



UFOP-SCHRIFTEN | BIODIESEL & CO.

# ABSCHLUSSBERICHT

Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem  $\text{NO}_2$ -Ausstoß und hoher Oxidationsstabilität

## Autoren

Ferdinand Bär; Jürgen Krahl

Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg (TAC)

UFOP-Projektnummer: 540/135

Coburg, den 29.12.2014

Abschlussbericht zum Projekt

**Schaffung eines biodieselbasierten Kraftstoffs mit geringem NO<sub>2</sub>-Ausstoß  
und hoher Oxidationsstabilität**

Ferdinand Bär

Jürgen Krahl

Technologietransferzentrum Automotive  
der Hochschule Coburg (TAC)  
Friedrich-Streib-Straße 2  
96450 Coburg

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Problemstellung</b>	<b>3</b>
<b>2. Aufgabenstellung</b>	<b>5</b>
<b>3. Materialien und Methoden</b>	<b>7</b>
3.1 Messgeräte	7
3.2 Getestete Additive	8
3.3 Getestete Kraftstoffformulierungen	21
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>22</b>
4.1 Löslichkeitsversuche	22
4.2 Kältestabilitätstests (Cold Filter Plugging Point (CFPP))	25
4.3 Oxidationsstabilitätstests	27
4.3.1 Rancimat- und PetroOxy-Test	29
4.3.2 IR-Spektroskopische Untersuchungen	47
4.3.3 GCMS-Untersuchungen	54
4.4 Ergebnisse der Stickoxidreduktionstests	62
4.4.1 AFIDA-Versuche	62
4.4.2 Motorversuche	69
4.5 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen	74
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>84</b>
<b>Anhang</b>	<b>87</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>102</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>104</b>

## 1. Einleitung und Problemstellung

Die immer knapper werdenden fossilen Kraftstoffressourcen zwingen die Kraftstoff- und Automobilindustrie zur Entwicklung alternativer Kraftstoffe. Deshalb hat sich Biodiesel aus verschiedenen Pflanzenölen – in Deutschland sind es Rapsöl, Palmöl und Kokosnussöl (UFOP, 2013) – auf dem Dieselkraftstoffmarkt inzwischen etabliert. Um diese Öle als Biodiesel verwenden zu können, werden sie zu kleineren Molekülen umgeestert. Die so erhaltenen Fettsäuremethylester (FAME) sind vor allem bezüglich physikalischer Eigenschaften, d.h. ihrer Siedelage und ihrer Viskosität, dem fossilen Dieselkraftstoff näher als die jeweiligen Pflanzenöle.

Demgegenüber unterscheiden sich Biodiesel und fossiler Dieselkraftstoff in ihren chemischen Eigenschaften deutlich voneinander. Während fossiler Dieselkraftstoff überwiegend aus unpolaren verzweigten und unverzweigten Alkanen sowie Aromaten besteht, handelt es sich bei Biodiesel um teilpolare gesättigte und ungesättigte Fettsäuremethylester mit Kettenlängen zwischen 12 und 20 Kohlenstoffatomen. Dieser Unterschied hat unter anderem einen Einfluss auf das Verbrennungs- und Alterungsverhalten des Kraftstoffs. Während Partikelemissionen, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxidemissionen bei der Verwendung von Biodiesel reduziert werden, steigen die Stickoxidemissionen an (EPA, 2002). Gleichzeitig sinkt die Oxidationsstabilität, welche ein Maß für die Lagerstabilität ist, durch Beimischung von Biodiesel.

Die Oxidationsstabilität ist besonders beim Einsatz von biodieselhaltigen Kraftstoffen in Plugin-Hybrid-Fahrzeugen von Relevanz. Wird ein solches Fahrzeug hauptsächlich im Stadtbereich betrieben, muss der Verbrennungsmotor nur selten zur Reichweitenerweiterung zugeschaltet werden. Dies hat zur Folge, dass die Standzeiten des Kraftstoffs im Tank länger sind als bei herkömmlichen Fahrzeugen. Eine vorzeitige Alterung des Kraftstoffs muss verhindert werden, damit durch die gealterten Kraftstoffe keine Schäden wie Verstopfung von Leitungen und Filtern entstehen können.

Die Problematik der abnehmenden Oxidationsstabilität bei Biodieselzumischung kann durch Additivierung behoben werden. Es ist eine Vielzahl von Antioxidantien bekannt, welche die Oxidationsstabilität von aktuellen Kraftstoffformulierungen mit maximal 7 % (V/V) Biodiesel über das in der

Dieselmotornorm DIN EN 590 geforderte Mindestmaß von 20 Stunden im sogenannten Rancimat-Test (DIN EN 15751) anheben.

Die Stickoxidproblematik erhält besonders Augenmerk bei Betrachtung von Luftschadstoffen in Innenstadtbereichen. Die Höhe der Belastung ist sehr stark durch lokale Quellen mit niedriger Auslasshöhe, wie den Verkehr, bestimmt (Umweltbundesamt, 2014). Um lokale Erhöhungen der NO<sub>2</sub>-Konzentration zu vermeiden, müssen auch hier Lösungen für den Einsatz von Dieselfahrzeugen in städtischen Bereichen gefunden werden.

Aus der Literatur und eigenen Untersuchungen ist bekannt, dass Stickoxidemissionen durch Kraftstoffadditivierung mit Antioxidantien bzw. Cetanzahlverbesserern sowohl in Motor- als auch Brennkammerversuchen reduziert werden können (Tanugula, 2010; McCormick et al., 2003; Varatharajan et al., 2011; Bär und Krahl, 2013; İleri und Koçar, 2013; Palash et al., 2014; Rizwanul Fattah et al., 79). Rashedul et al. (2014) geben außerdem einen Überblick über weitere zugemischte Additive und Komponenten und deren Auswirkung auf Emissionen.

McCormick et al. (2003) erreicht durch Zugabe von Cetanzahlverbesserern (z.B. DTBP (Di-Tert-butylperoxid) in einer Größenordnung von 1,5 % (V/V) eine Stickoxidreduktion von 6 %. Durch Antioxidantien wie p-Phenylendiamin in einer Konzentration von 0,025 % (m/m) konnten von Varatharajan et al. (2011) Stickoxidreduktionen von 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 26 % zu realisieren. Palash et al. (2014) zeigten, dass mittels 0,15 % (m/m) DPPD in einem B20 (aus Dieselmotortreibstoff und Jatropaölmethylester) eine Reduktion von 16,54 % Stickoxiden erreichbar ist. Von İleri und Koçar wurde in 2013 eine Studie mit Motorversuchen veröffentlicht, in der die Wirkung der Antioxidantien Butylhydroxyanisol (BHA), Butylhydroxytoluol (BHT), Tert-butylhydroquinone (TBHQ) und 2-Ethylhexylnitrat (EHN) auf Emissionen untersucht wurden. Da diese Arbeit keine Standardabweichungen der Messungen angibt, wird auf eine Diskussion der Ergebnisse verzichtet. Rizwanul et al. (2014) zeigen, dass sich durch Zugabe von BHT bzw. Butylhydroxyanisol (BHA) (jeweils 0,2 % (m/m)) zu B20 Blends (aus Dieselmotortreibstoff und Kokosnussmethylester) eine Reduktion der Stickoxide von 7,78 % bzw. 3,84 % ergibt.

Tanugula zeigte 2010 in Brennkammerversuchen, dass Hydrazide in Konzentrationen von 2 % (m/m) Stickoxidemissionen um bis zu 45 % senken können. Ebenfalls in Brennkammerversuchen wurde von Bär (2013) eine Stickoxidreduktion von bis zu 13 % bei Verwendung von Phenyllessigsäurehydrazid in einer Konzentration von 0,1 % (m/m) festgestellt.

Die stickstoffhaltigen Additive, wie die von Tanagula (2010) und Bär (2013) untersuchten Hydrazide greifen vermutlich in den Bildungsmechanismus der Stickoxide ein und reduzieren diese schon während der Verbrennung (Miller et al., 1981). Die Herausforderung bei Verwendung von Hydraziden liegt darin, sie im Kraftstoff 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 Dieselmotorkraftstoff oder 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.

## **2. Aufgabenstellung**

Ansatz der hier vorliegenden Untersuchungen sind Ergebnisse aus der Arbeit von Tanugula (2010). Tanugula stellt Ergebnisse vor, in denen durch Zugabe von Octadecansäurehydrazid und eines Lösungsvermittlers in einer Konzentration von je 2 % (m/m) eine Stickoxidreduktion um bis zu 45 % erreicht werden kann. Die Untersuchungen wurden an einer Brennkammer der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft durchgeführt. Diese wurde von Bär (2013) ebenfalls verwendet, um Hydrazide auf stickoxidreduzierende Eigenschaften hin zu untersuchen. Nach umfangreichen chemischen Anpassungen der Hydrazide war es möglich, diese ohne Lösungsvermittler in Biodiesel zu lösen. Hierdurch konnte ohne den Einfluss eines Lösungsvermittlers gezeigt werden, dass Stickoxidreduktionen von 9,8 % mit Benzoesäurehydrazid und 13 % (m/m) mit Phenyllessigsäurehydrazid bei Konzentrationen von je 0,1 % (m/m) in reinem Rapsölmethylester (RME) möglich sind.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden künstlich beschleunigte Kraftstoffalterungsversuche durchgeführt, die zeigen, dass sowohl im durch die DIN EN 590 festgelegten Rancimat-Test, als auch im alternativen PetroOxy-Testverfahren Hydrazide einen positiven Effekt auf die Oxidationsstabilität haben.

Die vorliegende Arbeit ergänzt die bisher vorhandenen Daten dahingehend, dass nicht nur reiner Biodiesel, sondern auch Kraftstoffblends aus Biodiesel, fossilen Dieselkraftstoffen und hydrierten Pflanzenölkraftstoffen, wie z.B. HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) eingehend untersucht wurden. Diese Untersuchungen können dazu beitragen, den Biodieselanteil zukünftig ohne negative Folgen auf Oxidationsstabilität und Emissionen zu erhöhen. Gerade Kraftstoffformulierungen mit hohem Biodieselanteil eignen sich für die Additivierung mit Hydraziden, da diese Kraftstoffe eine höhere Polarität und damit ein erhöhtes Lösungsvermögen für Hydrazide aufweisen.

Zur Sicherung der Kältestabilität war es notwendig, die chemische Struktur der Hydrazide weiter zu modifizieren, sodass das Lösungsverhalten in Kraftstoffblends verbessert wird. Da die Löslichkeit von Hydraziden bei abnehmender Kraftstofftemperatur ebenfalls abnimmt, wurde der Cold Filter Plugging Point (CFPP) der additivierten Kraftstoffe normgerecht (nach DIN EN 116) untersucht und wo nötig Lösungsvermittler für die Hydrazide getestet.

Nach erfolgreicher Synthese wurden neben den Kältestabilitätsmessungen auch Oxidationsstabilitätstests mittels Rancimat (DIN EN 15751 bzw. DIN EN 14112) und PetroOxy (DIN EN 16091) durchgeführt. Zur weiteren Quantifizierung des Alterungsgrads und zur Aufklärung der Wirkungsweise von Hydraziden als Antioxidantien wurden Abbaukinetiken der ungesättigten Fettsäuremethylester untersucht und diese mittels IR-Spektroskopie zusätzlich validiert. Die stickoxidreduzierende Wirkung wurde mittels der Brennkammer der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft (AFIDA – Advanced Fuel Ignition Delay Analyser) untersucht, da im Vergleich zu Motorversuchen hier nur Kraftstoffvolumina im Millilitermaßstab benötigt werden. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass große und damit kostenintensive Massen (> 2 kg/Motorversuch) eines Additivs hergestellt werden, welches im Motorversuch keine Wirkung zeigt.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Hydraziden auf die Oberflächenspannung des Kraftstoffs getestet. Durch die hohe Polarität und die teilweise vorhandenen aromatische Strukturen der Hydrazide ist mit einer Beeinflussung der Oberflächenspannung durch Hydrazide zu rechnen. Es wurde untersucht, ob ein solcher Einfluss vorliegt und ob neben der selektiven Stickoxidreduktion durch chemische Einflüsse auch mit einer Veränderung der Emissionen durch eine veränderte Oberflächenspannung der Kraftstoffe zu rechnen ist.

### **3. Materialien und Methoden**

#### **3.1 Messgeräte**

Die Charakterisierung der synthetisierten Hydrazide erfolgte über H-NMR-Spektroskopie an der TU-Braunschweig mit einem Bruker DPX 200.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an einem Agilent 7890 A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD (Phenomenex ZB-WAX plus (Länge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm)).

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

Zur Messung des Cold Filter Pluggin Points kam ein Anton Paar CALLISTO 100 CFPP-Automat zum Einsatz.

Die Oxidationsstabilität wurde mittels eines Petro Test PetroOxy (DIN EN 16091) und eines Metrohm Biodiesel Rancimats 873 (DIN EN 15751) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurde ein Krüss K100C Tensiometers nach Plattenmethode (DIN EN 14370) verwendet.



### 3.2 Getestete Additive

Hydrazide, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Stickoxidminderung und Verbesserung der Oxidationsstabilität eingesetzt wurden, haben die in Abbildung 1 gezeigte allgemeine Struktur.

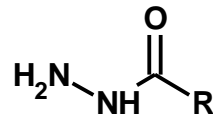
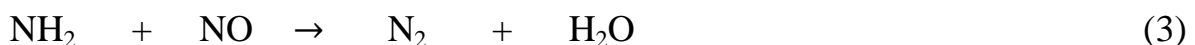


Abbildung 1: allgemeine Strukturformel eines Carbonsäurehydrazids

Der Wirkmechanismus der Stickoxidreduktion lautet nach Tanugula (2010), dass Hydrazide in der Flamme zu Hydrazin reagieren können, welches zu  $\text{NH}_2$  zerfällt und damit schon innerhalb der Flamme – ähnlich wie bei SCR-Verfahren – selektiv Stickoxide reduziert (1 – 3). Untersuchungen von Miller (1989), der die Stickstoffchemie während der Verbrennung untersuchte, sowie Ergebnisse von Smith et al. (1977), die Maleinsäurehydrazid pyrolysierten und die Bildung von  $\text{NH}_3$  feststellten, stützen diesen Vorschlag.



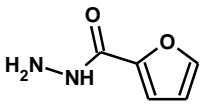
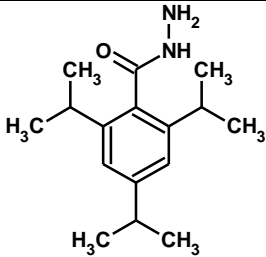
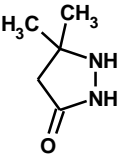
Das von Tanugula (2010) gewählte Octadecansäurehydrazid ist in Dieselkraftstoffen nicht ohne Lösungsvermittler löslich. Hierfür ist die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen der Hydrazidgruppen zwischen den Molekülen verantwortlich. Deren Stärke beruht zum einen auf der großen Elektronendichte am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, zum anderen auf der hohen Elektronegativität des Stickstoffs (Zhang et al., 2006; Zabicky, 1970). Dieser zieht die wasserstoffbindenden Elektronen an, weshalb sich am Wasserstoff eine große, positive Partiaalladung ausbildet (Elektronegativität Stickstoff: 3,07; Elektronegativität Wasserstoff: 2,2). Die so gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen können Bindungsenergien von bis zu 50 kJ/mol

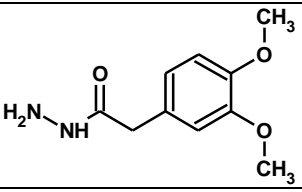
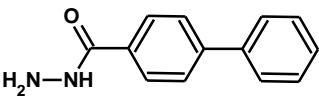
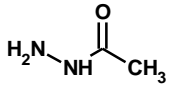
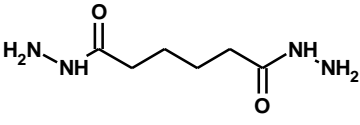
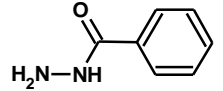
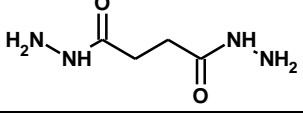
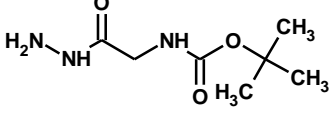
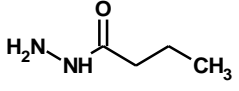
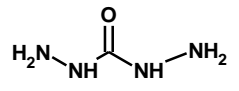
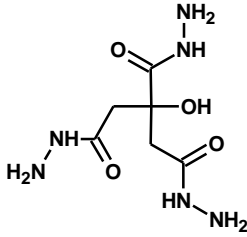
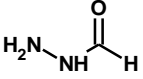
erreichen (Zhang et al., 2006), womit sie fast die Größenordnung von kovalenten Bindungen haben (ab ca. 150 kJ/mol) (Huheey und Steudel, 2003).

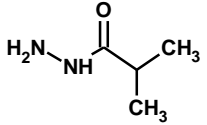
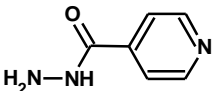
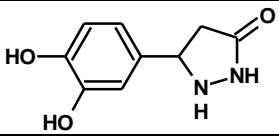
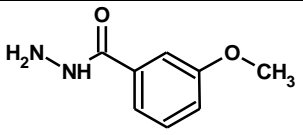
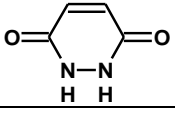
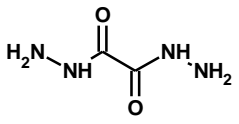
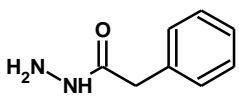
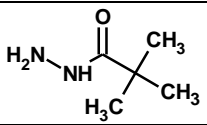
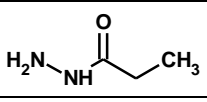
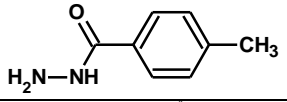
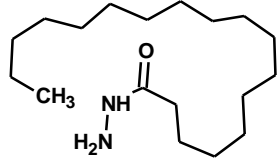
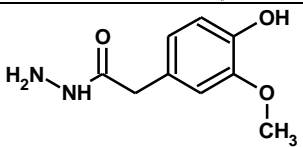
Von Bär (2013) konnten durch chemische Modifikation der Fettsäurereste Hydrazide gefunden werden, die ohne Lösungsvermittler in reinem Rapsölmethylester (RME) löslich sind. Die Modifikationen zielten darauf ab, die Bildung der Wasserstoffbrücken zu erschweren und diese dadurch zu schwächen. Um die Löslichkeit von Hydraziden in Kraftstoffen ohne den Einsatz von Lösungsvermittlern zu verbessern, können zwei Wege – 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 Partialladungen der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Molekülteile geschwächt werden.

Die getesteten Hydrazide sind in Tabelle 1 dargestellt. Sofern diese kommerziell verfügbar waren, wurden sie von Alfa Aesar, Merck oder Sigma Aldrich bezogen. Waren die Hydrazide nicht kommerziell verfügbar, so wurden sie synthetisiert. Teilweise konnten die Hydrazide auch aus den Arbeiten von Bär (2013) übernommen werden, um sie in Blends auf ihre Löslichkeit zu untersuchen.

Tabelle 1: Untersuchte Hydrazide

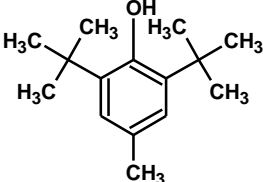
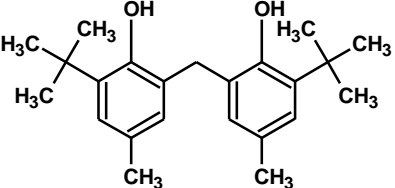
Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
2-Furansäurehydrazid	FSH	3326-71-4	Alfa Aesar	
2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid	TTBBSH	keine CAS-Nummer bekannt	-	
3-Pyrazolidinon, 5,5-dimethyl-	-	42953-82-2	Alfa Aesar	

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid	DMPESH	60075-23-2	Alfa Aesar	
4-Biphenylcarboxylsäure-hydrazid	BPCSH	18622-23-6	Aldrich Chemistry	
Acethydrazid	AH	1068-57-1	Alfa Aesar	
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	

Hydrazid	Abkürzung	CAS-Nummer	Hersteller	Strukturformel
Isobutansäurehydrazid	IBSH	3619-17-8	Aldrich Chemistry	
Isonicotinsäurehydrazid	INSH	54-85-3	Alfa Aesar	
5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon	-	-	-	
Anissäurehydrazid	ASH	5785-06-8	Aldrich Chemistry	
Maleinsäurehydrazid	MSH	123-33-1	Alfa Aesar	
Oxalsäuredihydrazide	OSH	996-98-5	Alfa Aesar	
Phenyllessigsäurehydrazid	Phenylesh	937-39-3	Sigma Aldrich	
Pivalinsäurehydrazid	PivSH	42826-42-6	-	
Propionsäurehydrazid	PropSH	5818-15-5	-	
p-Toluolhydrazid	TH	3619-22-5	Alfa Aesar	
Stearinsäurehydrazid	SSH	4130-54-5	Alfa Aesar	
Vanillinsäurehydrazid	VSH	100377-63-7	Alfa Aesar	

Zum Vergleich der antioxidativen Wirkung der Hydrazide wurden zwei handelsübliche Antioxidantien herangezogen Tabelle 2.

Tabelle 2: Untersuchte Antioxidantien

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

Über die Minimierung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Hydrazidmolekülen wurde versucht, deren Zusammenhalt zu schwächen. Lange lineare Carbonsäurereste sollen die Bildung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen begünstigen. Um dies zu verhindern, mussten Hydrazide mit kurzen Carbonsäureresten gewählt werden. Dies führte zur Auswahl von Formhydrazid, Acethydrazid, Probiensäurehydrazid und Butansäurehydrazid, welche in die Versuchsreihen von Bär (2013) aufgenommen wurden und auch in dieser Arbeit auf ihre Löslichkeit in Blends untersucht wurden.

Pivalinsäurehydrazid zeigte bereits bei Bär (2013) sehr gute Löslichkeitseigenschaften in RME, die auf die elektronenschiebende und damit Wasserstoffbrückenbindung schwächenden Eigenschaften der tert-Butylgruppe zurückzuführen sind. Deshalb wurde es auch in der vorliegenden Arbeit als Additiv für Kraftstoffblends getestet. Zusätzlich könnte die tert-Butylgruppe durch ihre Sterik die Wasserstoffbrückenbindungen schwächen. 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 sterische Einflüsse berücksichtigt. Dies führte zur Auswahl des 2,4,6-Tri-isopropyl-benzoesäurehydrazids, (3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazids, 4-Biphenylcarboxylsäurehydrazids, 2-

Furansäurehydrazids, Benzoessäurehydrazids, Boc-Glycinhydrazids, Isonicotinsäurehydrazids, Anissäurehydrazids, Phenyllessigsäurehydrazids, 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 Butylhydroxytoluol (BHT) – einen positiven Einfluss auf die Wirkung als Antioxidans haben.

Darüber hinaus sollte Kaffeesäurehydrazid hergestellt werden. Kaffeesäure zeigt durch die an den aromatischen Ring gebundenen Hydroxygruppen eine antioxidative Wirkung. Die Verbindung des aromatischen Rings mit der Hydrazidgruppe über die Doppelbindung lässt zudem eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen erwarten. Der von Flammang (1969) vorgeschlagene Syntheseweg führte jedoch nicht zum Kaffeesäurehydrazid, sondern durch eine intermolekulare Zyklisierung zum 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinone, welches sich als nicht kraftstofflöslich herausstellte.

Die unsymmetrische Form des Citronensäuretrihydrazids, welche eine Ausbildung von stabilen Kristallen und damit starken Bindungen zwischen einzelnen Molekülen verhindern könnte, verursachte dessen Auswahl als aussichtsreiches Hydrazid. Zudem hat das Citronensäuretrihydrazid durch die drei Hydrazidgruppen ein großes Potenzial zur Stickoxidreduktion. Es zeigte sich aber schon bei der Synthese im Rahmen des von Bär (2013) bearbeiteten Projekts, dass keine gute Löslichkeit in Kraftstoffblends zu erwarten ist, weshalb nur präliminare Löslichkeitsuntersuchungen stattfanden.

Die Dihydrazide wurden gewählt, um testen zu können, ob die Anzahl der Hydrazidgruppen einen Einfluss auf das Stickoxidreduktionspotenzial hat. Auch hier zeichnete sich durch Voruntersuchungen ab, dass zwei Hydrazidgruppen in einem Molekül die Löslichkeitseigenschaften deutlich verschlechtern, weshalb mit den zur Verfügung stehenden Hydraziden keine weiteren Experimente durchgeführt wurden.

Maleinsäurehydrazid und 3-Pyrazolidinon,5,5-dimethyl enthalten keine  $\text{NH}_2$ -Gruppe, womit getestet werden sollte, ob diese überhaupt einen Einfluss auf die stickoxidreduzierende Wirkung hat. Die schlechte Löslichkeit dieser Hydrazide in Kraftstoffen verhinderte jedoch nähere Untersuchungen. Der Einfluss von Maleinsäurehydrazid auf die Oxidationsstabilität wurde dennoch getestet, indem es über die Löslichkeitsgrenze hinaus zugegeben wurde.

Als Vergleichssubstanz für Untersuchungen der antioxidativen Wirkung wurde Butylhydroxytoluol (BHT) eingesetzt. Dieses gilt gegenwärtig als gängiges Antioxidans (Quigley, 2007) für Biodiesel und wurde von Merck bezogen. Zusätzlich wurde 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol) (Handelsname: Baynox Plus) zum Vergleich der antioxidativen Wirkung verwendet. Dieses ist ebenfalls als hochwirksames Antioxidanz für Dieselkraftstoffe bekannt (Thompson et al., 108).

### **Allgemeine Synthesevorschrift und Charakterisierung der Additive**

Hydrazide und deren Synthese sind bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt und wurden im Arbeitskreis von Theodor Curtius systematisch untersucht (Boetzelen, 1898; Curtius und Struve, 1894; Dellschaft, 1900).

Die für die Synthesen verwendeten Lösemittel und Chemikalien wurden mit einem Reinheitsgrad „zur Synthese“ von Merck bezogen.

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.

Neben der Synthese über die Carbonsäureester ist auch die Synthese über das Carbonsäurechlorid möglich. Dieser Syntheseweg ist unter anderem durch Exarchos (2012) beschrieben und fand Anwendung bei der Synthese von 2,4,6-Tri-isopropyl-benzoesäurehydrazid, wenngleich laut Exarchos (2012) mit deutlich kleineren Ausbeuten zu rechnen ist, als über die Carbonsäureester. Die Synthese ausgehend vom Carbonsäurechlorid ergibt maximal ca. 60 % der Ausbeute ausgehend vom Carbonsäureester. Grund hierfür ist das im Hydrazinhydrat enthaltene Wasser, welches mit dem Chlorid die Säure bildet, sodass diese immer als Nebenprodukt erhalten wird. Um diese Rückreaktion zur Carbonsäure zu verhindern, wurde die Darstellung des Hydrazids aus dem Säurechlorid unter Verwendung von Hydrazin welches in THF gelöst ist betrachtet. (Exarchos, 2012; Ditto et al., 1979; Zabicky, 1970)

### **Synthese und Charakterisierung des Pivalinsäurehydrazids**

Ohmoto et al. (2001) zeigen einen Syntheseweg für Pivalinsäurehydrazid auf. Hierfür 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 wurden

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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und die restlichen Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Die Ausbeute betrug 9,6 g (48 %) Pivalinsäurehydrazid. (Schmelzpunkt:  $64\text{ }^\circ\text{C}$  ( $56 - 57\text{ }^\circ\text{C}$ ; Buhler und Fierz-David, 1943);  $^1\text{H-NMR}$  Signale:  $\delta = 1,2\text{ ppm}$ ;  $\delta = 3,9\text{ ppm}$ ;  $\delta = 7,3$  bei 200 MHz in  $\text{CDCl}_3$ )

### **Synthese und Charakterisierung des 3,4,5-Tributyloxybenzoesäurehydrazids**

Ausgehend vom 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylesters wurde zunächst durch eine Butylierung der Hydroxygruppen der 3,4,5-Tributyloxybenzoesäuremethylester hergestellt. Hierzu wurden 6 g (0,32 mol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäuremethylester in Aceton gelöst und 15 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelbes Öl in einer Ausbeute von 7,1 g (62 %) erhalten. ( $^1\text{H-NMR}$  Signale:  $\delta = 0,9\text{ ppm}$ ;  $\delta = 1,5\text{ ppm}$ ;  $\delta = 1,7\text{ ppm}$ ;  $\delta = 4,0\text{ ppm}$ ;  $\delta = 7,2$  bei 300 MHz in  $\text{CDCl}_3$ )

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 24-stündigem 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  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Produkt wurde als brauner Feststoff in einer Ausbeute von 2,3 g (65 %) erhalten. ( $^1\text{H-NMR}$  Signale:  $\delta = 0,9\text{ ppm}$ ;  $\delta = 1,4\text{ ppm}$ ;  $\delta = 1,6\text{ ppm}$ ;  $\delta = 4,0\text{ ppm}$ ;  $\delta = 7,2\text{ ppm}$  bei 300 MHz in  $\text{CDCl}_3$ )



## Synthese und Charakterisierung des 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazids

Ursprünglich sollte das 2,4,6-Tri-tert-butyl-benzoesäurehydrazid (Abbildung 1) synthetisiert werden, um herauszufinden, inwieweit sich die oxidationsstabilisierenden Mechanismen von Hydraziden und herkömmlichen Antioxidantien wie Butylhydroxytoluol (BHT) gleichen.

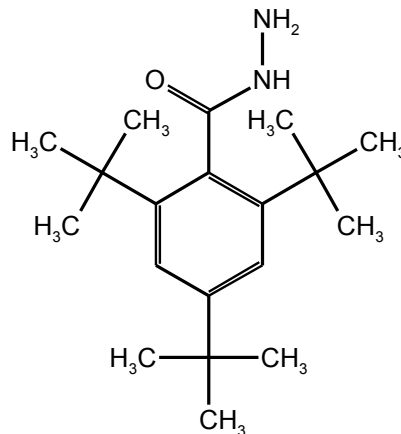


Abbildung 2: 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid

Wenn beim 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid die durch Wasserstoffradikalabspaltung erzeugten Radikale durch den aromatischen Ring und die sterisch gehinderten tert-Butylgruppen stabilisiert sind, so 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-Tri-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-Tri-tert-butylbenzoesäureester nicht kommerziell, günstig und in größeren Mengen (> 5g) verfügbar ist, musste ein Syntheseweg gefunden werden, welcher sich von dem von Bär und Krahl (2013) durchgeführten Syntheseweg für Hydrazide unterscheidet.

Die Recherche ergab, dass das 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid noch nicht in der Literatur verzeichnet ist, was die Findung eines effektiven Synthesewegs erschwert.

Ditto et al. (1979) zeigen einen aufwendigen Syntheseweg für 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurechlorid. Demnach sollte auch die Synthese von 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid aus dem 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurechlorid realisierbar sein. Abbildung 3 zeigt schematisch den geplanten Ablauf der Synthese.

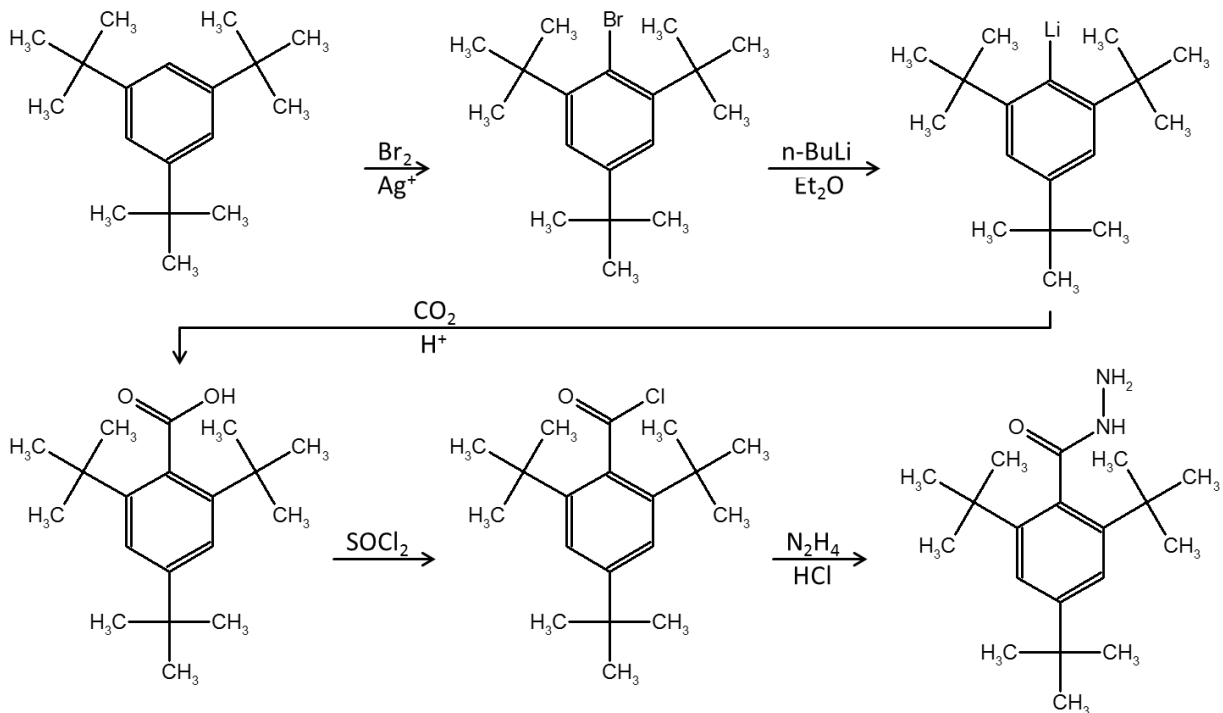


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid

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-Triisopropylbenzoesäurehydrazid zu erarbeiten. Die ebenfalls noch vorhandene, wengleich 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.

Die Synthese wurde ähnlich zum vorgeschlagenen Syntheseweg des 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäure-hydrazids durchgeführt:

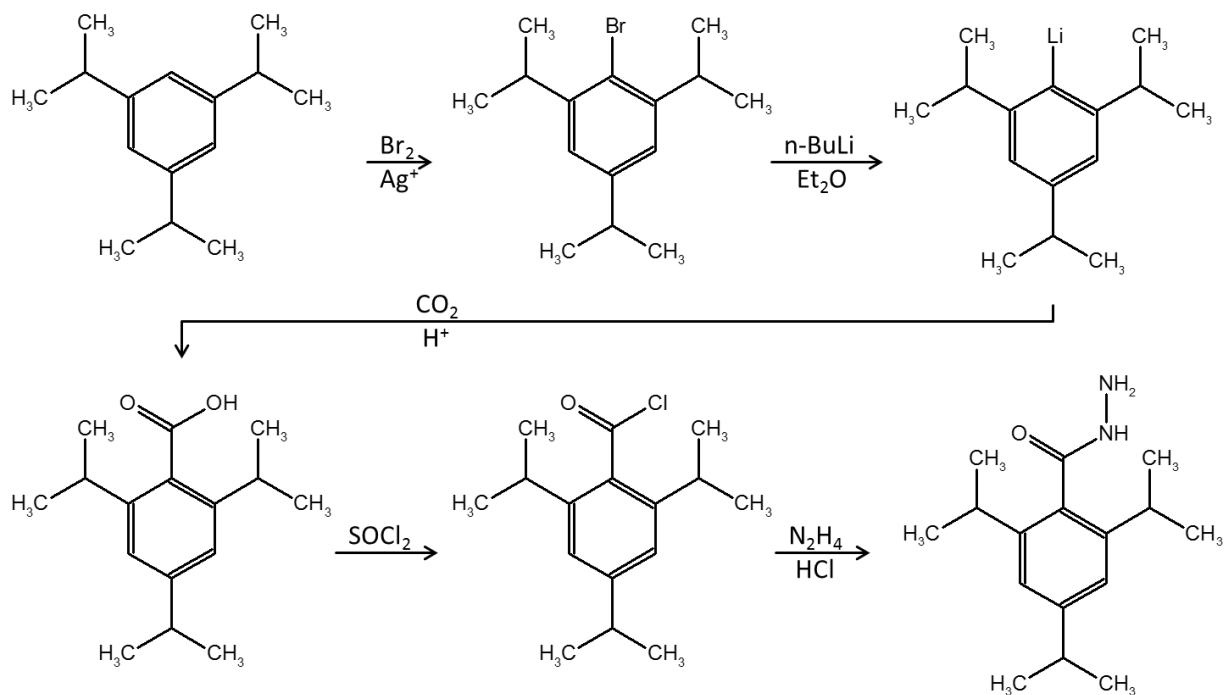


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Triisopropyl-benzoesäurehydrazid

Die Synthese wurde in fünf Schritten ausgeführt (Abbildung 4). 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 Salpetersäure und 760 mL Wasser zugegeben werden. Diesem Gemisch wurden 36 g Brom (0,22 mol) hinzugefügt und die Lösung bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt. Dann wurde die Reaktionslösung mit fünf Liter Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit entfärbt und mit 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-Triisopropylbrombenzol als ölige Flüssigkeit erhalten werden.

Im zweiten Syntheseschritt wurde das 2,4,6-Tri-isopropylbrombenzol zur 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure umgesetzt. Hierzu ist n-Butyllithium (4,5 mL einer 2,2 molaren Hexan Lösung) zu einem Gemisch aus 1,4 g (0,5 mmol) 2,4,6-Triisopropylbrombenzol und 25 mL trockenem Diethylether zu zugeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss und unter Stickstoffatmosphäre für eine Stunde erhitzt. Anschließend wurden 75 g Trockeneis verdampft, das  $\text{CO}_2$  durch die Lösung geleitet 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-Tri-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, 62, 184-185 °C Schubert et al., 1954); Massenspektrum siehe Anhang Abbildung 49)

Zur Umsetzung der 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure zum 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurechlorid wurden 4 g (0,03 mol) Thionylchlorid und einige Tropfen Pyridin zu einer Lösung aus 3 g (0,012 mol) 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure in 80 mL getrockneten Diethylether gegeben. Bei Raumtemperatur wurde die Lösung für 24 Stunden ruhen gelassen, woraufhin überschüssiges Lösemittel im Vakuum abdestilliert wurde, sodass weiße Kristalle erhalten werden konnte. Diese wurde ohne weitere Aufreinigung oder Charakterisierung weiterverwendet.

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

Um aus 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurechlorid das 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid zu synthetisieren, wurden 2 g (0,75 mmol) des 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurechlorids in 20 mL Dimethylformamid vorgelegt und 3 mL Hydrazin, gelöst in Tetrahydrofuran (THF) (0,1 mol/L), zugetropft, woraufhin ein weißer Feststoff ausfiel. Die Lösemittel wurden über azeotrope Destillation mit Toluol im Vakuum entfernt. Die Charakterisierung erfolgte über IR-Spektroskopie (IR-Spektrum siehe Anhang Abbildung 51). Ein Vergleich mit Referenzspektren des 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazids ist nicht möglich, da die Substanz bisher nicht beschrieben werden konnte. Die ausgeprägten, scharfen N-H<sub>2</sub>-Banden bei 3250 cm<sup>-1</sup> (antisymmetrisch) und 3140 cm<sup>-1</sup> (symmetrisch) deuten darauf hin, dass die Hydrazidgruppe erfolgreich in das Molekül eingefügt werden konnte. NMR- und röntgenkristallografische Untersuchungen stehen derzeit noch aus.

Ein weiterer Versuch, das Hydrazid herzustellen, erfolgte über den 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäuremethylester. Hierzu wurde durch Reaktion des 2,4,6-Tri-

isopropylbenzoesäurechlorids mit Methanol der 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäuremethylester als farblose Kristalle gewonnen (Schmelzpunkt: 35 °C (37,0-38,4 °C; Newman, 63); Massenspektrum siehe Anhang Abbildung 50).

Eine klassische schwefelsäurekatalysierte Veresterung der 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure scheiterte am Aufreinigungsschritt mit Wasser zur Entfernung der Schwefelsäure. Hierbei kam es zur Rückreaktion des Esters zur Säure.

Um aus 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäuremethylester das 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid zu synthetisieren, wurden 1 g (0,38 mmol) des 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäuremethylesters in 20 mL Methanol vorgelegt und 8 mL (165 mmol) Hydrazinhydrat langsam zugetropft. Diese Mischung wurde für zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Eine massenspektroskopische 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.

### **Synthese und Charakterisierung des 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon**

Die Synthese des 5-(3,4-Hydroxy-Phenyl)-3-Pyrazolidinon wurde, ausgehend von der Kaffeesäure, in zwei Schritten durchgeführt und orientierte 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); <sup>1</sup>H-NMR Signale: δ = 2,0 ppm; δ = 2,2 ppm; δ = 3,1 ppm; δ = 5,2 ppm; δ = 6,5 ppm; δ = 6,6 ppm δ = 6,7 ppm bei 300 MHz in CDCl<sub>3</sub>)

### 3.3 Getestete Kraftstoffformulierungen

Zu Projektbeginn wurde entschieden, zu die von Bär und Krahl (2013) verwendeten Kraftstoffe als Vergleichsdieselmkraftstoffe zu verwenden.

Die Charakterisierung des B0, B100 (RME), B100 (RME destilliert), B10, B10 + 6 % (V/V) 1-Octanol und Diesel R33 erfolgte durch die Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft jeweils kurz vor Auslieferung bzw. Projektbeginn (siehe Anhang Tabellen 26 bis 28 sowie 32 und 33).

Der B10 der mit 1-Octanol versehen wurde fand Verwendung, angelehnt an die Untersuchungen von Munack et al. (2012) sowie Bär und Krahl (2013), zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens von Hydraziden bei Alkoholzugabe. Die 6 % (V/V) 1-Octanol wurden dem B10, wie in den genannten Veröffentlichungen, zusätzlich zugegeben, woraus eine Biodieselmkonzentration von 9,43 % (V/V) (B9,43) resultiert.

Der B100 (RME) sowie der daraus hergestellte B100 (RME destilliert) wurden von der ASG – Analytik Service Gesellschaft bezogen. Zur Gewinnung des destillierten RME wurde mittels Dünnschichtverdampfer der FAME-Anteil des RMEs abdestilliert, sodass keine natürlichen Antioxidantien mehr vorhanden waren. Hierdurch konnten Wechselwirkungen zwischen natürlichen Antioxidantien und künstlich zugesetzten Antioxidantien gezielt untersucht werden.

Die Charakterisierung der verwendeten B100 (UCOME) (Used Cooking Oil Methyl Ester) erfolgte durch die Firma TECOSOL GmbH (siehe Anhang Tabellen 29 bis 31), von welcher dieser auch bezogen wurde.

Der B0 wurde aus Restbeständen des Thünen Instituts Braunschweig bezogen.

Diesel R33 wurde von der öffentlichen Tankstelle der Erik Walther GmbH & Co. KG (Coburg, Raststraße 13) am 14.11.2013 bezogen (siehe Anhang Tabelle 34).

Gelagert wurden die Kraftstoffe bei 8 °C und unter Stickstoffatmosphäre, sodass für den gesamten Projektverlauf Kraftstoffe mit annähernd gleicher Oxidationsstabilität zur Verfügung standen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Löslichkeitsversuche

Die Löslichkeitsversuche wurden so durchgeführt, dass die zu lösende Masse Hydrazid in die jeweilige Kraftstoffprobe 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 war und der Löslichkeitsversuch ohne Erfolg blieb. Als Referenzkonzentration wurden 7,26 mmol/kg Additiv gewählt. Dies entspricht einer Konzentration von 0,12 % (m/m) BHT, welche die maximal erwartbare Konzentration an Antioxidantien im Kraftstoff darstellt. Die Versuche zeigten auch, dass die Hydrazide im betrachteten Zeitraum nach der Ultraschallbadbehandlung auch bei Raumtemperatur im Kraftstoff gelöst blieben, sofern sie sich überhaupt vollständig lösten. Einen ähnlichen Effekt der Temperaturstabilität der Lösungen zeigten die Cold Filter Plugging Point (CFPP) Messungen (siehe Kapitel 4.2).

Für (3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid, Vanillinsäurehydrazid und m-Anissäure-hydrazid wurden Löslichkeitsversuche in RME bei Raumtemperatur durchgeführt. 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, in Abhängigkeit ihrer Molmasse etwa 0,12 % (m/m). 4-Biphenylcarboxylsäurehydrazid und Boc-Glycinhydrazid (Boc - tert-Butyloxycarbonyl) 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.

2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid, (3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid und m-Anis-säurehydrazid lösen sich in Konzentrationen von mindestens 7,26 mmol/kg in RME. Vanillinsäurehydrazid löst sich in dieser Konzentration nicht. Dennoch wurden Tests in dieser Konzentration durchgeführt (siehe Oxidationsstabilitätstests). Dies wurde realisiert, indem das Vanillinsäurehydrazid direkt in die auf Prüftemperatur erhitzte Probe gegeben wurde.

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

Angelehnt an die Untersuchungen von Munack et al. (2012) sowie Bär und Krahl (2013), wurden zusätzlich orientierende Löslichkeitsversuche für reine B10-Blends und B10-Blends mit 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+6OktOH ((90 % (V/V) DK + 10 % (V/V) RME) + 6 % (V/V) 1-Octanol). Durch die zusätzliche Beimischung der Alkohole ergaben sich für 8 % (V/V) Alkoholbeimischung Blends mit einer Biodieselskonzentration von 9,26 % (V/V) Biodiesel (B9,26) und für 6 % (V/V) Alkoholbeimischung Blends mit einer Biodieselskonzentration von 9,43 % (V/V) Biodiesel (B9,43).

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 3 bis Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 3: 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 4: Löslichkeit von Hydraziden in B9,26-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 5: Löslichkeit von Hydraziden in B9,43-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 6: Löslichkeit von Hydraziden in B9,43-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 einen deutlichen positiven Einfluss auf die Löslichkeitseigenschaften der Hydrazide hat. Aus den Arbeiten von Munack et al. (2012) und Munack et al. (2013) ist 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 weitere Oxidationsstabilitätstests gewählt wurde. Lediglich der FAME-Anteil liegt hier außerhalb der zulässigen 7 % (V/V) und damit zusammenhängend dessen Oxidationsstabilität (Tabelle 33).

Um die Untersuchung der oxidationsstabilisierenden und der stickoxidmindernden Wirkung der Hydrazide auf Kraftstoffe der neusten Generation zu ermöglichen, 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 7 dargestellt.

Tabelle 7: 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)

Mit Hilfe der Ergebnisse der Löslichkeitstests wurden die Kraftstoffformulierungen für die Kältestabilitätstests und die Oxidationsstabilitätstests erarbeitet.

## 4.2 Kältestabilitätstests (Cold Filter Plugging Point (CFPP))

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 Dieselkraftstoff sind die Grenzwerte, jahreszeitspezifisch in der Norm DIN EN 590 festgelegt sowie als Messmethode DIN EN 116 spezifiziert. Ziel der vorliegenden Messungen war es festzustellen, ob die schon bei Raumtemperatur schlecht kraftstofflöslichen Hydrazide im kritischen Temperaturbereich für gemäßigtes Klima zwischen 5 °C (Klimaklasse A) und -20 °C (Klimaklasse F) die Kältestabilität drastisch negativ beeinflussen.

Die Messungen wurden mit einem Anton Paar CALLISTO 100 CFPP-Automat (nach DIN EN 116) in Dreifachbestimmung durchgeführt. Da nach DIN EN 116 die CFPP-Messwerte gerundet auf 1 °C angegeben werden, wurden für die Dreifachbestimmungen jeweils die gleichen Werte erhalten. Alle Proben wurden zu Vergleichszwecken in Konzentrationen von 7,26 mmol/kg additiviert. Als Referenz wurden jeweils die nicht additivierten Kraftstoffe mitgemessen.

Tabelle 8: 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 9: 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 10: CFPP-Messwerte für B9,43 (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
B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol)		-17,0

Tabelle 11: 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 12: CFPP-Messwerte für B7 mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid

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

zeigen, 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 Blend aus. Die Solvatisierung wird zudem 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 oder nur in geringem Maß stattfindet. Um zu testen, ob die Kältestabilität auch bei herkömmlichen B7 Blends erhalten bleibt, wurde ein Vergleichsversuch mit einem B7 aus B100 (RME) und B0 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 12).

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.

### **4.3 Oxidationsstabilitätstests**

Die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs ist von Interesse, da Kraftstoffe, wenn sie mit Sauerstoff in Kontakt kommen, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften für eine bestimmte Zeit beibehalten müssen. Kraftstoffalterungseffekte, die nach dieser sogenannten Induktionszeit auftreten können, sind die Zunahme der Viskosität, welche einen Einfluss auf das Einspritzverhalten des Kraftstoffs haben kann, eine Erhöhung der Korrosivität, was eine erhöhte Bauteilbelastung mit sich bringt sowie im schlimmsten Falle die Bildung von Präzipitaten im Kraftstoff, welche zu einer Verstopfung von Filtern und Leitungen führen kann. Im Rahmen der Entwicklung von Plugin-Hybrid Fahrzeugen, in denen Kraftstoffe lange Standzeiten haben und bei Anwesenheit von Biodiesel in Konzentrationen 7 % (V/V) bis 20 % (V/V) ist die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs von besonderer Relevanz (Abbildung 5).

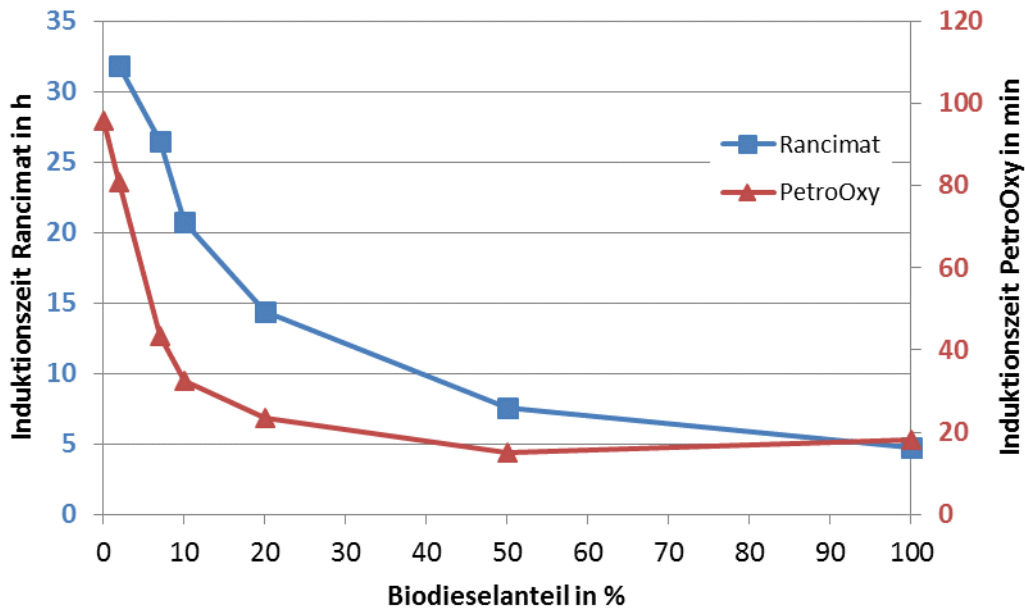


Abbildung 5: Oxidationsstabilitätsmessung mittels Rancimat-Test (DIN EN 15751) und PetroOxy-Test (DIN EN 16091) in Abhängigkeit der Biodieselkonzentration

Um Schadensbilder, die durch übermäßige Kraftstoffalterung entstehen können, zu verhindern, müssen Dieselkraftstoffe ein Mindestmaß an Oxidationsstabilität aufweisen. Dies wird im Allgemeinen durch Antioxidantien erreicht. Hier sind künstlich zugesetzte Antioxidantien wie BHT oder Baynox Plus und natürliche Antioxidantien wie  $\alpha$ -Tocopherol oder Carotinoide zu unterscheiden.

Zum Test der Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoffen wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Die DIN EN 590 schlägt zwei Verfahren vor mit denen Dieselkraftstoff 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. Hier wurde eine sogenannte Induktionszeit von mindestens 20 Stunden festgelegt.

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. Der Mindestgrenzwert für die Oxidationsstabilität von reinen FAME ist acht Stunden.

Als beschleunigtes Alternativverfahren wird derzeit zusätzlich der sogenannte PetroOxy-Test entwickelt und getestet. 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). Als absichernder Test wurde aus diesem Grund der PetroOxy-Test in diesen Untersuchungen herangezogen. Die gesammelten Daten können zukünftig bei der Korrelation der beiden Messverfahren helfen. Eine Auswertung der Daten dahingehend, konnte in diesem Projekt nicht erfolgen, wird jedoch in der in Vorbereitung befindlichen Dissertation von Bär enthalten sein.

### **4.3.1 Rancimat- und PetroOxy-Test**

#### **Messmethoden**

Die Normen DIN EN 15751 und DIN EN 14112 legen Verfahren fest, bei dem auf 110 °C erhitzter Kraftstoff mit Luft durchblasen wird. 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 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. 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 Dieselkraftstoffen mit min. 2 % (V/V) FAME 20 Stunden nicht unterschreiten. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau der als Rancimat-Test bekannten Messapparatur.

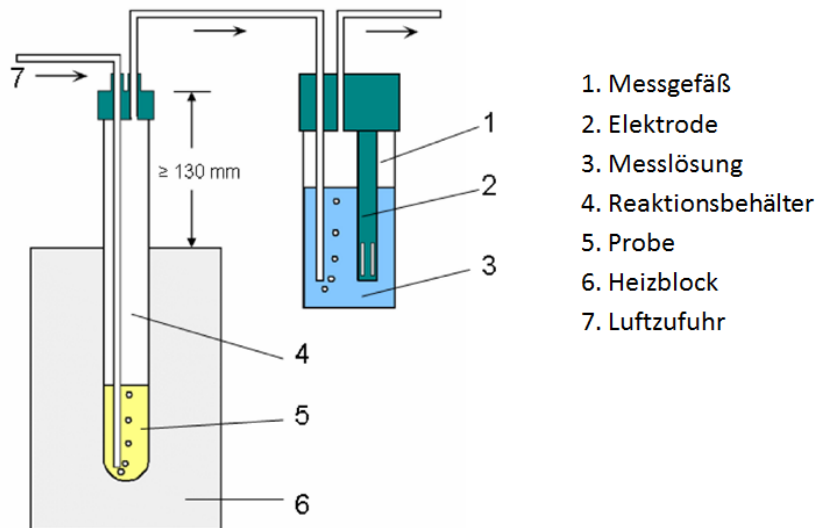


Abbildung 6: Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen nach DIN EN 15751

Das Alternativverfahren, der sogenannte PetroOxy-Test, wird in DIN EN 16091 festgelegt. Hier wird eine 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 vorkommenden 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.

### Ergebnisse B100 (RME)

Alle oben genannten Hydrazide wurden in B100 (RME) getestet. Dabei wurde unabhängig vom Überschreiten der Löslichkeitsgrenze eine Konzentration von 7,26 mmol/kg Additiv gewählt, was bezogen auf Massenprozent eine Konzentration von etwa 0,12 % (m/m) für die Additive ergibt. Dies stellt die maximal zu erwartende Konzentration an Antioxidantien im Kraftstoff dar (AGQM, 2013). 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. Parallel wurden Versuche mittels PetroOxy-Test durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in

Tabelle 13 und die dazugehörigen Leitfähigkeitsmesskurven des Rancimat-Tests in Abbildung 7 dargestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg); blau: Vergleichsantioxidans BHT; grün: verbesserte Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit BHT; rot: verschlechterte Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit B100 (RME)

<b>Additiv</b>	<b>Konzentration in % (m/m)</b>	<b>Induktionszeit PetroOXY in min</b>	<b>Induktionszeit Rancimat in h</b>
<b>BHT</b>	<b>0,160</b>	<b>56,18</b>	<b>15,20</b>
<b>Benzoessäurehydrazid</b>	<b>0,099</b>	<b>35,73</b>	<b>15,75</b>
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
<b>Isonicotinsäurehydrazid</b>	<b>0,100</b>	<b>40,65</b>	<b>16,52</b>
Adipinsäuredihydrazid	0,126	28,61	7,54
<b>Maleinsäurehydrazid</b>	<b>0,081</b>	<b>16,11</b>	<b>5,00</b>
<b>p-Toluolhydrazid</b>	<b>0,109</b>	<b>36,31</b>	<b>16,04</b>
Butansäurehydrazid	0,074	22,70	5,97
<b>Vanillinsäurehydrazid</b>	<b>0,132</b>	<b>46,95</b>	<b>17,93</b>
(3,4-Dimethoxyphenyl)essigsäurehydrazid	0,153	30,90	11,81
<b>Anissäurehydrazid</b>	<b>0,121</b>	<b>37,40</b>	<b>19,74</b>
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'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol)	0,247	71,91	21,22
B100 (RME)		19,60	5,16



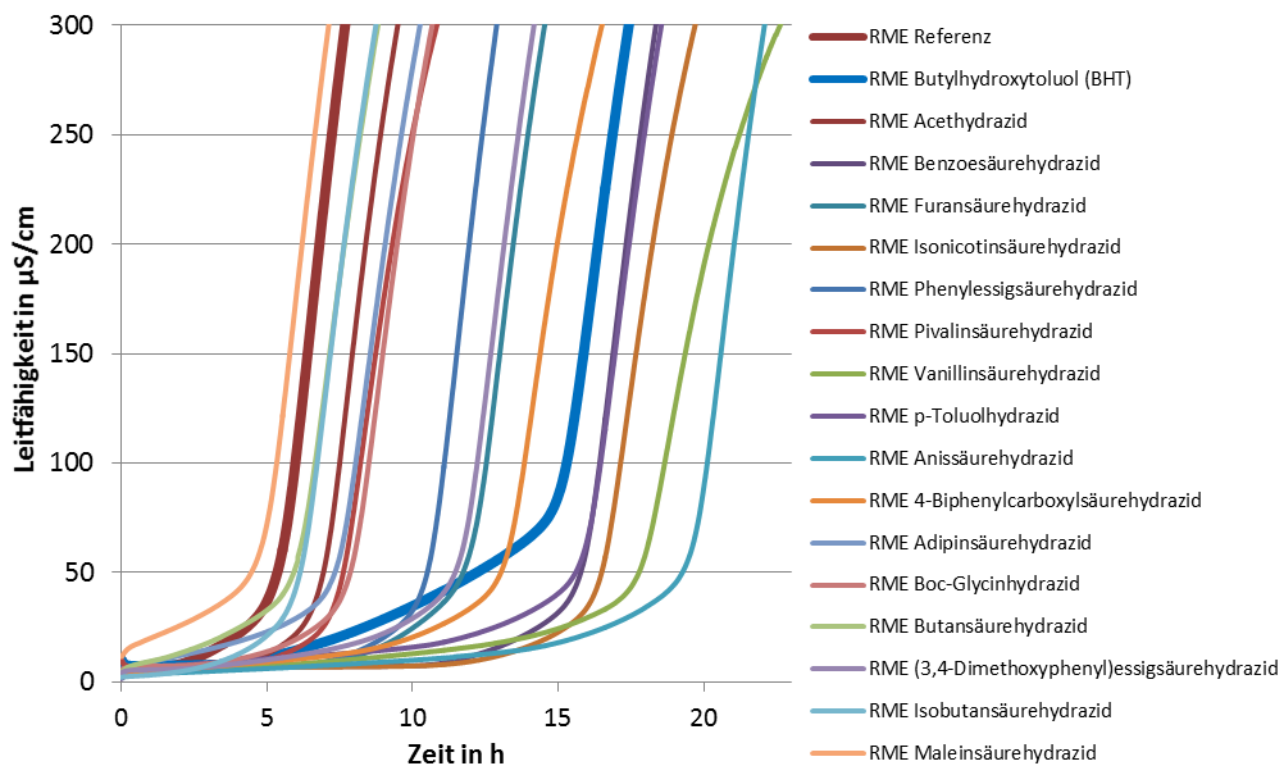


Abbildung 7: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und 7,26 mmol/kg Hydraziden

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 im B100 (RME) zeigt Anissäurehydrazid die beste Wirkung. Verglichen mit BHT zeigt Anissäurehydrazid eine ca. 4,54 Stunden bessere Oxidationsstabilität im Rancimat-Test. Demgegenüber steht der PetroOxy-Test, welcher für Anissäurehydrazid eine 18,78 Minuten schlechtere Oxidationsstabilität verglichen mit BHT zeigt. Im Vergleich zum nicht additvierten B100 (RME) wird allerdings nach wie vor eine Verbesserung der Oxidationsstabilität erreicht. Der Grund für die differierenden Ergebnisse ist vermutlich in den unterschiedlichen antioxidativen Wirkungsweisen zwischen Hydraziden und sterisch gehinderten Phenolen wie BHT zu finden. Es zeigt sich aber auch, dass eine Korrelation zwischen Rancimat und PetroOxy-Test nicht in jedem Fall möglich ist. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Kraftstoffen ist der Einsatz von Anissäurehydrazid ohne weitere Lösungsvermittler allerdings nicht realistisch. Das wie oben beschrieben hergestellte 2,4,6-Tri-

isopropylbenzoesäurehydrazid konnte im PetroOxy-Test und im Rancimat-Test die Oxidationsstabilität des B100 (RME) nicht erhöhen.

Neben Anissäurehydrazid zeigten außerdem Benzoesäurehydrazid, Isonicotinsäurehydrazid, p-Toluolhydrazid und Vanillinsäurehydrazid eine besser Oxidationsstabilisierung als BHT in gleicher molarer Konzentration (7,26 mmol/kg). Als zweite Vergleichssubstanz wurde 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol) (Baynox Plus) herangezogen. Dieses phenolische Antioxidans zeigte von allen getesteten Additiven die beste Wirkung. Die untersuchte Probe zeigte eine überproportional gute Induktionszeit im PetroOxy-Test. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine Korrelation zwischen Rancimat- und PetroOxy-Test nur unter speziellen Bedingungen möglich scheint. Weiterführende Untersuchungen zu diesem Effekt werden derzeit an der Hochschule Coburg durchgeführt.

Maleinsäurehydrazid unterscheidet sich chemisch von allen anderen untersuchten Hydraziden derart, dass keine NH<sub>2</sub>-Gruppe vorkommt (Abbildung 7).

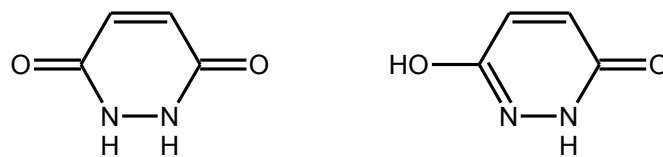


Abbildung 8: Maleinsäurehydrazid (links) und die Enolform 3,6-Dihydroxypyridazin

Geht man von der These aus, dass zur Oxidationsstabilisierung Wasserstoffradikale an der NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe abgespalten werden um Radikale der Kraftstoffalterung einzufangen, dann wird diese Abspaltung durch die starke Tendenz des Maleinsäurehydrazids gebremst, in der resonanzstabilisierten konjugierten Enolform vorzuliegen (Zabicky, 1970; Zhang et al., 2012). Ob die Verschlechterung der Oxidationsstabilität durch Maleinsäurehydrazid durch eine erhöhte Reaktivität der Enol-Form hervorgerufen wird, konnte im Rahmen des Forschungsprojekts nicht näher untersucht oder aufgeklärt werden. Zur Überprüfung dieser Messergebnisse wurden sowohl der Rancimat- wie auch der PetroOxy-Test mit erneut angemischten Proben durchgeführt. Die Wiederholungsmessung zeigte ebenfalls eine Verschlechterung der Oxidationsstabilität durch Maleinsäurehydrazid,

wenngleich deren Ausprägung nicht so stark erkennbar ist (Tabelle 14 und Abbildung 9).

Tabelle 14: Wiederholungsmessungen der Oxidationsstabilität für B100 (RME) und B100 (RME) mit 7,27 mmol/kg Maleinsäurehydrazid

Additiv	Konzentration in % (m/m)	Induktionszeit PetroOXY in min	Induktionszeit Rancimat in h
Maleinsäurehydrazid	0,081	16,11 (16,11)	3,94 (5,00)
B100 (RME) unadditivert		17,28 (19,60)	4,03 (5,16)

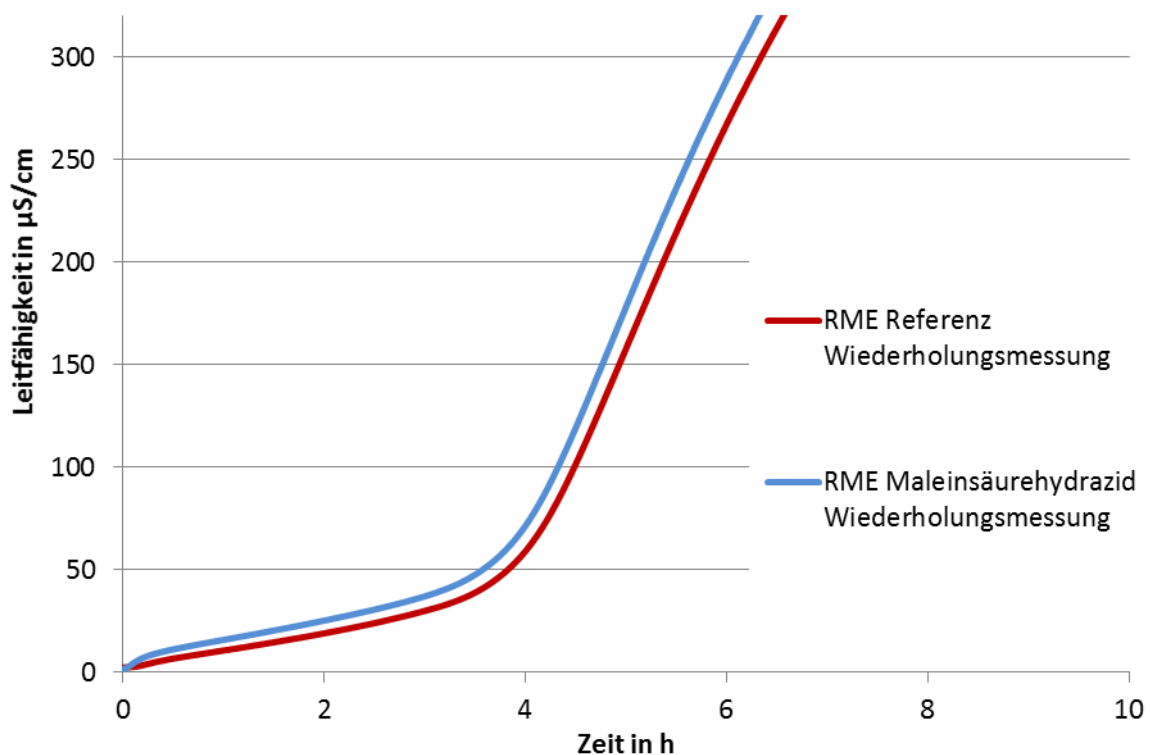


Abbildung 9: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und B100 (RME) + 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid (Wiederholungsmessung)

### Ergebnisse B100 (RME destilliert)

Um synergistische Effekte zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien wie Carotinoiden oder Tocopherolen zu untersuchen, wurden Tests mit destilliertem RME durchgeführt. Destillierter RME enthält keine natürlichen Antioxidantien und sollte beim Auftreten synergistischer Effekte demzufolge

eine überproportional geringere Oxidationsstabilität aufweisen als additiverter RME, der die natürlichen Antioxidantien noch enthält. Solche synergistischen Effekte wurden unter anderem von Murrenhoff et al. (2004) an Esterölen und Guzman et al. (2009) für Biodiesel untersucht. Murrenhoff et al. (2004) stellte beispielsweise fest, dass sich ein hochwirksames Antioxidantien-System aus BHT und Vitamin C erstellen lässt. Erklärt wird der Effekt dadurch, dass die Bildungsdissoziationsenergie von Vitamin C geringer ist als die von BHT. Peroxyradikale, welche bei der Kraftstoffalterung entstehen können, reagieren wegen des niedrigeren sterischen Faktors mit Vitamin C langsam, wodurch zunächst BHT reagiert. Dieses wird durch Vitamin C mittels Übertragung eines Wasserstoffradikals regeneriert und erhält dadurch seine antioxidativen Eigenschaften zurück. Wechselwirkungen zwischen BHT und anderen Antioxidantien sind auch aus anderen Quellen bekannt (Eisenbrand et al., 2006).

Da destillierter RME keine Antioxidantien enthält, kann über einen Vergleich des destillierten mit dem nicht destillierten RME eine Abschätzung erfolgen, ob synergistische Effekte vorliegen.

Tabelle 15: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME destilliert) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

<b>Additiv</b>	<b>Konzentration in % (m/m)</b>	<b>Induktionszeit PetroOXY in min</b>	<b>Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)</b>
Benzoessäurehydrazid	0,099	12,01	2,56
Pivalinsäurehydrazid	0,084	11,10	1,46
2-Furansäurehydrazid	0,092	13,66	2,35
B100 (RME destilliert)		8,28	0,33

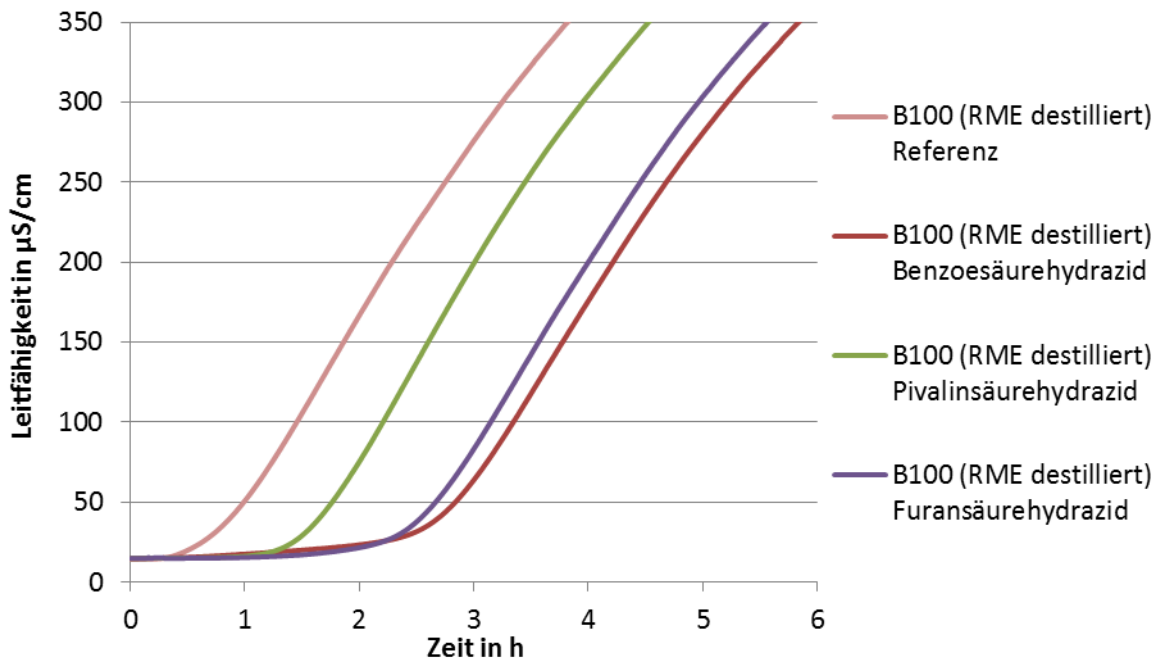


Abbildung 10: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME destilliert mit 7,26 mmol/kg Hydraziden

Tabelle 15 und Abbildung 13 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen mit additiviertem B100 (RME destilliert). In einer Konzentration von 7,26 mmol/kg zeigen die Hydrazide eine maximale Verlängerung der Induktionszeit um 2,23 Stunden im Rancimat-Test für das Benzoessäurehydrazid und eine maximale Verlängerung der Induktionszeit um 5,38 min im PetroOxy-Test für Furansäurehydrazid.

Tabelle 16: 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

Additiv	$\Delta$ 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

Tabelle 16 zeigt den Vergleich der Induktionszeitunterschiede für destillierten und nicht destillierten RME mit den jeweiligen Hydraziden in gleicher Konzentration (7,26 mmol/kg). Es zeigt sich bei allen Messungen, dass die Verlängerung der Induktionszeit durch 7,26 mmol/kg Hydrazid im nicht destillierten RME deutlich größer ist als beim destillierten RME, der keine

natürlichen Antioxidantien enthält. Dies ist ein Hinweis auf einen möglichen synergistischen Effekt zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien. Ob der von Murrenhoff et al. (2004) bzw. Guzman et al. (2009) vorgeschlagene Mechanismus hier zum Tragen kommt, könnte durch GCMS-Messungen, bei denen gezielt nach den natürlichen Antioxidantien gesucht wird, festgestellt werden. Im Rahmen dieses Projekts war eine nähere Betrachtung nicht möglich, wengleich derzeit systematische Untersuchungen zur Ausnutzung eines synergistischen Effekts zwischen Hydraziden und natürlichen Antioxidantien bzw. BHT durchgeführt werden.

Die bereits gewonnenen Ergebnisse zeigen in jedem Fall, dass durch gezieltes Abstimmen von Antioxidantien aufeinander weiteres Potenzial hinsichtlich der Wirksamkeit von Hydraziden auszuschöpfen ist.

### **Ergebnisse B100 (UCOME)**

Im Rahmen des Projekts Diesel R33 wurden von der Firma Tecosol GmbH zwei Chargen UCOME (Used Cooking Oil Methyl Ester) zur Verfügung gestellt, wie dieser zur Beimischung in Diesel R33 verwendet wird. Um zu verifizieren, ob auch in Altspeiseölmethylestern eine antioxidative Wirkung der Hydrazide vorliegt, wurden präliminare Untersuchungen mit Benzoessäurehydrazid durchgeführt. 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 17).

Die erhaltenen Daten sind demzufolge mit den Daten für B100 (RME) vergleichbar, wengleich sich B100 (RME) und der verwendete UCOME vermutlich in der Zusammensetzung der natürlichen Antioxidantien unterscheiden, da UCOME während der Herstellung teilweise destilliert wird, wodurch natürliche Antioxidantien verloren gehen.

Tabelle 17: 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 18: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME destilliert) (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 14.11.2013 mit BSH	93,36	36,14
UCOME 22.08.2014 mit BSH	35,98	15,45
UCOME 23.08.2013 Referenz (mit 500 mg/kg BHT)	69,01	17,51
UCOME 14.11.2013 Referenz	84,48	20,20
UCOME 22.08.2014 Referenz	20,96	6,30

Tabelle 18 zeigt, dass die Oxidationsstabilität von UCOME mittels Benzoessäurehydrazid im Rancimat-Test um etwa 6,5 Stunden erhöht werden kann. Zur Bestätigung der Ergebnisse wurden mit einer dritten UCOME-Charge (Lieferung durch Tecosol GmbH am 22.08.2014) der Rancimat- und der PetroOxy-Test wiederholt. Eine Wiederholung mit den Originalproben (Lieferung durch Tecosol GmbH am 23.08.2013 bzw. 14.11.2013) konnte nicht durchgeführt werden, da nicht die benötigten Mengen zur Verfügung standen. Die Induktionszeiten lagen bei der neusten Charge in beiden Tests deutlich niedriger als bei den ersten Chargen, wobei auch hier eine Induktionszeitverlängerung durch Zugabe von 0,12 % (m/m)

Benzoessäurehydrazid (BSH) von 9,15 Stunden erreicht werden konnte. Im PetroOxy-Test wurden schon im nicht additivierten Zustand sehr hohe Werte für die ersten beiden untersuchten Chargen erreicht, was auf die durch Tecosol vorgenommene Additivierung mit BHT zurückzuführen ist. Es fällt auf, dass der Anstieg der Induktionszeit im PetroOxy-Test (durchschnittlicher Anstieg 17,8 %) weniger stark ausgeprägt ist als im Rancimat-Test (durchschnittlicher Anstieg 44,3 %). Die große Streuung der Oxidationsstabilitäten ist mit der BHT-Additivierung zu erklären, die bei Tecosol durchgeführt wird, um dem UCOME eine Mindestoxidationsstabilität zu verleihen. Ein möglicherweise auftretender synergistischer Effekt zwischen natürlichen Antioxidantien, BHT und Hydraziden ist durch die teilweise Destillation des UCOME nicht nachzuvollziehen.

### Ergebnisse B10

Zur Untersuchung, ob Hydrazide in Gemischen aus fossilen und biogenen Kraftstoffen antioxidative Wirkung zeigen, wurde ein B10 aus dem oben verwendeten B100 (RME) und fossilem Dieselmotortreibstoff (siehe 4.3) hergestellt. Die Konzentration von 10 % Biodiesel wurde gewählt, um zu zeigen, ob mittels Hydraziden die Oxidationsstabilität eines B10 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 B10 eine Abschätzung erfolgen, für welche Additive die Suche nach Lösungsvermittlern lohnenswert erscheint.

Tabelle 19: 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
Anissäurehydrazid	0,121	111,45	81,95 *
2,2'-Methylenbis(6-tert-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



Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche für B10 Blends. Der nicht zusätzlich additivierte B10 Blend zeigt eine Oxidationsstabilität von 16,17 Stunden. Dieser Wert kann nicht allein durch die im Biodiesel vorhandenen natürlichen Antioxidantien verursacht sein, sondern zeigt, dass der zum Anmischen verwendete fossile Dieselmotorkraftstoff vermutlich ein Antioxidantienpaket beinhaltet. Durch die Erfahrungen aus den Vergleichen zwischen B100 (RME) und B100 (RME destilliert) ist davon auszugehen, dass auch hier synergistische Effekte auftreten. Dies ist auch ein Erklärungsansatz für das nichtlineare Verhalten, das in dieser Messreihe beim Vergleich zwischen Rancimat- und PetroOxy-Messungen auftritt. Sauerstoffradikaleinfangende Eigenschaften der Additive könnten im PetroOxy-Test durch das Zusammenwirken der Additive verstärkt werden, sodass nichtlineare Zusammenhänge zwischen den Oxidationsstabilitätsmessungen mittels Rancimat bzw. PetroOxy entstehen.

Generell ist zu erkennen, dass die Oxidationsstabilität gegenüber dem nicht additivierten B10 Blend ansteigt. Ähnlich wie bei den B100 (RME)-Versuchen zeigt Anissäurehydrazid bei diesen Messungen besonders gute oxidationsstabilisierende Eigenschaften. Im Rahmen dieses Projekts konnten allerdings keine Lösungsvermittler gefunden werden, die Anissäurehydrazid in der getesteten Konzentration im Kraftstoff lösen. Hier ist weiterer Forschungsbedarf notwendig.

Im PetroOxy-Test zeigte 2,2'-Methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol) (Baynox Plus) 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.

Tabelle 20: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B9,43 (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
B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol)		79,58	18,26
B10		56,05	16,17

\* Überschreitung der Spezifikation von max. 48 h Induktionszeit

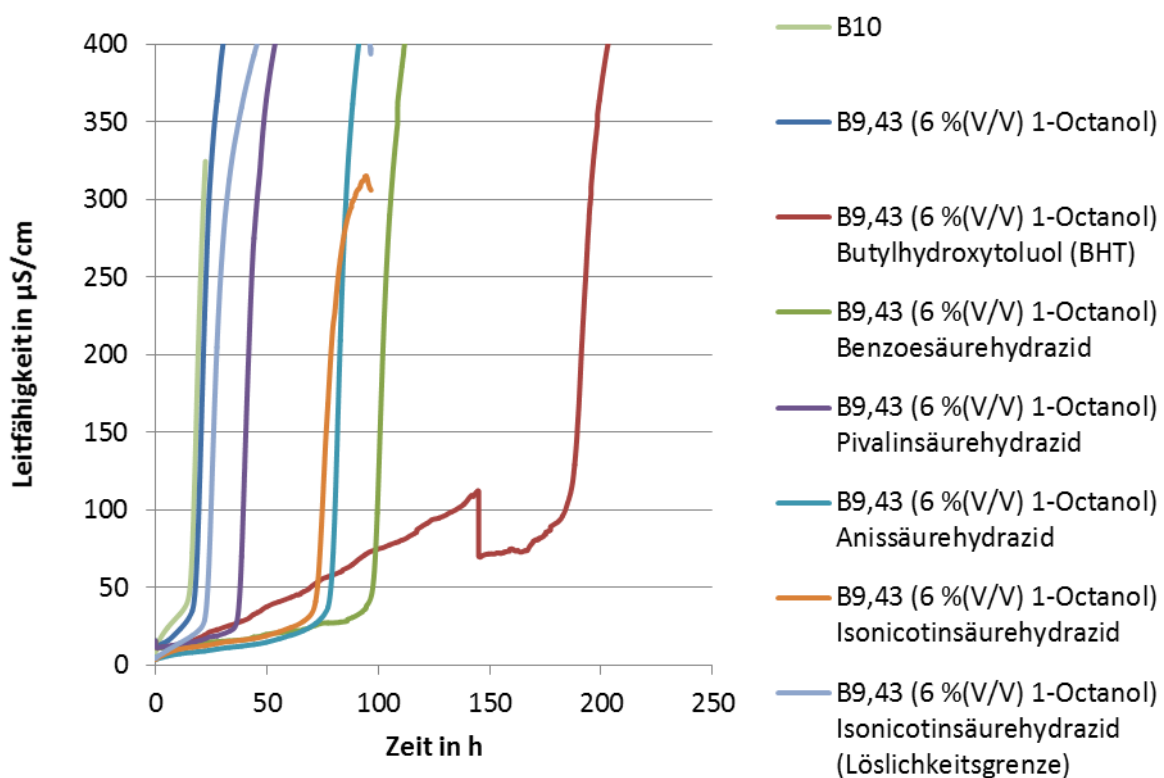


Abbildung 11: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Die in Tabelle 20 dargestellten Ergebnisse der B10 Oxidationsstabilitätsmessung und der B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) Oxidationsstabilitätsmessung zeigen, dass der mit zusätzlichen 6 Volumenprozent 1-Octanol versehene Blend eine höhere Oxidationsstabilität aufweist als die alkoholfreie Messung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Vergleich weniger Biodiesel im Blend mit Alkohol enthalten ist. Die Messung zeigt auch, dass schon kleine Änderungen der Biodieselskonzentration einen Einfluss auf die Oxidationsstabilität des Kraftstoffs haben.

Isonicotinsäurehydrazid wurde wie die restlichen Proben auch in einer Konzentration von 7,26 mmol/kg untersucht. Außerdem wurden die nichtlöslichen Anteile des Hydrazids aus der Probe mittels eines Spritzenvorsatzfilters (Porengröße 0,45 µm) entfernt, sodass eine Probe zur Verfügung stand, bei welcher direkt an der Löslichkeitsgrenze gemessen werden konnte. Hier zeigten sich große Unterschiede in den Oxidationsstabilitätstests. Während die hochkonzentrierte Probe Induktionszeiten von 72,80 Stunden bzw. 123,6 Minuten im Rancimat- bzw. PetroOxy-Test zeigten, konnten in der filtrierte Probe nur Induktionszeiten von 23,37 Stunden bzw. 61,53 Minuten gemessen werden. Die Löslichkeitsgrenze für Isonicotinsäurehydrazid konnte durch 1-Octanol demzufolge noch nicht optimiert werden.

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

BHT zeigte im Versuch die besten antioxidativen Eigenschaften. Bezogen auf die Massenkonzentration lag es am höchsten konzentriert vor. Die in Abbildung 11 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 verdunstet. Hier ist zu beachten, dass der Rancimat-Test nach DIN EN 15751 nur für Induktionszeiten kleiner als 48 Stunden spezifiziert ist. Die scharfen Knickpunkte und Mehrfachmessungen zeigten jedoch, dass die Daten belastbar und reproduzierbar sind.

## Ergebnisse Diesel R33

Für Diesel R33 wurden umfangreiche Testreihen durchgeführt. Diesel R33 zeigt mit einer Induktionszeit von 61,15 Stunden (Standardabweichung +/- 7,62 Stunden) eine sehr gute Oxidationsstabilität. Dennoch wurde die Wirkung von Hydraziden auf den volladditivierten Diesel R33 getestet. Zunächst wurde mit der maximal zulässigen Antioxidantienkonzentration von 0,12 % (m/m) additiviert. Dies konnte nicht für alle Proben, ohne die Löslichkeitsgrenze zu überschreiten, realisiert werden. Der gebildete Bodensatz wurde für die Messungen abfiltriert, sodass genau an der Löslichkeitsgrenze des jeweiligen Hydrazids bei 20 °C gemessen wurde. Hierdurch kann die Wirksamkeit der Additive untereinander nur bedingt verglichen werden, weshalb zusätzlich Messungen mit molar konstanter Konzentration (7,26 mmol/kg) durchgeführt wurden.

Die Untersuchungen zu Diesel R33 ergaben, dass auch hier Hydrazide sowohl bei PetroOxy-Messungen als auch bei Rancimat-Messungen weitgehend einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität haben.

Die ausgiebigen PetroOxy-Tests (Tabelle 21) sind auf eine Drift der PetroOxy-Messewerte 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 ( $\pm$  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 Vergleich der Messergebnisse dennoch belastbar zu (Abbildung 12).

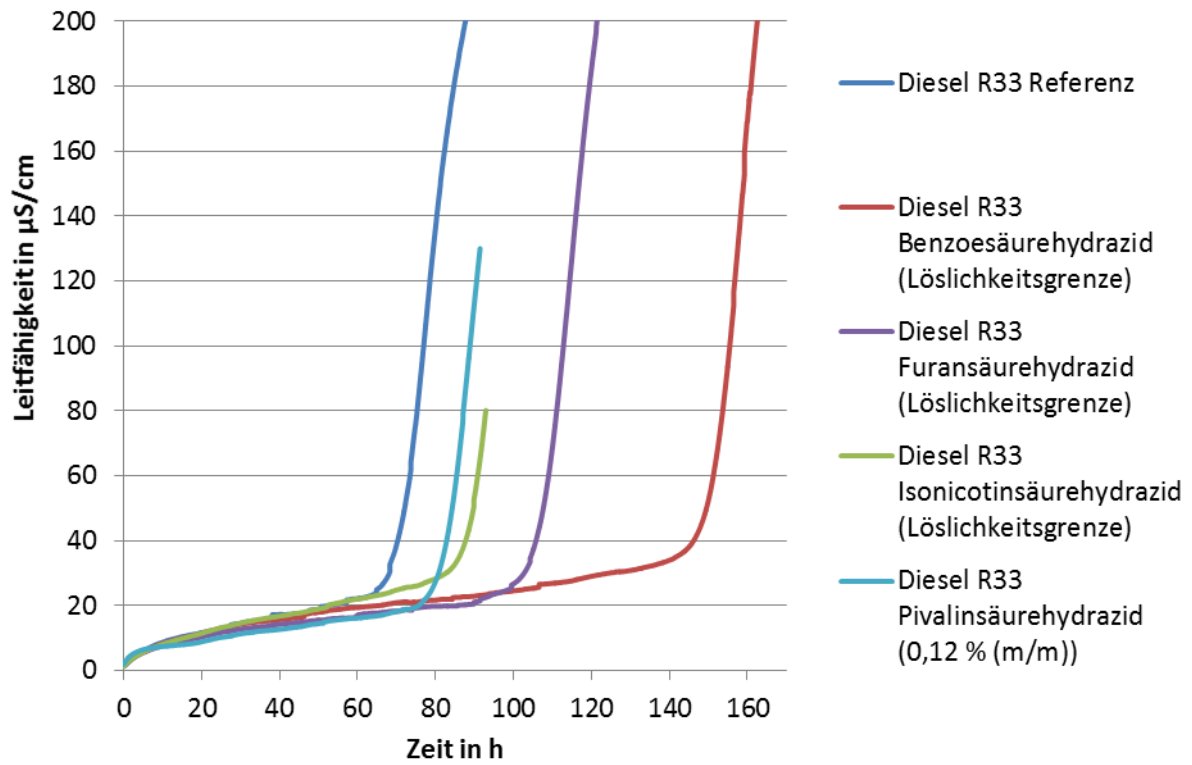


Abbildung 12: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)

Tabelle 21: 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 *
Benzoessäurehydrazid	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 Dieselkraftstoff 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 dem Messgefäß verdunstet.

Im PetroOxy-Test ist lediglich für Isonicotinsäurehydrazid eine Verringerung der Induktionszeit zu finden.

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

<b>Additiv</b>	<b>Konzentration in % (m/m)</b>	<b>Induktionszeit PetroOXY in min</b>	<b>Induktionszeit Rancimat in h (Anwendungsbereich 48 h)</b>
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

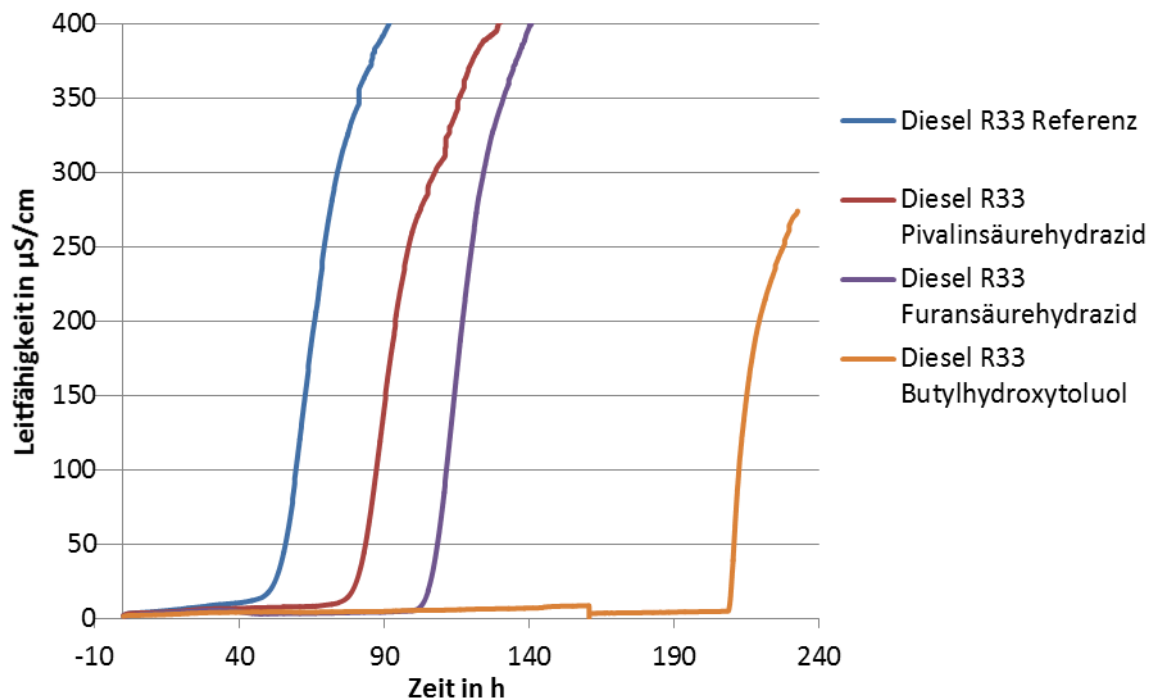


Abbildung 13: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Tabelle 22 stellt die Messergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit konstanter Molmassenkonzentration in Diesel R33 dar. Für Isonicotinsäurehydrazid und Benzoesäurehydrazid 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 konnten für diese Hydrazide keine vergleichenden Messwerte erhalten werden. Die Untersuchungen mit konstanter Massenkonzentration zeigten außerdem, dass für lange Induktionszeiten (> 140 Stunden) ein Nachfüllen der Messlösung notwendig wird. Hierdurch konnte auch für BHT eine Induktionszeit bestimmt werden (Abbildung 13).

#### 4.3.2 IR-Spektroskopische Untersuchungen

Zum Vergleich des aus Voruntersuchungen bekannten Aufbaus von OH-Schwingungen, des Abbaus von C-C-Doppelbindungen und der Entstehung von Carbonylverbindungen während der Alterung wurden aus Rancimat-Versuchen in regelmäßigen Abständen (2-Stunden-Takt) Proben entnommen und mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Eingesetzt wurde hierfür ein Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer mit ATR Smart ITR Einheit. Als Additiv wurde Pivalinsäurehydrazid (7,26 mmol/kg) verwendet, da mit den gleichen



Proben GCMS-Messungen durchgeführt wurden, in denen Pivalinsäurehydrazid aufgrund seines niedrigen Siedepunkts als einziges Hydrazid detektierbar ist. Die übrigen Hydrazide konnten im verwendeten GCMS nicht in die Gasphase überführt werden, wodurch eine Analyse nicht möglich war.

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 zehn Stunden die Induktionszeit des mit Pivalinsäurehydrazid additvierten B100 (RME) schon erreicht ist und die Alterung im destillierten RME sehr schnell einsetzt. Zudem konnte durch die Untersuchungen der synergistische Effekt zwischen natürlichen Antioxidantien und Hydrazid verifiziert werden.

Die Ergebnisse der Rancimatuntersuchungen, aus denen die Proben entnommen wurden, sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

Tabelle 23: Ergebnisse der Rancimat-Versuche mit B100 (RME) bzw. B100 (RME destilliert) und Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

<b>Additiv</b>	<b>Induktionszeit Rancimat in h</b>
B100 (RME)	4,61
B100 (RME) + Pivalinsäurehydrazid	6,46
B100 (RME destilliert)	0,00
B100 (RME destilliert) + Pivalinsäurehydrazid	1,03

Auch in dieser Messreihe lässt sich der synergistische Effekt von natürlichen Antioxidantien und Pivalinsäurehydrazid erkennen. Während die destillierte RME-Probe eine Verbesserung der Induktionszeit von lediglich 1,03 Stunden durch Zugabe von Pivalinsäurehydrazid zeigt, konnte die Induktionszeit in der nicht destillierten Probe um 1,85 Stunden durch Zugabe der gleichen Konzentration Pivalinsäurehydrazid verlängert werden.

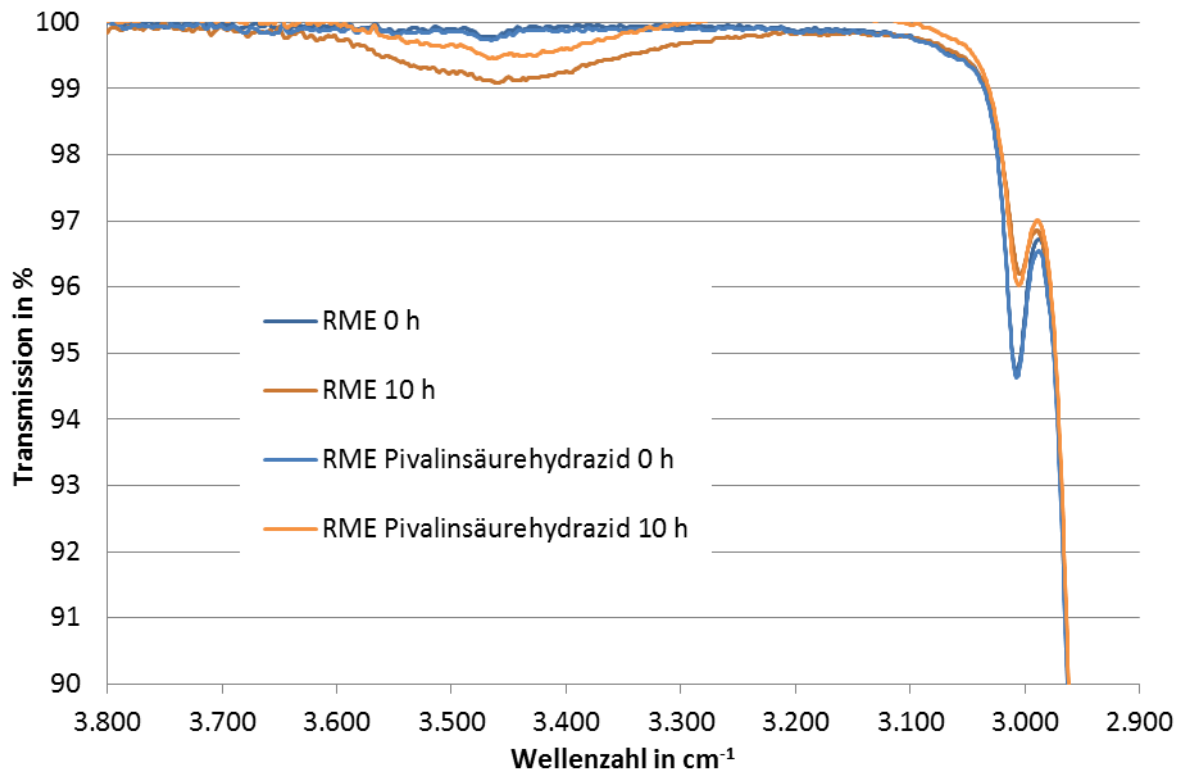


Abbildung 14: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)

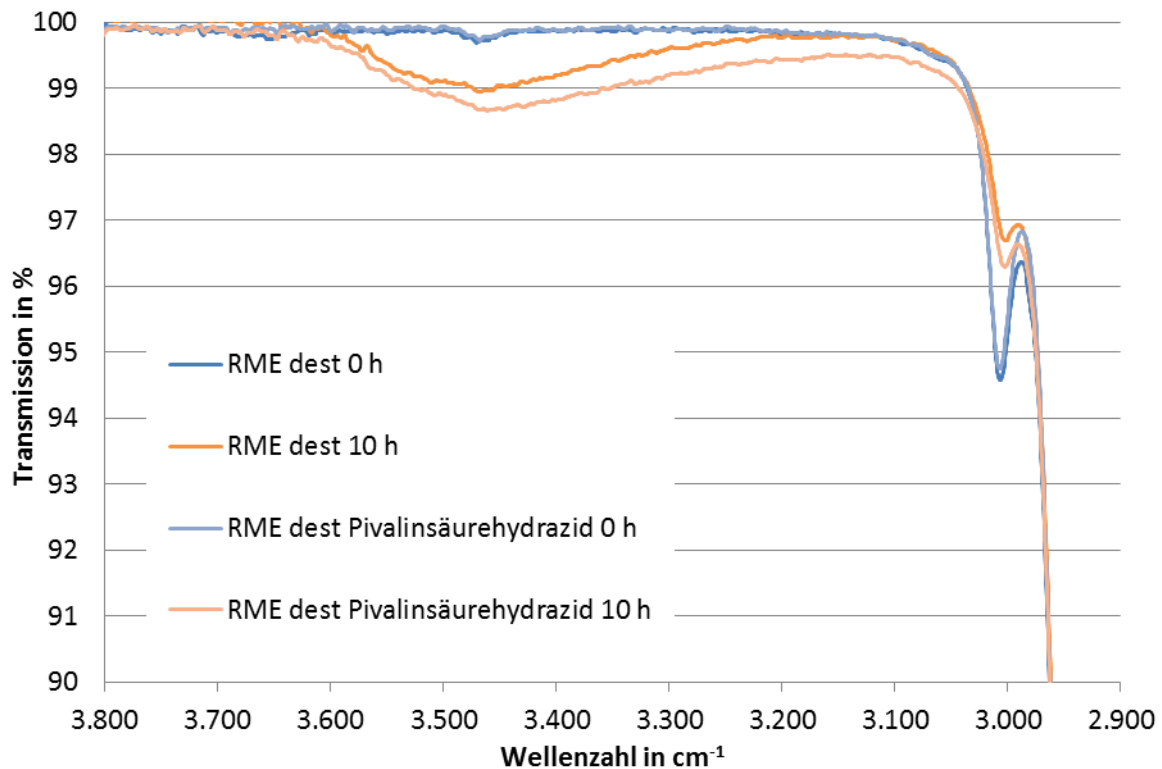


Abbildung 15: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additivtem und nicht additivtem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ )

Abbildung 14 zeigt den Bereich von OH-Schwingungen ( $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) und CH-Schwingungen an ungesättigten CC-Bindungen ( $3000\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ ) des IR-Spektrums für B100 (RME) Proben, die nicht bzw. zehn Stunden im Rancimat gealtert wurden. Analog zeigt Abbildung 15 diesen Bereich des Spektrums für Proben aus B100 (RME destilliert). Deutlich ist zu erkennen, dass der Aufbau von OH-Schwingungen durch Zugabe von Pivalinsäurehydrazid verlangsamt wird und die CH-Schwingungen an ungesättigten CC-Bindungen langsamer abbauen. Die OH-Schwingungen werden durch die Bildung von Carbonsäuren bzw. Alkoholen verursacht, die bei der Biodieselalterung entstehen können (Fang und McCormick, 2006). Erwartungsgemäß ist der B100 (RME destilliert) nach zehn Stunden deutlicher gealtert als die nicht destillierten Proben, in denen noch natürliche Antioxidantien vorhanden sind.

Eine Unterscheidung der nicht additivten von der additivierten Probe im nicht gealterten Zustand ist aufgrund der kleinen Additivkonzentration mittels IR-Spektroskopie nicht möglich.

Der Vergleich der Proben bei gleicher Alterungszeit im Bereich der jeweiligen Induktionszeit zeigt, dass innerhalb der Induktionszeit kein Abbau von CC-Doppelbindungen stattfindet und keine OH-Schwingungen entstehen (Abbildung 16). Die additivierte B100 (RME destilliert) Probe konnte aufgrund der zwei Stunden Taktung der Probennahme nicht vor Erreichen der Induktionszeit (1,03 Stunden) genommen werden. Dies erklärt den leichten Anstieg der OH-Schwingungen bei der additivierten B100 (RME destilliert) Probe nach zwei Stunden Alterung.

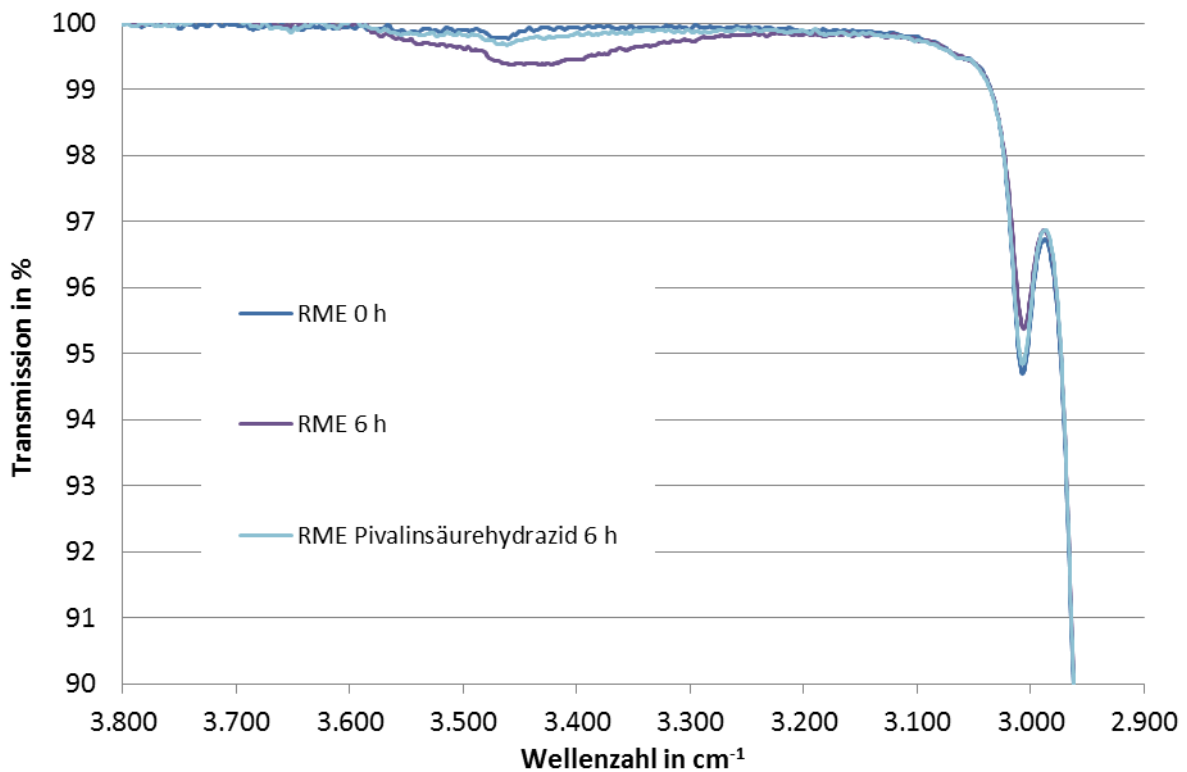


Abbildung 16: IR-Spektren von nicht gealtertem und 6 Stunden gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)

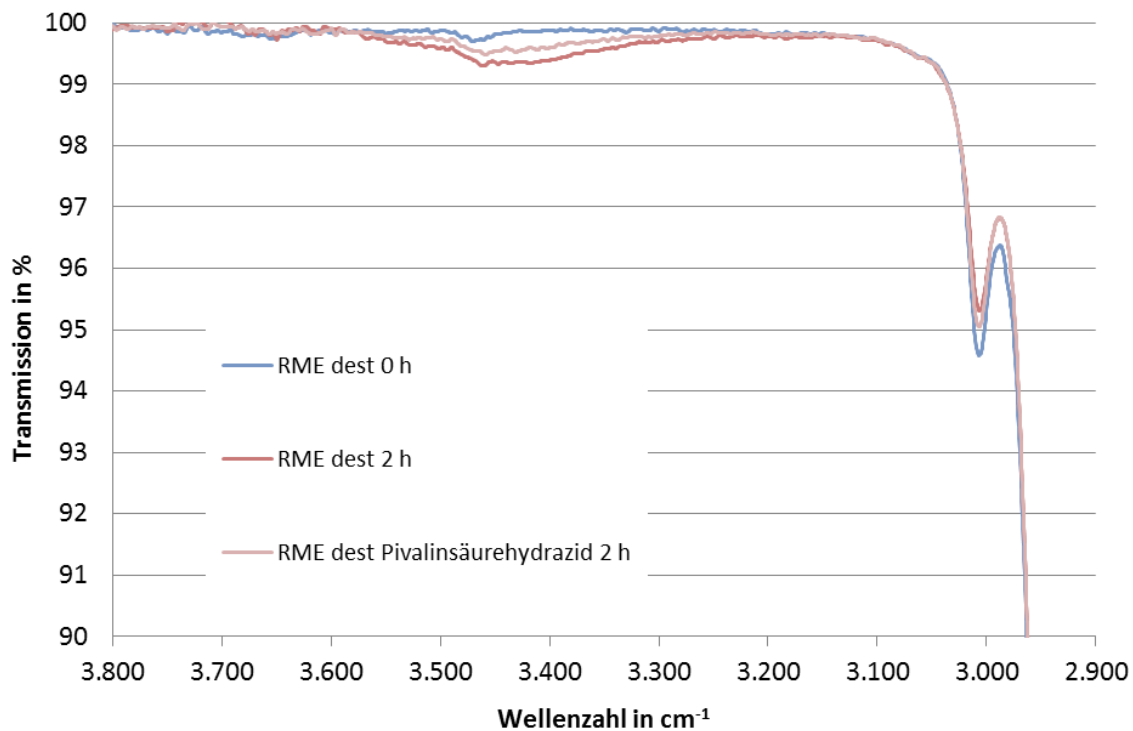


Abbildung 17: IR-Spektren von nicht gealtertem und 2 Stunden gealtertem bzw. additivtem und nicht additivtem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)

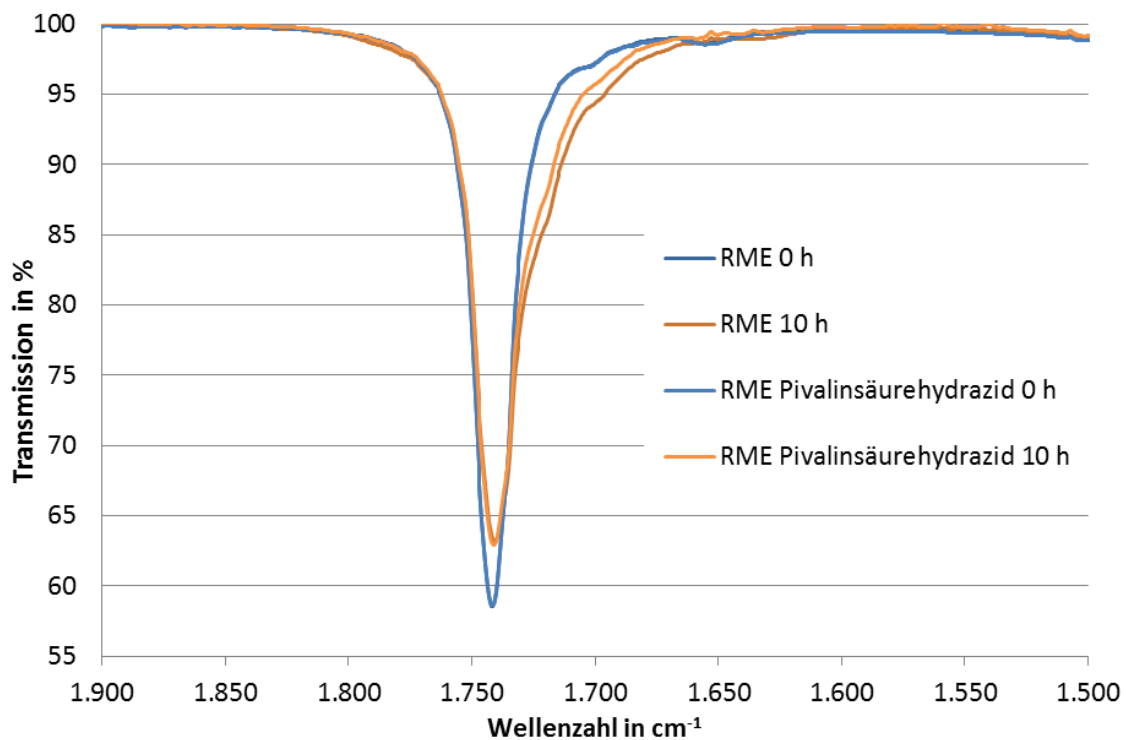


Abbildung 18: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additivtem und nicht additivtem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)

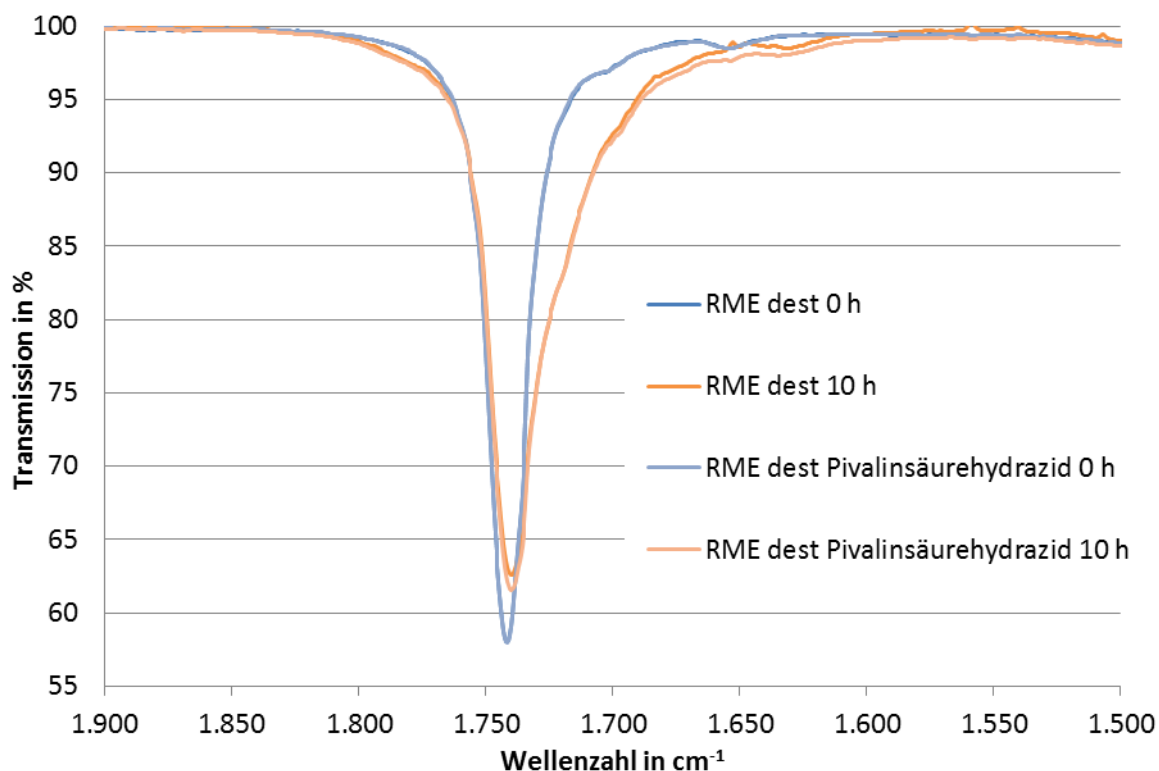


Abbildung 19: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additivtem und nicht additivtem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ )

Der Bereich der Carbonylschwingungen im IR-Spektrum (ca. 1800 – 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt bei den gealterten Proben eine deutliche Aufweitung zu kleineren Wellenzahlen (Abbildung 18 und Abbildung 19). Dies deutet auf die Bildung von Carbonsäuren bzw. Ketonen hin. Eine Unterscheidung beider Stoffgruppen ist im Bereich der Carbonylschwingung schwierig. Zwei Effekte verschieben die Carbonylschwingung der Carbonsäure in den Bereich der Ketone. Zum einen erhöht der stark elektronegative OH-Substituent den Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe und damit die Streckfrequenz, andererseits müssen bei Carbonsäuren mesomere Grenzformeln beachtet werden (Günzler und Gremlich, 2003).

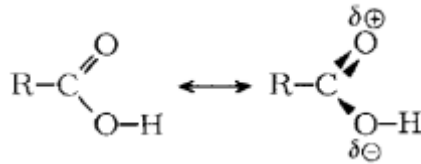


Abbildung 20: Mesomere Grenzstrukturen von Carbonsäuren (Günzler und Gremlich, 2003)

Eine Identifizierung der gebildeten Ketone kann über GCMS-Untersuchungen erfolgen. Die Carbonsäuren können über GCMS-Analytik nur nach Aufarbeitung (z.B. Veresterung) untersucht werden, da ein Verdampfen der teilweise dissoziiert vorliegenden Säuren im Inlet des Gaschromatograph nicht möglich ist.

### 4.3.3 GCMS-Untersuchungen

Die GCMS-Untersuchungen wurden durchgeführt, um zu zeigen, ob Hydrazide lediglich die Induktionszeit verlängern oder ob auch ein Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der ungesättigten Fettsäuremethylester vorliegt, wenn die Alterung begonnen hat. Zudem können mittels der GCMS-Untersuchungen Abbauprodukte identifiziert werden.

Die Messungen erfolgten an einem Agilent 7890 A GC System mit nachgeschaltetem Agilent 5975 MSD und Phenomenex ZB-WAX plus Säule (Länge: 60 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ ).

Die untersuchten Proben wurden aus den gleichen Rancimat-Versuchen gewonnen wie die Proben, die für die IR-Spektrenaufnahme verwendet wurden. Auch hier wurden alle zwei Stunden Proben entnommen und untersucht. Bei jeder Probennahme wurden dem Versuch ca. 50  $\mu\text{L}$  entnommen.

Beispielhaft sind in Abbildung 21 die Chromatogramme überlagert, wie sie für eine Messreihe erhalten werden. Zur besseren Übersichtlichkeit werden die jeweils diskutierten Chromatogrammbereiche besonders vergrößert.

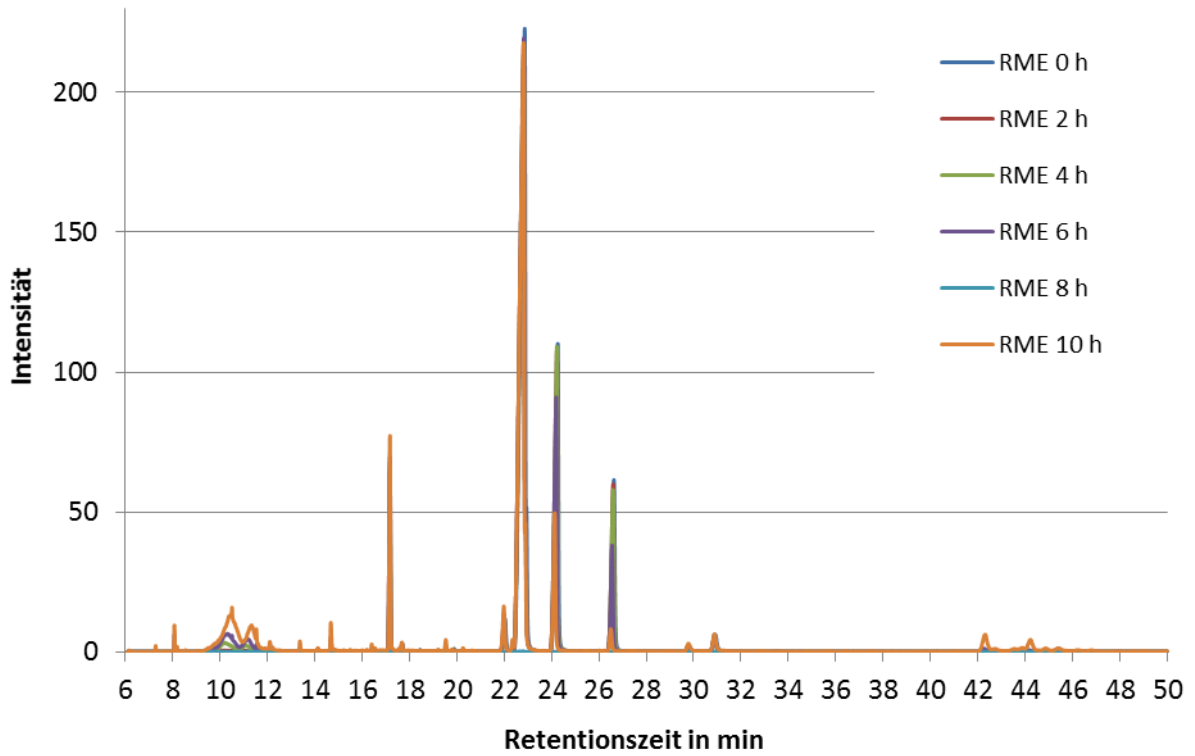


Abbildung 21: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben

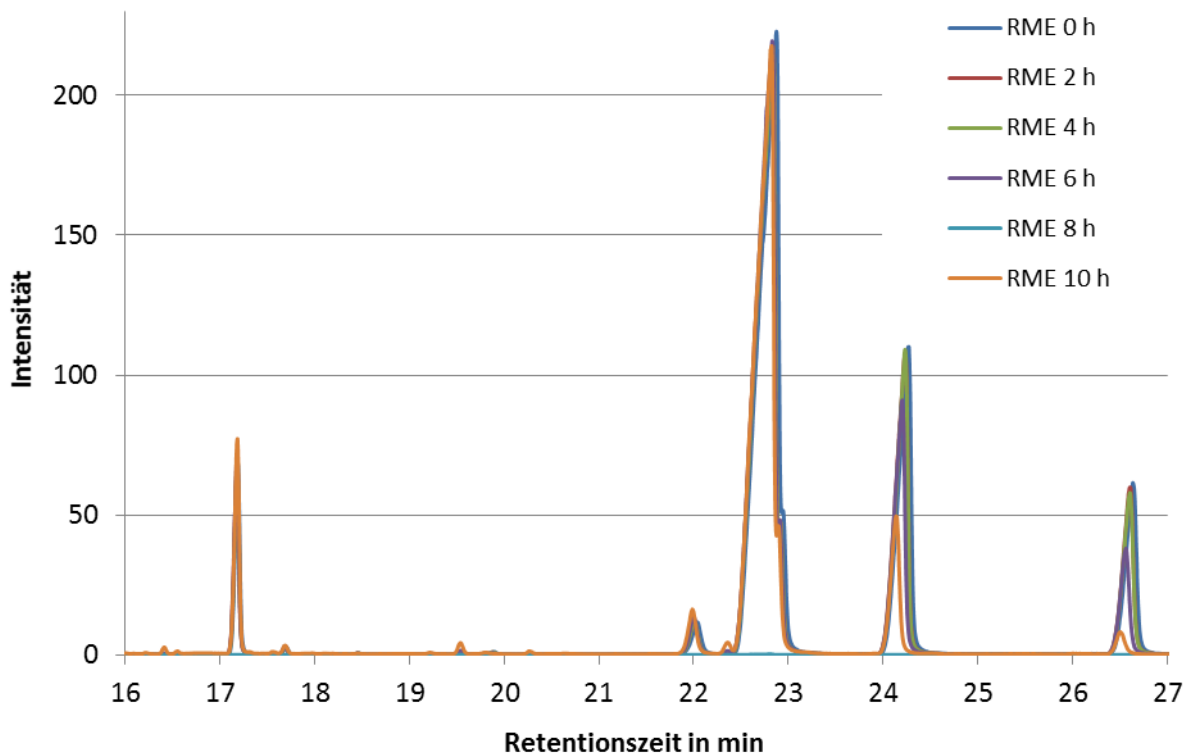


Abbildung 22: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 22 min und 27 min)



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

Die Auswertung der Chromatogramme bezüglich der drei oben genannten ungesättigten C18-Fettsäuremethylester erfolgte, indem Hexadecansäuremethylester (C16:0) zur Standardisierung eingesetzt wurde. Das ist möglich, da sich dieser bei den gewählten Alterungsbedingungen nachweisbar nicht abbaut (Staufenbiel und Geiser, 2011).

Die standardisierte Auswertung zeigt, dass innerhalb der Induktionszeit (siehe Kapitel 4.3.2), in keiner der Versuchsreihen ein nennenswerter Abbau der drei oben genannten ungesättigten Fettsäuremethylester festgestellt wird. Abbildung 25 zeigt, dass sofort nach Beginn der künstlich beschleunigten thermooxidativen Alterung von destilliertem RME im Rancimat der Abbau der ungesättigten Fettsäuremethylester beginnt. Der in Abbildung 26 dargestellte Verlauf der ungesättigten Fettsäuremethylesterkonzentration im hydrazidadditivierten destillierten RME zeigt deutlich, dass Pivalinsäurehydrazid (7,26 mmol/kg) deren Abbau um ca. eine Stunde verzögert. Dies bestätigte die Rancimat-Daten sowie die IR-spektroskopischen Untersuchungen.

Die Auswertung der Abbaugeschwindigkeiten zeigt, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit der Abbau in den einzelnen Proben nicht unterscheidet. C18:3 baut sich erwartungsgemäß am schnellsten ab. In den Versuchsreihen ist er ca. 4 Stunden nach Beginn der Alterung um ca. 80 % abgebaut. Ähnlich konstante Abbauraten können für C18:2 (ca. 45 % in 4 Stunden) und C18:1 (ca. 10 % in 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 erster Ordnung handelt. Dies ist eine weitere Bestätigung der Messergebnisse, die Staufenbiel und Geiser (2011) lieferten.

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 Luft Volumenstrom während des Versuchs wäre damit ein Einfluss der geringer werdenden zu alternden Probenvolumen im Rancimat nicht mehr auszuschließen.

Eine Methodenentwicklung zur gaschromatografischen Bestimmung des Abbaus der eingesetzten natürlichen und künstlichen Antioxidantien ist aufwendig und konnte deshalb im zeitlichen Rahmen dieses Projekts nicht verwirklicht werden. Die Proben der Alterungsversuche sind unter Stickstoffatmosphäre bei -8 °C gelagert, sodass die Durchführung dieser Messungen nach der nötigen Methodenentwicklung realisiert werden könnte.

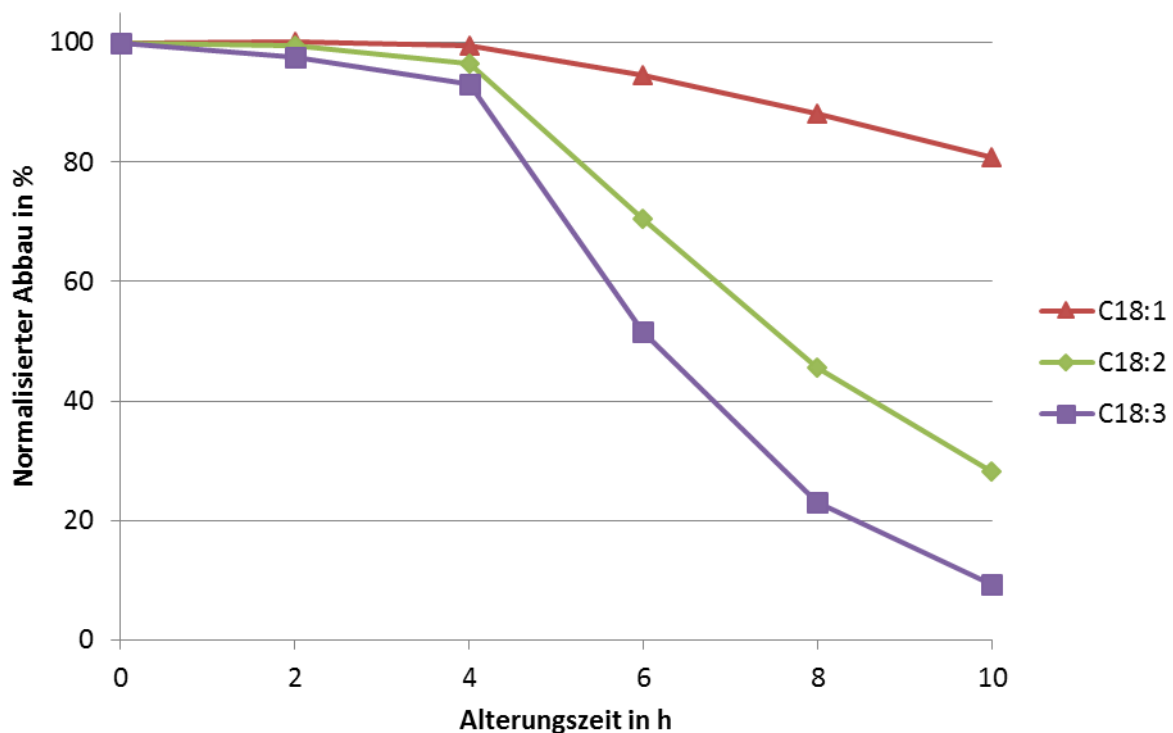


Abbildung 23: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) (Induktionszeit: 4,61 Stunden)

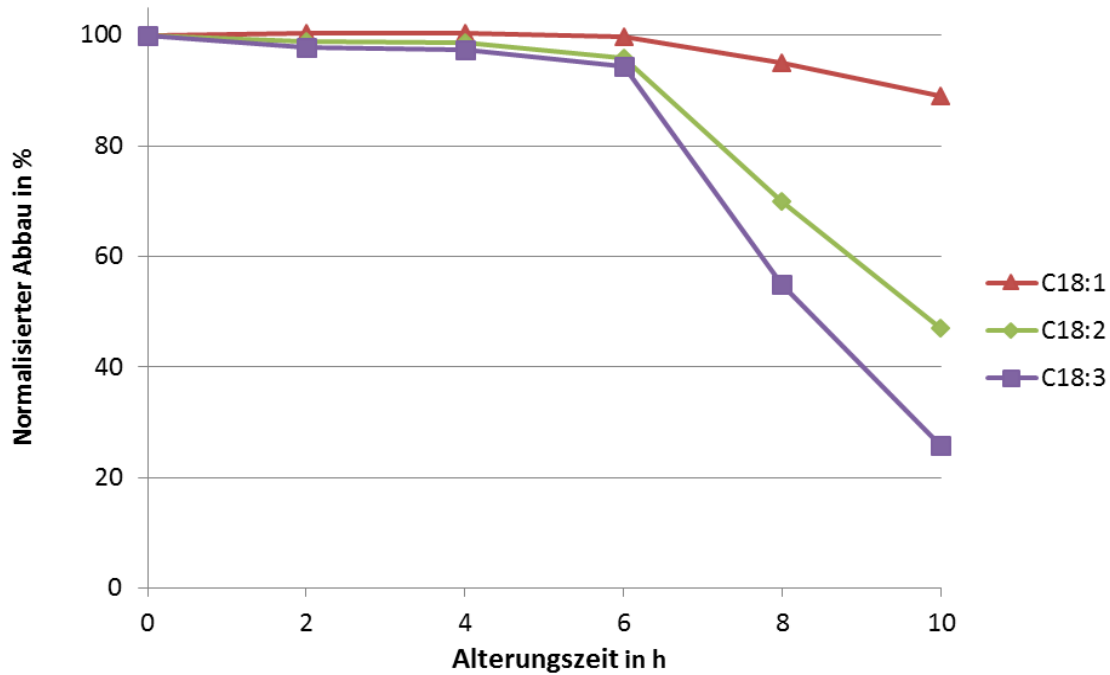


Abbildung 24: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 6,46 Stunden)

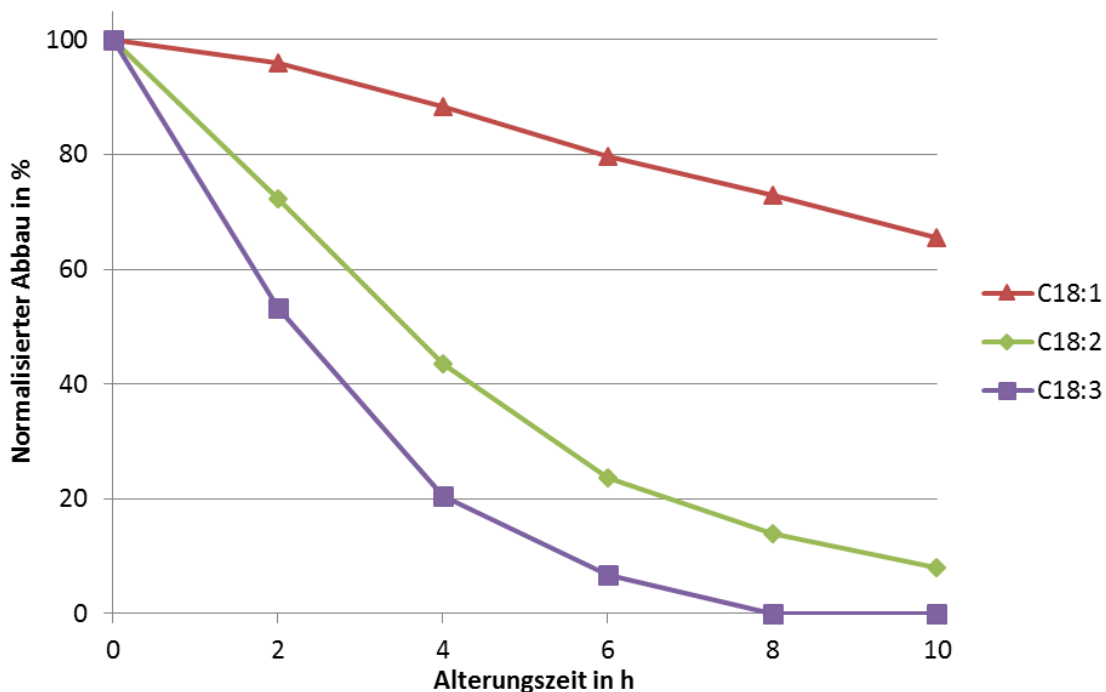


Abbildung 25: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) (Induktionszeit: 0,0 Stunden)

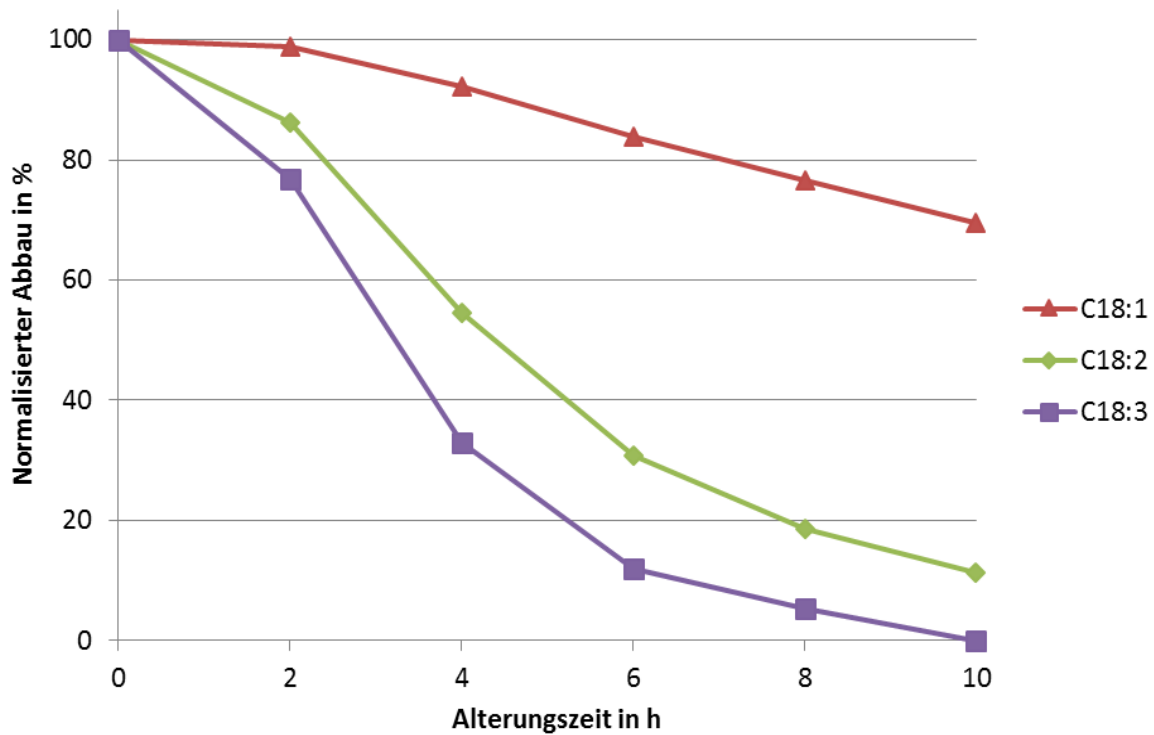


Abbildung 26: Normalisierter Abbau von Ölsäuremethylester (C18:1), Linolsäuremethylesters (C18:2) und Linolensäuremethylesters (C18:3) während der Rancimat-Alterung von B100 (RME destilliert) mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid (Induktionszeit: 1,03 Stunden)

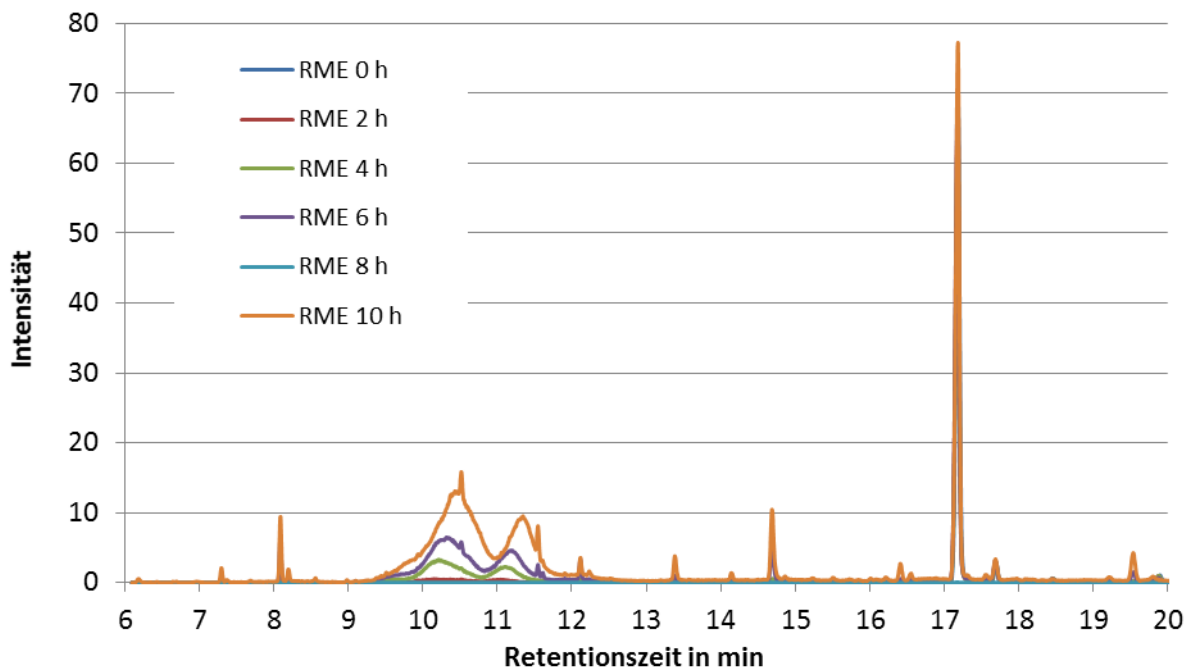


Abbildung 27: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 6 min und 20 min)

Die dargestellten Chromatogramme in Abbildung 27 zeigen den Bereich niedermolekularer Substanzen (Retentionszeitenbereich (RT) zwischen 6 min und 20 min). Hier finden sich 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), 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.

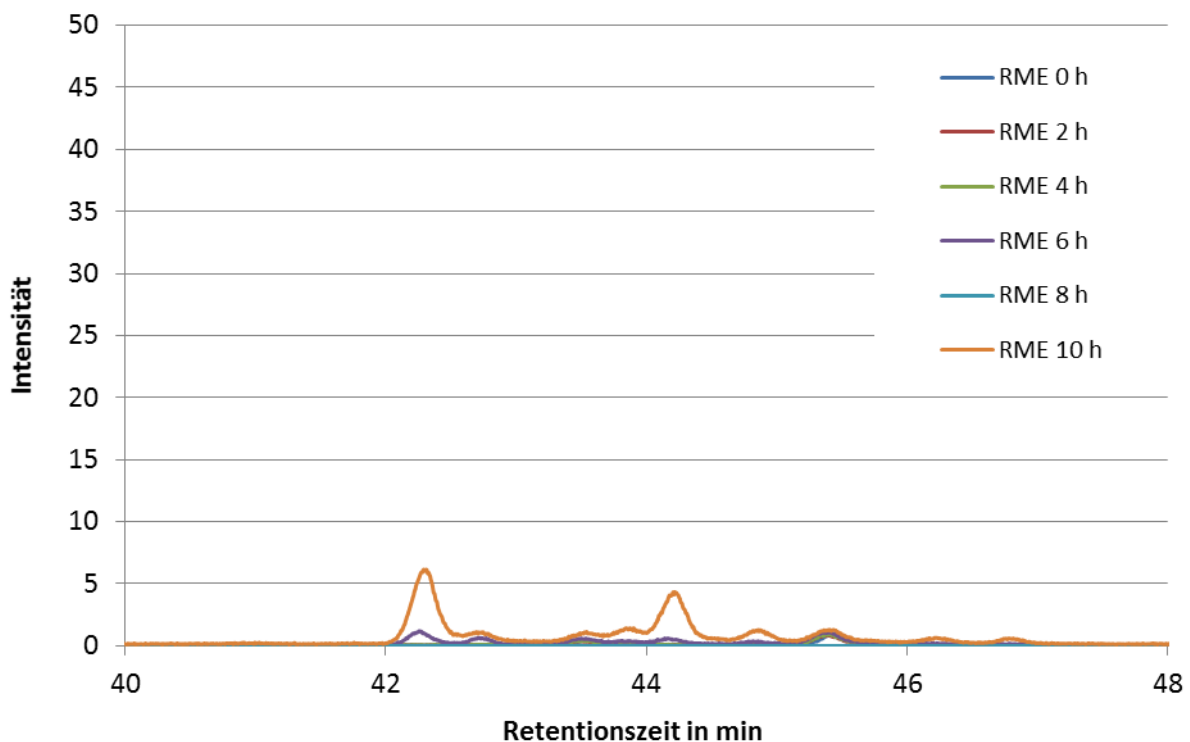


Abbildung 28: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 40 min und 48 min)

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 lediglich Epoxide nachgewiesen werden (Methyl 9,10-epoxyoctadecanoate in cis-Konformation (RT: 42,3 min) und trans-

Konformation (RT: 44,21 min)). Der Abbau dieser Epoxide nach komplettem Abbau aller C18:1-Moleküle, wie er durch Chuck et al. (2012) beschrieben wurde, konnte in diesen Untersuchungen aufgrund der auf zehn Stunden beschränkten Alterungszeit nicht dargestellt werden. (Chuck et al., 2012)

## 4.4 Ergebnisse der Stickoxidreduktionstests

### 4.4.1 AFIDA-Versuche

Zum Test der Additive bezüglich ihrer stickoxidreduzierenden Eigenschaften wurde die AFIDA-Brennkammer 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. Abbildung 29 zeigt den schematischen Aufbau der Brennkammer.

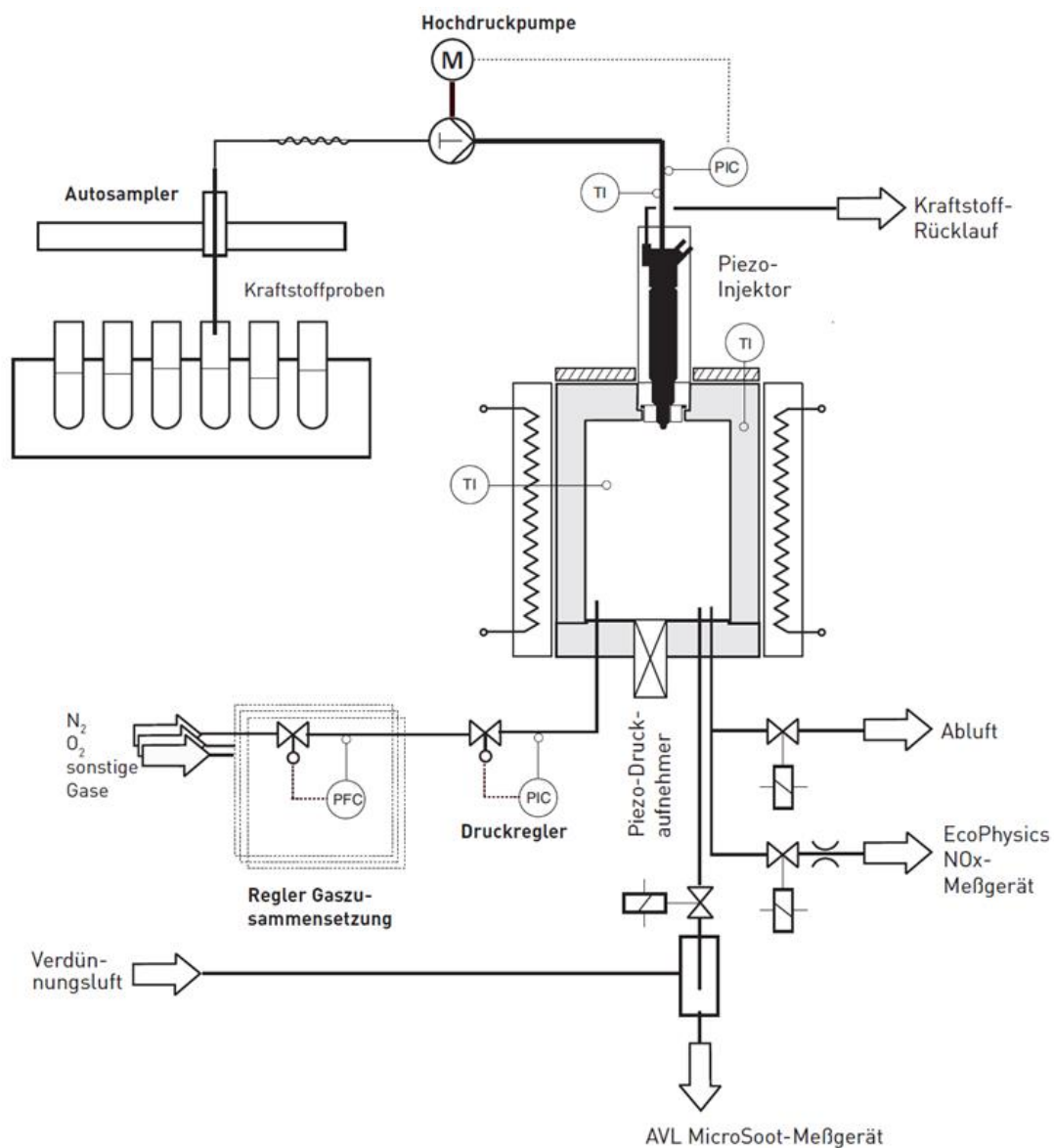


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer (Stein, 2013)

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. Alle Messungen wurden bei 650 °C Kammertemperatur, 15 bar Kammerdruck und 1000 bar Einspritzdruck durchgeführt. Vorteil der Brennkammer ist, dass im Vergleich zu Motorversuchen nur kleine Kraftstoffmengen von 40 mL benötigt werden, um einen ersten Überblick über die Wirksamkeit der Additive zu erhalten.

Die Verwendung der AFIDA-Brennkammer geht auf Tanugula (2010) zurück. In dessen Arbeit „Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NOx Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel fuels by SNCR“ wurde die AFIDA-Brennkammer erfolgreich zur Messung der Stickoxidreduktion mittels Hydraziden eingesetzt. Das weiterführende Projekt „Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO<sub>2</sub>-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt“ (Bär und Krahl, 2013) zeigte in einigen Messreihen ebenfalls einen konzentrationsabhängigen Einfluss von Hydraziden (Abbildung 30 und Abbildung 31), sodass für die vorliegende Arbeit ebenfalls die AFIDA-Brennkammer gewählt wurde, um einen Überblick über die Stickoxidreduktion durch die ausgewählten Hydraziden zu erhalten.

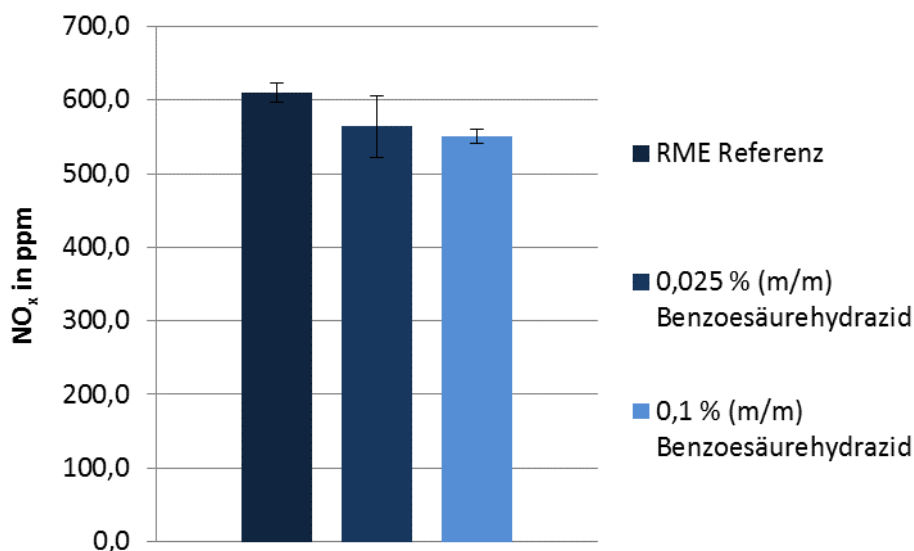


Abbildung 30: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Benzoessäurehydrazid additivierten Biodieselp Proben



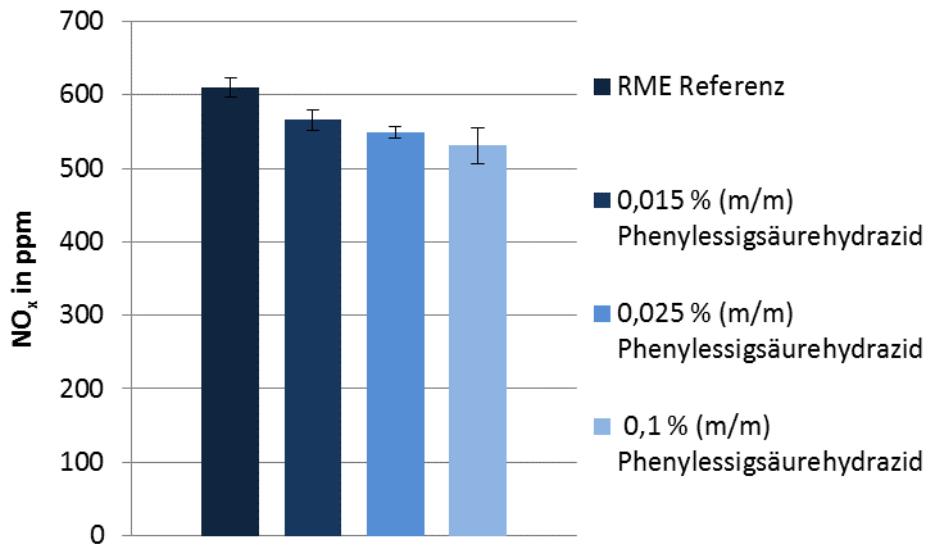


Abbildung 31: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Phenylhydrazid additivierten Biodieselproben

Zudem werden durch die Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft zwischenzeitlich immer wieder Stickoxidmessungen, die mittels der AFIDA-Brennkammer erzeugt wurden, veröffentlicht (UFOP, 2014). Hier wird angegeben, dass Messwertunterschiede von +/- 3 % normal sind. Der in den ersten Messreihen aufgetretene Drift der Stickoxidmessungen zwischen 1027 ppm und 1442 ppm – selbst für einen nicht additivierten RME – entsprach allerdings nicht diesen Spezifikationen, wodurch eine Aussage über den Einfluss von Hydraziden in den ersten untersuchten Proben (Abbildung 33 und Abbildung 34) nicht reproduzierbar dargestellt werden konnte. Die über 24 Stunden andauernde Messreihe zur Detektion des Drifts ist in Abbildung 32 dargestellt und zeigt die bei den Messungen aufgetretenen Stickoxidkonzentrationen in Abhängigkeit des Messzeitpunkts.

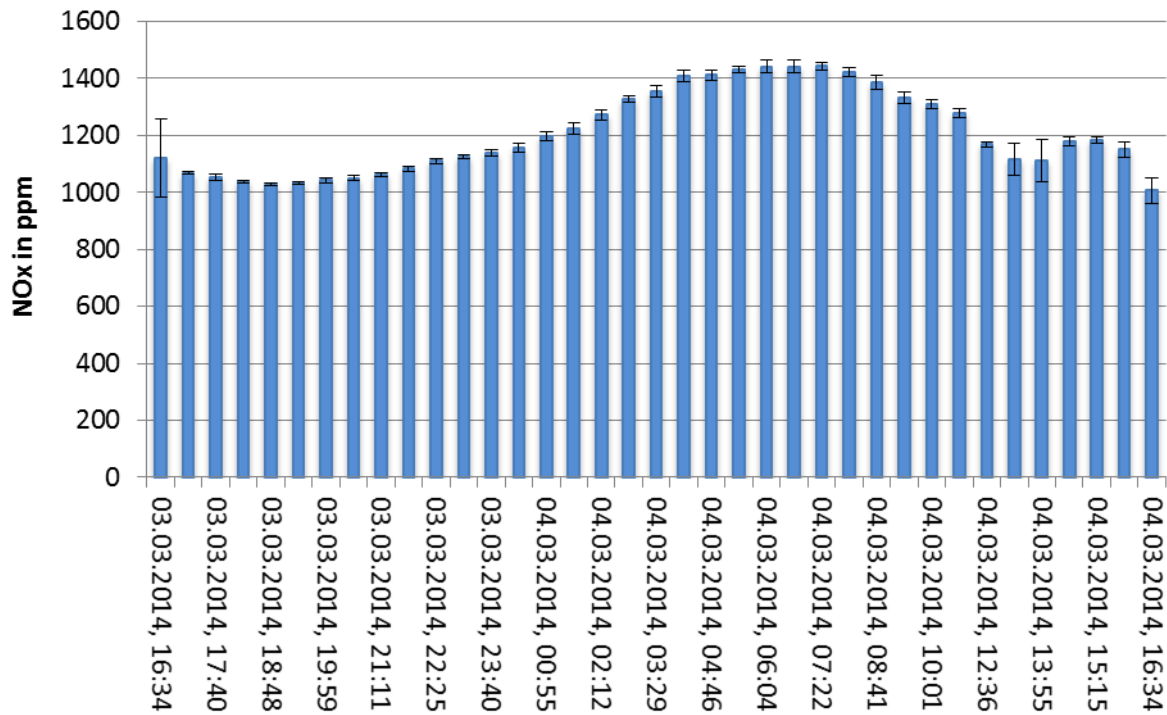


Abbildung 32: AFIDA-Brennkammer-Messungen über 24 Stunden verteilt mit B100 (RME)

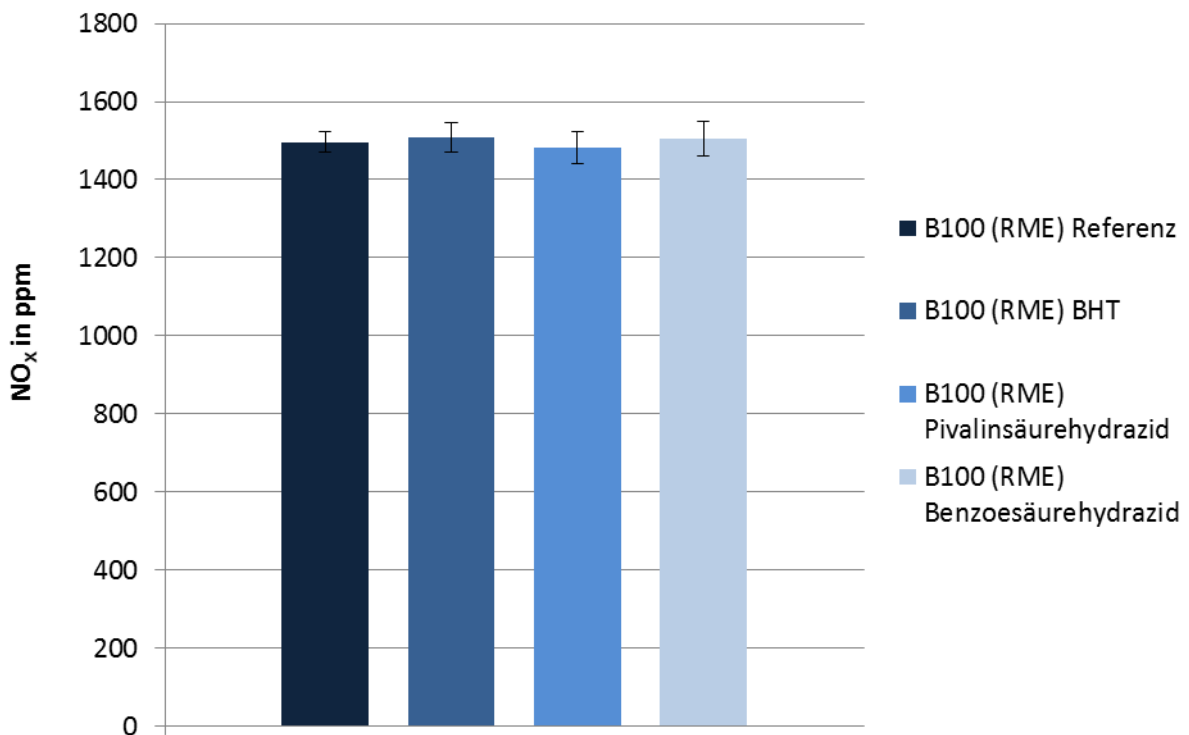


Abbildung 33: AFIDA-Brennkammermessung mit B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

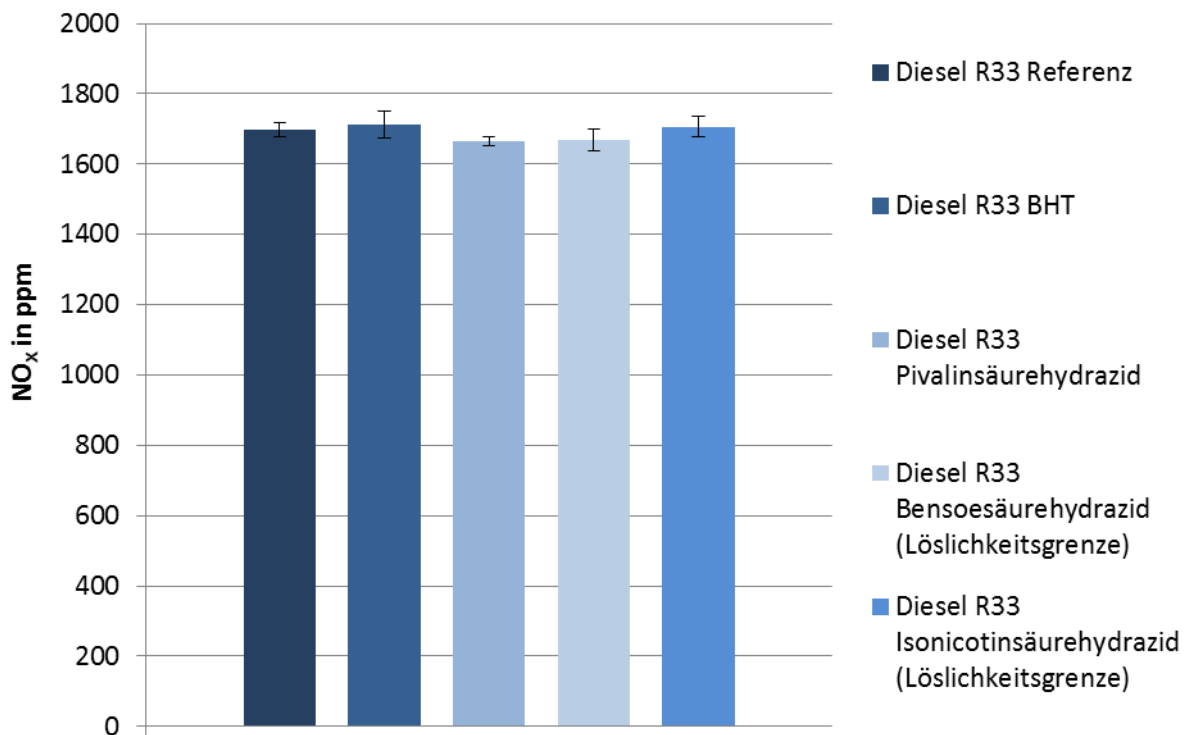


Abbildung 34: AFIDA-Brennkammermessung mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg bzw. Löslichkeitsgrenze)

Für den Drift in den Messreihen wurde seitens der ASG – Analytik Service Gesellschaft der Stickoxidanalysator der Firma Ecophysics verantwortlich gemacht. Nach dessen zeitintensiver Reparatur konnten zwei weitere Messreihen durchgeführt werden.

In einer der beiden Messreihen wurde als Brenngas nicht synthetische Luft, sondern ein Gemisch aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff verwendet. Hierdurch sollte gezeigt werden, ob die Hydrazide signifikante Mengen sogenannter Kraftstoffstickoxide verursachen, die entstehen wenn im Kraftstoff gebundener Stickstoff während der Verbrennung oxidiert. Da somit kein Luftstickstoff zur Verfügung steht, kann davon ausgegangen werden, dass die möglicherweise gebildeten Stickoxide nur auf Stickstoff, der im Kraftstoff gebunden ist, zurückzuführen sind.

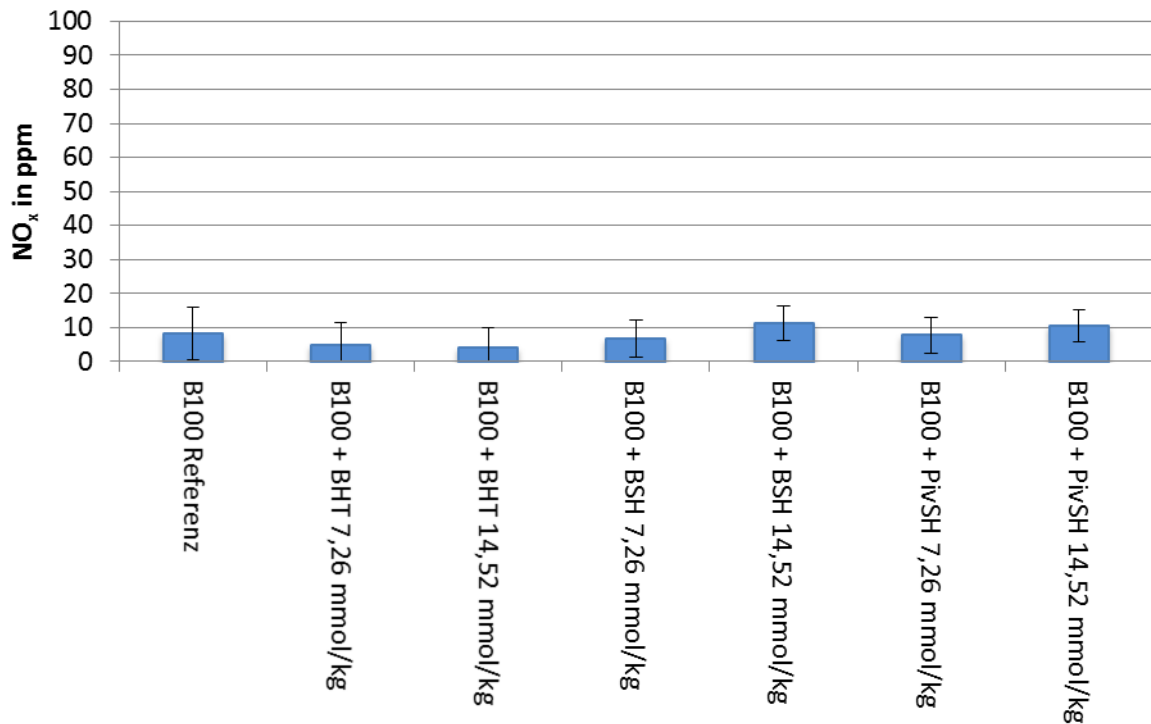


Abbildung 35: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen

Abbildung 35 zeigt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit der AIFDA-Brennkammer kein Anstieg der Stickoxidemissionen, der durch Additivierung mit Hydraziden verursacht ist, gefunden werden kann. Alle Messungen zeigen Stickoxidkonzentrationen von unter 20 ppm Kraftstoffstickoxiden.

Die zweite Messreihe nach Reparatur des Stickoxidanalysators diente der Absicherung der Ergebnisse der Messreihe, in der kein Einfluss der Hydrazide auf die Stickoxidemissionen gezeigt werden konnte (Abbildung 36).

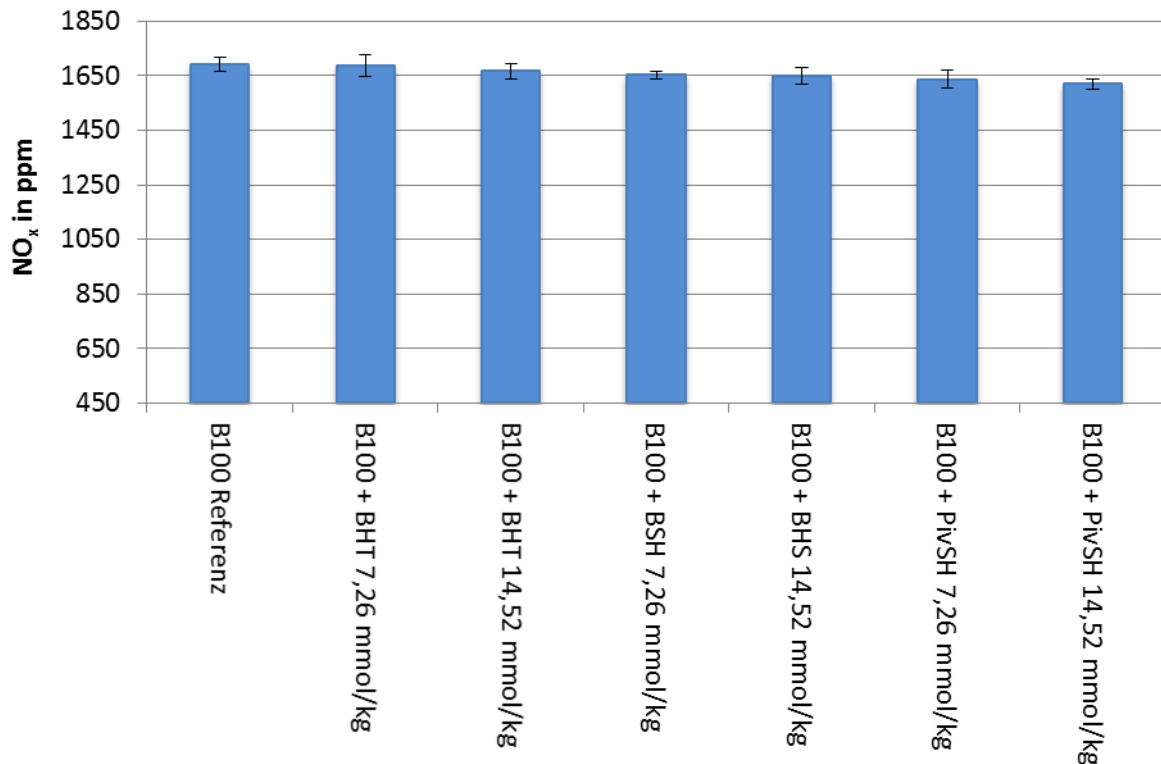


Abbildung 36: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen

Es zeigt sich, dass auch in der Wiederholungs-Messreihe mit den gleichen Proben 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. Auffällig ist dabei allerdings, dass auch BHT, welches bei Varatharajan et al. (2011) in einer Konzentration von 0,025 % (m/m) eine Reduktion von Stickoxiden um 14,51 % in Motorversuchen erreichte, in den hier dargestellten Brennkammerversuchen keine stickoxidreduzierende Wirkung aufweist. Varatharajan et al. (2011) verwendeten Jatropaölmethylester (JME) als Basiskraftstoff. Eine Wechselwirkung zwischen Bestandteilen von JME und BHT, welche eine solche Reduktion hervorrufen könnte, sind jedoch unwahrscheinlich, weshalb davon auszugehen ist, dass der Effekt auch bei Verwendung von RME sichtbar sein müsste.

Die jetzt gesammelten Ergebnisse stützten die Daten die durch Bär und Krahl (2013) gesammelt wurden. Dort wurde gezeigt, dass bei gleicher Additivkonzentration von 0,025 % (m/m) BHT in RME im Gegensatz zu den Motorversuchen von Varatharajan et al. (2011) mit JME ebenfalls keine

Wirkung durch BHT festzustellen war. Gegebenenfalls müssten seitens der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft gezielt Brennkammer und Motorversuche mit den gleichen Kraftstoffen durchgeführt werden, um eine Korrelation der Messwerte bzw. Anpassung der Brennkammerbedingungen vornehmen zu können, sodass eine Abschätzung der Stickoxidemissionen realistisch erfolgen kann.

Werden während der isochoren Verbrennung in der Brennkammer reduktiv wirkende Additive früher freigesetzt als während der nicht isochoren Verbrennung in Motorversuchen, könnten diese zum Zeitpunkt der Stickoxidentstehung bereits umgesetzt worden sein. Eine reduktive Wirkung auf Stickoxide könnte damit nicht festgestellt werden. Dies würde erklären, warum auch Butylhydroxytoluol keine stickoxidreduzierenden Eigenschaften in den Brennkammerversuchen zeigte.

Gezielte Vergleiche zwischen Motorversuchen und AFIDA-Brennkammerversuchen mit ausgewählten Kraftstoffen könnten zeigen, in welcher Größenordnung die Stickoxidemissionen korrelierbar und reduzierbar sind. Hierfür müssten Kraftstoffe ausgewählt werden, die im Motorversuch zu besonders hohen Stickoxidemissionen neigen (reiner Biodiesel) und getestet werden, ob und bei welchen Konzentrationen durch Additivierung der Kraftstoffe, im Motorversuch eine Reduktion der Stickoxide erreichbar ist.

#### 4.4.2 Motorversuche

Die Motorversuche wurden an einem wassergekühlten Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W durchgeführt (Tabelle 24).

Tabelle 24: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)

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

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 (Vellguth, 1987; Krahl, 1993; Schmidt, 2014). Abbildung 37, zeigt die Betriebspunkte sowie Bezeichnung und Angabe ihrer Zeitanteile im 5-Punkte-Test.

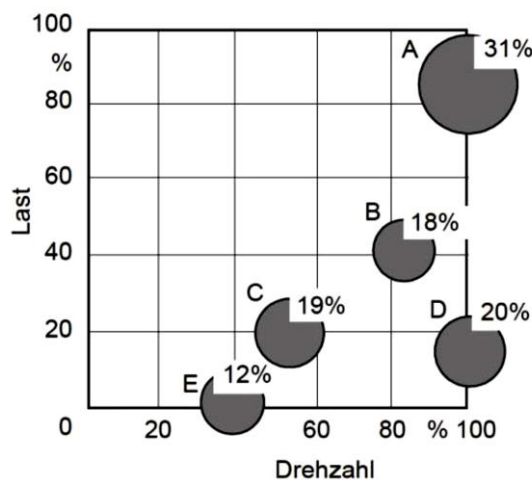


Abbildung 37: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests am Farymann Einzylinder-Dieselmotor

Die Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors unter den Versuchsbedingungen im 5-Punkte-Test sind in Tabelle 25 zu sehen.

Tabelle 25: 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

Als Kraftstoffe werden B100 (RME), B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) Benzoessäurehydrazid, B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) Pivalinsäurehydrazid und B100 (RME) mit 0,1 % (m/m) BHT eingesetzt. Die Konzentrationen wurden so gewählt, dass eine realistische Konzentration von Antioxidantien im Kraftstoff vorliegt und die Messdaten mit Literaturwerten verglichen werden können. BHT wurde getestet, da es unter anderem bei Varatharajan et al. (2011), Ileri und Kocar (2013) und Rizwanul et al. (2014) Stickoxidreduktionen in Motorversuchen zeigte.

Abbildung 39 stellt die prozentuale Abweichung der Stickoxidemissionen der additivierten Kraftstoffe bzw. des verwendeten reinen fossilen premium Kraftstoffs (Aral Ultimate Diesel) vom nicht additivierten RME (Referenz) dar. Jeder Kraftstoff wurde einmal an jedem Messpunkt für mindestens drei Minuten getestet, während die Stickoxidemissionen aufgezeichnet wurden. B100 (RME) wurde zu Beginn der Messungen und am Ende der Messungen getestet. Der Vergleich der additivierten Kraftstoffe mit dem B100 (RME) bezieht sich auf den Mittelwert aus beiden Messungen. Einen typischen Verlauf der Detektorsignale zeigt Abbildung 38. Die Spitze im Signal zwischen den Messpunkten D und E ist auf einen Messbereichssprung des Stickoxiddetektors zurückzuführen. Derartige fehlerhafte Messsignale sowie Ausreiser wurden in den Auswertungen ausgespart.



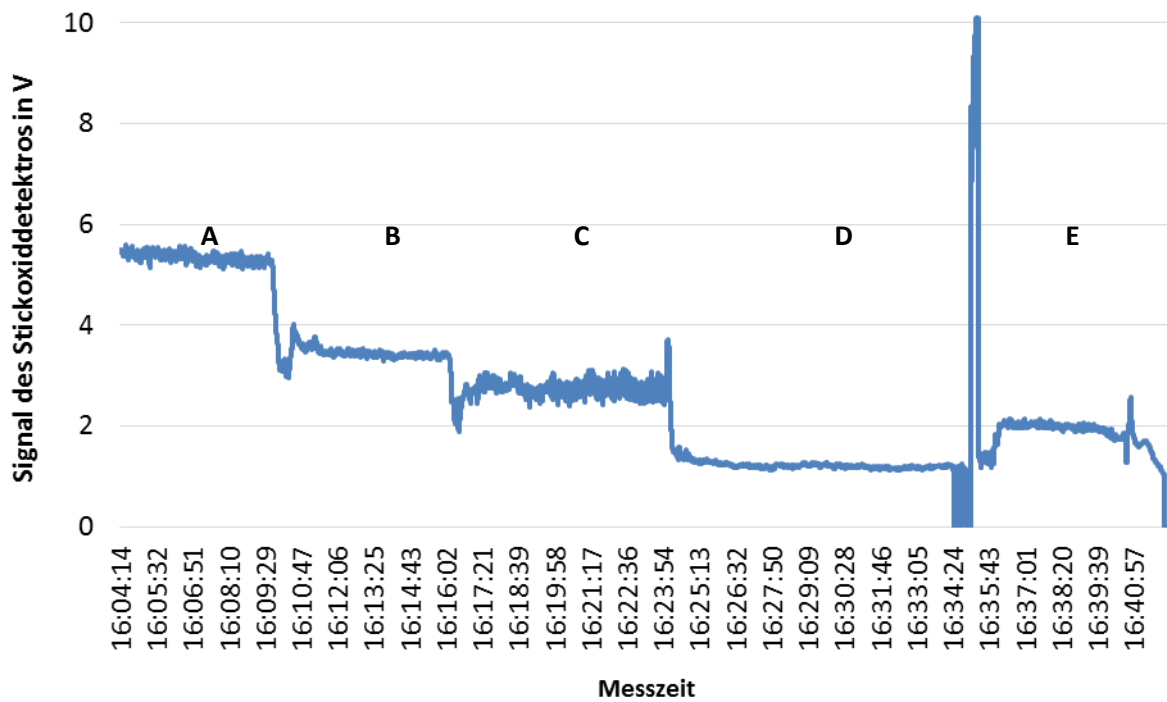


Abbildung 38: Messdaten des Stickoxiddetektors für typischen Motorlauf (RME mit 0,1 % (m/m) BHT)

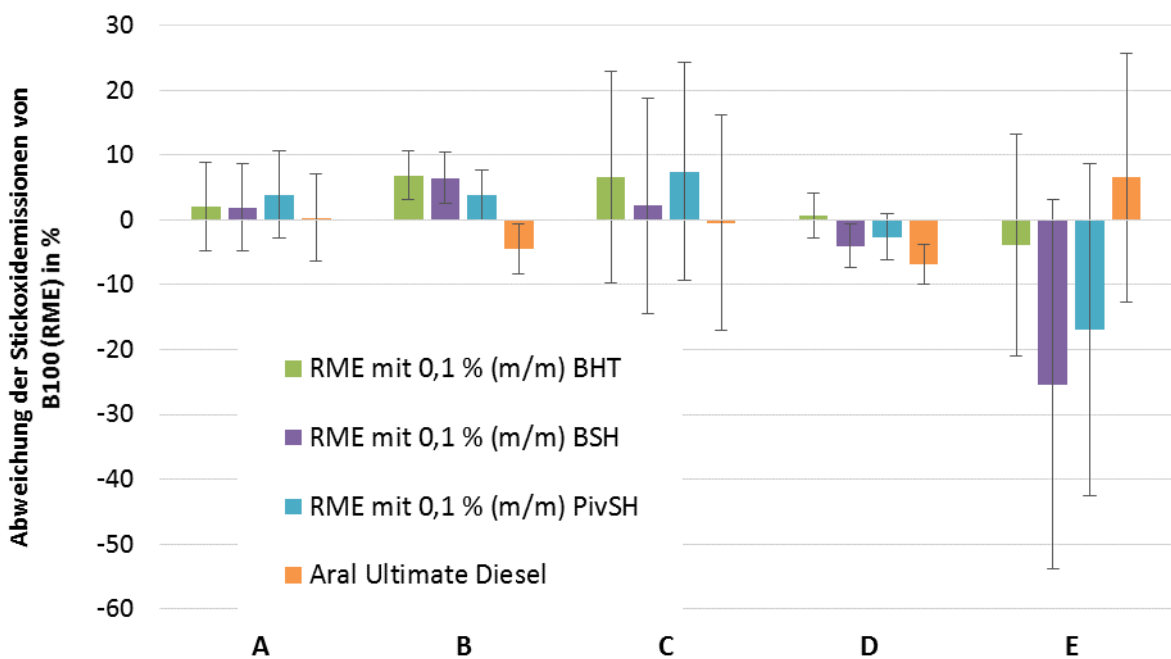


Abbildung 39: Abweichung der Stickoxidemissionen der untersuchten Kraftstoffe von dem als Referenz verwendeten RME

Es ist zu erkennen, dass in Messpunkt B für den mit BHT, Benzoessäurehydrazid und Pivalinsäurehydrazid additivierten Kraftstoff ein leichter Anstieg der Stickoxidemissionen auftritt. Die hier gezeigten Standardabweichungen zeigen allerdings nur die Abweichungen für jeweils einen Motorlauf pro Messpunkt und Kraftstoff. Die Abweichungen der beiden Messungen des B100 (RME) zeigen, dass bei Berücksichtigung mehrerer Messläufe pro Kraftstoff keine signifikanten Unterschiede zwischen den Emissionen zu erwarten sind (Abbildung 52).

In Messpunkt D konnten für Benoesäurehydrazid und den fossilen Kraftstoff (Aral Ultimate Diesel) eine leichte Verbesserungen der Stickoxidemissionen gezeigt werden. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass die Signifikanz der Unterschiede bei mehreren Motorläufen pro Kraftstoff nicht mehr gegeben ist.

In den Messpunkten 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 ließen.

Bemerkenswert ist, dass auch der mit BHT additivierte Kraftstoff keine signifikant verbesserten Stickoxidemissionen verursacht. Die tendenziell höheren Stickoxidemissionen bei Verwendung reinen Dieselkraftstoffs sind für den verwendeten Motortyp bekannt (Schmidt, 2014), bisher aber nicht restlos erklärt. Klassischerweise wird ein gegenteiliger Effekt beobachtet (EPA, 2002). Der Erklärungsansatz für die höheren Stickoxidemissionen von Biodiesel verglichen mit fossilem Dieselkraftstoff berücksichtigt Unterschiede im Kompressionsverhalten der Kraftstoffe (Boehman et al., 2004). Verglichen mit fossilen Kraftstoffen ist Biodiesel weniger kompressibel, was das Einspritzverhalten des Kraftstoffs beeinflusst. Eine kürzere Einspritzverzugszeit führt dazu, dass Biodiesel schneller in den Motor gelangt. Die Zündverzugszeit nimmt hierdurch zu und die maximale Zylindertemperatur steigt. 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). Eventuell sind die Einspritzverzüge des verwendete Pumpe-Düse-Einspritzsystem insgesamt kürzer verglichen mit Einspritzverzügen moderner Common-Rail-Einspritzsysteme, sodass der Unterschied zwischen Biodiesel und fossilen Dieselkraftstoffen beim verwendeten Farymann Motor keine Auswirkung auf die Stickoxidemissionen hat.

## 4.5 Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen

Es ist bekannt, dass die Bildung von Abgasen im Motor maßgebend vom Einspritzverhalten des jeweiligen Kraftstoffs abhängt (Tschöke, 2009). Das Verhalten des Kraftstoffs nach und während der Einspritzung wird durch die Oberflächenspannung des Kraftstoffs beeinflusst. Um zu untersuchen, ob eine Veränderung der Oberflächenspannung durch Hydrazide ein weiterer Faktor in der stickoxidreduzierenden Wirkung sein kann, wurden Oberflächenspannungen von additivierten und nicht additivierten Kraftstoffproben bestimmt und verglichen.

Ein Einfluss der Oberflächenspannung auf das Emissionsverhalten konnte z.B. im UFOP geförderten Projekt Rmax gezeigt werden (UFOP, 2014). 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).

Der 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.

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\rho v^2 L}{\sigma} \quad (4)$$

mit:

$\rho$  = Dichte

$v$  = Relativgeschwindigkeit des Tropfens zum umgebenden Medium

$\sigma$  = Oberflächenspannung

$L$  = charakteristische Länge

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

Die Oberflächenspannung des Kraftstoffs wird zu einem großen Teil durch die Polarität der Moleküle und deren Kettenlänge festgelegt. Abbildung 40 zeigt die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Anzahl von Kohlenstoffatomen für verschiedene Stoffgruppen (Rahman et al., 2014; Tschöke, 2009). 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 ihren aromatischen Säurerest zur Erhöhung der Oberflächenspannung beitragen könnten.

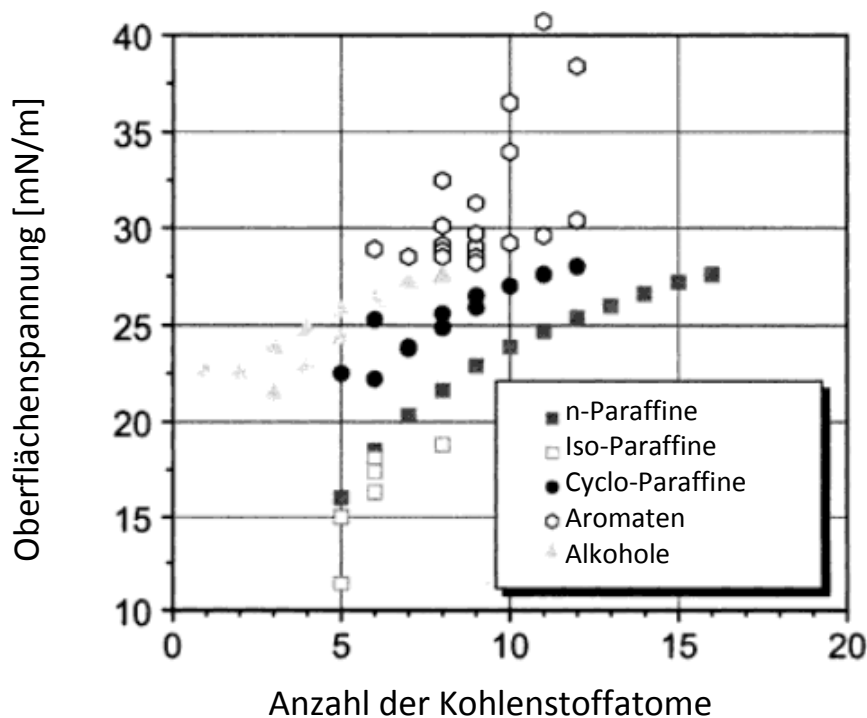
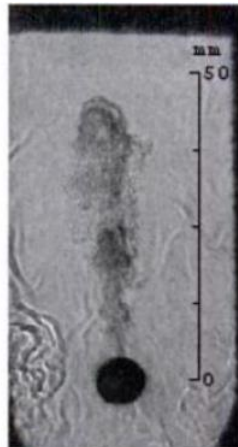


Abbildung 40: Oberflächenspannung verschiedener Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (nach Tschöke, 2009)

Abbildung 41 zeigt den Vergleich des Einspritzverhaltens eines konventionellen und eines bezüglich der Oberflächenspannung durch kürzere Kettenlängen modifizierten Kraftstoffs (Tschöke, 2009) bei einem Raildruck von 1000 bar.

Kleinere Molekülgrößen verkleinern die Oberflächenspannung, der Siedebereich wird kleiner und die Verdampfungsenthalpie größer. Eine bessere Kraftstoffaufbereitung ist die Folge, wodurch aufgrund des Partikel/NO<sub>x</sub>-Tradeoff-Effekt zwar weniger Partikelmasse gebildet wird, aber aufgrund höherer Verbrennungstemperaturen mehr thermisches Stickoxid gebildet werden könnte.



Kammertemperatur: 425 °C  
 Kammerdruck: 25 bar  
 Raildruck: 1000 bar

Abbildung 41: Kammeruntersuchungen zum Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf Zerstäubung und Verdampfung; Aufnahme des Einspritzstrahls 1 ms nach Einspritzbeginn (nach Tschöke, 2009)

Die hohe Polarität sowie die aromatischen Carbonsäurereste der besonders gut kraftstofflöslichen Hydrazide legen einen Einfluss auf die Oberflächenspannung des Kraftstoffs nah.

Einen Hinweis darauf, dass mit Hydraziden oberflächenaktive Substanzen vorliegen, zeigt auch Abbildung 42. Die beispielhaft berechnete Oberflächenladung von Acethydrazid weist blau und rot gefärbte Bereiche auf, welche wiederum starke positive bzw. negative Partialladungen anzeigen. Die ausgiebigen Löslichkeitsversuche sowie die Bestimmung von Hansen-Löslichkeitsparametern, die von Bär und Krahl (2013) durchgeführt wurden, zeigen ebenfalls die hohe Polarität der Hydrazide. Diese hohe Polarität der Hydrazide ist gegebenenfalls in der Lage, eine regelmäßige Anordnung der teilpolaren im Kraftstoff enthaltenen Biodieselmoleküle an der Kraftstoffoberfläche zu induzieren.

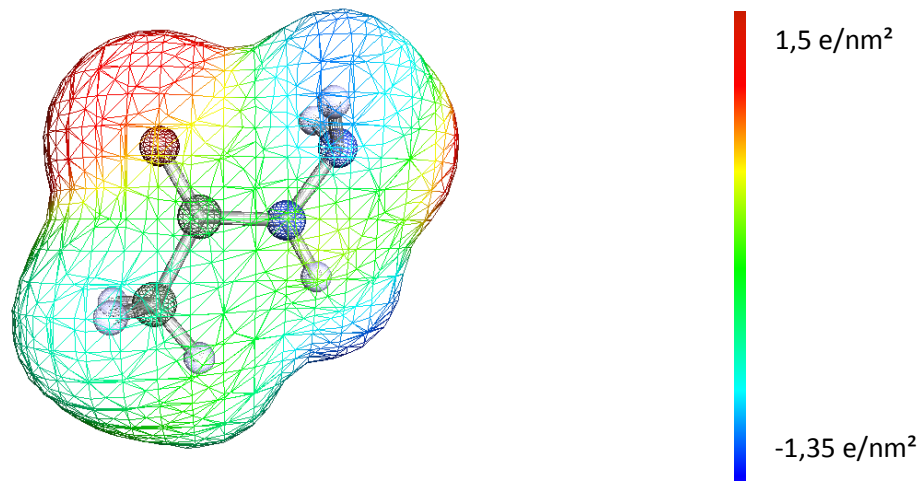


Abbildung 42: Oberflächenladung bzw. Polarität von Acetylenhydrazid; rote Bereiche zeigen starke negative Partialladungen; blaue Bereiche starke positive Partialladungen

Im Bericht des UFOP geförderten Projekts „Prüfstandsuntersuchungen zur Optimierung eines B100/HVO Kraftstoffgemisches für den Motorsporteinsatz“ (UFOP, 2014) wird vermutet, dass die günstigen Emissionswerte durch eine Veränderung der Oberflächenspannung in Bereichen von 27,46 mN/m und 29,18 mN/m erreicht wurden. Die mögliche Spannbreite, in der die Oberflächenspannung von Kraftstoffen theoretisch liegen kann, ist damit noch nicht ausgeschöpft. Die Erklärungsansätze für günstige Emissionen durch Veränderung der Oberflächenspannung könnten für den Fall einer Beeinflussung der Oberflächenaktivität durch Hydrazide erweitert werden und in Zukunft ein weiterer Aspekt der Additiventwicklung zur Stickoxidminderung sein.

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.

Um einen Überblick über die Oberflächenspannungen der Kraftstoffe zu erhalten, die ohne Additivierung möglich sind, wurden B0, B2, B7, B10, B20,

B30, B50 und B100 sowie Diesel R33 untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 43. 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. Diesel R33 hat eine Oberflächenspannung von 27,31 mN/m. Der niedrigere Wert bezüglich des untersuchten B7 ist vermutlich auf den niedrigeren Aromatengehalt 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 Aneinanderlagerung der Moleküle untereinander verursacht.

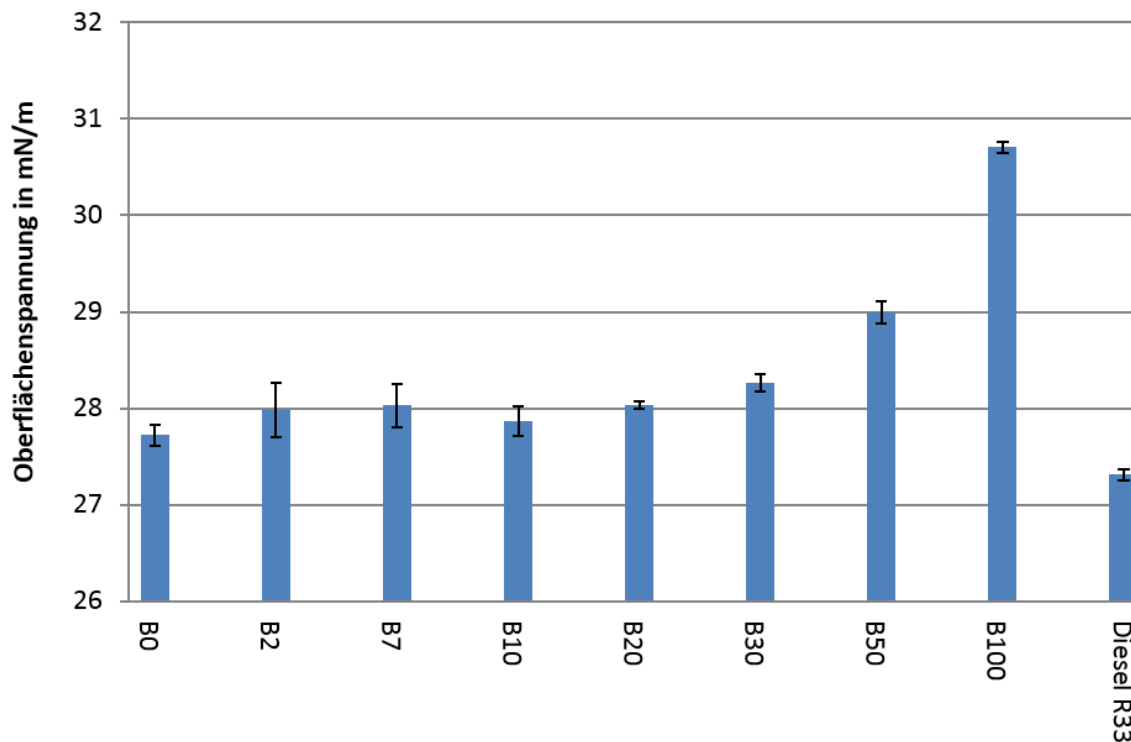


Abbildung 43: Oberflächspannungsmessungen für B0, B2, B7, B10, B20, B30, B50 und B100 sowie Diesel R33

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, B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol), B30, B100 und Diesel Regenerativ 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.

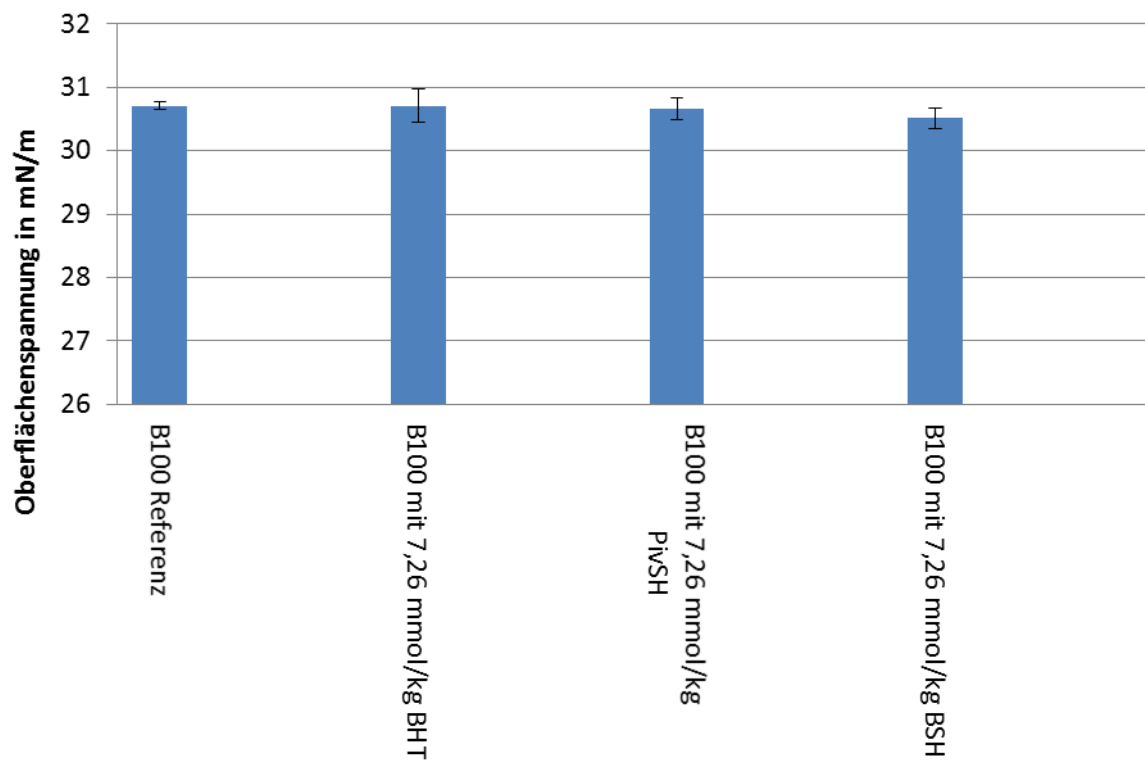


Abbildung 44: Oberflächenspannung von B100 und additivierten B100 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)



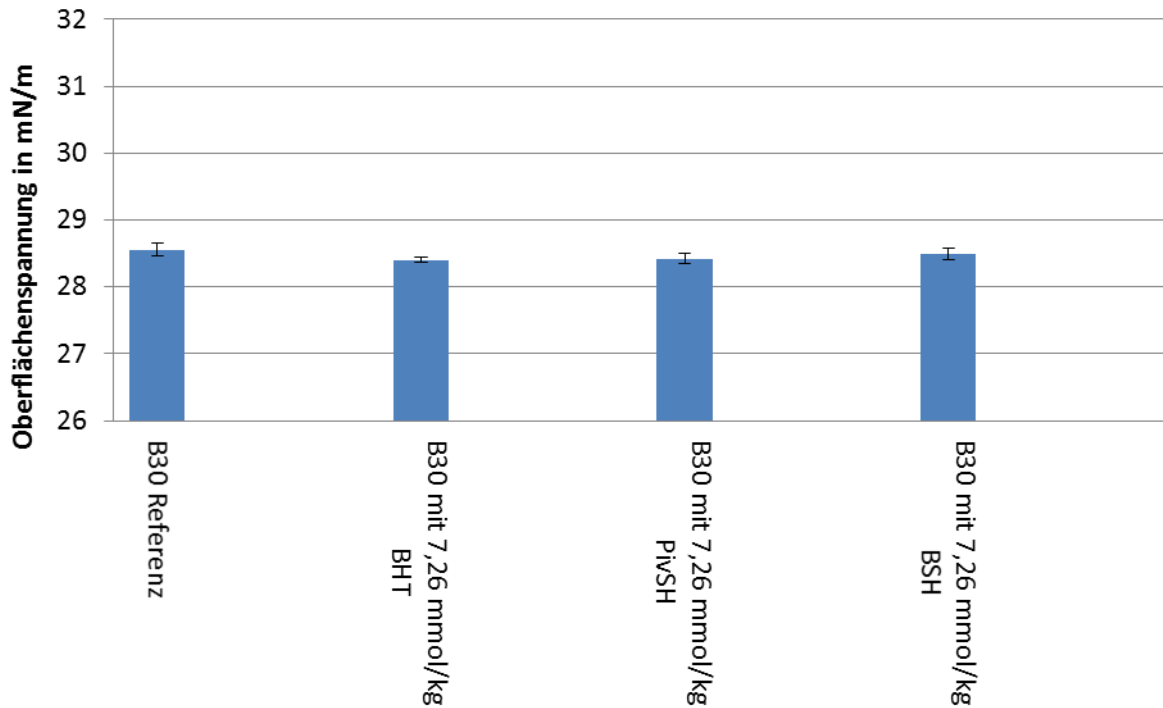


Abbildung 45: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

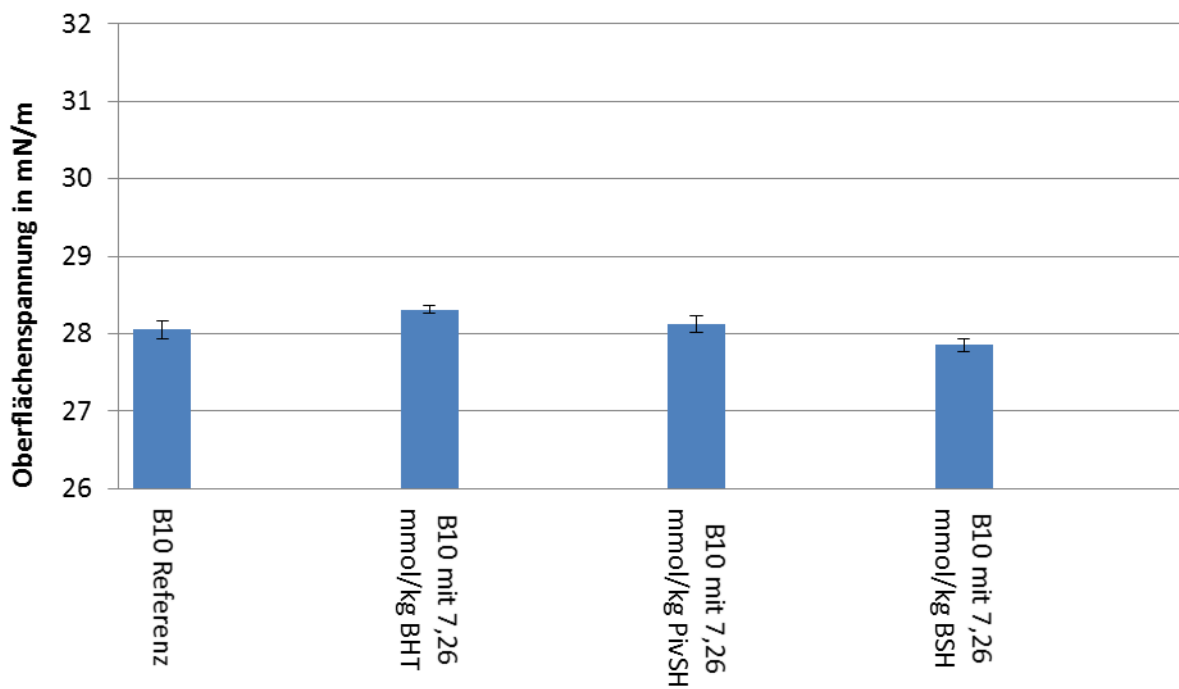


Abbildung 46: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

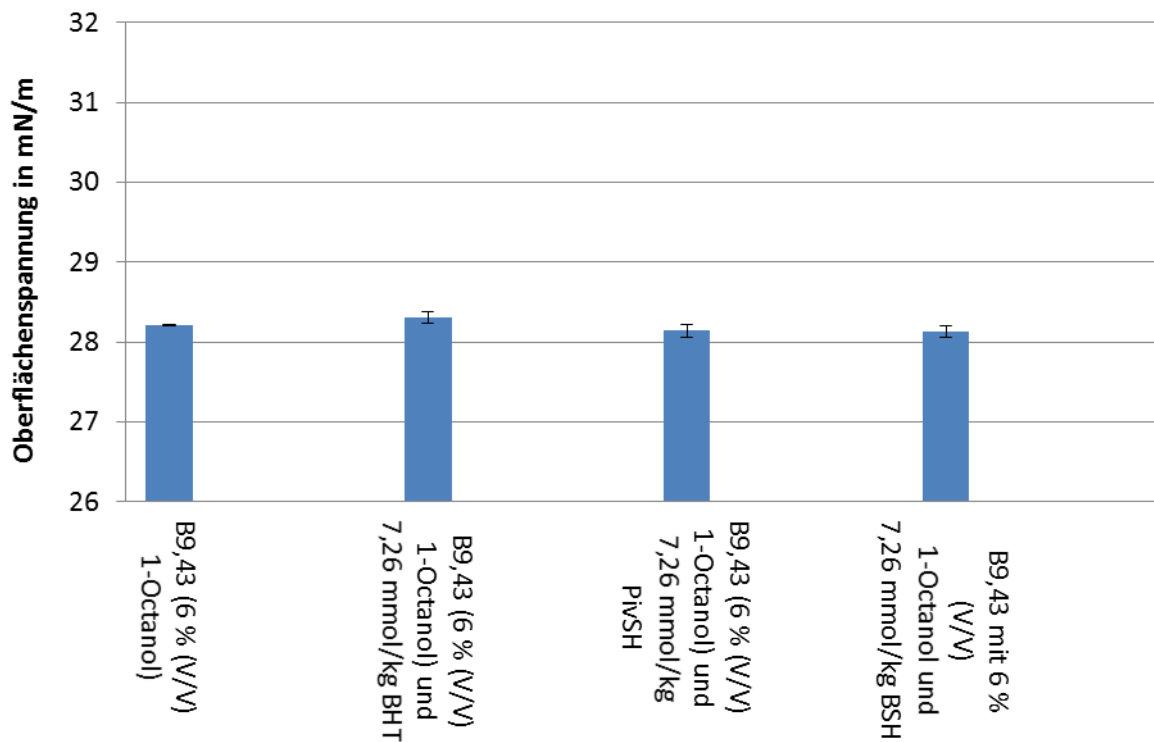


Abbildung 47: Oberflächenspannung von B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) und additivierten B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Die Untersuchung der Kraftstoffe (B100, B30, B10 und B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol)) zeigt, dass die Polarität der Hydrazide und die zusätzlichen aromatische Gruppe im Benzoessäurehydrazid in der untersuchten Konzentration die Oberflächenspannung nicht signifikant verändern konnten (Abbildungen 39 bis 40).

Die Hydrazide waren damit trotz ihrer großen Polarität nicht in der Lage, oberflächenwirksame Effekte auszulösen. 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 (Skrivanek, 2014). Zusätzlich kann die stabile Solvatisierung, wie sie die Löslichkeitsversuche nahelegen, eine geordnete Anreicherung der Hydrazide verhindern.

Zur Klärung, ob dies bei höheren Hydrazidkonzentrationen möglich ist, wurde in B100 die Konzentration von Pivalinsäurehydrazid von 7,26 mmol/kg auf 36,30 mmol/kg verfünffacht bzw. auf 86,87 mmol/kg verzwölffacht. 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 48.

Die Konzentration der Hydrazide reicht in keinem der Versuche aus, oberflächenaktive Effekte auszulösen. Einen Hinweis auf diesen Effekt gibt auch Abbildung 43. Erst ab einer Grenzkonzentration 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. Die Daten basieren auf Messung einer B0, B50 und B100 Probe. 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, ließe sich über Untersuchungen mit Modellsubstanzen untersuchen. 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.

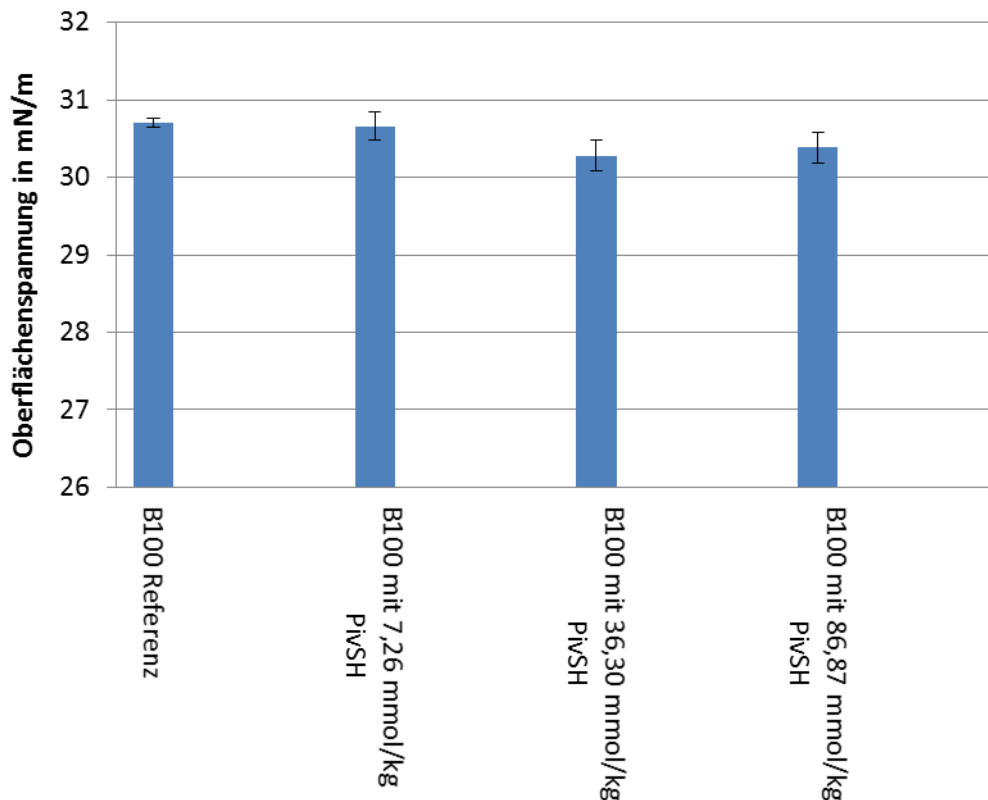


Abbildung 48: Oberflächenspannung von B100 und B100 additiviert mit 7,26 mmol/kg, 36,30 mmol/kg und 86,87 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid.

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 sie bei Tanugula (2010) verwendet wurde 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.

## 5. Zusammenfassung

Arbeitshypothese des Projekts war, dass Hydrazide in den Bildungsmechanismus von Stickoxiden (Zeldovich-Mechanismus) während der dieselmotorischen Verbrennung eingreifen können und so Stickoxidemissionen verringern sowie dass Hydrazide einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität von Kraftstoffen haben.

Krahl et al. (2010) konnten zeigen, dass durch Stearinsäurehydrazid Stickoxidemissionen bei Verwendung von Biodiesel in Brennkammerversuchen um bis zu 45 % reduziert werden können. Das vorgeschlagene Additiv konnte jedoch nur mittels großer Massen (2 % (m/m)) Lösungsvermittler in Kraftstoffen gelöst werden. Bär und Krahl (2013) fanden Hinweise, dass auch geringere Konzentrationen (0,1 % (m/m)) von Benzoesäurehydrazid und Phenyllessigsäurehydrazid in Brennkammerversuchen Stickoxidemissionen reduzieren. Gleichzeitig zeigte sich ein positiver Einfluss der verwendeten Hydrazide auf die Oxidationsstabilität. Durch gezielte Weiterentwicklung der Hydrazide könnten so die durch Biodieselbeimischungen verursachten höheren Stickoxidemissionen und die niedrigere Oxidationsstabilität durch ein einziges Additiv vermindert werden.

Die Hydrazid/Kraftstoff-Kompositionen wurden in der vorliegenden Arbeit so modifiziert, dass die Löslichkeit der Hydrazide verbessert und der Cold Filter Plugging Point (CFPP) der Lösungen bei einer Additivkonzentration von 7,26 mmol/kg um nicht mehr als 3 °C verschlechtert wurde. Zudem wurden ausgiebige Untersuchungen zum stickoxidreduzierenden und oxidationsstabilisierenden Effekt durchgeführt. Die Stickoxidemessungen mittels der AFIDA-Brennkammer der Firma ASG – Analytik Service Gesellschaft erwiesen sich als schwierig, da während des Projektzeitraums umfangreiche Modifikationen vorgenommen werden mussten, um einen Drift der Stickoxidemessungen zu beseitigen. Die von Bär und Krahl (2013) festgestellten Stickoxidreduktionen konnten nicht reproduziert werden. Durch Umstellung der Brennkammerladung von synthetischer Luft auf ein Gemisch aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff wurde gezeigt, dass die stickstoffhaltigen Hydrazide im Rahmen der Messgenauigkeit und bei den untersuchten Konzentrationen (bis zu 14,52 mmol/kg) keine zusätzlichen Kraftstoffstickoxidemissionen verursachen. Hierdurch können die stickstoffhaltigen Additive ohne negativen Einfluss auf die Stickoxidemissionen als hochwirksame Antioxidantien verwendet werden.

Durch das von der UFOP finanzierte Tensiometer konnte außerdem der Einfluss von Hydrazidbeimischungen auf die Oberflächenspannung getestet werden, welche eine maßgebliche Größe für das Einspritzverhalten, die Strahlausbreitung und die Emissionen von Kraftstoff ist. Es wurde gezeigt, dass die Additivierung mit Hydraziden in Konzentrationen von bis zu 86,87 mmol/kg keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat, sodass die von Krahl et al. (2010) und Bär und Krahl (2013) gemessenen Stickoxidreduktionen nicht hierauf zurückzuführen sind. Hiermit ist ein wichtiger Hinweis darauf gefunden, dass eine mögliche Stickoxidreduktion durch Hydrazide auf chemischem Weg erzielt wird und nicht physikalischer Natur ist. Die Oberflächenspannungsmessungen der Referenzkraftstoffe zeigen eine Spannbreite von 27,72 mN/m für B0, 30,71 mN/m für B100 und 27,31 mN/m für Diesel R33. Die große mögliche Spannbreite legt nahe, dass auch durch gezielte Anpassung der Oberflächenspannung eines Kraftstoffs und damit dessen Einspritzverhaltens eine Verbesserung von Emissionen zu erreichen ist.

Die an einem Einzylinder-Versuchsmotor des Fabrikats Farymann Diesel 18 W durchgeführten Kraftstofftests (B100 (RME) mit Benzoessäurehydrazid, Pivalinsäurehydrazid bzw. Butylhydroxytoluol (BHT) (jeweils 0,1% (m/m)) zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Stickoxidemissionen. Der Vergleich zwischen dem B100 (RME) und einem reinen fossilen Dieselmotorkraftstoff (Aral Ultimate Diesel) zeigte ebenfalls keine Unterschiede auf. Die Standardabweichungen, welche durchschnittlich bei etwa 10 % liegen, verdeckten bei den Versuchen eventuell auftretende Effekte.

Die Messungen der oxidationsstabilisierenden Wirkung zeigten, dass bis auf Maleinsäurehydrazid alle 17 untersuchten Hydrazide in B100 (RME) einen positiven Einfluss auf die Oxidationsstabilität im Rancimat- und PetroOxy-Test haben. Zusätzlich konnte durch den Vergleich von Messungen mit destilliertem RME, in welchem keine natürlichen Antioxidantien enthalten sind, gezeigt werden, dass natürliche Antioxidantien und Hydrazide ein Antioxidantiensystem bilden und einen synergistischen Effekt hervorrufen.

Durch zusätzliche Additivierung von Diesel R33 Proben mit Hydraziden (0,12 % (m/m)) konnten diese in ihrer Oxidationsstabilität sowohl im Rancimat-Test wie auch im PetroOxy-Test durch Hydrazide verbessert werden. Der Vergleich bei konstanten Massenkonzentrationen zeigt allerdings, dass BHT die beste Wirkung aufweist.

Insgesamt konnte während des Projektverlaufs die stickoxidreduzierende Wirkung der Hydrazide nicht nachgewiesen werden. Die oxidationsstabilisierende Wirkung der Hydrazide konnte für verschiedenste Kraftstoffe und Kraftstoffkombinationen zweifelsfrei dargelegt werden. Weitere Tests zu synergistischen Effekten bei Antioxidantiensystemen könnten deren Potenzial zusätzlich erhöhen.

## Anhang

### Vollanalyse B100 (RME)

Tabelle 26: 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 <sup>3</sup>
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,465	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /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

1. \* 15.04. – 30.09. max. 0 °C

2. 01.10. – 15.11. max. -10 °C

3. 16.11. – 28.02. max. -20 °C

4. 01.03. – 14.04. max. -10 °C

\*\* eigene Messung: Oxidationsstabilität: 5,15 h; CFPP: -14 °C



## 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 wurde in der Vollanalyse die Oxidationsstabilität nicht getestet.

Tabelle 27: 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 <sup>3</sup>
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,465	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /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	- **	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

## Vollanalyse B0

Tabelle 28: Analysenergebnisse 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 <sup>3</sup>
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 <sup>3</sup>
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 <sup>2</sup> /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

## Vollanalysen B100 (UCOME)

Tabelle 29: Analysenergebnisse 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 <sup>3</sup>
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,520	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /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

Tabelle 30: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 23.08.2013  
Referenzdieselmkraftstoffs (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 <sup>3</sup>
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,490	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /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

Tabelle 31: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 22.08.2014  
Referenzdieselmkraftstoffs (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 <sup>3</sup>
Kin. Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	4,490	3,5	5,0	mm <sup>2</sup> /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

## Vollanalyse B10

Tabelle 32: Analysenergebnisse des B10

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 <sup>3</sup>
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 <sup>3</sup>
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 <sup>2</sup> /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

## Vollanalyse B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol)

Tabelle 33: Analysenergebnisse des B9,43 (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 <sup>3</sup>
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 <sup>3</sup>
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 <sup>2</sup> /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

## Vollanalyse Diesel R33

Tabelle 34: Analysenergebnisse des Diesel R33

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 <sup>3</sup>
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 <sup>3</sup>
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 <sup>2</sup> /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



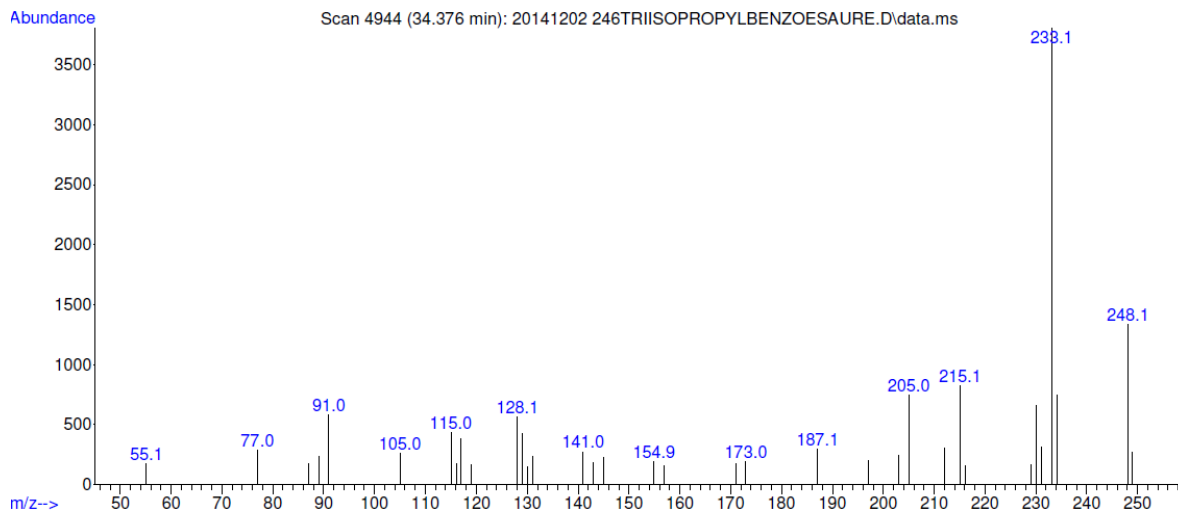


Abbildung 49: Massenspektrum der 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure

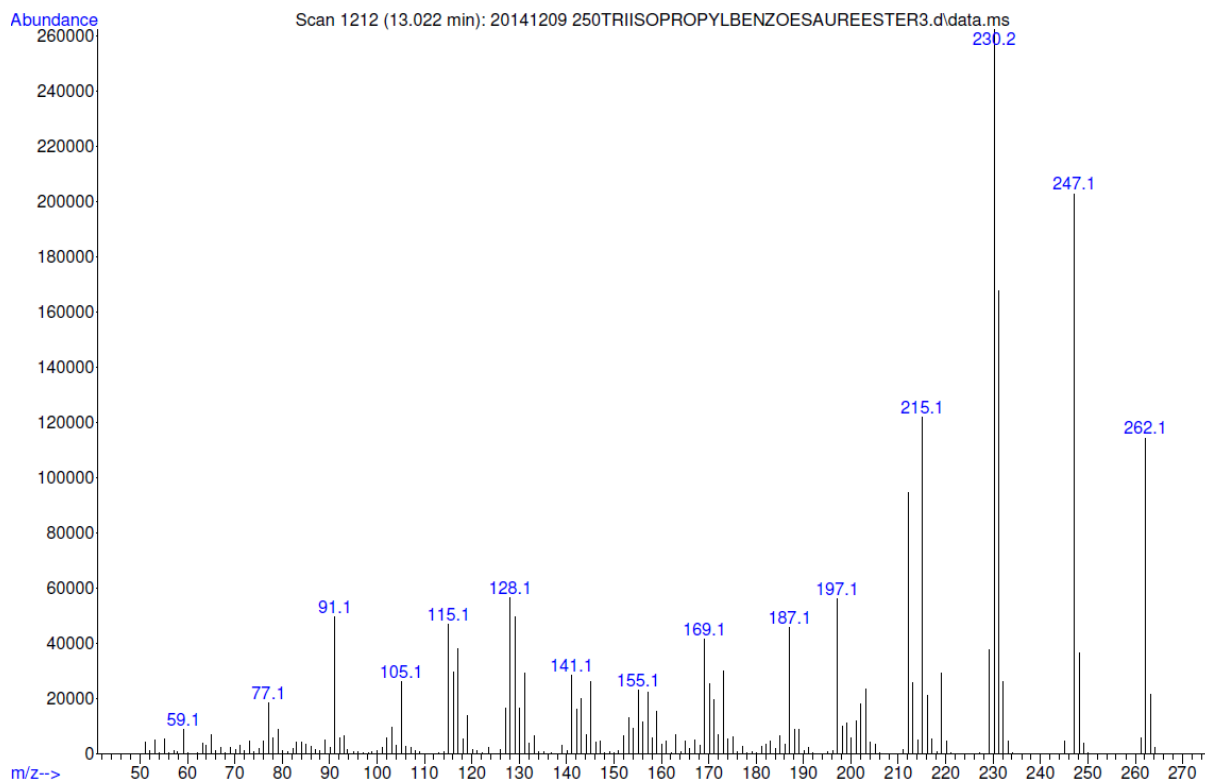


Abbildung 50: Massenspektrum des 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäuremethylesters

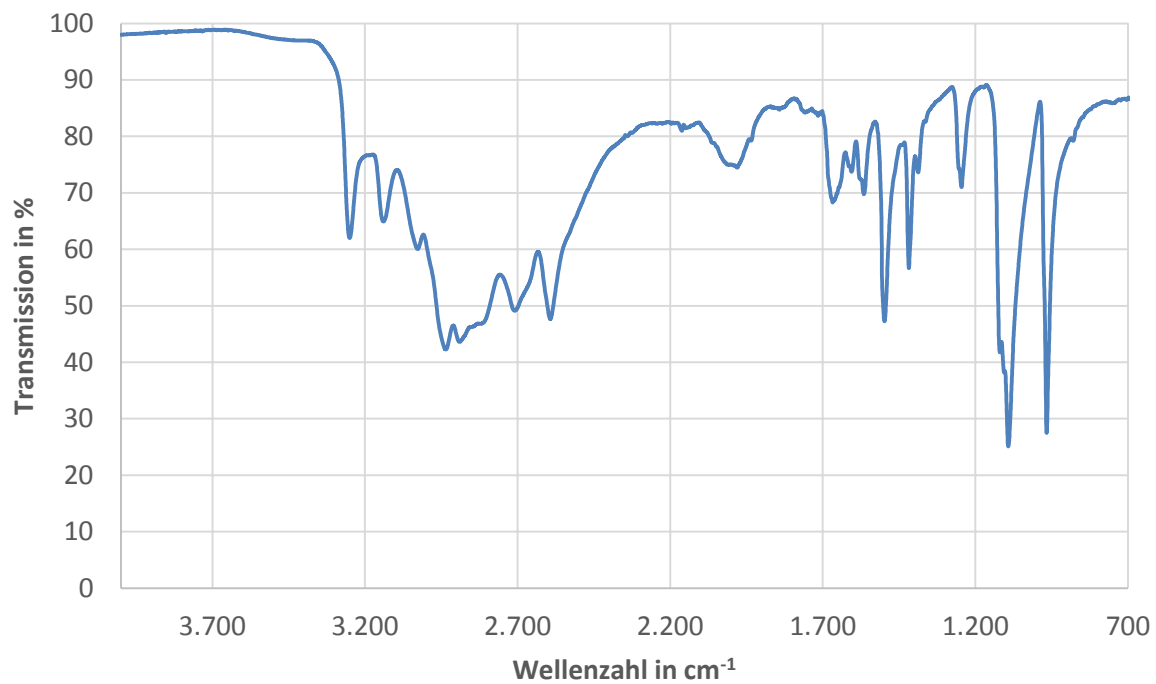


Abbildung 51: IR-Spektrum von 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid

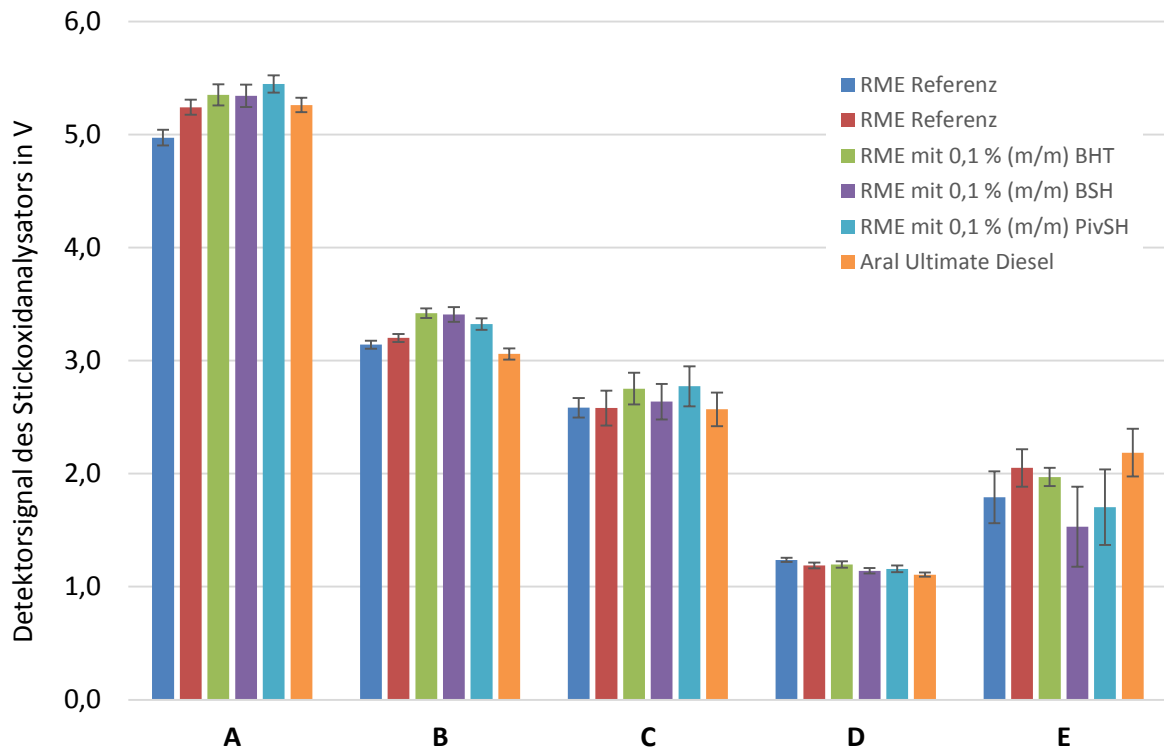


Abbildung 52: Detektorsignal des Stickoxidanalysators in V für die Motorversuche

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: allgemeine Strukturformel eines Carbonsäurehydrazids
- Abbildung 2: 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid
- Abbildung 3: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tri-tert-butylbenzoesäurehydrazid
- Abbildung 4: Schematische Darstellung des Synthesewegs von 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid
- Abbildung 5: Oxidationsstabilitätsmessung mittels Rancimat-Test (DIN EN 15751) und PetroOxy-Test (DIN EN 16091) in Abhängigkeit der Biodieselskonzentration
- Abbildung 6: Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen nach DIN EN 15751
- Abbildung 7: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und 7,26 mmol/kg Hydraziden
- Abbildung 8: Maleinsäurehydrazid (links) und die Enolform 3,6-Dihydroxypyridazin
- Abbildung 9: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) und B100 (RME) + 7,26 mmol/kg Maleinsäurehydrazid (Wiederholungsmessung)
- Abbildung 10: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B100 (RME) destilliert mit 7,26 mmol/kg Hydraziden
- Abbildung 11: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimat-Versuchen mit B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 12: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)
- Abbildung 13: Darstellung der Leitfähigkeitsmesskurven aus Rancimatversuchen mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 14: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 15: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 16: IR-Spektren von nicht gealtertem und 6 Stunden gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 17: IR-Spektren von nicht gealtertem und 2 Stunden gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 18: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 19: IR-Spektren von gealtertem und nicht gealtertem bzw. additiviertem und nicht additiviertem B100 (RME destilliert) (Wellenzahlenbereich 2900 – 3800 cm<sup>-1</sup>)
- Abbildung 20: Mesomere Grenzstrukturen von Carbonsäuren (Günzler und Gremlich, 2003)
- Abbildung 21: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben
- Abbildung 22: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 22 min und 27 min)
- Abbildung 23: 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 24: 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 25: 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 26: 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: 1,03 Stunden)
- Abbildung 27: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 6 min und 20 min)
- Abbildung 28: Chromatogramme der gealterten B100 (RME) Proben (Retentionszeitenbereich zwischen 40 min und 48 min)
- Abbildung 29: Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer (Stein, 2013)
- Abbildung 30: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Benzoesäurehydrazid additivierten Biodieselproben
- Abbildung 31: Konzentrationsabhängiger Vergleich der Stickoxidemissionen der mit Phenyllessigsäurehydrazid additivierten Biodieselproben
- Abbildung 32: AFIDA-Brennkammer-Messungen über 24 Stunden verteilt mit B100 (RME)
- Abbildung 33: AFIDA-Brennkammermessung mit B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 34: AFIDA-Brennkammermessung mit Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg bzw. Löslichkeitsgrenze)
- Abbildung 35: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Argon und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen
- Abbildung 36: AFIDA-Brennkammermessung mit Aufladung aus 79 % Stickstoff und 21 % Sauerstoff und verschiedenen Additivkonzentrationen
- Abbildung 37: Betriebspunkte, Bezeichnung und Angabe der Zeitanteile des 5-Punkte-Tests am Farymann Einzylinder-Dieselmotor
- Abbildung 38: Messdaten des Stickoxiddetektors für typischen Motorlauf (RME mit 0,1 % (m/m) BHT)
- Abbildung 39: Abweichung der Stickoxidemissionen der untersuchten Kraftstoffe von dem als Referenz verwendeten RME
- Abbildung 40: Oberflächenspannung verschiedener Stoffgruppen in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (nach Tschöke, 2009)
- Abbildung 41: Kammeruntersuchungen zum Einfluss der Kraftstoffzusammensetzung auf Zerstäubung und Verdampfung; Aufnahme des Einspritzstrahls 1 ms nach Einspritzbeginn (nach Tschöke, 2009)
- Abbildung 42: Oberflächenladung bzw. Polarität von Acethydrazid; rote Bereiche zeigen starke negative Partiaalladungen; blaue Bereiche starke positive Partiaalladungen
- Abbildung 43: Oberflächenspannungsmessungen für B0, B2, B7, B10, B20, B30, B50 und B100 sowie Diesel R33
- Abbildung 44: Oberflächenspannung von B100 und additivierten B100 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 45: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 46: Oberflächenspannung von B30 und additivierten B30 Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Abbildung 47: Oberflächenspannung von B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) und additivierten B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) Proben (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)

Abbildung 48: Oberflächenspannung von B100 und B100 additiviert mit 7,26 mmol/kg, 36,30 mmol/kg und 86,87 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid.

Abbildung 49: Massenspektrum der 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäure

Abbildung 50: Massenspektrum des 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäuremethylesters

Abbildung 51: IR-Spektrum von 2,4,6-Tri-isopropylbenzoesäurehydrazid

Abbildung 52: Detektorsignal des Stickoxidanalysators in V für die Motorversuche

## Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Untersuchte Hydrazide
- Tabelle 2: Untersuchte Antioxidantien
- Tabelle 3: Löslichkeit von Hydraziden in reinem B10-Kraftstoff
- Tabelle 4: Löslichkeit von Hydraziden in B9,26-Kraftstoff (8 % (V/V) Isoamylalkohol)
- Tabelle 5: Löslichkeit von Hydraziden in B9,43-Kraftstoff (6 % (V/V) 1-Octanol)
- Tabelle 6: Löslichkeit von Hydraziden in B9,43-Kraftstoff (8 % (V/V) 2-Hexyldecanol)
- Tabelle 7: Löslichkeit von Hydraziden in Diesel R33
- Tabelle 8: CFPP-Messwerte für B100 (RME) (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 9: CFPP-Messwerte für B10 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 10: CFPP-Messwerte für B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 11: CFPP-Messwerte für Diesel R33 (Additivkonzentration 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 12: CFPP-Messwerte für B7 mit 7,26 mmol/kg Pivalinsäurehydrazid
- Tabelle 13: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg); blau: Vergleichsantioxidans BHT; grün: verbesserte Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit BHT; rot: verschlechterte Oxidationsstabilität im Rancimat-Test verglichen mit B100 (RME)
- Tabelle 14: Wiederholungsmessungen der Oxidationsstabilität für B100 (RME) und B100 (RME) mit 7,27 mmol/kg Maleinsäurehydrazid
- Tabelle 15: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME destilliert) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 16: 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
- Tabelle 17: Fettsäuremuster eines RME aus 00-Raps und der beiden UCOME Chargen
- Tabelle 18: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B100 (RME destilliert) (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) (entspricht 8,81 mmol/kg))
- Tabelle 19: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B10 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 20: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem B9,43 (6 % (V/V) 1-Octanol) (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 21: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 0,12 % (m/m) bzw. Löslichkeitsgrenze)
- Tabelle 22: Ergebnisse der Rancimat- und PetroOxy-Versuche mit additiviertem Diesel R33 (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 23: Ergebnisse der Rancimat-Versuche mit B100 (RME) bzw. B100 (RME destilliert) und Pivalinsäurehydrazid (Additivkonzentration: 7,26 mmol/kg)
- Tabelle 24: Technische Daten des Einzylinder-Versuchsmotors (Technische Daten Farymann, 2008)
- Tabelle 25: Betriebsdaten des Farymann Einzylinder-Dieselmotors im 5-Punkte-Test
- Tabelle 26: Analysenergebnisse des B100 (RME) Referenzbiodiesels (ohne künstliche Additive)
- Tabelle 27: Analysenergebnisse des B100 (RME destilliert) Referenzbiodiesels
- Tabelle 28: Analysenergebnisse des B0 Referenzdieselmotors
- Tabelle 29: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 14.11.2013 Referenzdieselmotors (keine BHT-Beimischung)
- Tabelle 30: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 23.08.2013 Referenzdieselmotors (500 mg/kg BHT)

Tabelle 31: Analysenergebnisse des B100 (UCOME) Charge vom 22.08.2014  
Referenzdieselmotors (keine BHT-Beimischung)

Tabelle 32: Analysenergebnisse des B10

Tabelle 33: Analysenergebnisse des B9,43 (6 % (V/V 1-Octanol) Referenzdieselmotors

Tabelle 34: Analysenergebnisse des Diesel R33



## Literaturverzeichnis

AGQM; AGQM Research Report of No Harm Evaluation and Relative Efficiency of Oxidation Stabilizers for Fatty Acid Methyl Ester as Fuel Component, 2013.

Araújo, S. V., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C., 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, 2009.

Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Rola, E. M., Azevedo, D. C., 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, 2011.

Bär, F., Krahl, J.; Schaffung eines Kraftstoffs mit geringem NO<sub>2</sub>-Ausstoß und hohem Biogenitätsgehalt; Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, 2013.

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; Über das Hydrazid der Phenyllessigsäure; Dissertation; Heidelberg, 1898.

Buhler, A., Fierz-David, H. E.; Trimethylacetic acid. Preparation and degradation of pivalic acid azide; *Helvetica Chimica Acta*; 26; 2123–2136, 1943.

Chhetri, A., Watts, K.; Surface tensions of petro-diesel, canola, jatropha and soapnut biodiesel fuels at elevated temperatures and pressures; *Fuel*; 704–710, 104, 2013.

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.

Curtius, T., Struve, G.; Hydrazide und Azide organischer Säuren: Über Benzhydrazid; *Journal für Praktische Chemie*; 50; 295–310, 1894.

- Dellschaft; Über das Hydrazid und Azid der Palmitinsäure; Dissertation; Heidelberg, 1900.
- 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.
- Eisenbrand et al.; Römpp-Lexikon Lebensmittelchemie; Thieme; Stuttgart [u.a.]; XV, S. 687 - 1331, 2006.
- EPA; A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, 2002.
- Exarchos; Synthese und Untersuchung pentadentater Liganden und ihrer Lanthanoid(III)-Komplexe; Dissertation; Aachen, 2012.
- Fang, H. L., McCormick, R. L.; Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways, 2006.
- 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.
- Fuson, R. C., Horning, E. C.; Enediols. V. Hexaisopropylstilbenediols; Journal of the American Chemical Society; 11; 2962–2964, 62, 1940.
- Günzler und Gremlich; IR-Spektroskopie; Eine Einführung; Wiley-VCH; Weinheim; XIII, 352 S., 2003.
- 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.
- Häntsche, J. P.; Entwicklung und experimentelle Untersuchung einer Hochdruckpumpe für Ottokraftstoff basierend auf ingenieurkeramischen Gleitsystemen; Logos Verlag; Berlin; X, 205 S., 2010.
- Heywood, J. B.; Internal combustion engine fundamentals; McGraw-Hill; New York [u.a.]; XXIX, 930 S, 1988.
- Hopf, H.; Wortbeitrag am 6. Biokraftstoffsymposium der Hochschule Coburg am 27. und 28.02.2014.

Huheey und Steudel; 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, 2013.

Knorr, R., Pires, C., Behringer, C., Menke, T., Freudenreich, J., Rossmann, E. C., Böhrer, 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.

Krahl; Bestimmung der Schadstoffemissionen von landwirtschaftlichen Schleppern beim Betrieb mit Rapsölmethylester im Vergleich zu Dieselkraftstoff; Dissertation; Braunschweig, 1993.

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.

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, 2013.

McCormick, R. L., Alvarez, J. R., Graboski, M. S.; NO<sub>x</sub> Solutions for Biodiesel: Final Report Report 6 in a series of 6; National Renewable Energy Laboratory; NREL/SR-510-31465, 2003.

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.

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, 2013.

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.

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, 2014.

Newman, M. S.; A New Method for the Esterification of Certain Sterically Hindered Acids; Journal of the American Chemical Society; 9; 2431–2435, 63.

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.

Palash, S. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Arbab, M. I., Masum, B. M., Sanjid, A.; Impacts of NO<sub>x</sub> reducing antioxidant additive on performance and emissions of a multi-cylinder diesel engine fueled with Jatropha biodiesel blends; Energy Conversion and Management; 0; 577–585, 77, 2014.

Quigley, R.; Biodiesel: The good, the bad ... and additives; biofuels international; 2; 70–72, 2007.

Rahman, M., Pourkhesalian, A., Jahirul, M., Stevanovic, S., Pham, P., Wang, H., Masri, A., Brown, R., Ristovski, Z.; Particle emissions from biodiesels with different physical properties and chemical composition; Fuel; 201–208, 2014.

Rashedul, H., Masjuki, H., Kalam, M., Ashraful, A., Ashrafur Rahman, S., Shahir, S.; The effect of additives on properties, performance and emission of biodiesel fuelled compression ignition engine; Energy Conversion and Management; 348–364, 88, 2014.

Rizwanul Fattah, I., Hassan, M. H., Kalam, M. A., Atabani, A. E., Abedin, M. J.; Synthetic phenolic antioxidants to biodiesel: path toward NO<sub>x</sub> reduction of an unmodified indirect injection diesel engine; *Journal of Cleaner Production*; 82–90, 79, 2014.

Rizwanul Fattah, I., Masjuki, H., Kalam, M., Mofijur, M., Abedin, M.; 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, 2014.

Schmidt; Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffkomponenten in biodieselbasierten Mischkraftstoffen unter besonderer Berücksichtigung der Alterungsprodukte von Fettsäuremethylestern; *Dissertation*; Braunschweig, 2014.

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.

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.

Skrivanek, T.; Technical Consultant KRÜSS GmbH; telefonisch erhaltene Information; 24.11.2014

Smith, W. T., Mayer, C. F., Kook, C. S., Patterson, J. M.; Controlled pyrolysis of maleic hydrazide; *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*; 5; 611–617, 27, 1977.

Staufenbiel und Geiser; *Mathematische Modellierung der Biodieselalterung*; Projektarbeit; Coburg, 2011.

Stein, H.; Schematischer Aufbau der AFIDA-Brennkammer als Bild zugesendet; ASG - Analytik Service Gesellschaft, 2013.

Tanugula; *Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel Fuels by SNCR*; *Dissertation*; 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., 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.

Technische Daten Farymann; Datenblatt Farymann Diesel 15 W / 18 W; Lampertheim, 2008.

Thompson, M., Mu, B., Ewaschuk, C., Cai, Y., Oxby, K., Vlachopoulos, J.; Long term storage of biodiesel/petrol diesel blends in polyethylene fuel tanks; *Fuel*; 771–779, 108, 2013.

Tschöke; Diesel- und Benzindirekteinspritzung; Expert-Verl; Renningen; 432 S., 2009

UFOP; Prüfstandsuntersuchungen zur Optimierung eines B100/HVO Kraftstoffgemisches für den Motorsporteinsatz; RMax; UFOP-Schriften | Biodiesel & Co.; 1–25, 2014.

UFOP; Rohstoffbasis der Biodieselanteile in Dieselkraftstoffen; UFOP-Schriften | Biodiesel & Co., 2013.

Umweltbundesamt;

<https://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/luftschadstoffe/stickstoffoxide>;  
zitiert am 29.12.2014

Varatharajan, K., Cheralathan, M., Velraj, R.; Mitigation of NO<sub>x</sub> 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.

Wang, X., Huang, Z., Kuti, 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.

Zabicky; The chemistry of amides; Interscience; London, New York; xv, 927, 1970.

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.

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.

Zhu, J.-Y., Duan, Y.-Y., Yang, Z., Lin, H.; Factors influencing the surface tension of binary hydrocarbon mixtures; *Fuel*; 116–122, 116, 2014.



Herausgeber:

UNION ZUR FÖRDERUNG VON  
OEL- UND PROTEINPFLANZEN E.V. (UFOP)

Claire-Waldoff-Straße 7 · 10117 Berlin

info@ufop.de · www.ufop.de