



UFOP-SCHRIFTEN | BIODIESEL & CO.

ABSCHLUSSBERICHT

Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Kraftstoffen und kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten in Plug-In-Hybrid-Electric Vehicle – Teilprojekt Untersuchung zusätzlich stabilisierter Dieselmotorkraftstoffblends

Autoren

Sebastian Feldhoff | OWI – Oel-Waerme-Institut gGmbH

Olaf Schröder, Jens Staufenbiel, Anja Singer | TAC – Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg

**Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen
Kraftstoffen und kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten
in Plug-In-Hybrid-Electric Vehicle – Teilprojekt
Untersuchung zusätzlich stabilisierter Dieseldieselkraftstoffblends**

UFOP-Nr.: 540/172

Abschlussbericht für die

Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V.

Sebastian Feldhoff, Olaf Schröder*, Jens Staufenberg*, Anja Singer*;

OWI – Öl-Wärme-Institut gGmbH, Kaiserstr. 100, 52134 Herzogenrath;

*TAC – Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg, Friedrich-
Streib-Str. 2, 96450 Coburg

1. Kurzfassung

Innerhalb des FVV Gesamtprojektes „Kraftstoffe für PHEV Fahrzeuge“ sollten die Wechselwirkungen zwischen kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten und Kraftstoffen und deren chemischen Komponenten bei einer längeren Lagerung von unterschiedlichen Kraftstoffen in PHEV Fahrzeugen unter anwendungsnahen Bedingungen ermittelt werden. Kraftstoffseitig sollten insbesondere gealterte Kraftstoffe und Kraftstoffblends, vorrangig aus Dieselkraftstoff und FAME, und synthetische Dieselkraftstoff wie HVO und GtL untersucht werden. Innerhalb des UFOP Teilprojektes wurde die Matrix mit vier Dieselkraftstoff-FAME-Blends erweitert, die speziell für PHEV-Anwendungen zusätzlich stabilisiert (additiviert) wurden. Die durchgeführte Langzeitlagerung stellte eine definierte und reproduzierbare Alterung der eingesetzten Diesel-FAME-Blends sicher. Die Blends wurden monatlich analytisch bewertet.

Die Stabilisierung der Diesel-FAME-Blends zeigte, trotz zum Teil bereits vorbeanspruchter FAME Qualitäten, eine Verminderung der Autoxidationsreaktionen über die Lagerzeit. Eine Erhöhung des Messwertes der Gesamtverschmutzung zeigte eine der Diesel-FAME Mischung zum Ende der Lagerung (ab 7. Monat).

Die Bestimmung des Wassergehaltes, der Säurezahl und der Oxidationsstabilitäten nach PetroOxy und nach Rancimat-Methode blieben unauffällig. Dies lässt auf eine ausreichende Stabilisierung der eingesetzten Kraftstoffmischungen schließen. Diese Folgerung spiegelt sich zusätzlich in der Betrachtung der Permittivität wieder, die über die Lagerungszeit von neun Monaten eine Schwankung der Messwerte im Bereich des systematischen Fehlers des Messaufbaus lieferte. Mit Hilfe der sehr sensitiven Fluoreszenzmessung konnten lediglich Änderungen in dem Diesel-RME/SME Blend mit den zwei Jahre vorgealterten FAME Mischungen detektiert werden. Während der Lagerungszeit von neun Monaten wurde so ein Anstieg in der Fluoreszenz detektiert, der darauf hindeutet, dass sich die chemische Struktur der Gemische geändert hat.

Vor dem Hintergrund des Anwendungsfalles in PHEV-Fahrzeugen, wird von einer deutlich verlängerten Verweilzeit des Kraftstoffes im Fahrzeugtank ausgegangen. Während der Kraftstoff in Dieselfahrzeugen etwa eine Verweilzeit von maximal 90 Tagen besitzt, werden im PHEV Fahrzeug, je nach Fahrverhalten, Verweilzeiten von mehreren Monaten (6-9 Monate) erwartet. Die Ergebnisse dieses Teilprojektes zeigten eine Stabilisierung der Diesel-FAME Mischungen über eine entsprechend lange Lagerzeit bei 40 °C.

2. Einleitung

Bis 2020 muss der durchschnittliche CO₂ Ausstoß einer Fahrzeugflotte eines Herstellers auf 95 g/km gesenkt werden [EU 2014]. Bis 2050 soll der Straßenverkehr nahezu klimaneutral sein, um die durchschnittliche Erderwärmung bis 2100 auf maximal zwei Grad Celsius zu begrenzen [FVV 2018]. Einsparungen beim durchschnittlichen Kraftstoffverbrauch einer Fahrzeugflotte sind damit notwendig und durch die Politik vorgeschrieben. Zur Erreichung dieser Ziele wird neben den Verbesserungen am Fahrzeug, wie bspw. eine Wirkungsgradsteigerung des Verbrennungsmotors oder eine Reduktion des Wind- und Reibwiderstandes des Fahrzeugs, auch ein erheblicher und schnellerer Ausbau des Hybridfahrzeugmarktes (insbesondere Plug-In-Hybrid-Electric-Vehicle, kurz PHEV) in Betracht gezogen. Mit der Einführung der PHEV-Fahrzeuge ist auch damit zu rechnen, dass die Kraftstoffe in Tanksystemen längere Verweilzeiten aufweisen, da der Elektromotor als Hauptantriebsmaschine genutzt werden kann.

Zur detaillierten Beurteilung des Alterungszustandes der Kraftstoffe bei der Betriebsweise von PHEV sind chemische und physikalische Untersuchungen und Befundungen von kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten wie das Tanksystem, der Vorförderpumpe, von Kraftstofffiltern, den Kraftstoffleitungen, der Hochdruckpumpe, des Rails und des Einspritzsystems erforderlich. Insbesondere bei langen Verweilzeiten im Kraftstoffversorgungssystem kann das Wechselwirkungsverhalten des Kraftstoffes nicht sicher vorhergesagt werden.

Innerhalb des Gesamtprojektes sollen die Wechselwirkungen zwischen kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten und Kraftstoffen und deren chemischen Komponenten bei einer längeren Lagerung von unterschiedlichen Kraftstoffen in PHEV Fahrzeugen unter anwendungsnahen Bedingungen ermittelt werden. Kraftstoffseitig sollen insbesondere gealterte Kraftstoffe und Kraftstoffblends vorrangig aus Dieseldieselkraftstoff und FAME und synthetische Dieseldieselkraftstoff wie HVO und GtL untersucht werden. Innerhalb des Teilprojektes wird die Matrix mit vier Dieseldieselkraftstoff-FAME-Blends erweitert, die speziell für PHEV-Anwendungen zusätzlich stabilisiert wurden.

3. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Teilprojektes sollte die Langzeitstabilität einer, auf PHEV-Anwendungen stabilisierten Diesel-FAME-Kraftstoff Matrix in einer Langzeitlagerung untersucht werden.

Im Dieselmotorkraftstoffbereich wird zurzeit flächendeckend ein Blend aus fossilem Dieselmotorkraftstoff mit bis zu 7 % Fettsäuremethylester angeboten. Gerade bei steigenden Anteilen an FAME steigt auch, in Abhängigkeit des Sättigungsgrades der FAME, die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von alterungsbedingten Reaktionsprodukten bei langen Lagerzeiten. Hierfür sind oxidative Prozesse verantwortlich, die zur Bildung von höhermolekularen Alterungsprodukten führt.

Innerhalb des Teilprojektes wurde daher die Nachstellung der dieselseitigen Kraftstoffalterung durch eine Einlagerung von Diesel-FAME Mischungen mit einer, speziell auf PHEV-Anwendungen ausgelegten, Stabilisierungsadditivierung durchgeführt. In Abbildung 1 ist das Teilprojekt der Einlagerungsversuche als Teil des Gesamtprojektes dargestellt.

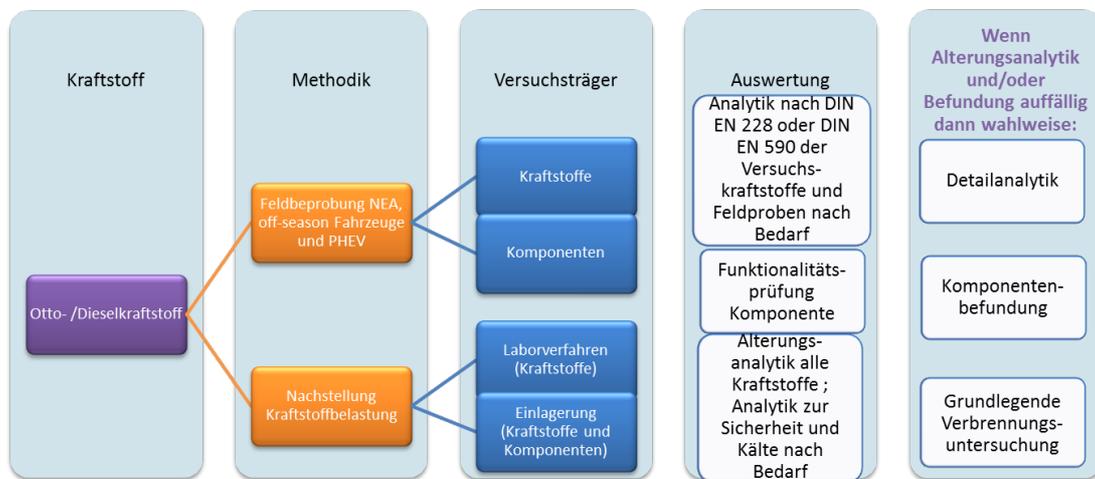


Abbildung 1: Schematische Übersicht des Gesamtprojektes

4. Stand der Technik

Um die Güte von Kraftstoffen zu bestimmen, sind nach der Norm für Biodiesel (FAME nach DIN 14214) und Dieselmotorkraftstoff (DIN EN 590) verschiedene Laborverfahren vorgeschrieben. In Bezug auf die Kraftstoffalterung ist vor allem die

Oxidationsstabilität wichtig, die für Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoffe und Biodiesel mit unterschiedlichen Methoden bestimmt wird.

Neben der Oxidationsstabilität ist auch die Kraftstoffzusammensetzung für den Betrieb von Diesel- und Ottomotoren wichtig. Hier geben die Normen Eckdaten vor, jedoch können Kraftstoffe innerhalb dieser Normen variieren. In außereuropäischen Ländern kann die Kraftstoffqualität zudem von der europäischen Qualität abweichen. Für einen optimalen Betrieb auch nach einer längeren Verweilzeit im Tank, insbesondere beim Einsatz von hochentwickelten Kraftstoff-Dosiersystemen und Abgasnachbehandlungssystemen, muss die Interaktion zwischen gealterten Kraftstoffen und kraftstoffführenden Fahrzeugkomponenten so reduziert werden, dass es nicht zu Einschränkungen im Betriebsverhalten und in der Betriebssicherheit des Fahrzeugs kommt.

Aufgrund der Zumischung von alternativen Kraftstoffen wie FAME und HVO zu Dieselkraftstoffen wird eine ansonsten rein fossile Kraftstoffmatrix in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften zum Teil stark verändert [Tenboh. 08; Richter 12; Zhang 04]. Die niedrigere Energiedichte, die veränderte Siedelage aufgrund des hohen Anteils an Niedrig- oder Schwersiedern aber auch das hygroskopische Verhalten der biogenen Komponente sind dafür hauptverantwortlich. Der zusätzlich eingebrachte Bestandteil an reaktiven Stoffgruppen kann zu einer Abnahme der Oxidationsstabilität und stärkeren thermooxidativen Degradation der Kraftstoffblends führen. Dabei spielen vor allem Autoxidationsreaktionen aber auch unterschiedliche Polymerisations- und Hydrolysereaktionen zur Alterung der Brenn- und Kraftstoffe eine Rolle, die unter anderem zur Bildung von Sedimenten führen können. Während die Autoxidation bei niedrigen Temperaturen ($<120\text{ °C}$) unter einer Sauerstoffatmosphäre langsam abläuft und über Buntmetalle katalysiert werden kann, laufen die Polymerisationsreaktionen auch unter Sauerstoffausschluss ab. Dabei können des Weiteren Polykondensationsreaktionen, Polyadditionen und Polymerisation unterschieden werden.

Während die Kondensation ein Kettenwachstum unter Abspaltung von verschiedenen Nebenprodukten (oftmals leichtflüchtige Komponenten) erreicht, erfolgt die Polyaddition ohne Nebenprodukte. In beiden Fällen werden keine reaktiven Radikale gebildet und das Wachstum erfolgt stufenweise durch die chemische Reaktion von Monomeren zu Oligomeren. Die Reaktion von zwei Ketten miteinander führt im Gegensatz zu Polymerisationsreaktionen nicht zum Abbruch der Polyreaktion.

Die Polymerisation kann entweder radikalisch oder ionisch initiiert werden. Die Reaktion erfolgt stufenlos und wird durch das Aufeinandertreffen von zwei Ketten abgebrochen [Beyer 76]. Die radikalische Polymerisation wird über Radikal-Bildner

(vor allem Peroxide) gestartet, die bei niedrigen Temperaturen durch Zerfall von O-O-Bindung entstehen. Das gebildete Radikal greift ein Monomer an und bildet ein neues Radikal, das mit weiteren Monomeren interagieren kann. Durch diese Interaktion wird das Kettenwachstum gestartet. Auch erhöhte Temperaturen und Lichteinstrahlung kann die radikalische Polymerisation starten [Mortim. 03]. Die Autoxidation ist eine der Hauptalterungsursachen bei der Lagerung von Dieselkraftstoffen. Dabei basiert die Degradation ebenfalls auf einer radikalischen Kettenreaktion. Durch die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff entstehen Peroxide, die in Radikale zerfallen und in der Folge Säuren und Alkohole sowie Wasser bilden. Durch die Reaktion zweier Kohlenwasserstoffradikale können höhermolekulare Stoffe entstehen, die sedimentieren können [Zhang 04]. Durch die Freisetzung von Wasser können weiterhin Esterverbindungen verseifen, mit Metallen reagieren und ebenfalls sedimentieren [Rheinb. 08].

Neben den Veränderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffblends besitzen auch die unterschiedlichen Betriebsbedingungen einen Einfluss auf die Alterungsmechanismen. Das Reaktionsverhalten wird dabei maßgeblich durch die Anwesenheit von Fremdstoffen und Additiven beeinflusst. Die grundlegende Theorie zur Alterung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch eine thermooxidative Degradation (Autoxidation) ist durch Cosgro. 87, Frankel 84, Fürst 80, Lundbe. 62, Belitz 00, Belitz 01, Zhang 04, Denisov 05, Zabel 05, Falk 04, Tenboh. 08, Edenho. 10, Liska 09 und Sarin 12 untersucht. Die Wirkung katalytischer Metalle wurde eingehend durch Denisov 05, Neulen 15, De Guz 09, Sarin 09 und 10 untersucht. Werden die Änderungen der chemisch physikalischen Eigenschaften der Kraftstoffblends zu groß, können aufgrund von Dichtegradienten und Viskositätsänderungen (zunehmende Polymerisierung) aber vor allem aufgrund von steigender Polarität (Sauerstoffeinbau) einzelne Komponenten sedimentieren und zu Ablagerungen innerhalb des technischen Systems führen. Die Sedimentbildungsneigung und Verkokung wurde durch Ullmann 08, Ullmann 09, Lacey 11, Quigley 11 und Willia. 09 untersucht. Die anwendungstechnischen Eigenschaften wurden am OWI durch Hoffmann 10, Neulen 15, Edenhofer 10, Hoffmann 11, Fiscoeder 06, Liska 09, Neulen 15 und van Rheinberg 08 beschrieben. Für den Ersatz von mineralölstämmigen Dieselkraftstoffen kommen derzeit überwiegend Fettsäuremethylester (FAME) zur Anwendung, wobei als Rohstoffe Pflanzenöle wie Rapsöl, Sojaöl, Palmöl aber auch Altspeisefette genutzt werden. Die Einsatzmöglichkeiten nach einer längeren Lagerung dieser aus pflanzlichen Ölen durch eine Umesterung mit Methanol gewinnbaren Produkte sind wegen ihrer anwendungstechnischen Nachteile (u. a. chemische Stabilität bzw. Lagerstabilität,

Korrosion, Energiedichte, Kältebeständigkeit) aber begrenzt [Mengel 06; Rheinb. 09; Jaschi. 12; Ackerm. 15; Feldho.15; Neulen 15]. In der Mischung von FAME mit Dieselkraftstoffen und hydrierten Pflanzenölen (HVO: Hydrogenated Vegetable Oil) zeigen sich teilweise positive Effekte durch das FAME wie die Verbesserung der Schmierfähigkeit (in HVO werden Lubricity Additive eingesetzt). So ist derzeit nach DIN EN 590 eine Zumischung von FAME zu Dieselkraftstoffen bis 7 % möglich.

5. Material und Methoden

Für die Untersuchung zur Stabilisierung von Diesel-FAME-Blends wurden zwei verschiedene Dieselqualitäten aus dem FVV-Projekt ausgewählt (B0 EU 1 sowie B0 EU 2). Als Zumischkomponenten wurden zwei FAME Qualitäten aus dem Bestand festgelegt. Dabei wurde zum einen ein reines und unadditiviertes RME mit einer Lagerzeit am OWI von 6 Monaten sowie ein RME/SME Blend (70/30) mit unbekannter Voradditivierung und einer Lagerzeit am OWI von etwa 2 Jahren ausgewählt. Die Voradditivierung konnte nicht exakt bestimmt werden, vermutlich wurde ein BHT eingesetzt. Die Lagerung der FAME erfolgte am OWI in geschlossenen Kanistern im Dunklen bei etwa 15-19 °C.

Für die Bewertung des Alterungszustandes der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator wurden die im Folgenden beschriebenen Analyseverfahren durchgeführt.

Oxidationsstabilität mittels PetroOxy nach DIN EN 16091

Die Oxidationsstabilität nach DIN EN 16091 wird mittels PetroOxy gemessen und in Minuten angegeben. 5 ml des Kraftstoffes werden in einen Druckreaktor gegeben und mit 7 bar reinem Sauerstoff beaufschlagt (Sauerstoff 5.0). Anschließend wird die Probe auf 140 °C aufgeheizt und der Druck- und Temperaturverlauf aufgezeichnet. Aufgrund der Autoxidationsreaktionen kommt es zu einem Einbau von Sauerstoff in die flüssige Kohlenwasserstoffmatrix. In Folge dessen wird der Überstandsdruck verringert. Der Druckabfall von 10 % wird als Abbruchkriterium verwendet. Die Zeit bis zu diesem Druckabfall wird als Oxidation-Induktionszeit (OIT) definiert und in Minuten angegeben.

Oxidationsstabilität mittels Rancimat nach DIN EN 15751

Die Oxidationsstabilität nach DIN EN 15751 wird mittels Rancimat gemessen. 7,5 g des Kraftstoffes werden in einem Glaszylinder gegeben und auf 110,9 °C erhitzt.

Während der Messung wird der Kraftstoff kontinuierlich mit Druckluft durchströmt (10 l/h). Die ausgetragenen und leichtflüchtigen Komponenten werden in eine Leitfähigkeitsmesszelle überführt. Die Leitfähigkeit wird über die Versuchszeit aufgezeichnet. Aufgrund der Autoxidationsreaktionen kommt es zur Bildung von leichtflüchtigen Komponenten, die einen Anstieg der Leitfähigkeit zur Folge haben. Das Erreichen einer Leitfähigkeit von $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ oder das Erreichen einer Versuchslaufzeit von 48 h dienen als Abbruchkriterium. Die Zeit bis zum Erreichen des Abbruchkriterium wird als Oxidations-Induktionszeit (OIT) definiert und in Stunden angegeben.

Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration nach DIN EN ISO 12937

Der Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937 wird mittels Karl-Fischer-Titration coulometrisch bestimmt und in mg/kg angegeben.

Die Proben werden visuell kontrolliert. Sind sie klar und hell und enthalten sie beim Umschwenken weder Wassertröpfchen noch suspendierte Partikel, so wird ein gewogener Teil in das Titrationsgefäß Karl Fischer gegeben, wo das Iod für die Karl-Fischer-Reaktion coulometrisch an der Anode erzeugt wird. Wenn alles Wasser titriert wurde, wird überschüssiges Iod durch einen elektrometrischen Endpunktdetektor nachgewiesen und die Titration wird beendet. Gemäß der Stöchiometrie der Reaktionen reagiert 1 Mol Iod mit 1 Mol Wasser, daher ist die Wassermenge proportional zu dem integrierten Strom nach dem Faraday'schen Gesetz.

Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662-98

Die Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662 wird in mg/kg angegeben. Ein Probeteil von 250 g wird gewogen und auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wird der Kraftstoff unter Vakuum durch einen zuvor gewogenen Filter filtriert. Der Filter mit dem Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Verschmutzung wird als Differenz der Masse des Filters berechnet und relativ zur Probenmasse in mg/kg angegeben.

Säurezahl nach DIN EN 14104

Die Säurezahl nach DIN EN 14104 wird mittels potentiometrischer Titration gemessen und in mgKOH/g angegeben. 20 g des Kraftstoffes werden in einem Gemisch aus Ethanol und Diethylether gelöst. Die resultierende Einphasenlösung wird bei einer Temperatur von $18 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $28 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 0,1 M alkoholischer Kalilauge bis zum Endpunkt titriert, der durch den Farbumschlag der hinzugefügten Phenolphthalein-Lösung als

Indikatorlösung angezeigt wird. Die verbrauchte Menge Kalilauge wird zur Berechnung des Gehaltes an sauren Komponenten genutzt.

Dichte mittels Stabinger-Viskosimeter nach DIN EN ISO 12185

Die Dichte nach DIN EN ISO 12185 wird mittels Stabinger-Viskosimeter gemessen und in g/l angegeben. 1 ml der Probe wird in eine Probenzelle bei kontrollierter Temperatur injiziert. Die Schwingungsfrequenz wird aufgezeichnet, und die Dichte der Probe wird berechnet, indem man die vorher durch Messung der Schwingungsfrequenz bestimmten Zellkonstanten benutzt, wenn die Zelle mit Kalibrierflüssigkeit mit bekannter Dichte gefüllt ist.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenz wurde mit einem Hitachi F-4500 Fluorimeter mit PMT-Detektor (Tokyo, Japan) bestimmt. Das Gerät strahlt monochromatisches Licht unterschiedlicher Wellenlängenbereiche in eine Probe. Senkrecht zur Anregungsstrahlung wird die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts, ebenfalls wellenlängenabhängig, mit einem Photomultiplier gemessen. Das Hitachi Fluorimeter hat einen Anregungsbereich von 250 bis 600 nm und einen Emissionsbereich von 250 bis 900 nm. Damit kann eine dreidimensionale Grafik mit der Intensität als z-Achse und den Anregungs- und Emissionswellenlängen in der x-y-Ebene (3D-EEM) von der gemessenen Probe erstellt werden. Zur besseren Anschaulichkeit sind im Ergebnissteil jeweils die Emissionsmaxima bei einer Emissionswellenlänge bzw. die Emissionsspektren bei drei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gezeigt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Aufnahme der Proben werden Rechteckküvetten mit PTFE-Stöpsel verwendet (Typ 23/Q/10 der Firma Starna: Interne-Weite 10 mm, Wanddicke 1,25 mm, Volumen 3,5 mL).

Permittivität

Die Permittivität beschreibt die elektrodynamische Durchlässigkeit eines Mediums für elektrische (Wechsel-)Felder, wobei die Durchlässigkeit durch die Eigenschaften des Mediums beeinflusst werden. Im Grundaufbau basieren Permittivitätssensoren auf elektrischen Kondensatoren, in denen zwei elektrisch leitfähige Oberflächen mit Wechselstrom beaufschlagt sind. Wird ein Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten eingebracht, ändern sich die dielektrischen Parameter entsprechend der auftretenden Polarisierungseffekte. Dabei werden vier unterschiedliche Polarisierungsarten unterschieden (Elektronen-, Grenzflächen-, Orientierungs- und Ionenpolarisation). Die Elektronenpolarisation basiert auf einer Interaktion zwischen elektrischen Feldern und

der Elektronenhülle. Polare Verbindungen besitzen ein permanentes Dipolmoment, das im Wechselfeld zu einer Orientierung der Dipole entsprechend dem angelegten Feld führt. Unpolare Verbindungen zeigen keine Orientierungspolarisation, wodurch unpolare Verbinden kleine Permittivitätswerte und polare Verbinden größere Werte aufweisen. Dadurch können polare und unpolare Verbindungen anhand der Größe der relativen Permittivität unterschieden werden. Die Ionenpolarisation bezeichnet die Verschiebung von negativ und positiv geladenen Teilchen im elektrischen Feld. Die relative Permittivität ist durch den Quotient der Kapazität des Mediums $C(\omega, T)$ und der Leerkapazität $C_0(\omega, T)$ definiert, wobei ω die Frequenz der Wechselspannung und T die Temperatur ist (Gleichung 1).

$$\epsilon_r'(\omega, T) = \frac{C(\omega, T)}{C_0(\omega, T)}$$

Die Permittivität ist zudem eine komplexwertige Funktion, die sich aus Realteil $\epsilon_r'(\omega, T)$ und Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ zusammensetzt (Gleichung 2). Der Realteil (relative Permittivität) wird durch die Polarisationseffekte beeinflusst, wohingegen der Imaginärteil $\epsilon_r''(\omega, T)$ die dabei auftretenden Polarisations- und Leitfähigkeitsverluste wiedergibt.

$$\epsilon_r(\omega, T) = \epsilon_r'(\omega, T) - j\epsilon_r''(\omega, T)$$

Für die Permittivitätsmessungen wird ein Interdigitalsensor verwendet. Die Messung erfolgte mit einem Impedanzanalysator (Keysight E4990A), der die Kapazität und den Verlustfaktor bestimmt. Die Frequenz der Wechselspannung wird in einem Bereich zwischen 200 Hz und 120 MHz moduliert, wobei die Werte der relativen Permittivität zwischen 10 kHz und 10 MHz gezeigt werden. Außerhalb dieser Grenzen zeigt der eingesetzte Sensor ein zu hohes Rauschen. Mit einer Temperaturkontrolleinheit (Belektronig HAT control; Temperaturfühler PT100) und einer externen Kühlung erfolgten alle Messungen bei 25 °C.

6. Durchführung der Langzeitlagerung

Die Autoxidation ist ein sich selbstbeschleunigender Prozess. Unter Raumtemperatur und ohne katalytische Materialien kann die Alterung dabei zum Teil sehr langsam von Statten gehen. Für die durchgeführte Lagerung innerhalb dieses Teilprojektes wurde

daher eine Temperatur von 50 °C gewählt. Dadurch kann die Alterung beschleunigt werden. In Fahrzeugtanks kann, je nach Jahreszeit, eine Spitzentemperatur von bis zu 80 °C erreicht werden. Die gewählten 50 °C spiegeln daher ebenfalls mögliche Temperaturen im realen Lagertank wider.

Die Lagerung erfolgte in 1000 ml Glasflaschen, um eine katalytische Wirkung des Lagerbehälters zu verhindern. Die Flaschen wurden mit Deckeln aus Polyethylen (PE) verschraubt. Dabei wurde ein geringer Austausch mit der Umgebungsluft ermöglicht. Für jedes Auslagerungsintervall wurde eine Glasflasche eingelagert, so dass bis zum Zeitpunkt der Auslagerung keine Bewegung der Flasche oder Veränderung der Lagerbedingungen erfolgte.

Die Analytik erfolgte monatlich.

7. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der analytischen Bewertung der eingesetzten, additivierten Kraftstoffe vorgestellt. Dabei zeigen die Balkendiagramme die Messwerte (y-Achse) der vier Kraftstoffe (Schwarz: Diesel 1 + 10 % (V/V) RME/SME + Stabilisator; Rot: Diesel 1 + 10 % (V/V) RME + Stabilisator; Orange: Diesel 2 + 10 % (V/V) RME/SME + Stabilisator; Grün: Diesel 2 + 10 % (V/V) RME + Stabilisator) in Abhängigkeit der Lagerzeit in Monaten auf der x-Achse.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Oxidationsstabilität mittels PetroOxy nach DIN EN 16091. Dabei sinken die Messwerte erfahrungsgemäß im Verlauf der Lagerung kontinuierlich ab. Die Stabilisierung durch das eingesetzte Additiv zeigte in den Blends mit der Zumischung der RME/SME Mischung (70/30) hohe Messwerte > 75 min. Auch die Blends mit dem reinen RME zeigte Messwerte > 50 min zu Beginn der Lagerung.

Im Laufe der Langzeitlagerung über 9 Monate führte die fortschreitende Autoxidation zur Abnahme der Messwerte mittels PetroOxy Methode. Es wurden dabei teilweise kurz stagnierende Messwerte (bspw. zwischen 4 und 5 Monaten sowie zwischen 7 und 8 Monaten) beobachtet, die auf die Variabilität der Proben zurück zu führen ist (je Auslagerungsintervall eine separate Flasche) und dem allgemeinen Alterungstrend nicht widersprechen. In den Untersuchungen zeigten die Blends mitreinem RME einen deutlicheren Abfall der Messwerte nach 9 Monaten von knapp 20 min im Diesel 2-Blend und etwa 25 min im Diesel 1-Blend. Die Blends mit einer Mischung aus RME und SME (70/30) als FAME-Anteil zeigten ein Absinken der Messwerte nach 9 Monaten auf etwa 50 min in beiden Dieselmotorkraftstoffen.

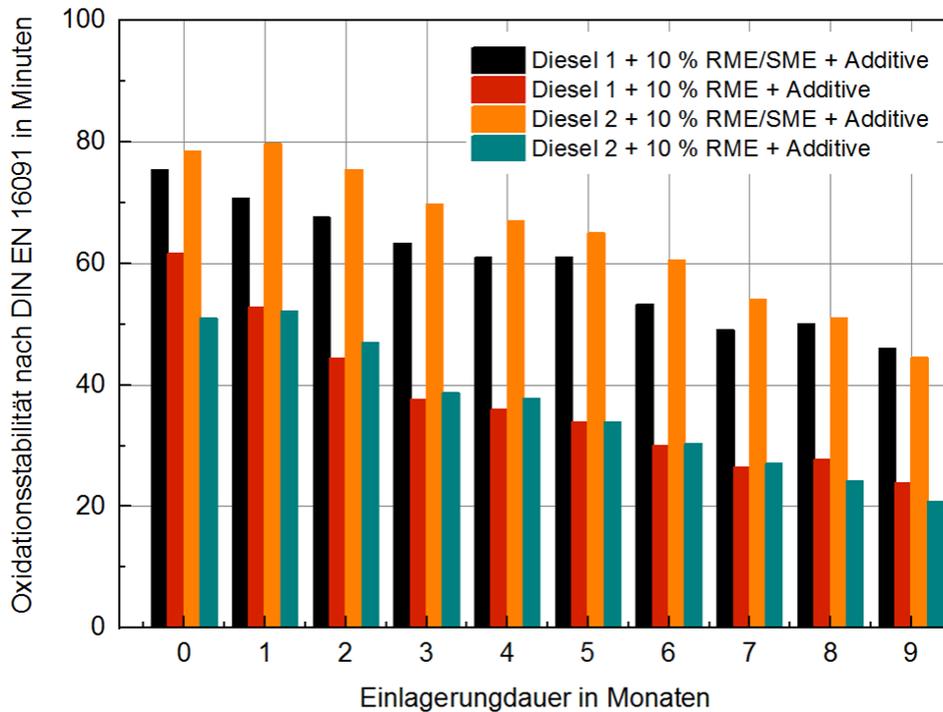


Abbildung 2: Oxidationsstabilität nach DIN EN 16091 der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator-Additiv im Verlaufe der Lagerzeit.

Analog zu den Ergebnissen der PetroOxy Untersuchungen zeigten auch die Messungen nach DIN EN 15751 (Rancimat) ein ähnliches Bild (siehe Abbildung 3). Eine Bestimmung der Oxidationsstabilität nach der Rancimat-Methode der Kraftstoffblends war auch nach 9 Monaten Lagerung messtechnisch möglich und zeigt für die Blends mit einer Mischung aus RME und SME (70/30) noch Oxidationsstabilitäten von über 15 h. Auch die Blends mit reinem RME-Anteil waren hatten noch eine Oxidationsstabilität von 4 bzw. 7 h. Die Stabilisierung der Blends durch die zusätzlichen Additive kann demnach erfolgreich angesehen werden.

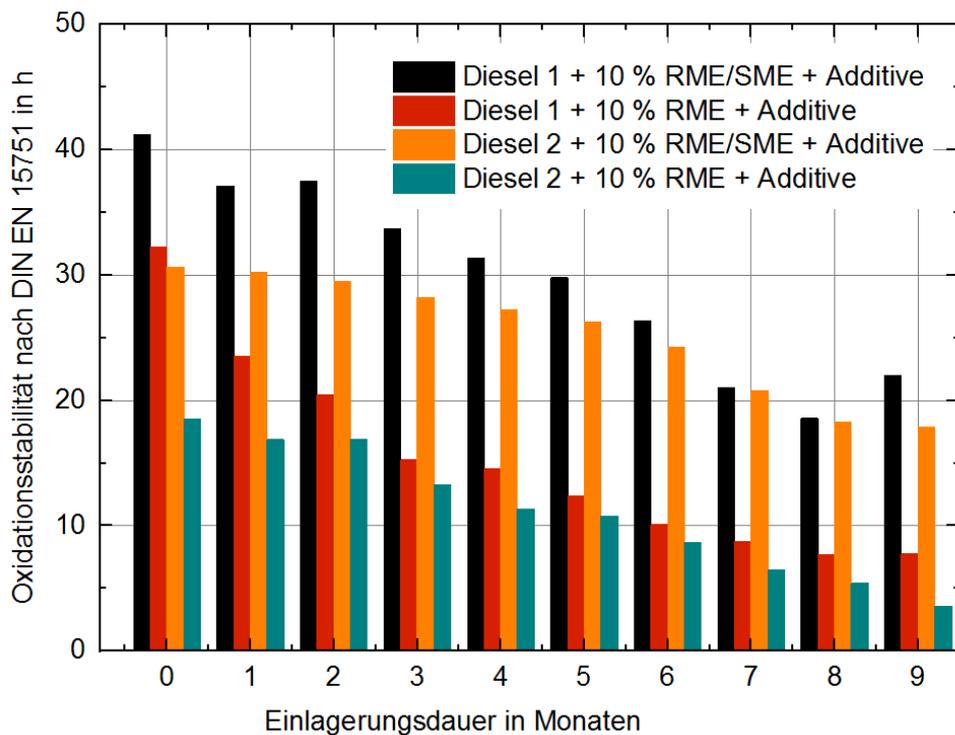


Abbildung 3: Oxidationsstabilität nach DIN EN 15751 der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator-Additiv im Verlauf der Lagerzeit.

In Abbildung 4 ist der Wassergehalt der eingesetzten Diesel-FAME-Blends über die Lagerzeit aufgetragen. Die Wassergehalte blieben über die Laufzeit auf einem sehr geringen Level (unter 65 mg/kg), das für eine geringe Alterung der Kraftstoffblends spricht. Der beobachtete Anstieg bis Monat 5 bzw. 6 und das darauffolgende Absinken der Wassergehalte ist vermutlich auf die Schwankungen in den Umgebungsbedingungen zurück zu führen. Je nach Temperatur und sich einstellenden relativen Luftfeuchte ändert sich aufgrund der Hygroskopie nach dem Henry'schen Gesetz auch der Wassergehalt im Kraftstoff. Dabei zeigten die vier unterschiedlichen Kraftstoffe ähnliche Messwert-Verläufe. Einzig die Diesel 2 + 10 % (V/V) RME Mischung zeigte nach 9 Monaten einen von den anderen Kraftstoffen abweichenden Anstieg, der mit knapp 60 mg/kg allerdings gering ist.

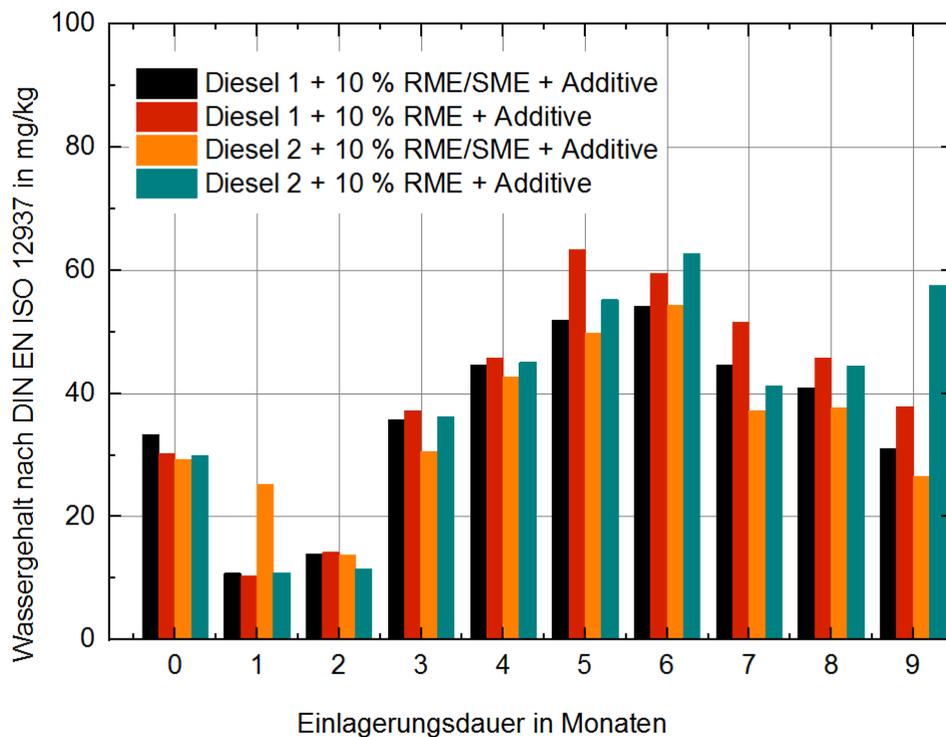


Abbildung 4: Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937 der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator-Additiv im Verlaufe der Lagerzeit.

Ein weiterer Parameter zur Beschreibung der Alterungs- bzw. Lagerstabilität ist die Bestimmung der Säurezahl. In Abbildung 5 ist die Säurezahl der unterschiedlichen Kraftstoffblends in Abhängigkeit der Lagerzeit dargestellt.

Aufgrund des Alterungszustandes der eingesetzten FAME Qualitäten werden bereits zu Beginn der Lagerung Säurezahlen zwischen 0,1 mgKOH/g und 0,22 mgKOH/g ermittelt. Vor allem im Diesel 1 mit RME/SME Zumischung schwanken die Werte über die Lagerzeit, überschreiten allerdings 0,2 mgKOH/g nicht. In den übrigen Diesel-FAME-Blends werden Anstiege der Säurezahl ermittelt. Der Grenzwert wird zum Teil überschritten. Die beobachteten Anstiege der Säurezahlen liegen insgesamt im erwarteten Bereich. Die Stabilisierung der zum Teil bereits vorgealterten FAME Qualitäten innerhalb der jeweiligen Diesel-Kraftstoffe zeigte eine effektive Wirkung gegenüber den Autoxidationsreaktionen.

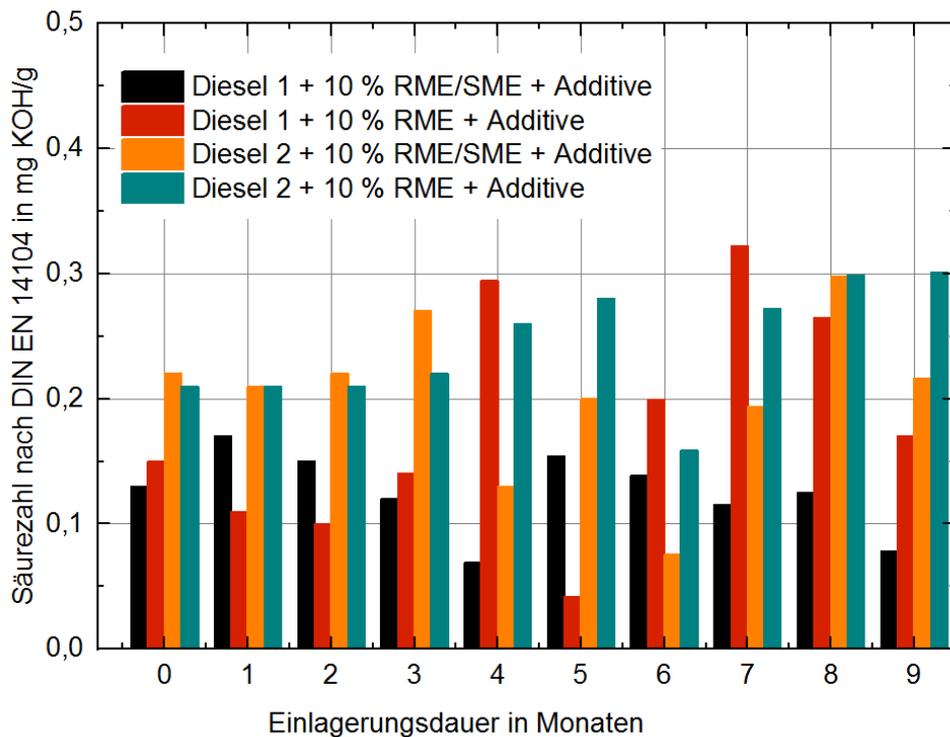


Abbildung 5: Säurezahl nach DIN EN 14104 der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator-Additiv im Verlauf der Lagerzeit.

Die Gesamtverschmutzung wurde zur Ermittlung von aus der flüssigen Kohlenwasserstoffmatrix ausfallenden Alterungsprodukten eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 6 dargestellt. Mit Ausnahme der Diesel 2 + 10 % (V/V) RME Mischungen zeigte kein eingesetzter Blend eine Erhöhung der Gesamtverschmutzung (< 10 mg/kg). Die Stabilisierung mittels Additivierung zeigte sich auch hier als vielversprechender Ansatz, um lange Lagerzeiten sicherzustellen. Nach 7 Monaten Lagerung konnte beim Blend Diesel 2 + 10 % (V/V) RME ein beginnender Anstieg in der Gesamtverschmutzung über 10 mg/kg beobachtet werden. Nach 8 Monaten wurde eine Gesamtverschmutzung von etwa 20 mg/kg ermittelt; nach 9 Monaten stieg der Wert auf etwa 60 mg/kg an.

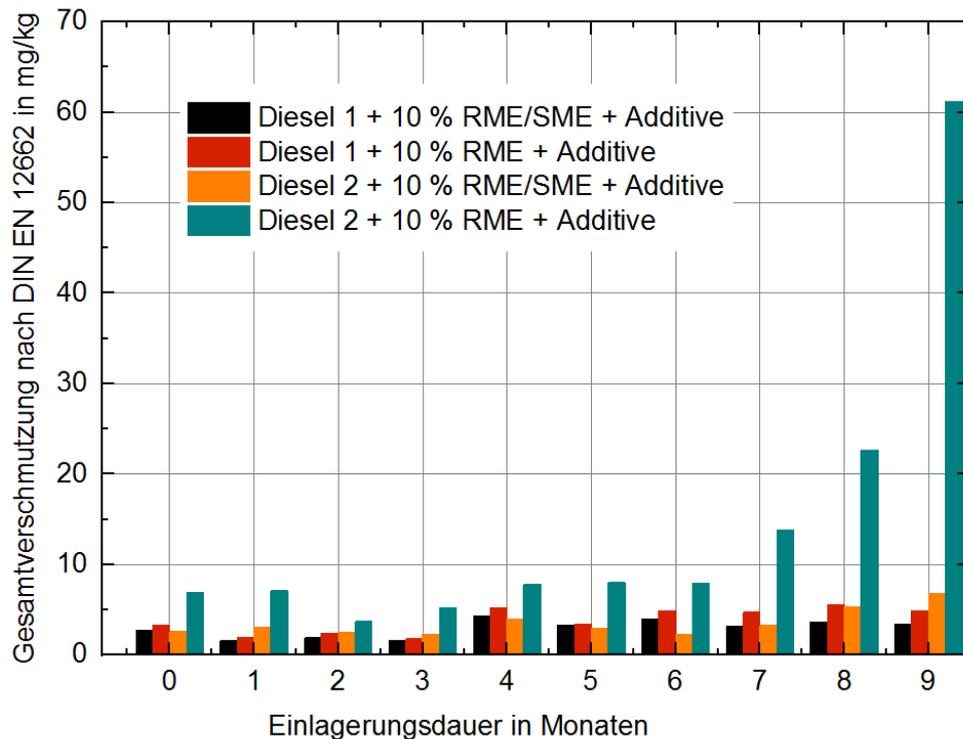


Abbildung 6: Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662 der eingesetzten Diesel-Biodiesel-Blends mit Stabilisator-Additiv im Verlaufe der Lagerzeit.

Die Beobachtung deutet auf das Erreichen einer Löslichkeitsgrenze von Alterungsprodukten hin, die in der Kohlenwasserstoffmatrix nicht mehr gelöst werden können. Über die Bestimmung der Gesamtverschmutzung werden vor allem höhermolekulare Alterungsprodukte wie lange oder stark verzweigte polare Polymere gezeigt. Diese sind nicht zwingend über die übrigen Standardverfahren nachweisbar, da weder Wasser eingelagert ist noch ein saurer Charakter vorherrscht. Die Abnahme der Oxidationsstabilität bspw. nach Rancimat zeigt einen linearen Alterungsprozess an. Da aber nach neun Monaten immer noch eine Oxidationsstabilität von 4 h gegeben war, kann der hier festgestellte Alterungsprozess aus diesen Messungen nicht abgeleitet werden.

Zusätzlich zu den Analyseverfahren nach Norm wurden zwei Messverfahren verwendet, die auch in Kraftstoffsensoren eingesetzt werden, um eine Kraftstoffalterung zu detektieren. Zum einen können mittels der Fluoreszenzspektroskopie bei einer konstanten Anregungswellenlänge für einzelne Kraftstoffe spezifische Spektrenformen auftreten. Die mit der erhöhten Verweilzeit einhergehende Kraftstoffveränderung kann mit Hilfe des Fluoreszenzsignals erfasst werden. Mittels Fluoreszenz können sowohl Ablagerungen als auch die Kraftstoffzusammensetzung erkannt werden. In Abbildung 7 bis Abbildung 10 sind die

Fluoreszenzsignale der Diesel-FAME Blends bei verschiedenen Lagerungszeiten bis neun Monaten dargestellt.

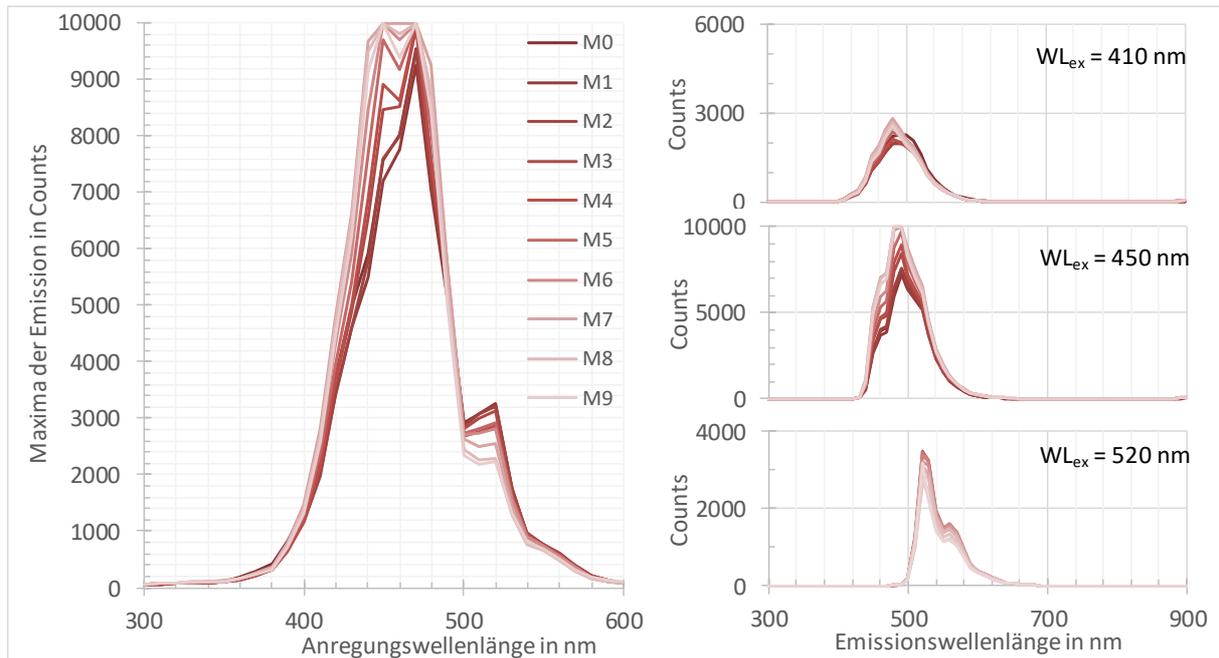


Abbildung 7: Fluoreszenzsignal der Probe „Diesel 1 + 10 % RME/SME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

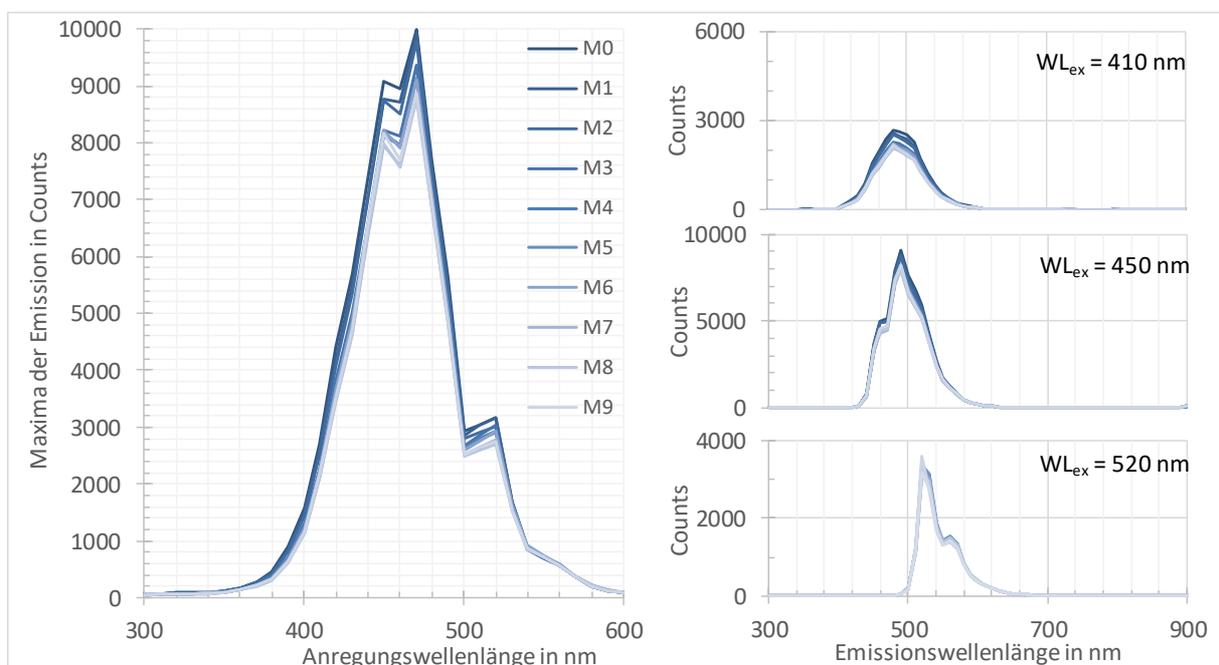


Abbildung 8: Fluoreszenzsignal der Probe „Diesel 1 + 10 % RME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

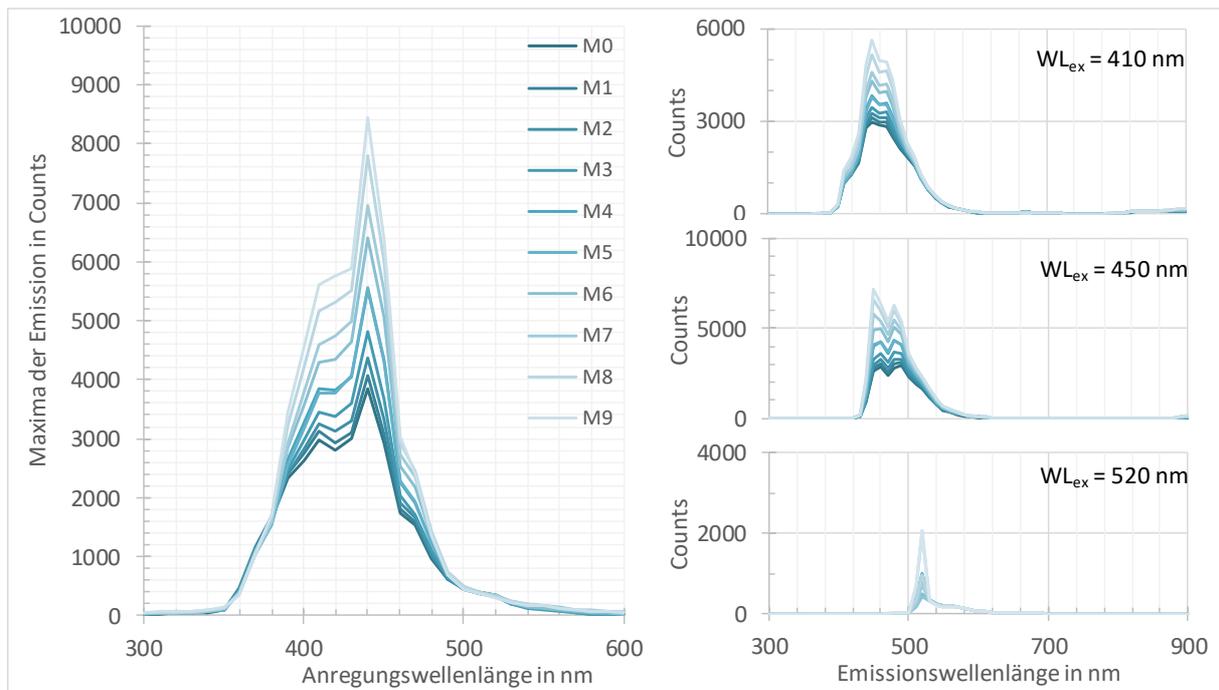


Abbildung 9: Fluoreszenzsignal der Probe „Diesel 2 + 10 % RME/SME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

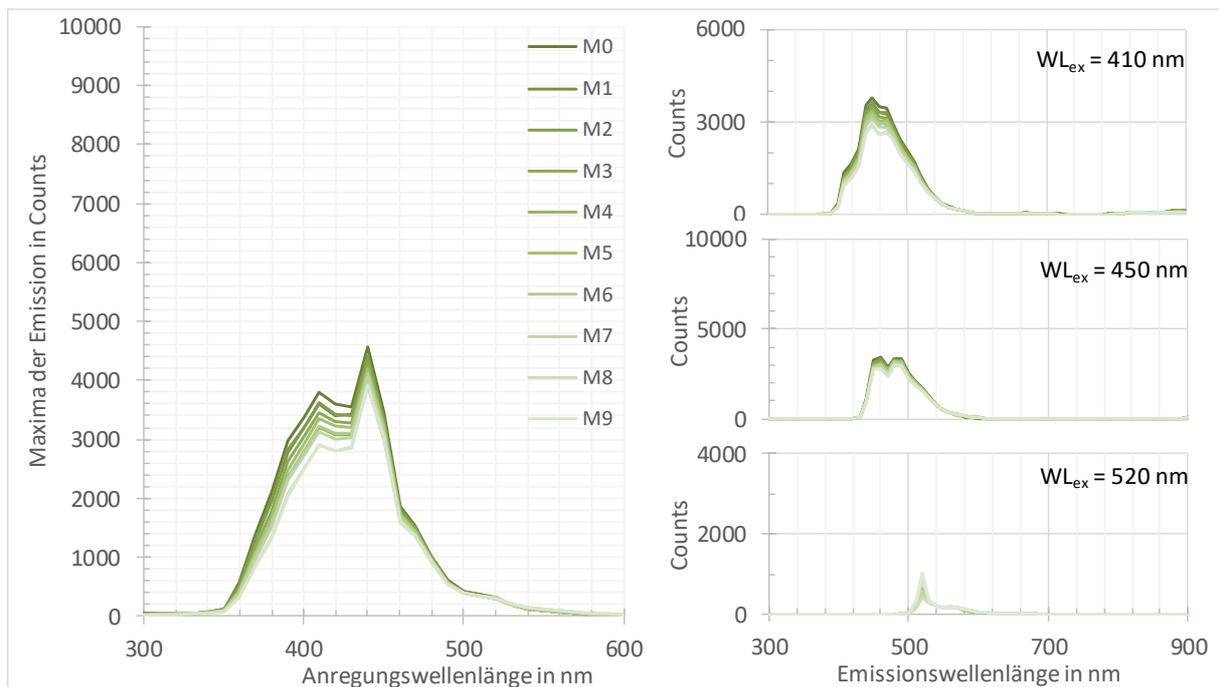


Abbildung 10: Fluoreszenzsignal der Probe „Diesel 2 + 10 % RME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

Aus der Betrachtung der Fluoreszenzsignale können Unterschiede in den Signalen für die beiden Dieselkraftstoff- sowie FAME-Qualitäten detektiert werden. Die Unterschiede der Dieselkraftstoffqualitäten zeichnen sich einerseits durch die

unterschiedlichen Formen der Signale und andererseits durch verschieden stark ausgeprägte Maxima der Emissionen aus. Der fossile Dieselkraftstoff 1 zeigt einen Doppelpeak mit einem Emissionsmaximum bei 10.000 sowie eine ausgeprägte Schulter bei der Anregungswellenlänge 520 nm mit einem Emissionsmaximum von 3.000. Während das Maximum beim Diesel 1 bei 10.000 lag bewegte sich das Maximum des Diesel 2 zwischen 4.000 und 5.000.

Beim Vergleich der beiden FAME-Qualitäten zeichnete sich ebenfalls ein Unterschied aus, der im Anstieg des Emissionssignals während der Lagerungszeit von neun Monaten der RME/SME Mischung lag. Die Dieselmischungen mit reinem RME zeigten keinen Signalanstieg während der Lagerungszeit. Der Anstieg der Fluoreszenz in RME/SME-Blends kann mutmaßlich auf den Verbrauch von natürlichen Antioxidantien zurückgeführt werden, die im unverbrauchten Zustand einen Quenching-Effekt aufweisen und diesen verlieren, wenn sie mit Radikalen reagieren. Reiner RME beinhaltet diese Antioxidantien nicht. Eine Fluoreszenzänderung, die auf eine Oligomerbildung auch während der Lagerung hindeutet konnte nicht beobachtet werden, obwohl die Gesamtverschmutzung darauf hindeutet.

Neben den Messungen mittels Fluoreszenzspektroskopie wurden die eingelagerten Proben mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Mit dieser Methode können die entstehenden höhermolekularen Oxidationsprodukte erfasst werden, die während des Alterungsprozesses entstehen. Dazu müssen realer und imaginärer Anteil der Permittivität über einen breiten Frequenzbereich erfasst werden. Sind im Kraftstoff höhermolekulare Abbauprodukte entstanden, können diese oberhalb der Relaxationsfrequenz dem Feld nicht mehr unmittelbar folgen, sodass die Bewegung der Moleküle verzögert wird.

In Abbildung 11 bis Abbildung 14 sind die Spektren der Permittivität der vier Proben über eine Lagerungszeit von neun Monaten dargestellt. Die Spektren sind jeweils in Real- und Imaginärteil aufgeteilt. Beim Vergleich der einzelnen Proben über die Lagerungszeit von neun Monaten wird deutlich, dass sich die Signale um etwa 0,005 bis 0,01 verändern. Auch wenn bei einigen Proben ein eindeutiger Trend über der Lagerungszeit zu erkennen ist, liegt die Änderung im Bereich des systematischen Fehlers des Gerätes. Es zeigt sich hier ebenfalls, dass keine höhermolekularen Abbauprodukte entstanden sind, die einen Anstieg im Realteil bewirken würden.

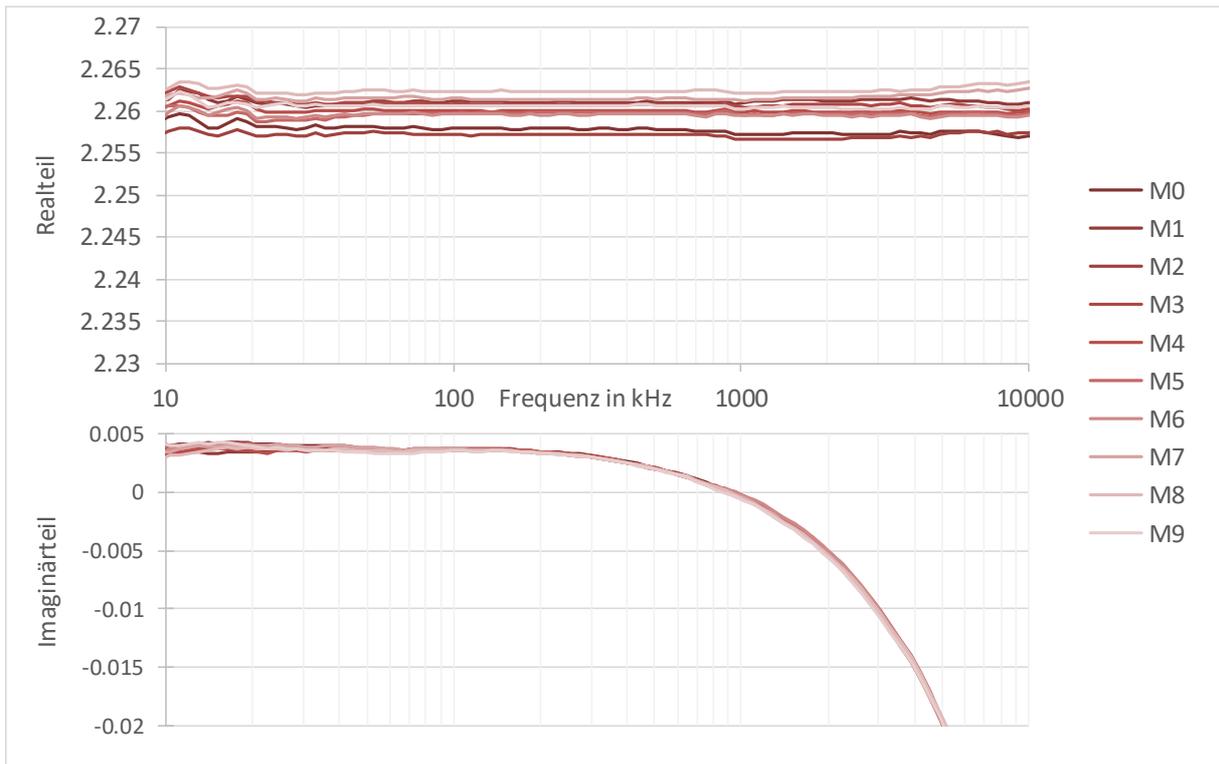


Abbildung 11: Permittivität der Probe „Diesel 1 + 10 % RME/SME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

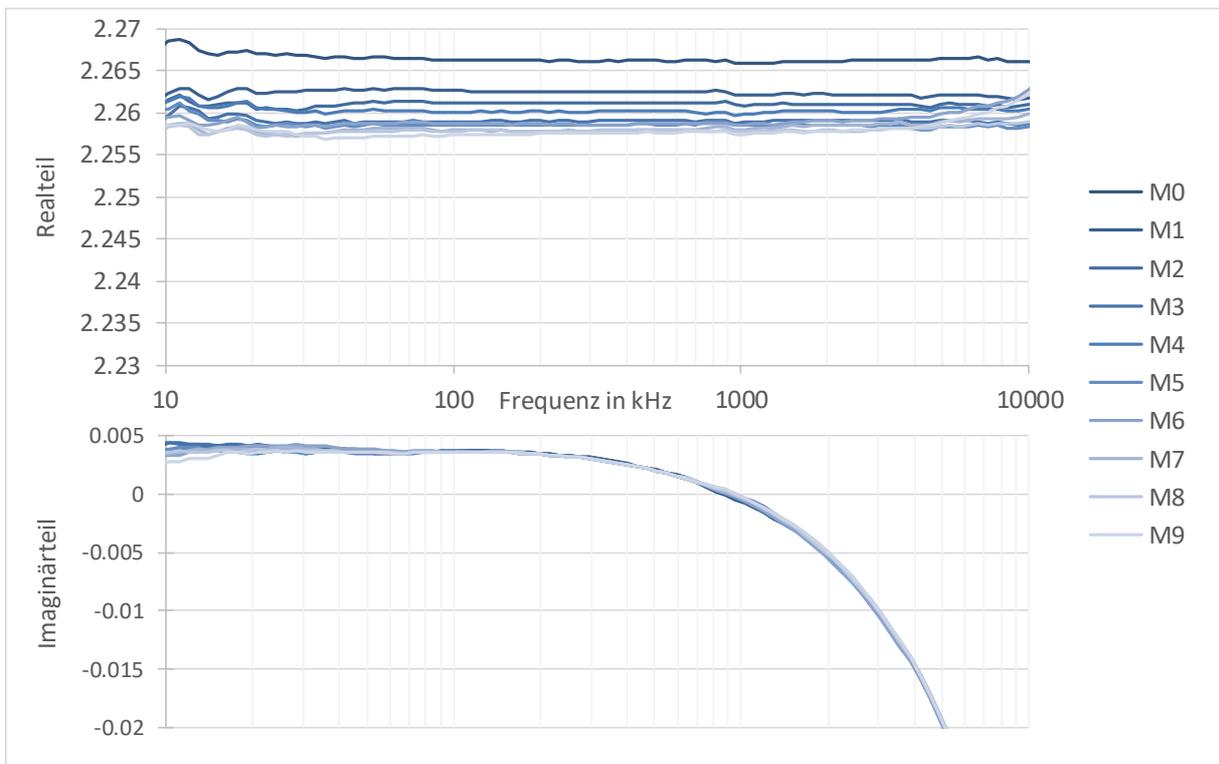


Abbildung 12: Permittivität der Probe „Diesel 1 + 10 % RME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

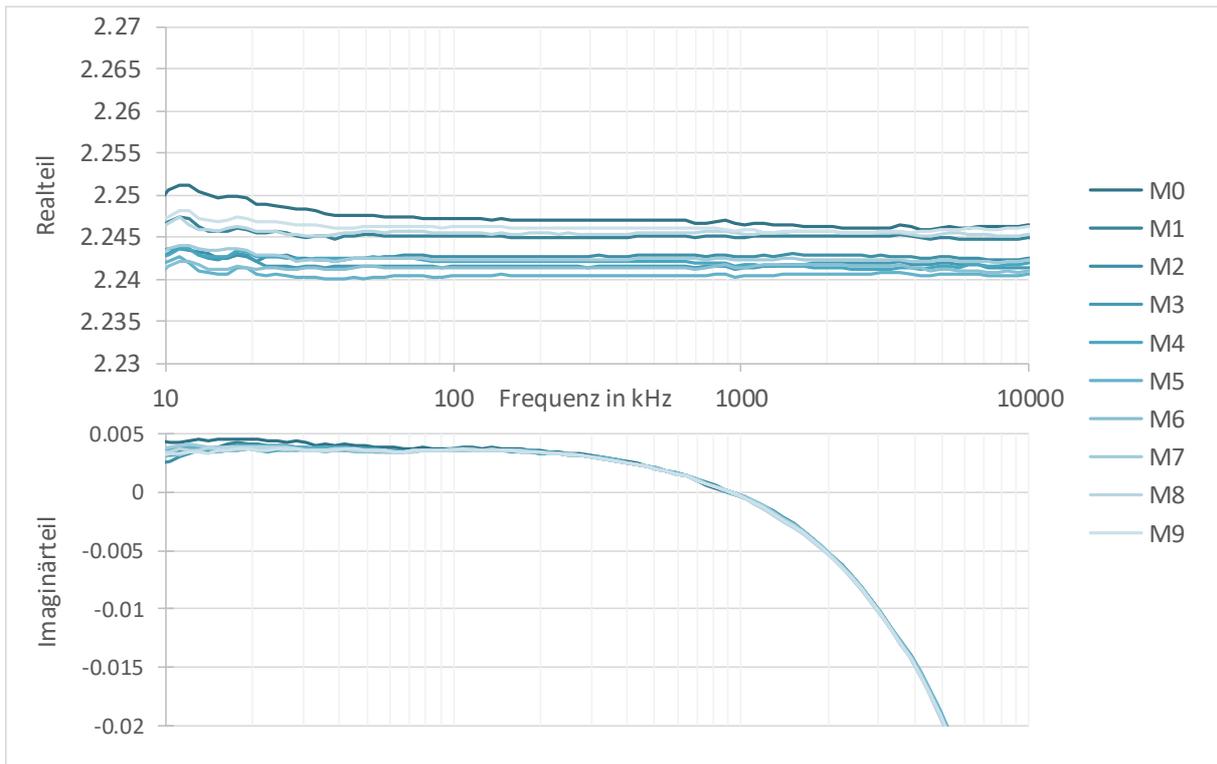


Abbildung 13: Permittivität der Probe „Diesel 2 + 10 % RME/SME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

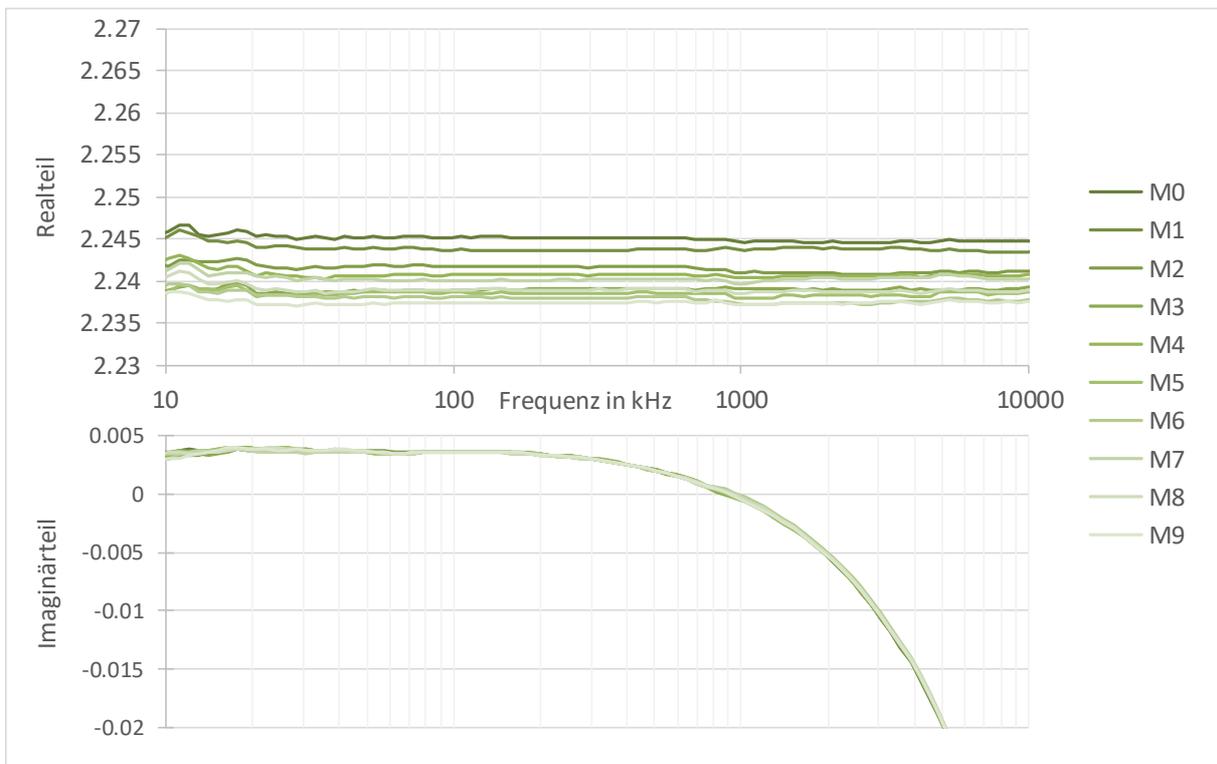


Abbildung 14: Permittivität der Probe „Diesel 2 + 10 % RME + Additiv“ über die Lagerungszeit von neun Monaten

Der Vergleich aller vier Proben in Abbildung 15 über die Lagerungszeit von neun Monaten in einem Spektrum zeigt lediglich einen geringen Unterschied im Realteil zwischen den beiden Dieselqualitäten. Es sind keine Änderungen im Imaginärteil detektierbar. Um die Unterschiede des Realteils genauer zu betrachten wurde der Realteil bei einer Frequenz von 100 kHz gewählt und in einem Balkendiagramm in Abbildung 16 dargestellt.

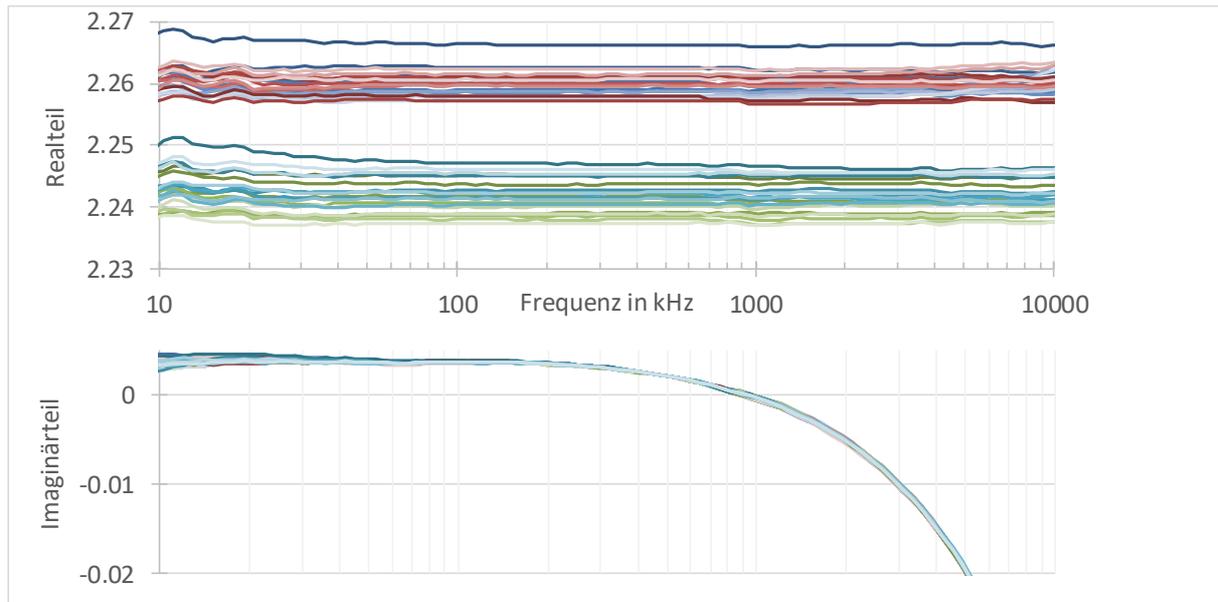


Abbildung 15: Vergleich der Permittivität aller vier Proben nach einer Lagerungszeit von neun Monaten

Aus dem Balkendiagramm in Abbildung 16 wird deutlich, dass keine Änderungen in den jeweiligen Proben über die Lagerungszeit von neun Monaten zu verzeichnen sind. Während der Dieselkraftstoff 1 eine Permittivität zwischen 2,256 und 2,266 zeigt, liegt die Permittivität des Dieselkraftstoff 2 zwischen 2,237 und 2,247.

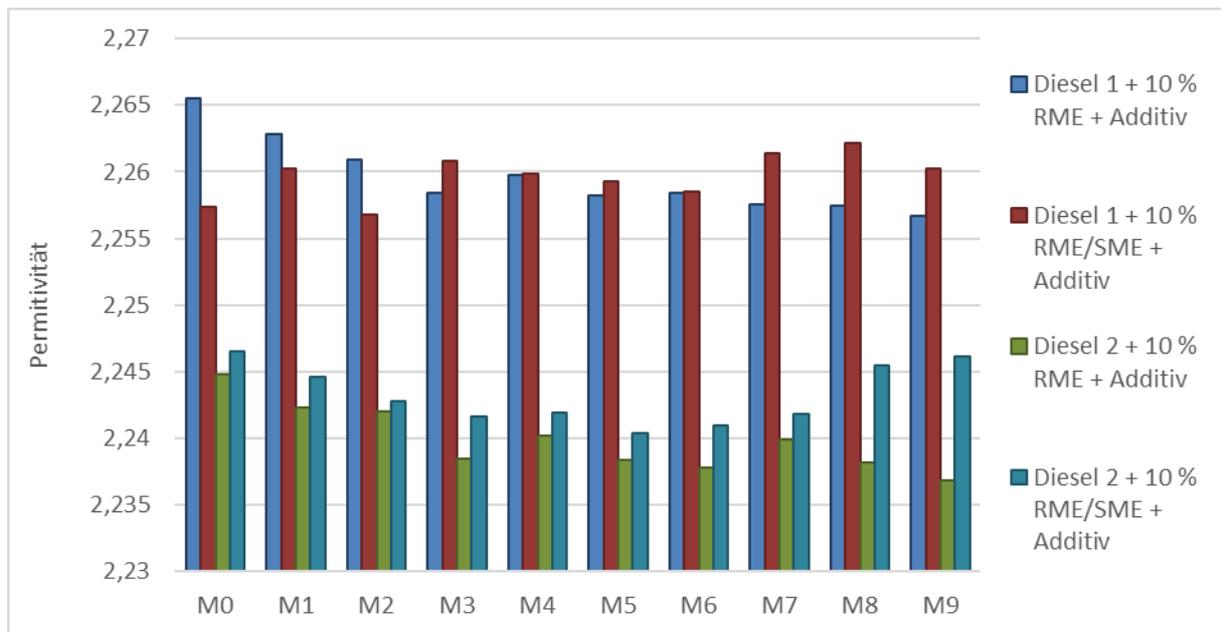


Abbildung 16: Realteil der Permittivität bei 100kHz und 25°C

8. Zusammenfassung

In Ergänzung zu dem FVV-Projekt „Kraftstoffe für PHEV“ wurden vier Kraftstoffmischungen mit einem Biodieselanteil von 10 % (V/V) hinsichtlich ihrer Lagerstabilität über einen Zeitraum von 9 Monaten untersucht. Im Fokus der Untersuchungen stand die Bewertung einer Additivformulierung, die zur Stabilisierung den Kraftstoffmischungen zugegeben wurde. Die Bewertung der Additivwirksamkeit erfolgte anhand regelmäßig durchgeführter Kraftstoffanalytik. Es wurden einerseits übliche Kraftstoffanalysemethoden (Oxidationsstabilität, Säurezahl, Gesamtverschmutzung, u. a.) durchgeführt, die andererseits durch innovative Verfahren (Fluoreszenzspektroskopie, Permittivitätsspektroskopie) ergänzt wurden. Um die zu untersuchenden Kraftstoffblends herzustellen, wurden zwei Basis-Dieselmischungen ohne Biodieselanteil sowie zwei verschiedene Biodieselqualitäten ausgewählt. Es handelte sich um ein reines und unadditiviertes RME mit einer Lagerzeit am OWI von 6 Monaten sowie ein RME/SME Blend (70/30) mit unbekannter Voradditivierung und einer Lagerzeit am OWI von etwa 2 Jahren. Die vier resultierenden Kraftstoffmischungen wurden über einen Zeitraum von 9 Monaten bei erhöhter Temperatur von 50 °C gelagert, um die Autoxidation bewusst zu forcieren. Die Bewertung des Alterungszustands der Kraftstoffe erfolgte monatlich durch Kraftstoffanalytik.

Alle vier Kraftstoffe wiesen typische Alterungsreaktionen auf, die mittels der analytischen Standardmethoden aufgezeigt werden konnten. Beispielsweise fällt die Oxidationsstabilität aller Kraftstoffe im Laufe der Lagerung ab. Auffällig ist jedoch, dass die beiden Blends mit RME/SME-Beimischung eine deutlich höhere Oxidationsstabilität besitzen als die Blends mit reinem RME. Dies ist unabhängig von dem Basis-Dieselmotorkraftstoff und gilt sowohl für die Analytik nach PetroOxy als auch im Rancimat. Nach 9 Monaten Lagerzeit beträgt die Oxidationsstabilität nach Rancimat im niedrigsten Fall 4 h (Diesel 2 + RME); im höchsten Fall ca. 20 h (Diesel 1 + RME/SME). Die Mischung Diesel 2 + RME ist zudem bei der Analyse der Gesamtverschmutzung auffällig und übersteigt den Grenzwert gemäß EN 590 nach Abschluss der Lagerung deutlich (ca. 60 mg/kg).

Die Kraftstoffmischungen mit reinem RME zeigten keinen Anstieg der Fluoreszenz während der Lagerungszeit. Der Anstieg der Fluoreszenz in RME/SME-Blends kann mutmaßlich auf den Verbrauch von natürlichen Antioxidantien zurückgeführt werden, deren Abbau mit dieser Methode in diesem Kraftstoffmix somit gut zeitlich zu verfolgen ist. Durch Permittivitätsmessungen können höhermolekulare Oxidationsprodukte erfasst werden, die während des Alterungsprozesses entstehen. Die beobachteten Änderungen in den Messwerten im Laufe der Lagerzeit sind hierbei jedoch allesamt nicht auffällig; die Änderungen liegen im Bereich des systematischen Fehlers des Gerätes. Der hohe Analysewert der Gesamtverschmutzung der Kraftstoffmischung Diesel 2 + RME konnte durch die Permittivitätsmessungen nicht bestätigt werden.

Zusammenfassend kann auf Basis der vorliegenden Ergebnisse gesagt werden, dass die Beimischung von RME und RME/SME-Mischungen zu fossilem Dieselmotorkraftstoff in der Größenordnung von 10 % (V/V) technisch möglich ist und die Kraftstoffmischung durch geeignete Additive auch über einen längeren Zeitraum stabilisiert werden kann. Gegebenenfalls müssen die Additive auf die jeweils eingesetzten FAME abgestimmt werden. Weiterhin ist festzuhalten, dass das Alterungsverhalten der Kraftstoffmischungen auf Wechselwirkungen zwischen der fossilen Matrix und der FAME beruht und nicht allein auf die Alterungseigenschaften der FAME-Qualität zurückzuführen ist.

9. Literatur

- [Belitz 00] Belitz, H.-D.; Grosch, W.; Schieberle, P.: Das Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 3. Auflage, Springer Verlag, 1987
- [Belitz 01] Belitz, H.-D.; Grosch, W.: Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 5. Auflage, Springer, New York, 2001, ISBN: 3-540-41096-5
- [Beyer 76] Beyer, H.; Walter, W.: Lehrbuch der organischen Chemie, 18. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1976
- [Cosgro 87] Cosgrove, J. P.; Church, D. F.; Pryor, W. A.: The kinetics of the auto oxidation of polyunsaturated fatty acids, *Lipids* 22, S. 299–304, 1987
- [Denisov 05] Denisov, E. T., Afanas`ev, I. B.: Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology, Taylor & Francis Group, ISBN 0824753569, 2005
- [De Guz 09] De Guzmán, R.: Synergistic effects of antioxidants on the oxidative stability of soybean oil- and poultry fat-based biodiesel, *American Oil Chemist's Society* 86, 2009 S. 459-467
- [Edenho. 10] Edenhofer, R.; Van Rheinberg, O.: Bewertung der Langzeitstabilität anhand ausgewählter Brennstoffparameter, Bericht für das Institut für Wärme- und Öltechnik e.V., 2010
- [EU 2014] CO₂-Emissionen von Neuwagen sollen bis 2020 auf 95 g/km CO₂ sinken, Europäisches Parlament, [http://www.europarl.europa.eu/news/de/news-room/content/20140222STO36702/html/CO₂-Emissionen-von-Neuwagen-sollen-bis-2020-auf-95-gkm-CO₂-sinken](http://www.europarl.europa.eu/news/de/news-room/content/20140222STO36702/html/CO2-Emissionen-von-Neuwagen-sollen-bis-2020-auf-95-gkm-CO2-sinken), besucht am 04.11.2015
- [Falk 04] Falk, O.: Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten. Dissertation TU München, 2004
- [Frankel 84] Frankel, E., N.: Lipid oxidation: mechanism, products and biological significance, *JAOCS*, Vol. 61, 12, S.1908-1917, 1984
- [Fischo 06] Fischoeder, A: Ablagerungsbildung durch Heizöl EL und 5 % Heizöl EL-FAME Blends bei der Verdampfung, Dissertation, Aachen, 2006
- [Fürst 80] H. Fürst, Autoxidation von Kohlenwasserstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, VLN 152-915/57/81

- [FVV 2018] Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.; Energiepfade für den Straßenverkehr der Zukunft; 2018; Frankfurt am Main
- [Hoffma. 10] Hoffmann, H.; van Rheinberg, O.; Köhne, H.; Lucka, K.; Schmidt, O.; Pfister, W.: Herausforderungen und Möglichkeiten beim Einsatz von Biokraftstoffen in marktüblichen Standheizungen im Automobilbereich; 4. Rostocker Bioenergieforum, 2010, Rostock
- [Hoffma. 11] H. Hoffmann, O. van Rheinberg; O. Schmidt, W. Pfister, Bartz, W. J. (Hg.): Challenges and Opportunities in the application of biofuels in commercial independent vehicle heaters, Proceedings. 8th International Colloquium, Fuels 2011, Conventional and Future Energy for Automobiles, January 19-20, 2011, TAE, Ostfildern 2011, S. 169-173, ISBN: 3-924813-86-8
- [Lacey 12] Paul Lacey, Sandro Gail, Jean Marc Keintz, Geoffroy benoist, Peter Downes and Chrstian Daveau; „Fuel Quality and Diesel Injector Deposits—, SAE International 2012
- [Liska 09] Liska, M.: Untersuchungen der brennstoffspezifischen Einflüsse auf die Betriebssicherheit von Ölheizungsanlagen, Berichte aus der Verbrennungstechnik, Shaker Verlag, Band 27, 2009, ISSN 1430-9629
- [Lundbe. 62] Lundberg, WO: Autoxidation and Antioxidants, vol 2, Wiley New York, 1962
- [Mortim. 03] Charles E. Mortimer, Ulrich Müller „Das Basiswissen der Chemie—, 2003, Thieme Verlag Stuttgart
- [Neulen 15] Neulen, M.; Feldhoff, S.; Koch, W.: DGMK Projekt 729 Anwendungstechnische Eigenschaften flüssiger Brennstoffe mit biogenen Anteilen, 2015, ISBN: 978-3-941721-53-1
- [Quigley 15] Quigley, R.; Barbour, R.; Burton, D.: An Investigation of Internal Diesel Injector Deposits in Dynamometer Testing of Peugeot DW10B and DW10C Engines, 10th international Colloquium Fuels – Conventional and Future Energy for Automobiles 20-22 Januar 2015, Esslingen
- [Rheinb. 08] Van Rheinberg, O.: Oxidationsstabilität von FAME-Heizöl EL-Blends bzw. Pflanzenöl-Heizöl EL Blends, Vortrag,
- [Richter 12] Richter, B., Sadlowski, T., Schümann, U., Wichmann, V.: Einfluss Biokraftstoffblends, Vorhaben Nr. 6010280, Einfluss von Biokraftstoffblends auf moderne Dieselmotoren und deren

Abgasnachbehandlungssysteme, Abschlussbericht,
Forschungsstelle: Universität Rostock, Lehrstuhl für
Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, 01.01.2010 –
28.02.2012

- [Sarin 09] Sarin, A.: Influence of metal contaminants on oxidation stability of Jatropha biodiesel, *Energy* 34, 2009, S. 1271-1275
- [Sarin 12] Sarin, A.: Synergistic effect of metal deactivator and antioxidant on oxidative stability of metal combined Jatropha diesel; *Energy* 35, 2010, S. 2333-2337
- [Tenboh 08] Tenbohlen, S., Seibold, R., Koch, M.: Das Alterungsverhalten verschiedener Esterflüssigkeiten für Leistungstransformatoren, Konferenz: Grenzflächen in elektrischen Isoliersystemen, 3. ETG-Fachtagung, 16.09.2008 - 17.09.2008, Würzburg, 2008
- [Ullmann 08] Ullmann, J.; Geduldig, M.; Stutzenberger, H.; Caprotti, R. et al., "Investigation into the Formation and Prevention of internal Diesel Injector Deposits", SAE Technical Paper 2008-01-0926, 2008, DOI:10.4271/2008-01-0926
- [Ullmann 09] Ullmann, J.; Geduldig, M.; Stutzenberger, H.; Caprotti, R. et al., „Effects of Fuel Impurities and Additive Interactions on the Formation of Internal Diesel Injector Deposits— in : Bartz, W.J.: Fuels 2009: mineral oil based and alternative fuels; 7th International Colloquium; January 14 - 15, 2009; TAE, Ostfildern, 2009, Seite 377-388, ISBN 3-924813-75-2
- [Willia. 09] Williams, R. and Balthasar, F., —Diesel Fuel Degradation and Contamination in Vehicle Systems—, in Bartz, W.J.: Fuels 2009: Fuels Mineral Oil Based and Alternative Fuels, 7th International Colloquium, January 14 – 15, TAE, Ostfildern, 2009, Seite 535-541, ISBN 3-924813-75-3; 2009
- [Zabel 05] Zabel, R.: Einfluss von Oxidationsinhibitoren auf das Betriebsverhalten fettgeschmierter Walzlager, Dissertation Universität Hannover Fachbereich Maschinenbau, 2005
- [Zhang 04] Zhang, X.: Alterungsmechanismen ökologisch verträglicher Druckflüssigkeiten, Dissertation der RWTH Aachen, 2004



Herausgeber:

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

Claire-Waldoff-Straße 7 · 10117 Berlin

info@ufop.de · www.ufop.de

Bildnachweis Titel: © Gabriel Nica/Shutterstock.com