

Kurzfassung

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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



1. Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

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

Politische und rechtliche Einordnung und Rahmenbedingungen von Biokraftstoffen

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

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

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

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

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

Herausforderungen bei der Verwendung von Biokraftstoffen

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

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

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

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

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

Tanugula zeigt 2010 in Brennkammerversuchen, dass Hydrazide in Konzentrationen von 2 % (m/m) in Rapsölmethylester Stickoxidemissionen um bis zu 45 % senken können. Die stickstoffhaltigen Additive, wie die von Tanugula (2010) untersuchten Hydrazide greifen vermutlich in den Bildungsmechanismus der Stickoxide ein und reduzieren diese schon während der Verbrennung. Die Herausforderung bei Verwendung von Hydraziden liegt darin, sie im Dieselmotorkraftstoff 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 teipolaren Matrices wie Biodiesel klein. Um dennoch wirksame Konzentrationen der Hydrazide im Kraftstoff lösen zu können, muss die chemische Struktur der Hydrazide so angepasst werden, dass die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt wird oder effiziente Lösungsvermittler gefunden werden.

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

1.2 Aufgabenstellung

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



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

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

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

2. Grundlagen

2.1 Dieselmotorische Verbrennung

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

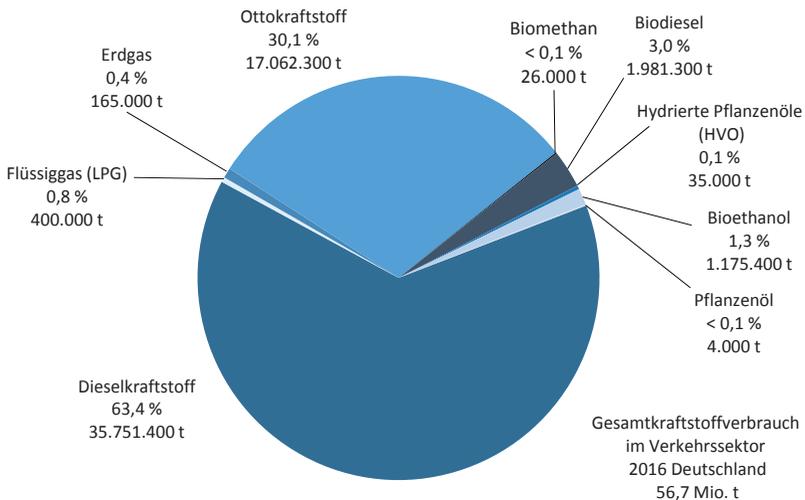


Abbildung 1: Kraftstoffverbrauch im Verkehrssektor 2016 in Deutschland (nach: Fachagentur Nachhaltige Rohstoffe e.V. (FNR), 2016)

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

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

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

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

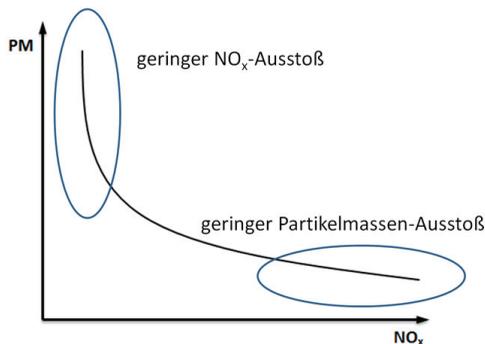


Abbildung 2: Schematische Darstellung des NO_x-Partikel-Trade-Offs

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