2	B100 (RME)	2	189,0	190,7
3	Kal.-Gas (449,1)	-	439,8	442,3
4	B100 (RME)	2	190,6	191,8
5	Kal.-Gas (449,1)	-	434,2	433,8
6	Druckluft (Hausleitung)	-	3,8	2,2
7	B0	2	125,8	126,9
8	B0	2	196,7	197,7
9	Kal.-Gas (102,9)	-	103,2	-
10	B0	2	204,2	205,0
11	B0	2	237,9	239,0
12	Kal.-Gas (449,1)	-	443,0	444,1
13	B100 (RME)	2	186,5	188,2
14	B100 (RME)	2	177,5	178,2
15	Kal.-Gas (449,1)	-	429,5	-
16	Kal.-Gas (102,9)	-	101,7	-
17	B100 (RME)	2	196,0	196,9
18	B100 (RME)	2	189,1	190,2
19	Kal.-Gas (449,1)	-	424,0	-
20	Kal.-Gas (102,9)	-	101,4	-
21	B100 (RME) + 0,5% BSH	2	186,1	187,0
22	B100 (RME) + 0,5% BSH	2	202,4	203,9
23	Kal.-Gas (449,1)	-	419,2	-
24	Kal.-Gas (102,9)	-	100,8	-
25	B100 (RME) + 0,014 % BSH	2	112,5	113,3
26	B100 (RME) + 0,014 % BSH	2	202,4	203,0
27	B100 (RME) + 0,014 % BSH	2	200,4	201,0
28	B100 (RME) + 0,014 % BSH	2	209,3	209,4

Zum Test der Stabilität der Messungen wurden zunächst der festgelegte Referenzbiodiesel B100 (RME) sowie der festgelegte fossile Kraftstoff B0 untersucht. Die relative Standardabweichung der Messungen für den Referenzbiodiesel nach vier Minuten betrug 7 %, was für die folgenden Messungen nicht optimal aber tolerabel erschien.

Der Vergleich der additivierten Proben mit dem unadditivierten B100 (RME) ist in Abbildung 66 zu sehen.

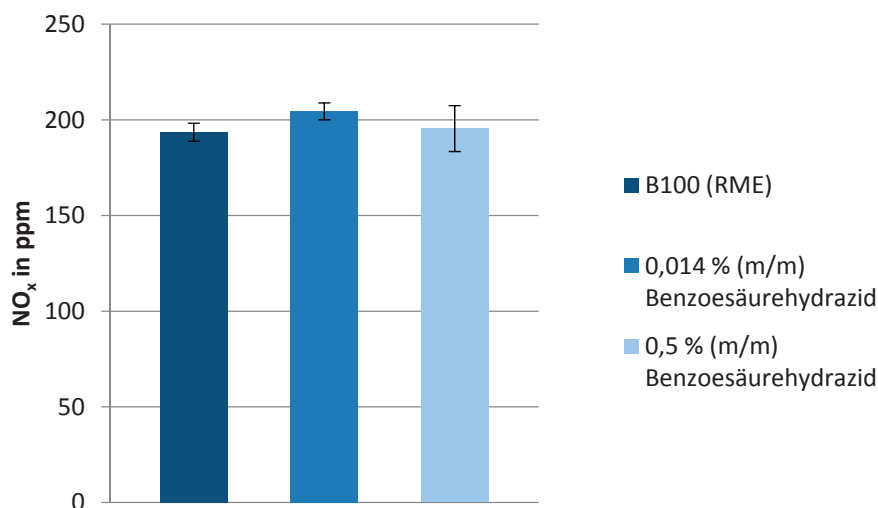


Abbildung 66: Vergleich der NO_x-Emissionen von additivierten und unadditivierten Proben (AFIDA-Messungen)

Die Messungen zeigen, dass entgegen der Erwartungen eine Additivierung von Biodiesel mit Benzoessäurehydrazid unter den gewählten Messbedingungen und im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Stickoxidemissionen hat. Außerdem zeigte sich, dass nach dem Wechsel eines Kraftstoffs im ersten Versuch tendenziell geringere Stickoxidkonzentrationen als bei den darauf folgenden auftraten (laufende Nummern 7, 10, 21 und 25). Weitergehende Wiederholungsmessungen zeigten dann einen stabileren Messwert. Dies lässt vermuten, dass der Messaufbau nach Umstellung auf eine neue Kraftstoffprobe einen Konditionierungsprozess durchläuft.

Messkampagne 3

Nachdem Messkampagne 2 bezüglich der Verbesserung von Stickoxidemissionen keine positiven Resultate lieferte, wurde zur Festlegung eines geeigneteren Betriebspunkts ein Kennfeld erzeugt (Abbildung 67). Beim Festlegen des Kennfelds wurden nur die zwei Minuten nach Überleitung in das Stickoxid-Messgerät gemessenen Stickoxidkonzentrationen berücksichtigt. Erstmalig erfolgte die direkte Einleitung des Abgasstroms in den Analysator mittels eines ungedrosselten Y-Stücks vor dem Messgeräteingang, d.h. ohne die Verwendung und Überführung des Abgases mittels Gasbeuteln.

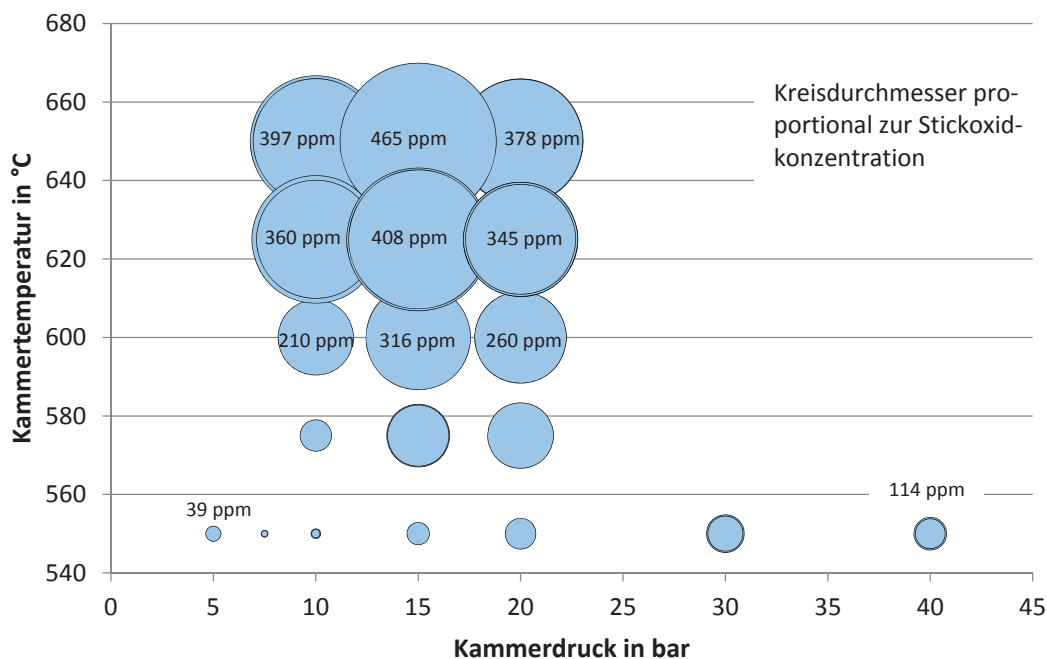


Abbildung 67: Versuchsreihe mit Referenzbiodiesel zur Festlegung des Betriebspunkts der AFIDA-Brennkammer (Einspritzdruck 1000 bar)

Um ein möglichst hohes Potenzial zur Stickoxidreduktion zu erhalten, wurden als Betriebspunkt für zukünftige Messungen eine Kammertemperatur von 650 °C und ein Kammerdruck von 15 bar gewählt.

Die in Abbildung 67 erkennbare Zunahme der Stickoxidemissionen bei zunehmender Kammer-temperatur erklärt sich durch die erhöhte Bildung von thermischen Stickoxiden. Die Abnahme der Stickoxidkonzentration im Abgas ab 15 bar Kammerdruck ist auf Verdünnungseffekte zurückzuführen, wenn bei konstanter Einspritzmasse durch den steigenden Kammerdruck mehr Luftmasse zur Verfügung steht.

Messkampagne 4

Mit dem in Messkampagne 3 festgelegte Betriebspunkt (Kammertemperatur: 650 °C; Kammerdruck: 15 bar) wurde eine Reihe weiterer Proben untersucht. Aufgrund der Erfahrungen aus den vorhergegangenen Messkampagnen wurde durch den Projektpartner eine kritische Düse (0,2 µm) in den Abgasstrang implementiert. Diese gewährte einen begrenzten und konstanten Gasstrom von der Brennkammer in Richtung Stickoxidanalysator. Außerdem wurde der gesamte Abgasstrang durch eine Beheizung ergänzt (150 °C), um ein Kondensieren von Abgasen im Abgasstrang zu verhindern. Durch diese Modifikationen genügte in dieser Messkampagne zur Messung der Stickoxidemissionen eine einzelne Einspritzung. Zur Vermeidung von Messfehlern und Konditionierungseffekten, wurden, wie in Kapitel 3.10 beschrieben, die letzten zwölf von 24 Messungen zur Mittelwertbildung herangezogen. Die Additivkonzentrationen wurden mit 0,1 % (m/m) in die Größenordnung der maximal als Kraftstoffadditiv üblichen Grenze gelegt. Um einen sich überlagernden negativen Effekt durch die Bildung von Kraftstoff-NO_x zu untersuchen, wurde außerdem getestet, ob eine Wirksamkeit der Additive bei einer sehr geringen Konzentration von minimal 0,025 % (m/m) bzw. einer sehr hohen Kon-

zentration von maximal 2 % (m/m) (plus Lösungsvermittler) vorliegt. Abbildung 68 bis Abbildung 71 zeigen die Ergebnisse der Messkampagne.

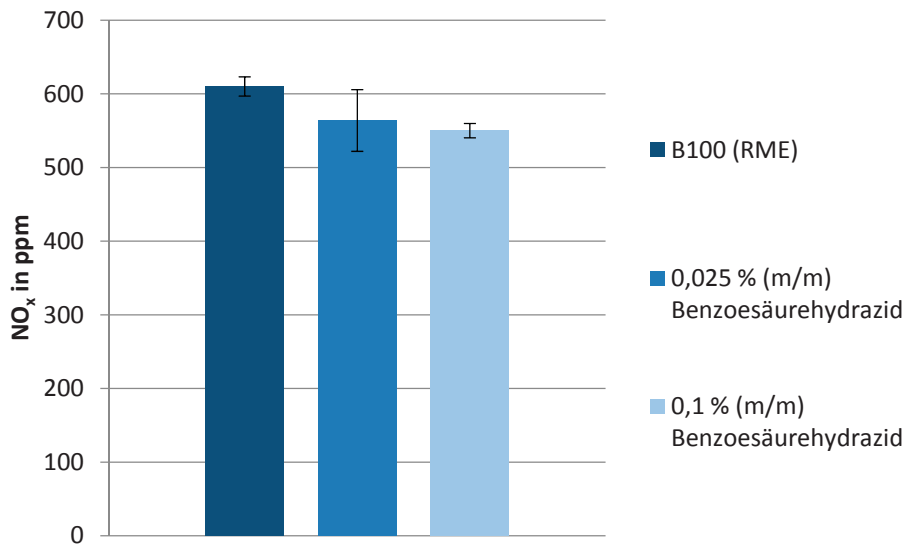


Abbildung 68: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Benzoessäurehydrazid additivierten Biodieselp Proben B100 (RME) (AFIDA-Messungen)

Abbildung 68 zeigt, dass in dieser Messreihe mit zunehmender Benzoessäurehydrazidkonzentration im Kraftstoff Stickoxidemissionen um bis zu 9,8 % reduziert werden können. Worauf die verhältnismäßig hohe Standardabweichung von 41,9 ppm (entspricht 7,4 %) bei einer Benzoessäurehydrazidkonzentration von 0,025 % (m/m) zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden.

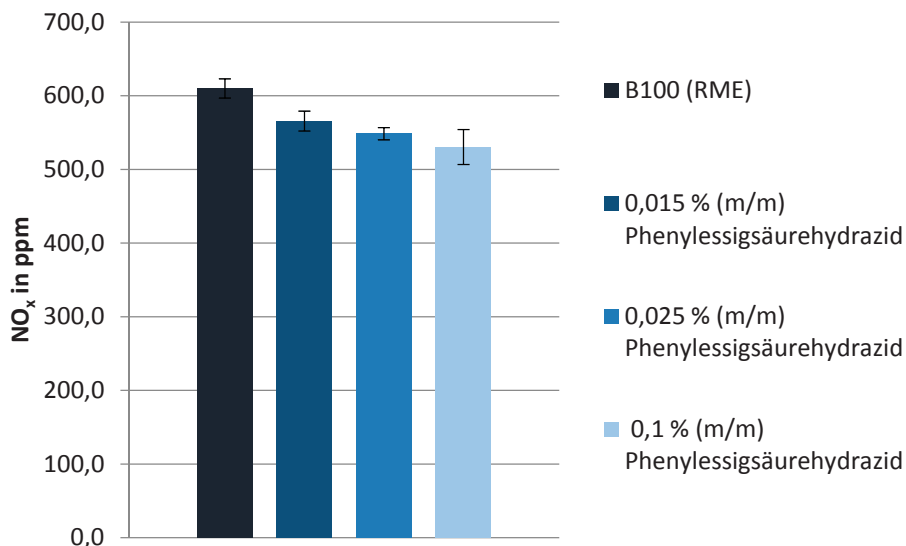


Abbildung 69: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Phenyllessigsäurehydrazid additivierten Biodieselp Proben B100 (RME) (AFIDA-Messungen)

Auch bei der Verwendung von Phenyllessigsäurehydrazid konnte in dieser Messkampagne die konzentrationsabhängige Wirksamkeit bei der Stickoxidreduktion gezeigt werden. Phenyllessigsäure-

hydrazid in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) reduzierte die Stickoxidemissionen um 13 % in den durchgeführten Brennkammerversuchen (Abbildung 69).

Bei den Messungen, bei denen Alkohole als Lösungsvermittler eingesetzt wurden, ist die Konzentrationsangabe des Alkohols so gewählt, dass das Verhältnis aus Kraftstoff und Alkohol konstant bleibt. Wird in die Mischung aus Kraftstoff und Alkohol eine weitere Komponente dazugegeben, ändert sich zwar die prozentuale Zusammensetzung des gesamten Gemischs, das Verhältnis aus Kraftstoff und Alkohol bleibt jedoch konstant, sodass ein Vergleich möglich wird.

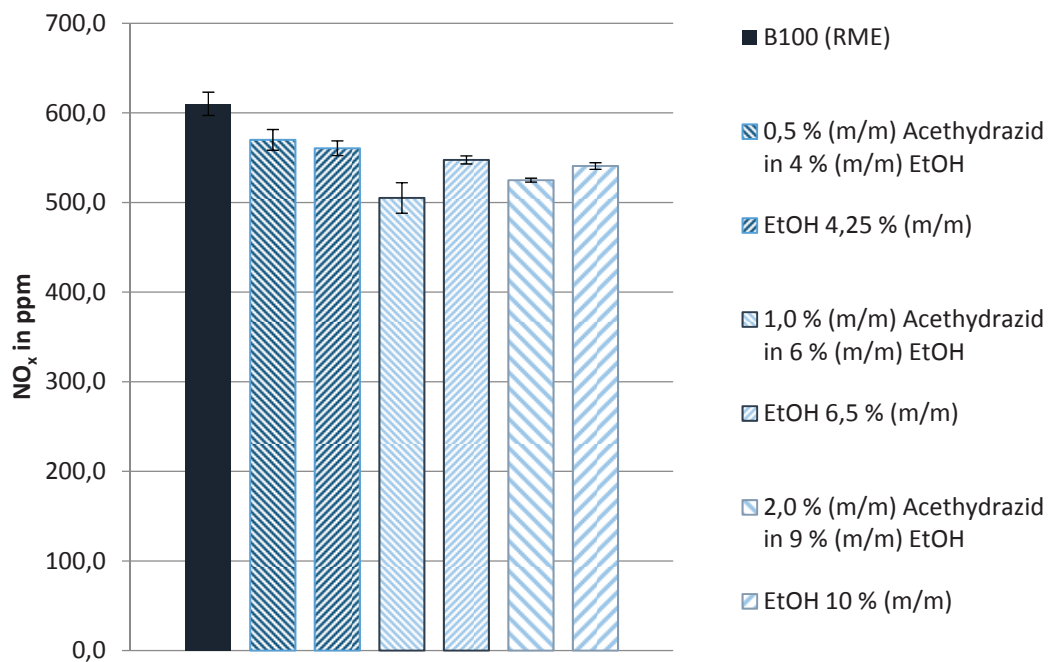


Abbildung 70: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Acethydrazid additvierten Biodieselproben mit Ethanol (EtOH) als Lösungsvermittler (AFIDA-Messungen)

Testreihen, in denen Acethydrazid als Additiv in RME und Ethanol als Lösungsvermittler eingesetzt wurden, zeigten im Vergleich zum unadditvierten Referenzbiodiesel B100 (RME), dass diese Kraftstoffformulierungen aufgrund der flammenkühlenden Wirkung von Ethanol (Yilmaz, 2012) erwartungsgemäß einen positiven Einfluss auf die Stickoxidemissionen haben (Abbildung 70). Überlagert wird der Effekt des Ethanols jedoch vom ebenfalls positiven Effekt des verwendeten Additivs. Um dies zu untersuchen, wurden jeweils Vergleichsmessungen mit Mischungen aus Biodiesel und Ethanol ohne Additiv durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass durch die Hydrazid-Additivierung tendenziell ein zusätzlicher positiver Effekt erreicht wird. Auffällig ist, dass bei der höchsten gewählten Additivkonzentration von 2 % (m/m) verglichen mit der Additivkonzentration von 1 % (m/m) trotz höherer Ethanolkonzentration (10 % (m/m)) ein Anstieg der Stickoxidemissionen festgestellt wurde. Dies deutet auf die Bildung von Kraftstoff-NO hin und lässt den Schluss zu, dass zur Reduzierung von Stickoxiden mittels Hydraziden eine optimale Additivkonzentration vorhanden sein muss.

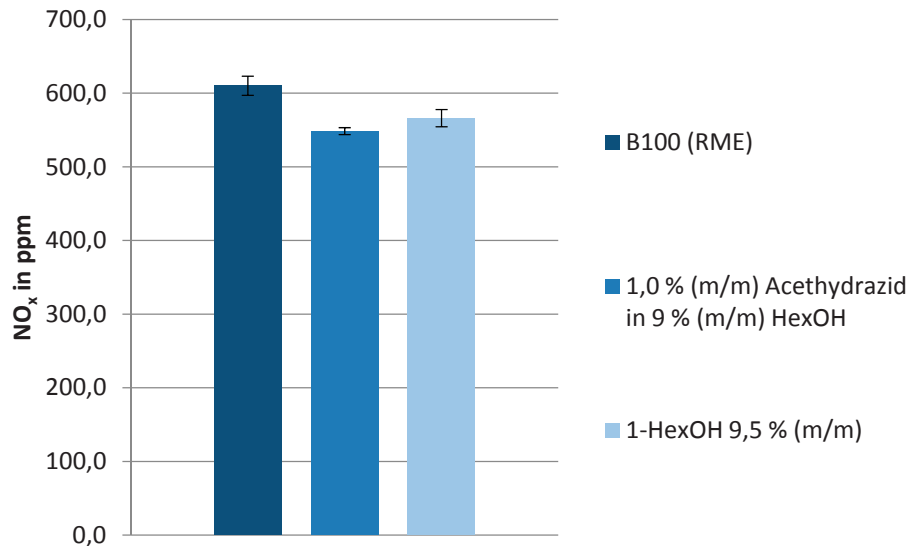


Abbildung 71: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Acethydrazid additvierten Biodieselpben mit 1-Hexanol (1-HexOH) als Lösungsvermittler (AFIDA-Messungen)

Um einen bezüglich des Dampfdrucks und Siedeverhaltens praxisnäheren Lösungsvermittler im Brennkammerversuch zu testen, wurden Acethydrazid auch mit 1-Hexanol in Biodiesel gelöst (Abbildung 71). Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Versuchen mit Ethanol. Die Stickoxidemissionen werden sowohl durch den Lösungsvermittler wie auch zusätzlich durch das Additiv verbessert.

Messkampagne 5

In Messkampagne 5 sollte geklärt werden, ob die stickoxidreduzierende Wirkung der Additive nur von der Anzahl eingebrachter Hydrazidgruppen oder auch von der Struktur des Carbonsäurerests im Hydrazid abhängt. Hierzu wurden Pivalinsäurehydrazid, Benzoessäurehydrazid, Phenyllessigsäurehydrazid und Furansäurehydrazid in gleicher molarer Konzentration von 22,5 mmol/kg in Biodiesel gegeben. Dies entspricht etwa 0,5 % (m/m) BHT und abhängig von der Molmasse des Hydrazids zwischen 0,26 % (m/m) und 0,34 % (m/m). Um die Daten aus Messkampagne 4 zu verifizieren, wurden zusätzlich alle ohne Lösungsvermittler in B100 (RME) löslichen Hydrazide mit einer Konzentration von 0,1 % (m/m) erneut getestet. Da Varatharajan et al. (2011) einen positiven Effekt von BHT auf die Stickoxidemissionen feststellte, wurden außerdem Proben mit BHT additiviert und getestet. Zu Vergleichszwecken wurden hierfür ebenfalls 0,1 % (m/m) und 22,5 mmol/kg als Additivkonzentrationen gewählt. Abbildung 72 zeigt die Auswertung der Messreihe mit einer Additivkonzentration von 0,1 % (m/m). Abbildung 73 zeigt die Auswertung der Messreihe mit einer Additivkonzentration von 22,5 mmol/kg.

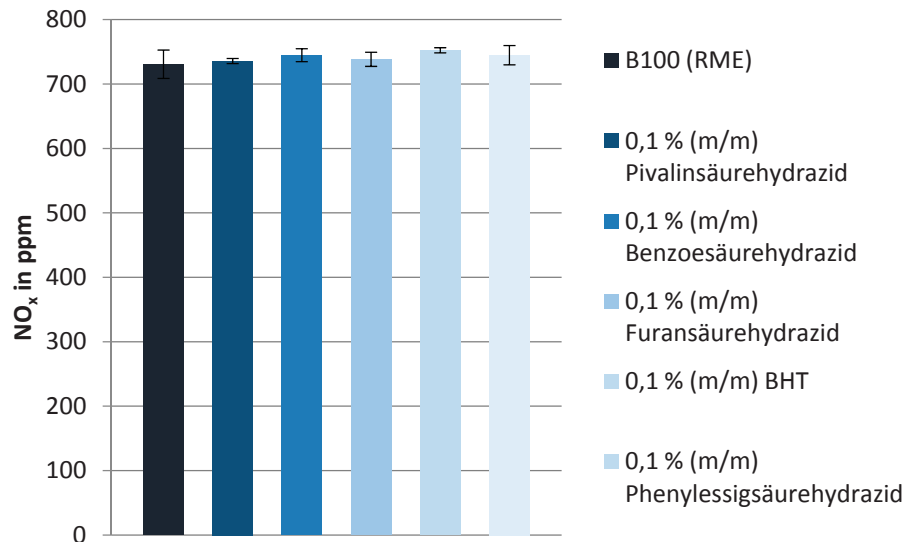


Abbildung 72: Vergleich der Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests mit verschiedenen Additiven (Konzentration 0,1 % (m/m))

Hingegen aller Erwartungen konnten die in Messkampagne 4 gefunden Stickoxidreduktionen nicht wiedergefunden werden (Abbildung 72). Ein Grund hierfür kann die geänderte Auswertemethode sein. Durch die erstmalige Nutzung der digitalen Daten des Stickoxid-Messgeräts, durch welche der Verlauf der Stickoxidkonzentrationen am Messgerät kontinuierlich aufgezeichnet werden konnte, wurde es möglich, den Maximalwert der während der Messung auftretenden Stickoxidkonzentrationen zu bestimmen. Dieser wurde dann zur Auswertung herangezogen. Zudem veränderte sich im Vergleich zu Messkampagne 4 die Zuleitung zum Messgerät dahingehend, dass eine eingebaute Drossel zur Aufteilung des Abgases umgebaut wurde. In der Fehlerdiskussion mit der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft wurden ebenfalls eine unabsichtlich geänderte Drosseleinstellung und/oder eine nicht korrekte Erfassung des Maximalwerts in Messkampagne 4 für möglich gehalten.

Neben den untersuchten Hydraziden konnte auch BHT nicht zu einer Verminderung der Stickoxidemissionen führen (Abbildung 72 und Abbildung 73). Varatarajan et al. (2011) stellte im Motorversuch mit Jatropaölmethylester fest, dass eine BHT Additivierung mit 0,025 % (m/m) zu 14,51 % Stickoxidreduktion führt. Da laut Varatarajan et al. (2011) die Antioxidantien dafür sorgen, dass reaktive Radikale während der Verbrennung abgefangen werden können und so die Bildung von prompten Stickoxiden abgesenkt wird, müsste ein Effekt unabhängig von den Unterschieden zwischen Motorversuch und Brennkammerversuch erkennbar sein. Im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit konnten diese differierenden Ergebnisse nicht aufgeklärt werden.

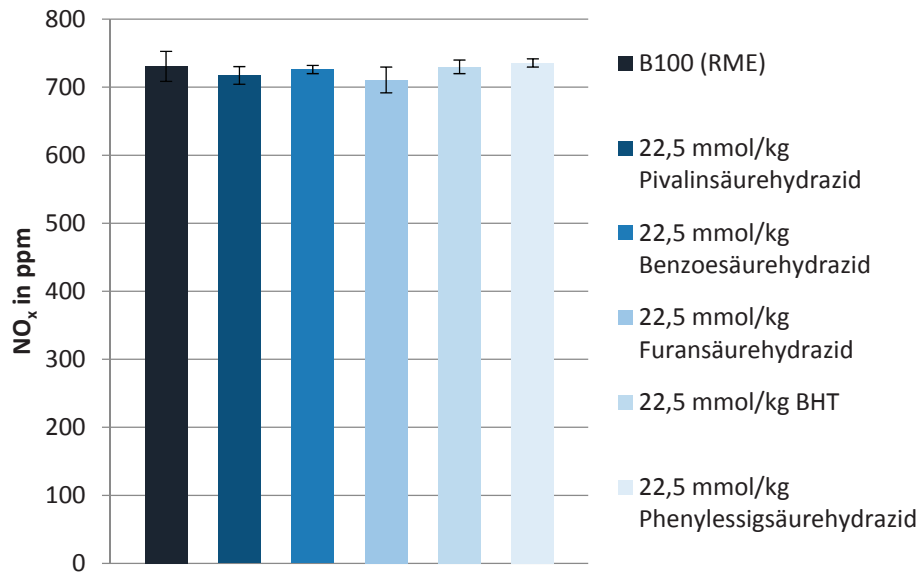


Abbildung 73: Vergleich der Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests mit verschiedenen Additiven (Konzentration 2,25 mmol/kg)

Messkampagne 6

Vor Messkampagne 6 musste aufgrund eines Defekts an der Einspritzung, seitens ASG – Analytik Service Gesellschaft, die Ansteuerung der Einspritzeinheit ausgetauscht werden. Dies bewirkte eine Vergrößerung der eingespritzten Kraftstoffmasse und durch die höheren Verbrennungs-temperaturen insgesamt höhere Stickoxidemissionen. Messungen mit nicht additiviertem B100 (RME) ergaben bis zu 1500 ppm Stickoxide im Abgas. Zudem wurde in Messkampagne 6 ein Drift im Messsignal erkannt, welcher Rückschlüsse auf eventuelle Stickoxidreduktionen durch Additive nicht zulässt und in Messkampagne 7 näher untersucht wurde (Abbildung 74).

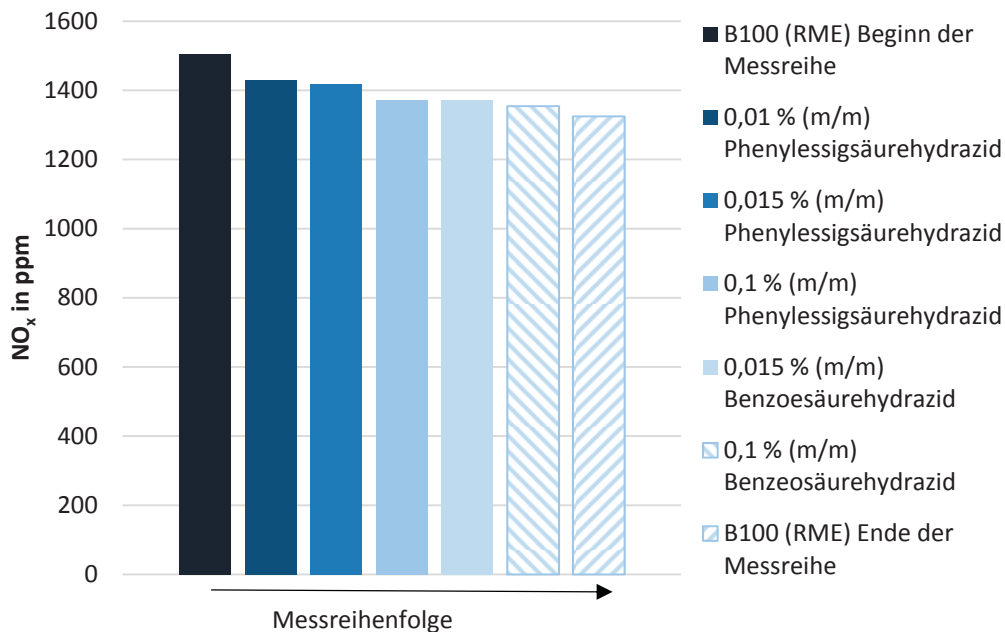


Abbildung 74: Drift von Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests während einer Messreihe mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Messkampagne 7

Messkampagne 7 diente der Aufklärung des Driftverhaltens. Hierfür wurde eine über 24 Stunden andauernde Messreihe durchgeführt, in welcher immer wieder der gleiche Kraftstoff B100 (RME) getestet wurde. Die gemessenen Stickoxidemissionen sind in Abhängigkeit des Messzeitpunkts in Abbildung 75 dargestellt. Es zeigte sich, dass innerhalb der 24-stündigen Messzeit nicht tolerierbare Schwankungen von 28 % auftraten. Für den Drift in den Messreihen wurde seitens ASG – Analytik Service Gesellschaft der Stickoxidanalysator der Firma Ecophysics verantwortlich gemacht. Nach der Reparatur des Stickoxidanalysators wurde in den folgenden Messreihen zusätzlich immer wieder eine Kalibration des Stickoxidanalysators mittels Kalibriergas durchgeführt, um nach wie vor auftretende Schwankungen (bis 5 %) zu minimieren.

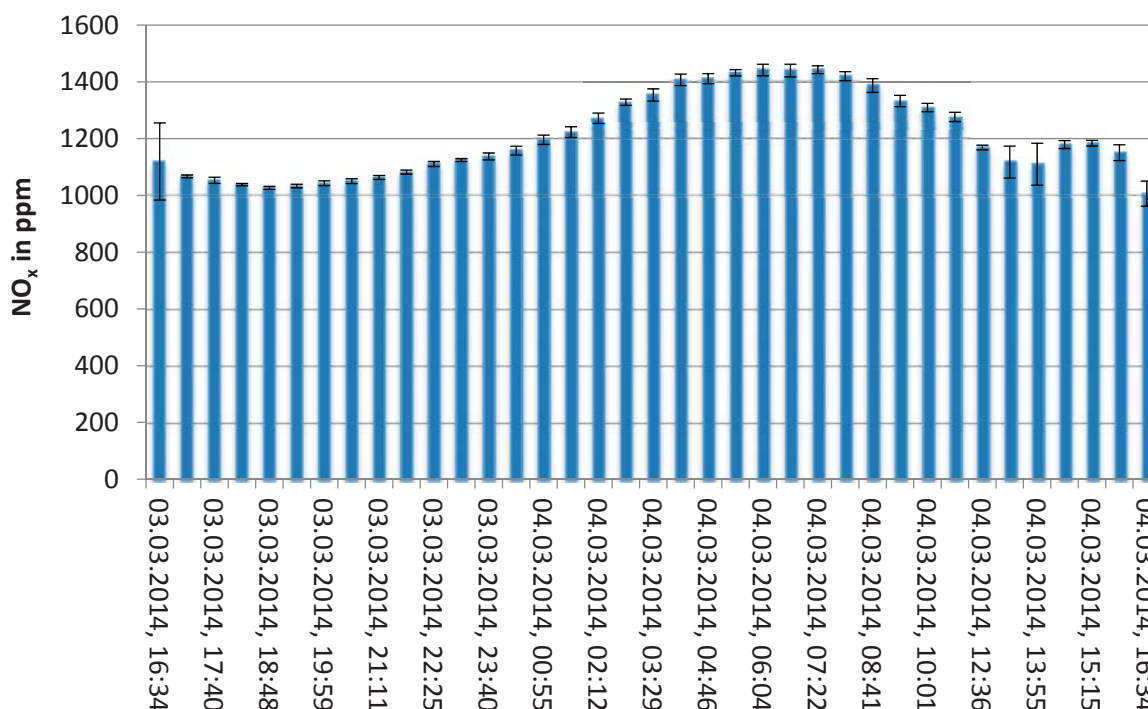


Abbildung 75: AFIDA-Brennkammermessungen über 24 Stunden verteilt mit B100 (RME)

Messkampagne 8

Nach der Behebung des Driftverhaltens wurde zu Testzwecken eine weitere Messreihe mit konstanter molarer Additivkonzentration durchgeführt. Neben B100 (RME) wurde auch Diesel R33 in die Messkampagne aufgenommen, um eventuelle Wechselwirkungen zwischen dem Additivpaket eines premium Kraftstoffs und Hydraziden feststellen zu können. Außerdem konnte gezeigt werden, welche Unterschiede in den Stickoxidemissionen zwischen Diesel R33, einem reinen B100 (RME) und B0 in Brennkammerversuchen dargestellt werden können und ob sich diese mit Literaturwerten decken.

Auch in diesen Messreihen konnte weder die durch Varatarajan et al. (2011) in Motorversuchen erreichte Stickoxidreduktion durch BHT, noch die von Tanugula (2010) beschriebene und in Messkampagne 4 gezeigte Stickoxidreduktion in AFIDA-Brennkammerversuchen durch Hydrazide nachgewiesen bzw. reproduziert werden (Abbildung 76 und Abbildung 77). Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten zwischen den einzelnen Proben keine Unterschiede gefunden werden. Das Ausbleiben eines

Effekts könnte auf die baulichen Veränderungen der AFIDA-Brennkammer seit den Messungen von Tanugula (2010) zurückzuführen sein. Bei der vermuteten selektiven Reduktion von thermischem NO durch Hydrazide ist der Zeitpunkt der Freisetzung der reduzierenden Spezies zentral. Wird das Reduktionsmittel freigesetzt während die Temperatur noch nicht zur Dissoziation von Sauerstoff und damit zur Bildung von thermischen Stickoxiden ausreicht, oxidiert das Reduktionsmittel bevor selektiv Stickoxide reduziert werden können. Werden die reaktiven Spezies hingegen zu spät in der Flamme freigesetzt, dann reicht das reduzierende Potenzial nicht aus, um effektiv in die exponentielle Kinetik der Stickoxidbildung einzugreifen und der Zeldovich-Mechanismus kann nicht mehr abgebrochen oder verlangsamt werden. Die oben beschriebenen umfangreichen Veränderungen am Einspritzsystem der AFIDA-Brennkammer seit den Messungen von Tanugula (2010), die deutlich andere Einspritzmengen und Zündverzögerungen (Stein, 2013b) zur Folge hatten, könnten dafür sorgen, dass andere Brennverläufe stattfinden und der optimale Zeitpunkt zur Freisetzung der reduzierenden Spezies verfehlt wird. Veränderungen im Betriebspunkt bezüglich Kammertemperatur, Einspritzdruck und Kammerdruck könnten gegebenenfalls dafür sorgen, dass dieses Optimum wieder erreicht wird und Effekte sichtbar werden. Bisher wurden diese Tests allerdings nicht durchgeführt.

Bezüglich der Möglichkeit, durch radikalfangende Eigenschaften der Additive die Bildung von promptem NO zu reduzieren, ist eine Interpretation der gemessenen Daten nur schwer möglich, da auch die von BHT bekannte Stickoxidreduktion nicht nachgewiesen werden konnte. Der zur Bildung von promptem NO bekannte Fenimore-Mechanismus, in den durch radikalfangende Spezies eingegriffen werden könnte, setzt bei bedeutend niedrigeren Temperaturen (um 1000 K) ein als der Zeldovich-Mechanismus. Grund hierfür ist die Aktivierungsenergie der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$, welche nur 92 kJ/mol im Vergleich zu 318 kJ/mol für die Bildung von thermischem NO beträgt (Warnatz et al., 2001). Auch hier ist allerdings eine Temperaturabhängigkeit der Kinetik zu beobachten, welche aufgrund der Komplexität der Reaktionen weit weniger gut beschrieben ist als der Zeldovich-Mechanismus (Dean et al., 1991). Die Temperaturabhängigkeit hat zur Folge, dass auch bei der Reduktion von promptem NO ein idealer Zeitpunkt zur Freisetzung von radikalfangenden Spezies vorhanden sein muss, welcher in den vorliegenden Untersuchungen eventuell nicht erreicht wurde.

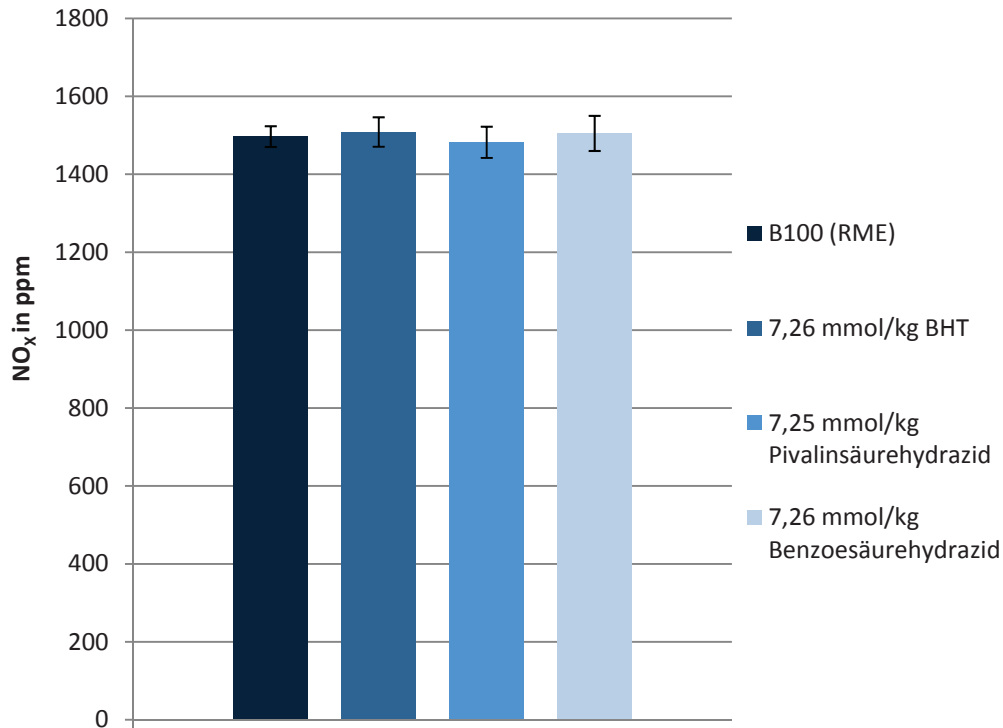


Abbildung 76: AFIDA-Brennkammermessung mit B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

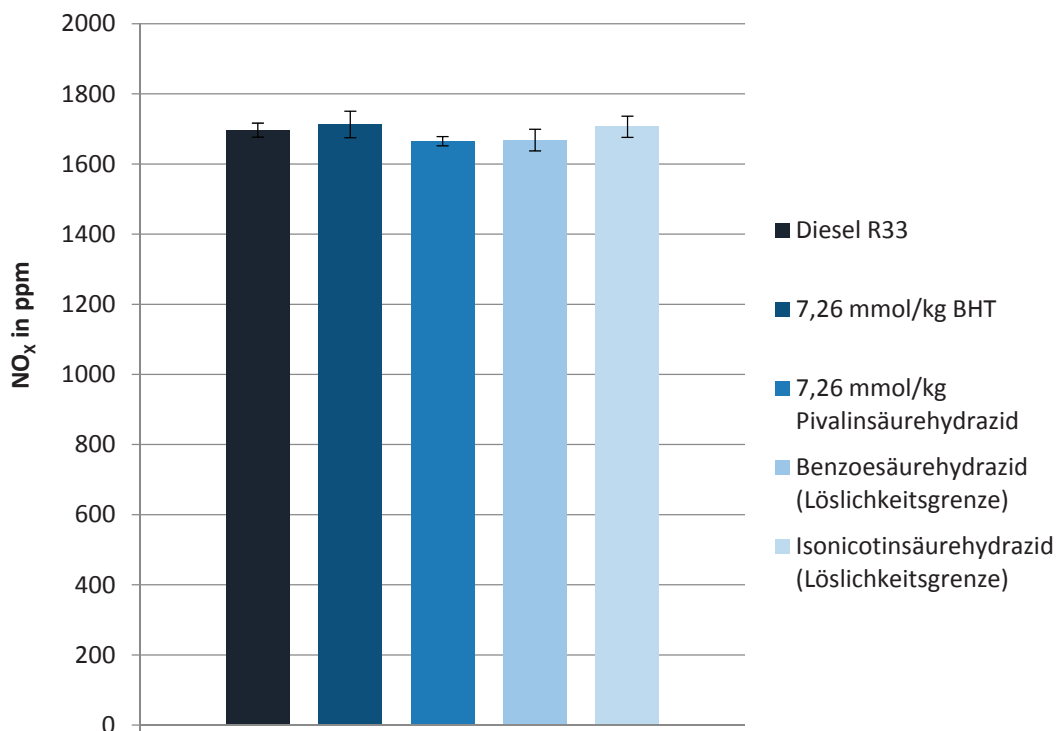


Abbildung 77: AFIDA-Brennkammermessung mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg bzw. Löslichkeitsgrenze)

Der Vergleich der nicht zusätzlich additivierten Kraftstoffe Diesel R33, B0 und B100 (RME) (Abbildung 78) steht im Kontrast zu Literaturangaben von Stickoxidemissionsuntersuchungen in Motorläufen. Vielfach konnte gezeigt werden, dass ohne eine Anpassung des Motormanagements bei der Umstel-

lung von fossilem Dieseldieselkraftstoff auf Biodiesel ein Anstieg der Stickoxidemissionen zu beobachten ist (Schmidt, 2014; Bär et al., 2014; Lapuerta et al., 2008; EPA, 2002; Hoekman und Robbins, 2012). In den Brennkammernmessungen hat reiner Biodiesel jedoch niedrigere Stickoxidemissionen als der verwendete fossile Dieseldieselkraftstoff.

Mueller et al. (2009) gehen davon aus, dass Rußpartikel durch sogenannte Rußstrahlung Wärme aus der Flamme heraustragen können. Bei hohen Rußkonzentrationen können damit größere Wärmemengen aus der Flamme entfernt werden. Durch diese Kühlung der Flamme entstehen weniger Stickoxide. Da bei der Verbrennung von Biodiesel weniger Ruß entsteht, herrscht in der Flammenfront eine höhere Temperatur und es entstehen mehr Stickoxide im Vergleich zu fossilem Dieseldieselkraftstoff. Ein möglicher Unterschied zwischen Motor- und Brennkammeruntersuchungen ist die isochore Verbrennung in der Brennkammer. Die Verwirbelung der Ladung, die in Motorversuchen durch die Bewegung des Kolbens entsteht, ist in der Brennkammer deutlich geringer ausgeprägt, weshalb weniger Ruß aus der Flamme ausgetragen wird. Die Kühlung durch Partikel, die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen gebildet werden, kann dann nur in geringerem Maße auftreten. Der höhere Brennwert von fossilem Dieseldieselkraftstoff (45 MJ/kg Hahne, 2004) gegenüber B100 (RME) (40 MJ/kg Lang et al., 2001) überkompensieren dann den kühlenden Effekt der Partikel.

Darüber hinaus müssen auch Unterschiede zwischen Brennkammer- und Motorversuchen beim Einspritzvorgang und bei der Strahlausbreitung in Betracht gezogen werden. Da bei Brennkammerversuchen Drall und Verwirbelungen fehlen, spielen Kraftstoffeigenschaften, welche die Strahlausbreitung und damit das Brennverhalten beeinflussen, eine stärkere Rolle. Unterschiede in Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte zwischen den Kraftstoffen können unter isochoren Brennkammerbedingungen andere Auswirkungen haben als in Motorläufen. Im Rahmen dieser Arbeit kann der Effekt nicht abschließend erklärt werden.

Im Vergleich zur Pumpe-Düse- oder Pumpe-Leitung-Düse-Motoreinspritzung ergibt sich in den Brennkammerversuchen außerdem der Unterschied, dass die Kompressibilität des Kraftstoffs keine Rolle spielt. Im Gegensatz zu diesen Motoreinspritzanlagen, bei denen die Hochdruckpumpe eine Druckwelle in Richtung Einspritzdüse sendet, liegt der Druck bei Brennkammerversuchen (ähnlich wie bei Common Rail Systemen) konstant am Injektor an.

Zur Klärung der aufgetretenen Effekte wäre ein optischer Zugang zur Brennkammer sinnvoll, sodass sowohl das Einspritzverhalten, wie auch flammenchemische Vorgänge beobachtet werden können.

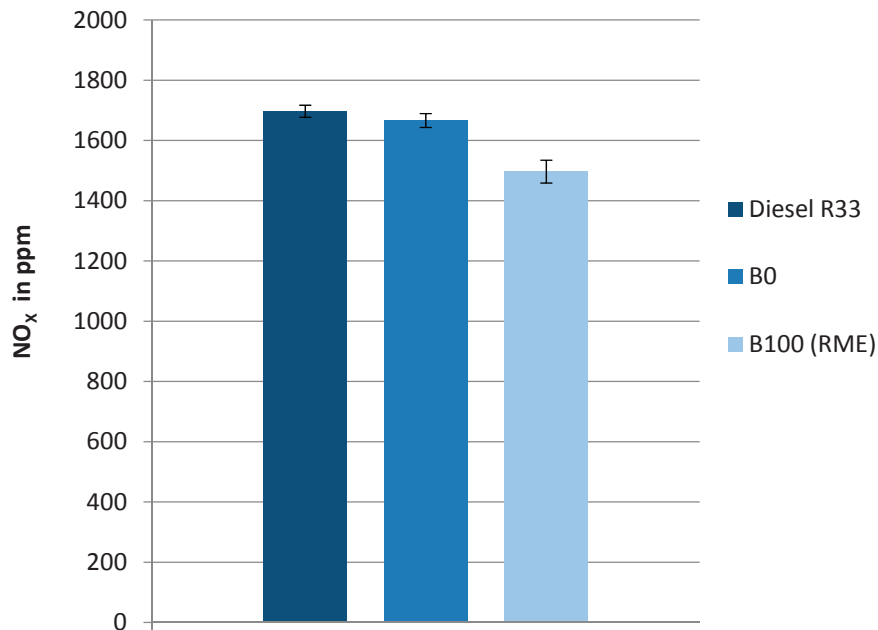


Abbildung 78: Vergleich von AFIDA-Brennkammermessungen mit Diesel R33, B100 (RME) und B0

Der Vergleich zwischen Diesel R33 und B0 zeigt keine signifikanten Unterschiede. Auch dies steht im Kontrast zu Motorversuchen. Der in Abbildung 79 dargestellte Ausschnitt (7,0 bis 7,5 min – Vollast, mittlere Drehzahl) aus Emissionsdaten von LKW-Motorversuchen (OM 904 LA der Daimler AG) im ETC (european transient cycle) mit Diesel R33, fossilem Dieselkraftstoff (DK) und RME lässt erkennen, dass fossiler Dieselkraftstoff gegenüber Diesel R33 in Motorversuchen Nachteile im Stickoxidemissionsverhalten aufweist. Die Daten wurden aus Rohdaten von Pabst (2015) gewonnen und es ist darauf hinzuweisen, dass der in diesen Versuchen verwendete Diesel R33 nicht das übliche Additivpaket der Firma ERC – Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH enthielt (Pabst, 2015).

Götz et al. (2014) konnte hingegen zeigen, dass in PKW-Motoren durchschnittlich mit einem Anstieg von Stickoxidemissionen bei der Verwendung von Diesel R33 zu rechnen ist. Eine Erklärung für diese gegensätzlichen Trends zwischen PKW und LKW Motoren bei Verwendung von Kraftstoffen mit hohem HVO Anteil konnte bisher nicht gefunden werden (Götz et al., 2014; Singer et al., 2015). Auch Singh et al. (2015) stellen bei der Verwendung von reinem HVO oder Kraftstoffen mit hohem HVO-Anteil eine erhöhte Stickoxidemission fest. Millo et al. (2015) stellen beim Vergleich zwischen HVO B30 (RME), B30 mit herkömmlichem Dieselkraftstoff und reinem Dieselkraftstoff nur geringe bzw. keine signifikanten Unterschiede in den NO_x-Emissionen eines PKW Motors fest. No (2014) fasst in seinem Review zusammen, dass in den meisten Fällen beim Einsatz von HVO mit einer Reduktion von Stickoxidemissionen zu rechnen ist, wenngleich zwei Studien angeführt werden, in denen es bei leichten Dieselmotoren zu einem Anstieg der Stickoxidemissionen kommt (Rantanen et al., 2005; Sugiyama et al., 2012).

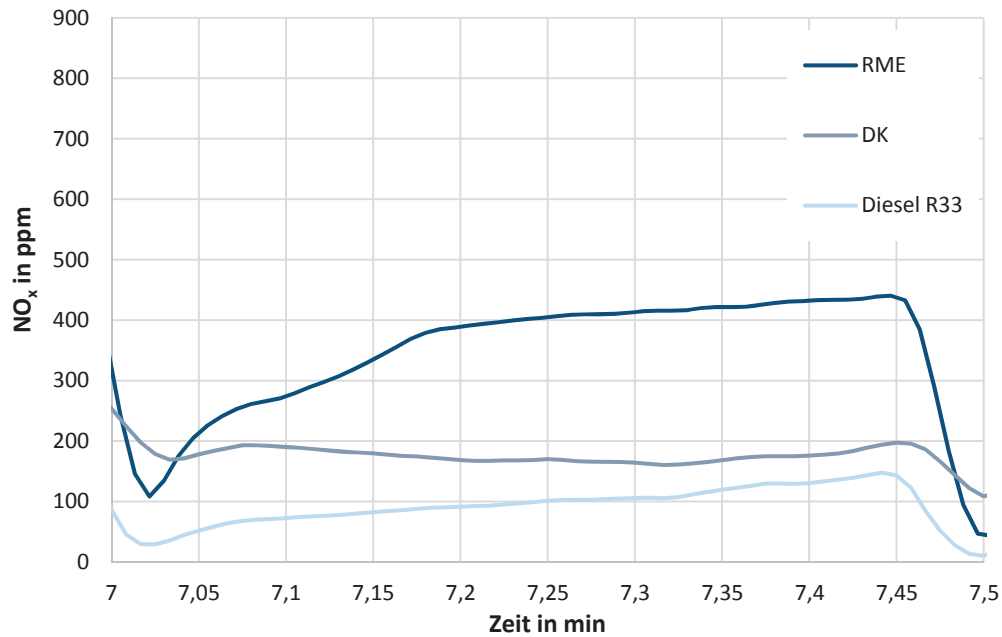


Abbildung 79: Ausschnitt aus Stickoxidemissionsdaten von Motorversuchen mit verschiedenen Kraftstoffen im ETC (Pabst, 2015)

Messkampagne 9

Messkampagne 9 hatte zum Ziel die in Messkampagne 8 gewonnenen Daten zu B100 (RME) zu reproduzieren und zusätzlich doppelte Additivkonzentrationen von 14,52 mmol/kg zu testen (Abbildung 80). In einer zusätzlichen Messreihe wurden die gleichen Proben nicht mit synthetischer Luft, sondern mit einem Brenngas aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff verbrannt (Abbildung 81). Hierdurch konnte gezeigt werden, ob die Hydrazide signifikante Mengen sogenannter Kraftstoffstickoxide verursachen, die entstehen wenn im Kraftstoff gebundener Stickstoff während der Verbrennung oxidiert. Da im Ladegas kein Stickstoff zur Verfügung steht, kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Stickoxide nur auf Stickstoff der im Kraftstoff gebunden ist, zurückzuführen sind.

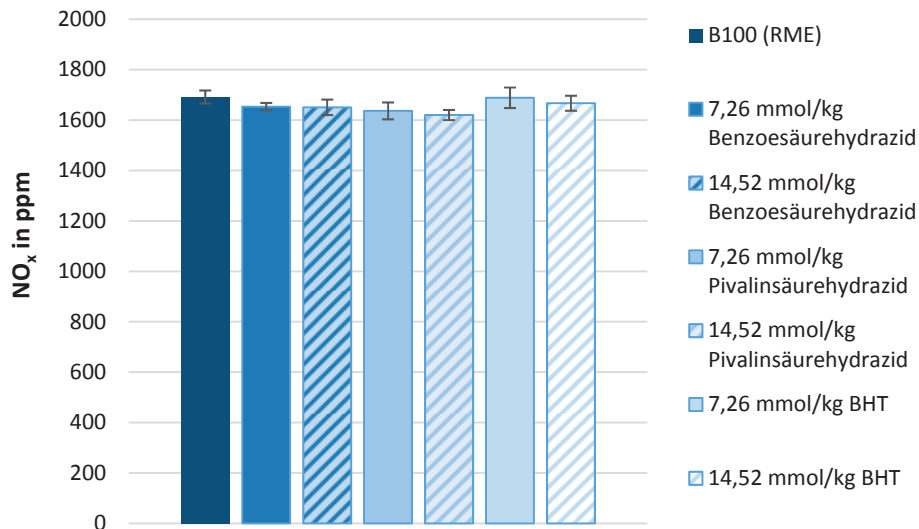


Abbildung 80: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen

Es zeigt sich, dass auch in der Wiederholungsmessreihe mit den gleichen Proben wie in Messkampagne 8 kein Einfluss der Hydrazide auf die Stickoxidemissionen nachzuweisen ist. Weder Konzentrationen von ca. 0,1 % (m/m) die mit molaren Konzentrationen von 7,26 mmol/kg realisiert sind, noch die doppelte Menge von 14,52 mmol/kg konnten Stickoxidemissionen reduzieren.

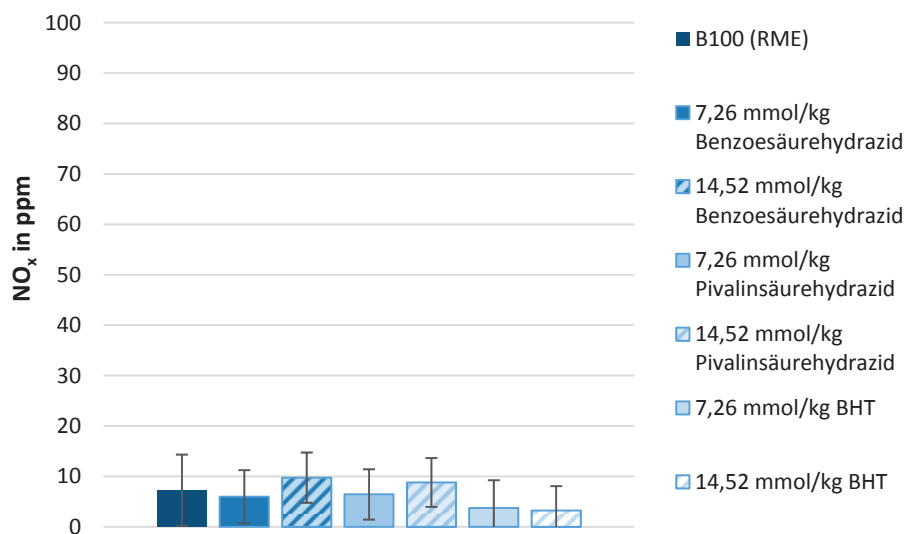


Abbildung 81: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen

Abbildung 81 zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit der AFIDA-Brennkammer kein Anstieg der Stickoxidemissionen, durch Additivierung mit Hydraziden, gefunden werden kann. Alle Messungen zeigen Stickoxidkonzentrationen von unter 20 ppm Kraftstoffstickoxiden.

Zusammenfassung der AFIDA-Messkampagnen

Zusammenfassend müssen Brennkammermessungen mit dem derzeitigen Ausbaustand und den gewählten Versuchsparametern (Kammertemperatur: 650 °C; Kammerdruck: 15 bar; Einspritzdruck: 1000 bar) kritisch betrachtet werden. Da eine Reproduktion der Stickoxidminderung aus Messkampagne 4 nicht wieder erreicht werden konnte, muss darüber nachgedacht werden, die Versuchsparameter erneut systematisch anzupassen, sodass stickoxidreduzierende Spezies in der Flamme zum optimalen Zeitpunkt freigesetzt werden. Nur so kann das Potenzial der Additive untersucht und optimiert werden. Dass ein Vergleich zwischen Motorversuchen und Brennkammerversuchen nur sehr eingeschränkt möglich ist, zeigten zudem auch Versuche mit Antioxidantien wie BHT, welches in zahlreichen Studien Stickoxide in Motorversuchen reduzieren konnte, diesen Effekt in Brennkammertest aber nicht hervorrief.

Die großen Vorteile des geringen Kraftstoffverbrauchs und der Zeitersparnis in Brennkammerversuchen lassen eine gezielte Suche nach Brennkammereinstellungen, die einen Vergleich zwischen Motor- und Brennkammeremissionen ermöglichen dennoch lohnenswert erscheinen. Hierzu müssten Emissionsmessungen von Motorversuchen mit Brennkammertests verglichen und realitätsabbildendere Brennkammereinstellungen gefunden werden.

Die vielversprechenden Ergebnisse aus Messkampagne 4 und die in Kapitel 2.4.2 beschriebenen antioxidativen Eigenschaften von Hydraziden geben Hinweise darauf, dass Hydrazide durch radikalfangende oder reduzierende Zerfalls- oder Verbrennungsprodukte Stickoxidemissionen mindern können, auch wenn die vorliegenden Daten kein zweifelsfreies Bild zeichnen können. Die Ergebnisse aus Messkampagne 9 zeigen zudem, dass beim Einsatz von Hydraziden zur Oxidationsstabilisierung nicht mit zusätzlichen Kraftstoffstickoxidemissionen zu rechnen ist.

4.6 Emissionsmessungen am Farymann Einzylinder Testmotor

Damit zur Überprüfung möglicher stickoxidreduzierender Eigenschaften nicht ausschließlich Brennkammerversuche mit Hydraziden durchgeführt werden, wurden auch Motorversuche in die Versuchsplanung aufgenommen. Der Nachteil der isochoren Verbrennung in Brennkammeruntersuchungen kann damit vermieden werden. Da es sich bei den Hydraziden um bisher noch nicht in Motorversuchen getestete Additive handelt, wurde kein Vollmotor, sondern ein relativ robuster Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W gewählt, der schon von Schmidt (2014) und Munack et al. (2013) mit experimentellen Kraftstoffen betrieben wurde. Zudem benötigt der Motor verhältnismäßig kleine Kraftstoffvolumina von etwa vier Litern pro Test, während in Vollmotoren etwa 40 bis 50 L Kraftstoff und entsprechend mehr Additive von Nöten sind.

Der gefahrene 5-Punkte-Test, bei dem die Betriebspunkte einen weiten Bereich im Motorkennfeld abdecken, ist in Kapitel 3.11 näher beschrieben. Dieser Test hat sich für Farymann Einzylinder-Dieselmotoren schon in früheren Arbeiten bewährt (Technische Daten Farymann und Datenblatt, 2008; Schmidt, 2014; Siwale et al., 2013).

Als Kraftstoffe für die Motorversuche fanden B100 (RME), sowie drei additivierte B100 (RME) mit je 0,1 % (m/m) Benzoessäurehydrazid, Pivalinsäurehydrazid und BHT Verwendung. Die Konzentrationen entsprechen einer realistischen Konzentration von Antioxidantien im Kraftstoff, sodass Messdaten auch mit Literaturwerten verglichen werden können. Mittels BHT erreichten unter anderem Varatha-

rajan et al. (2011), Ileri und Kocar (2013) und Rizwanul et al. (2014) Stickoxidreduktionen in Motorversuchen, weswegen es als Kontrolladditiv auch hier verwendet wurde. Außerdem kam zu Vergleichszwecken ein B0 (Aral Ultimate Diesel) zum Einsatz.

Jeder Kraftstoff wurde einmal an jedem Messpunkt für mindestens drei Minuten getestet und währenddessen das Detektorsignal des Stickoxidanalysators aufgezeichnet. Einen typischen Verlauf der Detektorsignale zeigt Abbildung 82. Die Spitze im Signal zwischen den Messpunkten D und E ist auf einen Messbereichsprung des Stickoxiddetektors zurückzuführen. Derartige fehlerhafte Messsignale sowie Ausreißer wurden in den Auswertungen ausgespart. Da zum Zeitpunkt der Messung keine Kalibration für den Stickoxidanalysator vorlag, konnte eine Zuordnung des Detektorsignals zu bestimmten Stickoxidkonzentrationen nicht durchgeführt werden. Ein relativer Vergleich der Emissionen ist allerdings möglich. Abbildung 83 stellt die prozentuale Abweichung der Stickoxidemissionen der additivierten Kraftstoffe bzw. des verwendeten reinen fossilen Premiumkraftstoffs (Aral Ultimate Diesel) vom nicht additivierten B100 (RME) dar. Aus Arbeiten von Schmidt (2015) ist bekannt, dass für den verwendeten Farymann Motor spezifische Stickoxidemissionen von etwa 8 bis 9 g/kWh für RME bzw. fossilen Dieselkraftstoff zu erwarten sind und das im verwendeten Versuchsaufbau RME geringere Stickoxidemissionen als fossiler Dieselkraftstoff verursacht.

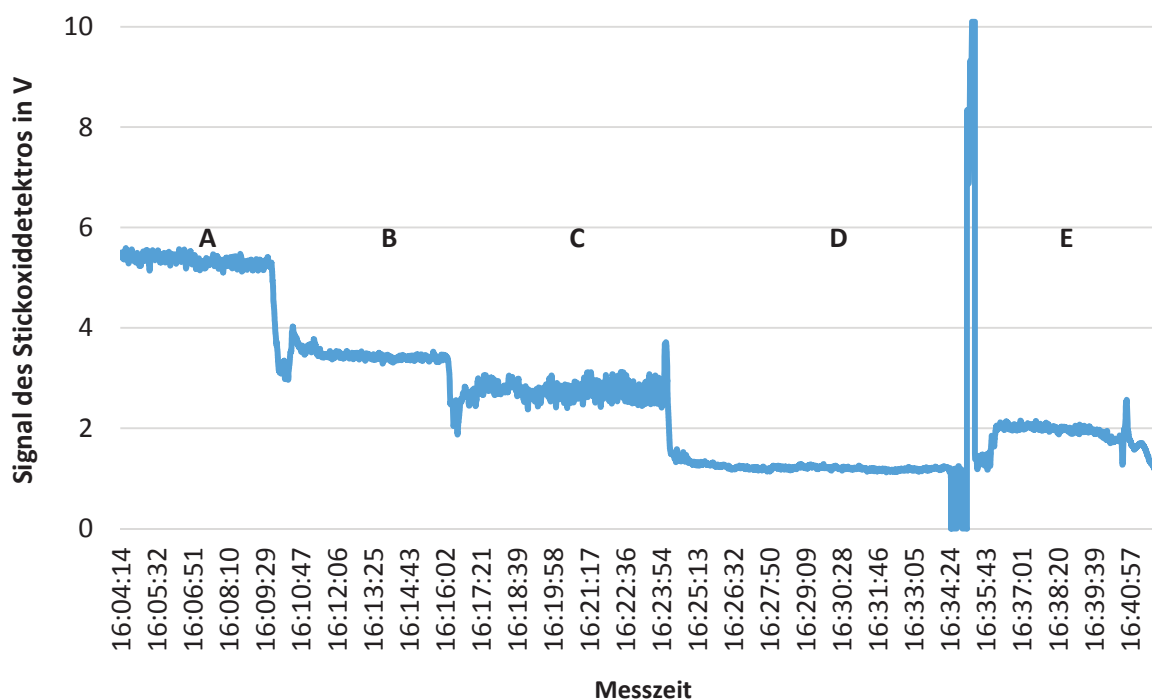


Abbildung 82: Messdaten des Stickoxiddetektors für typischen Motorlauf (RME mit 0,1 % (m/m) BHT)

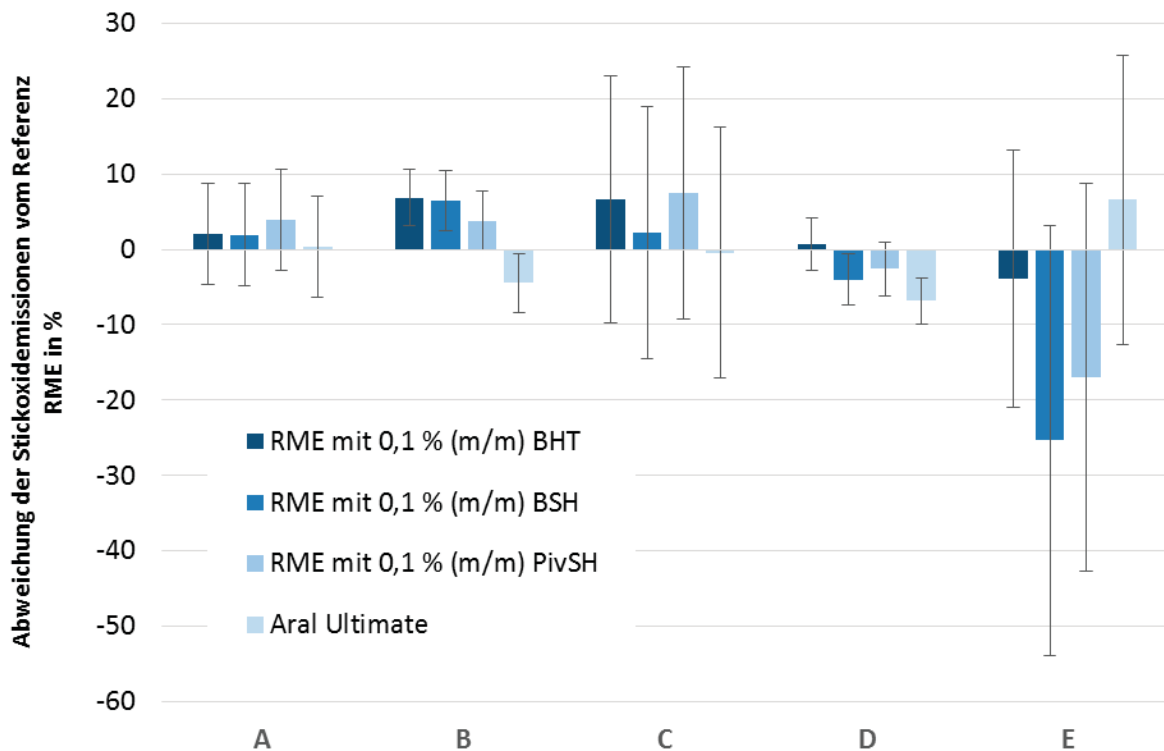


Abbildung 83: Abweichung der Stickoxidemissionen der untersuchten Kraftstoffe von dem als Referenz verwendeten B100 (RME)

Abbildung 78 lässt erkennen, dass in Messpunkt B für den mit BHT, Benzoesäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid additvierten Kraftstoff ein leichter Anstieg der Stickoxidemissionen auftritt. Die gezeigten Standardabweichungen zeigen allerdings nur die Abweichungen für jeweils einen Motorlauf pro Messpunkt und Kraftstoff wobei die Standardabweichung des zweimal gemessenen B100 (RME) berücksichtigt wurde. Es ist davon auszugehen, dass auch bei Berücksichtigung mehrerer Messläufe pro Kraftstoff keine signifikanten Unterschiede zwischen den Emissionen auftreten.

In Messpunkt D konnte für Benzoesäurehydrazid und den fossilen Kraftstoff (Aral Ultimate Diesel) eine leichte Verbesserung der Stickoxidemissionen gezeigt werden. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Signifikanz der Unterschiede bei mehreren Motorläufen pro Kraftstoff nicht mehr gegeben ist.

In Messpunkt C und E traten große Schwankungen der Stickoxidemissionen während der Messung auf. Dies liegt daran, dass sich die Drehzahlen und Drehmomente an den beiden Punkten nur unzureichend stabil einstellen lassen.

Bemerkenswert ist, dass auch der mit BHT additvierte Kraftstoff keine signifikant verbesserten Stickoxidemissionen verursacht und reiner fossiler Dieselkraftstoff allenfalls einen Trend zu niedrigeren Stickoxidemissionen zeigt. Da der vielfach beschriebene Stickoxidemissionsanstieg durch die Verwendung von Biodiesel (EPA, 2002) hier nicht deutlich reproduziert werden konnte und die stickoxidemissionsverbessernden Eigenschaften von BHT ebenfalls nicht signifikant auftraten, ist eine schlüssige Klärung ob Hydrazide einen stickoxidreduzierenden Effekt hervorrufen können auf dieser Datenbasis nicht möglich. Eventuelle Unterschiede im einstelligen Prozentbereich werden bei den

durchgeführten Untersuchungen von den Standardabweichungen verdeckt. Motorversuche mit stabiler einzustellenden Motoren wären für derartige Untersuchungen nötig. Idealerweise kämen moderne Motoren mit Common Rail Einspritzsystemen zum Einsatz, um eine realistische Einschätzung des stickoxidreduzierenden Potenzials von Additiven zu erhalten und um bei Vergleichen zwischen additivierten Kraftstoffen mit und ohne fossiler Komponente den oben beschriebenen Effekt der Kompressibilität auszuschließen. Wertvoll wären außerdem Versuche, bei denen der Einspritzzeitpunkt und damit der Zündzeitpunkt variiert wird. Hierdurch könnte gegebenenfalls der bereits bei den Brennkammerversuchen beschriebene wichtige Zeitpunkt der Freisetzung der stickoxidreduzierenden Spezies optimiert werden.

Ähnlich wie bei den Brennkammerversuchen könnten auch in Motorversuchen optische Zugänge zum Brennraum und damit durchführbare Spektroskopie zur Aufklärung der Mechanismen stickoxidreduzierender Additive beitragen (Eckbreth, 1996; Kohse-Höinghaus und Jeffries, 2002).

4.7 Oberflächenspannungsmessung an Kraftstoffen

Da die Flammenchemie und das Einspritzbild von hydrazidadditivierten Kraftstoffen, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht betrachtet werden konnte, ein Einfluss der Hydrazide auf das Spraybild jedoch nicht ausgeschlossen ist, wurde die Oberflächenspannung von additivierten und nicht additivierten Kraftstoffen gemessen und verglichen. Bei konstantem Einspritzdruck (und damit konstanter Relativgeschwindigkeit des Tröpfchens zur Luft), konstanter Dichte der Ladung und gleicher Form der Düse bei allen Versuchen, hängt die zur Beschreibung der Strahlausbreitung entwickelte Weber-Zahl nur von der Oberflächenspannung des Kraftstoffs ab. Eine Bestimmung der Oberflächenspannung ermöglicht also ohne direkte Beobachtung Rückschlüsse auf eine Beeinflussung des Strahlzerfalls durch Kraftstoffkomponenten oder Additive.

Um einen Überblick über die Oberflächenspannungen der Referenzkraftstoffe zu erhalten, die ohne Additivierung möglich sind, wurden B0, B2, B7, B10, B20, B30, B50 und B100 sowie Diesel R33 untersucht. Die Proben wurden aus B100 (RME) und B0 gemischt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 84. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung bis zu einer Biodieselskonzentration von 20 % nahezu konstant knapp unter 28 mN/m liegt. Ab einer Konzentration von 30 % Biodiesel steigt die Oberflächenspannung an, bis für reinen Biodiesel eine Oberflächenspannung von 30,7 mN/m erreicht ist. Dieses Verhalten ist auf das Gibbs'sche Theorem der Oberflächenspannung zurückzuführen, das aussagt, dass Stoffe, die die Oberflächenspannung erhöhen, im Inneren eines Tropfens eine höhere Konzentration haben als in der Oberflächenschicht. Im Inneren befinden sich demnach stets die Moleküle der Flüssigkeit mit größerer Oberflächenspannung in höherer Konzentration, in der Oberfläche hingegen reichern sich Moleküle der Flüssigkeit mit niedrigerer Oberflächenspannung an (Dietrich, 1923; Lorenz, 1923).

Diesel R33 hat eine Oberflächenspannung von 27,31 mN/m. Die niedrigere Oberflächenspannung von Diesel R33 bezüglich des untersuchten B7 ist vermutlich auf den niedrigeren Aromatengehalt von Diesel R33 zurückzuführen (PAK-Gehalt B7: 4,12 % (m/m); PAK-Gehalt Diesel R33: 2,8 % (m/m)). Die hohe Oberflächenspannung von reinem Biodiesel wird durch die höhere Polarität der Biodieselmoleküle und die damit verbundene stärkeren Kohäsionskräfte der Moleküle untereinander verursacht.

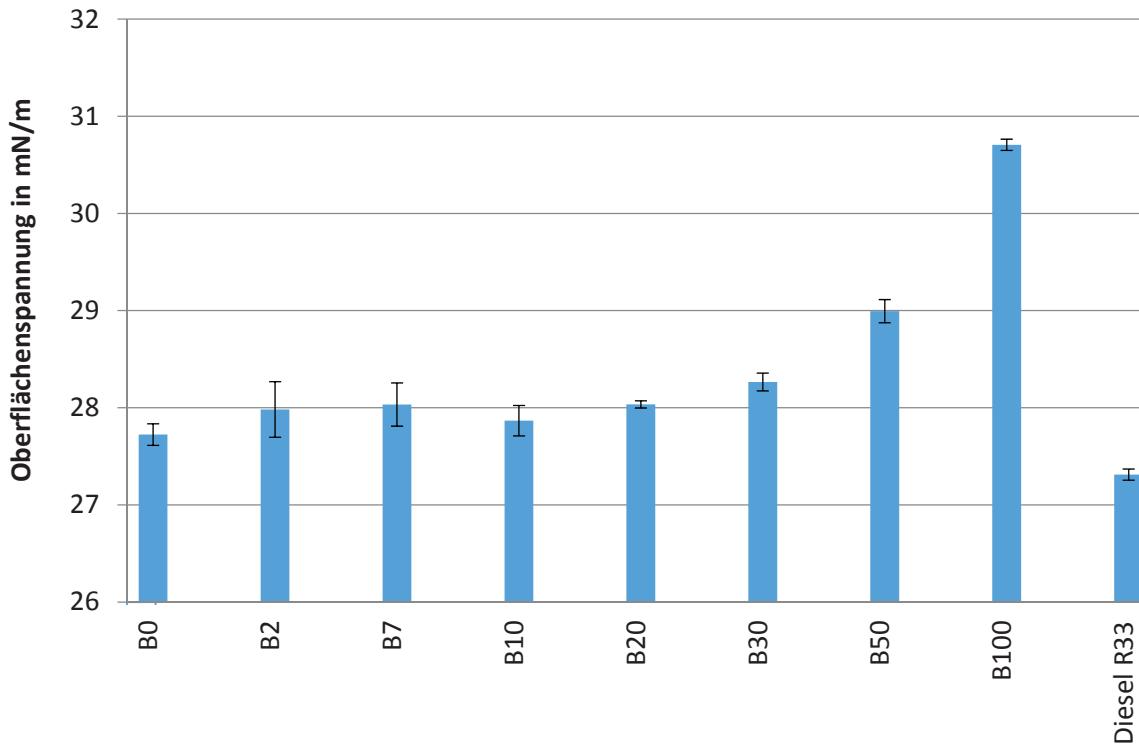


Abbildung 84: Oberflächenspannungsmessungen für B0, B2, B7, B10, B20, B30, B50 und B100 sowie Diesel R33

Zum Testen des Einflusses von Additiven auf die Oberflächenspannung wurde Pivalinsäurehydrazid aufgrund seiner guten Löslichkeit, Benzoessäurehydrazid aufgrund seines aromatischen Säurerests und BHT als Vergleichsadditiv in Konzentrationen von je 7,26 mmol/kg eingesetzt. Als Kraftstoffkomponenten fanden B10, B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol, B30, B100 und Diesel R33 Verwendung. Für B100 wurde außerdem Pivalinsäurehydrazid in einer Konzentration von 36,30 mmol/kg und 86,87 mmol/kg zugegeben. Dies sollte zeigen, ob eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung bezüglich der Additivkonzentration vorliegt.

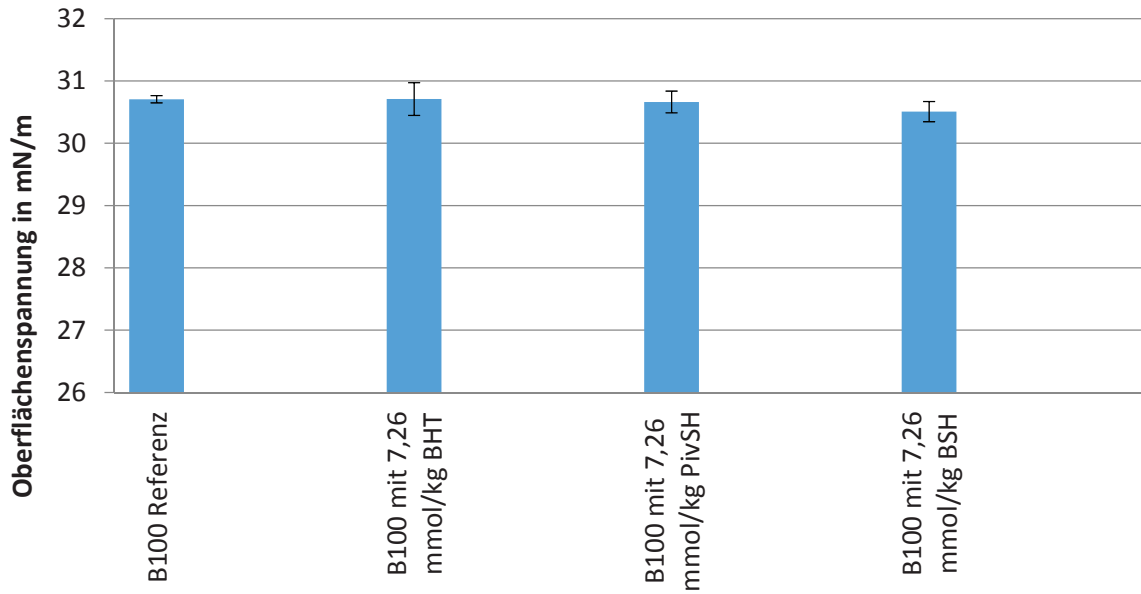


Abbildung 85: Oberflächenspannung von B100 und additivierten B100 (RME) Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

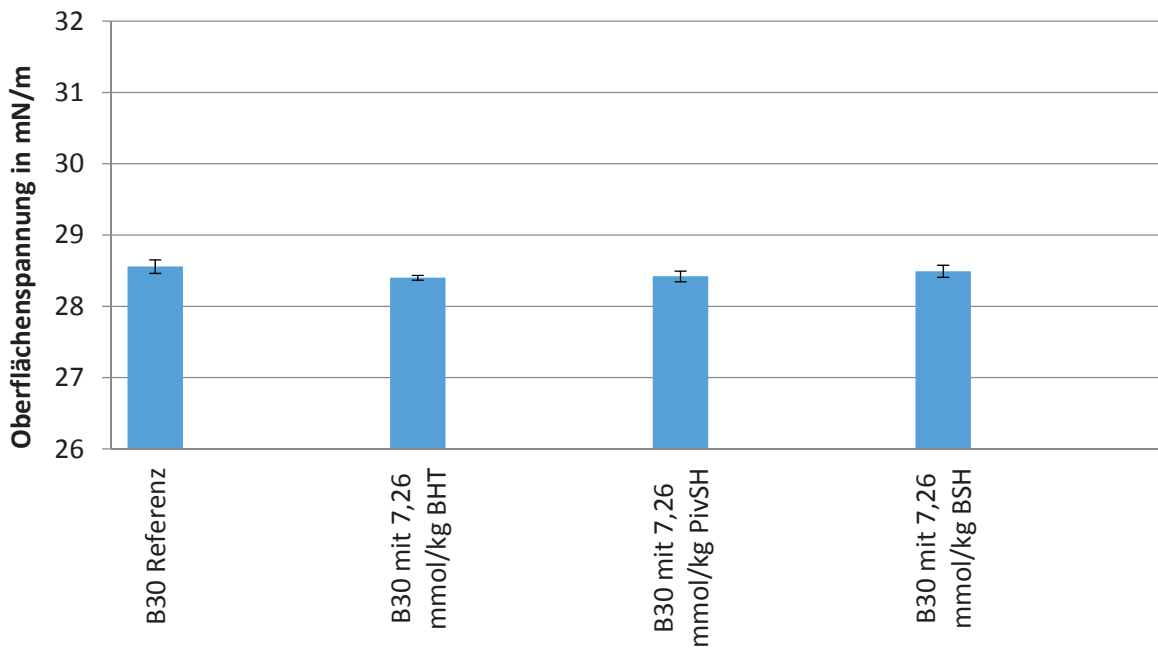


Abbildung 86: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

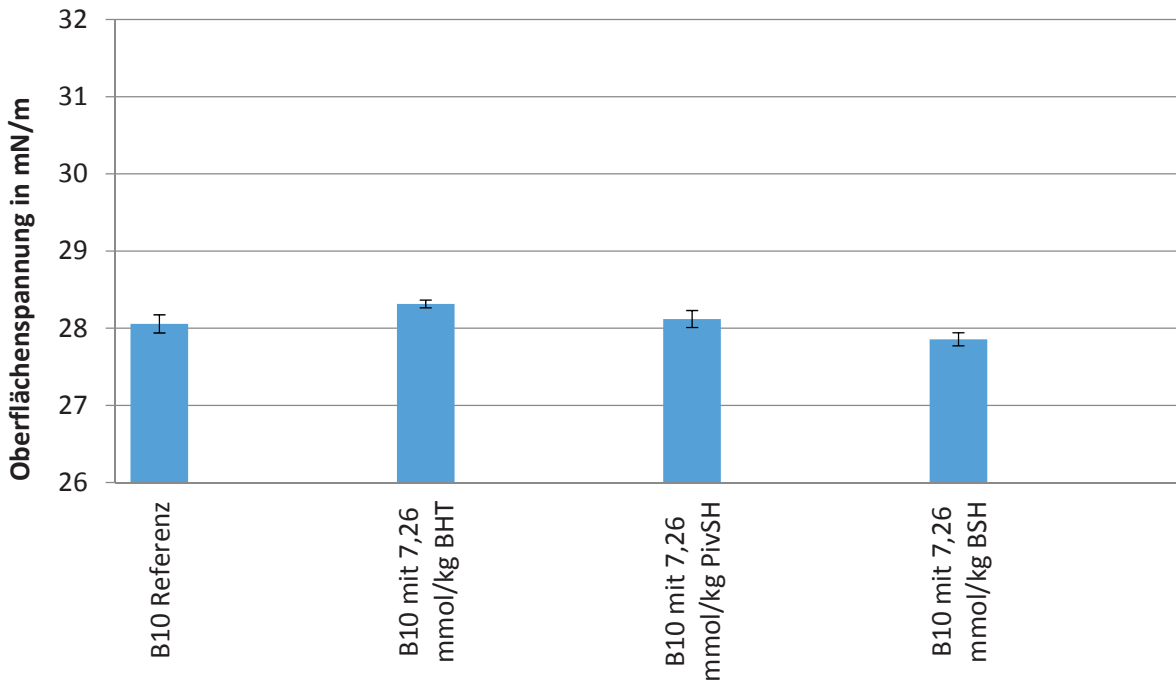


Abbildung 87: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

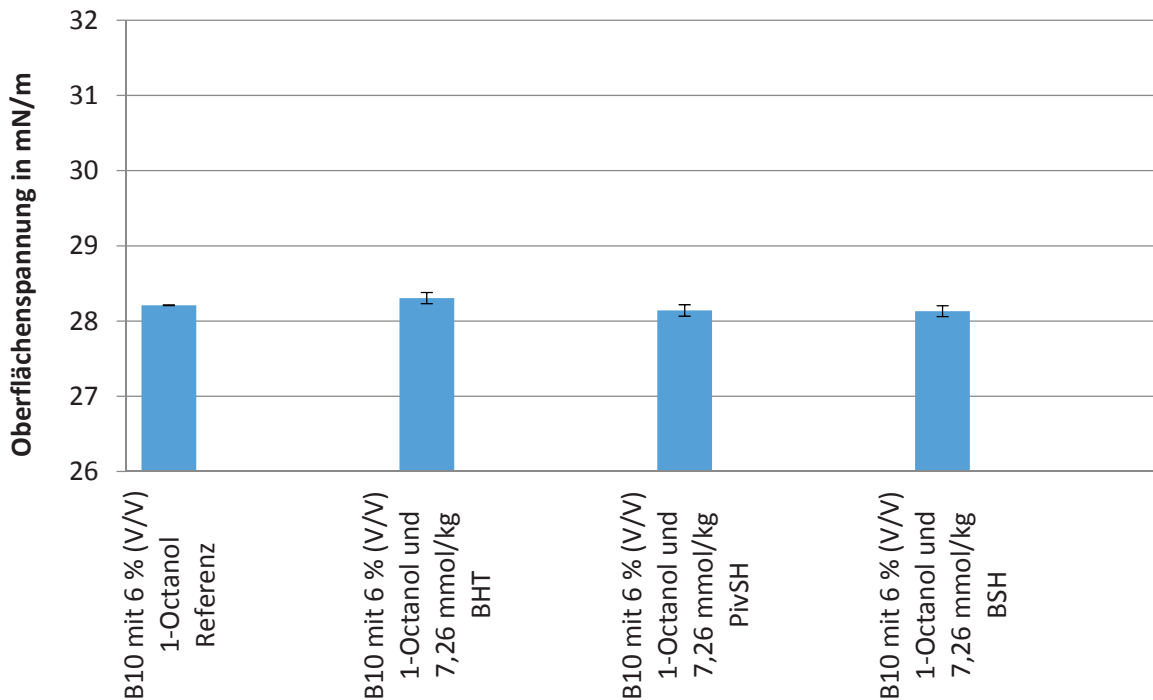


Abbildung 88: Oberflächenspannung von B10 mit 6 % (V/V) 1-Octanol und additivierten B10 mit 6 % (V/V) 1-Octanol Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Die Untersuchung der Kraftstoffe (B100, B30, B10 und B10 mit 6 % (V/V) 1-Octanol) zeigt, dass die Polarität der Hydrazide und die zusätzliche aromatische Gruppe im Benzoessäurehydrazid in der un-

tersuchten Konzentration von 7,26 mmol/kg die Oberflächenspannung nicht signifikant verändern konnten (Abbildung 85 bis Abbildung 88).

Die Hydrazide waren damit trotz ihrer großen Polarität nicht in der Lage, die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen messbar zu beeinflussen oder die Ausbildung von regelmäßigen Strukturen in der Oberfläche des Kraftstoffs zu induzieren. Die thermodynamischen Effekte, die eine Anreicherung der Hydrazide an der Oberfläche auslösen könnten, reichen nicht aus, die dominierenden kinetischen Effekte (Bewegung der Hydrazide in Lösung aufgrund ihrer kinetischen Energie) zu überwinden. Zusätzlich kann die stabile Solvatisierung, wie sie die Löslichkeitsversuche zeigten, eine geordnete Anreicherung der Hydrazide verhindern.

Zur Klärung, ob dies bei höheren Hydrazidkonzentrationen möglich ist, wurde in B100 (RME) die Konzentration von Pivalinsäurehydrazid von 7,26 mmol/kg auf 36,30 mmol/kg verviunffacht bzw. auf 86,87 mmol/kg verzwiunffacht. Pivalinsäurehydrazid wurde gewählt, da dieses bei den angegebenen Konzentrationen und bei 25 °C noch gut im Kraftstoff löslich war. Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen zeigt Abbildung 89.

Die Konzentration der Hydrazide reicht in keinem der Versuche aus, um Kohäsionskräfte zu beeinflussen oder regelmäßige Strukturen innerhalb der Kraftstoffoberfläche hervorzurufen, sodass die Oberflächenspannung verändert wird. Einen Hinweis auf eine sprunghafte Oberflächenspannungsänderung ab einer bestimmten Grenzkonzentration gibt auch Abbildung 84. Erst ab einer Konzentration von ca. 30 % (V/V) führt die Teilpolarität der Biodieselbeimischung zu einem Anstieg der Oberflächenspannung. Ab dieser Grenzkonzentration reicht der Anteil an polaren Biodieselmolekülen aus, um im unpolaren fossilen Kraftstoff grenzflächenaktiv zu werden. Die Ergebnisse widersprechen damit Dobovisek et al. (2009), die einen linearen Zusammenhang zwischen der Biodieselskonzentration (RME) und der Oberflächenspannung zeigen. Deren Daten basieren auf Messung von B0, B50 und B100 Proben. Ob diese widersprüchlichen Ergebnisse auf die kleine Anzahl von, durch Dobovisek et al. (2009) gemessenen Proben zurückzuführen ist oder ob der fossile Anteil andere Wechselwirkungen verursacht, lässt sich nicht nachvollziehen. Die Werte liegen zwischen 28 mN/m (B100) und knapp über 26 mN/m und damit in einem realistischen Bereich, wobei weder Standardabweichungen noch Messmethode oder -gerät angegeben sind.

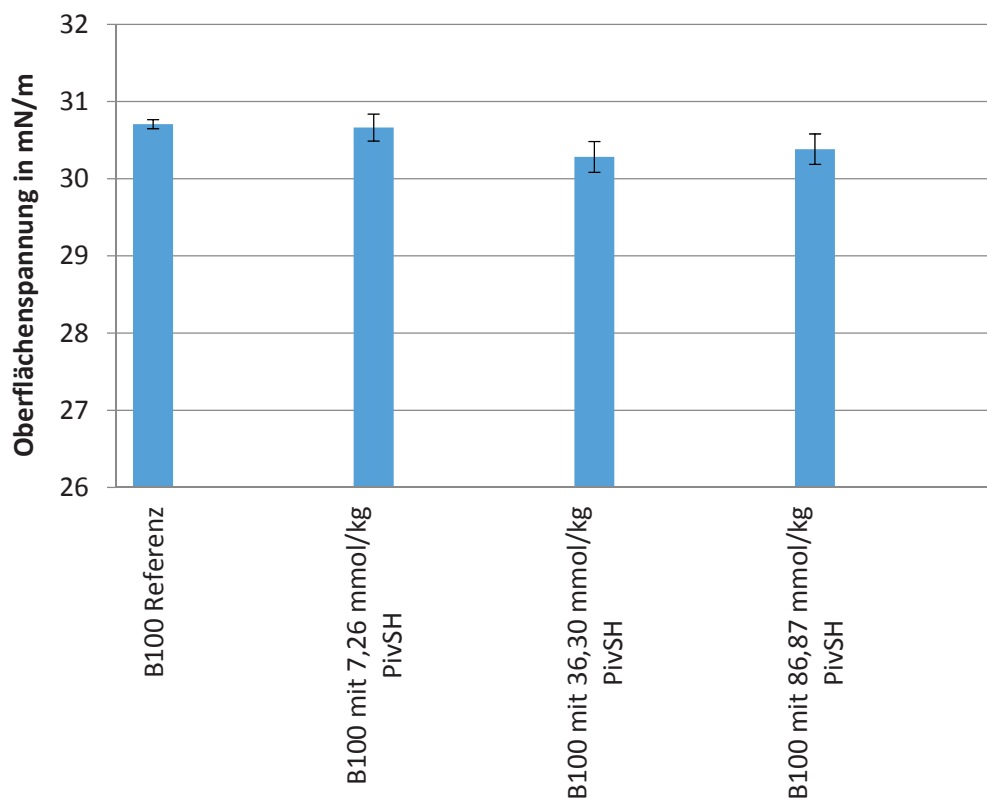


Abbildung 89: Oberflächenspannung von B100 (RME) und B100 (RME) additiviert mit 7,26 mmol/kg, 36,30 mmol/kg und 86,87 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid.

Auch bei höheren Hydrazidkonzentrationen konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss auf die Oberflächenspannung gezeigt werden. Versuche, die Oberflächenspannung bei noch höheren Konzentrationen zu messen, scheiterten an den Löslichkeitsgrenzen der Hydrazide. Eine Additivkonzentration von 2 % (m/m) wie von Tanugula (2010) verwendet, konnte ohne Lösungsvermittler und damit zusätzliche Einflüsse auf den Kraftstoff nicht realisiert werden.

Zusammenfassend ist kein Einfluss der Hydrazide auf die Oberflächenspannung von Kraftstoffen im untersuchten Konzentrationsbereich festzustellen. Eine Anreicherung der Hydrazide an der Oberfläche des Kraftstoffs konnte nicht festgestellt werden, wodurch die postulierten stickoxidreduzierenden Eigenschaften von Hydraziden in Kraftstoff mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf Oberflächenspannungseffekte zurückzuführen sind.

4.8 Oxidationsstabilitätstests

Oxidationsstabilitätstests mit hydrazidadditivierten Kraftstoffen wurden durchgeführt, da Stickoxidreduktionen aufgrund radikalfangender Eigenschaften von Additiven möglich sind. Diese radikalfangenden Effekte könnten auch in autoxidative Kraftstoffalterungsmechanismen antioxidativ eingreifen. Eine antioxidative Wirkung ergibt sich bei Hydraziden vermutlich aus einem ähnlichen Mechanismus wie ihn aminische Antioxidantien zeigen können (Timmins und Deretic, 2006). Hierauf deutet auch die Bindungsdissoziationsenergie der α -NH-Bindung in Hydraziden hin (Benzoessäurehydrazid: 339 kJ/mol Bordwell et al., 1990), die im Bereich derer herkömmlicher Antioxidantien liegt (BHT: 339 kJ/mol Brigati et al., 2002; Tocopherole: 330,0 - 341,5 kJ/mol McClements et al., 2010). Radikale, die aus Hydraziden durch die Abgabe von an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome entstehen, sind

über die Carbonylgruppe mesomeriestabilisiert (Demir et al., 2015). Schließt an die Hydrazidgruppe eine aromatische Gruppe an, so entsteht über die konjugierten Doppelbindungen ein delocalisiertes π -Elektronensystem (Dash, 2011), das die Radikale zusätzlich stabilisiert (Abbildung 90), weil das Radikalelektron nicht mehr lokalisiert an einer Stelle des Moleküls vorliegt.

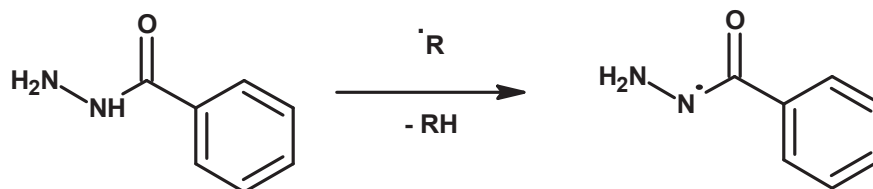


Abbildung 90: Vermuteter Antioxidativer Wirkmechanismus von Benzoesäurehydrazid

Zusätzlich wurde systematisch untersucht, ob Hydrazide mit anderen Antioxidantien Antioxidantien-systeme ausbilden, woraus sich Synergismen ergeben könnten. Der Mechanismus folgt dann mit hoher Wahrscheinlichkeit dem von aminischen und phenolischen Antioxidantien-systemen wie sie von Mortier et al. (2010) beschrieben werden. Das Amin bzw. Hydrazid reagiert im Antioxidantien-system schnell mit einem Peroxy-Radikal. Anschließend regeneriert das weniger aktive aber stabilisierte Phenol das Amin bzw. Hydrazid (Mortier et al., 2010).

Für die Oxidationsstabilitätstests wurden B100 (RME), B100 (UCOME), B10, B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol und Diesel R33 gewählt. Zur Überprüfung möglicher Wechselwirkungen zwischen herkömmlichen natürlichen und synthetischen Antioxidantien wurden zudem Untersuchungen mit B100 (RME destilliert) durchgeführt, bei denen die natürlichen und synthetischen Antioxidantien in definierten Konzentrationen zudosiert werden konnten.

Bei den Oxidationsstabilitätstests wurden die Additive unabhängig vom Überschreiten der Löslichkeitsgrenze bei 25 °C eingesetzt, wobei alle getesteten Hydrazide bei Messtemperatur (110 °C (DIN EN 15751) bzw. 140 °C (DIN EN 16091)) im Kraftstoff löslich waren. Hierdurch konnte eine Abschätzung der Wirksamkeit einzelner Hydrazide als Antioxidans erfolgen und damit eine Bewertung vorgenommen werden, ob sich gegebenenfalls die Entwicklung nötiger Lösungsvermittler als lohnenswert abzeichnet.

Im Großteil der Untersuchungen wurde eine Konzentration von 7,26 mmol/kg Additiv gewählt. Dies ist bezogen auf Massenprozent eine Konzentration von etwa 0,1 % (m/m) für Benzoesäurehydrazid und stellt die in DIN EN 14214 empfohlene Konzentration an äquivalenter BHT-Wirkung dar. Neben den Rancimat-Tests nach DIN EN 15751 wurden parallel Versuche mittels PetroOxy nach DIN EN 16091 durchgeführt.

Einen Überblick über die Oxidationsstabilität verschiedener nicht zusätzlich additiver Blends aus B0 und B100 (RME) zeigt Abbildung 91. Es ist zu erkennen, dass die Oxidationsstabilität bei Zuzugabe von wenigem Biodiesel zu fossilem Dieselmotorkraftstoff nicht linear abnimmt, sondern bereits bei Zugabe von wenigen Prozent Biodiesel schnell sinkt. Eine Messung von B0 ist nach DIN EN 15751 nicht möglich (Anwendungsbereich ab 2 % (V/V) FAME), weshalb diese in Abbildung 91 fehlt.

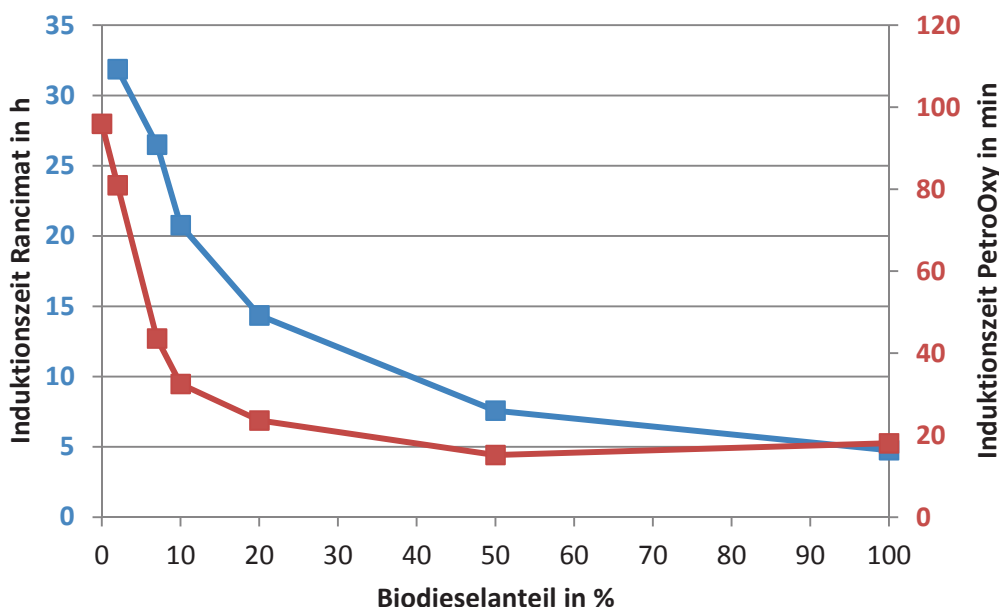


Abbildung 91: Oxidationsstabilität verschiedener Kraftstoffblends aus B0 und B100 (RME) nach DIN EN 15751 (Rancimat) und DIN EN 16091 (PetroOxy)

Ergebnisse B100 (RME)

Erste Versuche mit Benzoessäurehydrazid in B100 (RME) zeigten, dass durch Hydrazide eine Oxidationsstabilisierung zu erreichen ist. Um die Wirksamkeit weiterer Hydrazide einordnen zu können, wurde als Referenz BHT unter gleichen Bedingungen untersucht.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tabelle 31 und die dazugehörigen Leitfähigkeitsmesskurven des Rancimat-Tests in Abbildung 92 dargestellt.

Tabelle 31: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg); blau: Vergleichsantioxidans BHT; grün: bessere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit BHT; rot: schlechtere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit B100 (RME)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h
BHT	0,160	56,18	15,20
Benzoessäurehydrazid	0,099	35,73	15,75
Acethydrazid	0,054	29,35	7,01
Pivalinsäurehydrazid	0,084	30,78	7,57
Phenyllessigsäurehydrazid	0,109	27,51	10,62
2-Furansäurehydrazid	0,092	37,90	12,18
Isonicotinsäurehydrazid	0,100	40,65	16,52
Adipinsäuredihydrazid	0,126	28,61	7,54
Maleinsäurehydrazid	0,081	16,11	5,00
p-Toluolhydrazid	0,109	36,31	16,04
Butansäurehydrazid	0,074	22,70	5,97
Vanillinsäurehydrazid	0,132	46,95	17,93

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h
(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid	0,153	30,90	11,81
m-Anissäurehydrazid	0,121	37,40	19,74
Boc-Glycinhydrazid	0,137	24,15	7,97
4-Biphenylcarboxylsäurehydrazid	0,154	26,93	13,32
Isobutansäurehydrazid	0,074	25,78	6,21
2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	0,247	71,91	21,22
2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid	0,190	35,93	9,46
B100 (RME)		19,60	5,16

* Löslichkeitsgrenze bei 25 °C überschritten

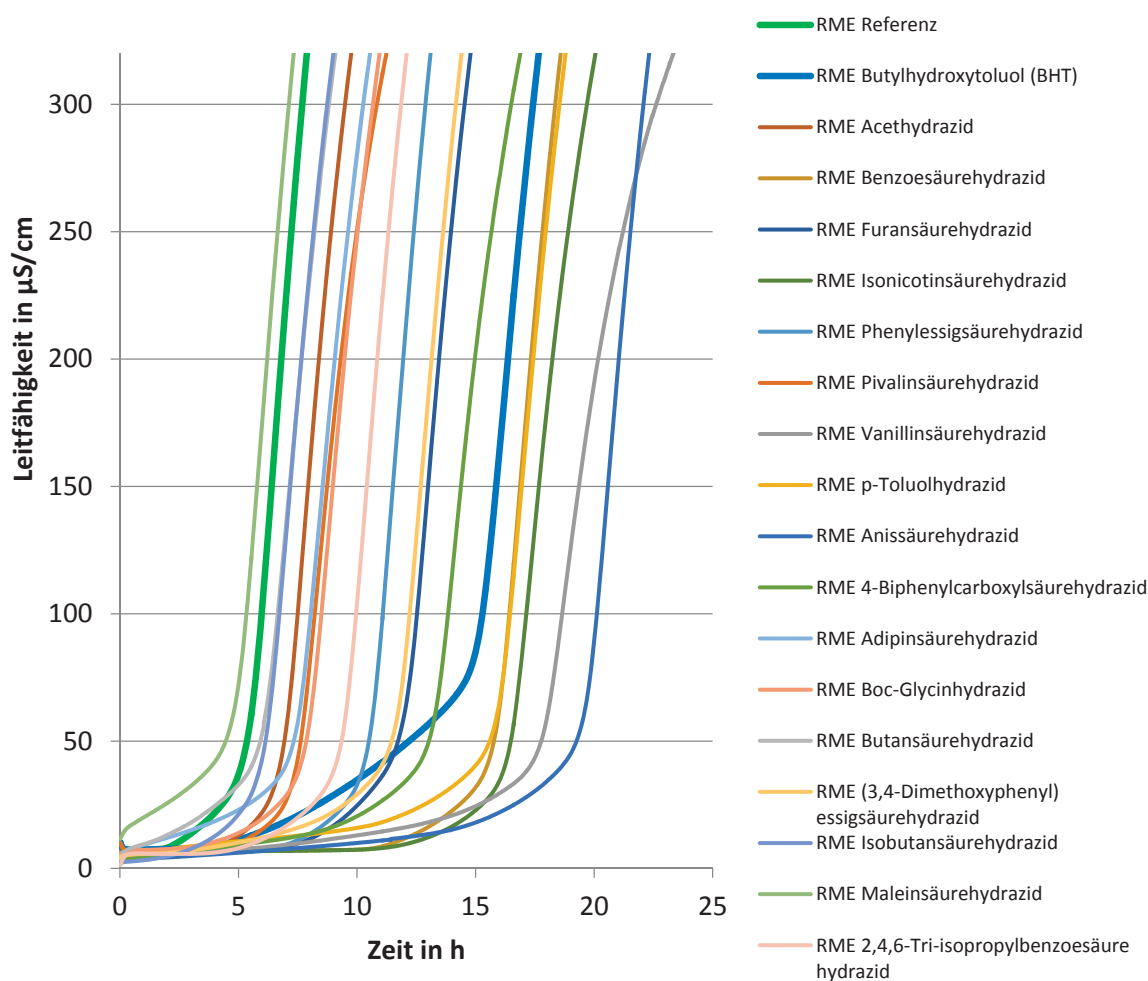


Abbildung 92: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg

Bis auf Maleinsäurehydrazid konnten alle betrachteten Hydrazide die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs sowohl im Rancimat- wie auch im PetroOxy-Test erhöhen.

Im Vergleich der eingesetzten Hydrazide bei gleicher molarer Konzentration in B100 (RME) zeigt *m*-Anissäurehydrazid die beste Wirkung. Verglichen mit BHT hat *m*-Anissäurehydrazid eine ca. 4,54 Stunden bessere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test. Dies entspricht einer etwa 25 % besseren

Oxidationsstabilisierung unter Rancimatbedingungen als sie mit BHT möglich ist. Demgegenüber steht der PetroOxy-Test, welcher für *m*-Anissäurehydrazid eine 18,78 Minuten schlechtere Oxidationsstabilität verglichen mit BHT zeigt. Im Vergleich zum nicht additivierten B100 (RME) wird allerdings nach wie vor eine Verbesserung der Oxidationsstabilität festgestellt. Der Grund für die differierenden Ergebnisse zwischen Rancimat- und PetroOxy-Test ist vermutlich in den unterschiedlichen Messmethoden zu finden. Im Rancimat werden während der Alterung kurzkettige Alterungsprodukte mit dem Luftstrom ausgeblasen. Abbauprodukte, wie kurzkettige Carbonsäuren, bleiben in der PetroOxy während der gesamten Alterungszeit erhalten und ändern hierdurch das Reaktionsmilieu im Vergleich mit den Bedingungen im Rancimat. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Kraftstoffen ist der Einsatz von *m*-Anissäurehydrazid ohne weitere Lösungsvermittler allerdings nicht realistisch.

Neben *m*-Anissäurehydrazid zeigen außerdem Benzoessäurehydrazid, Isonicotinsäurehydrazid, *p*-Toluolhydrazid und Vanillinsäurehydrazid eine besser Oxidationsstabilisierung als BHT in gleicher molarer Konzentration (7,26 mmol/kg) im Rancimat-Test in B100 (RME). Sollen Hydrazide als Antioxidantien ohne Lösungsvermittler eingesetzt werden, liefert Benzoessäurehydrazid mit einer 0,55 Stunden besseren Induktionszeit als BHT im Rancimat-Test die vielversprechendsten Ergebnisse. Auch hier ist jedoch zu erkennen, dass BHT im PetroOxy-Test eine bessere oxidationsstabilisierende Wirkung hat.

Als weitere Vergleichssubstanz wurde das gängige Antioxidans 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (Baynox Plus) herangezogen. Dieses phenolische Antioxidans zeigte von allen getesteten Additiven die beste antioxidative Wirkung. Die untersuchte Probe weist außerdem eine überproportional gute Induktionszeit im PetroOxy-Test auf. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Test nur unter speziellen Bedingungen möglich scheint.

Maleinsäurehydrazid unterscheidet sich chemisch von allen anderen untersuchten Hydraziden derart, dass keine NH₂ Gruppe vorkommt (Abbildung 93).

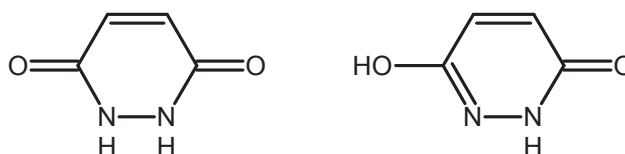


Abbildung 93: Maleinsäurehydrazid (links) und die Enolform 3,6-Dihydroxypyridazin

Geht man davon aus, dass zur Oxidationsstabilisierung Wasserstoffradikale an der NH- oder NH₂-Gruppe abgespalten werden, um Radikale der Kraftstoffalterung einzufangen, dann wird diese Abspaltung durch die starke Tendenz des Maleinsäurehydrazids gebremst, in der resonanz-stabilisierten konjugierten Enolform vorzuliegen (Zabicky, 1970; Zhang et al., 2012). Der Grund für diese Tendenz ist aller Wahrscheinlichkeit nach in der koplanaren Anordnung der Orbitale der Hydrazidgruppe zu suchen, welche sowohl die Bindungsdissoziationsenergie wie auch die Acidität der NH-Bindung beeinflusst (Zhao et al., 1997). Ob die Verschlechterung der Oxidationsstabilität durch Maleinsäurehydrazid durch eine erhöhte Reaktivität der Enol-Form hervorgerufen wird, konnte nicht näher untersucht oder aufgeklärt werden. Zur Validierung dieser Messergebnisse wurden sowohl der Rancimat- wie auch der PetroOxy-Test mit erneut angemischten Proben durchgeführt. Die Validie-

rungsmessung zeigte ebenfalls eine Verschlechterung der Oxidationsstabilität durch Maleinsäurehydrazid, wenngleich deren Ausprägung nicht so stark erkennbar ist (Tabelle 32 und Abbildung 94).

Tabelle 32: Validierungsmessungen der Oxidationsstabilität für B100 (RME) und B100 (RME) mit 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h
Maleinsäurehydrazid	0,081	16,11	3,94
B100 (RME) unadditivert		17,28	4,03

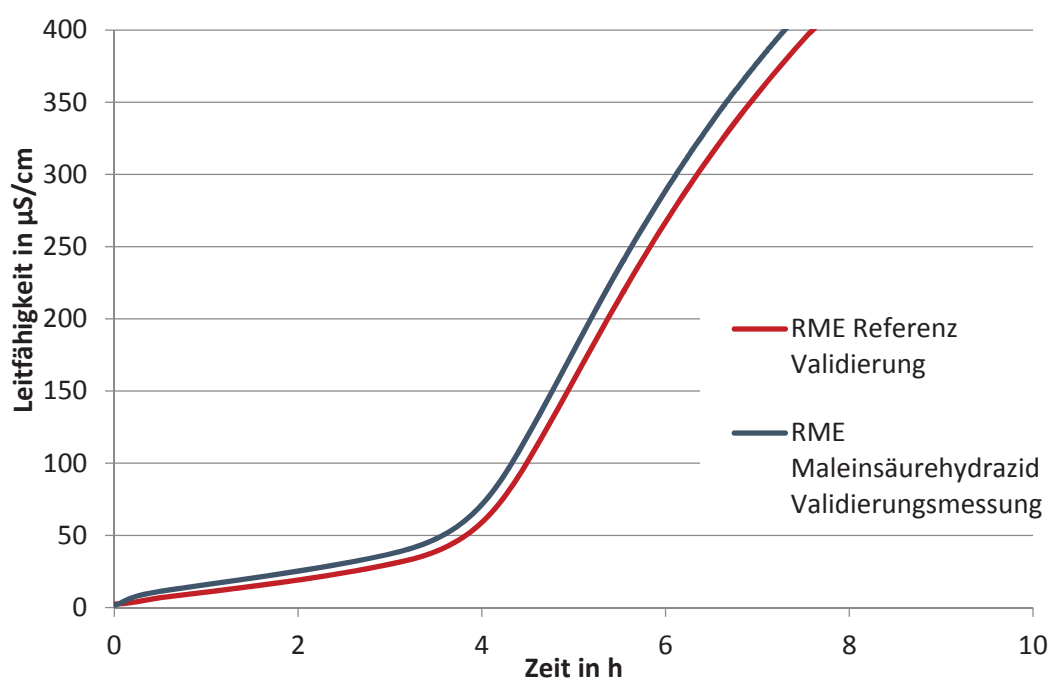


Abbildung 94: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und B100 (RME) + 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid

Ergebnisse B100 (UCOME)

Um zu verifizieren, ob auch in Altspeiseölmethylestern eine antioxidative Wirkung der Hydrazide vorliegt, wurden präliminare Untersuchungen mit Benzoesäurehydrazid durchgeführt. Da nur Tests mit Benzoesäurehydrazid durchgeführt wurden, wurde die maximal zulässige Antioxidantienkonzentration von 0,12 % (m/m) gewählt. Dies entspricht 8,81 mmol/kg.

Zur Abschätzung der Alterungsneigung durch ungesättigte Fettsäuremethylester-Komponenten wurde außerdem eine GCMS-Analyse des Fettsäuremusters durchgeführt, welche zeigte, dass es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Altspeiseöl aus Rapsöl handelt (Tabelle 33). Die erhaltenen Daten sind demzufolge mit den Daten für B100 (RME) vergleichbar, wenngleich sich B100 (RME) und der verwendete UCOME vermutlich in der Zusammensetzung der natürlichen Antioxidantien unterscheiden,

da UCOME während der Herstellung teilweise destilliert wird. Durch diese Destillation können natürliche Antioxidantien verloren gehen.

Tabelle 33: Fettsäuremuster eines RME aus 00-Raps und der beiden UCOME Chargen

Fettsäure [%]	00-Raps	UCOME 23.08.2013	UCOME 14.11.2013
8:0	-	-	-
10:0	-	-	-
12:0	-	1,6	0,1
14:0	-	0,6	0,2
16:0	6	6,7	7,3
16:1	-	-	0,1
18:0	2	1,72	0,7
18:1	62	60,5	60,8
18:2	20	19,7	22,1
18:3	9	9,1	6,9
20:0	-	-	-
20:1	2	-	0,3

Tabelle 34 zeigt, dass die Oxidationsstabilität von UCOME mittels Benzoessäurehydrazid im Rancimat-Test um etwa 6,5 Stunden erhöht werden kann. Die Ergebnisse zeigen außerdem die großen Unterschiede in der Oxidationsstabilität des nicht zusätzlich additivierten Kraftstoffs, die auf unterschiedliche Anteile an destilliertem UCOME zurückzuführen sein dürften. Auffällig ist hierbei die Charge die am 22.08.2014 geliefert wurde. Diese entspricht nach DIN EN 14214 mit einer Oxidationsstabilität von 6,30 Stunden nicht den Mindestanforderungen von 8,00 Stunden, wobei auch hier eine Induktionszeitverlängerung durch Zugabe von 0,12 % (m/m) Benzoessäurehydrazid (BSH) um 9,15 Stunden auf insgesamt 15,45 Stunden erreicht werden konnte.

Auch bei diesen Messungen fällt auf, dass der Anstieg der Induktionszeit durch Hydrazidadditivierung im PetroOxy-Test (durchschnittlicher Anstieg 17,8 %) weniger stark ausgeprägt ist als im Rancimat-Test (durchschnittlicher Anstieg 44,3 %).

Tabelle 34: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (UCOME) (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) (entspricht 8,81 mmol/kg))

Additiv	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h
UCOME 23.08.2013 mit BSH (mit 500 mg/kg BHT)	70,55	24,85
UCOME 23.08.2013 Referenz (mit 500 mg/kg BHT)	69,01	17,51
UCOME 14.11.2013 mit BSH (keine BHT Beimischung)	93,36	36,14
UCOME 14.11.2013 Referenz (keine BHT Beimischung)	84,48	20,20
UCOME 22.08.2014 mit BSH (keine BHT Beimischung)	35,98	15,45
UCOME 22.08.2014 Referenz (keine BHT Beimischung)	20,96	6,30

Ergebnisse B10

Zur Untersuchung, ob Hydrazide in Gemischen aus fossilen und biogenen Kraftstoffen antioxidative Wirkung zeigen, wurde ein B10 Kraftstoff aus dem oben verwendeten B100 (RME) und fossilem Dieselmotorkraftstoff B0 hergestellt. Die Konzentration von 10 % Biodiesel wurde gewählt, um zu zeigen, ob mittels Hydraziden die Oxidationsstabilität eines B10 Kraftstoffs über die in DIN EN 590 geforderte Mindestoxidationsstabilität von 20 Stunden gebracht werden kann. Die Proben wurden genau wie bei den B100 Messungen angesetzt, d.h. die Additivierung erfolgte unabhängig von der Löslichkeitsgrenze. So kann auch für Blends mit 10 % (V/V) Biodiesel eine Abschätzung erfolgen, für welche Additive die Suche nach Lösungsvermittlern lohnenswert erscheint.

Tabelle 35 zeigt die Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche für B10 Kraftstoffe, die mit Benzoessäurehydrazid, Pivalinsäurehydrazid, *m*-Anissäurehydrazid und den beiden phenolischen Referenzantioxidantien BHT und 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (Baynox Plus) durchgeführt wurden. Der nicht zusätzlich additivierte B10 Kraftstoff zeigt eine Oxidationsstabilität von 16,17 Stunden im Rancimat-Test. Dieser Wert kann nicht allein durch die im Biodiesel vorhandenen natürlichen Antioxidantien verursacht sein, sondern zeigt, dass der zum Mischen verwendete fossile Dieselmotorkraftstoff vermutlich ein Antioxidantienpaket beinhaltet.

Tabelle 35: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B10 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)
BHT	0,160	323,48	(> 80) **
Benzoessäurehydrazid	0,099	100,35	65,81 *
Pivalinsäurehydrazid	0,084	100,25	14,80
<i>m</i> -Anissäurehydrazid	0,121	111,45	81,95 *
2,2'-Methylenebis(6- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol)	0,247	603,96	(> 80) **
B10		56,05	16,17

* Überschreitung der Spezifikation von max. 48 h Induktionszeit

** nicht bestimmbar, da Wasser aus Messzelle mehrmals vollständig verdampft

Generell ist zu erkennen, dass die Oxidationsstabilität gegenüber dem nicht additivierten B10 ansteigt. Ähnlich wie bei den B100 (RME) Versuchen hat die mit *m*-Anissäurehydrazid additivierte Probe bei diesen Messungen eine besonders gute Oxidationsstabilität. Im Rahmen dieser Arbeit konnte allerdings kein Lösungsvermittler gefunden werden, der *m*-Anissäurehydrazid in der getesteten Konzentration im Kraftstoff löst, sodass dieses für den praktischen Einsatz als ungeeignet betrachtet werden muss.

Für Benzoessäurehydrazid wurde beim Rancimat-Test die in DIN EN 15751 spezifizierte maximale Induktionszeit von 48 Stunden überschritten, weshalb keine normgerechte Angabe der Oxidationsstabilität dieser Kraftstoffprobe angegeben werden kann. BHT und 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (Baynox Plus) verlängerten die Induktionszeit derart, dass das Wasser der Leitfähigkeitsmesszelle im Rancimat-Test komplett verdampft ist. Eine zuverlässige Induktionszeitbestimmung

konnte deshalb nicht durchgeführt werden. Es zeigt sich aber, dass eine Induktionszeit von mindestens 80 Stunden erreicht werden kann, womit für die phenolischen Antioxidantien die größte Oxidationsstabilisierung zu erwarten sind. Im zusätzlich durchgeführten PetroOxy-Test zeigte 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) mit großem Abstand die beste oxidationsstabilisierende Wirkung.

Ergebnisse B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol

In Anlehnung an (Munack et al., 2012) wurde 1-Octanol als Lösungsvermittler für Hydrazide näher untersucht. Im Rahmen dessen, wurden Oxidationsstabilitätstests durchgeführt, die zeigen sollten, ob der Alkoholanteil einen Einfluss auf die antioxidative Wirkung der Hydrazide hat.

Die in Tabelle 36 dargestellten Ergebnisse der B10 Oxidationsstabilitätsmessung und der B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol Oxidationsstabilitätsmessung zeigen, dass der mit zusätzlichen sechs Volumenprozent 1-Octanol versehene Blend eine um 2,09 Stunden höhere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test und eine um 23,53 Minuten länger Oxidationsstabilität im PetroOxy-Test aufzeigt als die alkoholfreie Probe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die zusätzliche Alkoholbeimischung im Vergleich nur 9,43 % Biodiesel in der Gesamtmischung enthalten sind und hierdurch ein Verdünnungseffekt auftritt. Die Induktionszeit von reinem 1-Octanol beträgt im Rancimat-Test 14,11 Stunden und im PetroOxy-Test 38,03 Minuten.

Benzoessäurehydrazid und *m*-Anissäurehydrazid zeigen im PetroOxy-Test beide etwa eine Verdoppelung der Induktionszeit im Vergleich mit dem nicht zusätzlich additivierten 1-Octanol-haltigen B10-Kraftstoff. Im Rancimat-Test wurde durch Benzoessäurehydrazid eine 5,7-fach bessere Oxidationsstabilität und durch *m*-Anissäurehydrazid eine 4,4-fach bessere Oxidationsstabilität erreicht.

Isonicotinsäurehydrazid wurde wie die restlichen Hydrazide auch in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg untersucht. Zur Untersuchung ob die Zugabe von 1-Octanol die Löslichkeit und damit die oxidationsstabilisierende Wirkung von Isonicotinsäurehydrazid in merklicher Weise verbessert, wurden die nichtlöslichen Anteile des Hydrazids aus der Probe entfernt. Dies erfolgte mittels eines Spritzenvorsatzfilters (Porengröße 0,45 µm), sodass eine Probe zur Verfügung stand, bei welcher direkt an der Löslichkeitsgrenze (bei 20 °C) gemessen werden konnte. Während die mit einer Konzentration von 7,26 mmol/kg additivierte Probe Induktionszeiten von 72,80 Stunden bzw. 123,6 Minuten im Rancimat- bzw. PetroOxy-Test und damit eine Induktionszeitverlängerung zeigte, konnten in der filtrierten Probe nur Induktionszeiten von 23,37 Stunden bzw. 61,53 Minuten gemessen werden. Die Induktionszeit der PetroOxy-Messung liegt damit unter der Induktionszeit der nicht additivierten Probe. Im Rancimat-Test wurde im Vergleich zur nicht additivierten Probe, dennoch eine bessere Oxidationsstabilität festgestellt. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist, dass die antioxidative Wirkung von Isonicotinsäurehydrazid, ähnlich wie die antioxidative Wirkung von Carotinoiden, stark vom Sauerstoffpartialdruck während der Oxidation und der jeweiligen Kraftstoffmatrix, in der das Additiv gelöst ist abhängt.

BHT zeigte im Versuch die besten antioxidativen Eigenschaften. Bezogen auf die Massenkonzentration lag es am höchsten konzentriert vor. Die in Abbildung 95 gezeigte Unstetigkeit der Leitfähigkeitsmesskurve der BHT-Probe ist auf das Nachfüllen des Messgefäßes mit frischem destilliertem Wasser zurückzuführen, welches bei derart langen Induktionszeiten während der Messung vollständig verdampft. Hier ist zu beachten, dass der Rancimat-Test nach DIN EN 15751 nur für Induktionszeiten

kleiner als 48 Stunden spezifiziert ist. Die scharfen Knickpunkte zur Induktionszeit und Mehrfachmessungen zeigten jedoch, dass mit den Daten dennoch eine Abschätzung der antioxidativen Aktivität möglich ist.

Tabelle 36: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)
BHT	0,160	448,21	186,19 *
Benzoessäurehydrazid	0,099	121,05	98,32 *
Pivalinsäurehydrazid	0,084	101,86	37,90
Anissäurehydrazid	0,121	117,68	79,40 *
Isonicotinsäurehydrazid unfiltriert	0,100	123,60	72,80 *
Isonicotinsäurehydrazid filtriert	Löslichkeitsgrenze	61,53	23,37
B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol		79,58	18,26
B10		56,05	16,17

* Überschreitung der Spezifikation von max. 48 h Induktionszeit

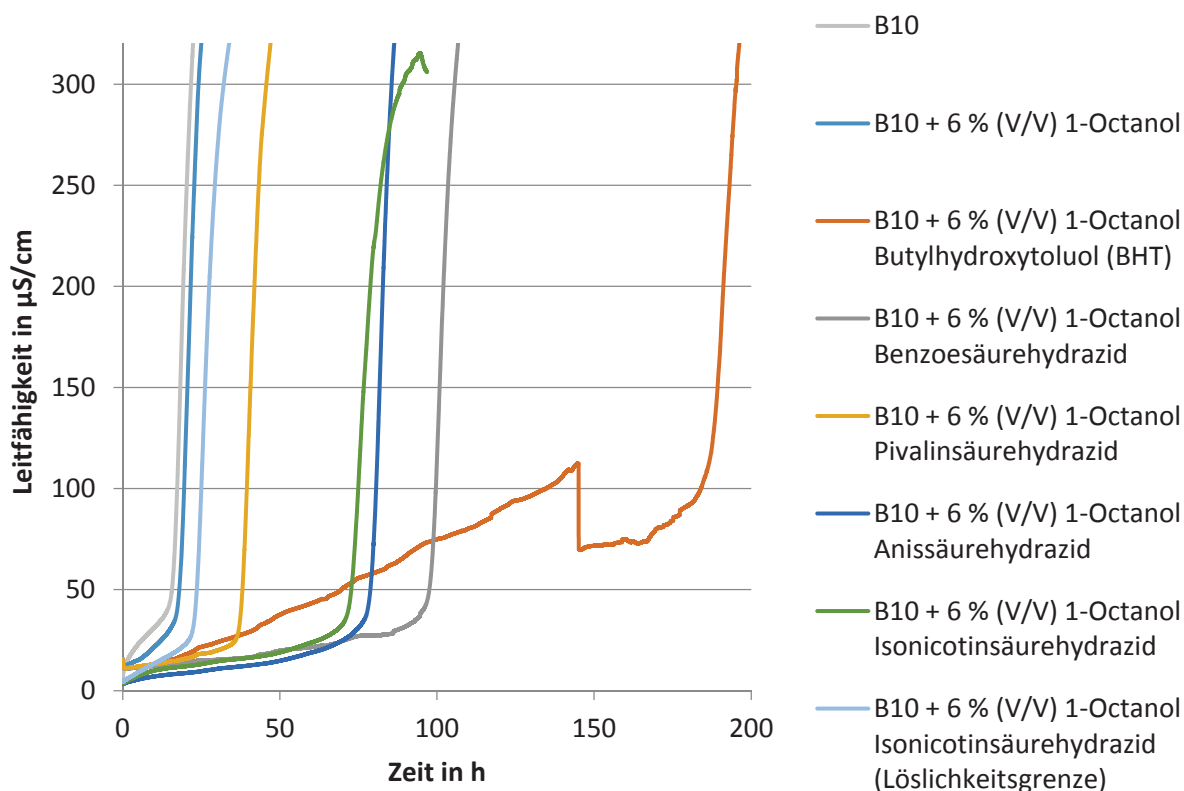


Abbildung 95: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Ergebnisse Diesel R33

Für Diesel R33 wurden umfangreiche Testreihen durchgeführt. Diesel R33 zeigt mit einer Induktionszeit von 61,15 Stunden im Rancimat-Test (Standardabweichung 7,62 Stunden) auch ohne zusätzliche Additivierung eine sehr gute Oxidationsstabilität. Dennoch wurde die Wirkung von Hydraziden auf Diesel R33 getestet. Zunächst wurde mit der maximal zulässigen Antioxidantienkonzentration von 0,12 % (m/m) additiviert. Dies konnte nicht für alle Proben realisiert werden, ohne die Löslichkeitsgrenze zu überschreiten. Der gebildete Bodensatz wurde für die Messungen mittels Spritzenvorsatzfiltern (Porengröße 0,45 µm) abfiltriert, sodass Proben genau an der Löslichkeitsgrenze des jeweiligen Hydrazids bei 20 °C vorlagen. Hierdurch konnte die Wirksamkeit der Additive untereinander nur bedingt verglichen werden, weshalb zusätzlich Messungen mit molar konstanter Konzentration (7,26 mmol/kg) durchgeführt wurden, bei denen bei 20 °C teilweise ein Bodensatz vorhanden war, der sich bei Messtemperatur allerdings löste.

Die ausgiebigen PetroOxy-Tests (Tabelle 37) sind auf einen Drift der PetroOxy Messwerte zurückzuführen, der innerhalb einzelner Messreihen beobachtet wurde. Da auch der zur Kalibration des PetroOxy-Messgeräts zu benutzende Referenz Dieselmotorkraftstoff außerhalb der spezifizierten Toleranz von 110 min (± 10 min) lag und ein leichter Drift festgestellt werden konnte, wurde das Gerät zum Hersteller geschickt und neu kalibriert. Zudem ist zu beachten, dass alle Rancimat Messwerte außerhalb der in DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112 zulässigen maximalen Induktionszeit von 48 Stunden liegen. Die scharfen Knickpunkte der Leitfähigkeitsmesskurven in den Rancimat-Tests lassen einen abschätzenden Vergleich der Messergebnisse dennoch zu (Abbildung 96).

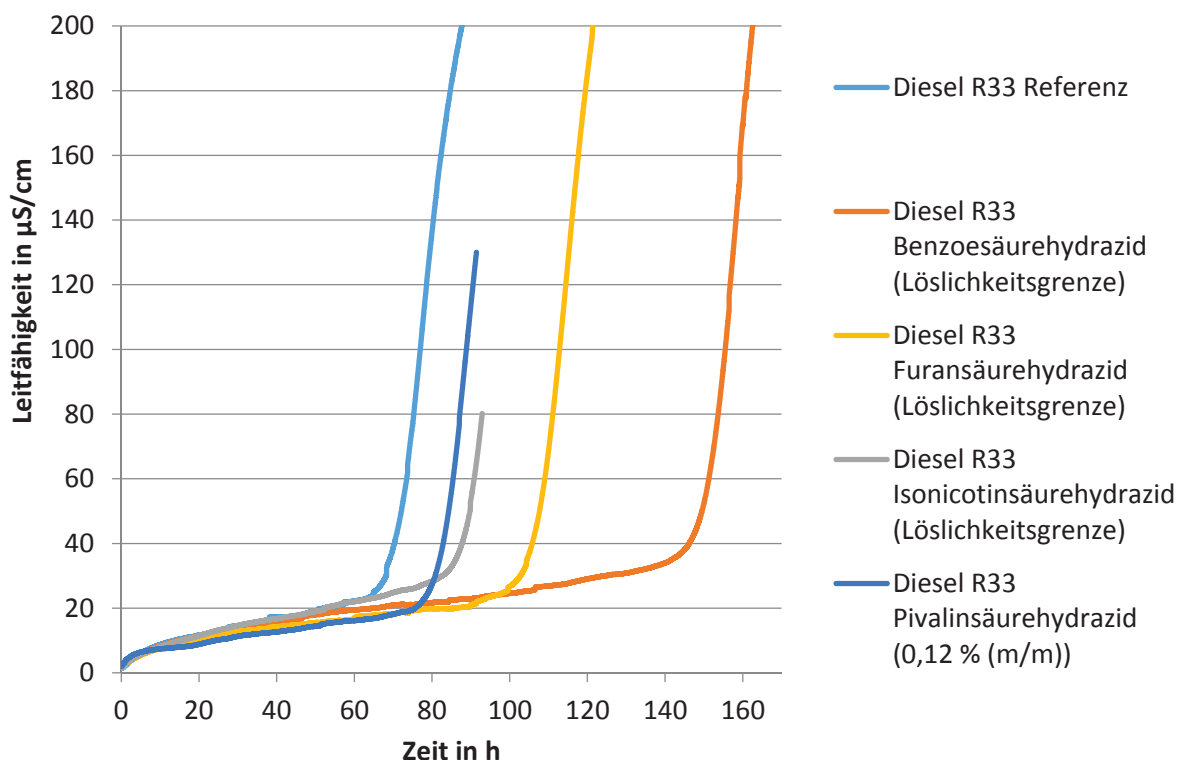


Abbildung 96: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)

Tabelle 37: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)

Additiv	molare Konzentration in mmol/kg	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)
BHT	5,45	412,05	> 190 *
Benzoesäurehydrazid	Löslichkeitsgrenze	127,75	148,74 *
		118,66	
		116,66	
		116,30	
Pivalinsäurehydrazid (erster Ansatz)	10,33	254,56	
		207,60	
		179,45	
		171,03	
		162,26	
Pivalinsäurehydrazid (zweiter Ansatz)	10,33	204,51	80,98 *
		200,61	
		196,51	
		197,30	
		187,96	
		186,76	
		180,20	
2-Furansäurehydrazid	Löslichkeitsgrenze	179,03	107,48 *
Isonicotinsäurehydrazid	Löslichkeitsgrenze	91,26	86,32 *
		86,13	
Diesel R33		127,05	71,39 *
		127,23	53,10 *
		122,96	58,97 *
		122,76	
		122,38	
		102,63	
		123,71	
		122,76	
		111,5	
Referenz Diesel PetroOxy	soll: 110 +/- 10 min	129,33	
		128,15	
		127,13	
		130,95	
		128,53	
		125,57	
		129,76	
		123,23	

* Überschreitung der Spezifikation von max. 48 h Induktionszeit

Alle Hydrazide zeigen bei den gewählten Konzentrationen einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität von Diesel R33 im Rancimat-Test. Für die Vergleichssubstanz BHT konnte keine Rancimat-Induktionszeit bestimmt werden, da aufgrund der langen Induktionszeit von über 190 Stunden das komplette Wasser aus der Leitfähigkeitsmesszelle verdampfte und nicht nachgefüllt wurde.

Im PetroOxy-Test ist lediglich für Isonicotinsäurehydrazid eine Verringerung der Induktionszeit zu finden. Dieses Verhalten konnte bereits bei den B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol Proben mit Isonicotinsäurehydrazid festgestellt werden. Abschließend konnte dieser Effekt nicht aufgeklärt werden. Bekannt ist jedoch, dass die Wirkung von Antioxidantien vom Sauerstoffpartialdruck während der Oxidation abhängt und bei bestimmtem Sauerstoffpartialdruck auch eine prooxidative Wirkung eintreten kann (de Sousa et al., 2014; Hudson, 1990; Tátraaljai et al., 2014; Park et al., 2013; Jia et al., 2007; Steenson und Min, 2000; Choe und Min, 2005; Paiva und Russell, 1999). Der höhere Sauerstoffpartialdruck bei PetroOxy-Messungen könnte deshalb die differierenden Ergebnisse erklären.

Dennoch ist festzuhalten, dass Hydrazide im Vergleich mit BHT schon bei sehr geringen Konzentrationen (Löslichkeitsgrenze) die Induktionszeit deutlich zusätzlich verlängern können. Im Rahmen des Projekts konnte nur volladditiver Diesel R33 Kraftstoff untersucht werden, sodass keine Aussage über eventuell auftretende synergistische Effekte der vom Hersteller zugegebenen Additivpakete mit den Hydraziden gemacht werden können.

Tabelle 38: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)
BHT	0,160	397,00	208,69 *
Pivalinsäurehydrazid	0,084	190,80	81,93 *
2-Furansäurehydrazid	0,092	194,86	106,68 *
Diesel R33		120,33	57,20 *

* Überschreitung der Spezifikation von max. 48 h Induktionszeit

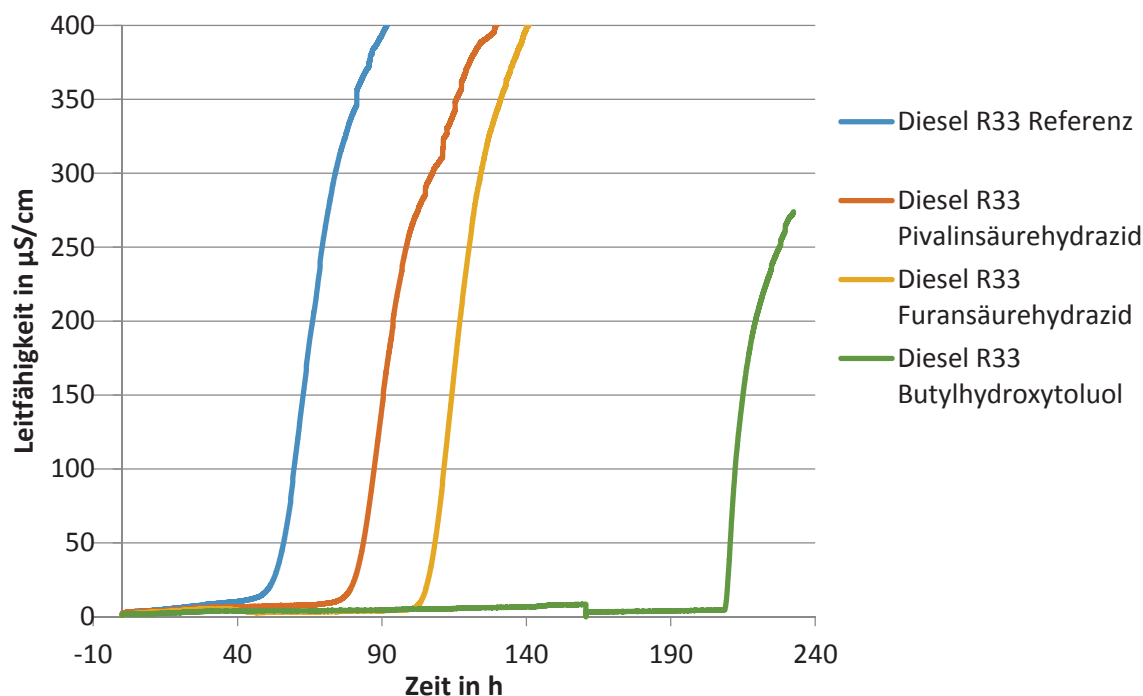


Abbildung 97: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Tabelle 38 und Abbildung 97 stellen die Messergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit konstanter Molmassenkonzentration in Diesel R33 dar. Für Isonicotinsäurehydrazid und Benzoessäurehydrazid ist aus den Löslichkeitsversuchen und den Oxidationsstabilitätstests mit konstanter Massenkonzentration bekannt, dass bei einer Konzentration von 7,26 mmol/kg die Löslichkeitsgrenze bereits erreicht ist. Aus diesem Grund wurden für diese Hydrazide keine vergleichenden Messwerte aufgenommen. Auch bei den Untersuchungen mit konstanter Massenkonzentration mussten die Leitfähigkeitsmesszellen mit Wasser nachgefüllt werden. Hierdurch konnte auch für BHT eine Induktionszeitbestimmung erfolgen (Abbildung 97).

Zusammenfassung der Oxidationsstabilitätstests

Die Oxidationsstabilitätstests mit reinen FAME wurden ohne Verwendung von Lösungsvermittlern durchgeführt. Durch dieses Vorgehen sollte herausgearbeitet werden, für welche Hydrazide die Findung von Lösungsvermittlern besonders lohnenswert scheint. Oxidationsstabilitätstests mit B100 (RME) zeigten, dass *m*-Anissäurehydrazid, Benzoessäurehydrazid, Isonicotinsäurehydrazid, *p*-Toluolhydrazid und Vanillinsäurehydrazid eine bessere Oxidationsstabilisierung als BHT in gleicher molarer Konzentration (7,26 mmol/kg) hervorrufen. Sollen Hydrazide als Antioxidantien ohne Lösungsvermittler in FAME eingesetzt werden, liefert Benzoessäurehydrazid mit einer 0,55 Stunden besseren Induktionszeit als BHT im Rancimat-Test die vielversprechendsten Ergebnisse. Insgesamt wirkte *m*-Anissäurehydrazid im Rancimat-Test in oben genannter Konzentration am besten. Es zeigte eine um 4,54 Stunden bessere Induktionszeit als die mit BHT additivierte Probe. Zum Lösen wäre jedoch ein Lösungsvermittler notwendig. Im Gegensatz hierzu, konnten Hydrazide in PetroOxy-Messungen keine besseren Induktionszeiten verursachen als BHT in gleicher molarer Konzentration

(7,26 mmol/kg). Auch in UCOME zeigt Benzoessäurehydrazid eine antioxidative Wirkung. Weitere Hydrazide wurden in UCOME nicht getestet.

Neben reinen FAME Proben wurde auch ein B10 Kraftstoff additiviert und die Oxidationsstabilisierung getestet. Die Proben wurden genau wie bei den B100 Messungen angesetzt, d.h. die Additivierung erfolgte unabhängig von der Löslichkeitsgrenze. So konnte auch für B10 Kraftstoffe eine Abschätzung erfolgen, für welche Additive die Suche nach Lösungsvermittlern lohnenswert erscheint. Die Messungen lassen darauf schließen, dass auch in B10 Hydrazide eine Verlängerung der Induktionszeit bewirken. Außerdem deuten sie darauf hin, dass BHT die beste Wirkung der untersuchten Additive hat, wenngleich bei den Rancimat-Tests die maximal zulässige Induktionszeit von 48 Stunden teilweise weit überschritten wurde, wodurch ein zweifelsfreier Vergleich nicht möglich ist. In den PetroOxy-Tests hatte die mit 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol) (Baynox plus) addivierte Probe die mit Abstand längste Induktionszeit (Tabelle 35). Von den Hydraziden hatte auch in diesen Versuchen *m*-Anissäurehydrazid die größte oxidationsstabilisierende Aktivität.

Diesel R33 zeigte mit einer Induktionszeit von 61,15 Stunden im Rancimat-Test auch ohne zusätzliche Additivierung eine sehr gute Oxidationsstabilität. Dennoch wurde die Wirkung von Hydraziden auf Diesel R33 getestet. Zunächst wurde mit der maximal zulässigen Antioxidantienkonzentration von 0,12 % (m/m) additiviert. Dies konnte nicht für alle Proben realisiert werden ohne die Löslichkeitsgrenze zu überschreiten. Damit die ohnehin schon langen Induktionszeiten nicht unverhältnismäßig zusätzlich verlängert werden, wurde der beim Lösungsvorgang entstandene Bodensatz aus der Lösung abfiltriert, sodass die Proben an der Löslichkeitsgrenze bei 20 °C vorlagen. Hierdurch konnte die Wirksamkeit der Additive untereinander nur bedingt verglichen werden, weshalb zusätzlich Messungen mit molar konstanter Konzentration (7,26 mmol/kg) durchgeführt wurden, bei denen teilweise ein Bodensatz vorhanden war. Alle Hydrazide zeigen bei den gewählten Konzentrationen einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität von Diesel R33 im Rancimat-Test. Auch bei den Diesel R33 Rancimat-Messungen wurde die maximal zulässige Induktionszeit von 48 Stunden weit überschritten. Die Messwerte aus Tabelle 37 deuten jedoch an, dass BHT die beste antioxidative Wirkung in den gewählten Konzentrationen in Diesel R33 hat.

Insgesamt kann geschlussfolgert werden, dass Hydrazide im Vergleich zu BHT bei einer Konzentration von 7,26 mmol/kg in FAME eine bessere antioxidative Wirkung im Rancimat-Test haben. In Kraftstoffen mit fossilen Anteilen bzw. in PetroOxy-Tests ist dies nicht der Fall. Die Unterschiede zwischen reinen FAME und Kraftstoffen mit fossilen Anteilen könnten auf die unterschiedlichen Löslichkeiten zurückzuführen sein, da antioxidative Wirkungen auch von der örtlichen Verfügbarkeit der Antioxidantien in der Lösung abhängen. Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der Rancimat-Messungen mit denen der PetroOxy-Messungen zeigt, dass es hier Unterschiede in der antioxidativen Aktivität der Additive zu geben scheint, die auf die unterschiedlichen künstlich beschleunigten Mess- und Alterungsprinzipien beider Methoden zurückzuführen sein muss. Zur abschließenden Bewertung der antioxidativen Aktivität gegenüber BHT müssten Langzeitversuche zur Alterung der Kraftstoffe durchgeführt werden, die unter realistischeren Bedingungen bezüglich thermischer Belastung stattfinden.

4.9 Synergismusuntersuchungen

Die Untersuchungen möglicher synergistischer Effekte zwischen Antioxidantien wie Hydraziden, phenolischen Komponenten, Carotinoiden und Tocopherolen, wurden mit destilliertem RME durchgeführt. Destillierter RME enthält keine natürlichen Antioxidantien. Deshalb können in einer Matrix aus destilliertem RME Wechselwirkungen zwischen einzelnen Antioxidantien ohne störende Einflüsse untersucht werden.

Zunächst wurde getestet, ob die natürlich in RME vorkommenden Antioxidantien mit Hydraziden Antioxidantiensysteme ausbilden. Ergeben sich durch Wechselwirkung von Hydraziden und natürlichen in RME enthaltene Antioxidantien synergistische Effekte, sollten Oxidationsstabilitätstests mit destilliertem RME eine überproportional geringere Oxidationsstabilität aufweisen als additiverter RME der die natürlichen Antioxidantien noch enthält.

Hierfür wurden sowohl destillierter, wie auch nicht destillierter RME mit der gleichen Konzentration an Hydraziden additiviert und mittels PetroOxy und Rancimat die jeweiligen Induktionszeiten bzw. Oxidationsstabilitäten bestimmt. Damit ein synergistischer Effekt erkennbar wird, wurden die reinen Verlängerungen der Induktionszeiten durch die jeweilige Zugabe von Hydraziden betrachtet und nicht die absoluten Induktionszeiten. Zu diesem Zweck wurden von den gemessenen Induktionszeiten jeweils die Induktionszeiten subtrahiert die der nicht mit Hydraziden versetzte RME zeigt (Nullwertbereinigung). Durch dieses Vorgehen wird allein die durch Zugabe von Hydraziden erreichte Induktionszeitverlängerung dargestellt. Die Ergebnisse dieses Vorgehens sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Alle durchgeführten Vergleiche zeigen, dass die Verlängerung der Induktionszeit durch 7,26 mmol/kg Hydrazid im nicht destillierten RME deutlich größer ist als bei destilliertem RME, der keine natürlichen Antioxidantien enthält. Dies ist ein Hinweis auf einen möglichen synergistischen Effekt zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien. Mechanistisch basiert dieser Synergismus vermutlich darauf, dass die schnell reagierenden Hydrazide durch phenolische Antioxidantien regeneriert werden (Mortier et al., 2010).

Tabelle 39: Vergleich der Verbesserungen der Induktionszeiten durch Additivierung mit Hydraziden (7,26 mmol/kg) in destilliertem und nicht destilliertem RME durch Bildung der Differenz der Induktionszeitverlängerungen (nullwertbereinigt)

Additiv	Δ Induktionszeit (additiviert – nicht additivierte Referenz)			
	RME destilliert		RME nicht destilliert	
	PetroOXY in min	Rancimat in h	PetroOXY in min	Rancimat in h
Benzoessäurehydrazid	3,82	2,23	16,13	10,59
Pivalinsäurehydrazid	2,82	1,13	11,18	2,41
2-Furansäurehydrazid	5,38	2,02	18,30	7,02

Zur Identifikation der wechselwirkenden natürlich in Biodiesel vorkommenden Antioxidantien und Hydraziden, wurde B100 (RME destilliert) mit α -Tocopherol, β -Carotin und Hydraziden versetzt und die Induktionszeiten der jeweiligen Kombinationen mittels PetroOxy und Rancimat bestimmt.

Angelehnt an Synergismusuntersuchungen von Rawat et al. (2015) wurden Gesamtkonzentrationen von 0,1 % (m/m) bzw. 0,05 % (m/m) gewählt. Zum Test der gewählten Methodik wurden in die Untersuchungen außerdem Pyrogallol und Propylgallat einbezogen, deren Kombination bei Rawat et al. (2015) einen stark ausgeprägten Synergismus hervorriefen. Im Gegensatz zu Rawat et al. (2015) wurden die Proben vor Bestimmung der Induktionszeit nicht für 90 Tage bei Raumtemperatur gelagert, sondern direkt nach dem Anmischen die Induktionszeiten bestimmt. Auf die Lagerung bei Raumtemperatur wurde verzichtet, da auch ohne Lagerung synergistische Effekte zu erwarten sind und Untersuchungen von Wada und Fang (1994) zeigen, dass synergistische Effekte auch während thermischer Belastung (50 °C) auftreten. Hudson (1990) beschreibt außerdem Synergismen zwischen Phosphatidylethanolamin und einer Reihe synthetischer und natürlicher Antioxidantien wie BHT und α -Tocopherol, die bei Temperaturen zwischen 80 °C und 120 °C besonders groß sind. (Hudson, 1990; Wada und Fang, 1994; Rawat et al., 2015)

Tabelle 40 zeigt die Versuchsmatrix mit den Kombinationen der getesteten natürlichen und synthetischen Antioxidantien.

Tabelle 40: Matrix der untersuchten Kombinationen aus natürlichen und synthetischen Antioxidantien

A	B	c(A) in % (m/m)	c(B) in % (m/m)	c(A+B) in % (m/m)	c(A) in % (m/m)	c(B) in % (m/m)
β -Carotin	BSH	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
α -Tocopherol	BSH	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
β -Carotin	PivSH	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
α -Tocopherol	PivSH	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
α -Tocopherol	BHT	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
β -Carotin	BHT	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
α -Tocopherol	β -Carotin	0,05	0,05	je 0,05	0,1	0,1
Pyrogallol	Propylgallat	0,0125	0,0375	0,0125 + 0,0375	0,05	0,05
Pyrogallol	Propylgallat	0,0250	0,0750	0,0250 + 0,0750	0,1	0,1

Abbildung 98 bis Abbildung 116 zeigen die Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Messungen. Die linke Säule stellt jeweils die einzeln aufsummierten Induktionszeiten der untersuchten Additivkombination dar. Die schraffierten Säulen zeigen die Induktionszeiten der Proben in denen die Additive gemeinsam gealtert wurden. Im Falle des Auftretens eines Synergismus müssten diese Säulen höher sein, als die Säulen welche die einzeln aufsummierten Induktionszeiten darstellen. Zusätzlich wurde untersucht welche oxidationsstabilisierende Wirkung durch Einsatz der einzelnen Additive in doppelter Konzentration zu erreichen ist. Hierdurch ist eine Abschätzung möglich, ob sich die Kombination von Additiven im Vergleich zur Verwendung höherer Konzentrationen als lohnenswert erweisen könnte.

Abbildung 98 und Abbildung 99 zeigen die Tests mit β -Carotin und Benzoessäurehydrazid. Die Messungen können keinen Synergismus zwischen β -Carotin und Benzoessäurehydrazid nachweisen. Zu sehen ist außerdem, dass β -Carotin im gewählten Versuchsdesign selbst in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) keine nennenswerte antioxidative Wirkung hat und dass bei Kombination von β -Carotin und Benzoessäurehydrazid eine deutlich geringere Induktionszeit gemessen wurde, als sie Benzo-

säurehydrazid alleine zu erzeugen im Stande ist. Eine endgültige mechanistische Aufklärung dieses Verhaltens konnte nicht erfolgen. Ein Vorschlag zur Erklärung dieses Effekts ist, dass Benzoessäurehydrazid (NH-BDE: 339 kJ/mol Bordwell et al., 1990) durch Wasserstoffabstraktion am β -Carotin (CH-BDE: 309 kJ/mol Luo und Holmes, 1994) zwar regeneriert werden kann, das zurückbleibende β -Carotin-Radikal dann aber nicht genügend stabilisiert ist, um die Kettenreaktion zu stoppen. Die PetroOxy-Messungen zeigen diesen Effekt in noch ausgeprägterer Form als die Rancimat-Messungen. Song et al. (2011) beschreiben einen ähnlichen Mechanismus bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen β -Carotin und Polyphenolen. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür ist die Abhängigkeit der Reaktivität von β -Carotin vom Sauerstoffpartialdruck. Dieser unterscheidet sich in der dicht abgeschlossenen Reaktionskammer der PetroOxy vom vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck im Rancimat.

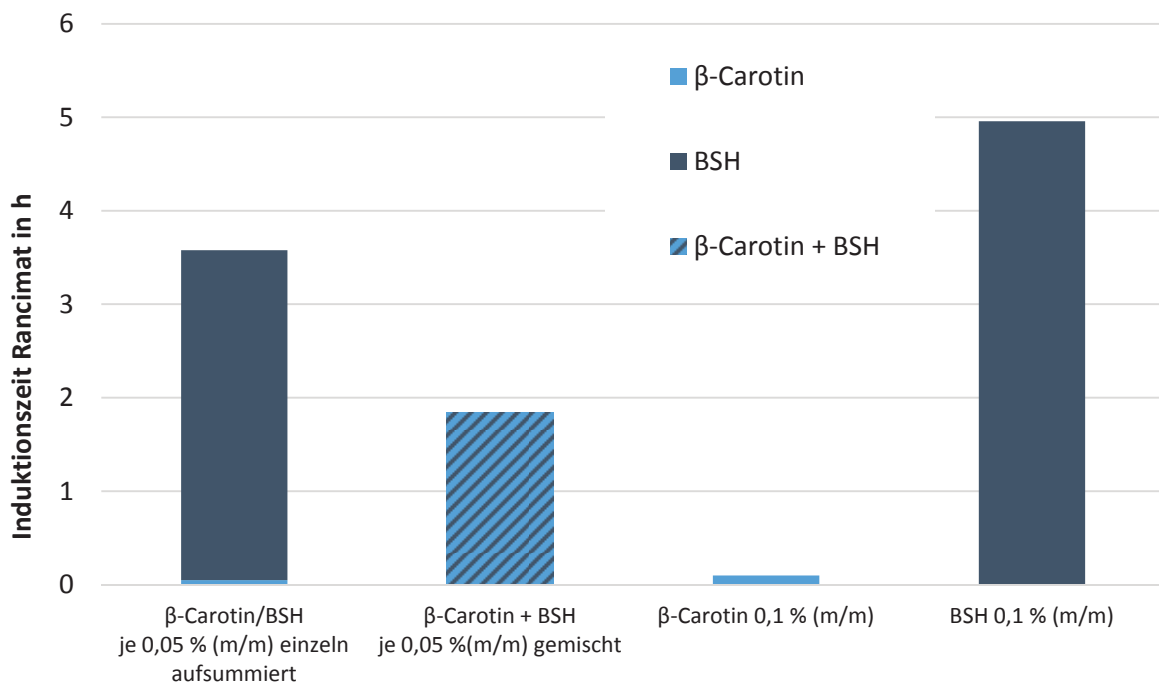


Abbildung 98: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Benzoessäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert)

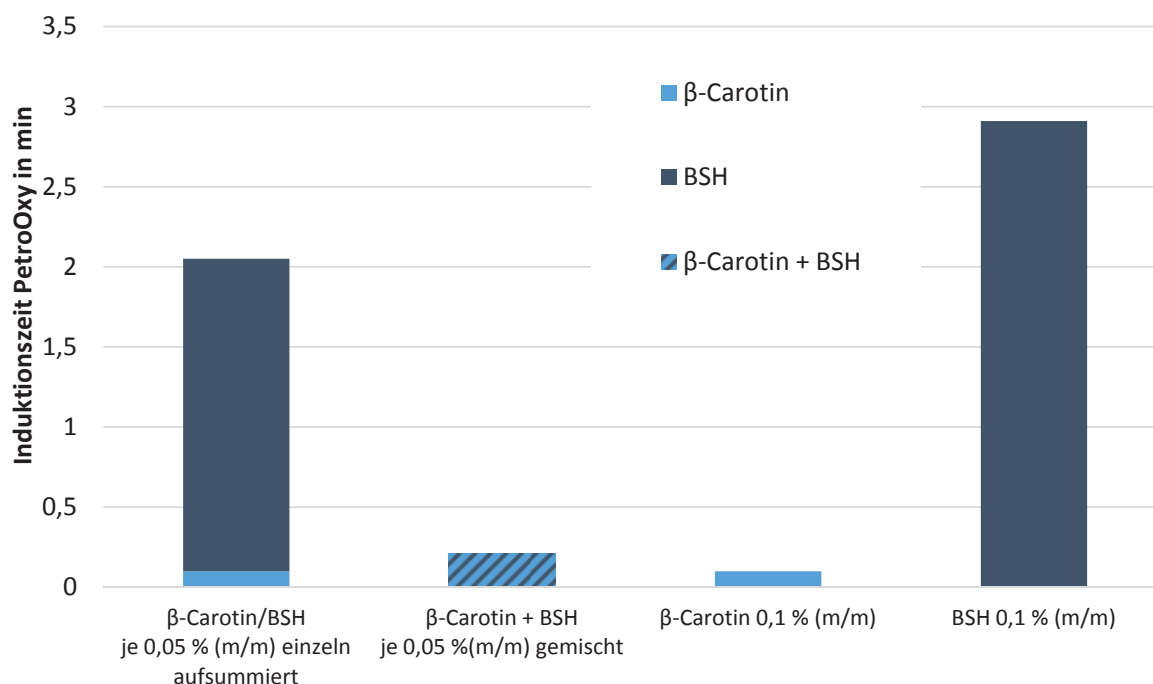


Abbildung 99: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Benzoessäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Die Kombination aus α -Tocopherol und Benzoessäurehydrazid (Abbildung 100 und Abbildung 101) zeigt im Rancimat-Test eine Tendenz zu höheren Induktionszeiten als die aufsummierten Einzeltests und damit einen Synergismus. Im PetroOxy-Test ist die Kombination der Additive weniger oxidationsstabilisierend als die aufsummierten Einzelmessungen. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass eine einfache Übertragung von Rancimat-Testergebnissen auf Ergebnisse aus PetroOxy-Tests aufgrund der unterschiedlichen Alterungsbedingungen und Sauerstoffpartialdrücken nur bedingt möglich ist. De Goede et al. (2015) finden ähnlich divergierende Ergebnisse von Rancimat- und PetroOxy-Messungen, welche durch einen synergistischen Effekt zwischen Kraftstoffmatrix und Antioxidantien erklärt wird, welcher nur in PetroOxy-Messungen auftritt. Dennoch geben die Ergebnisse der Rancimat-Tests einen Hinweis darauf, dass durch eine Optimierung der Konzentrationsverhältnisse ein synergistischer Effekt zwischen α -Tocopherol und Benzoessäurehydrazid darstellbar ist. Außerdem kann aus den Ergebnissen der Messungen mit 0,1 % (m/m) der einzelnen Additive geschlossen werden, dass der Bereich der linearen Abhängigkeit zwischen Additivkonzentration und Oxidationsstabilisierung bereits überschritten wurde und durch eine Erhöhung der Additivkonzentration keine wesentliche Verbesserung der Oxidationsstabilität mehr erreicht werden kann (Morris et al., 1947). Auch dies spricht dafür, dass eventuelle Synergismen nicht ausgeschlossen werden können, sondern von dieser Sättigung überlagert werden und bei angepassten Konzentrationsverhältnissen ausgeprägter auftreten. Erstaunlich ist, dass bei den Rancimat-Tests sowohl bei 0,05 % (m/m) wie auch bei 0,1 % (m/m) Benzoessäurehydrazid besser wirkt als α -Tocopherol, während bei den PetroOxy-Tests α -Tocopherol die bessere Wirkung zeigt. Zur Erklärung dieses Effekts wären kinetische Untersuchungen des Abbaus der jeweiligen Additive sowie die Untersuchung und der Vergleich von Alterungsprodukten sinnvoll.

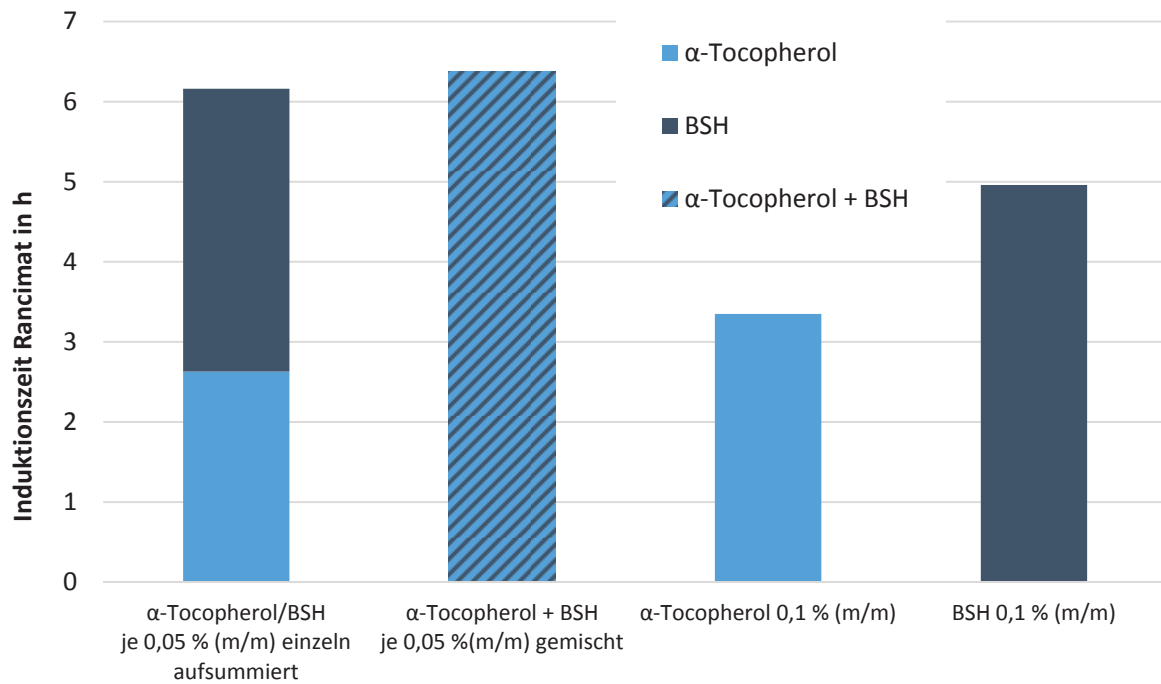


Abbildung 100: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Benzoesäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert)

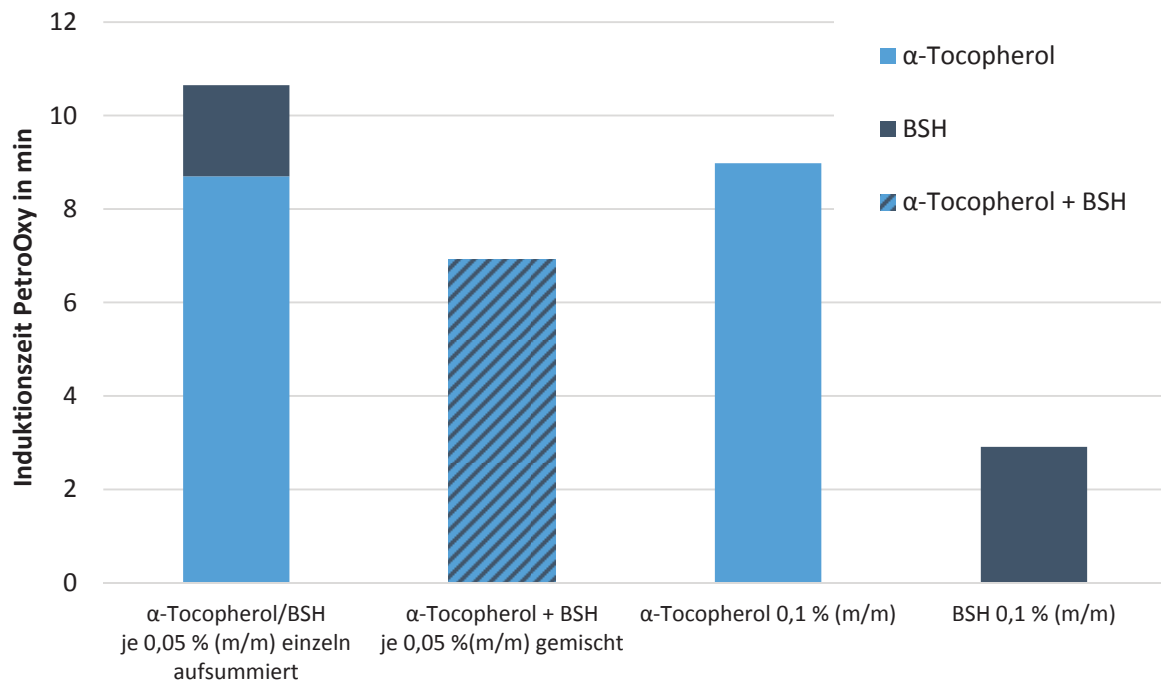


Abbildung 101: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Benzoesäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert)

In den in Abbildung 102 und Abbildung 103 gezeigten Messergebnissen kann für die Kombination von β -Carotin und Pivalinsäurehydrazid kein Synergismus nachgewiesen werden. Ähnlich wie bei der Kombination von β -Carotin und Benzoesäurehydrazid ist hier eine geringere Oxidationsstabilität als erwartet festzustellen, wenngleich die Differenz zwischen den einzeln aufsummierten Oxidationsstabilitäten und der Oxidationsstabilität der Kombination geringer ausfällt als im obigen Fall. Ein mögliche

cher Grund für dieses Verhalten könnte darin bestehen, dass sich die molaren Konzentrationsverhältnisse in beiden Fällen unterscheiden und beim Pivalinsäurehydrazid ein günstigeres Verhältnis der Additive vorliegt. Die aus den Untersuchungen der einzelnen Additive bekannte bessere Oxidationsstabilisierung durch Benzoessäurehydrazid im Vergleich zu Pivalinsäurehydrazid zeichnet sich auch hier ab.

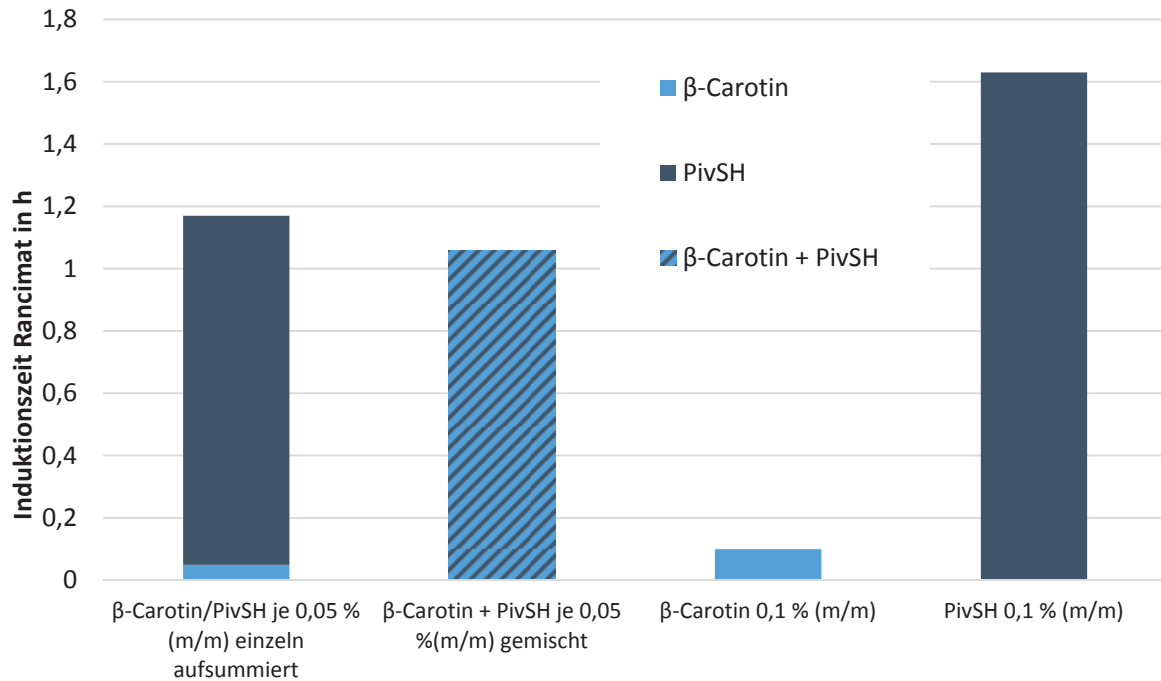


Abbildung 102: Auswertung zum Synergismusversuch mit β-Carotin und Pivalinsäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert)

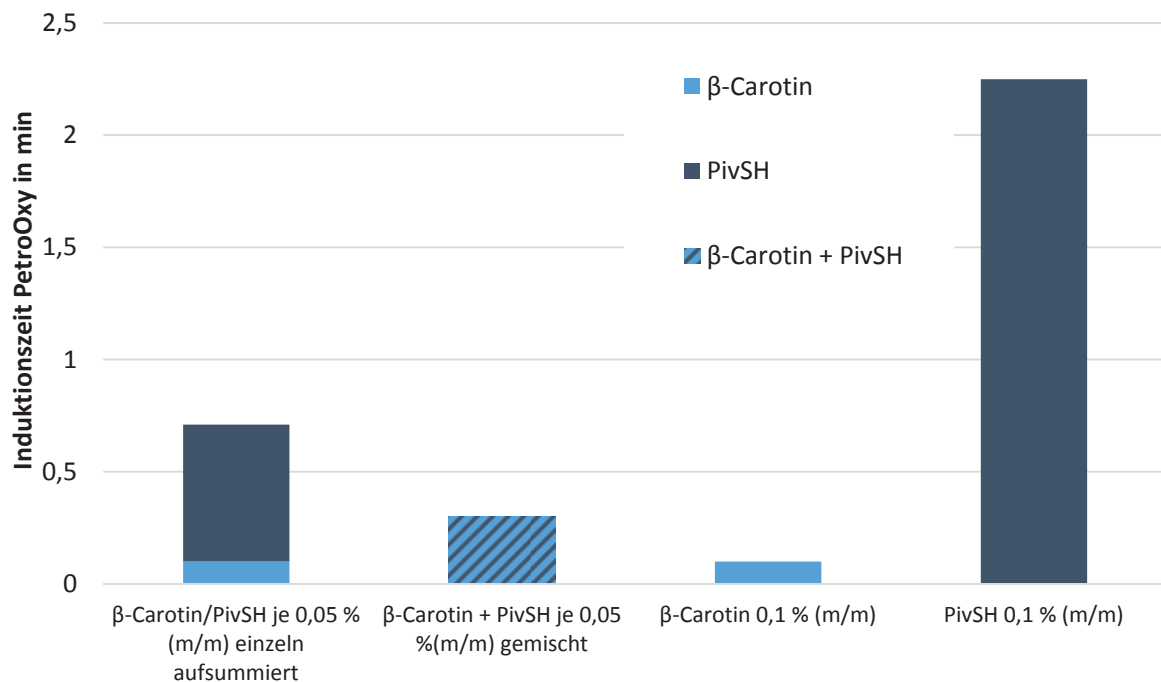


Abbildung 103: Auswertung zum Synergismusversuch mit β-Carotin und Pivalinsäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Bei Kombination aus α -Tocopherol und Pivalinsäurehydrazid tritt sowohl im Rancimat-Test, wie auch im PetroOxy-Test eine leichte Tendenz zu einem synergistischen Verhalten auf. Im Vergleich zeigen hier Rancimat und PetroOxy die gleichen Trends. Der Effekt ist jedoch nicht groß genug um die in den Untersuchungen mit nicht destilliertem RME gefundenen Synergismen zu erklären.

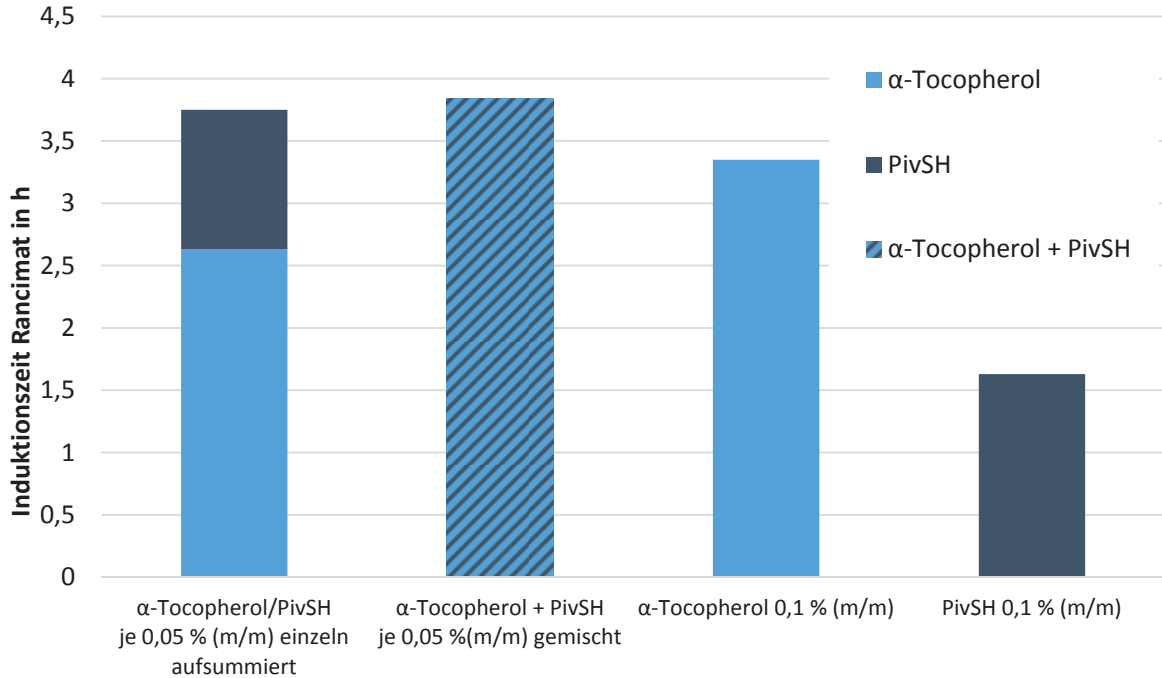


Abbildung 104: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Pivalinsäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert)

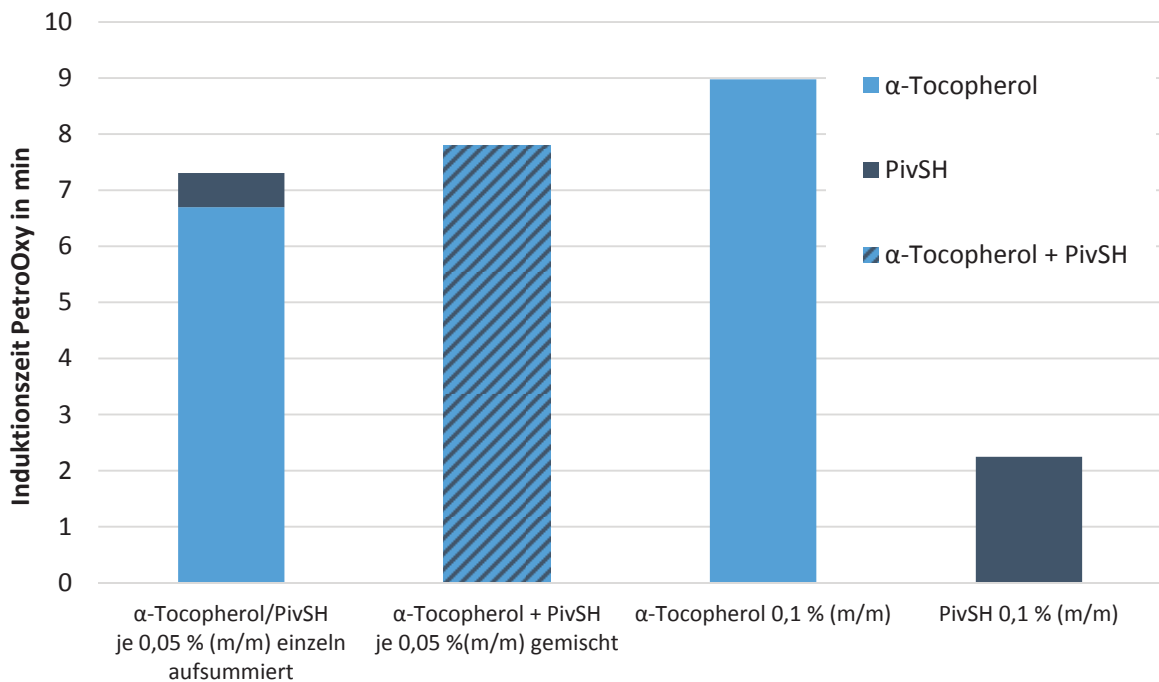


Abbildung 105: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Pivalinsäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Auch die Versuche mit β -Carotin und BHT zeigen, dass deren Kombination eine tendenziell antagonistische Wirkung hervorrufen. Mit Blick auf das natürliche Vorkommen von β -Carotin in Biodiesel und einen effizienten Einsatz von BHT sollte dieses Verhalten zukünftig näher untersucht werden.

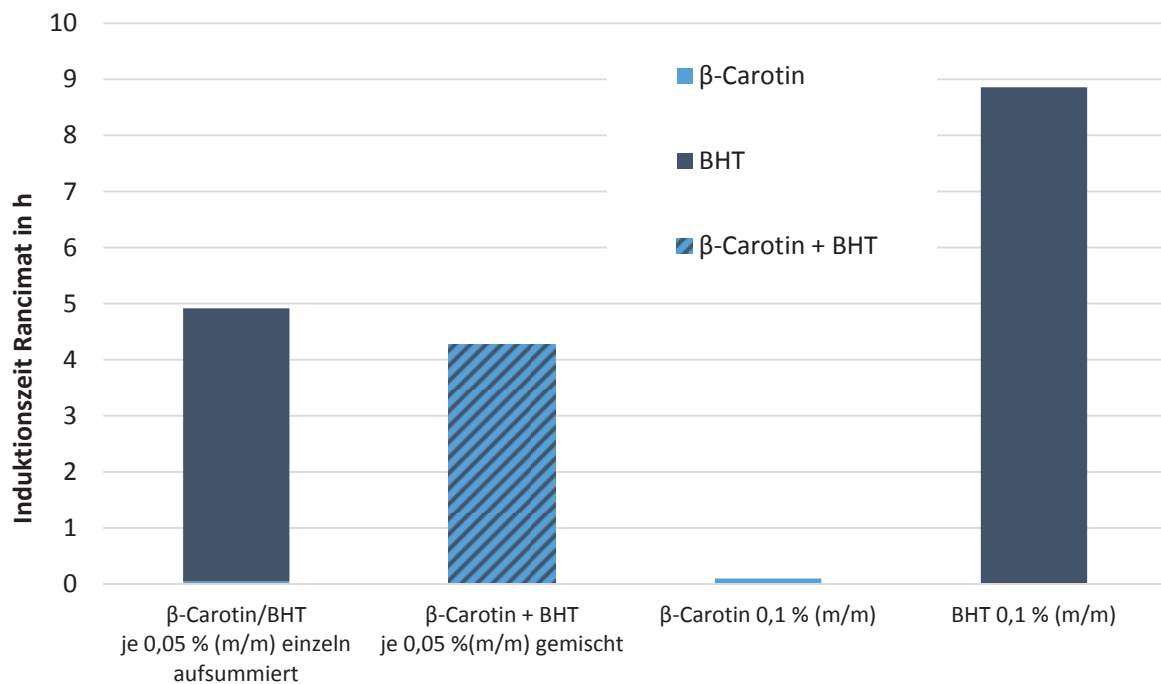


Abbildung 106: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Butylhydroxytoluol mittels Rancimat in RME (destilliert)

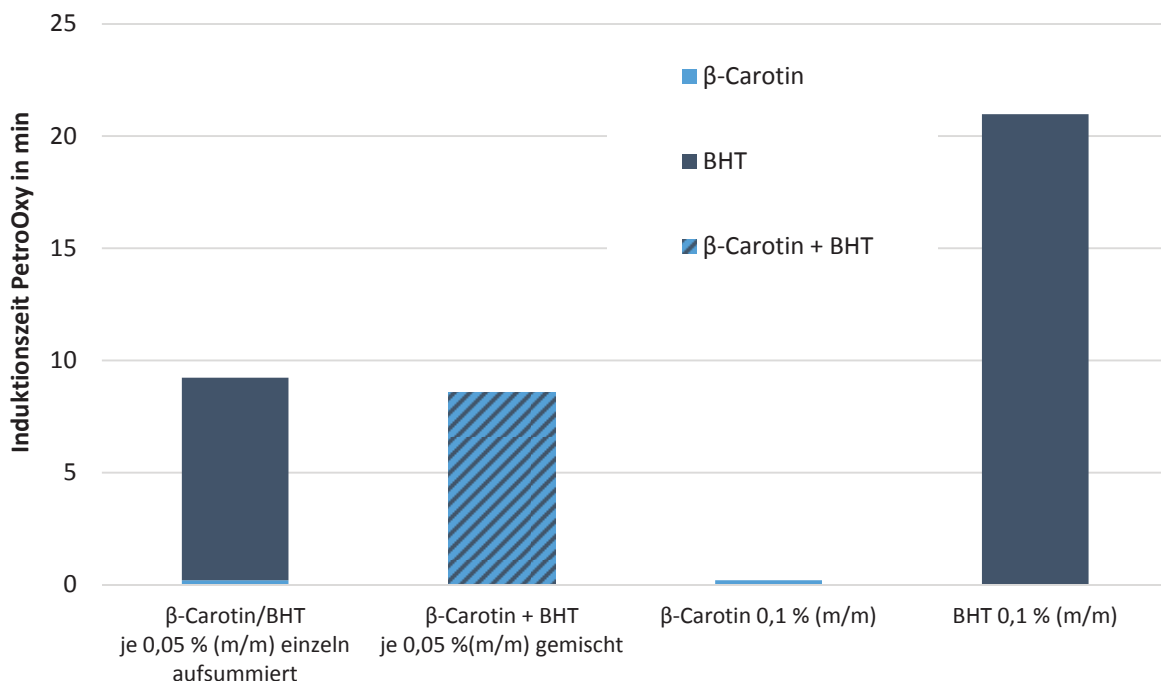


Abbildung 107: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Butylhydroxytoluol mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Die Synergismusuntersuchungen zwischen α -Tocopherol und BHT zeigen widersprüchliche Ergebnisse (Abbildung 109 und Abbildung 110). Im Rancimat-Test scheint ein antagonistischer Effekt vorzuliegen, während der PetroOxy-Test auf einen Synergismus schließen lässt. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten liegt wahrscheinlich in Lösemittelleffekten. Marteau et al. (2014) stellen fest, dass die Wechselwirkungen zwischen α -Tocopherol und BHT stark vom jeweiligen Lösemittel bzw. zu stabilisierenden Medium abhängen. In nicht polaren und nicht protischen Lösemitteln wie Toluol kann BHT verbrauchtes α -Tocopherol regenerieren. In polaren protischen Lösemitteln wie Methanol konnte, aufgrund eines schnellen Elektronentransfers vom Tocopherylradikal auf das angreifende Radikal kein Synergismus festgestellt werden (Abbildung 108). Erstaunlicherweise kann in polaren protischen Lösemitteln der Synergismus durch Zugabe kleiner Mengen eines Alkohols zurückgewonnen werden. Durch eine nucleophile Addition kurzer Alkohole an die Oxidationsprodukte von BHT ergibt sich ein phenolisches co-Antioxidans, wodurch doppelt so viel α -Tocopherol regeneriert werden kann (Marteau et al., 2014). Die unterschiedlichen Ergebnisse der Testmethoden können wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Konzentrationen zwischen polaren protischen Anteilen und un- oder teilpolaren nicht protischen Anteilen erklärt werden, wie sie naturgemäß in beiden Methoden vorkommen.

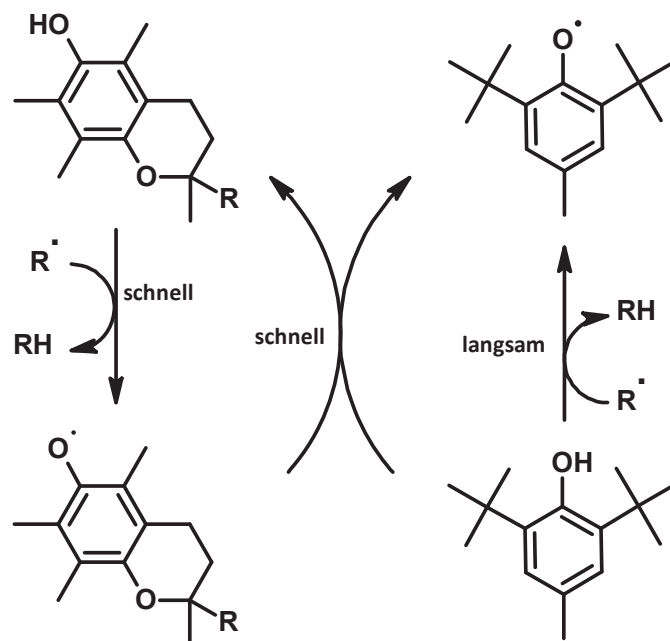


Abbildung 108: Möglicher Synergismus zwischen α -Tocopherol und BHT (nach: Marteau et al., 2014)

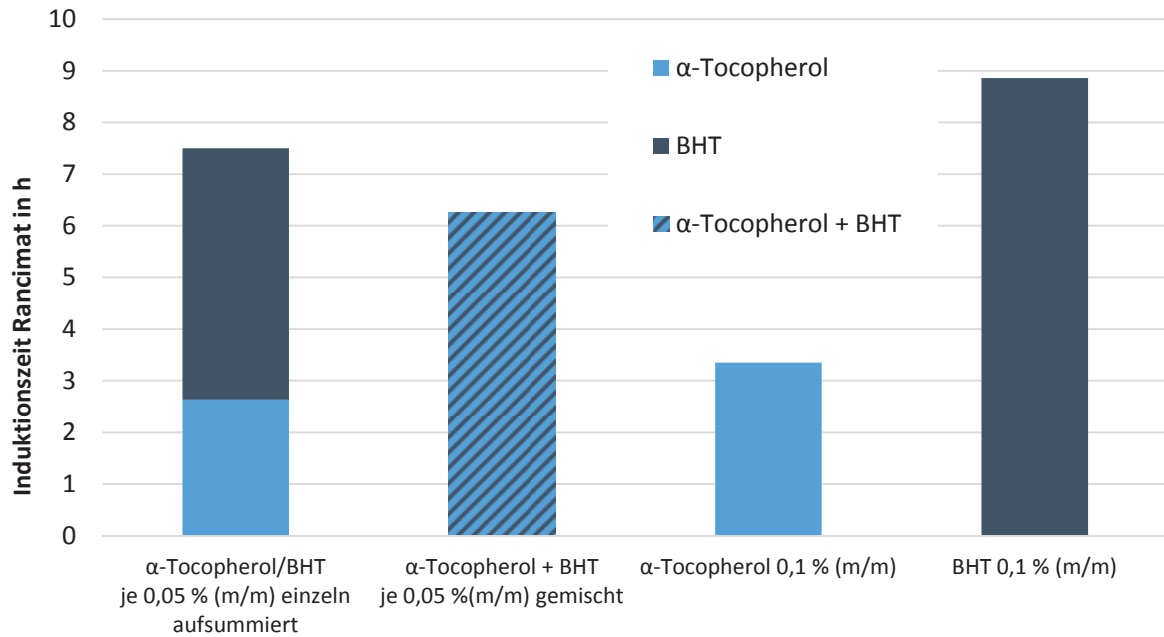


Abbildung 109: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Butylhydroxytoluol mittels Rancimat in RME (destilliert)

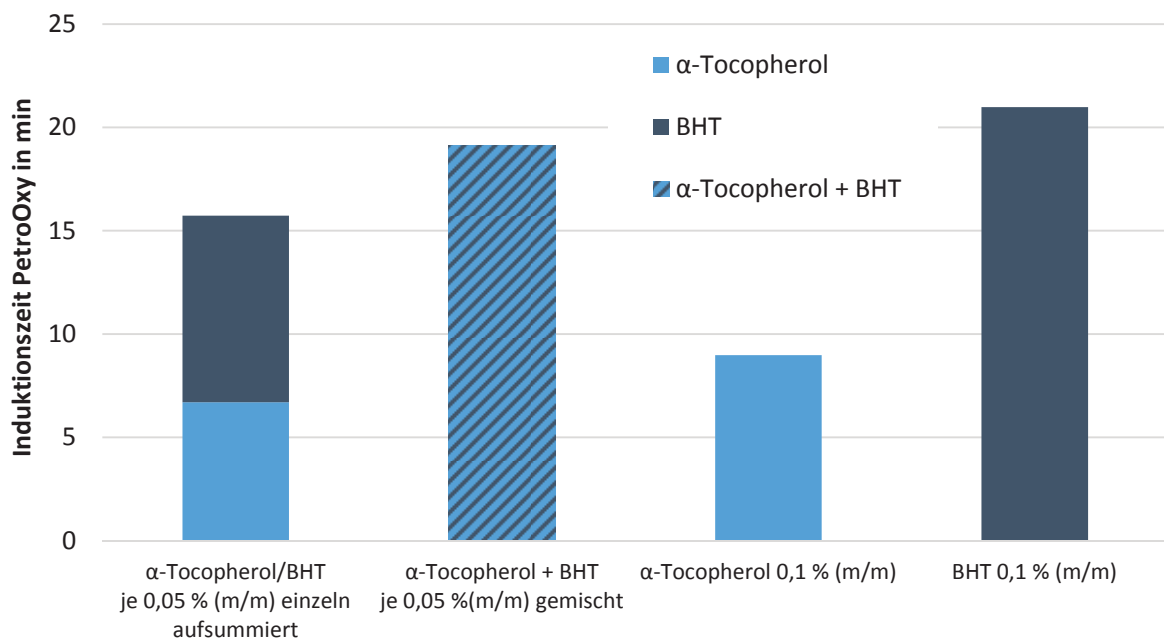


Abbildung 110: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Butylhydroxytoluol mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Untersuchungen mit einer Kombination aus α -Tocopherol und β -Carotin zeigen, dass β -Carotin im PetroOxy-Test in dieser Kombination einen antagonistischen Effekt hervorruft (Abbildung 111 und Abbildung 112). Anders ist dies im Rancimat-Test. Die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse decken sich mit Synergismusuntersuchungen die in der Literatur zahlreich gefunden werden können. Diese zeigen, dass Wechselwirkungen zwischen α -Tocopherol und β -Carotin stark von den Oxidationsbedingungen und dem gewählten Verhältnis zwischen beiden Substanzen abhängen (Fröhlich,

1999; Haila und Heinonen, 1994; Schroeder et al., 2006; Smyk, 2015). Fröhlich (1999) weist beispielsweise nach, dass bei Kombination von Tocopherolen (200 – 300 ppm) mit niedrigeren Konzentrationen von Carotinoiden in FAME die Abbaurate der Tocopherole deutlich höher ist, als mit höheren Carotinoidkonzentrationen. Untersuchungen aus dem biochemischen Bereich stellen fest, dass Kombinationen aus α -Tocopherol und β -Carotin die Lipidoxidation in Membranen ausgeprägt synergistisch verlangsamen können, wobei kinetische Untersuchungen darauf hinweisen, dass die von Porter und Whelan (1983) vorgeschlagene Regeneration von α -Tocopherol durch β -Carotin in diesem Fall nicht zutreffen kann und weiterführende Analysen durchgeführt werden müssen (Palozza und Krinsky, 1992; Fröhlich, 1999; Porter und Whelan, 1983).

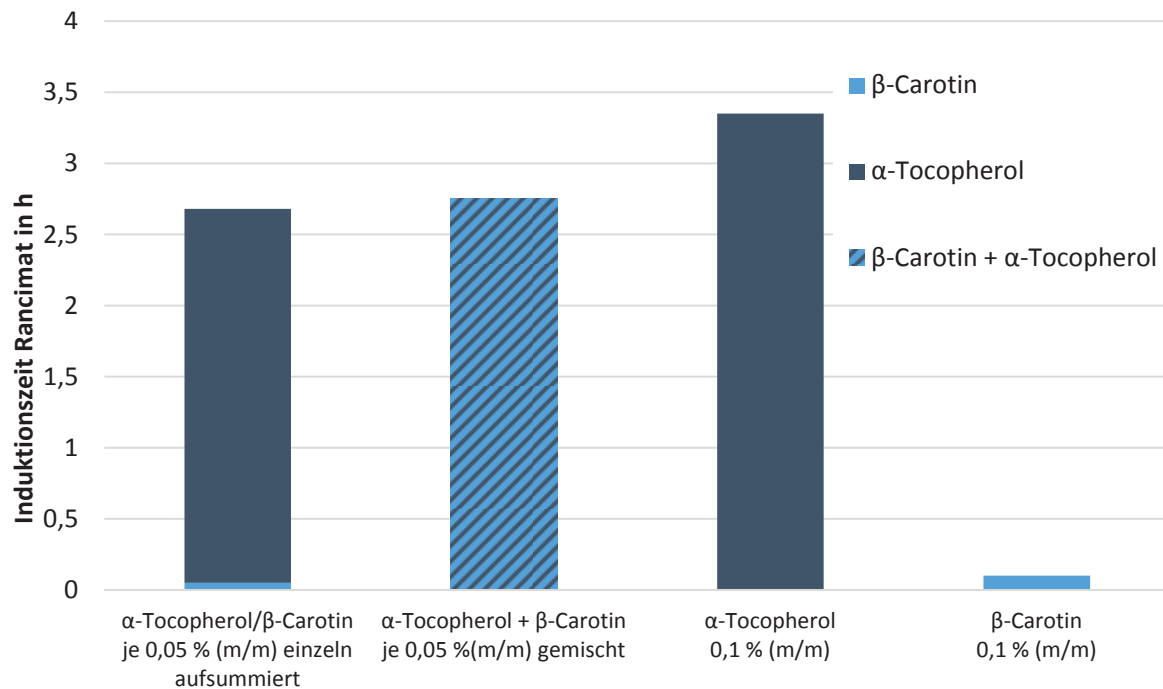


Abbildung 111: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und β -Carotin mittels Rancimat in RME (destilliert)

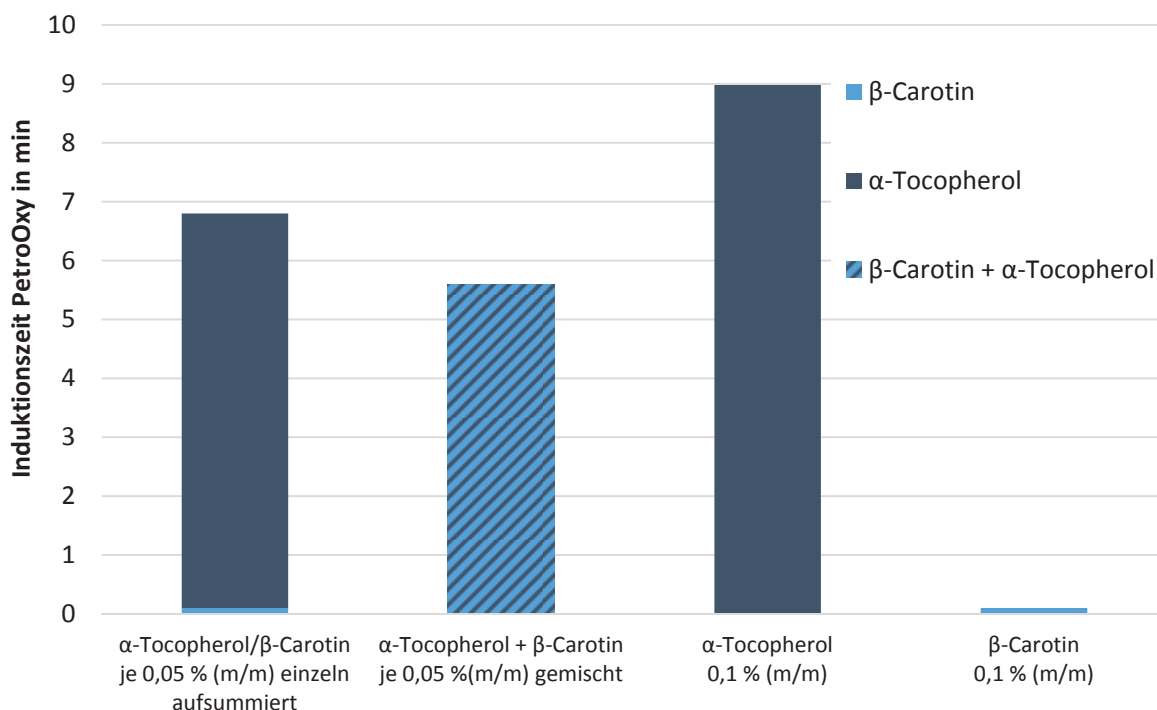


Abbildung 112: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und β -Carotin mittels PetroOxy in RME (destilliert)

Die Synergismusuntersuchungen mit Pyrogallol und Propylgallat sind angelehnt an Rawat et al. (2015), die verschiedene Konzentrationsverhältnisse der beiden Antioxidantien in Jatropaölmethylester (JME) und Karanjaölmethylester testeten. Die Oxidationsstabilität wurde von Rawat et al. (2015) mittels PetroOxy-Test gemessen, mittels eines Faktors von 20 in Rancimat Induktionszeiten umgerechnet und festgestellt, dass Pyrogallol und Propylgallat in einem Verhältnis von 3:1 bei Gesamtkonzentrationen von 0,05 % (m/m), 0,06 % (m/m) und 0,07 % (m/m) einen synergistischen Effekt hervorrufen können. Aus der Arbeit von Rawat et al. (2015) geht nicht hervor, ob lediglich desodorisierte Öle zur Herstellung der FAME verwendet wurden oder ob der Kraftstoff destilliert wurde. Angaben über Reste möglicher natürlicher Antioxidantien sind nicht beschrieben. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die gemessene Induktionszeit des nicht additvierten JME, die mit 14,4 Minuten angegeben ist, sowie die Induktionszeit des nicht additvierten Karanjaölmethylesters, die mit 12,6 Minuten angegeben ist. Demgegenüber hat destillierter RME eine Induktionszeit von 8,0 Minuten im PetroOxy-Test. Die verhältnismäßig hohen Werte von Rawat et al. (2015) deuten darauf hin, dass noch Antioxidantien im FAME vorhanden waren. Dies könnte zu nicht näher definierten Antioxidantiensystemen führen, wodurch die gefundenen Synergismen nicht klar auf die Wechselwirkung zwischen Pyrogallol und Propylgallat zurückzuführen wären. Zudem wurde bei Rawat et al. (2015) auch eine Reihe von Kombinationen aus Pyrogallol und Propylgallat gefunden, die einen Antagonismus zeigen. Dies ist überwiegend bei Kombinationen der Fall, in denen eines der Antioxidantien in hohem Verhältnis vorliegt (1:9 und 9:1).

Zum Vergleich der gewählten Methoden (Rancimat und PetroOxy) wurde das Konzentrationsverhältnis von 3:1 von Pyrogallol (PY) und Propylgallat (PG) auch in destilliertem RME bei einer Gesamtkonzentration von 0,05 % (m/m) und 0,1 % (m/m) getestet.

Weder die Rancimat-Tests noch die PetroOxy-Tests zeigten in den gewählten Gesamtkonzentrationen einen Synergismus zwischen Pyrogallol und Propylgallat in destilliertem RME (Abbildung 113 bis Abbildung 116). Das Ausbleiben eines Synergismus könnte dadurch begründet sein, dass das optimale Verhältnis, welches zur Ausbildung eines Synergismus nötig ist, sehr genau getroffen werden muss und ein synergistisches Verhalten zudem von der Zusammensetzung der Kraftstoffmatrix abzuhängen scheint (Rawat et al., 2015). Zusätzlich ist nicht sichergestellt, dass der von Rawat et al. (2015) beobachtete Synergismus nicht auf die Wechselwirkung von natürlichen Antioxidantien und Pyrogallol bzw. Propylgallat zurückzuführen ist. Zur sicheren Klärung dieser offenen Frage sind weitere Untersuchungen nötig, die auch Reaktionsprodukte der Oxidation und die Abbauraten der einzelnen Antioxidantien betrachten. Durch die Betrachtung der Abbauraten wäre es möglich Regenerationseffekte aufzudecken.

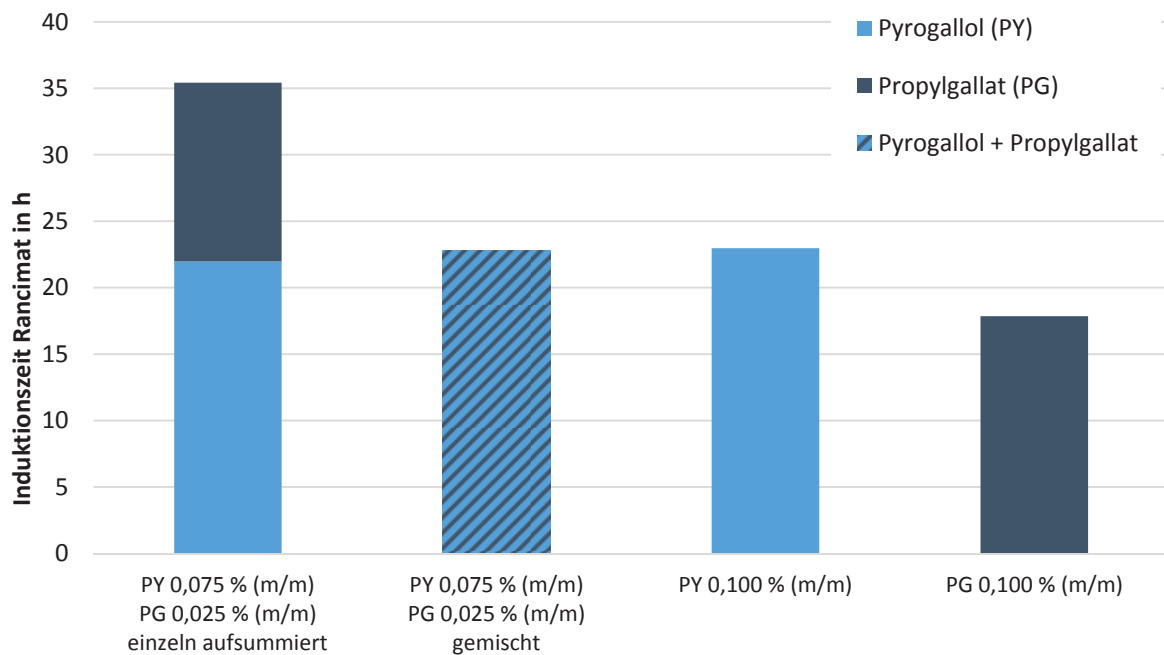


Abbildung 113: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels Rancimat (0,1 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert)

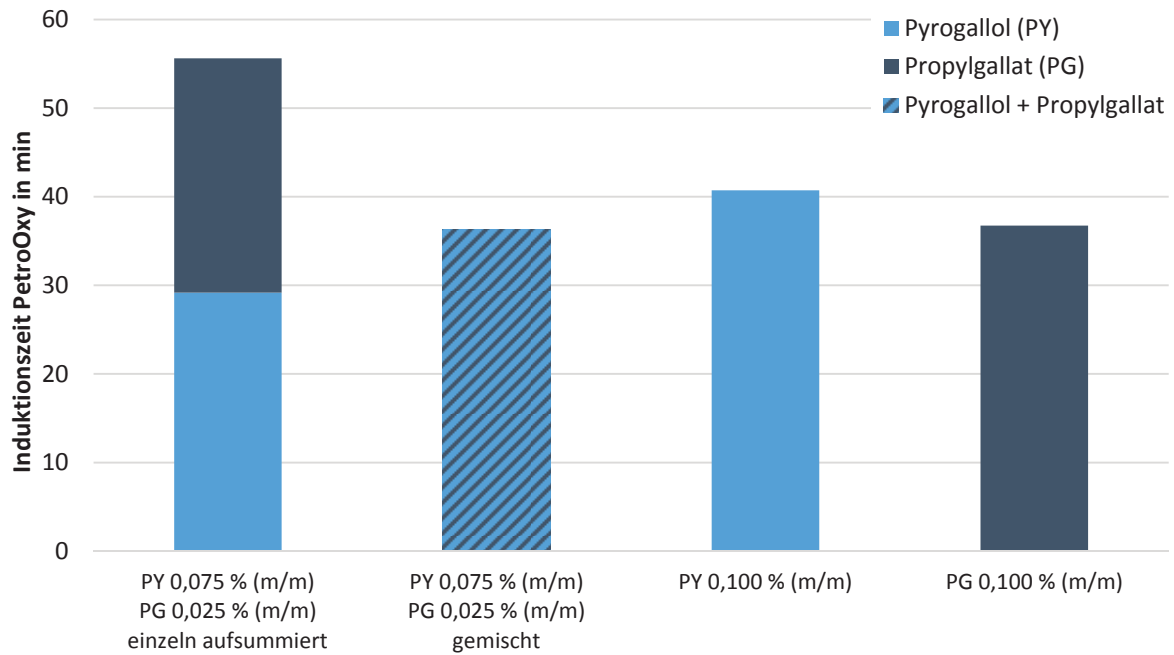


Abbildung 114: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels PetroOxy (0,1 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert)

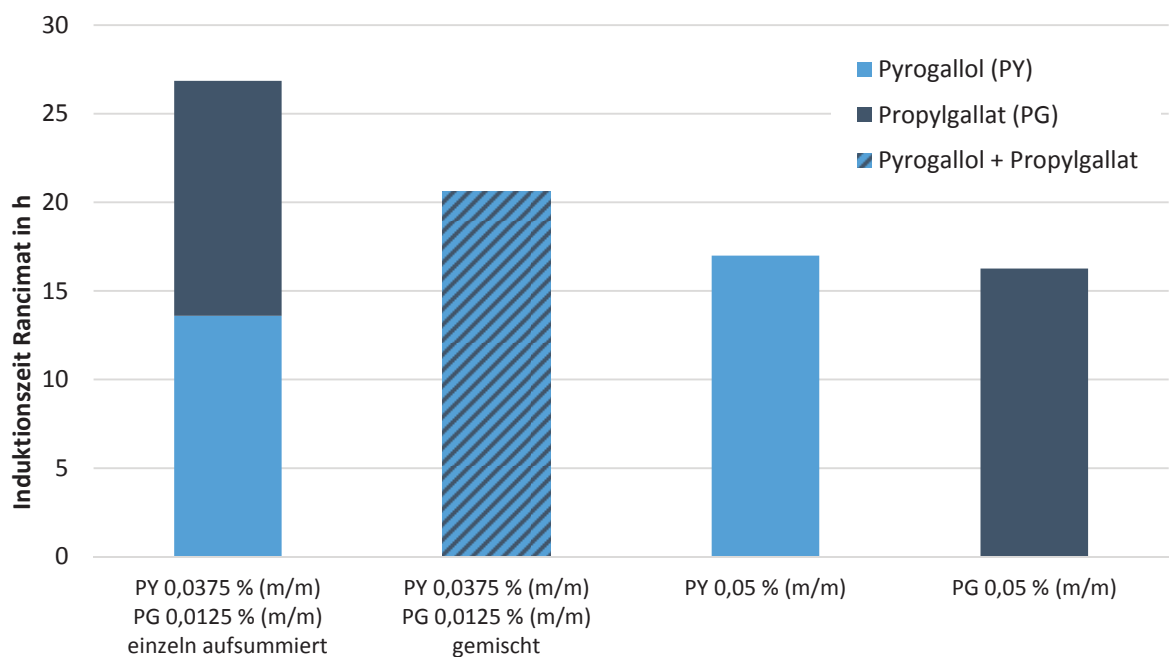


Abbildung 115: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels Rancimat (0,05 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert)

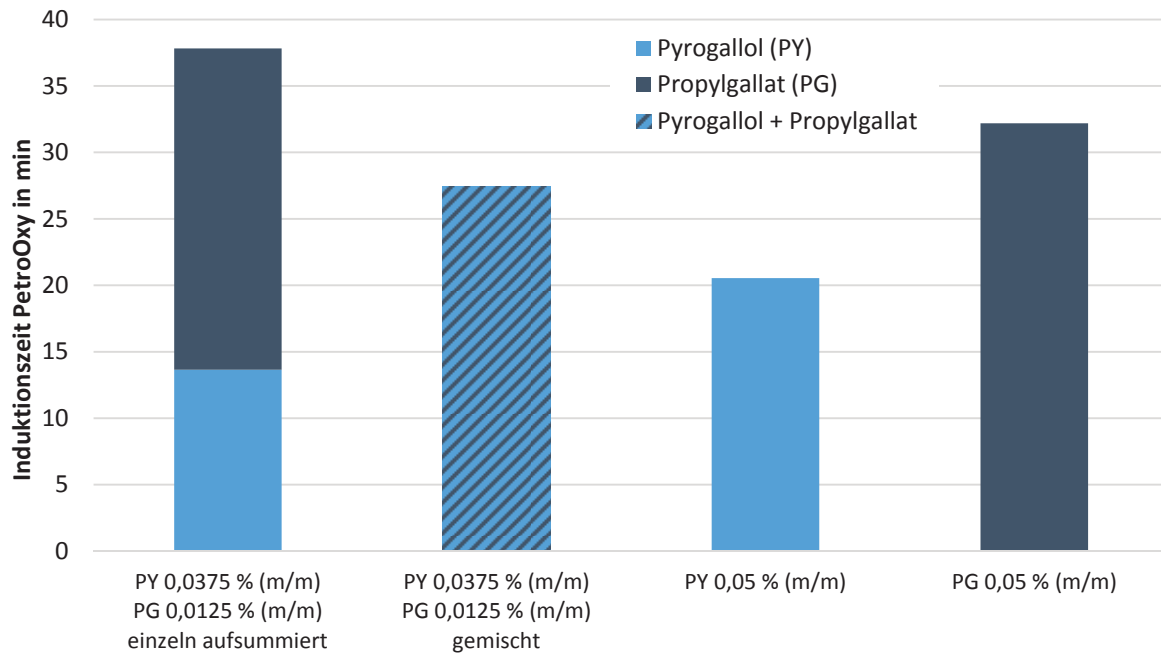


Abbildung 116: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels PetroOxy (0,05 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert)

Die angeführten Beispiele verdeutlichen das Potenzial, die Komplexität und den Forschungsbedarf auf dem Gebiet der synergistischen Nutzung von natürlichen Antioxidantien. Die greifenden Mechanismen sind bisher nur unzureichend verstanden, wodurch die gezielte Kombination von Antioxidantien erschwert wird (Fröhlich, 1999; Porter und Whelan, 1983). Ferner muss zur gezielten Nutzung von Synergismen die Kraftstoffmatrix sehr genau definiert werden. Natürliche Antioxidantien, die durch Biodiesel in den Kraftstoff gelangen, wechselwirken im besten Fall positiv mit den synthetischen Antioxidantien. Im schlechtesten Fall verringern sie die Wirksamkeit, was nicht nur durch die hier durchgeführten Messungen gezeigt werden konnte, sondern, wie bereits dargelegt, auch in zahlreichen Quellen beschrieben wird.

Dennoch zeigen die eingangs beschriebenen Untersuchungen mit nicht destilliertem RME, dass sich bei offenbar günstiger Abstimmung der Konzentrationen von natürlichen und synthetischen Antioxidantien positive Wechselwirkungen erzielen lassen, wenngleich die miteinander wechselwirkenden Substanzen nicht identifiziert werden konnten. Mögliche Substanzen, die den Synergismus erklären könnten sind Sinapinsäurederivate und Flavonoide, die in Biodiesel vorhanden sein könnten oder Antioxidantiensysteme aus mehr als zwei Antioxidantien.

Zusammenfassung der Synergismusuntersuchungen

Die Synergismusuntersuchungen wurden durchgeführt, um eventuelle Wechselwirkungen zwischen Hydraziden und anderen Antioxidantien aufzudecken. Beim Vergleich von mit Hydraziden additiviertem B100 (RME) der natürliche Antioxidantien enthält und B100 (RME destilliert), der keinerlei natürliche oder synthetische Antioxidantien enthält konnte festgestellt werden, dass Hydrazide in B100 (RME) die Oxidationsstabilität besser erhöhen als in gleicher Konzentration in B100 (RME destilliert).

Systematische Untersuchungen mit Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid sowie den natürlich in RME vorkommenden Antioxidantien β -Carotin und α -Tocopherol zeigten, dass β -Carotin im gewählten Versuchsdesign keine nennenswerte antioxidative Wirkung hat. α -Tocopherol in Kombination mit Benzoessäurehydrazid bzw. Pivalinsäurehydrazid konnte B100 (RME destilliert) überproportional gut stabilisieren, womit auf einen Synergismus zu schließen ist, wenngleich der Effekt gering ist und eine Abstimmung der Konzentrationen der Additive aufeinander als aussichtsreicher Schritt betrachtet werden könnte ein sehr wirksames Antioxidantiensystem zu erhalten.

Ergänzend zu den Versuchen mit Hydraziden wurden Experimente mit β -Carotin und α -Tocopherol in Kombination mit BHT sowie β -Carotin und α -Tocopherol in Kombination miteinander durchgeführt.

Die PetroOxy-Versuche mit α -Tocopherol und BHT zeigten im Gegensatz zu den Rancimat-Versuchen einen Synergismus. Dieses Ergebnis ist vermutlich auf die von Marteau et al. (2014) beschriebenen Effekte zwischen der Matrix in der die Antioxidantien gelöst sind und den Antioxidantien selbst zurückzuführen, die abhängig davon sind, ob die Matrix protisch oder aprotisch ist. Rancimat- und PetroOxy-Messungen dürften sich hierin unterscheiden, da Alterungsprodukte bei der Rancimat-Methode aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, während sie bei der PetroOxy-Methode im Reaktionsgemisch verbleiben.

Versuche mit Pyrogallol und Propylgallat, welche an Untersuchungen von Rawat et al. (2015) angelehnt sind und als Vergleichsmessungen dienen sollten, bestätigten den dort gefundenen Synergismus zwischen den beiden Antioxidantien nicht. Diese Differenz könnte auf die Kraftstoffmatrix zurückzuführen sein. Aus der Arbeit von Rawat et al. (2015) geht nicht hervor, ob lediglich desodorierte Öle zur Herstellung des FAME verwenden wurden oder ob der Kraftstoff, wie der hier gewählte B100 (RME destilliert), komplett frei von natürlichen Antioxidantien war. Eine Wechselwirkung zwischen mehr als den genannten Antioxidantien kann bei Rawat et al. (2015) demzufolge nicht ausgeschlossen werden. Zudem wurde nicht mit RME sondern mit Jatropaöl- bzw. Karanjaölmethylester gearbeitet.

Die Versuche zeigen, dass durch gezielte Kombination von Antioxidantien in geschickt gewählten Konzentrationen Antioxidantiensysteme entstehen könnten, die ein deutlich größeres Potenzial zur Oxidationsstabilisierung haben als einzelne Antioxidantien.

4.10 Vergleich von Rancimat- und PetroOxy-Methode

Seit Einführung der PetroOxy-Methode nach DIN EN 16091 im Jahr 2010 besteht die Diskussion bezüglich einer Umrechnung bzw. Korrelation der erzeugten Induktionszeiten mit Induktionszeiten, die mittels Rancimat-Methode nach DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112 gewonnen wurden. Ein Vergleich der Induktionszeiten, die mittels Rancimat-Test bzw. PetroOxy-Test im Laufe dieser Arbeit erzeugt wurden bietet sich für ausgewählte Messreihen an, da hierdurch auf einen möglichen linearen Umrechnungsfaktor der Ergebnisse beider Methoden geschlossen werden könnte. Ein derartiger Faktor ist in der PetroOxy Software werksseitig bereits vorgesehen, muss aber vom Benutzer selbst bestimmt und eingegeben werden. Die teilweise divergierenden Ergebnisse der Synergismusuntersuchungen zeigen jedoch, dass ein einfacher allgemeiner linearer Umrechnungsfaktor möglicherweise keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Zusätzlich werden im Folgenden Literaturdaten aus 14 verschiedenen Studien ausgewertet und verglichen, um eine möglichst breite Datenbasis zur Interpretation einer möglichen Korrelation beider Messmethoden zu erhalten und eventuelle Systematiken

aufzuzeigen. Eine Zusammenfassung der aus den Quellen entnommenen Induktionszeiten ist in Abbildung 117 dargestellt. Die detaillierte Auswertung und Darstellungen der Vergleiche von Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten der einzelnen Quellen sind im Anhang zu finden (Abbildung 151 bis Abbildung 154) und soweit möglich als Zahlenwerte aus den Quellen übernommen, bei den Autoren angefragt oder aus Abbildungen herausgelesen. Ein kompakter Überblick über die ausgewerteten Literaturstellen ist in Tabelle 51 (Anhang) dargestellt. Bei der Betrachtung von Literaturdaten musste zwischen zwei verschiedenen Alterungstemperaturen bei PetroOxy-Versuchen unterschieden werden. Eine Reihe von Autoren verwenden 110 °C Alterungstemperatur, eine zweite Gruppe von Autoren verwenden die Methode, die auch in dieser Arbeit Anwendung fand (DIN EN 16091 (140 °C)).

Literaturauswertung (DIN EN 16091 (140 °C)):

Araújo et al. (2009) testeten Rizinusölmethylester, welcher in unterschiedlichen Konzentrationen mit BHT additiviert wurde. Unglücklicherweise lassen sich die BHT Konzentrationen aus der Veröffentlichung nicht genau ermitteln, die Daten zeigen aber dennoch einen linearen Zusammenhang beider Methoden mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,99$ (Anhang: Abbildung 144).

Hartikka et al. (2013) vergleichen gezielt verschiedene Methoden zur Bestimmung der Oxidationsstabilität. Hierzu gehören neben der Rancimat- und PetroOxy-Methode auch die Bestimmung der Oxidationsstabilität nach EN ISO 12205, die Bestimmung der Säurezahl nach ISO 6619 bzw. EN ISO 12205 sowie die Bestimmung der Stabilität von Mitteldestillaten nach DuPont F 8-81 und die sogenannte IP564-Methode, welche für Flugzeugturbinenkraftstoffe entwickelt wurde. Der Vergleich zwischen Rancimat- und PetroOxy-Methode wurde für drei Kraftstoffe (B7 (RME), B30 (RME) sowie B7 (RME) nach einem Motortest mit Kraftstoffrücklauf) durchgeführt und auf eine gute Korrelation der Methoden geschlossen. Die Analyse der Daten ergibt eine Linearität mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,93$ (Anhang: Abbildung 145).

Deligiannis et al. (2013) zeigen in einer umfangreichen Studie mittels Rancimat- und PetroOxy-Methode die Wirkung von BHT, TBHQ, Pyrogallol, 4-*tert*-butylcatechol, 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinon, 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinon und 2,5-bis(dimethyl-aminomethyl)hydroquinon in Konzentrationen von 0 % (m/m), 0,02 % (m/m), 0,04 % (m/m), 0,06 % (m/m), 0,08 % (m/m), 0,10 % (m/m) und 0,12 % (m/m) auf die Oxidationsstabilität von Sojaöl- und Sonnenblumenölmethylester. Eine gemeinsame Auswertung aller Ergebnisse ergibt ein Bestimmtheitsmaß der Linearität von $R^2 = 0,6924$ und damit eine schlechte Korrelierbarkeit der Messmethoden (Anhang: Abbildung 146). Die Auswertung der einzelnen Konzentrationsreihen in den beiden FAME ergibt hingegen für jedes der Additive eine gute Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Methode, wenn gleich sich die Steigungen der linearen Regressionen deutlich voneinander unterscheiden. (Anhang: Abbildung 147 und Abbildung 148).

Die Auswirkungen von Oxidation auf die Schmierfähigkeitseigenschaften von FAME wurden von Dodos et al. (2013) untersucht. Hierzu wurde additivfreier Ultra Low Sulphur Automotive Dieselkraftstoffen mit jeweils 7 % (V/V) Baumwollöl-, Sonnenblumenöl-, Samsamöl-, Palmöl-, Olivenöl-, und Rapsölmethylester gemischt und die Kraftstoffblends mit PetroOxy- bzw. Rancimat-Methode gealtert. Sowohl die gealterten, als auch die frischen Proben wurden anschließend mittels des High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) auf ihre Schmierfähigkeit hin untersucht. Der Vergleich der

mittels Rancimat- und PetroOxy-Methode gemessenen Oxidationsstabilitäten zeigt eine Linearität mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,93$ (Anhang: Abbildung 149).

In Ergänzung zur oben genannten Studie von Dodos et al. (2013) untersuchten Dodos et al. (2014) neben Baumwollöl-, Sonnenblumenöl-, Samsamöl-, Palmöl-, Olivenöl-, und Rapsölmethylester zusätzlich Rizinusölmethylester als Zumischkomponente (7 % (V/V)). Die FAME wurden in drei verschiedenen additivfreien Ultra Low Sulphur Automotive Dieselmotoren als Blendkomponente verwendet. Die fossilen Dieselmotoren wurden mittels unterschiedlicher Hydrocracking-Methoden hergestellt und unterscheiden sich vornehmlich in ihrem Anteil an Aromaten. Zusätzlich wurden die reinen FAME getestet. Die Messergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Messungen wurden gezielt auf eine Korrelation zwischen den beiden Messmethoden hin ausgewertet. Dodos et al. (2014) finden eine hohe Linearität beim Vergleich von Rancimat- und PetroOxy-Messwerten der reinen FAME ($R^2 = 0,9991$) und bestimmten, dass eine Rancimat-Induktionszeit von acht Stunden einer PetroOxy-Induktionszeit zwischen 25 und 27 Minuten entspricht. Die Messwerte der Proben mit 7 % (V/V) FAME Anteil zeigen eine ähnliche Korrelation ($R^2 = 0,9028$). Die gemeinsame Auswertung aller Proben ergibt eine Linearität mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,9245$. Dodos et al. (2014) schließen aus ihren Messwerten, dass eine Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Methode wahrscheinlich ist, stellen allerdings auch fest, dass die Untersuchungen durch weiterführende Experimente verifiziert werden müssen.

Botella et al. (2014) verglichen gezielt Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten von FAME aus genutztem Frittier-Öl, Schweinefett, Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosnussöl und verschiedenen 70:30 Mischungen aus diesen FAME. Zusätzlich wurden Sojaölmethylester und RME mit 4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol und Catechol in Konzentrationen von 0,05 % (m/m), 0,1 % (m/m) und 0,3 % (m/m) additiviert. Aus den Daten lässt sich eine Linearität mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,66$ errechnen (Anhang: Abbildung 151). Botella et al. (2014) analysieren die Daten außerdem mittels ANOVA (analysis of variance) und entwickeln hieraus eine Regressionsformel (42), die berücksichtigt, ob Antioxidantien zugegeben wurden.

$$\text{Rancimat (min)} = (31,89 - 20,63 \cdot f) \cdot \text{PetroOxy(min)} + (-214,65 + 319,68 \cdot f) \quad (42)$$

Der Faktor f ist +1 zu setzen, falls Antioxidantien zugesetzt wurden. Andernfalls muss $f = 0$ gesetzt werden. Mit dieser Modifikation eines linearen Zusammenhangs ist für die gegebenen Induktionszeiten ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,915$ zu erreichen.

Valle et al. (2014) untersuchten Sojaölmethylester (SME) sowie Sojaölethylester (SEE) denen Baynox plus und BHT in Konzentrationen von jeweils 0,250 % (m/m), 0,500 % (m/m) und 0,100 % (m/m) zugegeben wurden und stellten einen linearen Zusammenhang der prozentualen Änderung der Induktionszeiten von PetroOxy und Rancimat bei Antioxidanzzugabe fest. Der direkte Vergleich von Rancimat- und PetroOxy-Messungen ergibt ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,84$ (Anhang: Abbildung 152).

De Goede et al. (2015) untersuchten den Einfluss der Konzentration von frischem und vorgealtertem RME in vier verschiedenen Dieselmotoren auf die Oxidationsstabilität der Kraftstoffblends. Hierzu wurde den Dieselmotoren jeweils in Konzentrationen von 2 % (V/V), 5 % (V/V), 10 % (V/V), 15 % (V/V), 20 % (V/V), 100 % (V/V) RME beigemischt und die Oxidationsstabilität mittels Rancimat- und PetroOxy-Methode bestimmt. De Goede et al. (2015) werteten die Messergebnisse bezüglich der

Korrelierbarkeit der beiden Messmethoden aus und stellen fest, dass die Methoden teilweise Korrelationen aufweisen, die Güte der Korrelation aber stark von der verwendeten Kraftstoffmatrix abhängt. Diese Abhängigkeiten werden mit möglichen synergistischen Effekten zwischen fossiler Kraftstoffmatrix und den im verwendeten RME enthaltenen Antioxidantien erklärt, die nur in PetroOxy-Messungen auftreten. Untersuchungen mit destilliertem Biodiesel, welcher keine Antioxidantien enthält, wurden zur Erhärtung dieser Hypothese leider nicht durchgeführt. Die im Anhang (Abbildung 153 und Abbildung 154) dargestellten Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionen berücksichtigen im Gegensatz zu den von de Goede et al. (2015) berechneten Werte alle von de Goede et al. (2015) gemessene Konzentrationen, da das Potenzial für eine Korrelation über den gesamten möglichen Mischungsbereich von Dieselmotorkraftstoff und Biodiesel untersucht werden soll. De Goede et al. (2015) berücksichtigen im Gegensatz hierzu, lediglich vier Konzentrationen, wobei diese unglücklicherweise nicht näher spezifiziert sind. Außerdem wurden lediglich die Messdaten der Blends mit frischem RME ausgewertet. Die hier vorgenommene Auswertung der Messergebnisse mit vorgealtertem RME zeigt jedoch ein ähnliches Bild wie die Messergebnisse, die mit frischem RME erhalten wurden. Eine Korrelation ist in einzelnen Messreihen teilweise möglich, im Gesamtbild jedoch nicht zu bestätigen.

Literaturauswertung (110 °C):

Quaternäre Mischungen aus Jatropa-, Babassu-, Baumwoll und Sojaöl in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen werden von Freire et al. (2012) mittels Rancimat und PetroOxy untersucht. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ergibt ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,48$ für eine Linearität (Anhang: Abbildung 155).

Die von Medeiros et al. (2013) durchgeführten Untersuchungen mit SME, welchem verschiedene Rosmarie Extrakte (Extraktionsmittel: Ethanol, Hexan, Chloroform und Ethylacetat), Zitronensäure und TBHQ in Konzentrationen bis zu 0,2 % (m/m) zuadditiviert wurden zeigen einen linearen Zusammenhang der Messmethoden mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,93$ (Anhang: Abbildung 156).

Kaffeensäure, Ferulasäure und TBHQ wurden von Damasceno et al. (2013) in Sojaölethylester (SEE) auf oxidationsstabilisierende Eigenschaften mittels PetroOxy und Rancimat-Methode untersucht. Hierzu wurden dem Kraftstoff die Additive in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) zugegeben und ungealtert sowie nach 30, 60 und 90 Tagen Lagerung untersucht. Zusammengefasst ergibt der Vergleich der Daten ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,93$ für einen linearen Zusammenhang (Anhang: Abbildung 157).

Sousa et al. (2014) vergleichen SME, welcher mit Curcumin und β -Carotin in Konzentrationen von 500 ppm, 1000 ppm und 1500 ppm additiviert wurde. Außerdem wurde die Kombination aus 1000 ppm Curcumin und 1000 ppm β -Carotin betrachtet. Zusätzlich wurden die Proben von Sousa et al. (2014) 180 Tage bei einer Temperatur von 25 °C in dunklen Glasflaschen gelagert und in Intervallen von 30 Tagen die Oxidationsstabilität gemessen. Aus den erhaltenen Daten kann für einen linearen Zusammenhang zwischen beiden Methoden ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,92$ ermittelt werden (Anhang: Abbildung 158).

Zhou et al. (2016) untersuchten UCOME, der mit jeweils 0,02 % (m/m), 0,05 % (m/m) und 0,1 % (m/m) BHA, BHT, TBHQ, Pyrogallol und Propylgallat additiviert wurde. Berücksichtigt man alle gemessenen Proben erhält man für einen linearen Zusammenhang ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,07$.

Klammert man die mit TBHQ additivierten Proben aus der Betrachtung aus, erhält man eine deutlich bessere Linearität mit einem Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,94$ (Anhang: Abbildung 159). Aus der vorliegenden Quelle lässt sich nicht ableiten, warum bei den mit TBHQ additivierten Proben, die mittels PetroOxy gemessenen Induktionszeiten unterproportional stark ansteigen.

Melo et al. (2014) bestimmten die Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten der nicht konventionell für die Biodieselherstellung genutzten Öle aus Trauben, Andiroba, Sesam, Babassu, Oiticica und Jatropha. Für die Öle aus Andiroba und Babassu werden lediglich Rancimat-Induktionszeiten größer 30 Stunden angegeben, weshalb sie für den Vergleich von Rancimat und PetroOxy nicht geeignet sind. Aus den restlichen Daten lässt sich ein Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,36$ ermitteln (Anhang: Abbildung 160).

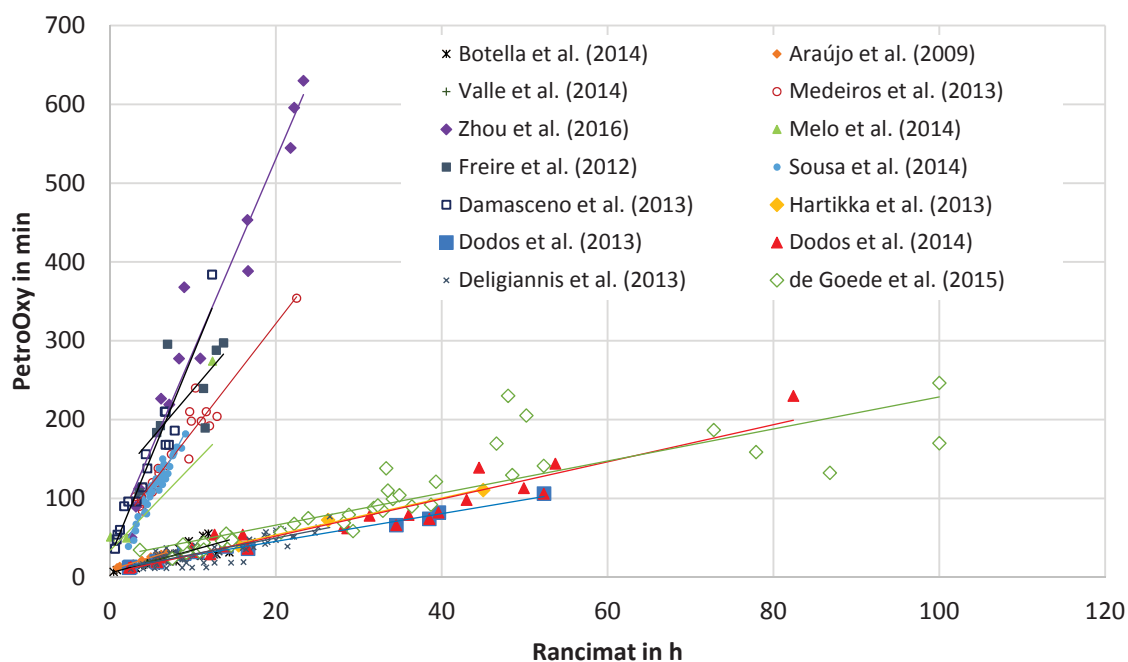


Abbildung 117: Zusammenfassung der Literaturlauswertung von Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten

Die in Abbildung 117 dargestellte Zusammenfassung aller ausgewerteten Literaturstellen zeigt, dass für einzelne Messreihen gute Korrelationen zwischen Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten gefunden werden können, ein einfacher, allgemein gültiger Zusammenhang jedoch nicht auffindbar ist. Besonders gute Korrelationen erhält man, wenn nur ein Kraftstoff mit unterschiedlichen Antioxidantien berücksichtigt wird (Araújo et al., 2009; Medeiros et al., 2014; de Sousa et al., 2014) oder ein Antioxidans in einem Kraftstoff in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht wird (Deligiannis et al., 2013). Die von Zhou et al. (2016) vorgestellten Daten belegen allerdings, dass diese Feststellungen keine allgemeine Gültigkeit besitzen. Zudem weichen die durch lineare Regression gewonnenen Korrelationsgleichungen der einzelnen ausgewerteten Studien sowohl im y-Achsenabschnitt, wie auch in ihrer Steigung erheblich voneinander ab (Anhang: Abbildung 151 bis Abbildung 158).

Versuche, eine Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Methode bei unterschiedlichen Biodieselskonzentrationen in ansonsten gleicher Kraftstoffmatrix herzustellen, scheitern ebenfalls weitest-

gehend (Goede et al., 2015). Bei der Untersuchung verschiedener Biodieselskonzentrationen in unterschiedlichen Kraftstoffmatrizen sind die Steigung und der y-Achsenabschnitt der einzelnen möglichen Korrelationsgleichungen jeweils unterschiedlich. Für die schlechte Korrelierbarkeit werden von de Goede et al. (2015) synergistische Effekte zwischen Kraftstoffmatrix und den im Biodiesel vorhandenen Antioxidantien verantwortlich gemacht, die nur in der PetroOxy-Methode zum Tragen kommen.

Vergleich der in dieser Arbeit erzeugten Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten

Abbildung 118 zeigt die Auswertung der in dieser Arbeit erzeugten Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten für unterschiedliche Kraftstoffkompositionen. Ausgewertet wurden die Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten, der Mischungen aus B100 (RME) mit verschiedenen Hydraziden (7,26 mmol/kg), die Induktionszeiten von verschiedenen Blends aus B100 (RME) und B0, sowie die B100 (RME) und B100 (RME destilliert) mit verschiedenen Konzentrationen von Propylgallat, Pyrogallol, BHT und BSH aus den Synergismusuntersuchungen.

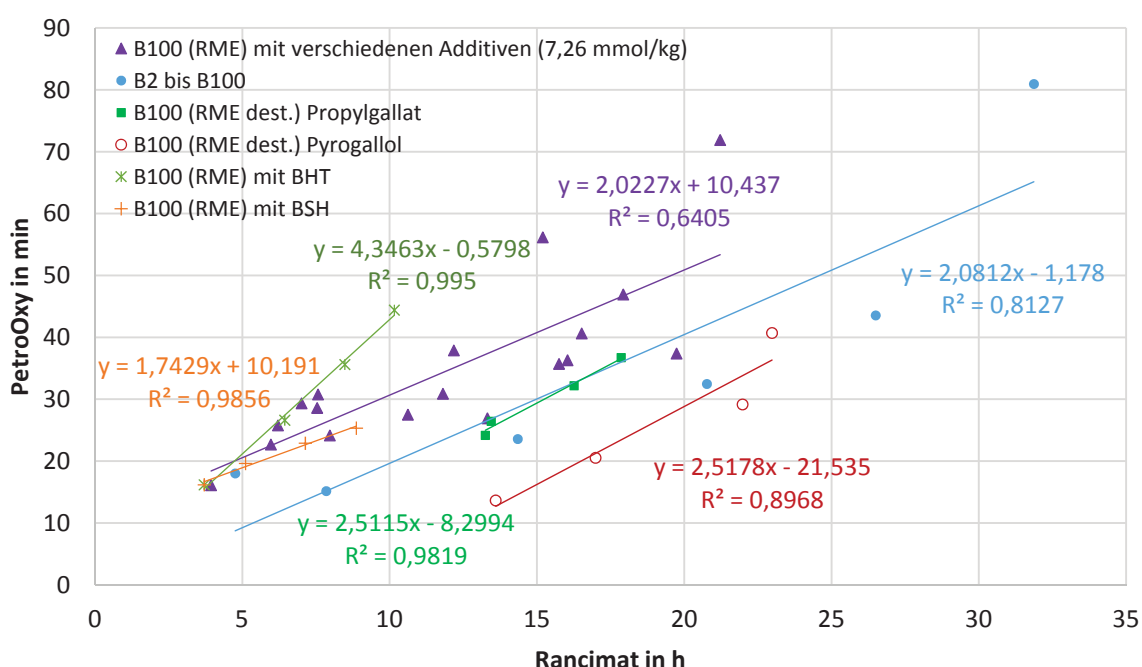


Abbildung 118: Zusammenfassung der in dieser Arbeit verglichenen Rancimat- und PetroOxy-Messwerte

Die Betrachtung, der mit einer Konzentration von 7,26 mmol/kg additivierten B100 (RME) Proben zeigt, dass sich bei Zugabe unterschiedlicher Additive in gleicher Konzentration kein linearer Zusammenhang zwischen Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten konstruieren lässt. Das Bestimmtheitsmaß der linearen Regression beträgt hier lediglich $R^2 = 0,6405$. Das Ergebnis dieser Auswertung geht damit konform zu den Messergebnissen von Deligiannis et al. (2013).

Die Induktionszeiten von Blends aus B0 mit 2 %, 7 %, 10 %, 20 %, 50 % B100 (RME) sowie reiner B100 (RME) aus Abbildung 91 wurden ebenfalls auf einen linearen Zusammenhang hin ausgewertet. Es ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß der linearen Regression von $R^2 = 0,8127$. Die Daten decken sich damit mit den Untersuchung von de Goede et al. (2015), die zeigen, dass Linearitäten bei der Um-

rechnung der jeweiligen Induktionszeiten nicht allgemein sind. Der von de Goede et al. (2015) in einer Messreihe gefundene synergistische Effekt zwischen Biodiesel und der olefinischen Kraftstoffmatrix in PetroOxy-Messungen kann hier allerdings nicht gefunden werden.

Wie schon die Auswertungen der Synergismusuntersuchungen erwarten ließen, ergeben sich zwischen Rancimat- und PetroOxy-Methode bei Zugabe von verschiedenen Konzentrationen Propylgallat bzw. Pyrogallol zu B100 (RME destilliert) nur bedingt gute Korrelierbarkeiten ($R^2_{\text{Propylgallat}} = 0,9819$; $R^2_{\text{Pyrogallol}} = 0,8968$). Bei der Additivierung von B100 (RME) mit BHT bzw. BSH in verschiedenen Konzentrationen zeigt sich eine geringfügig bessere Korrelierbarkeit ($R^2_{\text{BHT}} = 0,9950$; $R^2_{\text{BSH}} = 0,9856$). Auch hier zeigt sich, dass innerhalb einzelner Messreihen eine Umrechnung der Messergebnisse möglich scheint, die unterschiedlichen y-Achsenabschnitte und Steigungen der Korrelationsgleichungen aber einen allgemeingültigen Zusammenhang ausschließen.

Zusammenfassung des Vergleichs von Rancimat- und PetroOxy-Methode

Die Auswertung von Literaturdaten aus 14 verschiedenen Studien und der Vergleich von Daten dieser Arbeit zeigen, dass es nicht möglich ist einen allgemein gültigen linearen Korrelationsfaktor zu finden, mit dem eine Umrechnung von Rancimat- in PetroOxy-Induktionszeiten möglich ist. Innerhalb ausgewählter Messreihen mit Kraftstoffen, denen unterschiedliche Konzentrationen eines Additivs zugesetzt wurden, kann eine Umrechnung unter Umständen möglich sein. Werden allerdings unterschiedliche Additive oder Kraftstoffe betrachtet, ist dies nicht mehr möglich.

4.11 GCMS-Messungen alternder Kraftstoffe/Kinetikuntersuchungen

Die GCMS-Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu klären, ob Hydrazide lediglich die Induktionszeit verlängern und damit den Abbau ungesättigter Fettsäuremethylester verhindern oder ob auch ein Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der ungesättigten Fettsäuremethylester vorliegt, wenn die Alterung bereits begonnen hat. Zudem wurden mittels der GCMS-Untersuchungen Abbauprodukte der Oxidation von Fettsäuremethylestern identifiziert. Die Vorgehensweise lehnt sich an die von Flitsch et al. (2014) an. Die untersuchten Proben wurden aus Rancimat-Versuchen (DIN EN 15751) gewonnen. Hierzu wurde aus den alternden Proben in Intervallen von zwei Stunden ein Volumen von etwa 50 μL entnommen. Als Kraftstoffe wurden B100 (RME) und zusätzlich B100 (RME destilliert) eingesetzt, da zum Zeitpunkt der Messung nicht klar war, ob nach dem geplanten Versuchsabbruch nach 10 Stunden die Induktionszeit des mit Pivalinsäurehydrazid additivierten B100 (RME) schon erreicht ist, wohingegen die Alterung im destillierten RME sehr schnell einsetzt.

Die Ergebnisse der Rancimatuntersuchungen, aus denen die Proben entnommen wurden, sind in Tabelle 41 zusammengefasst. Auch hier ist ein Synergismus zu erkennen. Die Induktionszeit der B100 (RME) Probe wird durch das Pivalinsäurehydrazid um 1,31 Stunden verlängert, wogegen die Induktionszeit der B100 (RME destilliert) Probe nur um 1,00 Stunden verlängert wird.

Tabelle 41: Ergebnisse der Rancimat-Versuche mit B100 (RME) bzw. B100 (RME destilliert) und Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Additiv	Induktionszeit Rancimat in h
B100 (RME)	5,15
B100 (RME) + Pivalinsäurehydrazid	6,46
B100 (RME destilliert)	0,03
B100 (RME destilliert) + Pivalinsäurehydrazid	1,03

Abbildung 119 zeigt beispielhaft die Überlagerung der Chromatogramme, wie sie für eine Messreihe erhalten werden. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die jeweils diskutierten Chromatogrammbereiche explizit vergrößert.

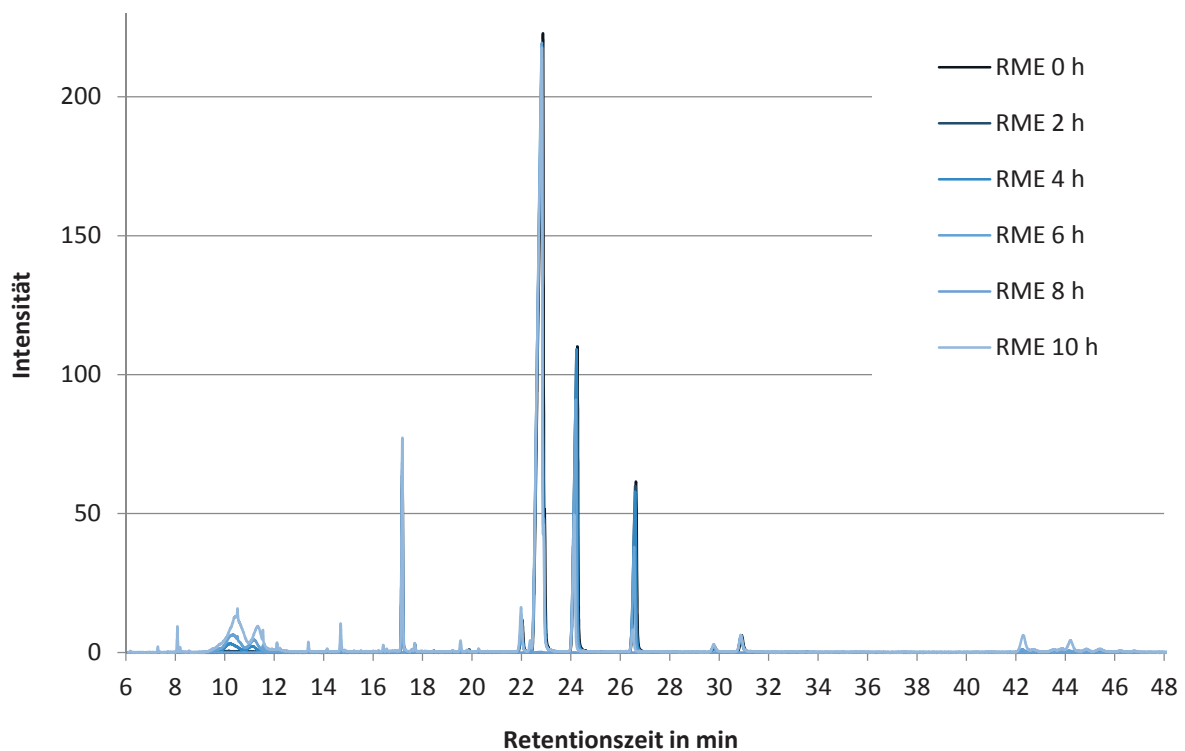


Abbildung 119: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben

Der in Abbildung 120 dargestellte Chromatogrammbereich für die B100 (RME) Proben zeigt Hexadecansäuremethylesters (C16:0) (Retentionszeit: 17,1 min), Ölsäuremethylesters (C18:1) (Retentionszeit: 22,7 min), Linolsäuremethylesters (C18:2) (Retentionszeit: 24,2 min) und Linolensäuremethylesters (C18:3) (Retentionszeit: 26,6 min), welche ca. 90 % (m/m) des RME bilden.

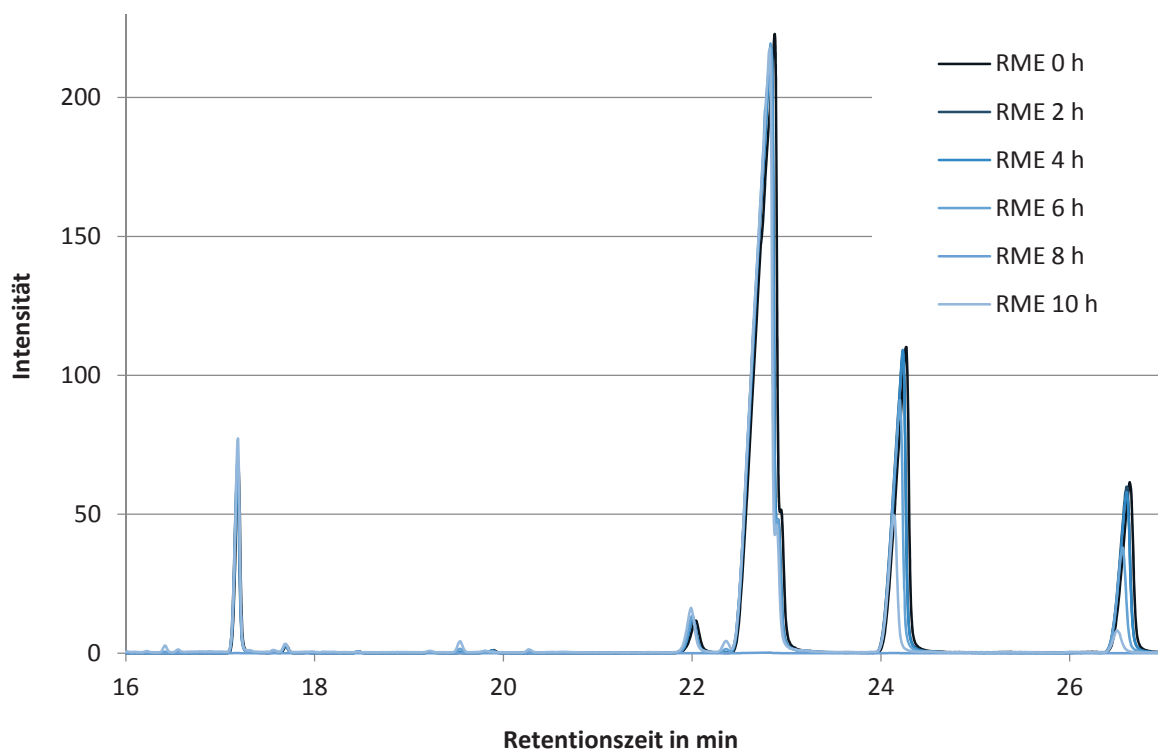


Abbildung 120: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 22 min und 27 min)

Die Auswertung der Chromatogramme bezüglich der drei oben genannten ungesättigten C18-Fettsäuremethylester erfolgte, indem Hexadecansäuremethylester (C16:0) zur Standardisierung eingesetzt wurde. Dies ist möglich, da Hexadecansäuremethylester bei den gewählten Alterungsbedingungen nur in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen aus der Probe ausgetragen wird. Dies deckt sich gut mit den Ergebnissen von Flitsch et al. (2014), die einen Schwund von Octadecansäuremethylester von 0,6 % (m/m) während ihrer 52-stündigen Rancimat-Versuche messen.

Die normierte Auswertung zeigt, dass innerhalb der Induktionszeit, in keiner der Versuchsreihen ein nennenswerter Abbau der drei oben genannten ungesättigten Fettsäuremethylester festgestellt wird. Abbildung 123 stellt dar, dass sofort nach Beginn der künstlich beschleunigten thermooxidativen Alterung von destilliertem RME im Rancimat der Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester beginnt. Der in Abbildung 124 abgebildete Verlauf der Konzentration der ungesättigten Fettsäuremethylester im hydrazidadditivierten destillierten RME zeigt deutlich, dass Pivalinsäurehydrazid (7,26 mmol/kg) deren Abbau um ca. eine Stunde verzögert. Dies belegt die antioxidative Wirkung der Hydrazide in einem weiteren Experiment.

Die Auswertung der Abbaugeschwindigkeiten zeigt, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit die Abbauraten in den einzelnen Proben nach der Induktionszeit nicht unterscheiden. C18:3 baut sich erwartungsgemäß am schnellsten ab (Flitsch et al., 2014). In den Versuchsreihen ist er ca. vier Stunden nach Beginn der Alterung um ca. 80 % abgebaut. Ähnliche Abbauraten können für C18:2 (ca. 45 % nach 4 Stunden) und C18:1 (ca. 10 % nach 4 Stunden) errechnet werden.

Der Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester im destillierten RME zeigt außerdem, dass es sich um einen exponentiellen Abbau und damit eine Reaktion pseudo erster Ordnung handelt. Dies ist

eine Bestätigung der Messergebnisse, die Staufenbiel und Geiser (2011) lieferten. Die Alterung im Rancimat verläuft unter Sauerstoffsättigung der Probe. Eine Erhöhung des Luftvolumenstroms würde bei konstanter Temperatur die Alterung nicht weiter beschleunigen.

Ein kürzeres Probennahmeintervall könnte die Bestimmung und damit den Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten zukünftig präzisieren. Hierfür empfehlen sich allerdings größere Alterungsaufbauten, da das Probenvolumen durch die häufigere Probennahme aus dem Rancimat merklich verringert werden würde. Bei konstantem Luftvolumenstrom während des Versuchs wäre damit ein Einfluss der geringeren werdenden zu alternden Probenmenge im Rancimat nicht mehr auszuschließen, da ein kühlender Effekt der durchströmenden Luft nicht vom Heizbad ausgeglichen wird.

Eine Methodenentwicklung zur gas- bzw. flüssigkeits-chromatografischen Bestimmung des Abbaus der eingesetzten natürlichen und künstlichen Antioxidantien ist aufwendig (Schlecht, 2015) und konnte im zeitlichen Rahmen dieses Projekts nicht verwirklicht werden.

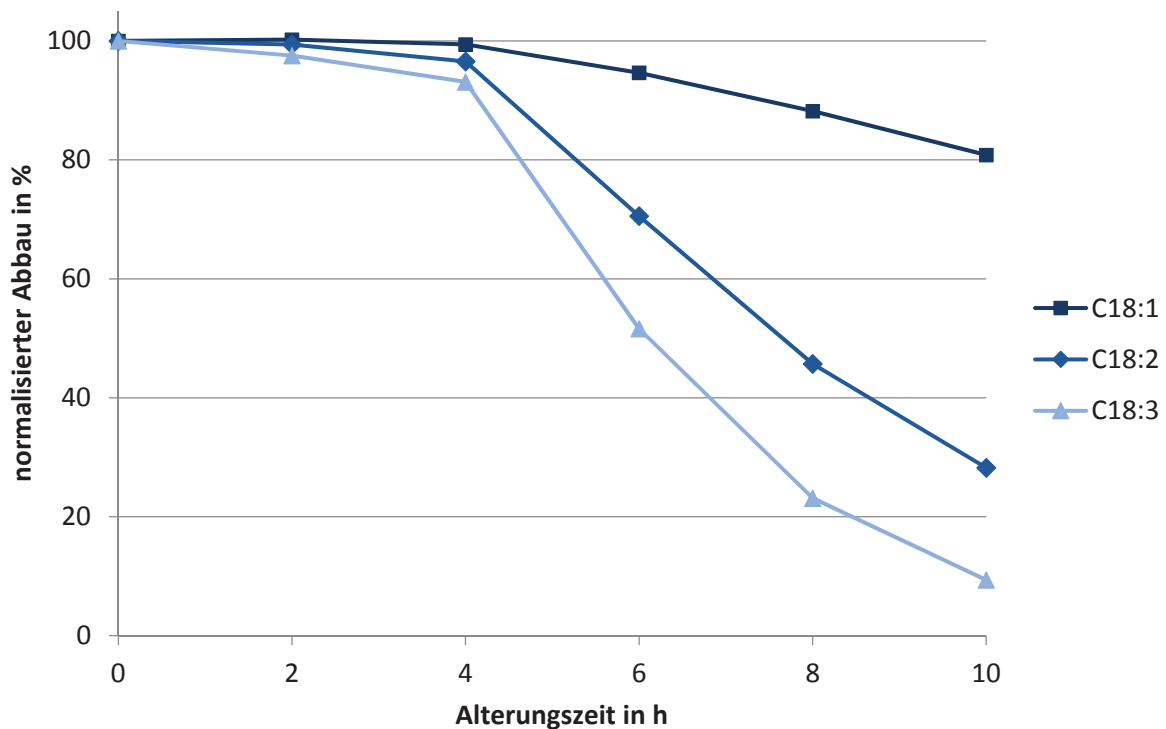


Abbildung 121: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) (Induktionszeit: 4,61 Stunden)

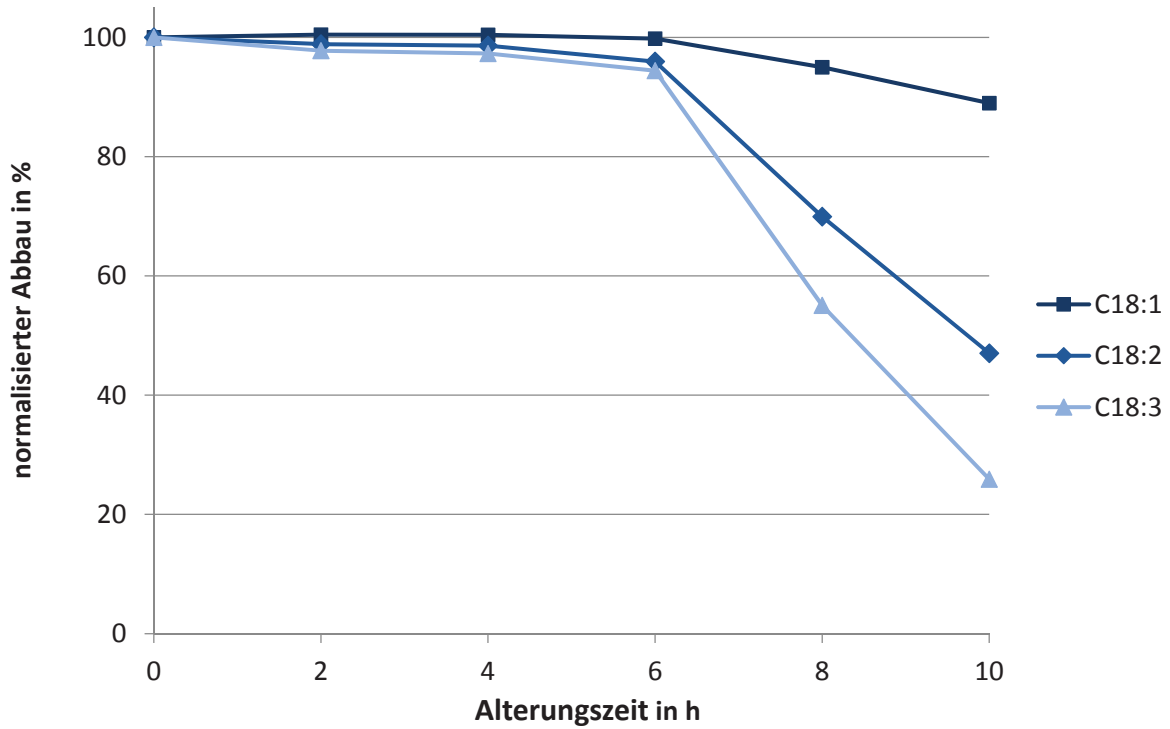


Abbildung 122: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 6,46 Stunden)

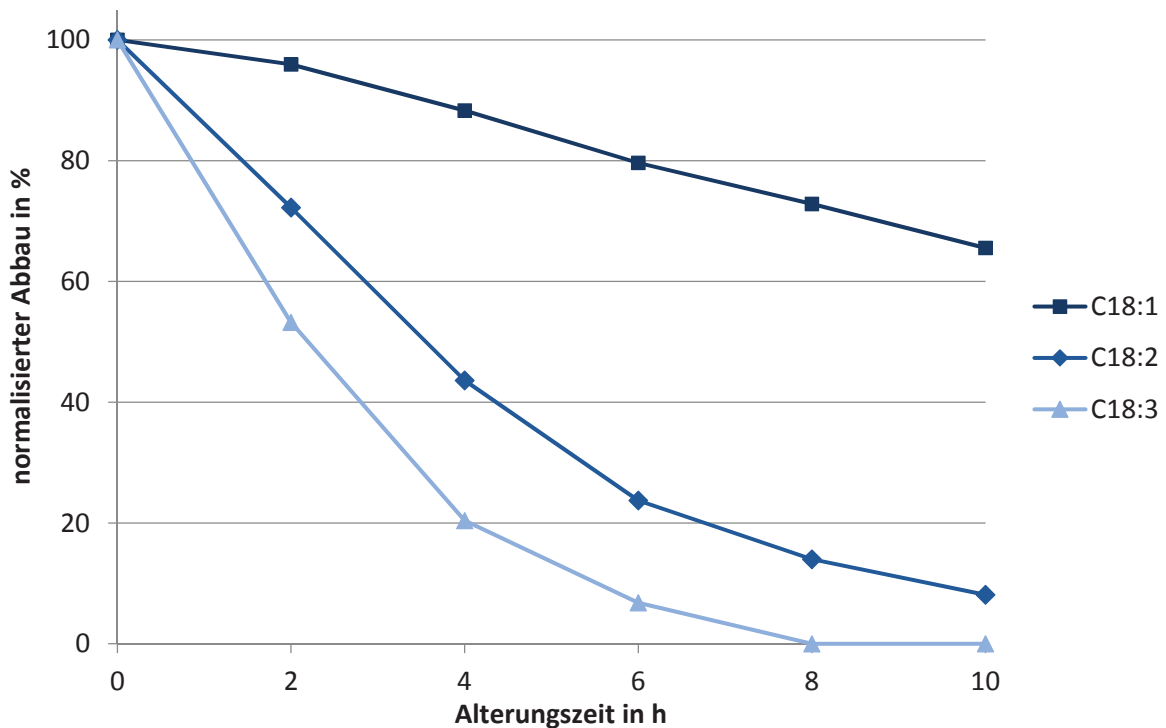


Abbildung 123: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) (Induktionszeit: 0,0 Stunden)

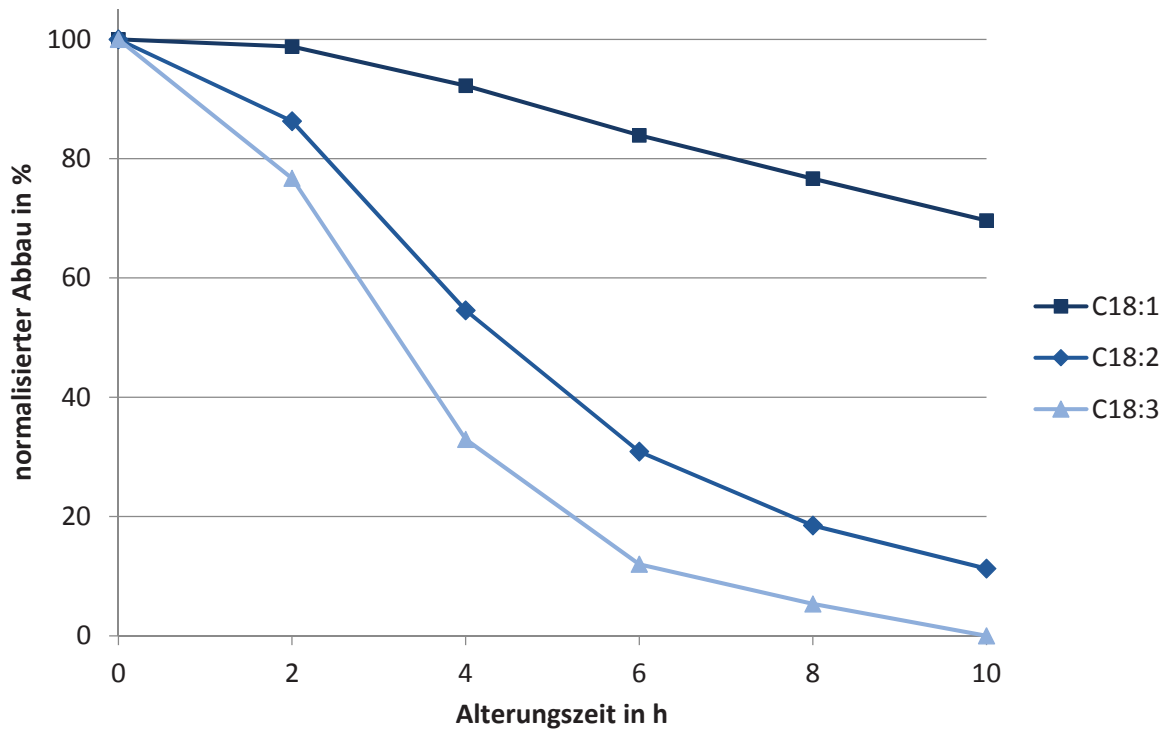


Abbildung 124: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 0,03 Stunden)

Die dargestellten Chromatogramme in Abbildung 125 zeigen den Bereich niedrigmolekularer Substanzen (Retentionszeitenbereich (RT) zwischen 6 min und 20 min). Hier finden sich nach zwei Stunden Alterungszeit kurzkettige Methylester (C7:0 (RT: 7,30 min), C8:0 (RT: 8,09 min)), Aldehyde (2-Decenal (RT: 10,50 min), 2-Undecenal (RT: 11,50 min)) und anoxidierte kurzkettige Ester (Methyl 8-oxooctanoat (RT: 13,40 min), Nonansäure, 9-oxo-, methylester (RT: 14,68 min), Methyl 10-oxo-8-decenoat (RT: 19,53 min)). Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Chuck et al. (2012) und Flitsch et al. (2014), welche unter anderem mittels NMR-spektroskopischer Methoden bis zu 50 Abbauprodukte der thermooxidativ beschleunigten Biodieselalterung nachwiesen. Bei einer Retentionszeit von 17,18 Minuten ist der zur Normalisierung verwendete Hexadecansäuremethylester (C16:0) zu erkennen, dessen Konzentration über die gesamte Alterungszeit konstant bleibt.

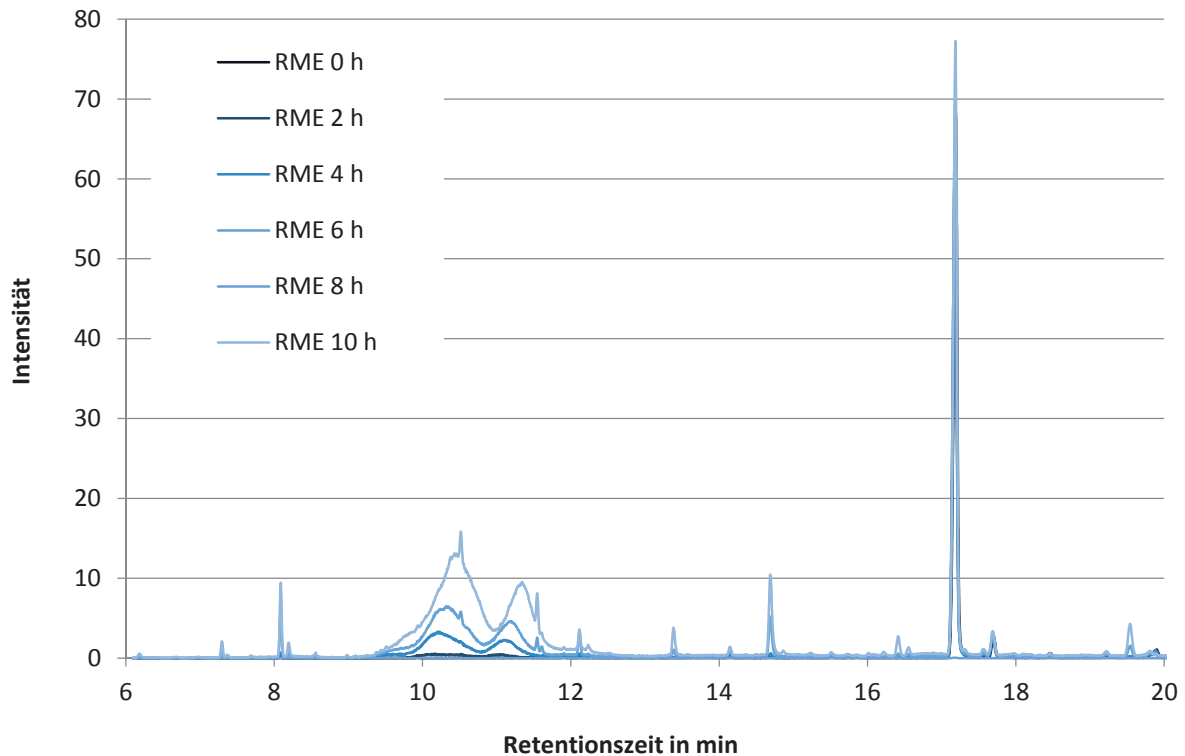


Abbildung 125: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 6 min und 20 min)

Größere Aufbauprodukte der Biodieselalterung, wie Oligomere oder Polymere, können mittels GCMS nicht erfasst werden, da diese Produkte nicht unzersetzt verdampfbar sind. Im Bereich von Retentionszeiten zwischen 40 Minuten und 48 Minuten können allerdings Epoxide nachgewiesen werden (Methyl 9,10-epoxyoctadecanoate in *cis*-Konformation (RT: 42,3 min) und *trans*-Konformation (RT: 44,21 min)), die als Vorstufen von Oligomeren betrachtet werden können (Flitsch et al., 2014). Der Abbau dieser Epoxide nach komplettem Abbau aller C18:1-Moleküle, wie er durch Chuck et al. (2012) und Flitsch et al. (2014) beschrieben wurde, konnte in diesen Untersuchungen aufgrund der auf 10 Stunden beschränkten Alterungszeit nicht dargestellt werden. (Chuck et al., 2012; Flitsch et al., 2014; Bornschlegel et al., 2014)

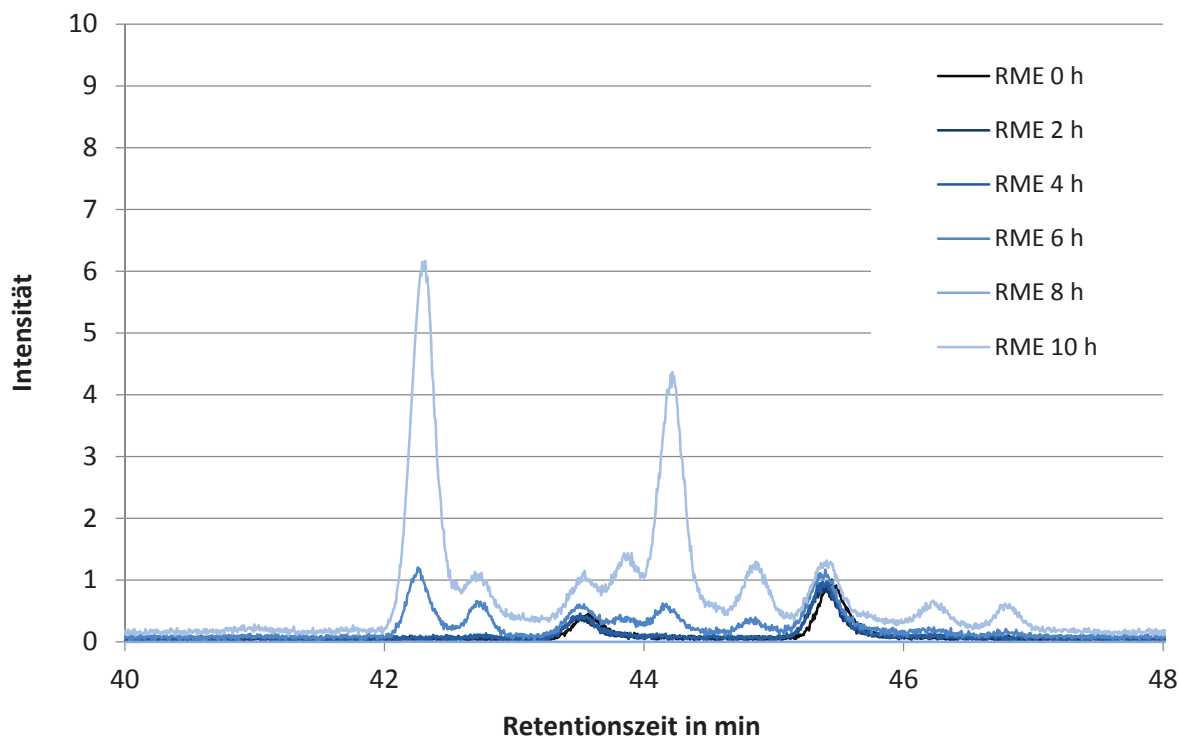


Abbildung 126: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 40 min und 48 min)

Zusammenfassung der GCMS-Untersuchungen

Durch die GCMS-Untersuchungen konnte die in Rancimat- und PetroOxy-Messungen festgestellte antioxidative Wirkung von Pivalinsäurehydrazid belegt werden. Die Auswertung der Abbauraten von ungesättigten FAME im Biodiesel wird durch Zugabe des Hydrazids lediglich hinausgezögert. Eine Veränderung in der Abbaukinetik durch Pivalinsäurehydrazid konnte nicht festgestellt werden. Während der Alterung entstehen kurzkettige Abbauprodukte wie 2-Decenal und 2-Undecenal sowie anoxidierte kurzkettige Ester wie Methyl 8-oxooctanoat und Nonansäure, 9-oxo-, methylester. Außerdem lässt sich die Bildung von Epoxiden, die als Vorstufe von höhermolekularen Verbindungen betrachtet werden können, zeigen. Die Untersuchung der Abbauprodukte deckt sich damit, unabhängig davon, ob Pivalinsäurehydrazid im Kraftstoff vorhanden ist, mit den Ergebnissen von Chuck et al. (2012) und Flitsch et al. (2014).

4.12 Präliminare Versuche mit Hydraziden in Ottokraftstoffen

Ottokraftstoffe sind, genau wie Dieselloststoffe, komplexe Gemische aus organischen Molekülen. Ottokraftstoffe bestehen im Gegensatz zu Dieselloststoffen allerdings aus kleineren Molekülen mit zwei bis zwölf Kohlenstoffatomen, wodurch Ottokraftstoff sich deutlich im Siedeverhalten von Dieselloststoff unterscheidet (Pradelle et al., 2015).

Die in Europa gültige Norm zur Definition der Anforderungen und Prüfverfahren für Ottokraftstoffe ist die DIN EN 228. Sie legt nicht nur Flüchtigkeitklassen und den Anteil von Alkoholen wie Ethanol fest, sondern auch ein Messverfahren (EN ISO 7536) und einen zugehörigen Grenzwert (360 min) für die Oxidationsstabilität. Ähnlich wie bei Dieselloststoff, können die Moleküle von Ottokraftstoffen in

einer Autoxidation mit Sauerstoff reagieren (Czarnocka et al., 2015; Story et al., 1929; Kawahara, 1965). Diese Reaktion führt zu Alterungsprodukten wie Tioethern, Dialkylperoxiden, Ether Gruppen, Ester Gruppen, organischen Säuren, Alkoholen und Hydroperoxiden (Kawahara, 1965). Aus diesen Abbauprodukten können größere Moleküle entstehen, die sogenannten Gum bilden. Dieser Gum kann Schäden an Vergasern oder Einspritzsystemen verursachen. Außerdem ändern sich durch die Bildung von Alterungsprodukten physikalische und chemische Eigenschaften, wie Dichte, Destillationsverhalten, Aromatengehalt und Dampfdruck, wodurch sich das Brennverhalten und die Abgasemissionen verschlechtern können (Teixeira et al., 2007; Pereira und Pasa, 2005).

Um die Bildung solcher Alterungsprodukte und damit einhergehende mögliche Schäden zu minimieren, werden auch Ottokraftstoffen Antioxidantien zugemischt. Gängige Antioxidantien für Ottokraftstoff sind aromatische Diamine wie NN'-di-sec-butyl-phenylenediamin oder Alkylphenole wie BHT.

Ottokraftstoff darf seit der 2009 in Kraft getretenen DIN 51626 bis zu 10 % (V/V) Ethanol enthalten. Nachdem Ethanol als guter Lösungsvermittler für Hydrazide in unpolaren Kohlenwasserstoffen verwendet werden kann, wurden zusätzlich zu den Versuchen mit Dieselloststoff, auch präliminare Versuche zur Oxidationsstabilisierung von Ottokraftstoffen durch Hydrazide durchgeführt. Die Messung der Oxidationsstabilität des Ottokraftstoffs wurde mittels der an die amerikanische ASTM D7525 Norm angelehnte PetroOxy-Methode durchgeführt. Die Alterung erfolgt bei 140 °C und bei einem Sauerstoffdruck von 500 kPa. Das Ende der Induktionszeit wird durch einen Abfall auf 10 % des maximal erreichten Drucks während der Alterung gekennzeichnet.

Für erste Löslichkeitsversuche wurden die Ottokraftstoffe Aral Ultimate 102 und Total Excellium Super + 98 verwendet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie kein Ethanol enthalten, sodass Blends mit Ethanol beliebig gemischt werden können. Die Nomenklatur folgt der gängigen Praxis. Ein Kraftstoff mit X % (V/V) Ethanol erhält die Bezeichnung EX. Die hier gemischten Blends werden als EX (Aral Ultimate 102) bzw. EX (Total Excellium) bezeichnet.

Neben Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid, die schon in den Löslichkeitsversuchen mit Dieselloststoff gute Lösungseigenschaften zeigten, wurde als Referenzantioxidans BHT gewählt.

Erste Löslichkeitsversuche zeigten, dass bereits in den beiden E0 Kraftstoffen Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid in einer Konzentration von mindestens 3,63 mmol/kg löslich sind. Diese Konzentration entspricht für Benzoessäurehydrazid 500 ppm. In doppelter Konzentration ist Benzoessäurehydrazid in den beiden untersuchten E0 Kraftstoffen nicht löslich. Bei einer Konzentration von 5 % (V/V) Ethanol konnte Benzoessäurehydrazid in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg gelöst werden.

Abbildung 127 und Abbildung 128 zeigen die mittels PetroOxy (ASTM D7525) gemessenen Induktionszeiten für E0 (Aral Ultimate 102), E5 (Aral Ultimate 102), E10 (Aral Ultimate 102) sowie E0 (Total Excellium), E5 (Total Excellium), E10 (Total Excellium) und E100. Benzoessäurehydrazid wurde in E5 als Antioxidans verwendet, Pivalinsäurehydrazid in E0. Die Additivkonzentration betrug jeweils 7,26 mmol/kg.

Sowohl Benzoessäure- als auch Pivalinsäurehydrazid verbessern in Ottokraftstoff die Oxidationsstabilität, wenngleich BHT die beste Wirkung zeigt. Zudem konnte gezeigt werden, dass Ethanolbeimischungen die Oxidationsstabilität von Ottokraftstoff im PetroOxy-Test erhöhen können.

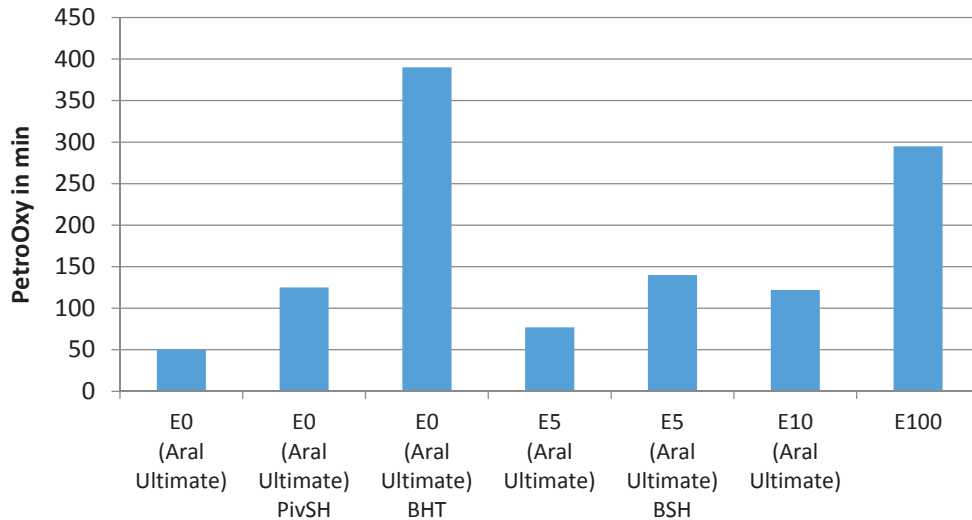


Abbildung 127: Oxidationsstabilitätsmessungen angelehnt an ASTM D7525 für verschiedene Ethanolgehalte in Aral Ultimate 102 mit und ohne Additiven (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

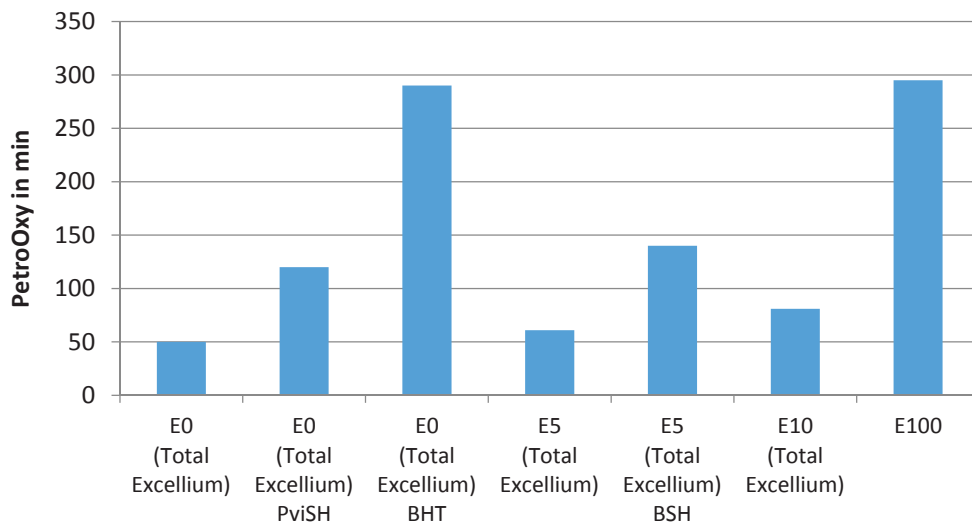


Abbildung 128: Oxidationsstabilitätsmessungen angelehnt an ASTM D7525 für verschiedene Ethanolgehalte in Aral Ultimate 102 mit und ohne Additiven (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Weitere Tests konnten mit Ottokraftstoffen nicht durchgeführt werden. Zu klären bliebe, ob tatsächlich die Bildung von Gum mittels Hydraziden verhindert werden kann, ob Hydrazide negative Einflüsse auf das Brennverfahren im Ottomotor haben und ob Hydrazide auch bei der Verbrennung von Ottokraftstoff Stickoxidemissionen reduzieren können, wenngleich aufgrund des Brennverfahrens im Ottomotor nicht die gleiche Brisanz bezüglich Stickoxidemissionen vorliegt wie beim Dieselmotor. Eine weitere denkbare Problematik könnte der vermutlich sehr niedrige Dampfdruck von Hydraziden sein, welcher ein zuverlässiges vollständiges Verdampfen im Brennraum und an Einspritzdüsen bzw. Vergasern verhindert und damit die zuverlässige Kraftstoff/Luft-Gemischbildung gehemmt werden könnte.

5. Fazit und Ausblick

Derzeit wird in Medien und Politik die Elektromobilität zur Erreichung von Klimaschutzzielen und zur Reduktion von Luftbelastung diskutiert und eine schnelle Abkehr vom Verbrennungsmotor gefordert. Mit Blick auf den aktuellen Ausbau des Stromnetzes in Deutschland und Europa ist eine flächendeckende Einführung von Elektromobilität nicht realistisch (Wüst, 2017) und Verbrennungsmotoren werden noch viele Jahre im Rahmen individueller Mobilität und vor allem im Transport- bzw. Großmotorensektor von Bedeutung sein. Aus diesem Grund müssen nicht nur die Verbrennungsmotoren und deren Abgasnachbehandlung weiterentwickelt werden, sondern es besteht auch Bedarf an modernen emissionsarmen Kraftstoffen.

Neben Bioethanol für die Verwendung in fremdzündenden Motoren kann Biodiesel bei der Verwendung in selbstzündenden Motoren einen Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen leisten (Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI), 2017). Biodiesel hat neben den Vorteilen niedrigerer CO-Emissionen, niedrigerer Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, geringeren Partikelmasseemissionen (EPA, 2002) und einer höheren Schmierfähigkeit Nachteile betreffend seiner NO_x-Emissionen und seiner Alterungsbeständigkeit verglichen mit herkömmlichem fossilen Dieselmotorkraftstoff.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mittels Hydraziden die Oxidationsstabilität gemessen mittels Rancimat- und PetroOxy-Methode von Biodiesel verbessert wird und bereits bekannte Hinweise auf stickoxidreduzierende Eigenschaften von Hydraziden konnten teilweise erhärtet werden, wenngleich für eine zweifelsfreie Bestätigung der stickoxidreduzierenden Wirkung weitere Versuche notwendig sind.

Die bereits bei Tanugula (2010) gezeigte schlechte Löslichkeit von Hydraziden in Dieselmotorkraftstoffen konnte durch chemische Modifikation der Hydrazide derart verbessert werden, dass realistische Additivkonzentrationen von 2000 ppm in Kraftstoffkompositionen mit 7 % (V/V) Biodiesel ohne die Notwendigkeit von Lösungsvermittlern realisiert werden konnten. Vor allem Benzoesäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid zeigten gute Löslichkeitseigenschaften.

Mittels Brennkammerversuchen an einer AFIDA-Brennkammer (Advanced Fuel Ignition Delay Analyser) konnte in einer von neun Messkampagnen eine signifikante Stickoxidemissionsreduktion festgestellt werden. Die Messkampagnen unterschieden sich z.B. in der Methode der Abgaszuführung zum Stickoxidanalysator oder darin, mehrere Einspritzungen kurz hintereinander in die Brennkammer vorzunehmen ohne das Abgas abzulassen. Diese Unterschiede waren den verschiedenen Ausbaustufen des AFIDA-Prototyps geschuldet. Die stickoxidreduzierende Wirkung von Hydraziden ist laut Tanugula (2010) auf die während der Verbrennung entstehenden NH₃ Moleküle zurückzuführen, die eine reduktive Wirkung auf Stickoxide haben können. Demgegenüber könnten auch potenzielle radikalfangende Eigenschaften einen Einfluss auf die Stickoxidemissionen haben. Dieser Effekt ist von Antioxidantien wie beispielsweise Butylhydroxytoluol (BHT) bekannt (Varatharajan et al., 2011). Für beide Erklärungsansätze ist jedoch der Zeitpunkt des Wirkens während der Verbrennung von großer Bedeutung. Ist der Bildungsmechanismus von Stickoxiden vor dem Freisetzen reduktiv wirkender Spezies bereits zu weit fortgeschritten, kann in die Kettenreaktion nicht mehr effektiv eingegriffen werden.



Motorversuche an einem Farymann Einzylinder Testmotor konnten die stickoxidreduzierende Wirkung von Hydraziden nicht eindeutig bestätigen. In einzelnen Lastpunkten konnten allerdings reduzierende Tendenzen gezeigt werden. Nachdem, wie oben beschrieben, der Zeitpunkt der reduktiv wirkenden Spezies von großer Bedeutung ist, sollten die Versuche an einem modernen Common Rail Motor mit einstellbarem Einspritzzeitpunkt wiederholt werden. Hierdurch besteht eventuell die Möglichkeit, die Freisetzung stickoxidreduzierender Spezies zum optimalen Zeitpunkt zu realisieren.

Zum Testen möglicher radikalfangender Eigenschaften wurden Oxidationsstabilitätstests mit den hydrazidadditivierten Kraftstoffen durchgeführt. Die Rancimat- und PetroOxy-Messungen (DIN EN 15751 und DIN EN 16091) zeigten eindeutige oxidationsstabilisierende Eigenschaften der Hydrazide. Synergismusuntersuchungen deckten außerdem auf, dass natürliche Antioxidantien in Rapsölmethylester (RME) und Hydrazide ein Antioxidantiensystem bilden können. Weiterführende Tests zu Synergismen zeigten das große Potenzial von Antioxidantiensystemen, dass gut aufeinander abgestimmte Konzentrationen verschiedener Antioxidantien in Kraftstoffen haben.

Zusammenfassend zeigt die Arbeit, dass die geringere Oxidationsstabilität von Biodiesel gegenüber fossilem Dieselmotorkraftstoff, durch die Verwendung von Hydraziden deutlich verbessert werden kann. Zudem konnten weitere Hinweise gefunden werden, dass auch Stickoxidemissionen durch Hydrazide verringert werden können, wenn für die Freisetzung der aktiven Spezies optimierte Bedingungen vorliegen. Ergänzende Forschungen im Bereich der Hydrazide sollten sich darauf konzentrieren deren antioxidatives Potenzial weiter zu verbessern. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidationsstabilisierung durch weiteres gezieltes Design der Hydrazide z.B. durch sterische Abschirmung der Hydrazidgruppe verbessert werden kann. Dies wird mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die Löslichkeit des jeweiligen Hydrazids verbessern, sodass gegebenenfalls ein Einsatz in höheren Konzentrationen oder in Kraftstoffmischungen mit niedrigem oder gar keinem Biodieselanteil möglich ist. Zielführend ist dies z.B. für die Verwendung der Hydrazide zur Stickoxidreduktion von paraffinischen Biokraftstoffen wie hydrierten Pflanzenölen (HVO). Zudem sollten die synergistischen Effekte, die bei den Oxidationsstabilitätsversuchen gefunden wurden, näher untersucht und optimiert werden. Hier besteht offenbar ungenutztes Potenzial bei der Oxidationsstabilisierung. Im günstigsten Fall lassen sich sehr effektive Systeme aus synthetischen und natürlich im Biodiesel vorkommenden Antioxidantien nutzen und ausbauen, sodass mit geringeren Additivkonzentrationen ein ausreichender Schutz gegenüber Oxidation besteht.

Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit zeigen damit auf, welche Möglichkeiten bei der Weiterentwicklung von Kraftstoffen bestehen und das durch gezieltes Kraftstoffdesign ungenutzte Potenziale hinsichtlich niedriger Emissionen und hoher Oxidationsstabilität erschlossen werden können.



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kraftstoffverbrauch im Verkehrssektor 2016 in Deutschland (nach: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2016)	11
Abbildung 2: Schematische Darstellung des NO _x -Partikel-Trade-Offs	12
Abbildung 3: Emissionsänderungen bei Biodieselbeimischung (EPA420-P-02-001, 2002).....	13
Abbildung 4: Relative Änderung von limitierten Emissionen bei Verwendung von reinem Biodiesel verglichen mit Dieselmotoren; Literaturstudie des Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg (TAC) (121 Studien zwischen 1996 bis 2014) (Bär et al., 2014)	14
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Abgasrückführung (nach Palash et al., 2013).....	17
Abbildung 6: Stickoxidemissionen in Abhängigkeit der Motorlast bei verschiedenen Abgasrückföhrtraten (AGR) (nach Agarwal et al., 2006)	18
Abbildung 7: Stickoxidemissionen eines Dieselmotors/Wasser-Gemischs sowie reines Dieselmotoren bei unterschiedlichen Zylinderdröcken (nach Armas et al., 2005).....	19
Abbildung 8: Streubänder der NO _x - und HC-Emissionen in Abhängigkeit vom Spritzbeginn bei einem Motoren ohne Abgasrückführung (Reif, 2012).....	20
Abbildung 9: Aufbau eines SCR-Systems (nach Reif, 2012).....	21
Abbildung 10: Reaktionsmechanismus der Pflanzenölmethylierung.....	24
Abbildung 11: In pflanzlichen Ölen vorkommende Fettsäurereste (Meier, 2008)	26
Abbildung 12: Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der Wasserstoffbindungen in verschiedenen Positionen (Botella et al., 2014; Rawat et al., 2015; Celina et al., 2005; Belitz et al., 2008)	30
Abbildung 13: Reaktionsschema für die Konjugation der Doppelbindung einer bis-allylischen Doppelbindung bei der Oxidation (Schneider et al., 2008; Dantas et al., 2011).....	30
Abbildung 14: Schenk-En-Reaktion während der Photooxidation (Yaakob et al., 2014).....	31
Abbildung 15: β -Spaltung an zwei Positionen föhren zu verschiedenen Aldehyden und Radikalen (Flitsch et al., 2014)	31
Abbildung 16: Abbauprodukte von Fettsäureestern (nach Ogawa et al., 2008)	32
Abbildung 17: Durch Diels-Alder-Reaktion gebildetes Cyclohexenderivat (nach Yaakob et al., 2014)	33
Abbildung 18: Konzentrationsabhängige Untersuchung der Präzipitatbildung (nach Fang und McCormick, 2006)	33
Abbildung 19: Sedimente von Blends mit Dieselmotoren und künstlich gealtertem RME (nach Siwale et al., 2013).....	34
Abbildung 20: Wirkmechanismus von Butylhydroxytoluol (BHT) (Rizwanul Fattah et al., 2014a; Belitz et al., 2008; Kurechi und Kato, 1980)	35
Abbildung 21: <i>N</i> -Phenyl-1-Naphtylamin (PANA) (Rizwanul Fattah et al., 2014a).....	36
Abbildung 22: Reaktion eines sekundären Antioxidans (Dialkylthioethers) mit einem Hydroperoxid (nach Kamal-Eldin und Appelqvist, 1996)	37
Abbildung 23: Myricetin	37
Abbildung 24: 1-O-beta-D-Glucopyranosylsinapstat	38
Abbildung 25: Allgemeine Struktur von Tocopherol	38
Abbildung 26: Darstellung der anti- und prooxidativen Wirkungen des α -Tocopherols nach (Hudson, 1990; Linden, 2003; Eitenmiller und Lee, 2004).....	39
Abbildung 27: Strukturformel von all- <i>trans</i> - β -Carotin	39
Abbildung 28: Regeneration von Butylhydroxyanisol (BHA) durch Butylhydroxytoluol (BHT) (Belitz et al., 2008; Hudson, 1990)	41



Abbildung 29: allgemeine Strukturformel eines Carbonsäurehydrazids	42
Abbildung 30: Oberflächenladungsdichte bzw. Polarität von Acethydrazid; rote Bereiche zeigen starke negative Partialladungen; blaue Bereiche starke positive Partialladungen.....	43
Abbildung 31: Darstellung der möglichen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Hydrazidmolekülen (Zhang et al., 2006; Zabicky, 1970)	43
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Solvatisierung eines Carbonsäurehydrazidmoleküls (blau) durch Ethanol (weiß).....	45
Abbildung 33: Dreidimensionaler Hansen-Raum mit Löslichkeitssphäre und der zweidimensionalen Projektion von Parametern in die Koordinatenflächen (Olynick et al., 2008)	47
Abbildung 34: Ausschnitt aus einem Drei-Phasendiagramm zur Bestimmung von Löslichkeitsgrenzen bei Verwendung von Lösungsvermittlern	48
Abbildung 35: Oberflächenspannung verschiedener Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (nach Tschöke, 2009)	50
Abbildung 36: Oberflächenladung von 1-Octanol (Schaper, 2017)	62
Abbildung 37: Oberflächenladungsdichtefunktion von 1-Octanol (Schaper, 2017)	62
Abbildung 38: Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen nach DIN EN 15751	63
Abbildung 39: Leitfähigkeitskurve einer Messung nach DIN EN 15751	64
Abbildung 40: Druck und Temperaturverlauf während einer PetroOxy-Messung	64
Abbildung 41: Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer (Stein, 2013a)	66
Abbildung 42: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests am Farymann Einzylinder-Dieselmotor	68
Abbildung 43: 2,4,6-Tris- <i>tert</i> -butylbenzoesäurehydrazid	72
Abbildung 44: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tris- <i>tert</i> -butylbenzoesäurehydrazid	73
Abbildung 45: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid (Bär et al., 2017)	74
Abbildung 46: Sterische Hinderung von Angriffen auf die Carbonylgruppe durch o-Substituenten (Ernest, 1972)	76
Abbildung 47: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_d/δ_p -Dimension für Acethydrazid	79
Abbildung 48: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_p -Dimension für Acethydrazid	80
Abbildung 49: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_d -Dimension für Acethydrazid	80
Abbildung 50: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_d/δ_p -Dimension für Formhydrazid	81
Abbildung 51: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_p -Dimension für Formhydrazid	82
Abbildung 52: Projektion der Löslichkeitssphäre in der δ_h/δ_d -Dimension für Formhydrazid	82
Abbildung 53: Vergleich der Hansen-Löslichkeitsparameter in der δ_d/δ_p -Ebene von Methyloleat, Ethanol und Formhydrazid	83
Abbildung 54: Drei-Phasendiagramm für Acethydrazid in RME mit Ethanol als Lösungsvermittler bei 25 °C	84
Abbildung 55: Drei-Phasendiagramm für Acethydrazid in RME mit 1-Propanol als Lösungsvermittler bei 25 °C.....	84
Abbildung 56: Drei-Phasendiagramm für Acethydrazid in RME mit 1-Butanol als Lösungsvermittler bei 25 °C	85

Abbildung 57: Drei-Phasendiagramm für Acethydrasid in RME mit 1-Hexanol als Lösungsvermittler bei 25 °C.....	85
Abbildung 58: Drei-Phasendiagramm für Acethydrasid in RME mit Isobutanol als Lösungsvermittler bei 25 °C.....	86
Abbildung 59: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in Methanol für Konzentrationen zwischen 1,9 und 3,7 % (m/m).....	88
Abbildung 60: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in Ethanol für Konzentrationen zwischen 1,8 und 7,0 % (m/m).....	88
Abbildung 61: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in 1-Propanol für Konzentrationen zwischen 1,6 und 7,2 % (m/m).....	89
Abbildung 62: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in Methylacetat für Konzentrationen zwischen 1,8 und 3,3 % (m/m).....	89
Abbildung 63: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in Methylethylketon für Konzentrationen zwischen 1,7 und 7,2 % (m/m).....	90
Abbildung 64: Lösungsenthalpie von Acethydrasid in Wasser für Konzentrationen zwischen 2,6 und 4,6 % (m/m).....	90
Abbildung 65: Ladungsoberflächen und Sigmaprofile von Acethydrasid (links) und Pivalinsäurehydrazid (rechts)	93
Abbildung 66: Vergleich der NO _x -Emissionen von additivierten und unadditivierten Proben (AFIDA-Messungen)	101
Abbildung 67: Versuchsreihe mit Referenzbiodiesel zur Festlegung des Betriebspunkts der AFIDA-Brennkammer (Einspritzdruck 1000 bar)	102
Abbildung 68: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Benzoesäurehydrazid additivierten Biodieselp Proben B100 (RME) (AFIDA-Messungen)	103
Abbildung 69: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Phenyllessigsäurehydrazid additivierten Biodieselp Proben B100 (RME) (AFIDA-Messungen)	103
Abbildung 70: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Acethydrasid additivierten Biodieselp Proben mit Ethanol (EtOH) als Lösungsvermittler (AFIDA-Messungen)	104
Abbildung 71: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Acethydrasid additivierten Biodieselp Proben mit 1-Hexanol (1-HexOH) als Lösungsvermittler (AFIDA-Messungen).....	105
Abbildung 72: Vergleich der Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests mit verschiedenen Additiven (Konzentration 0,1 % (m/m))	106
Abbildung 73: Vergleich der Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests mit verschiedenen Additiven (Konzentration 2,25 mmol/kg).....	107
Abbildung 74: Drift von Stickoxidemissionen aus AFIDA-Brennkammertests während einer Messreihe mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	107
Abbildung 75: AFIDA-Brennkammermessungen über 24 Stunden verteilt mit B100 (RME)	108
Abbildung 76: AFIDA-Brennkammermessung mit B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	110
Abbildung 77: AFIDA-Brennkammermessung mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg bzw. Löslichkeitsgrenze).....	110
Abbildung 78: Vergleich von AFIDA-Brennkammermessungen mit Diesel R33, B100 (RME) und B0	112
Abbildung 79: Ausschnitt aus Stickoxidemissionsdaten von Motorversuchen mit verschiedenen Kraftstoffen im ETC (Pabst, 2015)	113

Abbildung 80: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen	114
Abbildung 81: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen	114
Abbildung 82: Messdaten des Stickoxiddetektors für typischen Motorlauf (RME mit 0,1 % (m/m) BHT)	116
Abbildung 83: Abweichung der Stickoxidemissionen der untersuchten Kraftstoffe von dem als Referenz verwendeten B100 (RME)	117
Abbildung 84: Oberflächenspannungsmessungen für B0, B2, B7, B10, B20, B30, B50 und B100 sowie Diesel R33	119
Abbildung 85: Oberflächenspannung von B100 und additivierten B100 (RME) Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg).....	120
Abbildung 86: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	120
Abbildung 87: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	121
Abbildung 88: Oberflächenspannung von B10 mit 6 % (V/V) 1-Octanol und additivierten B10 mit 6 % (V/V) 1-Octanol Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	121
Abbildung 89: Oberflächenspannung von B100 (RME) und B100 (RME) additiviert mit 7,26 mmol/kg, 36,30 mmol/kg und 86,87 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid.	123
Abbildung 90: Vermuteter Antioxidativer Wirkmechanismus von Benzoessäurehydrazid	124
Abbildung 91: Oxidationsstabilität verschiedener Kraftstoffblends aus B0 und B100 (RME) nach DIN EN 15751 (Rancimat) und DIN EN 16091 (PetroOxy)	125
Abbildung 92: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg.....	126
Abbildung 93: Maleinsäurehydrazid (links) und die Enolform 3,6-Dihydroxypyridazin.....	127
Abbildung 94: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und B100 (RME) + 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid	128
Abbildung 95: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg).....	132
Abbildung 96: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)	133
Abbildung 97: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg).....	136
Abbildung 98: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Benzoessäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert).....	140
Abbildung 99: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Benzoessäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	141
Abbildung 100: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Benzoessäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert).....	142
Abbildung 101: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Benzoessäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	142
Abbildung 102: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Pivalinsäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert).....	143



Abbildung 103: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Pivalinsäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	143
Abbildung 104: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Pivalinsäurehydrazid mittels Rancimat in RME (destilliert).....	144
Abbildung 105: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Pivalinsäurehydrazid mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	144
Abbildung 106: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Butylhydroxytoluol mittels Rancimat in RME (destilliert).....	145
Abbildung 107: Auswertung zum Synergismusversuch mit β -Carotin und Butylhydroxytoluol mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	145
Abbildung 108: Möglicher Synergismus zwischen α -Tocopherol und BHT (nach: Marteau et al., 2014)	146
Abbildung 109: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Butylhydroxytoluol mittels Rancimat in RME (destilliert).....	147
Abbildung 110: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und Butylhydroxytoluol mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	147
Abbildung 111: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und β -Carotin mittels Rancimat in RME (destilliert).....	148
Abbildung 112: Auswertung zum Synergismusversuch mit α -Tocopherol und β -Carotin mittels PetroOxy in RME (destilliert).....	149
Abbildung 113: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels Rancimat (0,1 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert).....	150
Abbildung 114: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels PetroOxy (0,1 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert).....	151
Abbildung 115: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels Rancimat (0,05 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert).....	151
Abbildung 116: Auswertung zum Synergismusversuch mit Pyrogallol und Propylgallat mittels PetroOxy (0,05 % (m/m) Gesamtantioxidantienkonzentration) in RME (destilliert).....	152
Abbildung 117: Zusammenfassung der Literaturlauswertung von Rancimat- und PetroOxy-Induktionszeiten.....	157
Abbildung 118: Zusammenfassung der in dieser Arbeit verglichenen Rancimat- und PetroOxy-Messwerte.....	158
Abbildung 119: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben.....	160
Abbildung 120: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 22 min und 27 min).....	161
Abbildung 121: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) (Induktionszeit: 4,61 Stunden).....	162
Abbildung 122: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 6,46 Stunden).....	163
Abbildung 123: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) (Induktionszeit: 0,0 Stunden).....	163

Abbildung 124: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 0,03 Stunden)	164
Abbildung 125: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 6 min und 20 min).....	165
Abbildung 126: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 40 min und 48 min).....	166
Abbildung 127: Oxidationsstabilitätsmessungen angelehnt an ASTM D7525 für verschiedene Ethanolgehalte in Aral Ultimate 102 mit und ohne Additiven (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	168
Abbildung 128: Oxidationsstabilitätsmessungen angelehnt an ASTM D7525 für verschiedene Ethanolgehalte in Aral Ultimate 102 mit und ohne Additiven (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	168
Abbildung 129: EI Massenspektrum des Pivalinsäurehydrazids	219
Abbildung 130: EI Massenspektrum der 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure	219
Abbildung 131: EI Massenspektrum des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylesters	220
Abbildung 132: IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid.....	220
Abbildung 133: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methanol.....	221
Abbildung 134: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Ethanol	221
Abbildung 135: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von 1-Propanol... ..	221
Abbildung 136: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methylethylketon	222
Abbildung 137: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methylacetat.....	222
Abbildung 138: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Wasser.....	222
Abbildung 139: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von 2,4,6-Tris-Isopropylbenzoesäurehydrazid	223
Abbildung 140: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Benzoesäurehydrazid	223
Abbildung 141: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Pivalinsäurehydrazid	223
Abbildung 142: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Acethydrazid	224
Abbildung 143: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Butylhydroxytoluol (BHT)	224
Abbildung 144: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Araújo et al., 2009).....	228
Abbildung 145: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Hartikka et al., 2013).....	228
Abbildung 146: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Deligiannis et al., 2013).....	229
Abbildung 147: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für einzelne Additivkonzentrationsreihen in Sonnenblumenölmethylester (Deligiannis et al., 2013).....	229
Abbildung 148: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für einzelne Additivkonzentrationsreihen in Sojaölmethylester (Deligiannis et al., 2013).....	230
Abbildung 149: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Dodos et al., 2013).....	230

Abbildung 150: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Dodos et al., 2014).....	231
Abbildung 151: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Botella et al., 2014).....	231
Abbildung 152: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Murta Valle et al., 2014).....	232
Abbildung 153: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für verschiedene RME Konzentrationen in verschiedenen Dieselkraftstoffen (Goede et al., 2015).....	232
Abbildung 154: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für verschiedene RME (vorgealtert) Konzentrationen in verschiedenen Dieselkraftstoffen (Goede et al., 2015).....	233
Abbildung 155: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Freire et al., 2012).....	233
Abbildung 156: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Medeiros et al., 2014).....	234
Abbildung 157: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Damasceno et al., 2013).....	234
Abbildung 158: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (de Sousa et al., 2014).....	235
Abbildung 159: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Zhou et al., 2016).....	235
Abbildung 160: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Melo et al., 2014).....	236



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Dieselkraftstoff-Mindestanforderungen nach DIN EN 590:2014 (Auszug)	23
Tabelle 2: Fettsäuremuster und Eigenschaften verschiedener Pflanzenöle (Stein, 2009; UFOP, 2009; Demirbas, 2008; Joshi et al., 2013)	25
Tabelle 3: Anforderungen und Prüfverfahren an Biodiesel DIN EN 14214:2014 (Auszug)	27
Tabelle 4: Zusammenfassung der Konzentrationsmessungen für natürliche Antioxidantien in B100 (RME B100) (Schlecht, 2015)	51
Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der verwendeten Kraftstoffe	52
Tabelle 6: Permittivitäten der untersuchten Kraftstoffe (gemessen bei 5 MHz) (Eskiner, 2015)	53
Tabelle 7: Untersuchte Hydrazide	53
Tabelle 8: Untersuchte synthetische Antioxidantien	55
Tabelle 9: Antioxidantien auf Basis von Naturstoffen	56
Tabelle 10: Als Lösungsvermittler eingesetzte Alkohole	56
Tabelle 11: Hansen-Löslichkeitsparameter von Lösemitteln und Modellsubstanzen (Barton, 1991) ..	60
Tabelle 12: AFIDA-Brennkammer Betriebspunkt	67
Tabelle 13: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008) ..	67
Tabelle 14: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test	68
Tabelle 15: Ergebnisse der Titration zur Bestimmung des dispersiven Hansen-Löslichkeitsparameter-Anteils	78
Tabelle 16: Zuordnung der Löslichkeit von Acethydrazid in verschiedenen Lösemitteln	78
Tabelle 17: Zuordnung der Löslichkeit von Formhydrazid in verschiedenen Lösemitteln	81
Tabelle 18: Molare Volumen und Dipolmomente der untersuchten Lösemittel (Dipolmomente: (Haynes, 2012); molare Volumen berechnet mit Daten aus [1] (Haynes, 2012), [2] (GESTIS-Stoffdatenbank, 2015))	91
Tabelle 19: Löslichkeit von Hydraziden in reinem B10-Kraftstoff	94
Tabelle 20: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 8 % (V/V) Isoamylalkohol	94
Tabelle 21: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 6 % (V/V) 1-Octanol	94
Tabelle 22: Löslichkeit von Hydraziden in B10-Kraftstoff + 8 % (V/V) 2-Hexyldecanol	94
Tabelle 23: Löslichkeit von Hydraziden in Diesel R33	95
Tabelle 24: CFPP Messwerte für B100 (RME) (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)	96
Tabelle 25: CFPP Messwerte für B10 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)	96
Tabelle 26: CFPP Messwerte für B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg) ..	96
Tabelle 27: CFPP Messwerte für Diesel R33 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)	97
Tabelle 28: CFPP Messwerte für B7 mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)	97
Tabelle 29: Zusammenfassung der ersten Messergebnisse mittels AFIDA-Brennkammer	99
Tabelle 30: Messwerte der zweiten Messkampagne	100
Tabelle 31: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg); blau: Vergleichsantioxidans BHT; grün: bessere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit BHT; rot: schlechtere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit B100 (RME)	125
Tabelle 32: Validierungsmessungen der Oxidationsstabilität für B100 (RME) und B100 (RME) mit 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid	128
Tabelle 33: Fettsäuremuster eines RME aus 00-Raps und der beiden UCOME Chargen	129



Tabelle 34: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (UCOME) (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) (entspricht 8,81 mmol/kg))	129
Tabelle 35: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B10 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg).....	130
Tabelle 36: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B10 + 6 % (V/V)...	132
Tabelle 37: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)	134
Tabelle 38: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg).....	135
Tabelle 39: Vergleich der Verbesserungen der Induktionszeiten durch Additivierung mit Hydraziden (7,26 mmol/kg) in destilliertem und nicht destilliertem RME durch Bildung der Differenz der Induktionszeitverlängerungen (nullwertbereinigt)	138
Tabelle 40: Matrix der untersuchten Kombinationen aus natürlichen und synthetischen Antioxidantien	139
Tabelle 41: Ergebnisse der Rancimat-Versuche mit B100 (RME) bzw. B100 (RME destilliert) und Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)	160
Tabelle 42: Analyseergebnisse des B100 (RME) Referenzbiodiesels (ohne künstliche Additive)	210
Tabelle 43: Analyseergebnisse des B100 (RME destilliert) Referenzbiodiesels	211
Tabelle 44: Analyseergebnisse des B0 Referenzdieselmotorkraftstoffs	212
Tabelle 45: Analyseergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 14.11.2013 Referenzdieselmotorkraftstoffs (keine BHT-Beimischung)	213
Tabelle 46: Analyseergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 23.08.2013 Referenzdieselmotorkraftstoffs (500 mg/kg BHT).....	214
Tabelle 47: Analyseergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 22.08.2014 Referenzdieselmotorkraftstoffs (keine BHT-Beimischung)	215
Tabelle 48: Analyseergebnisse des B10 Referenzdieselmotorkraftstoffs	216
Tabelle 49: Analyseergebnisse des B10 + 6 % (V/V 1-Octanol Referenzdieselmotorkraftstoffs	217
Tabelle 50: Analyseergebnisse des Diesel R33 Referenzdieselmotorkraftstoffs	218
Tabelle 51: Zusammenfassung der Literaturliteraturauswertung des Rancimat- und PetroOxy-Vergleichs... ..	225



Glossar

Abkürzungen

AFIDA	Advanced Fuel Ignition Delay Analyser
AC	Acethydrazid
AGR	Abgasrückführung
ASC	Ammonia Slip Catalyst
ASH	Adipinsäurehydrazid
ASH	<i>m</i> -Anissäurehydrazid
ATR	Attenuated Total Reflection
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluol
Boc-Gly-H	Boc-Glycinhydrazid
BPCSH	4-Biphenylcarboxylsäure-hydrazid
BSDH	Bernsteinsäuredihydrazid
BSH	Benzoessäurehydrazid
ButOH	1-Butanol
ButSH	Butansäurehydrazid
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CH	Carbodihydrazid
CP	Cloud Point
CSTH	Citronensäuretrihydrazid
DMPESH	(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EHN	2-Ethylhexylnitrat
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Electron Spray Ionization
ETC	European Transient Cycle
EtOH	Ethanol
EU	Europäische Union



FAME	Fatty Acid Methyl Ester – Fettsäuremethylester
FH	Formhydrazid
FSH	2-Furansäurehydrazid
FT-IR	Fourier Transformiertes Infrarot
GCMS	Gaschromatographie-Massenspektrometerkopplung
HexdecOH	2-Hexyldecanol
HexOH	1-Hexanol
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig Test
H-NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
HO	High Oleic
HRMS	High Resolution Mass Spectroscopy
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
IBSH	Isobutansäurehydrazid
INSH	Isonicotinsäurehydrazid
IR	Infrarot
IsoamylOH	Isoamylalkohol
IsobutOH	Isobutanol
JME	Jatrophaölmethylester
KME	Kokosnussmethylester
LNT	Lean NO _x Trap
MEK	Methylethylketon
MeOH	Methanol
MSH	Maleinsäurehydrazid
OctOH	1-Octanol
OSH	Oxalsäuredihydrazide
OT	oberer Totpunkt
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PG	Propylgallat
PhenylESH	Phenyllessigsäurehydrazid
PivSH	Pivalinsäurehydrazid



PM	Partikel Masse
PME	Palmölmethylester
PP	Pour Point
ppm	parts per million – Teile pro Million
PropOH	1-Propanol
PropSH	Propionsäurehydrazid
PY	Pyrogallol
RDE	Real Driving Emissions
RME	Rapsölmethylester
SCR	Selective Catalytic Reduction – selektive katalytische Reduktion
SME	Söjaölmethylester
SSH	Stearinsäurehydrazid
TAC	Technologietransferzentrums Automotive der Hochschule Coburg
TBHQ	<i>tert</i> -butylhydroquinon
TH	<i>p</i> -Toluolhydrazid
TIBBSH	2,4,6-Tris-isopropyl-benzoessäurehydrazid
UCOME	Used Cooking Oil Methy Ester
UFOP	Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V.
ULSD	Ultra Low Sulphur Diesel
VSH	Vanillinsäurehydrazid
WHSC	World Harmonized Stationary Cycle
WHTC	World Harmonised Transient Cycle
WLTC	Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle



Formelverzeichnis

δ	Hildebrandt-Parameter bzw. Hansen-Parameter	[MPa ^{0,5}] bzw. [(J/cm ³) ^{1/2}]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
σ	Oberflächenspannung	[J/m ²] bzw. [N/m]
Φ	Wechselwirkungsparameter (geometrisches Mittel zweier Hansen-Löslichkeitsparameter)	[MPa ^{0,5}]
χ	Partialvolumen	[-]
σ	Oberflächenladungsdichte	[e/nm ²] bzw. [e/uÅ ²]
δ	chemische Verschiebung	ppm
ΔE	Bindungsdissoziationsenergie (BDE)	[kJ/mol]
$\Delta_l h$	spezifische Lösungsenthalpie	[kJ/mol]
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie	[kJ/mol] bzw. [m ³ /mol]
μ	Leitfähigkeit	S/cm
c	spezifische Wärmekapazität	[J/(kg K)]
C	Wärmekapazität	[J/K]
c_m	Massenkonzentration	[% (m/m)]
c_{molar}	molare Konzentration	[mol/kg]
c_v	Volumenkonzentration	[% (V/V)]
k	Reaktionsgeschwindigkeit	[-]
L	Länge	[m]
m	Masse	[g]
p	Druck	[Pa] bzw. [bar]
R	universelle Gaskonstante	[(kg m ²)/(s ² mol K)]
R^2	Bestimmtheitsmaß	[-]
T	Temperatur	[°C]
V	Volumen	[L]



V_m	molares Volumen	[L/mol]
W_e	Weberzahl	[-]
Z	Koordinationszahl	[-]



Literaturverzeichnis

Agarwal, A. K., Dhar, A., Gupta, J. G., Kim, W. I., Choi, K., Lee, C. S., Park, S.; Effect of fuel injection pressure and injection timing of Karanja biodiesel blends on fuel spray, engine performance, emissions and combustion characteristics; *Energy Conversion and Management*; 302–314, 91, 2015.

Agarwal, D., Sinha, S., Agarwal, A. K.; Experimental investigation of control of NO_x emissions in bio-diesel-fueled compression ignition engine; *Renewable Energy*; 14; 2356–2369, 31, 2006.

AGQM; AGQM Research Report of No Harm Evaluation and Relative Efficiency of Oxidation Stabilizers for Fatty Acid Methyl Ester as Fuel Component, 2013.

Ajav, E.A., Singh, B., Bhattacharya, T.K.; Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol–diesel blends as fuel; *Biomass and Bioenergy*; 4; 357–365, 1999.

Akhtar, M. K., Dandapani, H., Thiel, K., Jones, P. R.; Microbial production of 1-octanol: A naturally excreted biofuel with diesel-like properties; *Metabolic Engineering Communications*; 1–5, 2015.

Albrecht, M., Latorre, I., Mehmeti, G., Hengst, K., Oppel, I. M.; Decorating the lanthanide terminus of self-assembled heterodinuclear lanthanum(iii)/gallium(iii) helicates; *Dalton Transactions*; 45; 12067, 40, 2011.

Al-Dawody, M. F., Bhatti, S. K.; Optimization strategies to reduce the biodiesel NO_x effect in diesel engine with experimental verification; *Energy Conversion and Management*; 68; 96–104, 2013.

Aquino, I. P., Hernandez, R.P.B., Chicoma, D. L., Pinto, H.P.F., Aoki, I. V.; Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass; *Fuel*; 795–807, 102, 2012.

Arams, O., Ballesteros, R., Martos, F., Agudelo, J.; Characterization of light duty Diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel; *Fuel*; 84; 1011–1018, 2005.

Araújo, S. V., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C.S., Cavalcante, C. L.; A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration; *Fuel Processing Technology*; 10; 1272–1277, 90, 2009.

Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C.S., Cavalcante, C. L.; FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods; *Fuel Processing Technology*; 5; 1152–1155, 92, 2011.

ASG – Analytik Service Gesellschaft; NOFIDA – Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2013.

Atkins, P. W.; *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*; Wiley-VCH; Weinheim, 2005.

Bagda, E.; Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeitsparameter von Polymeren; *Colloid & Polymer Sci.*; 255; 384–392, 1977.



Bailey, A. E., Shahidi, F.; Bailey's industrial oil & fat products; John Wiley & Sons; Hoboken, N.J.; 1 online resource (6 volumes), 2005.

Balamurugan, T., Nalini, R.; Experimental investigation on performance, combustion and emission characteristics of four stroke diesel engine using diesel blended with alcohol as fuel; *Energy*; 356–363, 78, 2014.

Ban-Weiss, G. A., Chen, J.Y., Buchholz, B. A., Dibble, R. W.; A numerical investigation into the anomalous slight NO_x increase when burning biodiesel; A new (old) theory; *Fuel Processing Technology*; 7; 659–667, 88, 2007.

Bär, F., Eskiner, M., Fan, Z., Rossner, M., Munack, A., Krahl, J.; In-situ measurement of fuel properties by means of dielectric- and fluorescence spectroscopy; *Fachvortrag 12. FAD-Konferenz 5. und 6. November 2014*, 2014.

Bär, F., Hopf, H., Knorr, M., Krahl, J.; Synthesis, characterization and antioxidant properties of 2,4,6-tris-isopropylbenzoic acid hydrazide in biodiesel; *Fuel*; 215; 249–257, 2017.

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt (Development of a diesel fuel with low NO₂ emission and high biocontent); *Umweltforschungsdatenbank UFORDAT Nr.: 01034854; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben (Report)*, 2013.

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO₂-Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität (Creation of a biodiesel based fuel with low NO₂ emission and high oxidation stability); *Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben (Report)*; http://www.ufop.de/files/7914/2139/9745/RZ_UFOP_1263_Schriften_Biodiesel_web.pdf, 2014.

Barton, A. F. M.; *Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*; CRC Press; Washington, D.C., 1991.

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J.; *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling Supplement I*; *J Phys Chem Ref Data*; 23; 847–1033, 1994, 1994.

Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.; *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*; Springer; Berlin [u.a.]; 1 online resource, 2008.

Belmares, M., Blanco, M., Goddard, W. A., Ross, R. B., Caldwell, G., Chou, S.-H., Pham, J., Olofson, P. M., Thomas, C.; Hildebrand and Hansen solubility parameters from Molecular Dynamics with applications to electronic nose polymer sensors; *Journal of Computational Chemistry*; 15; 1814–1826, 25, 2004.

Bhale, P. V., Deshpande, N. V., Thombre, S. B.; Improving the low temperature properties of biodiesel fuel; *Renewable Energy*; 3; 794–800, 2009, 2009.

Boehman, A. L., Morris, D., Szybist, J., Esen, E.; The Impact of the Bulk Modulus of Diesel Fuels on Fuel Injection Timing; *Energy & Fuels*; 6; 1877–1882, 18, 2004.

Boetzelen, E.; *Über das Hydrazid der Phenyllessigsäure*; Dissertation; Heidelberg, 1898.

Bordwell, F. G., Harrelson, J. A., Lynch, T. Y.; Homolytic bond dissociation energies for the cleavage of α -nitrogen-hydrogen bonds in carboxamides, sulfonamides, and their derivatives. The question of synergism in nitrogen-centered radicals; *The Journal of Organic Chemistry*; 10; 3337–3341, 55, 1990.

Bornschlegel, B., Schilder, B., Bär, F.; Kinetik der Biodieselalterung bei Raumtemperatur und Betrachtung spezieller Auf- und Abbauprodukte bei der Biodieselalterung unter Berücksichtigung verschiedener Alterungstemperaturen; Tagungsband zum 6. Biokraftstoffsymposium: Kraftstoffe von heute und morgen; Cuvillier Verlag Göttingen; Herausgeber: Krahl, J., Munack, A., Eilts, P., Bünger, J.; Band 11; ISBN 978-3-95404-918-9

Boshui, C., Yuqiu, S., Jianhua, F., Jiu, W., Jiang, W.; Effect of cold flow improvers on flow properties of soybean biodiesel; *Biomass and Bioenergy*; 9; 1309–1313, 34, 2010.

Bosio, G. N., Breitenbach, T., Parisi, J., Reigosa, M., Blaikie, F. H., Pedersen, B. W., Silva, Elsa F F, Mártire, D. O., Ogilby, P. R.; Antioxidant β -carotene does not quench singlet oxygen in mammalian cells; *Journal of the American Chemical Society*; 1; 272–279, 135, 2013.

Bostyn, S., Duval-Onen, F., Porte, C., Coïc, J.-P., Fauduet, H.; Kinetic modelling of the degradation of the α -tocopherol in biodiesel-rape methyl ester; *Bioresource Technology*; 14; 6439–6445, 99, 2008.

Botella, L., Bimbela, F., Martín, L., Arauzo, J., Sánchez, J. L.; Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability; *Frontiers in chemistry*; 43, 2, 2014.

Bowker, M.; Automotive catalysis studied by surface science; *Chemical Society reviews*; 10; 2204–2211, 37, 2008.

Brewer, M. S.; Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications; *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*; 4; 221–247, 10, 2011.

Brigati, G., Lucarini, M., Mugnaini, V., Pedulli, G. F.; Determination of the Substituent Effect on the O–H Bond Dissociation Enthalpies of Phenolic Antioxidants by the EPR Radical Equilibration Technique; *The Journal of Organic Chemistry*; 14; 4828–4832, 67, 2002.

Buddrus, J.; *Grundlagen der Organischen Chemie*; de Gruyter; Berlin [u.a.], 2003.

Buettner, G. R., Jurkiewicz, B. A.; Ascorbate free radical as a marker of oxidative stress: An EPR study; *Free Radical Biology and Medicine*; 1; 49–55, 14, 1993.

Buhler, A., Fierz-David, H. E.; Trimethylacetic acid. Preparation and degradation of pivalic acid azide; *Helvetica Chimica Acta*; 26; 2123–2136, 1943.

Bundesministerium für Verkehr und digitale Infrastruktur (BMVI); <https://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/290536/>; Aufgerufen am 1.11.2017, 2017.

Burton, G. W.; Antioxidant Action of Carotenoids; *J. Nurt.*; 119; 109–111, 1989, 1989.



- Burton, G. W., Ingold, K. U.; Autoxidation of biological molecules. 1. Antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants in vitro; *Journal of the American Chemical Society*; 21; 6472–6477, 103, 1981.
- Buyukkaya, E., Cerit, M.; Experimental study of NO_x emissions and injection timing of a low heat rejection diesel engine; *International Journal of Thermal Sciences*; 8; 1096–1106, 47, 2008.
- Campos-Fernández, J., Arnal, J. M., Gomez, J., Lacalle, N., Dorado, M. P.; Performance tests of a diesel engine fueled with pentanol/diesel fuel blends; *Fuel*; 866–872, 107, 2013.
- Campos-Fernández, J., Arnal, J. M., Gómez, J., Dorado, M. P.; A comparison of performance of higher alcohols/diesel fuel blends in a diesel engine; *Applied Energy*; 267–275, 95, 2012.
- Cardone, M., Senatore, A., Buono, D., Cipolla, G., Chianale, A., Leo, A.; Lean NO_x Trap Aftertreatment Technology Impact on Engine Oil Dilution; *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*; 2009-24-0153, 2009.
- Catharino, R. R., Milagre, Humberto M. S., Saraiva, S. A., Garcia, C. M., Schuchardt, U., Eberlin, M. N., Augusti, R., Pereira, Rosana C. L., Guimarães, Manoel J. R., de Sá, Gilberto F., Caixeiro, Janaína Marques R., Souza, V. de; Biodiesel Typification and Quality Control by Direct Infusion Electrospray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting; *Energy & Fuels*; 6; 3698–3701, 21, 2007.
- Celina, M., Gillen, K. T., Assink, R. A.; Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes; *Polymer Degradation and Stability*; 3; 395–404, 90, 2005.
- Chapman, T. M., Kim, H. J., Min, D. B.; Prooxidant activity of oxidized alpha-tocopherol in vegetable oils; *Journal of Food Science*; 7; C536-42, 74, 2009.
- Chastek, T. Q.; Improving cold flow properties of canola-based biodiesel; *Biomass and Bioenergy*; 1; 600–607, 2011.
- Chen, J. H., Ho, C.-T.; Antioxidant Activities of Caffeic Acid and Its Related Hydroxycinnamic Acid Compounds; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 7; 2374–2378, 45, 1997.
- Cheng, A. S., Upatnieks, A., Mueller, C. J.; Investigation of the impact of biodiesel fuelling on NO_x emissions using an optical direct injection diesel engine; *International Journal of Engine Research*; 4; 297–318, 7, 2006.
- Cheng, S.-w. S., Mulawa, P. A.; Hydrocarbon Deactivation of a Hydrocarbon SCR Catalys; *SAE International*; 2009-01-2779, 2009.
- Chhetri, A.B., Watts, K.C.; Surface tensions of petro-diesel, canola, jatropha and soapnut biodiesel fuels at elevated temperatures and pressures; *Fuel*; 704–710, 104, 2013.
- Chiu, C.-W., Schumacher, L. G., Suppes, G. J.; Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend; *Biomass and Bioenergy*; 5; 485–491, 27, 2004.
- Cho, Y.-H., Chang, H.-M.; A Kinetic Model for the Reduction of Nitric Oxide by Hydrazine; *KSME International Journal*; 11; 428–434, 1997.



- Choe, E., Min, D. B.; Chemistry and Reactions of Reactive Oxygen Species in Foods; *Journal of Food Science*; 9; R142–R159, 70, 2005.
- Chuck, C. J., Bannister, C. D., Jenkins, R. W., Lowe, J. P., Davidson, M. G.; A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions; *Fuel*; 426–433, 2012, 2012.
- Clark, T. C., Dove, J. E.; Examination of Possible Non-Arrhenius Behavior in the reactions; *Canadian Journal of Chemistry*; 13; 2147–2154, 51, 1973.
- Corbett, J. M., Suh, K. W.; Solubility parameters of polymers from turbidimetric titrations; *Journal of applied polymer science*; 10; 2359–2370, 1968.
- Curtius, T.; Hydrazide und Azide der Bernsteinsäure; *Journal für Praktische Chemie*; 92; 74–107, 1915.
- Curtius, T., Struve, G.; Hydrazide und Azide organischer Säuren: Über Benzhydrazid; *Journal für Praktische Chemie*; 50; 295–310, 1894.
- Czarnocka, J., Matuszewska, A., Odziemkowska, M., Biernat, K.; Storage Stability of Fuels – Autoxidation of Fuels During Storage; *IntechOpen*; London; 2015.
- Czeslik, C., Seemann, H., Winter, R.; Basiswissen physikalische Chemie; *Vieweg + Teubner*; Wiesbaden; XV, 372 S., 2009.
- Damasceno, S. S., Santos, N. A., Santos, I. M.G., Souza, A. L., Souza, A. G., Queiroz, N.; Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage; *Fuel*; 641–646, 107, 2013.
- Dantas, M. B., Albuquerque, A. R., Barros, A. K., Rodrigues Filho, M. G., Antoniosi Filho, N. R., Sinfrônio, F.S.M., Rosenhaim, R., Soledade, L.E.B., Santos, I.M.G., Souza, A. G.; Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel; *Fuel*; 2; 773–778, 90, 2011.
- Dash, D. C.; Analytical chemistry; *PHI Learning*; New Delhi; xvii, 581, 2011.
- de Sousa, L. S., de Moura, C. V. R., de Oliveira, J. E., de Moura, E. M.; Use of natural antioxidants in soybean biodiesel; *Fuel*; 420–428, 134, 2014.
- Dean, A. J., Hanson, R. K., Bowman, C. T.; High temperature shock tube study of reactions of CH and C-atoms with N₂; *Symposium (International) on Combustion*; 1; 259–265, 23, 1991.
- Deep, A., Kumar, N., Karnwal, A., Gupta, D., Vibhanshu, V., Sharma, A., Patel, J. S.; Assessment of the Performance and Emission Characteristics of 1-Octanol/Diesel Fuel Blends in a Water Cooled Compression Ignition Engine; *SAE International*; 2014-01-2830, 2014.
- Deligiannis, A., Anastasakos, A., Anastopoulos, G., Dodos, G. S., Zannikos, F.; Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non-Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability, 2013.
- Dellschaft, F. H.; Über das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure; *Dissertation*; Heidelberg, 1900.



Demir, S., Cakmak, S., Dege, N., Kutuk, H., Odabasoglu, M., Kepekci, R. A.; A novel 3-acetoxy-2-methyl-N-(4-methoxyphenyl)benzamide: Molecular structural describe, antioxidant activity with use X-ray diffractions and DFT calculations; *Journal of Molecular Structure*; 582–591, 1100, 2015.

Demirbas, A.; *Biodiesel; A realistic fuel alternative for diesel engines*; Springer; London, 2008.

Denisov, E. T., Denisova, T. G.; *Handbook of antioxidants; Bond dissociation energies, rate constants, activation energies, and enthalpies of reactions*; CRC Press; Boca Raton, Fla.; 289 S., 2000.

Devaraj, S., Adams-Huet, B., Fuller, C. J., Jialal, I.; Dose-Response Comparison of RRR –Tocopherol and All-Racemic-Tocopherol on LDL Oxidation; *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology*; 10; 2273–2279, 17, 1997.

Dietrich, W.; *Einführung in die Physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler*; Springer Berlin Heidelberg; Berlin, Heidelberg; Online-Ressource, 1923.

Ditto, S. R., Card, R. J., Davis, P. D., Neckers, D. C.; Synthesis and Photochemistry of 2,4,6-Tri- tert-butylacetophenone; *J. Org. Chem.*; 44; 894–896, 1979, 1979.

Dodos, G. S., Deligiannis, A., Karonis, D., Zannikos, F.; Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends; *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*; 3; 657–667, 6, 2013.

Dodos, G. S., Karonis, D., Zannikos, F., Lois, E.; Assessment of the Oxidation Stability of Biodiesel Fuel using the Rancimat and the RSSOT methods; *SAE International*, 2014.

Dunn, R. O.; Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel); *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 9; 915–920, 79, 2002.

Dunn, R. O., Shockley, M. W., Bagby, M. O.; Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 12; 1719–1728, 73, 1996.

Düsterdiek, T.; *Katalytische Stickoxidminderung im Abgas von Dieselmotoren*; VDI-Verl.; Düsseldorf; VIII, 102 S., 1997.

Dydio, P., Zielinski, T., Jurczak, J.; Bishydrazide Derivatives of Isoindoline as Simple Anion Receptors; *J. Org. Chem.*; 74; 1525–1530, 2009.

Dziedzic, S. Z., Hudson, B. J.F.; Phenolic acids and related compounds as antioxidants for edible oils; *Food chemistry*; 1; 45–51, 14, 1984.

Eckbreth, A. C.; *Laser diagnostics for combustion temperature and species*; Gordon and Breach Publishers; Amsterdam, The Netherlands; xxxv, 596, 1996.

Eckerle, W. A., Lyford-Pike, E. J., Stanton, D. W., LaPointe, L. A., Whitacre, S. D., Wall, J. C.; Effects of Methyl Ester Biodiesel Blends on NO_x Emissions; *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*; 1; 102–118, 1, 2009.

Eckert, F., Klamt, A.; Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach; *AIChE Journal*; 2; 369–385, 48, 2002.



Eckert, F., Klamt, A.; COSMOtherm, Version C3.0, Release 12.01; COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, 2012.

Eitenmiller, R. R., Lee, J.; Vitamin E; Food chemistry, composition, and analysis; Marcel Dekker; New York; xiv, 530, 2004.

El Diwani, G., El Rafie, S., Hawash, S.; Protection of biodiesel and oil from degradation by natural antioxidants of Egyptian Jatropha; International Journal of Environmental Science & Technology; 3; 369–378, 6, 2009.

El-Sinawi, A. H., Takroui, K., Osta, O., Haimour, N.; The Effect of High Water Content of Fuel on Diesel Engine Emission; Global Journal of Researches in Engineering; 12, 2012.

EPA; A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, 2002.

Ernest, I.; Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie; Springer; Wien, New York; x, 389, 1972.

Eskiner, M.; noch unveröffentlichte Daten zur Permittivität von Kraftstoffen und Kraftstoffblends; Dissertation; Lüneburg, 2015.

EU Richtlinie 2009/28/EG; Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG.

Exarchos, A.; Synthese und Untersuchung pentadentater Liganden und ihrer Lanthanoid(III)-Komplexe; Dissertation; Aachen, 2010.

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR); Basisdaten Bioenergie Deutschland 2017; Broschüre, 2016.

Fang, H. L., McCormick, R. L.; Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE International, 2006-01-3300, 2006.

Feuer, H., Bachman, G. B., White, E. H.; The Reactions of Succinic Anhydride with Hydrazine Hydrate; J. Am. Chem. Soc.; 73; 4716-1951, 1951.

Flammang, M., Wermuth, C. G., Schreiber, J., Herold, M., Cahn, J.; Caffeic acid derivatives. II. Preparation and pharmacologic study of some amides and hydrazides of caffeic acid; Chimica therapeutica; 120–126, 1969.

Flitsch, S., Neu, P. M., Schober, S., Kienzl, N., Ullmann, J., Mittelbach, M.; Quantitation of Aging Products Formed in Biodiesel during the Rancimat Accelerated Oxidation Test; Energy & Fuels; 9; 5849–5856, 28, 2014.

Foong, T. M., Morganti, K. J., Brear, M. J., da Silva, G., Yang, Y., Dryer, F. L.; The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates; Fuel; 115; 727–739, 115, 2014.

Foote, C. S., Denny, R. W.; Chemistry of singlet oxygen. VII. Quenching by .beta.-carotene; Journal of the American Chemical Society; 22; 6233–6235, 90, 1968.



- Forzatti, P., Lietti, L., Nova, I., Tronconi, E.; Diesel NO_x aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry; *Catalysis Today*; 3-4; 202–211, 151, 2010.
- Frankel, E. N.; Lipid oxidation; Oily Press; Lipid Technology; Bridgwater, England; xvi, 470, 2005.
- Freire, L. M.S., Filho, J. R.C., Moura, C. V.R., Soledade, L. E.B., Stragevitch, L., Cordeiro, Â. M.T.M., Santos, I. M.G., Souza, A. G.; Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production; *Fuel*; 126–130, 95, 2012.
- Fröhlich, A.; Storage stabilities of fuel grade camelina, sunflower and rapeseed methyl esters; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben; Oak Park, Carlow, 1999.
- Fröhlich, A.; Evaluation of the Effect of Tocopherols on the Stability of Biodiesel; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben; Crops Research Centre, Oak Park, Carlow, 2005.
- Fröhlich, A., Schober, S.; The Influence of Tocopherols on the Oxidation Stability of Methyl Esters; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 6; 579–585, 84, 2007.
- Fuson, R. C., Horning, E. C.; Ene-diols. V. Hexaisopropylstilbenediols; *Journal of the American Chemical Society*; 11; 2962–2964, 62, 1940.
- Geller, D. P., Goodrum, J. W.; Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity; *Fuel*; 83, 17-18; 2351–2356, 2004.
- Goede, S. de, Wilken, C., Ajam, M., Roets, P., Engelbrecht, P., Woolard, C.; A Comparison of the Stability Performance of Blends of Paraffinic Diesel and Petroleum-Derived Diesel, with RME Biodiesel Using Laboratory Stability Measurement Techniques; *Journal of Fuels*; 1–15, 2015, 2015.
- Gomaa, M., Alimin, A.J., Kamarudin, K.A.; Trade-off between NO_x, Soot and EGR Rates for an IDI Diesel Engine Fuelled with JB5; *Journal of Applied Sciences*; 11; 1987–1993, 2011.
- Götz, K., Singer, A., Schröder, O., Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Krahl, J.; Exhaust Gas Emissions from Heavy-Duty Engines and Passenger Cars with Different After-Treatment Systems Running on Hydrotreated Vegetable Oil (HVO); SAE International; 2014-01-2827, 2014.
- Graf, E.; Antioxidant potential of ferulic acid; *Free Radical Biology and Medicine*; 4; 435–448, 13, 1992.
- Granger, P., Pârvulescu, V. I.; Past and present in DeNO catalysis; From molecular modelling to chemical engineering; Elsevier; Amsterdam, London; 1 online resource (viii, 410, 2007).
- Gruden, D.; Umweltschutz in der Automobilindustrie; Motor, Kraftstoffe, Recycling ; mit 16 Tabellen; Vieweg + Teubner; Wiesbaden; XVI, 413 S., 2008.
- Guzman, R. de, Tang, H., Salley, S., Ng, K. Y. S.; Synergistic Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Soybean Oil- and Poultry Fat-Based Biodiesel; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 5; 459–467, 86, 2009.
- Hahne, E.; Technische Thermodynamik; Einführung und Anwendung; Oldenbourg; München, Wien; 528 S., 2004.



- Haila, K., Heinonen, M.; Action of β -Carotene on Purified Rapeseed Oil During Light Storage; LWT – Food Science and Technology; 6; 573–577, 27, 1994.
- Hajimehdipoor, H., Shahrestani, R., Shekarchi, M.; Investigating the synergistic antioxidant effects of some flavonoid and phenolic compounds; Research Journal of Pharmacognosy (RJP); 1; 35–40, 3, 2014.
- Han, Z., Uludogan, A., Hampson, G. J., Reitz, R. D.; Mechanism of Soot and NO_x Emission Reduction Using Multiple-injection in a Diesel Engine; SAE International; 960633, 1996.
- Handelsblatt; <http://www.handelsblatt.com/politik/deutschland/eine-million-e-autos-bis-2020-merkel-nennt-regierungsziel-unrealistisch/19806768.html>, 2017.
- Hansen, C.; The Three Dimensional Solubility Parameter – Key to Paint Component Affinities: I. Solvents Plasticizers, Polymers, and Resins; Journal of paint technology; 39; 104–117, 1967a.
- Hansen, C. M.; The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient: Their Importance in Surface Coating Formulation; Danish Technical Press, 1967b.
- Häntsche, J. P.; Entwicklung und experimentelle Untersuchung einer Hochdruckpumpe für Ottokraftstoff basierend auf ingenieurkeramischen Gleitsystemen; Logos Verlag; Berlin; X, 205 S., 2010.
- Härter, P., Eberle, H. J.; Metalloxide als Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen (HC-SCR-DeNO_x); Zwischenbericht; München, 2000.
- Hartikka, T., Kiiski, U., Kuronen, M., Mikkonen, S.; Diesel Fuel Oxidation Stability: A Comparative Study;; SAE International, 2013-01-2678, 2013.
- Haseeb, A.S.M.A., Masjuki, H. H., Ann, L. J., Fazal, M. A.; Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel; Fuel Processing Technology; 3; 329–334, 91, 2010.
- Haynes, W. M.; CRC handbook of chemistry and physics; A ready-reference book of chemical and physical data; CRC; Taylor & Francis; Boca Raton, Fla, London, 2012.
- Heinrich, F.; Selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenwasserstoffen an eisenmodifizierten Zeolithen; Dissertation; Bochum, 2002.
- Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.; Physik für Ingenieure; Springer; Berlin; 744 S, 1999.
- Hess, M. A., Haas, M. J., Foglia, T. A., Marmer, W. N.; Effect of Antioxidant Addition on NO_x Emissions from Biodiesel; Energy & Fuels; 4; 1749–1754, 19, 2005.
- Heywood, J. B.; Internal combustion engine fundamentals; McGraw-Hill; New York [u.a.]; XXIX, 930 S, 1988.
- Hoekman, S. K., Robbins, C.; Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions; Fuel Processing Technology; 96; 237–249, 2012.
- Hopf, H.; Wortbeitrag am 6. Biokraftstoffsymposium der Hochschule Coburg am 27. und 28.02.2014.



- Horner, L., Fernekess, H.; Präparative Ergebnisse der Umsetzung von Hydrazinderivaten und Hydrazonen mit Peressigsäure; *Chemische Berichte*; 94; 712–724, 1961.
- Hörner, P., Richter, M.; Erprobung von Lösungsvermittlern zwischen Hydrazid-Additiven und Biodiesel zur Senkung der NO_x-Emissionen von Dieselmotoren; Projektarbeitsbericht; Hochschule Coburg; Hochschule Coburg, 2011.
- Hraš, A. R., Hadolin, M., Knez, Ž., Bauman, D.; Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil; *Food chemistry*; 2; 229–233, 71, 2000.
- Huang, M.-T., Ho, C.-T., Lee, C. Y.; Phenolic compounds in food and their effects on health II; Antioxidants and cancer prevention; American Chemical Society; Washington, D.C.; xiv, 402, 1992.
- Hudson, B. J. F.; Food antioxidants; Elsevier Applied Science; London, New York; xii, 317, 1990.
- Huheey, J. E., Steudel, R.; Anorganische Chemie; Prinzipien von Struktur und Reaktivität; W. de Gruyter; Berlin; xxviii, 1261, 2003.
- İleri, E., Koçar, G.; Effects of antioxidant additives on engine performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with canola oil methyl ester–diesel blend; *Energy Conversion and Management*; 76; 145–154, 2013.
- İleri, E., Koçar, G.; Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NO_x emissions of a diesel engine using biodiesel; *Fuel*, 2014.
- Jaenicke, L.; Einfacher Weg zu Chromanol-Antioxidantien; *Chemie in unserer Zeit*; 5; 330, 48, 2014.
- Jia, M., Kim, H. J., Min, D. B.; Effects of soybean oil and oxidized soybean oil on the stability of β -carotene; *Food chemistry*; 3; 695–700, 103, 2007.
- Johnson Matthey; Catalyst Handbook – The right chemistry for Tier 4, 2016.
- Joshi, G., Lamba, B. Y., Rawat, D. S., Mallick, S., Murthy, K. S. R.; Evaluation of Additive Effects on Oxidation Stability of Jatropha Curcas Biodiesel Blends with Conventional Diesel Sold at Retail Outlets; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 22; 7586–7592, 52, 2013.
- Joyner, N. T., McIntyre, J. E.; The oven test as an index of keeping quality; *Oil & Soap*; 7; 184–186, 15, 1938.
- Jung, M. Y.U.N., Min, D. B.; Effects of alpha-, gamma-, and delta-tocopherols on oxidative stability of soybean oil; *Journal of Food Science*; 5; 1464–1465, 55, 1990.
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H.; Testing palm biodiesel and NPAA additives to control NO_x and CO while improving efficiency in diesel engines; *Biomass and Bioenergy*; 12; 1116–1122, 2008, 2008.
- Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L.-Å.; The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols; *Lipids*; 7; 671–701, 31, 1996.



- Kannan, G. R., Anand, R.; Experimental investigation on diesel engine with diestrol–water micro emulsions; *Energy*; 3; 1680–1687, 36, 2011.
- Kass, M. D., Daw, C.; Compatibility of Dimethyl Ether (DME) and Diesel Blends with Fuel System Polymers: A Hansen Solubility Analysis Approach; *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*; 1; 71–79, 9, 2016.
- Kass, M. D., Thomas, J. F., Storey, J. M., Domingo, N., Wade, J., Kenreck, G.; Emissions From a 5.9 Liter Diesel Engine Fueled With Ethanol Diesel Blends; *SAE International*, 2001, 2001.
- Kawahara, F. K.; Composition of Gum in Cracked Naphtha; *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*; 1; 7–9, 4, 1965.
- KBA; Kraftfahrt-Bundesamt Pressemitteilung Nr. 6/2013 Fahrzeugzulassungen im Januar 2013, 2013.
- Kerkering, S.; Chemische Analyse von Blends aus Biodiesel und Heizöl und der Einfluss ihrer Zusammensetzung auf die Stabilität; *Dissertation*, Münster, 2014.
- Kim, K., Oh, S., Lee, Y., Lee, S., Kim, J.; Intake condition requirements for biodiesel modulated kinetic combustion concept to achieve a simultaneous NO_x and soot removal; *Energy Conversion and Management*; 119–128, 103, 2015.
- Knorr, R., Pires, C., Behringer, C., Menke, T., Freudenreich, J., Rossmann, E. C., Böhler, P.; Carbenoid Chain Reactions: Substitutions by Organolithium Compounds at Unactivated 1-Chloro-1-alkenes; *Journal of the American Chemical Society*; 46; 14845–14853, 128, 2006.
- Knothe, G., Steidley, K. R.; Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity †; *Energy & Fuels*; 3; 1192–1200, 19, 2005.
- Kohse-Höinghaus, K., Jeffries, J. B.; *Applied Combustion Diagnostics*; Taylor and Francis; New York, 2002.
- Komatsu, T., Tomokuni, K., Yamada, I.; Outstanding low temperature HC-SCR of NO_x over platinum-group catalysts supported on mesoporous materials expecting diesel-auto emission regulation; *Catalysis Today*; 2; 244–249, 116, 2006.
- Koski, A., Pekkarinen, S., Hopia, A., Wähälä, K., Heinonen, M.; Processing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability; *European Food Research and Technology*; 2; 110–114, 217, 2003.
- Krahl, J., Bünge, J., Schröder, O., Munack, A.; Exhaust gas emissions and particulate matter effects from agricultural tractors running on rapeseed oil methyl ester; *Inform AOCS Spec Suppl*; 5, 11, 2000.
- Krahl, J., Tanugula, S., Hopf, H.; Diesel Fuel Additives to Reduce NO_x Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel Fuels by SNCR; *SAE International 2010-01-2280*; 2010-01-2280, 2010.
- Krieger, H.; *Alterung von Schmierstoffen im Zahnradprüfstand und in Praxisgetrieben*; Dissertation; München, 2004.



- Kumar, D., Bhadauriya, A., Bhadauriya, D.; Synthesis, structural and biological significance of some new hydrazones derived from hydrazide; *Journal of the Institution of Chemists (India)*; 81; 161–165, 2009.
- Kumar, M. V., Babu, A. V., Kumar, P. R.; The impacts on combustion, performance and emissions of biodiesel by using additives in direct injection diesel engine; *Alexandria Engineering Journal*, 2017.
- Kumar, P., Narasimhan, B., Sharma, D.; Substituted benzoic acid benzylidene/furan-2-yl-methylene hydrazides: synthesis, antimicrobial evaluation and QSAR analysis; *Arkivoc*; 13; 159–178, 2008.
- Kumar, S., Cho, J. H., Park, J., Moon, I.; Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 46–72, 22, 2013.
- Kurechi, T., Kato, T.; Studies on the antioxidants: XI. oxidation products of concomitantly used butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 7; 220–223, 57, 1980.
- Lampi, A.-M., Kataja, L., Kamal-Eldin, A., Vieno, P.; Antioxidant activities of α - and γ -tocopherols in the oxidation of rapeseed oil triacylglycerols; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 6; 749–755, 76, 1999.
- Lang, X., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., Reaney, M. J., Hertz, P. B.; Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils; *Bioresource Technology*; 1; 53–62, 80, 2001.
- Lanjekar, R. D., Deshmukh, D.; A review of the effect of the composition of biodiesel on NO_x emission, oxidative stability and cold flow properties; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 1401–1411, 54, 2016.
- Lapuerta, M., Armas, O., Rodrigues-Fernandez, J.; Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions; *Progress in Energy and Combustion Science*; 2; 198–223, 34, 2008.
- Lapuerta, M., Rodríguez-Fernandez, J., García-Contreras, R., Bogarra, M.; Molecular interactions in blends of alcohols with diesel fuels: Effect on stability and distillation; *Fuel*; 171–179, 139, 2015.
- Lawson Daku, L. M., Pécaut, J., Lenormand-Foucaut, A., Vieux-Melchior, B., Iveson, P., Jordanov, J.; Investigation of the Reduced High-Potential Iron–Sulfur Protein from *Chromatium vinosum* and Relevant Model Compounds: A Unified Picture of the Electronic Structure of [Fe 4 S 4] 2+ Systems through Magnetic and Optical Studies; *Inorganic Chemistry*; 21; 6824–6850, 42, 2003.
- Lee, C. S., Park, S. W., Kwon, S. I.; An Experimental Study on the Atomization and Combustion Characteristics of Biodiesel-Blended Fuels; *Energy & Fuels*; 5; 2201–2208, 19, 2005.
- Lee, K.-W., Li, J., Kim, Y.-W., Chung, K.-W., Lee, Y. J., Oh, H. B.; Synergetic and antagonistic role of natural antioxidant in the autoxidation of soybean oil; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 3; 537–542, 17, 2011.



- Levrard, B., Fieber, W., Lehn, J. M., Herrmann, A.; Controlled Release of Volatile Aldehydes and Ketones from Dynamic Mixtures Generated by Reversible Hydrazone Formation; *Helvetica Chimica Acta*; 90; 2281–2314, 2007.
- Li, J. V., Johnston, S. W., Yan, Y., Levi, D. H.; Measuring temperature-dependent activation energy in thermally activated processes: a 2D Arrhenius plot method; *The Review of scientific instruments*; 3; 33910, 81, 2010.
- Linden, S.; α -Tocopherol, β -Carotin und L-Ascorbinsäure in der Rindermast; Dissertation; Universität Hamburg, 2003.
- López, A. F., Cadrazco, M., Agudelo, A. F., Corredor, L. A., Vélez, J. A., Agudelo, J. R.; Impact of n-butanol and hydrous ethanol fumigation on the performance and pollutant emissions of an automotive diesel engine; *Fuel*; 483–491, 153, 2015.
- Lorenz, R.; Das Gibbs'sche Theorem der Oberflächenspannung, angewandt auf Natriumabietinatlösung; *Kolloid-Zeitschrift*; 1; 15–18, 33, 1923.
- Lundberg, W. O.; Autoxidation and antioxidants; Uri, N.; Mechanism of autoxidation; Wiley; New York, 1961.
- Luo, Y.-R., Holmes, J. L.; The stabilization energies of polyenyl radicals; *Chemical Physics Letters*; 4-5; 329–332, 228, 1994.
- Machado, Y. L., Teles, U. M., Dantas Neto, A. A., Dantas, T. N. C., Fonseca, J. L. C.; Determination of antioxidant depletion kinetics using ASTM D 7545 as the accelerated oxidation method; *Fuel*; 112; 172–177, 2013.
- Mahoney, L. R.; Antioxidantien; *Angewandte Chemie*; 15; 555–563, 81, 1969.
- Marteau, C., Favier, D., Nardello-Rataj, V., Aubry, J.-M.; Dramatic solvent effect on the synergy between α -tocopherol and BHT antioxidants; *Food chemistry*; 190–195, 160, 2014.
- McClements, D. J., Decker, E., Elias, R. J.; Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications; Woodhead Pub.; Oxford, Philadelphia; 1 online resource (xxiv, 450, 2010).
- McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S.; NOx Solutions for Biodiesel: Final Report Report 6 in a series of 6; National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31465, 2003.
- McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S., Tyson, K. S., Vertin, K.; Fuel Additive and Blending Approaches to Reducing NOx Emissions from Biodiesel; SAE International, 2002-01-1658, 2002.
- McCormick, R. L., Graboski, M. S., Alleman, T. L., Herring, A. M., Tyson, K. S.; Impact of Biodiesel Source Material and Chemical Structure on Emissions of Criteria Pollutants from a Heavy-Duty Engine; *Environmental Science & Technology*; 9; 1742–1747, 35, 2001.
- Medeiros, M. L., Cordeiro, Angela M. M. T., Queiroz, N., Soledade, Luiz E. B., Souza, A. L., Souza, A. G.; Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel; *Energy & Fuels*; 2; 1074–1080, 28, 2014.



Meier, M.; Nachwachsende Rohstoffe – Pflanzenöle für die chemische Industrie; Nachrichten aus der Chemie; 56; 738–742, 2008.

Melo, M. A. M. F., de Melo, M. A. R., Pontes, A. S. G. C., Farias, A. F. F., Dantas, M. B., Calixto, C. D., de Souza, A. G., de Carvalho Filho, J. R.; Non-conventional oils for biodiesel production: a study of thermal and oxidative stability; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 2; 845–849, 117, 2014.

Miller, J. A., Bowman, C. T.; Mechanism and Modeling of Nitrogen Chemistry in Combustion; Progress in Energy and Combustion Science; 15; 287–338, 1989.

Miller, J. A., Branch, M. C., Kee, R. J.; A Chemical Kinetic Model for the Selective Reduction of Nitric Oxide by Ammonia; Combustion and Flame; 43; 81–98, 1981, 1981.

Millo, F., Debnath, B. K., Vlachos, T., Ciaravino, C., Postrioti, L., Buitoni, G.; Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine; Fuel; 614–627, 159, 2015.

Mittelbach, M., Renschmidt, C.; Biodiesel; The comprehensive handbook; Martin Mittelbach; Austria; 332 S., 2004.

Mohr, M., Jaeger, L. W., Boulouchos, K.; Einfluss von Motorparametern auf die Partikelemission; MTZ – Motortechnische Zeitschrift; 9; 686–693, 2001.

Monyem, A., van Gerpen, J.; The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions; Biomass and Bioenergy; 4; 317–325, 20, 2001.

Morris, S. G., Kraekel, L. A., Hammer, D., Myers, J. S., Riemenschneider, R. W.; Antioxidant properties of the fatty alcohol esters of gallic acid; Journal of the American Oil Chemists Society; 9; 309–311, 24, 1947.

Mortensen, A., Skibsted, L. H.; Reactivity of β -carotene towards peroxy radicals studied by laser flash and steady-state photolysis; FEBS Letters; 3; 392–396, 426, 1998.

Mortier, R. M., Fox, M. F., Orszulik, S. T.; Chemistry and technology of lubricants; Springer; Dordrecht, New York; 1 online resource (xiv, 560, 2010).

Mortimer, C. E.; Chemie; Das Basiswissen der Chemie; Thieme; Stuttgart, 2003.

Mortimer, C. E., Müller, U.; Chemie; Das Basiswissen der Chemie ; 125 Tabellen; Thieme; Stuttgart; XVIII, 766 S., 2003.

Moser, B. R.; Efficacy of myricetin as an antioxidant in methyl esters of soybean oil; European Journal of Lipid Science and Technology; 12; 1167–1174, 110, 2008.

Moylan, C. R., Brauman, J. I.; Bond dissociation energies in alcohols: kinetic and photochemical evidence regarding ion thermochemistry; The Journal of Physical Chemistry; 15; 3175–3176, 88, 1984.

Mrad, R., Aissat, A., Cousin, R., Courcot, D., Siffert, S.; Catalysts for NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR); Applied Catalysis A: General; 542–548, 504, 2015.

Mueller, C. J., Boehman, A. L., Martin, G. C.; An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions When Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel; SAE International, 2009.

Munack, A., Pabst, C., Fey, B., Schaper, K., Schmidt, L., Schröder, O., Meier, M., Eilts, P., Kaack, M., Bünger, J., Mäder, A., Krahl, J.; Absenkung der Siedekurve von Biodiesel durch Metathese, Bd. 3, 2013a.

Munack, A., Schaper, K., Fey, B., Schmidt, L., Pabst, C., Eskiner, M., Götz, K., Krahl, J.; Weitergehende Untersuchungen biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungs-anteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2013b.

Munack, A., Schmidt, L., Krahl, J.; Untersuchungen zu biodieselbasierten Mischkraftstoffen mit geringer Neigung zur Präzipitatbildung sowie zur Verwendung von Ethanol als Komponente in Dieselmischkraftstoff-Biodieselmischungen; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2010.

Munack, A., Schmidt, L., Schaper, K., Schröder, O., Fey, B., Mäder, A., Krahl, J.; Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2012.

Murcak, A., Haşimoğlu, C., Çevik, İ., Kahraman, H.; Effect of injection timing to performance of a diesel engine fuelled with different diesel-ethanol mixtures; Fuel; 569–577, 153, 2015.

Murrenhoff, H., Zhang, X., Göhler, C.; Ein Antioxidantien-System für Esteröle; O+P Ölhydraulik und Pneumatik; 11-12, 2004.

Murta Valle, M. L., Leonardo, R. S., Dweck, J.; Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 1; 113–118, 116, 2014.

Nakatsuji, T., Komppa, V.; Studies on the structural evolution of highly active Ir-based catalysts for the selective reduction of NO with reductants in oxidizing conditions; Topics in Catalysis; 1/4; 217–223, 16/17, 2001.

Nićiforović, N., Abramović, H.; Sinapic Acid and Its Derivatives: Natural Sources and Bioactivity; Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety; 1; 34–51, 13, 2014.

No, S.-Y.; Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review; Fuel; 88–96, 115, 2014.

Norouzi, S., Eslami, F., Wyszynski, M. L., Tsolakis, A.; Corrosion effects of RME in blends with ULSD on aluminium and copper; Fuel Processing Technology; 204–210, 104, 2012.

Nußbaumer, T.; Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung bei Biomassefeuerungen; VDI-Tagung Thermische Biomassenutzung; VDI-Bericht 1319; 141–166, 1997.

Ogawa, T., Kajiya, S., Kosaka, S., Tajima, I., Yamamoto, M., Okada, M.; Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel; SAE International, 2008-01-2502, 2008.



Ohm, V. A., Stöckmann, H., Schwarz, K.; The more--the better? Estimating the inhibitory activity of alpha-tocopherol towards lipid oxidation; *Journal of plant physiology*; 7; 785–789, 162, 2005.

Ohmoto, K., Yamamoto, T., Okuma, M., Horiuchi, T., Imanishi, H., Odagaki, Y., Kawabata, K., Sekioka, T., Hirota, Y., Matsuoka, S., Nakai, H., Toda, M., Cheronis, J. C., Spruce, L. W., Gyorkos, A., Wieczorek, M.; Development of Orally Active Nonpeptidic Inhibitors of Human Neutrophil Elastase; *Journal of Medicinal Chemistry*; 8; 1268–1285, 44, 2001.

Olynick, D. L., Lewis, w. L., Hu, M. D., Dhuey, S. D., Liddle, J. A.; The link between a negative high resolution resist contrast/developer performance and the Flory-Huggins parameter estimated from the Hansen solubility sphere; Report Number: LBNL-849E; *Macromolecules*, 2008.

Ostwald, W.; *Grundriss der Allgemeinen Chemie*; Engelmann; Leipzig, 1889.

Pabst, C.; Wechselwirkungen von Kraftstoffgemischen mit hohem Biogenitätsgehalt am Beispiel eines Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung; Cuvillier Verlag; Göttingen, 2015.

Paiva, S. A.R., Russell, R. M.; β -Carotene and Other Carotenoids as Antioxidants; *Journal of the American College of Nutrition*; 5; 426–433, 18, 1999.

Pajunen, T. I., Johansson, M. P., Hase, T., Hopia, A.; Autoxidation of conjugated linoleic acid methyl ester in the presence of alpha-tocopherol: the hydroperoxide pathway; *Lipids*; 7; 599–610, 43, 2008.

Palafox-Carlos, H., Gil-Chávez, J., Sotelo-Mundo, R. R., Namiesnik, J., Gorinstein, S., González-Aguilar, G. A.; Antioxidant interactions between major phenolic compounds found in 'Ataulfo' mango pulp: chlorogenic, gallic, protocatechuic and vanillic acids; *Molecules (Basel, Switzerland)*; 11; 12657–12664, 17, 2012.

Palash, S.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Masum, B.M., Sanjid, A., Abedin, M.J.; State of the art of NO_x mitigation technologies and their effect on the performance and emission characteristics of biodiesel-fueled Compression Ignition engines; *Energy Conversion and Management*; 76; 400–420, 2013.

Palozza, P., Krinsky, N. I.; β -Carotene and α -tocopherol are synergistic antioxidants; *Archives of biochemistry and biophysics*; 1; 184–187, 297, 1992.

Park, J., Kim, T. S., Kim, M.-J., Lee, J.; Prooxidative and antioxidative properties of β -carotene in chlorophyll and riboflavin photosensitized oil-in-water emulsions; *Food chemistry*; 1-2; 255–261, 140, 2013.

Park, S.-K., Park, Y.-K., Park, S.-E., Kevan, L.; Comparison of selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ and C₃H₈ over Cu(II)-ZSM-5 and Co(II)-ZSM-5; *Physical Chemistry Chemical Physics*; 23; 5500–5509, 2000.

Park, Y. S., Paek, K.; Hydrazide as a new hydrogen-bonding motif for resorcin4arene-based molecular capsules; *Organic letters*; 21; 4867–4870, 10, 2008.

Pereira, C. C., Pasa, V. M. D.; Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline; *Energy & Fuels*; 2; 426–432, 19, 2005.



Peyrat-Maillard, M. N., Cuvelier, M. E., Berset, C.; Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: Synergistic and antagonistic effects; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 10; 1007–1012, 80, 2003.

Pfalzgraf, L., Lee, I., Foster, J., Poppe, G.; Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability; *Biodiesel Magazine*; 17–21, 2007.

Porter, R., Whelan, J.; *Ciba Foundation Symposium 101 – Biology of Vitamin E*, 101, 1983.

Pradelle, F., Braga, S. L., Martins, Ana Rosa F. A., Turkovics, F., Pradelle, Renata N. C.; Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review; *Energy & Fuels*; 12; 7753–7770, 29, 2015.

Prieto, M. A., Murado, M. A., Vázquez, J. A.; Quantification, characterization and description of synergy and antagonism in the antioxidant response; *Food Research International*; 218–229, 60, 2014.

Raeie, N., Emami, S., Karimi Sadaghiyani, O.; Effects of injection timing, before and after top dead center on the propulsion and power in a diesel engine; *Propulsion and Power Research*; 2; 59–67, 3, 2014.

Rahman, M.M., Pourkhesalian, A.M., Jahirul, M.I., Stevanovic, S., Pham, P.X., Wang, H., Masri, A.R., Brown, R.J., Ristovski, Z.D.; Particle emissions from biodiesels with different physical properties and chemical composition; *Fuel*; 201–208, 2014, 2014.

Rakopoulos, D.C., Rakopoulos, C.D., Giakoumis, E.G., Dimaratos, A.M., Kyritsis, D.C.; Effects of butanol–diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine; *Energy Conversion and Management*; 10; 1989–1997, 51, 2010.

Ramalingam, S., Rajendran, S., Ganesan, P., Govindasamy, M.; Effect of operating parameters and antioxidant additives with biodiesels to improve the performance and reducing the emissions in a compression ignition engine – A review; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 775–788, 81, 2018.

Ramel, F., Birtic, S., Cuiiné, S., Triantaphylidès, C., Ravanat, J.-L., Havaux, M.; Chemical quenching of singlet oxygen by carotenoids in plants; *Plant physiology*; 3; 1267–1278, 158, 2012.

Ramírez, A. I., Aggarwal, S. K., Som, S., Rutter, T. P., Longman, D. E.; Effects of blending a heavy alcohol (C₂₀H₄₀O) with diesel in a heavy-duty compression-ignition engine; *Fuel*; 89–102, 136, 2014.

Randazzo, M. L., Sodrè, J. R.; Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B₃–B₂₀) with ethanol as an additive (B₂₀E₂–B₂₀E₅); *Fuel*; 1; 98–103, 2011.

Rantanen, L., Linnaila, R., Aakko, P., Harju, T.; NExBTL – Biodiesel Fuel of the Second Generation; *SAE International*, 2005-01-3771, 2005.

Rashedul, H. K., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Teoh, Y. H., How, H. G., Rizwanul Fattah, I. M.; Effect of antioxidant on the oxidation stability and combustion–performance–emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel–biodiesel blend; *Energy Conversion and Management*; 849–858, 106, 2015.

Rassow, J.; *Biochemie*; 67 Tabellen; Thieme; Stuttgart; 1 online resource (XVI, 846 S.), 2012.



Rawat, D. S., Joshi, G., Lamba, B. Y., Tiwari, A. K., Kumar, P.; The effect of binary antioxidant proportions on antioxidant synergy and oxidation stability of Jatropha and Karanja biodiesels; *Energy*; 643–655, 84, 2015.

Réblová, Z.; The effect of temperature on the antioxidant activity of tocopherols; *European Journal of Lipid Science and Technology*; 10; 858–863, 108, 2006.

Redel-Macías, M. D., Pinzi, S., Leiva-Candia, D. E., Cubero-Atienza, A. J., Dorado, M. P.; Influence of fatty acid unsaturation degree over exhaust and noise emissions through biodiesel combustion; *Fuel*; 248–255, 109, 2013.

Reichardt, C.; *Solvents and solvent effects in organic chemistry*; Wiley-VCH; Weinheim; xxiv, 629, 2003.

Reif, K.; *Dieselmotor-Management; Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*; Vieweg+Teubner Verlag; Wiesbaden; Online-Ressource, 2012.

Reintjes, T.; *Solubility Enhancement with BASF Pharma Polymers; Solubilizer Compendium*, 2011.

Rizwanul Fattah, I. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Hazrat, M. A., Masum, B. M., Imtenan, S., Ashraful, A. M.; Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 30; 356–370, 2014a.

Rizwanul Fattah, I.M., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Mofijur, M., Abedin, M.J.; Effect of antioxidant on the performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm biodiesel blends; *Energy Conversion and Management*; 79; 265–272, 2014b.

Ryu, K.; The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidants; *Bioresource Technology*; 101; S78–S82, 2010.

Saha, A., Kumar, R., Kumar, R., Devakumar, C.; Development and assessment of green synthesis of hydrazides; *Indian Journal of Chemistry*; 49; 526–531, 2010.

Santos, N. A., Cordeiro, A. M.T.M., Damasceno, S. S., Aguiar, R. T., Rosenhaim, R., Carvalho Filho, J. R., Santos, I. M.G., Maia, A. S., Souza, A. G.; Commercial antioxidants and thermal stability evaluations; *Fuel*; 638–643, 97, 2012.

Sathiyamoorthi, R., Sankaranarayanan, G.; Effect of antioxidant additives on the performance and emission characteristics of a DICl engine using neat lemongrass oil–diesel blend; *Fuel*; 89–96, 174, 2016.

Schaper, K.; *Entwicklung von Multikomponentenblends für Dieselmotoren mit hohem regenerativen Anteil bei Verwendung von 1-Alkoholen und Tributylcitrat nach Maßgabe der Dieselmotornorm DIN EN 590*; 292 Seiten, 2017.

Schlecht, J.; *Qualifizierung und Quantifizierung spezifischer organischer Spurenbestandteile in Biokraftstoffen und Biokraftstoffmischungen*; Bachelorarbeit; Hochschule Coburg, 2015.



Schmidt, L.; Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern; Cuvillier Verlag; Göttingen, 2014.

Schmiege, S. J., Blint, R. J., Deng, L.; Control Strategy for the Removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust using Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction; SAE International; 1; 1540–1552, 1, 2009.

Schneider, C., Porter, N. A., Brash, A. R.; Routes to 4-hydroxynonenal: fundamental issues in the mechanisms of lipid peroxidation; The Journal of biological chemistry; 23; 15539–15543, 283, 2008.

Schöfer, G., Schwan, N.; Über einige Hydrazide einbasischer und zweibasischer Säuren der Fettreihe; Journal für Praktische Chemie; 51; 180–196, 1895.

Schroeder, M. T., Becker, E. M., Skibsted, L. H.; Molecular mechanism of antioxidant synergism of tocotrienols and carotenoids in palm oil; Journal of Agricultural and Food Chemistry; 9; 3445–3453, 54, 2006.

Schubert, W. M., Donohue, J., Gardner, J. D.; Aromatic electrophilic substitution by hydrogen. IV. The mechanism of the acid-catalyzed decarboxylation of aromatic acids; Journal of American Chemical Society; 76; 9–14, 1954.

Sharafutdinov, I., Stratiev, D., Shishkova, I., Dinkov, R., Batchvarov, A., Petkov, P., Rudnev, N.; Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin; Fuel; 556–567, 96, 2012.

Shu, Q., Wang, J., Peng, B., Wang, D., Wang, G.; Predicting the surface tension of biodiesel fuels by a mixture topological index method, at 313K; Fuel; 17-18; 3586–3590, 2008.

Sies, H., Stahl, W.; Vitamins E and C, beta-carotene, and other carotenoids as antioxidants; Am. J. Clin. Nutr.; 62; 1315–1321, 1995.

Singer, A., Schröder, O., Pabst, C., Munack, A., Bünger, J., Ruck, W., Krahl, J.; Aging studies of biodiesel and HVO and their testing as neat fuel and blends for exhaust emissions in heavy-duty engines and passenger cars; Fuel; 595–603, 153, 2015.

Singh, D., Subramanian, K. A., Singal, S. K.; Emissions and fuel consumption characteristics of a heavy duty diesel engine fueled with Hydroprocessed Renewable Diesel and Biodiesel; Applied Energy; 440–446, 155, 2015.

Sitshebo, S., Tsolakis, A., Theinnoi, K.; Promoting hydrocarbon-SCR of NO_x in diesel engine exhaust by hydrogen and fuel reforming; International Journal of Hydrogen Energy; 18; 7842–7850, 34, 2009.

Siwale, L., Kristóf, L., Adam, T., Bereczky, A., Mbarawa, M., Penninger, A., Kolesnikov, A.; Combustion and emission characteristics of n-butanol/diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine; Fuel; 0; 409–418, 107, 2013.

Smyk, B.; Singlet oxygen autoxidation of vegetable oils: evidences for lack of synergy between β -carotene and tocopherols; Food chemistry; 209–216, 182, 2015.



Soloiu, V., Duggan, M., Harp, S., Vlcek, B., Williams, D.; PFI (port fuel injection) of n-butanol and direct injection of biodiesel to attain LTC (low-temperature combustion) for low-emissions idling in a compression engine; *Energy*; 52; 143–154, 2013.

Solomonov, B. N., Varfolomeev, M. A., Nagrimanov, R. N., Novikov, V. B., Zaitsau, D. H., Verevkin, S. P.; Solution calorimetry as a complementary tool for the determination of enthalpies of vaporization and sublimation of low volatile compounds at 298.15K; *Thermochimica Acta*; 164–173, 589, 2014.

Song, L.-L., Liang, R., Li, D.-D., Xing, Y.-D., Han, R.-M., Zhang, J.-P., Skibsted, L. H.; β -carotene radical cation addition to green tea polyphenols. Mechanism of antioxidant antagonism in peroxidizing liposomes; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 23; 12643–12651, 59, 2011.

Songtawee, S., Ratanawilai, S., Tongurai, C.; Effect of Sterol Glucosides in Biodiesel Production; *International Journal of Advances in Chemical Engineering and Biological Sciences*; 1; 119–122, 1, 2014.

Sorate, K. A., Bhale, P. V.; Biodiesel properties and automotive system compatibility issues; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 777–798, 41, 2015.

Spicher, U., Lüft, M.; <http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/40270/BWK25002SBer.pdf?command=downloadContent&filename=BWK25002SBer.pdf&FIS=203>; Aufgerufen am 6.11.2013, 2007.

Steenson, D. F., Min, D. B.; Effects of β -carotene and lycopene thermal degradation products on the oxidative stability of soybean oil; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 11; 1153–1160, 77, 2000.

Stein, H.; ASG – Analytik Service Gesellschaft, Vortrag: Biodiesel, 14.12.2009, Augsburg, 2009.

Stein, H.; Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer als Bild zugesendet; ASG – Analytik Service Gesellschaft, 2013a.

Stein, H.; Telefongespräch am 26.07.2013 zur Besprechung von AFIDA Brennkammeruntersuchungen und Zündverzügen, 2013b.

Story, L. G., Provine, R. W., Bennett, H. T.; Chemistry of Gum Formation by Cracked Gasoline; *Industrial & Engineering Chemistry*; 11; 1079–1084, 21, 1929.

Sugiyama, K., Goto, I., Kitano, K., Mogi, K., Honkanen, M.; Effects of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as Renewable Diesel Fuel on Combustion and Exhaust Emissions in Diesel Engine; *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*; 1; 205–217, 5, 2012.

Suryawanshi, J. G., Deshpande, N. V.; Effect of Injection Timing Retard on Emissions and Performance of a Pongamia Oil Methyl Ester Fuelled CI Engine; *SAE International*; 2005-01-3677, 2005.

Szybist, J. P., Kirby, S. R., Boehman, A. L.; NO_x Emissions of Alternative Diesel Fuels: A Comparative Analysis of Biodiesel and FT Diesel; *Energy & Fuels*; 4; 1484–1492, 19, 2005.

Tai, A., Sawano, T., Ito, H.; Antioxidative properties of vanillic acid esters in multiple antioxidant assays; *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*; 2; 314–318, 76, 2012.



- Tanugula, S. K.; Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NO_x Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel Fuels by SNCR; Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2010.
- Tat, M. E., Gerpen, J. H., Soylu, S., Canakci, M., Monyem, A., Wormley, S.; The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21°C from atmospheric pressure to 35 MPa; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 3; 285–289, 77, 2000.
- Tat, M. E., Van Gerpen, J. H.; Measurement of Biodiesel Speed of Sound and Its Impact on Injection Timing; National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31462, 2003.
- Tat, M. E., Wang, P. S., Gerpen, J. H., Clemente, T. E.; Exhaust Emissions from an Engine Fueled with Biodiesel from High-Oleic Soybeans; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 9; 865–869, 84, 2007.
- Tátraaljai, D., Major, L., Földes, E., Pukánszky, B.; Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β-carotene; *Polymer Degradation and Stability*; 33–40, 102, 2014.
- Technische Daten Farymann, Datenblatt, 2008.
- Teixeira, L. S.G., Souza, J. C., dos Santos, Hilda C., Pontes, L. A.M., Guimarães, P. R.B., Sobrinho, E. V., Vianna, R. F.; The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline; *Fuel Processing Technology*; 1; 73–76, 88, 2007.
- Terao, J., Matsushita, S.; The peroxidizing effect of α-tocopherol on autoxidation of methyl linoleate in bulk phase; *Lipids*; 4; 255–260, 21, 1986.
- Terao, J., Minami, Y., Bando, N.; Singlet molecular oxygen-quenching activity of carotenoids: relevance to protection of the skin from photoaging; *Journal of clinical biochemistry and nutrition*; 1; 57–62, 48, 2011.
- Terry, B., McCormick, R. L., Natarajan, M.; Impact of Biodiesel Blends on Fuel System Component Durability; SAE International, 2006-01-3279, 2006.
- Thangaraja, J., Rajkumar, S.; Effect of Saturation and Unsaturation of Fatty Methyl Esters on Biodiesel NO_x Emission Characteristics; *Applied Mechanics and Materials*; 766–770, 787, 2015.
- Thiyam, U., Stöckmann, H., Zum Felde, T., Schwarz, K.; Antioxidative effect of the main sinapic acid derivatives from rapeseed and mustard oil by-products; *European Journal of Lipid Science and Technology*; 3; 239–248, 108, 2006.
- Timmins, G. S., Deretic, V.; Mechanisms of action of isoniazid; *Molecular microbiology*; 5; 1220–1227, 62, 2006.
- Tolman, R. C.; The Effect of Droplet Size on Surface Tension; *The Journal of Chemical Physics*; 3; 333, 17, 1949.
- Tschöke, H.; Diesel- und Benzindirekteinspritzung; Expert-Verl; Renningen; 432 S., 2009.



Tsuchiya, T., Shiotani, H., Goto, S., Sugiyama, G., Maeda, A.; Japanese Standards for Diesel Fuel Containing 5% FAME: Investigation of Acid Generation in FAME Blended Diesel Fuels and Its Impact on Corrosion, 2006.

Tuner, H., Korkmaz, M.; Radiostability of butylated hydroxytoluene (BHT): An ESR study; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; 2; 388–394, 258, 2007.

Turner, W. A., Hartman, A. M.; THE NON-VOLATILE ORGANIC ACIDS OF ALFALFA; Journal of the American Chemical Society; 7; 2044–2047, 47, 1925.

Tutak, W., Lukács, K., Szwaja, S., Bereczky, Á.; Alcohol–diesel fuel combustion in the compression ignition engine; Fuel; 196–206, 154, 2015.

Ueda, M., Asano, A., Kondo, T., Watanabe, Y.; Optimization of Diesel Engine Aftertreatment System with a Model of Hydrocarbon Selective Catalyst Reduction (HC-SCR) and Evolutionary Programming; SAE International, 2002-01-0954, 2002.

UFOP; http://www.ufop.de/rapsoel_herstellung.php zitiert am 02.12.2009, 2009.

UFOP; Rohstoffbasis der Biodieselanteile in Dieselmotoren; UFOP-Schriften | Biodiesel & Co., 2013.

Upmanyu, N., Gupta, S., Grover, J., Mishra, P.; Synthesis of Valproic acid derivatives and their evaluation for anticonvulsant activity; The Internet Journal of Alternative Medicine; 7; 1–6, 2016.

Urlaub, A.; Verbrennungsmotoren; Grundlagen, Verfahrenstheorie, Konstruktion; Springer; Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest; x, 568 S., 1995.

Urządowska, W., Stępień, Z.; Prediction of threats caused by high FAME diesel fuel blend stability for engine injector operation; Fuel Processing Technology; 403–410, 142, 2016.

van Hoed, V., Zyaykina, N., Greyt, W. de, Maes, J., Verhé, R., Demeestere, K.; Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiesel; Journal of the American Oil Chemists' Society; 8; 701–709, 85, 2008.

Varatharajan, K., Cheralathan, M.; Influence of fuel properties and composition on NO_x emissions from biodiesel powered diesel engines: A review; Renewable and Sustainable Energy Reviews; 16; 3702–3710, 2012.

Varatharajan, K., Cheralathan, M.; Effect of aromatic amine antioxidants on NO_x emissions from a soybean biodiesel powered DI diesel engine; Fuel Processing Technology; 106; 526–532, 2013.

Varatharajan, K., Cheralathan, M., Velraj, R.; Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives; Fuel Proc. Tech.; 90; 2721–2725, 2011.

Vellguth, G.; Emissionen bei Verwendung alternativer Kraftstoffe in Schlepper-Dieselmotoren; Grundlagen der Landtechnik; 37; 207–213, 1987.



Velmurugan, K., Sathiyagnanam, A. P.; Impact of antioxidants on NO_x emissions from a mango seed biodiesel powered DI diesel engine; *Alexandria Engineering Journal*; 1; 715–722, 55, 2016.

Wada, S., Fang, X.; Synergistic Antioxidant Effects of Rosemary and α -Tocopherol at Different Storage Temperatures and Its Application for Inhibiting Dried Sardine Meat Oxidation; *Journal of Japan Oil Chemists' Society*; 2; 109–115, 43, 1994.

Wahl, T.; Katalysierte NO_x-Entfernung mittels organischer Reduktionsmittel; Dissertation; Universität Karlsruhe, 1996.

Wanasundara, U., Amarowicz, R., Shahidi, F.; Isolation and Identification of an Antioxidative Component in Canola Meal; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 6; 1285–1290, 42, 1994.

Wang, X., Huang, Z., Kutti, O. A., Zhang, W., Nishida, K.; Experimental and analytical study on biodiesel and diesel spray characteristics under ultra-high injection pressure; *International Journal of Heat and Fluid Flow*; 4; 659–666, 31, 2010.

Wang, Z., Ma, G., Zhang, J., Lin, W., Ji, F., Bernards, M. T., Chen, S.; Development of zwitterionic polymer-based doxorubicin conjugates: tuning the surface charge to prolong the circulation and reduce toxicity; *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*; 13; 3764–3774, 30, 2014.

Warnatz, J., Maas, U., Dibble, R. W.; Verbrennung; *Physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*; mit 17 Tabellen; Springer; Berlin [u.a.]; x, 326 S, 2001.

Watanabe, Y., Ueda, M., Sugiura, M.; Numerical Analysis of Hydrocarbon Adsorption and Desorption Behavior on NO_x Selective Reduction Catalysts Using Supplemental Hydrocarbon under Diesel Transient Condition; *SAE International*; 2001-01-0953, 2001.

Weeks, C. L., Ibeling, D. R., Han, S., Ludwig, L., Ayyappan, P.; Analytical Investigation of Urea Deposits in SCR System; *SAE International Journal of Engines*; 3, 8, 2015.

Wojdylo, A., Oszmianski, J., Czemerz, R.; Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs; *Food chemistry*; 3; 940–949, 105, 2007.

Wu, Q. M., Sun, P., Mei, D. Q., Chen, Z.; Influence of Micro-Emulsified Biodiesel on Combustion and Emission Characteristics of a Turbocharged Diesel Engine; *Advanced Materials Research*; 269–274, 608-609, 2012a.

Wu, Y., Huang, R., Lee, C. F., Huang, C.; Effects of the exhaust gas recirculation rate and ambient gas temperature on the spray and combustion characteristics of soybean biodiesel and diesel; *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*; 3; 372–384, 226, 2012b.

Wüst, C.; *Das Märchen von der Elektromobilität*; Spiegel; 43, 2017, 2017.

Xing-cai, L., Jian-guang, Y., Wu-gao, Z., Zhen, H.; Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel; *Fuel*; 14-15; 2013–2020, 83, 2004.



Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Unni K., S., Akbar P., M.; A review on the oxidation stability of biodiesel; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 136–153, 35, 2014.

Yanishlieva, N., Marinova, E. M.; Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil; *Food chemistry*; 4; 377–382, 54, 1995.

Yilmaz, N.; Comparative analysis of biodiesel–ethanol–diesel and biodiesel–methanol–diesel blends in a diesel engine; *Energy*; 1; 210–213, 40, 2012.

Yoon, S. H., Suh, H. K., Lee, C. S.; Effect of Spray and EGR Rate on the Combustion and Emission Characteristics of Biodiesel Fuel in a Compression Ignition Engine; *Energy & Fuels*; 3; 1486–1493, 23, 2009.

Yu, L., Lee, I., Hammond, E. G., Johnson, L. A., Van Gerpen, Jon H.; The influence of trace components on the melting point of methyl soyate; *Journal of the American Oil Chemists' Society*; 12; 1821–1824, 75, 1998.

Zabicky, J.; *The chemistry of amides*; Interscience; London, New York; xv, 927, 1970.

Zago, E., Lecomte, J., Barouh, N., Aouf, C., Carré, P., Fine, F., Villeneuve, P.; Influence of rapeseed meal treatments on its total phenolic content and composition in sinapine, sinapic acid and canolol; *Industrial Crops and Products*; 1061–1070, 76, 2015.

zeit.de; <http://www.zeit.de/wirtschaft/diesel-skandal-volkswagen-abgase>; zitiert am 16.01.2018, 2018.

Zeldovich, Y. B.; The oxidation of nitrogen in combustion and explosions; *Acta Physicochim*; 577, 1946.

Zhang, H., Tang, G., Liu, N., Bian, Z., Hu, Q.; The Fate of Maleic Hydrazide on Tobacco during Smoking; *The Scientific World Journal*; 13; 1–5, 2012, 2012.

Zhang, H.-H., Yuqing, W., Lai, B.-L., Li, M.; Classification of the hydrogen-bonding species in a series of novel hydrazide based azobenzene derivatives investigated by two-dimensional correlation infrared spectroscopy and molecular modeling; *Spectrochimica Acta Part A*; 63; 117–125, 2006.

Zhang, Y., Boehman, A. L.; Impact of Biodiesel on NO_x Emissions in a Common Rail Direct Injection Diesel Engine; *Energy & Fuels*; 4; 2003–2012, 21, 2007.

Zhao, Y., Bordwell, F. G., Cheng, J.-P., Wang, D.; Equilibrium Acidities and Homolytic Bond Dissociation Energies (BDEs) of the Acidic H–N Bonds in Hydrazines and Hydrazides; *Journal of the American Chemical Society*; 39; 9125–9129, 119, 1997.

Zhou, J., Xiong, Y., Xu, S.; Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method; *Fuel*; 808–814, 184, 2016.

Zhu, H., Bohac, S. V., Huang, Z., Assanis, D. N.; Defeat of the Soot/NO_x Trade-off Using Biodiesel-Ethanol in a Moderate Exhaust Gas Recirculation Premixed Low-Temperature Combustion Mode; *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*; 9; 91502, 135, 2013.



Zhu, J.-Y., Duan, Y.-Y., Yang, Z., Lin, H.; Factors influencing the surface tension of binary hydrocarbon mixtures; Fuel; 116–122, 116, 2014.



Anhang

Vollanalyse B100 (RME)

Tabelle 42: Analysenergebnisse des B100 (RME) Referenzbiodiesels (ohne künstliche Additive)

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 14214:2014-06		Einheit
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	98,8	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	883,0	860	900	kg/m ³
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,465	3,5	5,0	mm ² /s
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	182,0	101	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-17 **	-	*	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	2,8	-	10,0	mg/kg
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	0,13	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	55,0	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	61	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	9	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	7,1 **	8,0	-	h
Säurezahl	DIN EN 14104	0,459	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	112	-	120	g Iod/100 g
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	9,2	-	12,0	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	0,3	-	1,00	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	0,02	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt		0,41	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt		0,12	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt		0,11	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin		0,15	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<0,5	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,6	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C

01.10. – 15.11. max. -10 °C

16.11. – 28.02. max. -20 °C

01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung; Oxidationsstabilität: 5,15 h; CFPP: -14 °C

ASG – Analytik Service Gesellschaft



Vollanalyse B100 (RME destilliert)

Der hier verwendete B100 (RME destilliert) wurde aus dem oben genannten B100 (RME) gewonnen. Hierfür wurde mittels Dünnschichtverdampfer der FAME-Anteil des RMEs abdestilliert, sodass keine natürlichen Antioxidantien mehr vorhanden sind. Aus diesem Grund ist keine Oxidationsstabilität zu erwarten. Der angegebene Wert von 0,7 Stunden ergibt sich aus dem Ansprechverhalten des Rancimats für den Übertrag der Oxidationsprodukte in die Leitfähigkeitsmesszelle.

Tabelle 43: Analysenergebnisse des B100 (RME destilliert) Referenzbiodiesels

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 14214:2014-06		Einheit
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	98,8	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	883,0	860	900	kg/m ³
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,465	3,5	5,0	mm ² /s
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	182,0	101	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-17	-	*	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	2,8	-	10,0	mg/kg
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	0,13	-	0,3	% (m/m)
Cetanzahl	DIN EN 15195	55,0	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	61	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	9	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	0,7	8,0	-	h
Säurezahl	DIN EN 14104	0,459	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	112	-	120	g Iod/100 g
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	9,2	-	12,0	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 15779	0,3	-	1,00	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,01	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	< 0,02	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt		< 0,41	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt		< 0,12	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt		< 0,11	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin		< 0,15	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	<0,5	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,6	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C

01.10. – 15.11. max. -10 °C

16.11. – 28.02. max. -20 °C

01.03. – 14.04. max. -10 °C

** nicht bestimmt

ASG – Analytik Service Gesellschaft



Vollanalyse B0

Tabelle 44: Analyseergebnisse des B0 Referenzdieselmotorkraftstoffs

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	DIN EN 5165	53,6	51,0	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	834,1	820	845	kg/m ³
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	IP 391	4,5	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	ASTM D 5453	1,2	-	10,0	mg/kg
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	92	> 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,01	-	0,3	% (m/m)
Asche-Gehalt (Oxidasche)	EN ISO 6245	<0,001	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	41	-	200	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1A	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	0,002	-	25	g/m ³
HFRR (Schmierfähigkeit) bei 60 °C	CEC-F-06-A-96	191	-	460	µm
Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	2,974	2,00	4,50	mm ² /s
CFPP	DIN EN 116	-20	-	*	°C
Destillationsverhalten					
Destillationsbeginn	DIN EN ISO 3405	206,9	-	-	°C
10 % (V/V) aufgefangen bei		234,6	-	-	°C
95 % (V/V) aufgefangen bei		273,4	-	-	°C
95 % (V/V) aufgefangen bei		320,8	-	-	°C
95 % (V/V) aufgefangen bei		345,8	-	360	°C
Destillationsende		360,3	-	-	°C

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

ASG – Analytik Service Gesellschaft



Vollanalysen B100 (UCOME)

Tabelle 45: Analyseergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 14.11.2013 Referenzdieselmotorkraftstoffs (keine BHT-Beimischung)

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 14214:2014-06		Einheit
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	98,5	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 3675	883,0	860	900	kg/m ³
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,520	3,5	5,0	mm ² /s
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	158	101	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-12	-	*	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	8,4	-	10,0	mg/kg
Cetanzahl	DIN EN 5165	55,2	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	188	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	11	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	12,8 **	8,0	-	h
Säurezahl	DIN EN 14104	0,332	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	108	-	120	g Iod/100 g
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	7,6	-	12,0	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 14103	<1	-	1,00	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,04	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	0,010	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt		0,48	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt		0,12	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt		0,04	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin		0,15	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	0,4	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,1	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	0,3	-	5,0	mg/kg

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 20,20 h

TECOSOL GmbH



Tabelle 46: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 23.08.2013 Referenzdieselmotorkraftstoffs (500 mg/kg BHT)

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 14214:2014-06		Einheit
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	98,2	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 3675	883,0	860	900	kg/m ³
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,490	3,5	5,0	mm ² /s
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	150	101	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-10	-	*	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	7,8	-	10,0	mg/kg
Cetanzahl	DIN EN 5165	55,9	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	208	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	12	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	10,9 **	8,0	-	h
Säurezahl	DIN EN 14104	0,340	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	107	-	120	g Iod/100 g
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	7,3	-	12,0	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 14103	<1	-	1,00	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,04	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	0,013	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt		0,41	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt		0,11	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt		0,08	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin		0,14	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	0,4	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	1,1	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	0,3	-	5,0	mg/kg

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 17,51 h

TECOSOL GmbH



Tabelle 47: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 22.08.2014 Referenzdieselmotortests (keine BHT-Beimischung)

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 14214:2014-06		Einheit
			min.	max.	
Estergehalt	DIN EN 14103	98,9	96,5	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 3675	883,0	860	900	kg/m ³
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,490	3,5	5,0	mm ² /s
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	159	101	-	°C
CFPP	DIN EN 116	-11	-	*	°C
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	8,6	-	10,0	mg/kg
Cetanzahl	DIN EN 5165	54,7	51,0	-	-
Asche-Gehalt (Sulfatasche)	ISO 3987	<0,01	-	0,02	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	190	-	500	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	10	-	24	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	6,2 **	8,0	-	h
Säurezahl	DIN EN 14104	0,340	-	0,5	mg KOH/g
Iodzahl	DIN EN 14111	108	-	120	g Iod/100 g
Linolensäure-ME-Gehalt	DIN EN 14103	7,5	-	12,0	% (m/m)
Methylester ≥ 4 Doppelbindungen	DIN EN 14103	<1	-	1,00	% (m/m)
Methanolgehalt	DIN EN 14110	0,02	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	0,014	-	0,020	% (m/m)
Monoglycerid-Gehalt		0,40	-	0,70	% (m/m)
Diglycerid-Gehalt		0,09	-	0,20	% (m/m)
Triglycerid-Gehalt		0,04	-	0,20	% (m/m)
Gehalt an Gesamtglycerin		0,13	-	0,25	% (m/m)
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	0,2	-	4,0	mg/kg
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	0,8	-	5,0	mg/kg
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	DIN EN 14538	0,2	-	5,0	mg/kg

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 6,30 h

TECOSOL GmbH



Vollanalyse B10

Tabelle 48: Analysenergebnisse des B10 Referenzdieselmotorkraftstoffs

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	DIN EN 5165	56,8	51,0	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	838,8	820	845	kg/m ³
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	IP 391	4,1	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	ASTM D 5453	2,2	-	10,0	mg/kg
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	88,5	> 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,10	-	0,3	% (m/m)
Asche-Gehalt (Oxidasche)	EN ISO 6245	<0,005	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	39	-	200	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	2	-	25	g/m ³
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	11,4 **	20	-	h
HFRR (Schmierfähigkeit) bei 60 °C	CEC-F-06-A-96	202	-	460	µm
Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	3,052	2,00	4,50	mm ² /s
CFPP	DIN EN 116	-20	-	*	°C
Destillationsverhalten					
% (V/V) aufgefangen bei 250 °C	DIN EN ISO 3405	21,2	-	< 65	% (V/V)
% (V/V) aufgefangen bei 350 °C		94,4	85	-	% (V/V)
95 % (V/V) Punkt		353,0	-	360	°C
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN EN 14078	9,5	-	7,0	% (V/V)

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 16,17 h

ASG – Analytik Service Gesellschaft



Vollanalyse B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol

Tabelle 49: Analyseergebnisse des B10 + 6 % (V/V 1-Octanol Referenzdieselmotorkraftstoffs

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	DIN EN 5165	55,8	51,0	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	838,1	820	845	kg/m ³
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	IP 391	3,8	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	ASTM D 5453	1,3	-	10,0	mg/kg
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	86,5	> 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,10	-	0,3	% (m/m)
Asche-Gehalt (Oxidasche)	EN ISO 6245	<0,005	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	87	-	200	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	5	-	25	g/m ³
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	13,4 **	20	-	h
HFRR (Schmierfähigkeit) bei 60 °C	CEC-F-06-A-96	235	-	460	µm
Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	3,005	2,00	4,50	mm ² /s
CFPP	DIN EN 116	-19	-	*	°C
Destillationsverhalten					
% (V/V) aufgefangen bei 250 °C	DIN EN ISO 3405	27,8	-	< 65	% (V/V)
% (V/V) aufgefangen bei 350 °C		93,7	85	-	% (V/V)
95 % (V/V) Punkt		358,4	-	360	°C
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN EN 14078	7,9		7,0	% (V/V)

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 6.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 18,26 h

ASG – Analytik Service Gesellschaft



Vollanalyse Diesel R33

Tabelle 50: Analyseergebnisse des Diesel R33 Referenzdieselmotorkraftstoffs

Prüfparameter	Methode	Prüfergebnis	Grenzwerte DIN EN 590:2010-05		Einheit
			min.	max.	
Cetanzahl	DIN EN 5165	58,2	51,0	-	% (m/m)
Dichte bei 15 °C	DIN EN ISO 12185	831,1	820	845	kg/m ³
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	IP 391	2,8	-	8,0	% (m/m)
Schwefelgehalt	ASTM D 5453	6,8	-	10,0	mg/kg
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	67,0	> 55	-	°C
Koksrückstand (10% D.)	DIN EN ISO 10370	<0,10	-	0,3	% (m/m)
Asche-Gehalt (Oxidasche)	EN ISO 6245	<0,005	-	0,01	% (m/m)
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	61	-	200	mg/kg
Kupferkorrosion	DIN EN ISO 2160	1A	1		Korr. Grad
Oxidationsstabilität	DIN EN ISO 12205	4	-	25	g/m ³
Oxidationsstabilität	DIN EN 15751	25,1 **	20	-	h
HFRR (Schmierfähigkeit) bei 60 °C	CEC-F-06-A-96	191	-	460	µm
Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	3,016	2,00	4,50	mm ² /s
CFPP	DIN EN 116	-28	-	*	°C
Destillationsverhalten					
% (V/V) aufgefangen bei 250 °C	DIN EN ISO 3405	20,9	-	< 65	% (V/V)
% (V/V) aufgefangen bei 350 °C		97,6	85	-	% (V/V)
95 % (V/V) Punkt		343,0 °C	-	360	°C
Fettsäuremethylester-Gehalt	DIN EN 14078	7,2	-	7,0	% (V/V)

* 15.04. – 30.09. max. 0 °C
 01.10. – 15.11. max. -10 °C
 16.11. – 28.02. max. -20 °C
 01.03. – 14.04. max. -10 °C

** eigene Messung: Oxidationsstabilität: 61,15 h

ASG – Analytik Service Gesellschaft

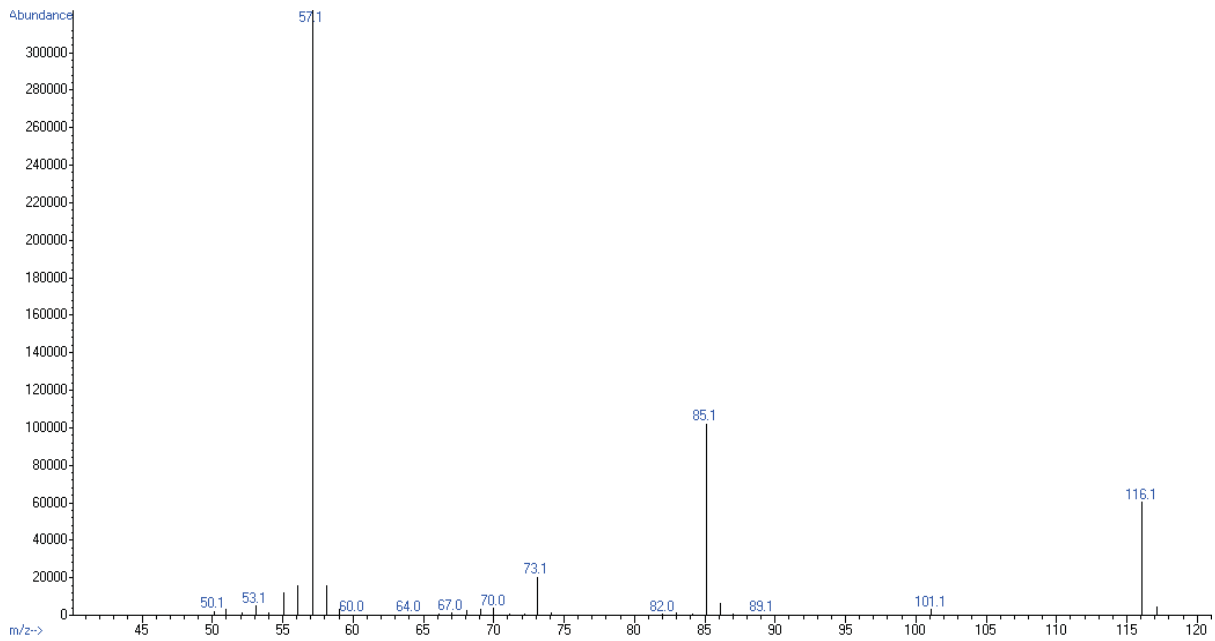


Abbildung 129: EI Massenspektrum des Pivalinsäurehydrazids

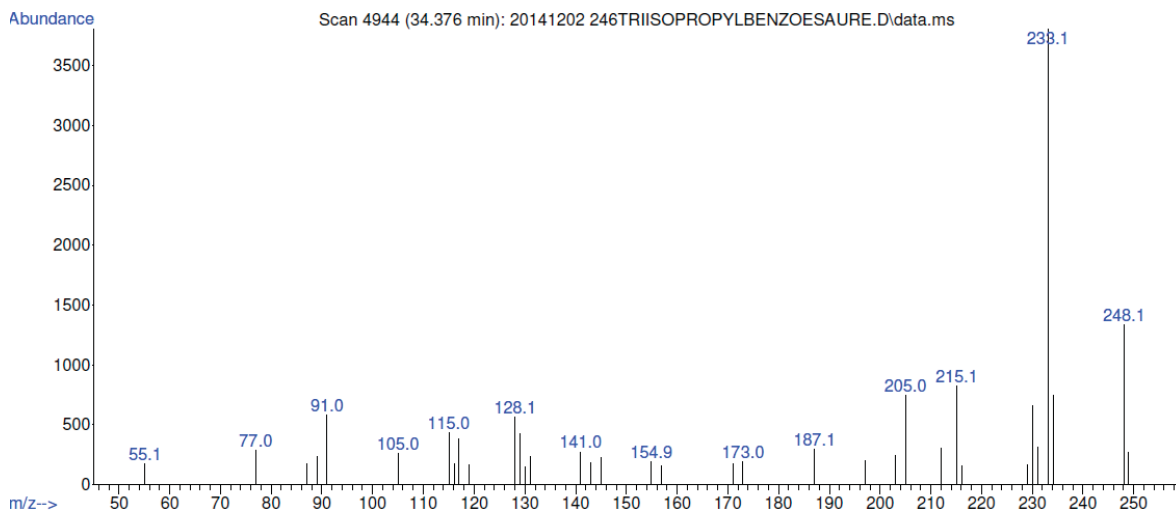


Abbildung 130: EI Massenspektrum der 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäure

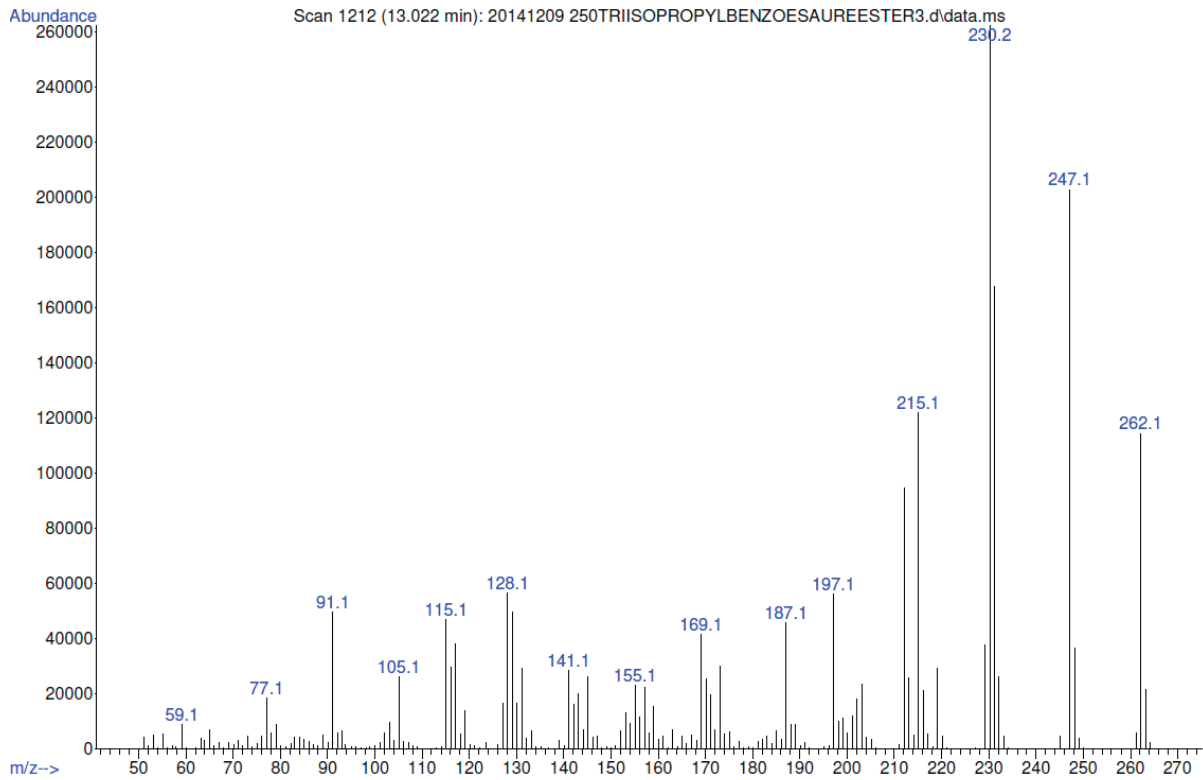


Abbildung 131: EI Massenspektrum des 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäuremethylesters

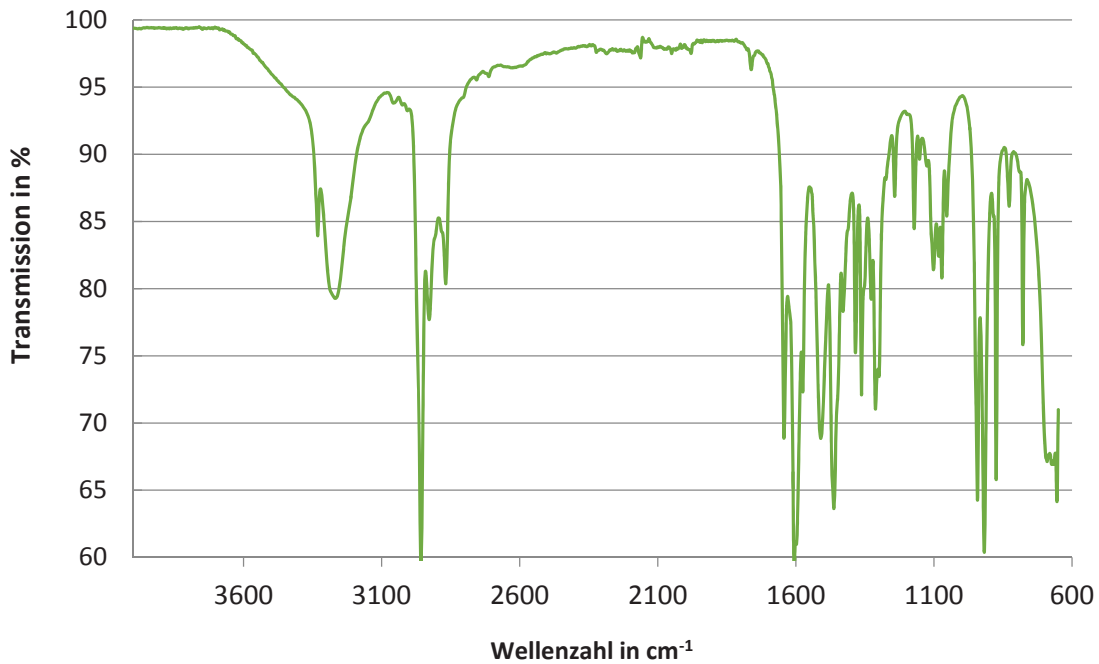


Abbildung 132: IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-isopropylbenzoesäurehydrazid

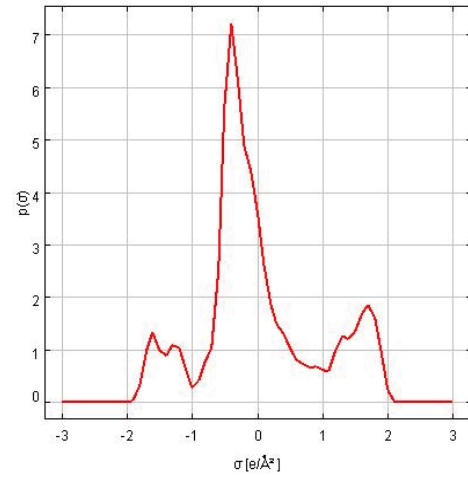
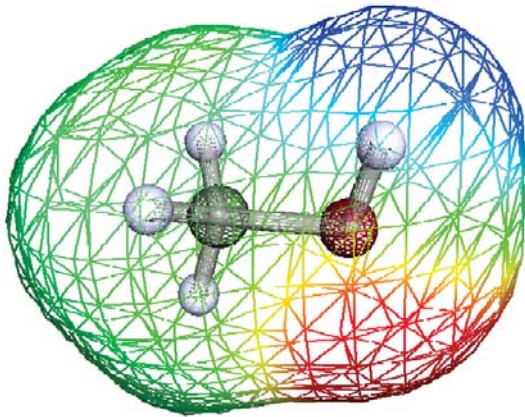


Abbildung 133: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methanol

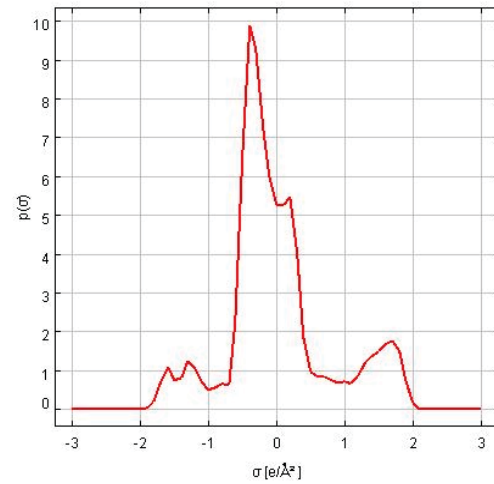
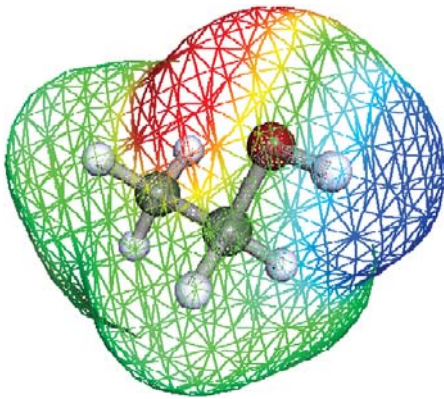


Abbildung 134: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Ethanol

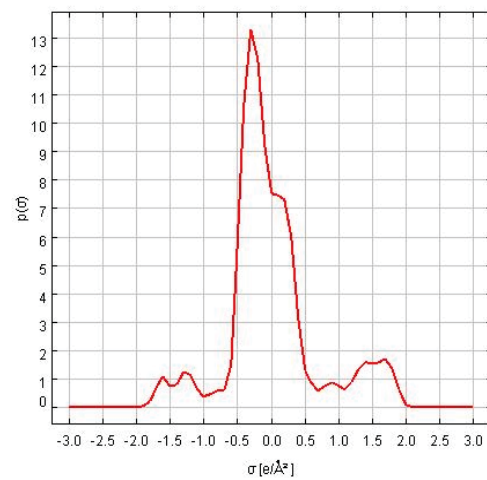
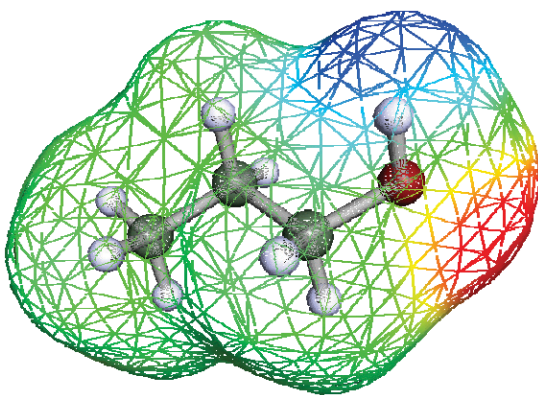


Abbildung 135: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von 1-Propanol

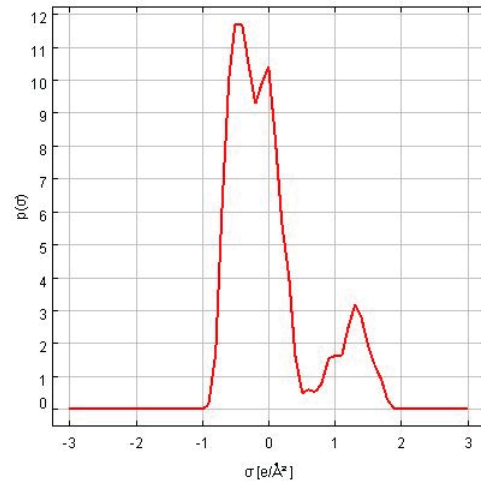
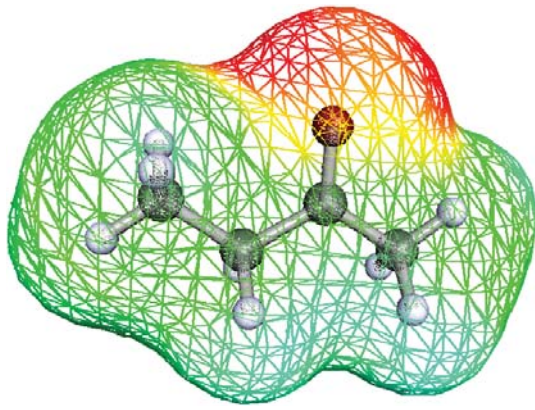


Abbildung 136: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methylethylketon

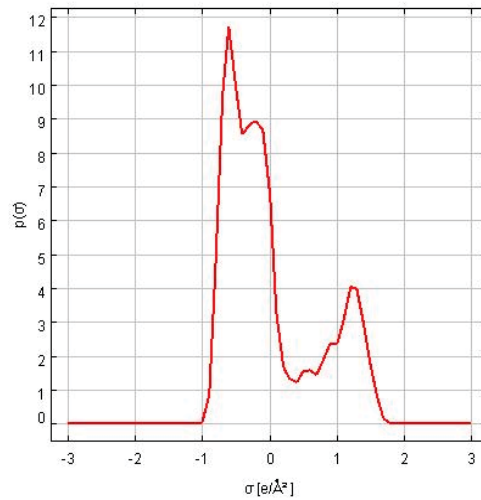
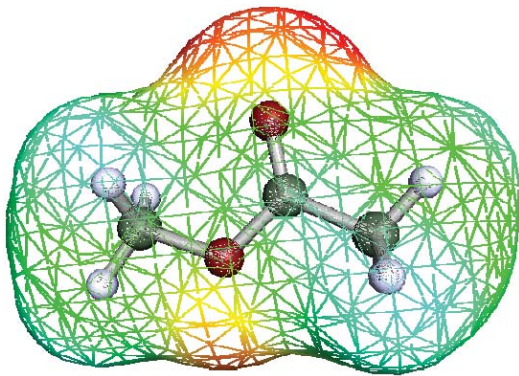


Abbildung 137: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Methylacetat

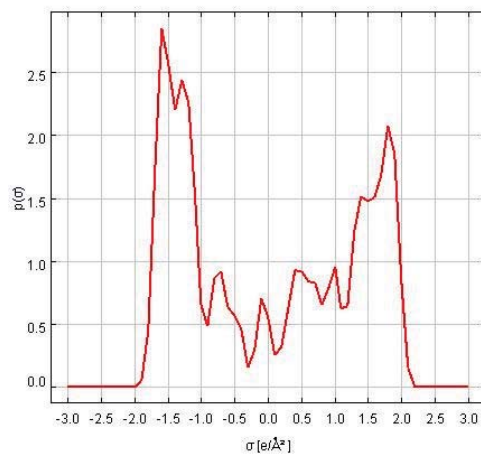
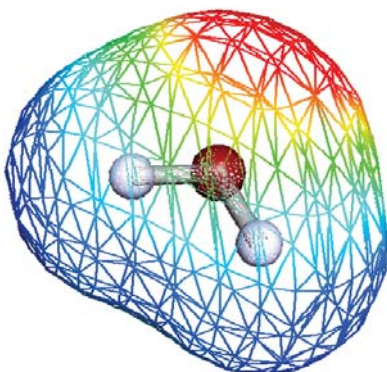


Abbildung 138: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Wasser

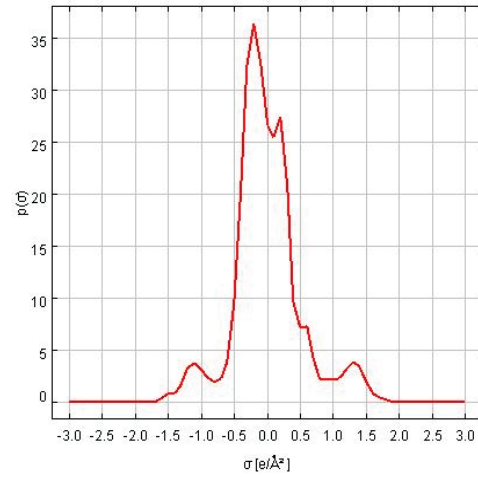
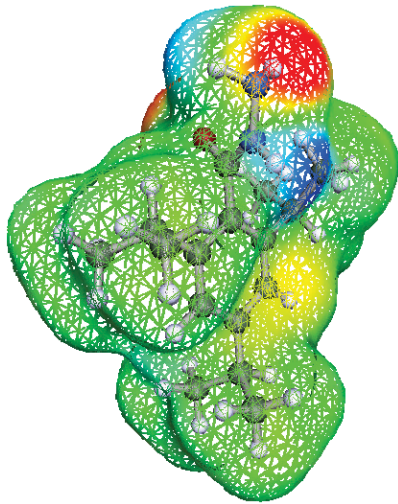


Abbildung 139: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von 2,4,6-Trisopropylbenzoesäurehydrazid

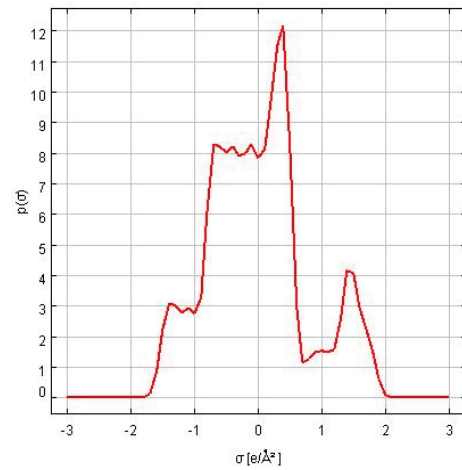
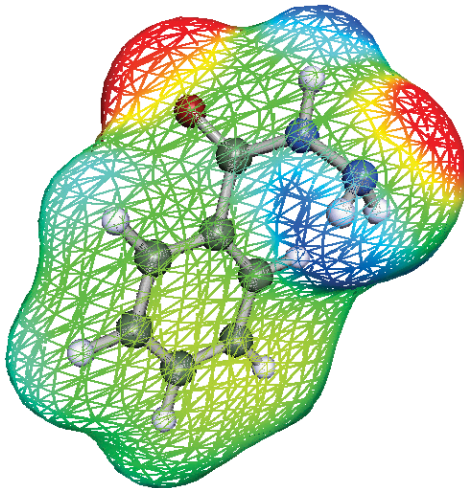


Abbildung 140: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Benzoesäurehydrazid

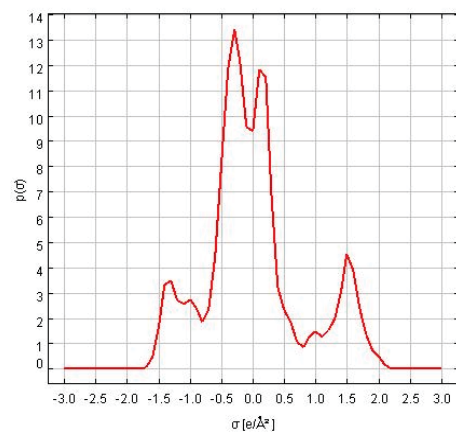
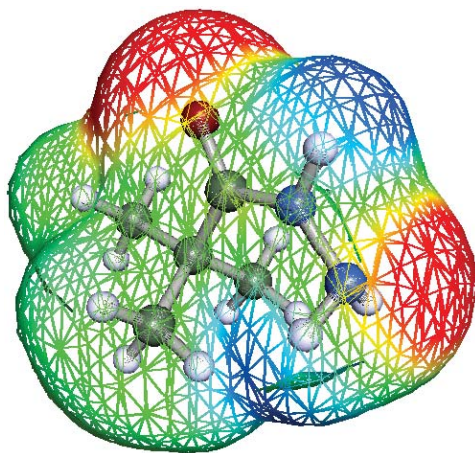


Abbildung 141: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Pivalinsäurehydrazid

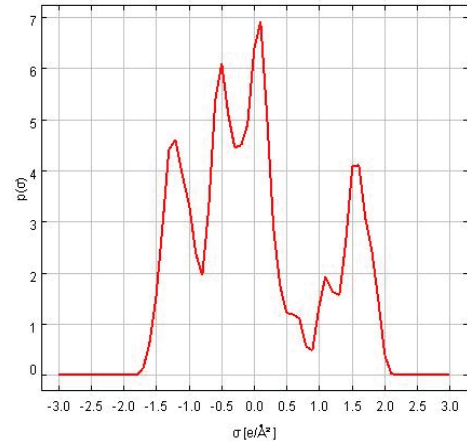
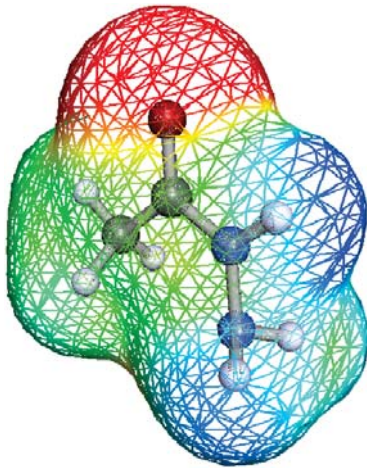


Abbildung 142: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Acetyhydrazid

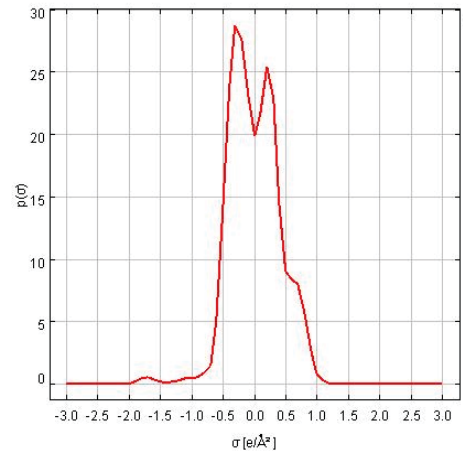
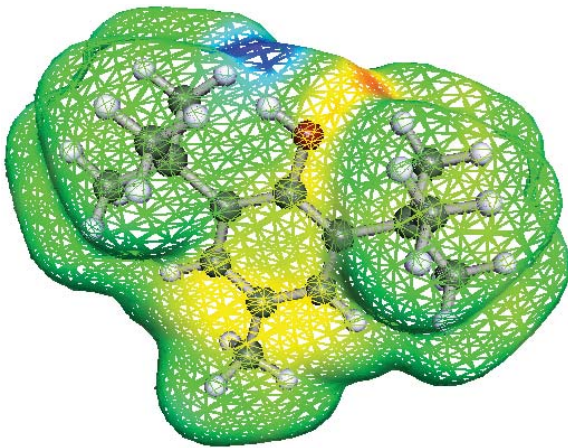


Abbildung 143: Oberflächenladung und Oberflächenladungsverteilungsfunktion von Butylhydroxytoluol (BHT)

Tabelle 51: Zusammenfassung der Literaturlauswertung des Rancimat- und PetroOxy-Vergleichs

Quelle	Titel	Biokraftstoff	Biokraftstoffkonzentration	DK	Additive	Additivkonzentrationen	Rancimat-Methode
PetroOxy (DIN EN 16091 (140 °C))							
Araújo et al. (2009)	A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration	Rizinusölmethylester	100%	-	BHT	?	DIN EN 14112
Hartikka et al. (2013)	Diesel Fuel Oxidation Stability: A Comparative Study	Rapsölmethylester Rapsölmethylester gealtert	7% (RME) 7% (RME gealtert) 30% (RME)	EN 590	-	-	DIN EN 15751
Deligiannis et al. (2013)	Effectiveness of Various Phenolic Compounds (Commercial and Non-Commercial) on Biodiesel Oxidation Stability	Sojaölmethylester Sonnenblumeölmethylester	100%	-	BHT TBHQ Pyrogallol 4-tert-butylcatechol 2,5-bis(morpholinomethyl)hydroquinon 2,5-bis(piperidinomethyl)hydroquinon 2,5-bis(dimethylaminomethyl)hydroquinon	0 % (m/m) 0,02 % (m/m) 0,04 % (m/m) 0,06 % (m/m) 0,08 % (m/m) 0,10 % (m/m) 0,12 % (m/m)	DIN EN 14112
Dodos et al. (2013)	Impact of Oxidation on Lubricating Properties of Biodiesel Blends	Baumwollölmethylester Sonnenblumenölmethylester Samsamölmethylester Palmölmethylester Olivenölmethylester Rapsölmethylester	7%	ULSD	-	-	DIN EN 15751
Dodos et al. (2014)	Assessment of the Oxidation Stability of Biodiesel Fuel using the Rancimat and the RSSOT methods	Baumwollölmethylester Sonnenblumenölmethylester Samsamölmethylester Palmölmethylester Olivenölmethylester Rapsölmethylester Rizinusölmethylester	7%	ULSD (hydrocracking) ULSD (medium hydrocracking) ULSD (straight run)	-	-	reiner RME nach DIN EN 14112 Blends nach DIN EN 15751

Quelle	Titel	Biokraftstoff	Biokraftstoffkonzentration	DK	Additive	Additivkonzentrationen	Rancimat-Methode
PetroOxy (DIN EN 16091 (140 °C))							
Botella et al. (2014)	Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability	Frittier-Ölivenölmethylester Schweinefettmethylester Soyaölmethylester Rapsölmethylester Sonnenblumenölmethylester Kokosnussölmethylester (rein und 70:30 Mischungen)	100%	-	4-Allyl-2,6-dimethoxyphenol Catechol	0,05 % (m/m) 0,10 % (m/m) 0,30 % (m/m)	DIN EN 14112
Valle et al. (2014)	Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC	Sojaölmethylester Sojaölethylester	100%	-	BHT Baynox Plus	0,25 % (m/m) 0,50 % (m/m) 0,10 % (m/m)	DIN EN 14112
De Goede et al. (2015)	A Comparison of the Stability Performance of Blends of Paraffinic Diesel and Petroleum-Derived	Rapsölmethylester Rapsölmethylester gealtert	2 % (V/V) 5 % (V/V) 10 % (V/V) 15 % (V/V) 20 % (V/V) 100 % (V/V)	Summer Type GTL Winter Type GTL EN 590 US 2D diesel	-	-	reiner RME nach DIN EN 14112 Blends nach DIN EN 15751
PetroOxy (110 °C)							
Freire et al. (2012)	Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production	reine Öle und quaternäre Mischungen aus: Jatrophaöl Babassuöl Baumwollöl Sojaöl	100%	-	-	-	DIN EN 14112
Medeiros et al. (2013)	Efficient Antioxidant Formulations for Use in Biodiesel	Sojaölmethylester	100%	-	vier verschiedene Rosmarie Extrakte Zitronensäure TBHQ	bis 2500 ppm in verschiedenen Kombinationen	DIN EN 14112
Damasceno et al. (2013)	Caffeic and ferulic acids: An investigation of the effect of antioxidants on the stability of soybean biodiesel during storage	Sojaölethylester	100%	-	Kaffeensäure Ferulasäure TBHQ	0,10 % (m/m)	DIN EN 14112

Quelle	Titel	Biokraftstoff	Biokraftstoffkonzentration	DK	Additive	Additivkonzentrationen	Rancimat-Methode
		PetroOxy (DIN EN 16091 (140 °C))					
Sousa et al. (2014)	Use of natural antioxidants in soy bean biodiesel	Sojaölmethylester	100%	-	Curcumin beta Carotin	0,05 % (m/m) 0,10 % (m/m) 0,15 % (m/m) 0,20 % (m/m) in Kombination	DIN EN 14112
Zhou et al. (2016)	Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method	UCOME	100%	-	BHA BHT TBHQ Pyrogallol Propylgallat	0,02 % (m/m) 0,05 % (m/m) 0,10 % (m/m)	DIN EN 14112
Melo et al. (2014)	Non-conventional oils for biodiesel production: a study of thermal and oxidative stability	Traubenöl Sesamöl Oiticicaöl Jatrophaöl	100%	-	-	-	DIN EN 14112

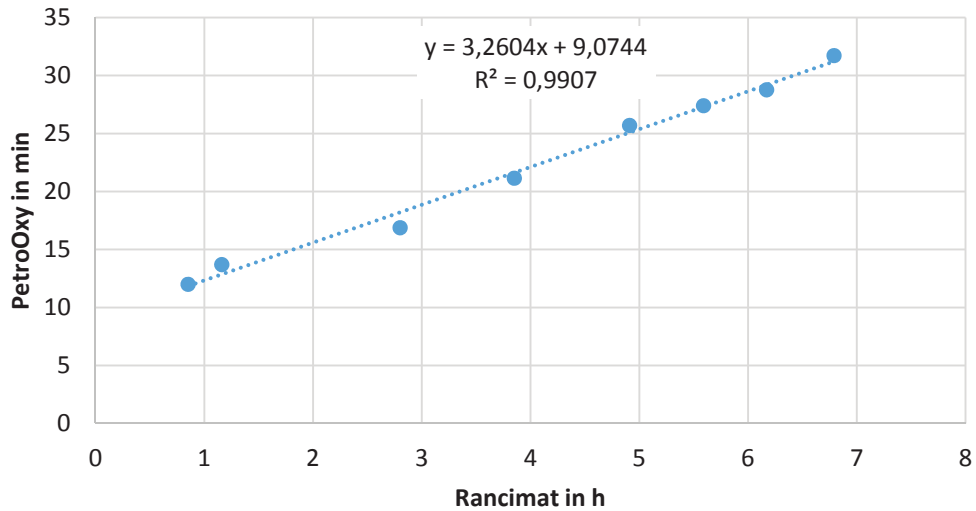


Abbildung 144: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Araújo et al., 2009)

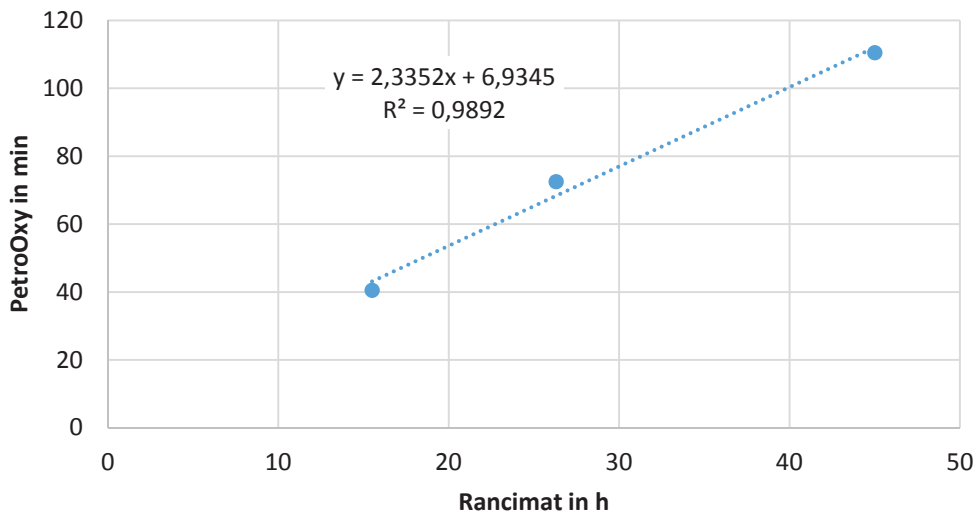


Abbildung 145: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Hartikka et al., 2013)

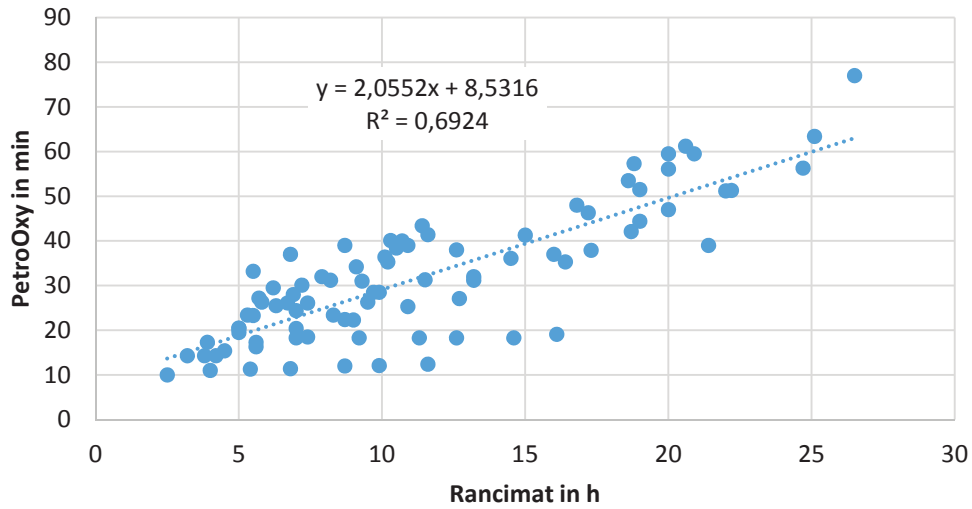


Abbildung 146: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Deligiannis et al., 2013)

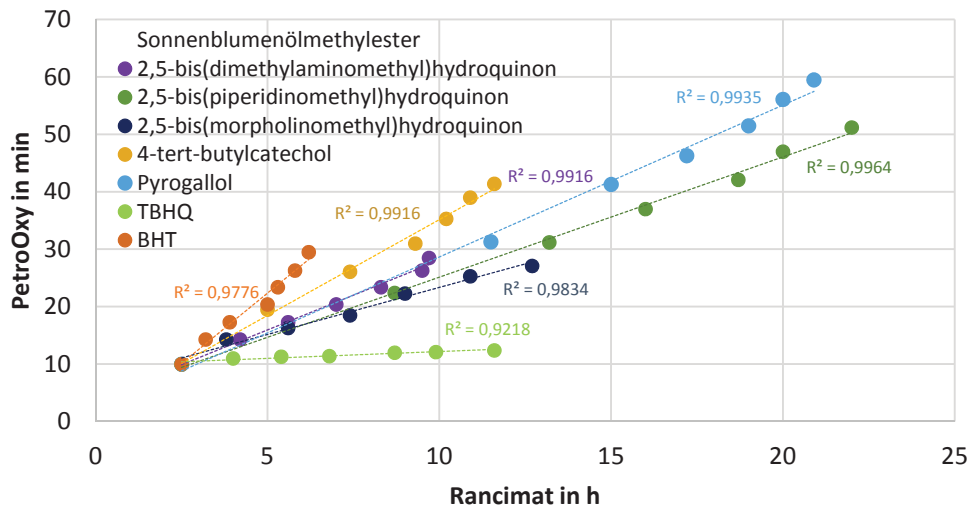


Abbildung 147: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für einzelne Additivkonzentrationsreihen in Sonnenblumenölmethylester (Deligiannis et al., 2013)

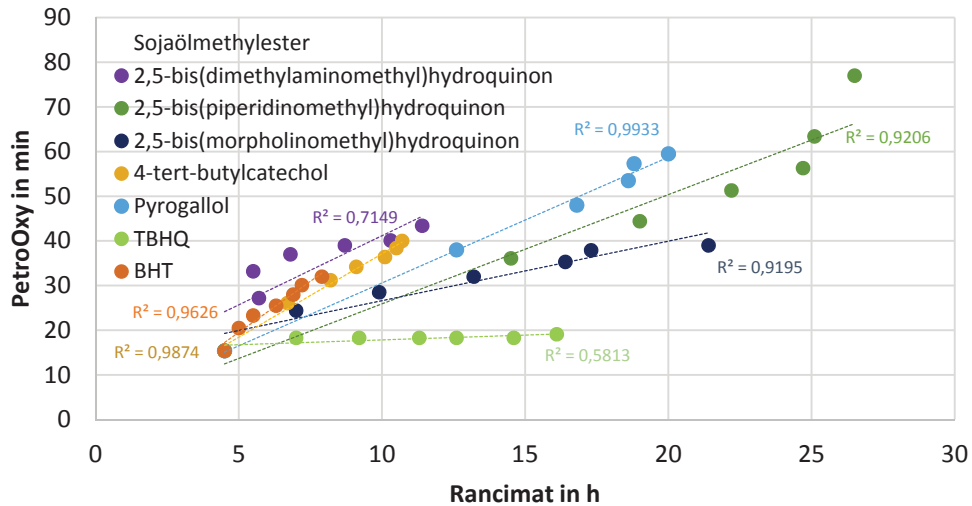


Abbildung 148: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für einzelne Additivkonzentrationsreihen in Sojaölmethylester (Deligiannis et al., 2013)

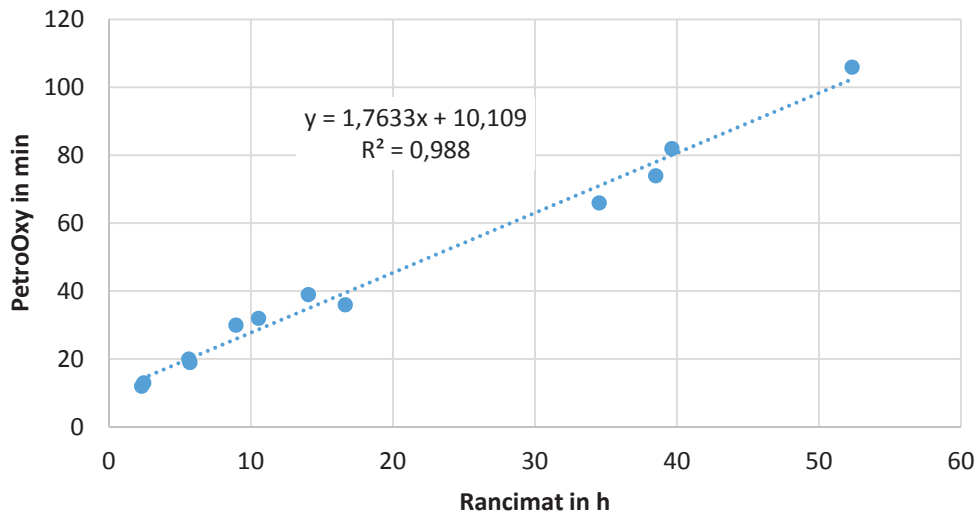


Abbildung 149: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Dodos et al., 2013)

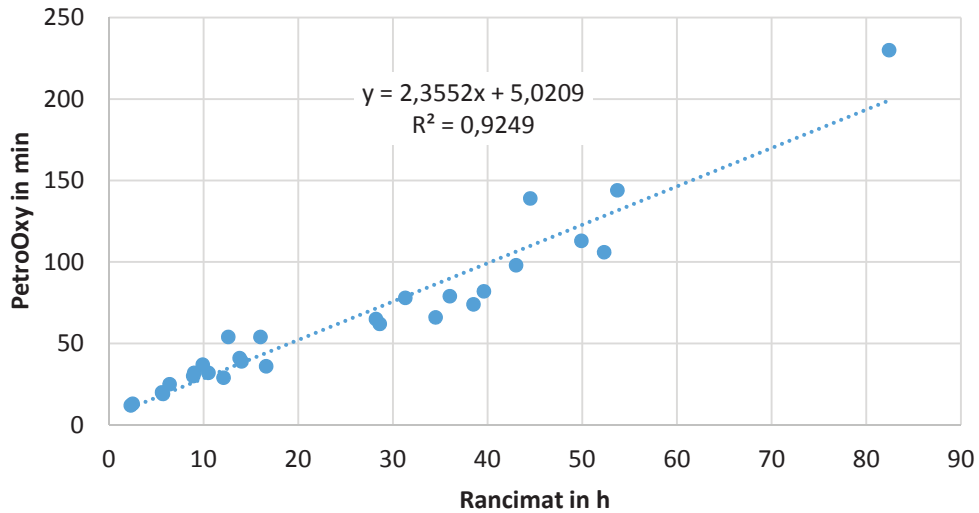


Abbildung 150: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Dodos et al., 2014)

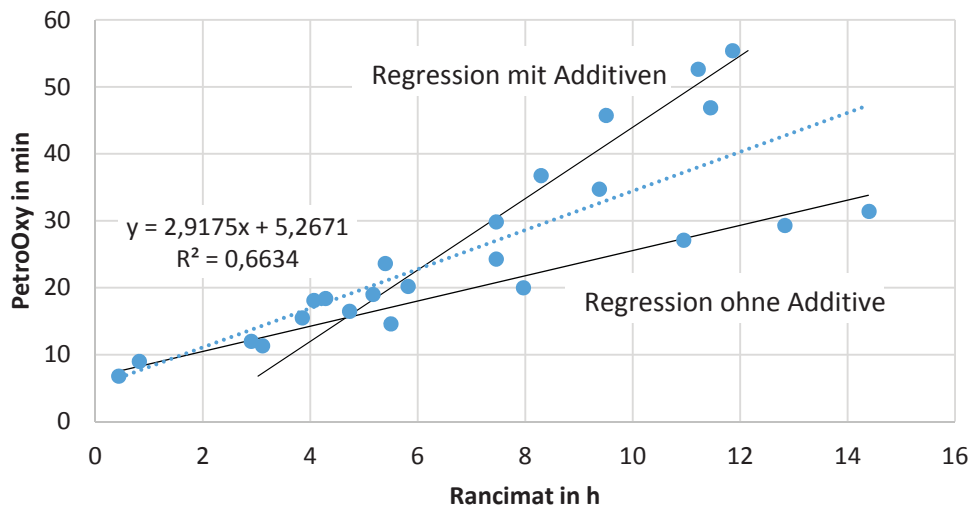


Abbildung 151: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Botella et al., 2014)

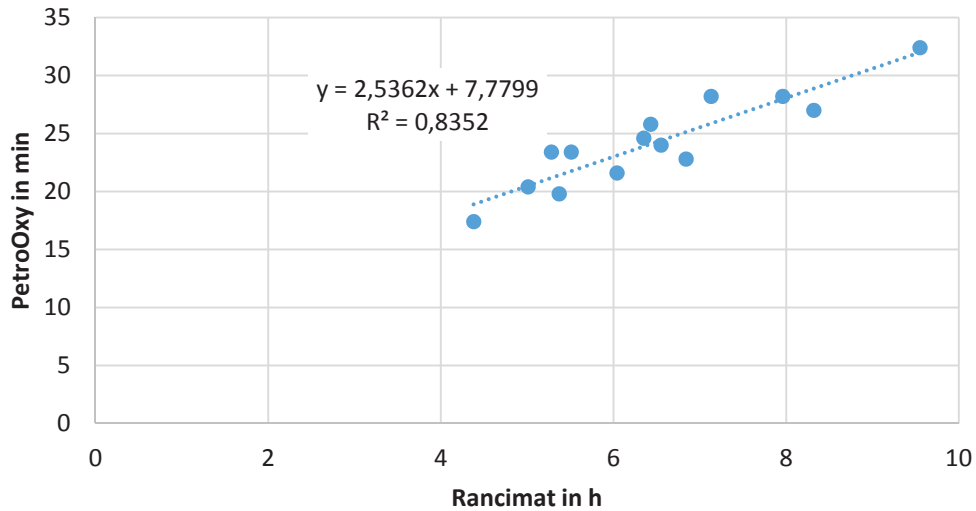


Abbildung 152: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Murta Valle et al., 2014)

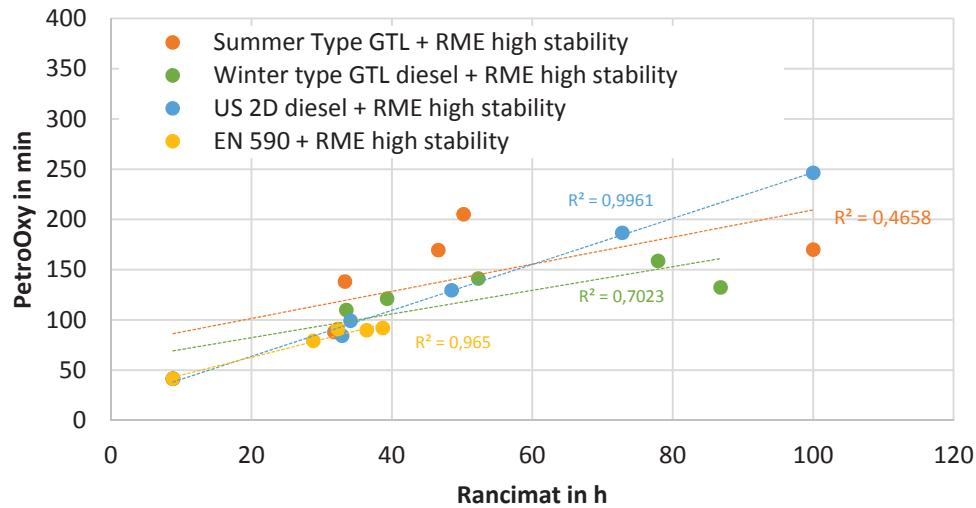


Abbildung 153: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für verschiedene RME Konzentrationen in verschiedenen Dieselmotorkraftstoffen (Goede et al., 2015)

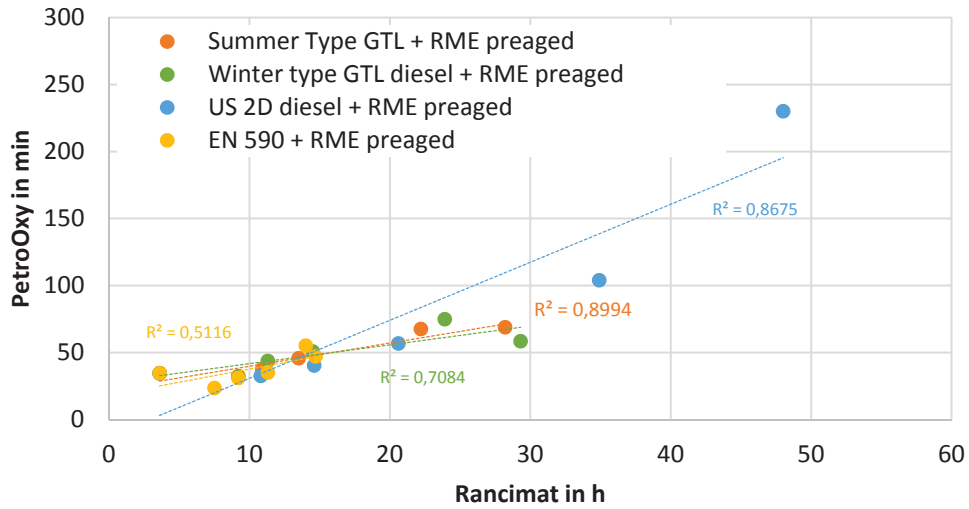


Abbildung 154: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen für verschiedene RME (vorgealtert) Konzentrationen in verschiedenen Dieselmotoren (Goede et al., 2015)

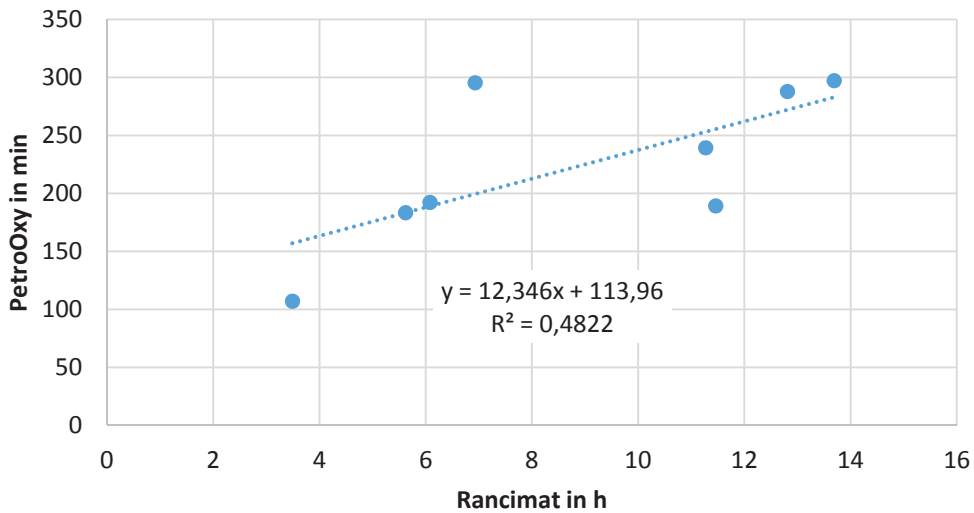


Abbildung 155: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Freire et al., 2012)

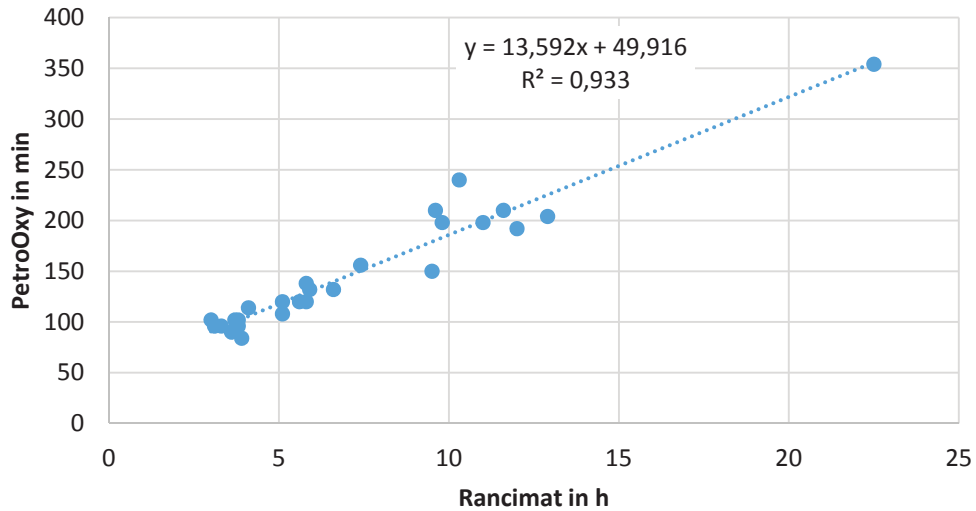


Abbildung 156: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Medeiros et al., 2014)

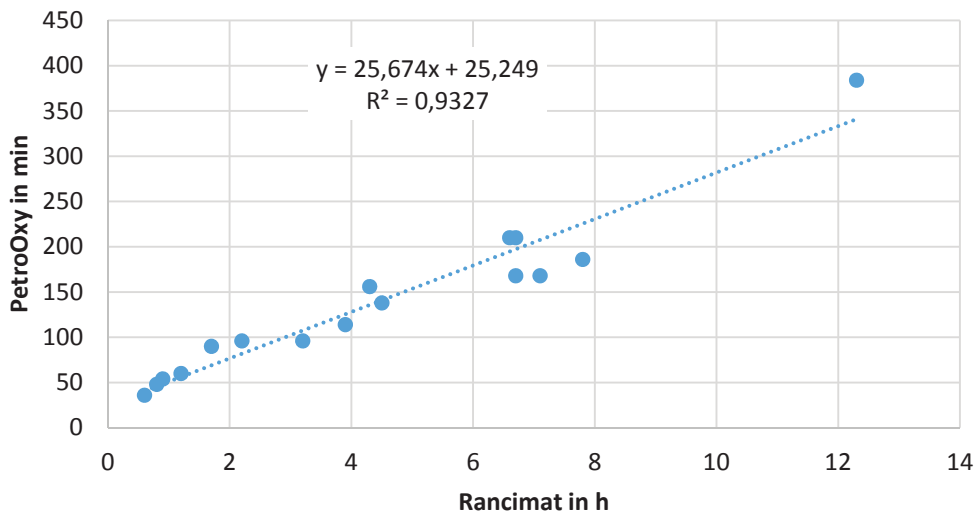


Abbildung 157: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Damasceno et al., 2013)

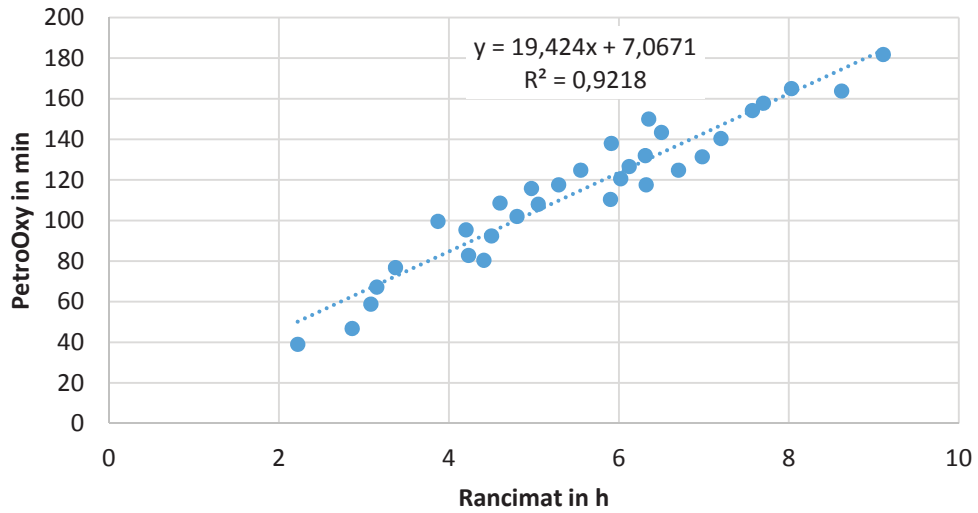


Abbildung 158: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (de Sousa et al., 2014)

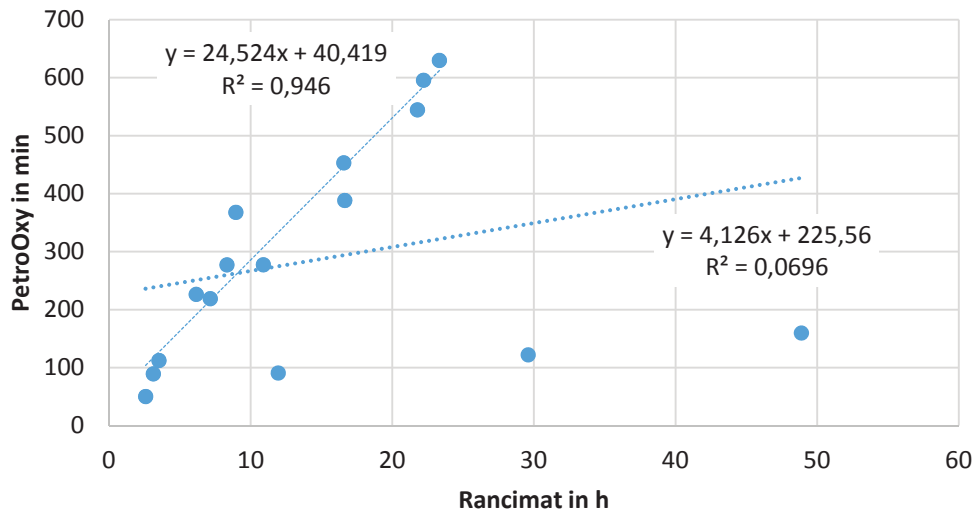


Abbildung 159: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Zhou et al., 2016)

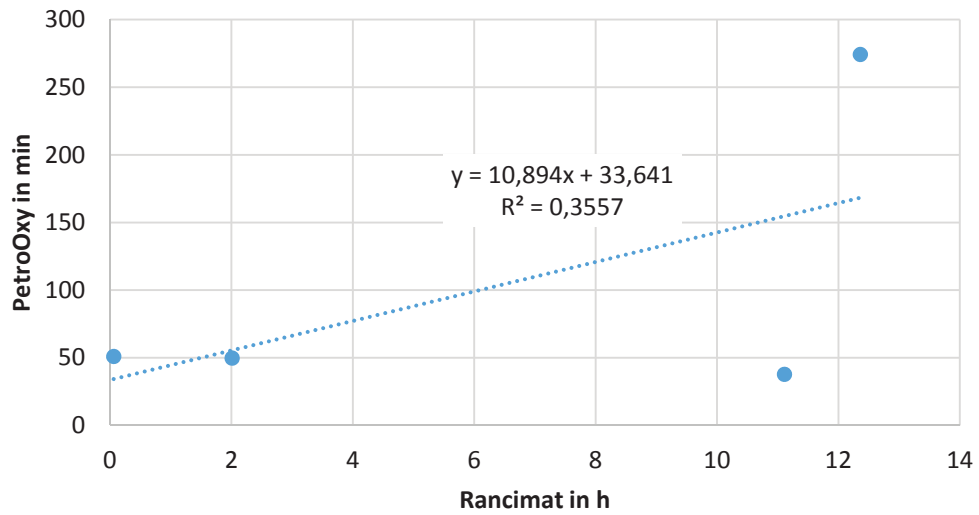


Abbildung 160: Vergleich der Induktionszeiten aus Rancimat- und PetroOxy-Messungen (Melo et al., 2014)



