

**Experimentelle Entwicklung eines Testverfahrens
zur Bewertung der oxidativen
Ablagerungsbildungsneigung von Dieselkraftstoffen
im Labormaßstab**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Matthias Nowotny,
geb. am 20.12.1990 in Ribnitz-Damgarten

Rostock
6. Juli 2018

urn:nbn:de:gbv:28-diss2018-0109-6

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf
Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Universität Rostock

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Udo Kragl
Lehrstuhl für Technische Chemie
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Rostock

Tag der Verteidigung: 16.05.2018

Jahr der Einreichung: 2017

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation „Experimentelle Entwicklung eines Testverfahrens zur Bewertung der oxidativen Ablagerungsbildungsneigung von Dieselkraftstoffen im Labormaßstab“ eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Rostock, den

.....

(Matthias Nowotny)

Veröffentlichungsvermerk

Die vorliegende Dissertationsschrift wurde im Zeitraum September 2014 bis Dezember 2016 am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock unter der Betreuung von Herrn Professor Dr.-Ing. Horst Harndorf angefertigt. Teile der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen und Ergebnisse sind im Rahmen des FVV/FNR-finanzierten Drittmittelprojektes „Kraftstoffveränderungen III“ durchgeführt worden. Die dargelegten Untersuchungen und Ergebnisse sind von mir auszugsweise im Rahmen der folgenden Beiträge bereits vorgetragen und veröffentlicht worden. Ebenfalls erfolgte die teilweise Veröffentlichung im Rahmen von Zwischen- und Abschlussberichten des Projektes „Kraftstoffveränderungen III“. Vorträge und Diskussionen der Ergebnisse im Rahmen von FVV/FNR-Arbeitskreistreffen fanden u.a. am 10.03.2015 in Köln, am 20.10.2015 in Hamburg, am 29.06.2016 in Rostock und in Form einer Telefonkonferenz im Oktober 2016 statt.

- | | |
|-----------------------|--|
| Internat. Konferenzen | Nowotny, M., Junk, R., Schümann, U., Fink, C. (2016): Internal deposits in common rail injectors – prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction, WKM-Symposium, 14.-15.07., Graz |
| | Nowotny, M., und Junk, R., Schümann, U., Fink, C. (2017): Einfluss von biogenen Dieselkraftstoffen und deren Blends auf die Neigung zur Ablagerungsbildung in Common-Rail- Systemen, Kraftstoffe der Zukunft, 14. Internationaler Fachkongress für erneuerbare Mobilität, 23.-24.01., Berlin |
| Tagungsbeiträge | Junk, R., Nowotny, M., Schümann, U., Fink, C., Harndorf, H. (2015): Deposits in common rail injectors – impact of fuel composition; HVO Experience Day, 22.10., Nideggen |
| | Nowotny, M., Junk, R., Schümann, U., Fink, C (2016): Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Biodieselblends mit Dieselkraftstoff und HVO auf Injektorbauteilen; Sitzung des Technischen Ausschusses der AGQM Biodiesel e.V., 20.09.2016, Berlin |
| | Nowotny, M., Junk, R. Schümann, U., Harndorf, H. (2016): Laboruntersuchungen zur IDID-Bildung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe und Bestimmung der Belagsschichtdicken mittels Laserscanning Mikroskop; DGMK-Analytikertreffen, 24.-25.11., Hamburg |
| Konferenzbände | Nowotny, M., Grahlmann, N., Schümann, U. (2016): Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Biodieselblends mit Dieselkraftstoff und HVO auf Injektorbauteilen; 10. Rostocker Bioenergieforum, 16.-17.06., Rostock, ISBN 978-3-86009-433-4 |

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock entstanden. Ich danke allen ehemaligen Kollegen des Lehrstuhls für Ihre Unterstützung während meiner beruflichen Tätigkeit durch die Einbringung Ihrer individuellen Kompetenzen und Fähigkeiten.

Meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf, möchte ich auf diesem Wege für die Möglichkeit danken, diese Promotionsschrift an seinem Lehrstuhl anfertigen zu dürfen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. Udo Kragl möchte ich meinen Dank für das Anfertigen des Zweitgutachtens zur vorliegenden Arbeit aussprechen. Ein Großteil der hier präsentierten Ergebnisse stammen aus meiner Tätigkeit in dem Projekt „Kraftstoffveränderungen III“, welches von der Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V. (FVV) und durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL gefördert worden ist. Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. rer. nat. Ulrike Schümann für die hervorragende Betreuung während der Anfertigung dieser Arbeit und meiner Tätigkeit am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren. Auch allen anderen Kollegen, welche hier nicht namentlich genannt wurden, möchte ich für das gute Arbeitsklima danken.

Speziellen Dank richte ich an Vahe Noramiryan, Niklas Grahlmann und Christoph Kukla. Die gemeinsame Zeit als Kollegen und Freunde wird für mich immer die beste Zeit meiner universitären Laufbahn bleiben. Für die professionelle Umsetzung der Typographie dieser Arbeit, vor allem aber für die ehrlichen, aufrichtigen Gespräche in unserer gemeinsamen Zeit am LKV und bis heute, möchte ich meinem Freund Dr.-Ing. Jöran Ritzke auf diesem Wege danken. Vor allem danke ich meiner Familie und einigen langjährigen Freunden für den engen Zusammenhalt, ihre bedingungslose Verlässlichkeit und Unterstützung sowie für alles, was ich von und mit ihnen lernen durfte. Ohne Euch hätte es diesen Weg für mich nicht gegeben, Ihr seid mein Lebensinhalt.

Kurzfassung

Inhalt der vorliegenden Dissertation ist die vergleichende, quantitative Bewertung der Ablagerungsbildungsneigung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe auf Basis der Ergebnisse einer modifizierten Laborversuchsmethode. Kritische Ablagerungsschichten auf metallischen Bauteilen von Common-Rail-Injektoren können das Spritzbild bzw. die Nadeldynamik des Injektors beeinflussen und zu Funktionsbeeinträchtigungen bis hin zum Ausfall des Einspritzsystems führen. Die aus den durchgeführten Laboruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse und Vorgehensweisen sollten Lösungsansätze zur Reduzierung von kraftstoffbedingten Ablagerungen auf metallischen Injektorbauteilen liefern. Mit einer modifizierten Laboralterungsmethode konnten oxidative kraftstoffbedingte Ablagerungen auf metallischen Modellprüfkörpern reproduzierbar erzeugt werden. Als Vergleichsparameter zur Ermittlung der Ablagerungsbildungsneigung wurden die Ablagerungsschichtdicken auf den Modellprüfkörpern mittels Laserscanning-Mikroskopie vermessen und miteinander verglichen. Durch die analytische Charakterisierung der gealterten Versuchskraftstoffe konnte die Beteiligung von mono- und polyaromatischen Verbindungen in die Ablagerungsbildung gezeigt werden. Ein unadditivierter Sonderdieselkraftstoff zeigte im Laborversuch eine geringere Ablagerungsbildungsneigung als der Referenzkraftstoff. Dieses Ergebnis bestätigt die Theorie einer Verstärkung der Ablagerungsbildungsneigung durch die Induzierung der Oxidation von Mehrkernaromaten. Unter Zusatz von 7 % (V/V) Biodiesel konnte die Ablagerungsschichtdicke eines fossilen Dieselkraftstoffes um gut 98 % reduziert werden. Aromatenfreier HVO-Kraftstoff und HVO-FAME-Blends bildeten im Laborversuch keine kritischen Ablagerungsschichten und zeigten sich als vielversprechende Möglichkeit, die Ablagerungsbildung auf heißen Metalloberflächen zu reduzieren. Beim sukzessiven Zusatz von 2-EHN zu einem unadditivierten, fossilen Sonderdieselkraftstoff, konnte eine proportionale Verstärkung der Ablagerungsschichtdicke mit steigenden 2-Ethylhexylnitrat-Konzentrationen beobachtet werden. Die Theorie einer konzentrationsabhängigen Beteiligung bestimmter Additive an der Ablagerungsbildung wird dadurch bekräftigt. Die Variation der Betriebsregime während der Kraftstoffalterung im Laborversuch konnte zeigen, dass tägliche Kraftstoffauffrischung die Ablagerungsbildung im Laborversuch reduzierte, während Abkühlzeiten zu einer Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke führten. Unter Inertgaseinsatz (Argon) bildete keiner der untersuchten Versuchskraftstoffe kritische Ablagerungsschichtdicken. Dieses Ergebnis konnte für den fossilen Referenzkraftstoff an einem Einspritzprüfstand validiert werden. Oxidative Beläge haben im Prüfstandssystem bisher nicht zu Einschränkungen des Betriebsverhaltens geführt. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind die Grundlage für den Test unterschiedlicher Lösungswege in Prüfstandsuntersuchungen und Feldtests, kraftstoffbedingte Ablagerungen auf Injektorbauteilen zu reduzieren. Die erfolgreiche Ablagerungsreduzierung durch den Einsatz der gewonnenen Erkenntnisse in einem Feldtest, wäre ein wichtiger Teilschritt zur Lösung der Ablagerungsproblematik in CR-Einspritzsystemen.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Problemstellung	1
1.2 Ziel der Arbeit	3
2 Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen und deren Quellen im Dieselkraftstoff	5
2.1 Kraftstoffbestandteile als Ablagerungsquellen	5
2.1.1 Fossiler Dieselkraftstoff	5
2.1.2 Biodiesel FAME und der B20-Effekt	8
2.2 Einfluss des Additivs 2-Ethylhexylnitrat auf die Ablagerungsbildungsneigung	11
3 Experimenteller Aufbau	13
3.1 Versuchsaufbau zur Ablagerungserzeugung im Labormaßstab	13
3.2 Entwicklung eines Modellprüfkörpers zur Erzeugung von kraftstoffbedingten Ablagerungen auf Metalloberflächen	14
3.3 Versuchsdurchführung und -Nachbereitung	17
3.4 Eingesetzte Versuchskraftstoffe und Kraftstoffterminologie	19
4 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Ablagerungsbildungsneigung	23
4.1 Schichtdickenmessung mittels Laserscanning-Mikroskopie	23
4.2 Kraftstoffanalytik mittels GCxGC-MS-Chromatografie	24
4.3 Kraftstoffanalyse mittels Infrarot-Spektroskopie	26
5 Optimierung des experimentellen Versuchsaufbaus	29
5.1 Modifizierung der Versuchseinrichtungen	29
5.2 Modifizierung einer Alterungsmethode zur reproduzierbaren Erzeugung von Ablagerungen auf Prüfkörperoberflächen	30

6 Vergleichende Bewertung der Ablagerungsbildungsneigung unterschiedlicher Diesekraftstoffe	41
6.1 Kraftstoffvariation mit kontinuierlichem Betrieb	41
6.1.1 Anfertigung einer Referenzreihe mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff und Charakterisierung der Ablagerungsbildung	41
6.1.2 Analytische Charakterisierung des im Laborversuch gealterten WB0-Referenzkraftstoffes	43
6.1.3 Einfluss des FAME-Zusatzes am Beispiel B7-Kraftstoff	50
6.1.4 Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von WB0-Biokraftstoff-blends mit FAME und HVO	52
6.1.5 Unadditivierter Sonderdieselkraftstoff (HB0)	58
6.1.6 Dieselkraftstoff in Arctic-Qualität	61
6.1.7 Untersuchung des Einflusses des Cetanzahlverbesserers 2-Ethylhexylnitrat auf die Ablagerungsbildungsneigung	64
6.1.8 Fossiler Dieselkraftstoff mit erhöhtem Schwefelgehalt	65
7 Variation der Betriebsregime während der Kraftstoffalterung im Laborversuch	71
7.1 Diskontinuierlicher Versuchsbetrieb mit Abkühlzeiten	71
7.2 Einfluss regelmäßiger Kraftstoffauffrischung	73
7.3 Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Ablagerungsbildungsneigung	75
8 Validierung der Laborversuche mit WB0-Referenzkraftstoff an einem Einspritzprüfstand	79
9 Zusammenfassung und Ausblick	87
A Anhang	91
A.1 Prüfstandsversuch: Zuordnung der Peaks des 192 h am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum (cl-Betrieb)	92
A.2 Laborversuch: FTIR-Messung der Ablagerungsflächen eines 120 h bei 150 °C im WB0-Referenzkraftstoff gealterten Prüfplättchens	93
A.3 Laborversuch vs. Einspritzprüfstand: FTIR-Messungen der Ablagerungsschichten eines im Laborversuch (120 h) gealterten Prüfplättchens (violett) und einer Zwischenplatte (192 h) (rot)	94
A.4 FTIR-Bandenzuordnung für kraftstoffrelevante Strukturelemente und typische Kraftstoffalterungsprodukte [67], [105]	95
B Literaturverzeichnis	97

Tabellenverzeichnis

3.1	Standardversuchsbedingungen für durchgeführte Kraftstoffalterungsversuche	18
3.2	Kraftstoffterminologie	19
3.3	Übersicht eingesetzter Dieselkraftstoffe I (n.b. = nicht bestimmt)	20
3.4	Übersicht eingesetzter Dieselkraftstoffe II (n.b. = nicht bestimmt)	21
4.1	Übersichtsdaten des Laserscanning-Mikroskops Keyence VK-X200 [59]	23

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gegenüberstellung von Injektorbauteilen eines neuwertigen (A) und gealterten, mit Ablagerungen belegten (B) Common-Rail-Injektors [2]	2
1.2	Querschnittsdarstellung der Einspritzdüse eines CR-Injektors [3]	2
2.1	Bekannte Ablagerungstypen und ihre Herkunft [2], [29], [119], [120]	6
2.2	Mittels GCxGC-MS-Spezialanalytik bestimmte Gehalte von einzelnen Strukturgruppen in einem B7-Dieselkraftstoff nach DIN EN 590 [10]	7
2.3	Hauptreaktionsstadien der Ablagerungs- und Sedimentbildung nach STAVINOHA	8
2.4	Bildung eines FAME-Dimers in einer baseninduzierten Acyloinkondensation am Beispiel des Ölsäure-Methylesters [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]	9
2.5	Möglicher Umwandlungsmechanismus des Cetanzahlverbesserers 2-EHN durch eine NEF - Reaktion [30], [50], [51], [52], [53]	12
2.6	Mechanistischer Vorschlag der Ablagerungsbildung aus einem 2-EHN-NEF - Addukt und PIBSI zum Imin	12
3.1	Am Versuchsort aufgebaute Heizblöcke ohne Begasungseinrichtungen	14
3.2	Chemische Zusammensetzung des untersuchten Düsenadel-Stahls [55]	15
3.3	Vollständiger Klemmprüfkörper (4) und seine Einzelteile: Prüfplättchen (1), PTFE-Plättchen (2), Prüfkörperhalter (3) [58]	16
3.4	Vorbereitungsschritte von Klemmprüfkörper und Reaktionsgefäß	17
3.5	Richtige Position des Prüfkörpers am Probenglasboden	18
3.6	Relevante Seite: fertig behandelter Prüfkörper mit halbseitig aufgebrachten Ablagerungen und Referenzfläche	19
4.1	Verschiedene digital verarbeitete Darstellungen eines mit dem LSM gemessenen Prüfplättchens mit Oberflächenablagerungen	24
4.2	Mittels FTIR-Mikroskopie untersuchter Bereich der Prüfplättchen (gelbe Umrandung)	27
5.1	Geregelte Begasungseinrichtungen der Heizblöcke im Versuchsbetrieb	30
5.2	Optimierter Heizblock mit zusätzlichen Heizpatronen und Heizband (Unterseite) [55]	31

5.3	Die Optimierung der Beheizungseinrichtung stellte eine maximale Temperaturdifferenz benachbarter Messplätze von 1,3 K dar	32
5.4	Eingeschränkte Reproduzierbarkeit bei sechs Düsenadeln eines Versuchs in fossilem DK vor der Optimierung des Versuchsaufbaus	33
5.5	Scheinbar kochendes HVO mit aufsteigenden Dampfblasen [55]	33
5.6	Anstieg des Wassergehaltes in paraffinischen Versuchssubstanzen	34
5.7	Durch Wasser induzierte Alterungsreaktionen des HVO (R = Kohlenwasserstoffkette) [13], [55]	34
5.8	Folgereaktionen aktiverter Alterungsprodukte des HVO (R = Kohlenwasserstoffkette) [30], [55], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78]	35
5.9	Folgereaktion nach dem MICHAEL-Mechanismus [30], [79], [80], [81], [78], [82], [83], [84]	36
5.10	Beispielhafte Kondensation eines Ketons mit einer CH-aciden Verbindung nach dem KNOEVENAGEL-Mechanismus [30], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92], [93], [94], [95]	37
5.11	Kondensation zweier Carbonsäureester (R = Kohlenwasserstoffkette) nach dem CLAISEN-Mechanismus [30], [96], [97], [98], [99], [100], [101]	38
5.12	Wassergehalte der Versuchskraftstoffe vor und nach der Kraftstoffalterung unter Begasung	39
5.13	Farbaufnahmen von Prüfplättchenoberflächen aus den Vorversuchen	39
6.1	Referenzreihe mit Schichtdicken von fossilem Dieselkraftstoff mit Raffinerieadditivpaket [103]	42
6.2	Profilgraphen der Referenz-Prüfplättchen 700 bis 703	43
6.3	GCxGC-MS-Strukturgruppenanalyse des frischen WB0-Referenzkraftstoffes . .	44
6.4	Identifizierte Kraftstoffalterungsprodukte in WB0-Kraftstoff unter Standardversuchsbedingungen [103]	45
6.5	Zyklische, aliphatische und aromatische Grundkörper der detektierten Kraftstoffalterungsprodukte, R = Rest [103]	46
6.6	Vergleichende FTIR-Messung des frischen WB0 Referenzkraftstoffes (violett) und nach 120 h Alterung bei 150 °C im Laborversuch	47
6.7	Sichtbare Veränderungen der Bandenintensitäten im Kraftstoffalterungsverlauf über 120 h, 24 h Intervalle (rot = frischer WB0 Referenzkraftstoff, blau = nach 120 h Kraftstoffalterung im Laborversuch)	48
6.8	Dreidimensionale Darstellung der FTIR-Spektren während 120 h Kraftstoffalterungsverlauf (rot = frischer WB0 Referenzkraftstoff, blau = nach 120 h Kraftstoffalterung im Laborversuch)	49

6.9	Referenzreihe mit den Ablagerungsschichtdicken des mit 7 % (V/V) RME I gemischten WB0-Referenzkraftstoffes	51
6.10	Vier beispielhafte Prüfkörperoberflächen (Proben Nr. 704-707) der B7-Referenz- reihe in Originalfarben [103]	52
6.11	Abklingendes Ablagerungsbildungsverhalten von B0 bis B30	52
6.12	Reaktionspfade des FAME bei der Oligomerentstehung [106], [2]	53
6.13	Mit dem FAME-Gehalt ansteigende Fließfähigkeit von Ablagerungen der geal- terten Kraftstoffe am Glasboden	54
6.14	Abklingverhalten der FAME-Blends mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff	54
6.15	Verdampfungsbedingter Anstieg des FAME-Gehaltes bei untersuchten Blend- kraftstoffen	55
6.16	Trendverlauf der prozentualen Erhöhung des FAME-Gehaltes bei den gealterten Blendkraftstoffen	56
6.17	Vollacetal (links) und Aldolverbindung (rechts) als Beispiel für Alterungsprodukte des HVO	57
6.18	Echtfarbaufnahmen der auf Prüfplättchen der HVO-FAME-Blends gebildeten Ablagerungsschichten	58
6.19	Für 384 h gealterter HVO-Kraftstoff (links) und HVO-FAME-Blends	58
6.20	Mögliche Oligomerstrukturen des FAME [45], [2]	59
6.21	N-Paraffin-Verteilung des WB0-Referenz- und des HB0-Dieselkraftstoffes unter Einbeziehung der Molekülkettenlänge [2]	60
6.22	Strukturgruppenvergleich des WB0-Referenzkraftstoffes mit dem unadditivierten HB0-Sonderdieselkraftstoff [2]	61
6.23	Charakterisierung der Ablagerungsbildung unadditivierten HB0-Sonderdiesel- kraftstoffes	62
6.24	Substanzklassenvergleich des im Laborversuch getesteten Arctic I-Dieselkraft- stoffes mit dem WB0-Referenzkraftstoff	63
6.25	Vergleich zweier Arctic-Dieselkraftstoffe mit dem WB0-Referenzkraftstoff [103]	64
6.26	Einfluss ansteigender 2-EHN-Dosierungen auf die Ablagerungsschichtdicke [103]	65
6.27	Im Laborversuch (120 h Kraftstoffalterung) gebildete Ablagerungsschichtdicken	66
6.28	Vergleich der Aromatengehalte von WB0-Referenzkraftstoff und SB0-Sonder- kraftstoff	67
6.29	Prüfplättchenoberflächen aus den Versuchen mit 1,02 % (m/m) schwefelhaltigem Dieselkraftstoff	67
6.30	Standard-Bindungsenergien/-enthalpien bei 298 K und Elektronegativitäten (rot) nach PAULING für einige Bindungstypen [112]	69

7.1	2D-Echtfarbendarstellungen (untere Reihe) der Proben 230-233, welche im Laborversuch unter dem Einfluss von Abkühlzeiten gealtert wurden	71
7.2	3D-Profilaufnahme der Ablagerungstopografie eines Prüfplättchens (Probe Nr. 231) unter Alterung mit Abkühlzeiten	72
7.3	Schichtdicken der Proben mit 6 h täglicher Abkühlzeit bei 120 h Gesamtheizdauer	73
7.4	Beispielreaktionspfade der SMORS, geordnet nach Grundkraftstoffkomponenten [103]	74
7.5	Veranschaulichung des Einflusses der Kraftstoffauffrischung anhand der Prüfplättchenoberflächen (Prüfplättchen Nr. 268 – 271)	74
7.6	Ablagerungsschichtdicken der Versuche mit Kraftstoffauffrischung	75
7.7	Prüfplättchenoberflächen der für 120 h unter Argon-Begasung gealterten Referenzkraftstoff-Proben	76
7.8	Einfluss des Inertgaseinsatzes am Beispiel von fossilen B0-Dieselkraftstoffen . .	77
8.1	Fließbild des Einspritzprüfstandes zur Validierung der Laborversuche [2], [113]	79
8.2	Messung und dreidimensionale Bilderzeugung von Ablagerungen auf Prüfplättchen aus Laborversuchen und Zwischenplatten aus Prüfstandsläufen zur Validierung der Ergebnisse [2], [103]	80
8.3	Vergleich der Ablagerungsbildungsneigung des WB0-Referenzkraftstoffes im Laborversuch und am Einspritzprüfstand [103]	81
8.4	FTIR-Spektrum des frischen WB0-Referenzkraftstoffes (blau) und seiner für 192 h am Prüfstand (violett) und im Laborversuch (rot) gealterten flüssigen Versuchskraftstoffproben	82
8.5	Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Prüfstandstank während eines Versuches mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff und 192 h Laufzeit [55]	84
8.6	Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke durch Inertisierung in Labor- und Prüfstandtests [103]	85

Konstanten, Formelzeichen und zugehörige Einheiten

<i>A</i>	Streudiffusion (EDDY-Diffusion)
<i>B</i>	Molekulardiffusion
<i>C</i>	Stoffaustauschverzögerung
<i>d</i>	Schichtdicke in <i>m</i>
<i>H</i>	theoretische Bodenhöhe in <i>m</i>
<i>T</i>	Temperatur in <i>K</i>
<i>V</i>	Strömungsgeschwindigkeit in <i>m/s</i>
<i>E</i>	Extinktion
<i>I</i> ₀	Strahlungsintensität bei der Schichtdicke 0 in <i>W/m²m⁻²</i>
<i>I</i> _{<i>d</i>}	Strahlungsintensität bei der Schichtdicke <i>d</i> in <i>W/m²m⁻²</i>
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ in $m^3 mol^{-1} m^{-1}$
λ	Wellenlänge in <i>m</i>
<i>C_{Analyt}</i>	Konzentration des Analyten in <i>mol/m³</i>
<i>f</i>	Schwingungsfrequenz eines harmonischen Oszillators in <i>s⁻¹</i>
<i>k</i>	Kraftkonstante einer Molekülschwingung in <i>N/m</i>
μ_{red}	reduzierte Masse in <i>kg</i>
<i>m</i>	Masse in <i>kg</i>
<i>m_A</i>	Masse Atom A in <i>kg</i>
<i>m_B</i>	Masse Atom B in <i>kg</i>
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit $2,998 \cdot 10^8$ <i>m/s</i>
<i>z</i>	elektrische Ladung in <i>C</i>
σ	Standardabweichung
<i>R_a</i>	arithmetischer Mittenrauwert

Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensional
2-EHN	2-Ethylhexylnitrat
3D	dreidimensional
B0	fossiler Dieselkraftstoff ohne Biokraftstoffanteil
B7	Dieselkraftstoff mit 7 % (V/V) FAME
B10	Dieselkraftstoff mit 10 % (V/V) FAME
B15	Dieselkraftstoff mit 15 % (V/V) FAME
B20	Dieselkraftstoff mit 20 % (V/V) FAME
B30	Dieselkraftstoff mit 30 % (V/V) FAME
B100	Biokraftstoff mit 100 % (V/V) FAME
CFPP	Cold Filter Plugging Point
cl	closed loop
CNC	Computerized numerical control
CR	Common-Rail
CRS	Common-Rail-System
CZ	Cetanzahl
DD-Additiv	Detergenz-Dispersant-Additiv
DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dieselkraftstoff
EN	Europäische Norm
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Fettsäuremethylester)
FIR	Fernes Infrarot
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
GC	Gaschromatographie
GCxGC	2-dimensionale Gaschromatographie
GCxGC-MS	2-dimensionale Gaschromatographie-Massenspekrometrie
GtL	Gas to liquids
HD-	Hochdruck-
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HVO	Hydrotreated Vegetable Oils
HVO93	HVO-Kraftstoff mit 7 % (V/V) RME-Anteil
HVO90	HVO-Kraftstoff mit 10 % (V/V) RME-Anteil
HVO85	HVO-Kraftstoff mit 15 % (V/V) RME-Anteil
HVO80	HVO-Kraftstoff mit 20 % (V/V) RME-Anteil
HVO70	HVO-Kraftstoff mit 30 % (V/V) RME-Anteil

IBP	Initial boiling point
IR	Infrarot
LASER	light amplification by stimulated emission of radiation
LKV	Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
LME	Leindotterölmethylester
LSM	Laserscanning-Mikroskop
MDFI	Mitteldestillat-Fließfähigkeitsverbesserer
MDR	Massendurchflussregler
MIR	Mittleres Infrarot
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nahes Infrarot
ol	open loop
PIBSI	Polyethylensuccinimid
PKW	Personenkraftwagen
ppm	Parts per million
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronen-Mikroskop
RME	Rapsölmethylester
SME	Sojaölmethylester
SMORS	Soluble-macromolecular-oxidatively-reactive species
ULSD	Ultra low sulphur diesel
WASA	Wax anti settling additive
Winter-DK	Dieselkraftstoff in Winterqualität

1 Einleitung

1.1 Motivation und Problemstellung

Die stetig steigenden Leistungs- und Effizienzanforderungen an Verbrennungsmotoren mit gleichzeitig stärker reglementierten Emissionsgesetzen und -Grenzwerten erfordern eine ständige Weiterentwicklung der Brennverfahren mit den Schwerpunkten Verbrennung, Gemischbildung und Abgasnachbehandlung von Einspritzsystemen. Das Einspritzsystem ist dabei von übergeordneter Bedeutung. Um die Kraftstoffeffizienz des innermotorischen Verbrennungsprozesses zu erhöhen und gleichzeitig Stickoxid- und Rußgrenzwerte einhalten zu können, sind Hochdruck-einspritzkonzepte wie das Common-Rail-System (CR-System) zwingend notwendig. Weiterhin müssen in Zukunft strengere CO_2 -Emissionsgrenzwerte bei gleichzeitig steigenden Ansprüchen an die Motorleistung erreicht werden. Das betrifft insbesondere Dieselfahrzeuge im PKW-Segment, deren Neuzulassungszahlen von 22 % Marktanteil im Jahre 1997 auf ca. 50 % in 2011 angestiegen sind. Das seit der Markteinführung 1997 auch im PKW-Segment etablierte CR-Einspritzsystem arbeitet in Serienanwendungen derzeit mit Systemdrücken von bis zu 2500 bar. [1]

Zur optimalen Zerstäubung und Homogenisierung des Gemisches wird der Kraftstoff mit extrem hohen Drücken und teilweise schon mittels Mehrfacheinspritzung in den Brennraum eingespritzt. Die Anzahl der Spritzstrahlen eines Injektors kann dabei nicht beliebig hoch gewählt werden, was auch an die Düsengeometrie erhöhte Anforderungen stellt. Deshalb sind an die Wiederholgenauigkeit dieses Verfahrens im Motordauerbetrieb hohe Zuverlässigkeitssansprüche gebunden. Die Nadelführungen werden sehr eng und mit geringen Fertigungstoleranzen ausgelegt, um Spaltverluste zu minimieren. Durch die Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf bewegten, kraftstoffbenetzten Bauteilen kann es zu erheblichen Funktionsbeeinträchtigungen des Einspritzsystems etwa durch Verklemmen der Nadeln oder falsches Timing des Injektors kommen [2]. Dadurch können auch erhöhte Emissionswerte auftreten. In einigen Fällen kann es sogar zum Totalausfall des Motors kommen.

Die nachfolgende Abbildung 1.1 zeigt beispielhaft kraftstoffbedingte Ablagerungen (B0-Dieselkraftstoff) auf Bauteilen eines CR-Injektors nach mehreren Tausend Betriebsstunden (Einspritzprüfstand) im Vergleich zu den neuwertigen Bauteilen, wie sie am LKV der Universität Rostock ermittelt wurden.

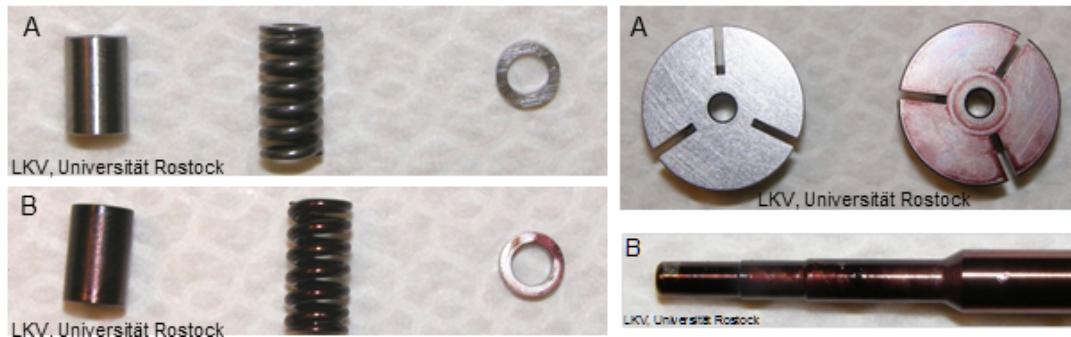


Abbildung 1.1: Gegenüberstellung von Injektorbauteilen eines neuwertigen (A) und gealterten, mit Ablagerungen belegten (B) Common-Rail-Injektors [2]

In Abbildung 1.1 sind neue (A) und mit rötlichen Ablagerungen belegte (B) Injektorbauteile (Federn, Steuerkolben, Ankerplatten) zu sehen. Zusätzlich sind die mit der Ablagerungsschicht behafteten Bauteile oberflächlich von einer dünnen, lackartigen Schicht überzogen. Die Beläge auf den in Abbildung 1.1 gezeigten Bauteilen führten in der Praxis nicht zu Einschränkungen im Injektorbetrieb.

Sowohl die exakten Bildungsmechanismen der Ablagerungstypen, als auch die genaue Struktur sind bisher nicht vollständig bekannt.

Bedingt durch die hohe Verdichtung des Kraftstoffes kommt es zu sehr hohen Kraftstofftemperaturen in einigen Bereichen des Injektors. Hohe Temperaturen begünstigen das Entstehen kraftstoffbedingter Ablagerungen z.B. im Führungsspalt, auf der Düsenadel, auf Dichtplatten oder am Kugelventil (siehe schematischer Aufbau der Einspritzdüse in Abbildung 1.2). Die Ablagerungsbildung ist dabei stark abhängig von der Nadeldynamik und den damit verbundenen Absteuermengen des erhitzten Kraftstoffes (Leckage, Rücklaufsteuerung). [2]



Abbildung 1.2: Querschnittsdarstellung der Einspritzdüse eines CR-Injektors [3]

1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit ist die vergleichende, quantitative Bewertung der Ablagerungsbildungsneigung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe.

Auf Basis der bisher erbrachten Forschungsleistungen auf dem Gebiet der kraftstoffbedingten Ablagerungen soll eine Laborversuchsmethode weiterentwickelt werden, mit der es ermöglicht wird, Ablagerungen im Labormaßstab zu erzeugen und die Ablagerungsbildungsneigung im Laborversuch zu charakterisieren. Zur Charakterisierung des Ausmaßes der Ablagerungsbildung und Identifikation der Belagsquellen sollen geeignete Analysemethoden eingesetzt und ihre Ergebnisse im Kontext ausgewertet werden. Hierzu soll insbesondere die Ablagerungsschichtdicke auf Prüfkörpern ermittelt und verglichen werden.

2 Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen und deren Quellen im Dieselkraftstoff

In der Fachliteratur wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Ablagerungsquellen und Reaktionspfade bei der Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen aus Kraftstoffkomponenten berichtet. In einem Vorläuferprojekt [2] an der Universität Rostock wurde eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt, um den bisher zu diesem Thema publizierten Kenntnisstand zusammenzufassen. In Abbildung 2.1 werden neben bisher bekannten oder publizierten Reaktionsmechanismen auch unterschiedliche Ablagerungsquellen dargestellt.

Das Kapitel 2 fasst die in [2] gewonnenen Erkenntnisse sinngemäß unter Angabe der dort zitierten Originalquellen zusammen.

2.1 Kraftstoffbestandteile als Ablagerungsquellen

2.1.1 Fossiler Dieselkraftstoff

Fossiler Dieselkraftstoff kann unterschiedliche Kohlenwasserstoffschnitte enthalten, um die Anforderungen nach DIN EN 590 zu erfüllen. Der Gehalt an n- und iso-Paraffinen, Naphthenen und Mono- sowie Polyaromaten unterliegt damit keinem festen Wert, sondern gewissen Spannweiten. In früheren Untersuchungen [4], [5], [6], [7] wurden bereits 1987, 1992 [8] und 1995 [9] die Sediment- und Ablagerungsbildungsmechanismen des fossilen Dieselkraftstoffes in Hinblick auf besonders kritische Komponenten erforscht. In Abbildung 2.2 ist die mittels GCxGC-MS bestimmte Zusammensetzung eines beispielhaften Dieselkraftstoffes (B7) nach DIN EN 590 dargestellt [10]. Der FAME-Gehalt des darin analysierten Kraftstoffes ist für die Betrachtung der kritischen Komponenten eines B0-Dieselkraftstoffes in diesem Kapitel nicht relevant. Auf den Einfluss des FAME-Gehaltes auf die Ablagerungsbildungsneigung wird in Kapitel 2.1.2 eingegangen.

Nach den Untersuchungen von PEDLEY und HILEY führt die Oxidation von Mehrkernaromatien mit Sauerstoff zur Entstehung polarer, polyaromatischer Ketone. Diese Ketone können sich dann mit anderen polaren Kraftstoffkomponenten, wie z.B. Indolen, zu höhermolekularen Addukten verbinden [11]. Sauerstoff stellt sich als elementar wichtige Voraussetzung für ablagerungsbildende Kraftstoffalterungsreaktionen dar [2]. In Alterungsversuchen unter Sauer-

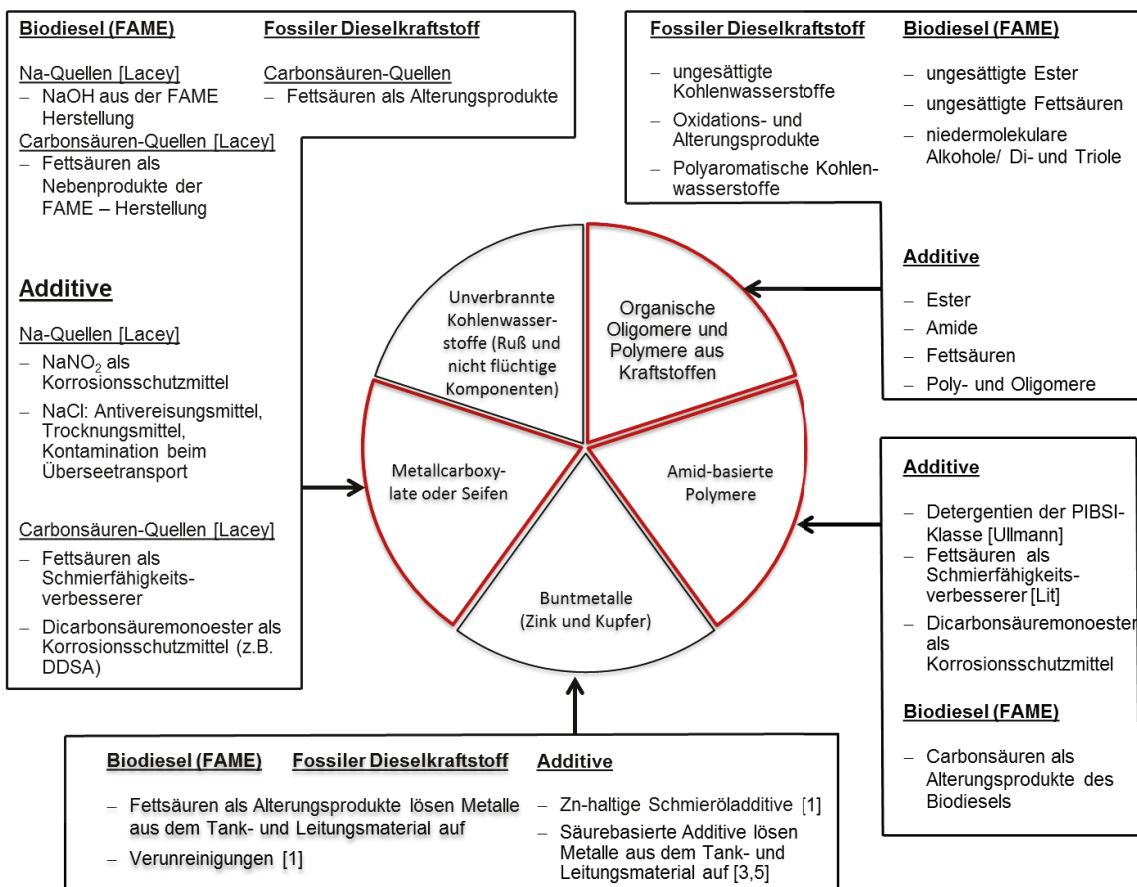


Abbildung 2.1: Bekannte Ablagerungstypen und ihre Herkunft [2], [29], [119], [120]

stoffausschluss durch Stickstoffbegasung konnte keine signifikante Ablagerungsbildungsneigung festgestellt werden [9].

Wasser als mechanistisch anfallendes Alterungsprodukt wird in den Publikationen von PEDLEY nicht näher thematisiert und auch nicht in der dort dargestellten Reaktion aufgegriffen. Polyaromatische Radikale können aufgrund zahlreicher benachbarter Alkylgruppen im Molekül gut durch Hyperkonjugation stabilisiert werden [12], [13]. Diese Verbindungen sind reaktiv gegenüber Sauerstoff. Kraftstofflösliche Oxidationsprodukte, wie aromatische Ketone, werden als SMORS (soluble macromolecular oxidatively reactive species [14]) bezeichnet. SMORS wurden bereits mit verschiedenen Methoden in gealtertem Kraftstoff nachgewiesen [15], [16]. Sie enthalten erhöhte Gehalte von Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel [2].

In der originalen Publikation [11] wird nur ein mögliches Ablagerungsmolekül schematisch dargestellt, wobei die mechanistischen Hintergründe und die Selektivität des Angriffs in C₂- und C₃-Position des Alkylindols außer Acht gelassen wurden. Die entstehenden Ablagerungsmoleküle sind kraftstoffunlöslich und haben Molmassen von ca. 295 bis 525 g/mol (ohne Alkylreste) [2].

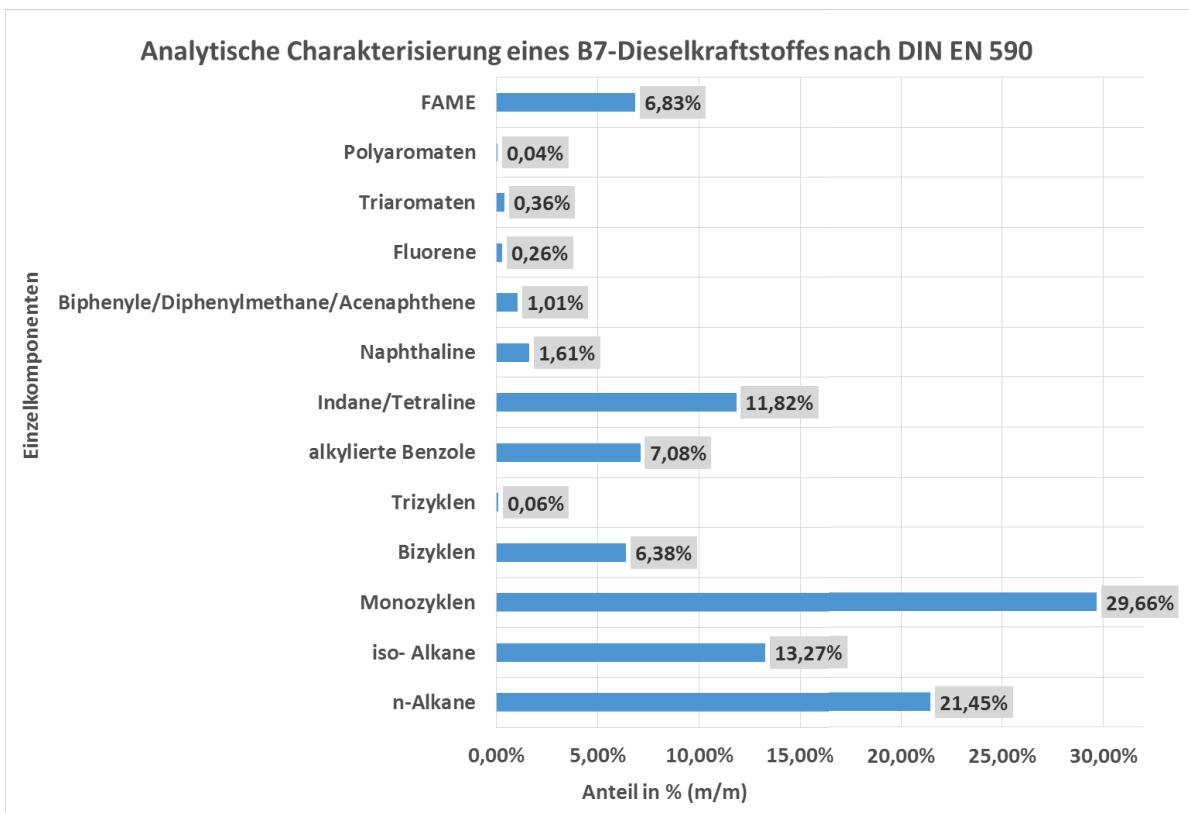


Abbildung 2.2: Mittels GCxGC-MS-Spezialanalytik bestimmte Gehalte von einzelnen Strukturgruppen in einem B7-Dieselkraftstoff nach DIN EN 590 [10]

In [17] konnte gezeigt werden, dass Dieselkraftstoffe mit erhöhten Carbazol- und Indolgehalten eine höhere Neigung zur Ablagerungsbildung zeigten. Der von Hauptreaktionsstadien der Ablagerungs- und Sedimentbildung nach PEDLEY vorgeschlagene Mechanismus wurde u.a. durch STAVINOHA in [9] bestätigt. Die dort durchgeführte Dotierung des Kraftstoffes mit Peroxiden führte zu einer Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke auf heißen Metalloberflächen. Nach STAVINOHA wurde für kraftstoffbedingte Ablagerungen die folgende Terminologie eingeführt [9], [2]:

- Mikropartikel: „Insolubles“, filtrierbare Partikel wie, z.B. Gum
- Sedimente: sedimentierende Agglomerate
- Oberflächenablagerungen: kraftstoffunlösliche Produkte, die durch Autoxidation, thermische Oxidation und Pyrolyse auf heißen Metalloberflächen entstehen



Abbildung 2.3: Hauptreaktionsstadien der Ablagerungs- und Sedimentbildung nach STAVINOHA

Zum Entstehungsmechanismus der Ablagerungsschichten auf heißen Metalloberflächen geht STAVINOHA [9] davon aus, dass zunächst unlösliche Mikropartikel in der flüssigen Phase Agglomerate bilden. Durch die voranschreitende Agglomeration kommt es zum Absetzen der einen bis drei Mikrometer großen Schwebepartikel auf der heißen Metalloberfläche, wodurch sich Ablagerungsschichten ausbilden. Die Ablagerungsbildung wird abhängig von der Zusammensetzung der Kraftstoffe und Metalloberflächen beschrieben. Diese Theorie konnte von VENKATARAMAN [18] durch Feldemission-REM-Aufnahmen von Ablagerungsschichten auf Metalloberflächen bestätigt werden. Beide Theorien wurden in der Arbeit von WESTBERG [19] durch analytische Untersuchungen bestätigt.

2.1.2 Biodiesel FAME und der B20-Effekt

Kommerzieller Dieselkraftstoff in Tankstellenqualität enthält laut den Bestimmungen der DIN EN 590 bis zu 7% (V/V) Fettsäuremethylester (FAME). Unter anderem in [20], [21], [22] wird der Biodiesel als Ablagerungsquelle beschrieben. Die Voralterung von Biodiesel etwa durch Transport- und Lagerbedingungen wirkt sich auf die Säurezahl des FAME aus und bestimmt das Belagbildungspotential [22], [20], [21], [23], [24], [25], [26]. Durch den molekular gebundenen Sauerstoff der Estergruppen der FAME-Moleküle ist Biodiesel ein Kraftstoff mit erhöhter Polarität im Vergleich zu rein fossilem DK. Aufgrund seiner erhöhten Polarität wird die Löslichkeit für Ablagerungen in FAME und FAME-Blends erhöht. Kraftstoffalterungsprodukte können leichter gelöst werden [2].

Fettsäure-Methylester enthält abhängig vom pflanzlichen Produktionsgrundstoff unterschiedliche Fettsäuremuster. Die Anzahl oxidativ instabiler, ungesättigter Kohlenstoff-Doppelbindungen variiert zwischen den unterschiedlichen Pflanzenölen stark. Sie bestimmt laut MCCORMICK die Oxidationsrate des FAME [27]. Als Folge der oxidativen Kraftstoffalterung bilden sich kraftstofflösliche Derivate aus, deren Kettenlänge und Molekülgröße in Folgereaktionen anwachsen und polymerartige Strukturen bilden können. Bei der Bildung vernetzter Oligomere kommen

entsprechend der chemischen Umgebung (Anwesenheit von Wasser, Sauerstoffverfügbarkeit, Säurezahl) unterschiedliche Reaktionsmechanismen in Frage.

In verschiedenen Arbeiten wurde berichtet, dass durch FAME keine besondere Ablagerungsbildung oder gar Beeinträchtigungen im Motorbetrieb festgestellt werden konnten [28], [29]. In einer anderen Publikation [25] wird davon berichtet, dass Blends mit hohem Biokraftstoffanteil (B30) geringere Ablagerungsmengen als Kraftstoffe mit niedrigerem Biokraftstoffgehalt bilden. Bei Versuchen mit B100 (RME) sind nach 240 h Alterung bei 150 °C trotz eines starken Anstieges der Säurezahlen keine signifikanten Ablagerungen auf den Prüfplättchenoberflächen festgestellt worden [2].

Induziert, durch die Anwesenheit von Wasser, können zwei FAME-Moleküle in einer Acyloin-Kondensation dimerisieren und räumlich vernetzte Oligomere ausbilden (Abbildung 2.4). Dieser Mechanismus ist neben der Autoxidation oder der Aldolkondensation [2] einer der möglichen Reaktionsabläufe, die zur Bildung von Sedimenten und Ablagerungen aus Biodiesel führen könnten.

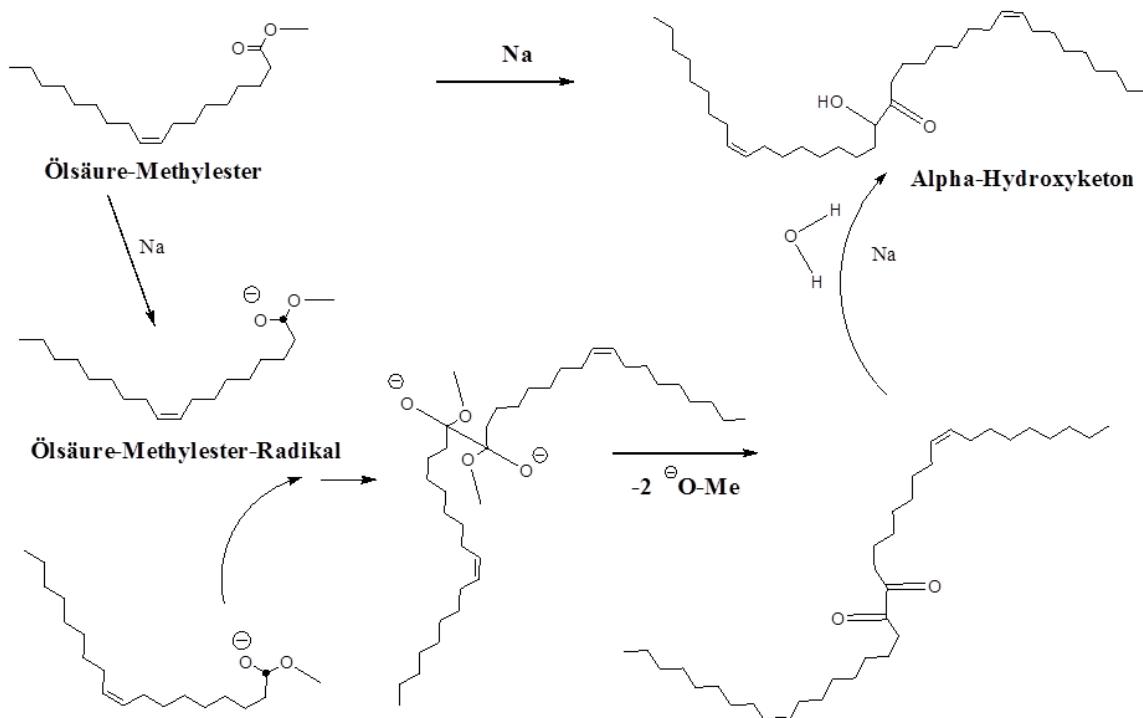


Abbildung 2.4: Bildung eines FAME-Dimers in einer baseninduzierten Acyloinkondensation am Beispiel des Ölsäure-Methylesters [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]

Weitere wahrscheinliche Mechanismen sind z.B. CLAISEN-Esterkondensation oder ein Mechanismus, nach welchem die Oxidationsprodukte des FAME in kurzkettige Reaktionsprodukte zerfallen oder radikalisch zu Dimeren und Oligomeren reagieren können. [2]

Oxidationsprozesse können beispielsweise durch UV-Strahlung, Wärme, Wasser oder katalytisch aktive Metallspuren ausgelöst werden [2], [40]. Die Menge der entstehenden Peroxide bestimmt bei Autoxidationsprozessen die Länge der Induktionszeit der Weiterreaktionen und den weiteren Reaktionsverlauf [41], [42]. Obwohl Biodiesel oxidativ instabiler ist als fossiler Dieselkraftstoff [43], ist sein Anteil an der Ablagerungsbildung auf heißen Metallocberfläche laut Untersuchungen von LACEY an Motorprüfständen sehr gering. In Versuchen mit B10- und B30-Kraftstoff konnten keine signifikanten Ablagerungsmengen festgestellt werden.

Unter Sauerstoffausschluss kann FAME bei hohen Temperaturen thermische Pyrolyseprozesse durchlaufen. Aus dieser Reaktion entstehen Dimere ohne Sauerstoffbrücken und kurzkettige Reaktionsprodukte. [44]

FANG und MCCORMICK [45] haben publiziert, dass das Maximum der Sedimentbildung von Biodieselblends bei einer FAME-Konzentration von 20 % (B20-Effekt) auftritt.

Dieser Effekt war jedoch nur in schwefelfreiem DK (ULSD) beobachtet worden und basiert auf spektroskopischen Analysen gealterter Kraftstoffe, bei denen die Menge der gebildeten Sedimente untersucht wurde. Die dort eingesetzten Versuchskraftstoffe waren ULSD und GtL. KRAHL [46] und OMORI (Einsatz von Blends aus fossilem Diesel und SME) [22] konnten diesen Anomalieeffekt in ihren Untersuchungen bestätigen. Jedoch variiert die Lage des Maximums u.a. durch Zusammensetzung, Polarität, Oxidationsstabilität des eingesetzten FAME und der Löslichkeitseigenschaften des fossilen Dieselkraftstoffes sowie des eingesetzten Additivpaketes im Blendkraftstoff [46].

Bei den in [21] durchgeführten Untersuchungen wurde beispielsweise ein Maximum der Ablagerungsmenge bei 5 % RME-Konzentration in ULSD-Grundkraftstoff gefunden. [2] In den Versuchen von OMORI wurde zudem festgestellt, dass der Motorbetrieb mit nicht gealtertem, normgerechtem Kraftstoff unproblematisch in Hinsicht auf die Ablagerungsbildung ist. Als kritischer Parameter für die Induktion der Ablagerungsbildung wurde eine maximale Säurezahl von 0,25 mg KOH/g des im Tank befindlichen Kraftstoffes festgelegt. [22] Als Erklärung für das Auftreten des B20-Effektes wird die gute Löslichkeit der Sedimente und Ablagerungsmoleküle im Biokraftstoff angeführt. Die Alterungsprodukte des FAME und des fossilen Dieselkraftstoffes sind ineinander löslich. Dadurch kommt es zur Agglomeration der chemisch ähnlichen Oligomere beider Kraftstoffe und einer Erhöhung der Sedimentmasse ab einem FAME-Anteil über 5 %. Mit steigendem Anteil von Fettsäure-Methylester steigt auch die Polarität der Kraftstoffmatrix. Die Löslichkeit der sauerstoffhaltigen Oligomere im Grundkraftstoff steigt an. Ab einem FAME-Gehalt von 30 % werden die aus der Kraftstoffalterung gebildeten Sedimente deshalb gelöst, anstatt sich in signifikanten Mengen abzulagern. Auch die unterschiedliche Qualität

verschiedener Biodieselchargen wurde in [45] und [27] als Erklärung herangezogen. Laut FANG und McCORMICK kommt es bei Blends mit einem FAME-Anteil von 5 – 20 % zwar zu einer Erhöhung der Sedimentmasse, jedoch können Sedimente durch den relativ niedrigen Anteil polaren Biodiesels nicht ausreichend gelöst werden. [45]

Durch den Zusatz von Biodiesel verändert sich auch die Gestalt der auf Bauteilen gebildeten Ablagerungsschichten. FAME kann die festen Beläge, die fossiler Dieselkraftstoff bildet, lösen und durch Migration seiner Oligomere in die Ablagerungsschichten deren Quellung bewirken. Die Ablagerungen werden voluminöser und bilden klebrige, hochviskose Filme mit optischem Glanz (lackartige Erscheinung). Da dieser Effekt auch die Fließfähigkeit der Beläge erhöht, kann es mit steigendem Biodieselgehalt zur Ablösung der Ablagerungen kommen. Bislang konnte jedoch keine vollständige Erklärung für den B20-Effekt gefunden werden. [2] [47]

2.2 Einfluss des Additivs 2-Ethylhexylnitrat auf die Ablagerungsbildungsneigung

In verschiedenen Publikationen [45], [48], [26], [49], [24] wird ein möglicher Einfluss des Cetanzahlverbesserers 2-Ethylhexylnitrat auf die Ablagerungsbildungsneigung beschrieben. FANG [45] geht davon aus, dass bei Dieselkraftstoffen mit FAME-Anteilen eine Deaktivierung natürlicher Oxidationsinhibitoren durch 2-EHN stattfindet.

Da 2-EHN vergleichsweise leicht Radikale bildet, kann dadurch die oxidative Bildung von Säuren (z.B. Carbonsäuren aus linearen Kohlenwasserstoffen d. R.) beschleunigt werden. ARTERS [48] hat in Versuchen mit Gemischen aus 2-EHN und Hexadecan Ablagerungsbildung beobachten können. Laut [24] und [49] tritt die durch 2-EHN verursachte Ablagerungsbildung nur bei erhöhten Konzentrationen über 1000 ppm auf. Die Bildung von Ablagerungen aus 2-EHN und dem Detergenz-Additiv PIBSI (Polyisobutylene-succinimid), wie sie in Feldversuchen dokumentiert wurden, konnte durch Motortests festgestellt werden. [2]

In Abbildung 2.5 und Abbildung 2.6 wird ein möglicher zweistufiger Bildungsmechanismus für Ablagerungen aus 2-EHN und PIBSI vorgeschlagen. Im alternden Kraftstoff könnte die baseninduzierte Deprotonierung des α -Kohlenstoffatoms vom 2-EHN eine Umwandlung der Verbindung zu einem Keton in einer NEF-Reaktion auslösen [30].

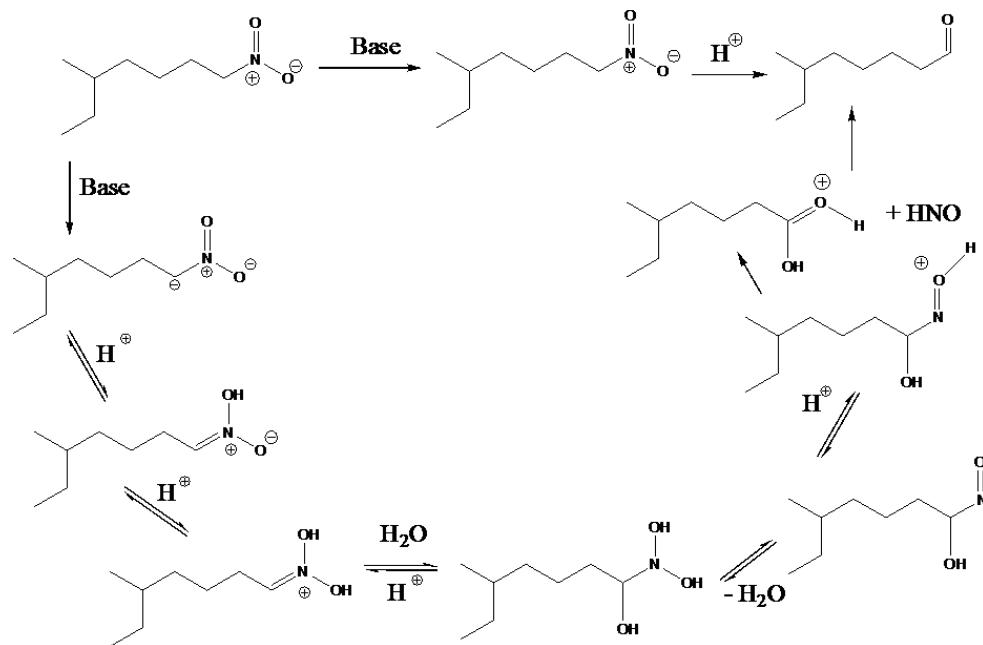


Abbildung 2.5: Möglicher Umwandlungsmechanismus des Cetanzahlverbesserers 2-EHN durch eine NEF - Reaktion [30], [50], [51], [52], [53]

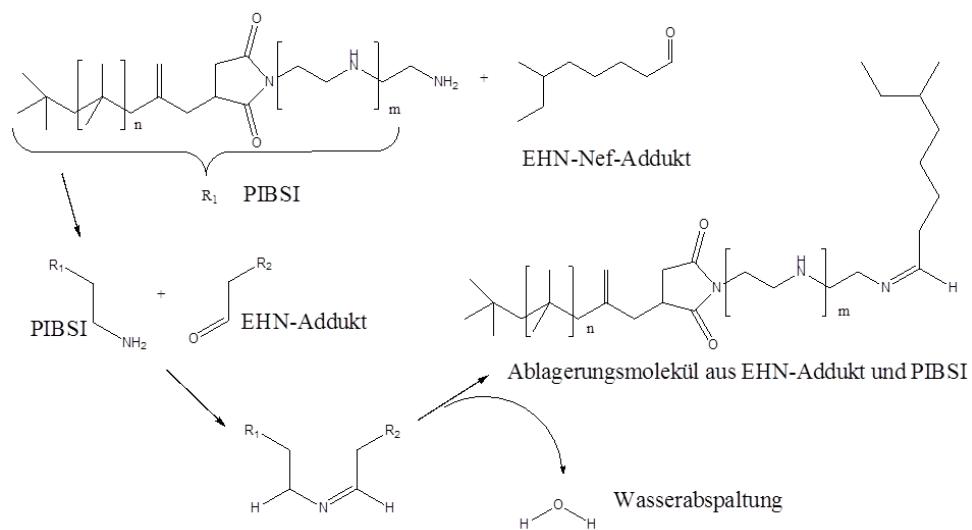


Abbildung 2.6: Mechanistischer Vorschlag der Ablagerungsbildung aus einem 2-EHN-NEF -Addukt und PIBSI zum Imin

3 Experimenteller Aufbau

Alle in dieser Arbeit dargestellten Versuchsergebnisse wurden mit den in Abschnitt 3.1 vorgestellten Versuchsaufbauten durchgeführt. Das gilt nicht für Sonderversuchsreihen, für die angepasste Versuchsbedingungen vermerkt wurden. Die Vor- und Nachbereitung der in den Laborversuchen erzeugten Modellprüfkörper erfolgte immer nach dem aufgezeigten nachfolgenden Ablauf (Abschnitt 3.3.).

3.1 Versuchsaufbau zur Ablagerungserzeugung im Labormaßstab

Zur Alterung von Versuchskraftstoffen wurden zwei Heizblöcke mit Begasungseinrichtungen verwendet. Bei dem ursprünglichen Versuchsaufbau und den Ausgangsparametern zur Kraftstoffalterung handelte es sich um die in [2] verwendete Kraftstoffalterungsmethode. Diese wurde zur Durchführung der Versuche modifiziert.

Die Heizblöcke bestehen jeweils aus einem 100 x 100 x 400 mm großen Stahlblock mit zwei parallelen Probenbänken von jeweils sechs Bohrungen à 25 mm Durchmesser, die zur Aufnahme der Probengläser (Messplätze) dienen. Mittig zwischen den Messplätzen sind weitere fünf Bohrungen für Heizpatronen eingelassen. Jede der verbauten Heizpatronen hat eine elektrische Leistung von 220 W. Zusätzlich befindet sich um den Stahlkörper des Heizblocks ein Heizband von insgesamt 6 m Länge, welches schraubenförmig in sechs Runden um den Stahlkörper gewickelt ist. Zusätzlich befinden sich in der Unterseite des Stahlkörpers mittig zwischen den Bohrungen für die Heizpatronen drei kleinere Bohrungen für PT100-Widerstandsthermometer, um die Ist-Temperatur des Heizblockes bestimmen und die Heizrate der Heizeinrichtungen regeln zu können. Der Stahlkörper ist nach außen mit Rockwolle isoliert und von einem Kunststoffgehäuse umgeben. Die Regelung und Messung der Temperatur erfolgt über jeweils zwei Klemmanschlussregler, von denen pro Heizblock jeweils einer für die Einstellung der Solltemperatur der fünf Heizpatronen und des Heizbandes zuständig ist. In Abbildung 3.1 wird der Versuchsaufbau zunächst ohne Begasungseinrichtungen dargestellt.

Um die Reaktionsgefäß (Probengläser) mit den Versuchskraftstoffen während der Alterung mit Druckluft oder Inertgas beaufschlagen zu können, wurde jeder Heizblock mit einer Begasungseinrichtung ausgestattet. Der Durchfluss getrockneter Druckluft wird durch einen

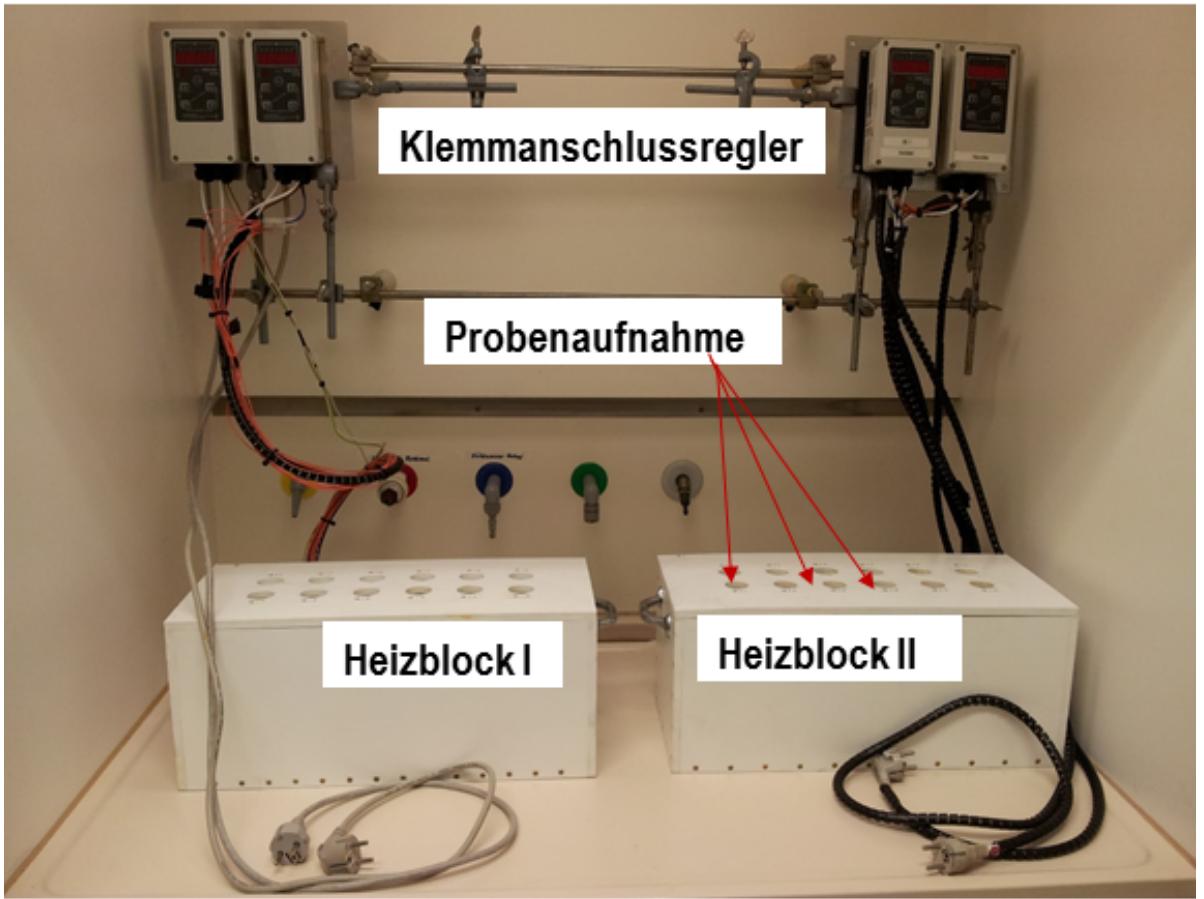


Abbildung 3.1: Am Versuchsplatz aufgebaute Heizblöcke ohne Begasungseinrichtungen

thermischen Massendurchflussregler (Messbereich 0,1 bis 120,0 l/h) eingestellt und durch eine Verteilerleiste mit Absperrhähnen und Drosselventilen zur Probe geleitet.

Zur Erzeugung messbarer Ablagerungsschichten und der Charakterisierung der Ablagerungsbildungsneigung auf heißen Metallocberflächen wurden eigens konzipierte Klemmprüfkörper verwendet (Abbildung 3.3).

3.2 Entwicklung eines Modellprüfkörpers zur Erzeugung von kraftstoffbedingten Ablagerungen auf Metallocberflächen

Um die Ablagerungsbildung auf metallischen Bauteilen charakterisieren zu können, war die Konstruktion eines geeigneten Prüfkörpers notwendig. Der Prüfkörper soll die materialseitigen und oberflächlichen Gegebenheiten von kraftstoffführenden Injektorbauteilen abbilden und

die mikroskopische Untersuchung von Ablagerungsschichtdicken im Vergleich zu einer ebenen Referenzfläche ermöglichen.

Zur Auswahl einer dazu geeigneten Stahlsorte wurde mittels funkenspektroskopischer Untersuchungen aufgeschnittener Düsennadelteile die elementare Zusammensetzung der verwendeten Stahlsorte analysiert. Es handelt sich bei dem für Düsennadeln aus Serien-Injektoren verwendeten Stahl um einen niedrig legierten, ferritischen Stahl mit einem hohen Eisenanteil von fast 82 % (siehe Abbildung 3.2). Der Wolframanteil liegt bei 5,48 %. Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit eines Stahls sind insbesondere die Anteile von Chrom, Nickel und Molybdän ausschlaggebend [54]. Sie liegen mit 4,15 %; 0,65 % und 4,65 niedrig. Der untersuchte Stahl weist u.a. deshalb nur eine geringe Säurestabilität auf.

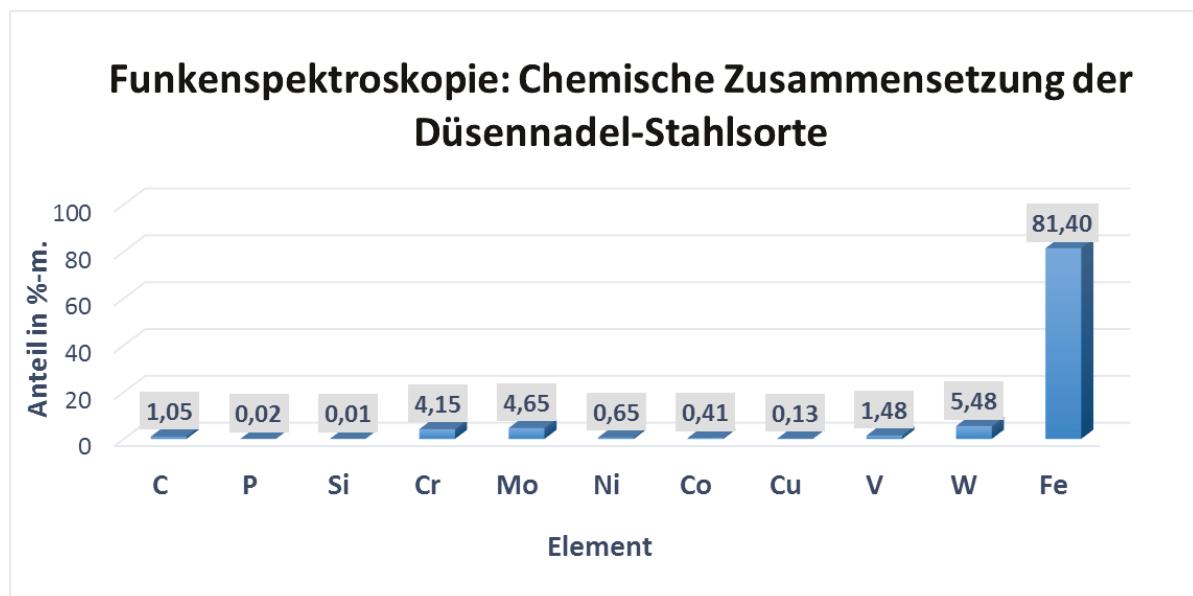


Abbildung 3.2: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Düsennadel-Stahls [55]

Im Laborversuch gealterte Kraftstoffe können hohe Säurezahlen bis zu ca. 30,0 mg KOH/g aufweisen. Da bei der Verwendung eines Stahls mit der Qualität der Serien-Düsennadeln Korrosion und Lösung von Metallpartikeln nicht auszuschließen sind, ist zur Vermeidung ungewollter Quereinflüsse auf die Ablagerungsbildung ein säurebeständiger Stahl von Vorteil. Für den Entwurf alternativer Prüfkörpergeometrien wurden in [55] und von NORAMIRYAN in [56] verschiedene Lösungsvorschläge nach dem Flächenteilungs- bzw. Probenteilungsprinzip gemacht. Der Klemmprüfkörper fußt in seiner verwendeten Form auf den dort untersuchten Konzepten.

Da es insbesondere beim Abkühlen der Kraftstoffe am Versuchsende zum Ausfallen von Alterungsprodukten und zu Sedimentierung auf der Prüfkörperoberfläche kommt, ist es wichtig die Position der relevanten Oberfläche im Reaktionsgefäß definiert halten zu können.

Ein erfolgreich getestetes Prüfkörperkonzept war der Klemmprüfkörper. Er besteht aus drei Einzelteilen. Die Metallteile des Prüfkörpers sind mit der Genauigkeit „fein“ (0,05 mm Maßgenauigkeit [57]) gefertigt worden. Um das Prüfplättchen im Prüfkörperhalter zu befestigen und gleichzeitig einen Teil der polierten Oberfläche als spätere Referenzfläche zur Schichtdickenmessung abzudecken, wird ein PTFE-Plättchen zwischen die beiden Teile geklemmt. Das Teflon dichtet einen Teil der polierten Fläche gegen das Eindringen von Kraftstoff während der Alterung im Reaktionsgefäß ab. Bei den verwendeten Teflon-Plättchen handelt es sich um 2,0 mm dicke Ausschnitte gewalzten PTFE-Materials mit einer Schichtdickentoleranz von 0,1 mm. Die Gesamthöhe von Prüfplättchen und Teflon-Plättchen sollte exakt dem Maß der Aussparung im Prüfkörperhalter entsprechen. Schon Maßunterschreitungen von 0,2 mm hatten bei der Kraftstoffalterung bei 150 °C Einfluss auf die Dichtigkeit der Verbindung.

Das Klemmprüfkörperkonzept hat sich in Vorversuchen bewährt. Es konnten planare Prüfplättchen mit einer halbseitig aufgebrachten Ablagerungsschicht versehen werden, während eine Hälfte der Prüfplättchenoberfläche in den Alterungsversuchen gegen eindringenden Kraftstoff abgedichtet und im Originalzustand verbleiben konnte.

Zur Produktion von Klemmprüfköpfen wurde ein eigenes Umsetzungs- und Fertigungskonzept entwickelt. Die Fertigung der Prüfkörperhalter erfolgte mit der Genauigkeit „fein“ mit einem Innenmaß der Aussparung von 3,9 mm durch CNC-Fräsen. Die Prüfplättchen wurden aus einer handelsüblichen Edelstahlplatte der Oberflächenrauheit $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ mittels eines CO_2 -Lasers maschinell ausgeschnitten, um Oberflächenverformungen zu vermeiden. Die Komponenten des Klemmprüfköpfers wurden in Einzelfertigung unmittelbar vor dem Versuchsstart zusammengefügt.

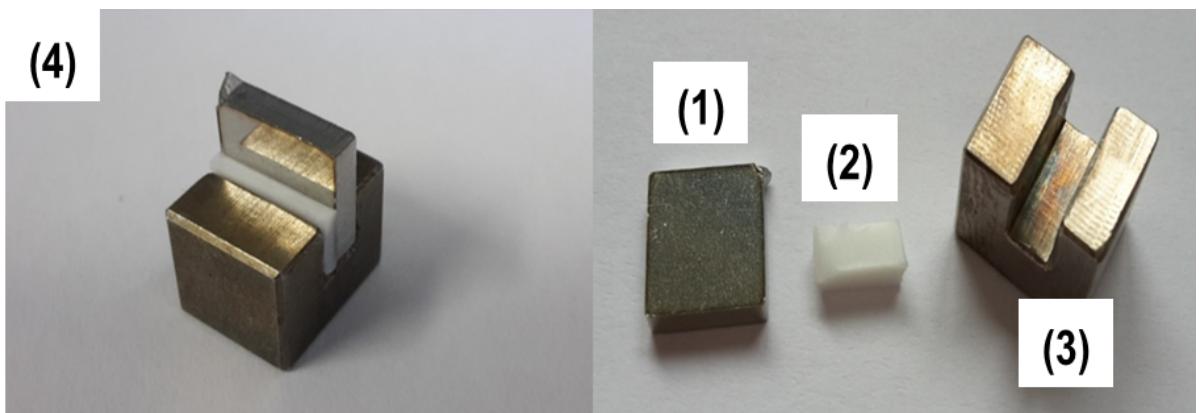


Abbildung 3.3: Vollständiger Klemmprüfkörper (4) und seine Einzelteile: Prüfplättchen (1), PTFE-Plättchen (2), Prüfkörperhalter (3) [58]

Abbildung 3.3 zeigt das planare, oberflächenpolierte 8 x 8 x 2 mm große Edelstahl-Prüfplättchen (1), das 8 x 4 x 2 mm dicke PTFE-Plättchen (2) zur Abdichtung der Referenzfläche während

der Kraftstoffalterung und den U-förmigen Prüfkörperhalter aus Edelstahl (3) mit der 3,9 mm breiten Aussparung. Im linken Bildausschnitt ist der zusammengesetzte Klemmprüfkörper (4) zu sehen.

3.3 Versuchsdurchführung und -Nachbereitung

Zur Vorbereitung der Kraftstoffalterungsversuche wurde nach der in Abbildung 3.4 dargestellten Prozedur vorgegangen. Das in [2] verwendete methodische Vorgehen wurde aufgegriffen und modifiziert.

1. Waschen des Prüfkörpers mit Toluol und anschließend Aceton zur Säuberung von Fertigungsrückständen
2. Zusammensetzen der Metallteile und Abdichtung mit zugeschnittenem PTFE-Plättchen
3. Waschen des zusammengebauten Prüfkörpers mit Aceton um Fettreste zu entfernen
4. Spülen des Probegefäßes mit 10 ml Aceton zur Entfernung von Verunreinigungen

Abbildung 3.4: Vorbereitungsschritte von Klemmprüfkörper und Reaktionsgefäß

In mit Aceton vorgereinigten und getrockneten Probengläsern (Originalzubehör Rancimatglas groß für Metrohm Biodiesel Rancimat) wurden 25 ml des Versuchskraftstoffes eingefüllt. Der zusammengebauten Klemmprüfkörper musste zur Entfernung von Fettresten nochmals mit Aceton gespült und getrocknet werden. Wenn der Kraftstoff in das Reaktionsgefäß eingefüllt wurde, kann der Prüfkörper eingelegt werden. Es ist darauf zu achten, dass der Prüfkörper so auf dem Glasboden positioniert wird, dass das Prüfplättchen senkrecht zur Glaswand steht. Die dem Glasboden abgewandte Seite ist die Sedimentationsseite des Prüfplättchens. Die Seite des Prüfplättchens, die direkten Kontakt zum PTFE-Plättchen hat (relevante Seite), muss zum Glasboden zeigen (siehe Abbildung 3.5). Der Prüfkörper muss für die Dauer der Kraftstoffalterung in dieser Position verbleiben.

Das befüllte Probenglas wird in einen der Messplätze gesteckt, mit einem der Begasungsschläuche des Heizblocks verbunden und verbleibt dort zur Durchführung der Kraftstoffalterung für mindestens 120 h. Die Festlegung der Versuchslaufzeit auf 120 h hat sich speziell für fossile Kraftstoffe bewährt. Kürzere Alterungszeiten erzeugen tendenziell dünne Ablagerungsschichtdicken. Längere Laufzeiten begünstigen die Bildung lackartiger, teilweise fließfähiger Schichten auf den Prüfkörperoberflächen, was die vergleichende Bewertung der Proben erschwert.

Für Kraftstoffe mit biogenen Anteilen (ab B10) empfiehlt sich eine Verlängerung der Versuchslaufzeiten auf z.B. 192 h, da die Dicke der ausgebildeten Schichten durch die höhere Löslichkeit



Abbildung 3.5: Richtig Position des Prüfkörpers am Probenglasboden

für Ablagerungsmoleküle als Folge des Biodieselzusatzes geringer als beim fossilen DK ausfällt. Die Standardversuchsbedingungen sind nachfolgend in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Standardversuchsbedingungen für durchgeführte Kraftstoffalterungsversuche

Parameter	Standardversuchsbedingungen
Versuchstemperatur, Laufzeit	150 °C, 120 h
Kraftstoffmenge	25 ml
Prüfkörper	Klemmprüfkörper
Reaktionsgefäß	Rancimatglas groß
Begasung, Betriebsregime	7 l/h, kontinuierlich

Nach Ende der Laufzeit kann das Reaktionsgefäß aus dem Heizblock entnommen werden. Die noch heißen Versuchskraftstoffe werden abgegossen und der Prüfkörper mit einer langen Pinzette vom Glasboden entnommen. Der noch zusammengesetzte Prüfkörper wird kurz in frischem Versuchskraftstoff gespült, um Anhaftungen zu entfernen und die Prüfkörperoberfläche von Partikeln zu reinigen. Die Reinigung des Prüfkörpers mit anderen Lösungsmitteln als dem frischen Kraftstoff kann zur Auflösung bzw. zur chemischen Veränderung der auf der Oberfläche des Prüfplättchens gebildeten Ablagerungen führen.

Anschließend wird das Prüfplättchen aus dem Prüfkörperhalter entnommen und in eine Aufbewahrungsbox gelegt. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, dass die Prüfplättchen in der Aufbewahrungsbox mit der relevanten Seite nach oben zeigend und vor Feuchtigkeit geschützt gelagert werden.

Nach 48 h bei 55 °C im Trockenschrank kann die relevante Seite des Prüfplättchens zur Analyse genutzt werden.

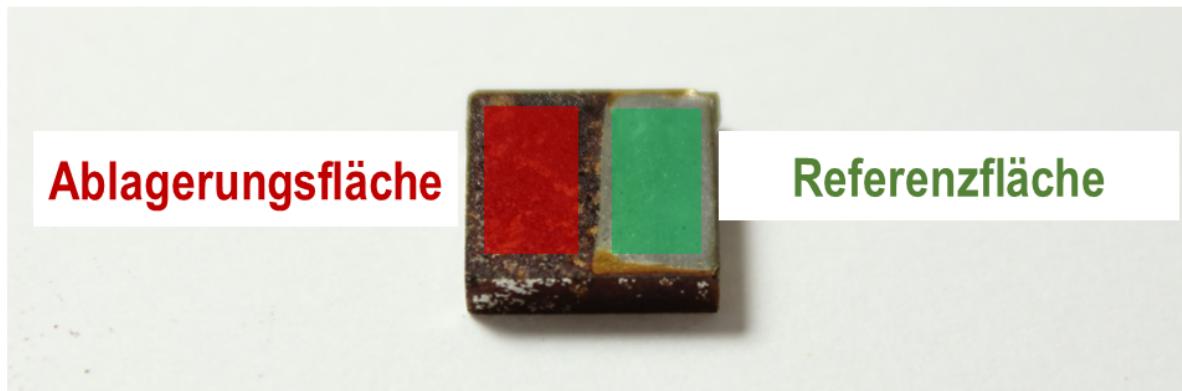


Abbildung 3.6: Relevante Seite: fertig behandelter Prüfkörper mit halbseitig aufgebrachten Ablagerungen und Referenzfläche

3.4 Eingesetzte Versuchskraftstoffe und Kraftstoffterminologie

Die in den Laboralterungsversuchen eingesetzten Kraftstoffe werden wie folgt bezeichnet (siehe dazu Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Kraftstoffterminologie

Kraftstoff	Erläuterung
WB0	Fossiler Winterdiesel-Referenzkraftstoff ohne Biodieselanteil (< 0,1 %). Dieser Kraftstoff erfüllt die Anforderungen der DIN EN 590, er enthält nicht das Performance-Additivpaket kommerzieller Kraftstoffe.
HVO	HVO-Kraftstoff mit Schmierfähigkeitsverbesserer. Enthält außer des Schmierfähigkeitsverbesserers keine weiteren Additive.
HB0	Fossiler, unadditivierter Sonderdieselkraftstoff ohne Biokraftstoffanteil (< 0,1 %).
SB0	Fossiler, Sonderdieselkraftstoff ohne Biokraftstoffanteil (< 0,1 %). Enthält 1,02 % (m/m) Schwefel.
Arctic I	Sonderdieselkraftstoff I in Arctic-Qualität.
Arctic II	Sonderdieselkraftstoff II in Arctic-Qualität.
RME I	Rapsölmethylester I mit Antioxidans.
RME II	Rapsölmethylester II mit Antioxidans.

Die Analysenwerte einiger in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten Kraftstoffe sind in Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Übersicht eingesetzter Dieselkraftstoffe I (n.b. = nicht bestimmt)

Kraftstoff	Bestimmungs-methode			WB0	HVO	HB0	SB0	Artic II
Dichte 15 °C [kg/m ³]	DIN 12185	EN	ISO	834,5	779,0	824,7	829,1	n.b.
Kin. Viskosität 40 °C [mm ² /s]	DIN 3104	EN	ISO	2,78	2,84	2,63	2,34	2,16
Wassergehalt [ppm]	DIN 12937	EN	ISO	n.b.	50,5	32,7	7,0	47,4
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	DIN 51558	T1		0,09	0,02	0,02	n.b.	n.b.
Oxidationsstabilität [h]	DIN EN 15751			20,2	31,2	31,1	n.b.	n.b.
CFPP [°C]	DIN EN 116			-27	-34	-22	-25	-45
FAME [m.-%]	EN 14078			< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Heizwert [kJ/kg]	DIN 51900			42692,0	43845,5	43148,5	n.b.	n.b.
HFRR [µm]	EN ISO 12156			426	269	557	n.b.	n.b.
Aschegehalt [m.-%]	EN ISO 6245			n.b.	< 0,001	< 0,001	< 0,001	n.b.
Flammpunkt [°C]	EN ISO 379			66,0	82,5	100,0	70,0	n.b.
Elementaranalyse								
C [m.-%]	DIN 51732			85,20	83,57	85,81	86,44	87,28
H [m.-%]	DIN 51732			13,40	14,72	13,59	13,56	12,50
N [m.-%]	DIN 51732			0,02	0,76	0,36	n.b.	n.b.

Tabelle 3.4: Übersicht eingesetzter Dieselkraftstoffe II (n.b. = nicht bestimmt)

Kraftstoff	Bestimmungs-methode			RME I	RME II
Dichte 15 °C [kg/m ³]	DIN 12185	EN	ISO	880,0	883,0
Kin. Viskosität 40 °C [mm ² /s]	DIN 3104	EN	ISO	4,50	4,44
Wassergehalt [ppm]	DIN 12937	EN	ISO	21,0	80,0
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	DIN 51558	T1		0,32	0,48
Oxidationsstabilität [h]	DIN 15751			8,8	9,4
CFPP [°C]	DIN EN 116			-8	-15
Heizwert [kJ/kg]	DIN 51900			37862,0	37046,0
Flammpunkt [°C]	EN ISO 379			136,0	182,0
Elementaranalyse					
C [m.-%]	DIN 51732			77,41	77,20
H [m.-%]	DIN 51732			11,90	12,09
N [m.-%]	DIN 51732			0,00	n.b

4 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Ablagerungsbildungsneigung

4.1 Schichtdickenmessung mittels Laserscanning-Mikroskopie

Zur Messung der Schichtdicken von auf Prüfplättchenoberflächen gebildeten kraftstoffbedingten Ablagerungsschichten wurde das konfokale Laserscanning-Mikroskop Keyence VK-X200 eingesetzt (Übersichtsdaten in Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Übersichtsdaten des Laserscanning-Mikroskops Keyence VK-X200 [59]

LSM Keyence VK-X200	
Optisches System	Konfokale Lochblende
Gesamtvergrößerung	Bis zu 28.800-fach (Vollbild auf 23-Zoll-Monitor)
Erfassbares Bildfeld	11 - 5400 μm
Lasermessgeschwindigkeit	4 – 7900 s^{-1}
Gewicht mit Messkopf und Steuerung	Ca. 37 kg
Wiederholgenauigkeit σ Höhenmessung bei 20-facher Vergrößerung	40 nm
z-Auflösung	0,5 nm
Genauigkeit Höhenmessung	0,2 + L/100

Beim konfokalen Laserscanning-Mikroskop wird das Messobjekt punktweise bestrahlt. Als punktförmige Lichtquelle dient während der Messung ein violetter Halbleiter-Laser der Wellenlänge 408 nm mit einer maximalen Ausgangsleistung von 0,95 mW [59]. Der Laserstrahl wird durch ein Objektiv fokussiert und auf die Probe gerichtet. Der Energieeintrag auf die betrachtete Probe durch das monochromatische Laserlicht wird von der Probenoberfläche in unterschiedlicher Intensität reflektiert. Mit Hilfe einer vorgeschalteten konfokalen Lochblende (Pinhole) wird das Licht optisch in einen Punkt in der Fokusebene des Objektivs auf oder in dem Messobjekt abgebildet. Durch die Anordnung der Blende in einer zur Zwischenbildebene und Objektebene des Mikroskops konjugierten Ebene, kann nur Licht im Detektor auftreffen, das diese Blende passiert hat. Der vom Messobjekt reflektierte Anteil des Lichtes wird über einen Strahlteiler auf die Lochblende vor dem Detektor abgebildet. Da der beugungsbegrenzt

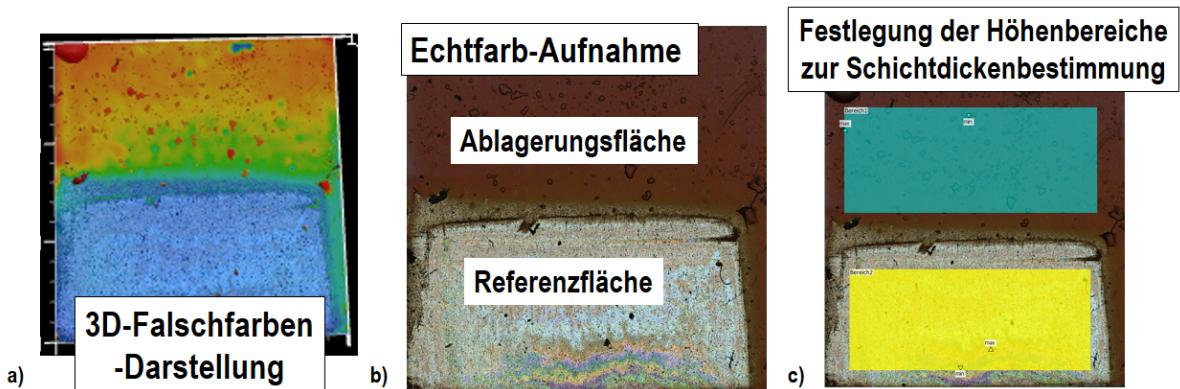


Abbildung 4.1: Verschiedene digital verarbeitete Darstellungen eines mit dem LSM gemessenen Prüfplättchens mit Oberflächenablagerungen

fokussierte Laserstrahl einer punktförmigen Beleuchtung des Objekts entspricht und des Weiteren Beleuchtungs- und Beobachtungspunkt ineinander abgebildet werden (konjugierte Ebenen), spricht man von einem konfokalen Strahlengang [60]. Mit diesem Messprinzip wird es ermöglicht, eine Probe in z-Richtung in Schichten zu unterteilen und diese Schichten einzeln wie Schnitte durch eine Oberfläche zu messen. Diese Herangehensweise wird auch zur Schichtdickenmessung verwendet. Aus den Einzelbildern (Schnitten) einer Messung kann digital ein 3D-Gesamtbild erstellt werden. [59], [60], [61]

Durch das Abfahren der Probe in z-Richtung und Aneinanderreihung der Bilder („Stitching“) wird ein digitales Bild erzeugt, das mit der Auswertungssoftware untersucht werden kann. Zur Messung der Schichtdicken von kraftstoffbedingten Ablagerungen wurde ein 12 x 17 Bilder großes Raster auf der Prüfkörperoberfläche verwendet. Die Messung der Oberflächen erfolgte mit einem Objektiv 20-facher Vergrößerung. Mit diesem Verfahren wurde ein digitales Abbild der gemessenen Oberfläche in Form eines interpolierten Oberflächenintegrals erzeugt (Bildteil a) in Abbildung 4.1). Die Bestimmung der Ablagerungsschichtdicke erfolgte durch die Festlegung zweier Höhenbereiche (Bild c) in Abbildung 4.1) auf der Prüfplättchenoberfläche. Nachdem die Höheninformationen des Prüfplättchens anhand der Referenzfläche ausgerichtet und eine Neigungskorrektur durchgeführt wurde, konnte für beide Höhenbereiche eine gemittelte Höhe ausgegeben werden. Die Ablagerungsschichtdicke wird als Differenz der gemittelten Höhen beider Oberflächen (Stufenhöhe) angegeben.

4.2 Kraftstoffanalytik mittels GCxGC-MS-Chromatografie

Gaschromatografische Analysemethoden können eingesetzt werden, um unzersetzt verdampfbare Stoffgemische anhand ihrer Polarität, ihres Siedepunktes oder ihrer Molekülgröße aufzutrennen.

Die Auftrennung der Proben zur Analyse erfolgt schematisch ähnlich einer mehrstufigen Destillation. Die Probensubstanz wird zunächst verdampft und gelangt über den Probeneinlass gasförmig auf die Trennsäule. Gebräuchliche Trennsäulen sind zwischen 10 und 60 m lang und haben einen Innendurchmesser von 0,10 bis 0,32 mm [62]. Entlang der Säule wird die Probe durch ein Trägergas (Helium, Stickstoff, Wasserstoff) transportiert. Für bestimmte Probensubstanzen kann der Trennsäule eine Vorsäule vorgeschaltet werden. Bei der chromatografischen Trennung der Probe kommt es zur Wechselwirkung mit der stationären Phase der Säule (Diffusion der Probenmoleküle) und zur Auftrennung in ihre Bestandteile u.a. durch Streudiffusion und Strömungsverteilung. Die theoretische Stufenzahl dieses mikrodestillativen Vorgangs wird abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit durch die VAN-DEEMTER-Kurve wie folgt beschrieben (Formel 4.1).

$$H = A + \frac{B}{\nu} + C\nu \quad (4.1)$$

Die aufgetrennten Einzelkomponenten können mittels eines universellen, selektiven oder speziellen Detektors zeitaufgelöst identifiziert werden (Retentionszeiten). [63]

Bei der GCxGC-MS-Chromatografie handelt es sich um ein hochauflösendes, zweidimensionales System. Durch die Verwendung von zwei Trennsäulen mit unterschiedlichen stationären Phasen und Trenneigenschaften (z.B. Wandfilmdicke und -Material) und dem Einsatz eines Modulators gelingt es, komplexe Stoffgemische wie Dieselkraftstoffe effizient zu trennen und mit einer hohen Auflösung zu detektieren. Als Detektor wird bei der GCxGC-MS ein Massenspektrometer (MS) eingesetzt.

Durch den Einsatz einer zweiten GC-Säule mit unterschiedlicher Selektivität (stationäre Phase) oder Kapazität können chemisch ähnliche Stoffe differenzierter getrennt werden [63]. Kraftstoffbestandteile, die beispielsweise den gleichen Siedepunkt haben, können anhand ihrer Polarität oder ihres Molekülge wichtes unterschieden und getrennt werden [10].

Mit Hilfe des Massenspektrometers können ionisierte, fragmentierte Probenbestandteile entsprechend ihres m/z -Verhältnisses detektiert und mit Bibliothekdaten bei ausreichender Übereinstimmung gezielt ihren Ausgangssubstanzen zugeordnet werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die Flugbahnen der ionisierten Teilchen im Analysator durch elektromagnetische Felder beeinflusst werden. Jedoch ist zu beachten, dass abhängig von der Wahl des Analysators eines MS die Konfiguration des GCxGC-Systems (z.B. Trennvermögen der GC-Säulen) angepasst werden muss, um eine ausreichend hochauflösende Trennung der m/z -Verhältnisse zu erzielen. Das ist wichtig, um Peaks mit gleicher Nominalmasse voneinander unterscheiden und den richtigen Ursprungssubstanzen zuordnen zu können [64].

4.3 Kraftstoffanalyse mittels Infrarot-Spektroskopie

Zur Strukturaufklärung chemischer Substanzen kann die Infrarot-Spektroskopie eingesetzt werden. Anhand der Absorption oder Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge oder Wellenzahl kann eine Ableitung aus der Messinformation getroffen werden [65]. Mit dieser Methode lassen sich bestimmte funktionelle Gruppen und Strukturelemente anhand der Absorptionsbanden ihrer intramolekularen Schwingungsfrequenzen detektieren. Die zur Messung eingesetzte Infrarotstrahlung liegt ca. im Bereich von 800 nm – 2,5 µm (NIR), 2,5 µm – 50 µm (MIR) bzw. 50 µm bis 1000 µm Wellenlänge bzw. im Frequenzbereich von $3 \cdot 10^{11}$ bis $3,75 \cdot 10^{14}$ Hz [66]. Die physikalische Grundlage dieses Effekts wird durch das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz (Formel 4.2) beschrieben.

$$E = -\lg \frac{I_0}{I_d} = \epsilon_\lambda \cdot C_{Analyt} \cdot d \quad [67] \quad (4.2)$$

Schwingungen von Atomen in Molekülen bzw. funktionellen Gruppen lassen sich als harmonische Oszillatoren beschreiben. Die Schwingungsfrequenz (Formel 4.3) einer Gruppe kann folgendermaßen berechnet werden.

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}; \quad m = \mu_{red}; \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{red}}} \quad [68] \quad (4.3)$$

Die Lage der Absorptionssignale bei der IR-Spektroskopie wird gebräuchlich in Wellenzahlen (Formelzeichen ν) angegeben. Es gilt die Umrechnung in Formel 4.4:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad [65] \quad (4.4)$$

Daraus ergibt sich zur Berechnung der Absorptionsbanden in Wellenzahlen der folgende Ausdruck (Formel 4.5):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{red}}} \quad (4.5)$$

Die Kraftkonstante ist abhängig von der reduzierten Masse und kann für den harmonischen Oszillator wie folgt berechnet werden (Formel 4.6).

$$k = (2\pi f)^2 \mu_{red} \quad (4.6)$$

Die reduzierte Masse berechnet sich wie folgt aus den Einzelmassen der schwingenden Gruppe (Formel 4.7).

$$\mu_{red} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad [66] \quad (4.7)$$

Messbare Schwingungsmodi, die im IR-Bereich Strahlung absorbieren, können zum Beispiel symmetrische und asymmetrische Stretschwingungen oder Deformationsschwingungen sein. Als Auswahlregel für die IR-Aktivität einer Gruppe gilt, dass sich bei der Schwingung der Moleküle eines Strukturelements das Dipolmoment ändern muss [66]. Eine Zuordnung von Absorptionsbanden und Strukturelementen chemischer Substanzen anhand von Literaturdaten ist in Anhang A.4 zu finden. Zur Messung gealterter Kraftstoffproben wurde auf die FTIR-Spektroskopie (Fourier transform infrared spectroscopy) zurückgegriffen. Im Unterschied zu dispersiven IR-Spektrometern wird bei diesen Geräten ein Michelson-Interferometer zur Signalverarbeitung verwendet. Für die daraus erhaltenen Interferogramme wird mit einem mathematischen Algorithmus (Fourier-Transformation) ein Spektrum errechnet. [67]

Als Messgeräte für die Kraftstoffanalytik wurden für flüssige Proben ein Thermo Fisher Nicolet 380 FTIR-Spektrometer und zur Messung fester Belagsschichten ein Bruker Equinox 55-Spektrometer in Kombination mit einem Bruker Hyperion 3000-FTIR-Reflexions-Mikroskop eingesetzt. Diese Messungen wurden als Auftragsanalytik bei einem Drittanbieter angefertigt, welcher die Messdaten zur Verfügung stellte. Bei der FTIR-Reflexions-Mikroskopie wurde ein 15x-Objektiv eingesetzt (Auftrittswinkel des IR-Strahls ca. 20°), um einen Probenausschnitt von ca. 170 x 170 μm zu analysieren. Die Messung der Ablagerungen auf den Prüfplättchen erfolgte als Dreifachbestimmung sowohl auf der relevanten, als auch der Sedimentationsseite (siehe Abbildung 4.2).

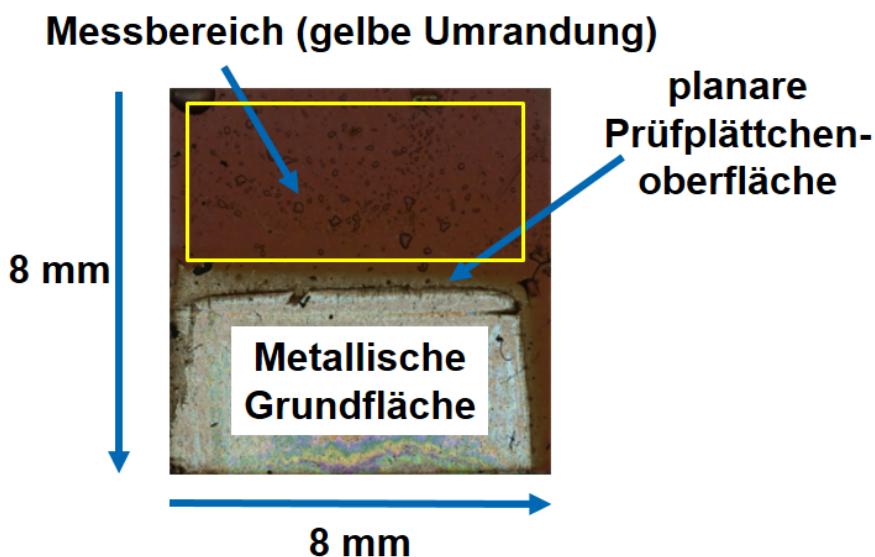


Abbildung 4.2: Mittels FTIR-Mikroskopie untersuchter Bereich der Prüfplättchen (gelbe Umrundung)

5 Optimierung des experimentellen Versuchsaufbaus

Neben Entwurf und Umsetzung eines veränderten Prüfkörperkonzeptes wurden Versuchsbedingungen erarbeitet, unter denen sich kraftstoffbedingte Ablagerungen im Labormaßstab reproduzierbar erzeugen lassen.

5.1 Modifizierung der Versuchseinrichtungen

Die zur Alterung von Kraftstoffproben verwendeten Heizblöcke wurden jeweils mit einer Begasungseinrichtung aus verschiedenen Verschraubungs- und Anbauteilen nachgerüstet (Abbildung 5.1). Zur Kontrolle und Einstellung des Gasstromes ist jede Begasungseinrichtung mit einem thermischen Massendurchflussregler (MDR) ausgestattet. Über einem Molsieb getrocknete Druckluft wird mit Hilfe des MDR auf den erforderlichen Durchfluss eingestellt und der Kraftstoffprobe über ein entsprechend eingestelltes Drosselventil zugeleitet.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur verknüpft ist, wurde die Temperaturverteilung der einzelnen Messplätze der Heizblöcke in der ursprünglichen Konfiguration (mit drei Heizpatronen) überprüft. Die optimierten Heizblöcke sind mit insgesamt fünf Heizpatronen à 220 W elektrischer Leistung und einem Heizband von sechs Metern Länge versehen (Abbildung 5.2).

Die Temperaturverteilung beim Temperatur-Regelungspunkt 150 °C wurde nach der Optimierung der Beheizungseinrichtung beispielhaft für die Messplätze beider Heizblöcke gemessen (Abbildung 5.3).

Auffällig war, dass die äußeren Messplätze 1; 6; 7 und 12 die geringsten absoluten Temperaturen und auch die kleinsten Abweichungen aufwiesen. Das kann in erster Linie mit der speziellen Geometrie der äußeren Messplätze zusammenhängen. Durch die geringere Materialdicke dieser Messplätze zu den Außenkanten des Heizblocks sind diese Plätze weniger gut isoliert, der Wärmeverlust bei gleicher Heizrate höher und die absolute Temperatur deshalb niedriger.



Abbildung 5.1: Geregelte Begasungseinrichtungen der Heizblöcke im Versuchsbetrieb

5.2 Modifizierung einer Alterungsmethode zur reproduzierbaren Erzeugung von Ablagerungen auf Prüfkörperoberflächen

Der vor der Optimierung der Versuchsbedingungen in [2] verwendete Versuchsaufbau zur Erzeugung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf Prüfkörperoberflächen ermöglichte keine ausreichend reproduzierbaren Ergebnisse (Abbildung 5.4). Die Schichtdicke der gebildeten Ablagerungen sowie ihr farbliches Erscheinungsbild und die Oberflächenbeschaffenheit (krümelig bis lackartig) variierten stark innerhalb der Proben einer Versuchsreihe, die unter identischen Bedingungen gealtert worden waren. In Abbildung 5.4 sind sechs Düsennadeln einer identischen Versuchsreihe zu sehen, die für 120 h in 25 ml WB0-Referenzkraftstoff bei 150 °C gealtert wurden.

Ein bei allen bisherigen Testreihen bemerkter Nebeneffekt war das anscheinende „Sieden“ des HVO, welches jeweils nach ca. 24 h bei 150 °C Versuchstemperatur auftrat. Dieser Effekt äußerte sich durch sichtbar aufsteigende Dampfblasen vom Glasboden in Richtung der Flüs-

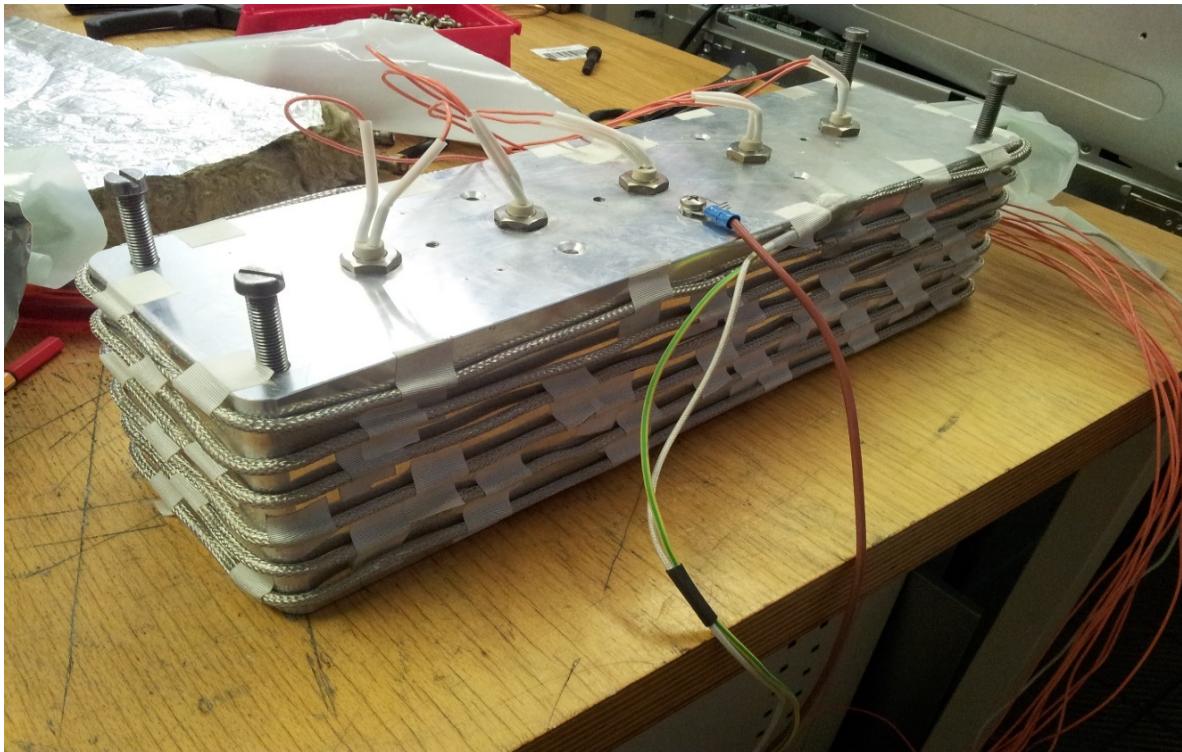


Abbildung 5.2: Optimierter Heizblock mit zusätzlichen Heizpatronen und Heizband (Unterseite) [55]

sigkeitsoberfläche, dem „Klappern“ der Prüfkörper durch Auf- und Abbewegungen auf dem Probenglasboden und heftigen Siedestößen (Abbildung 5.5).

Die Ablagerungsschichtdicken der im HVO gealterten Klemmprüfkörper zeigten, ähnlich wie die Düsennadeln (Abbildung 5.4) im fossilen WB0, schlechte Reproduzierbarkeit. Während einige Prüfkörperoberflächen blank blieben, waren auf anderen Proben der identischen Versuchsreihe dünne gelb-orange Ablagerungen erkennbar. Die gealterten Kraftstoffe enthielten im Falle der mit Ablagerungen versehenen Prüfkörper orange bis braune, flockenartige Schwebepartikel. In Abbildung 5.5 ist gut erkennbar, dass sich durch heftige Siedestöße während der Kraftstoffalterung die Position des Prüfkörpers am Glasboden verändert hat.

Das eingesetzte HVO ist ein Sonderkraftstoff, der bis auf ein säurebasiertes Schmierfähigkeitsadditiv unadditiviert ist. Als paraffinischer Dieselkraftstoff liegt sein Siedebeginn laut durchgeführter Siedeanalyse bei 208,3 °C (IBP). Aus diesem Grund wurde weiterhin eine Analyse des Wassergehaltes der gealterten HVO-Kraftstoffproben durchgeführt.

Der Wassergehalt des frischen HVO lag bei 50,5 ppm. Die für 120 h bei 150 °C im Heizblock gealterte HVO-Probe wies einen mittleren Wassergehalt von 3682 ppm auf. Der Anstieg des Wassergehaltes nach der Kraftstoffalterung betrug 3632 ppm (Abbildung 5.6). Auf der Basis

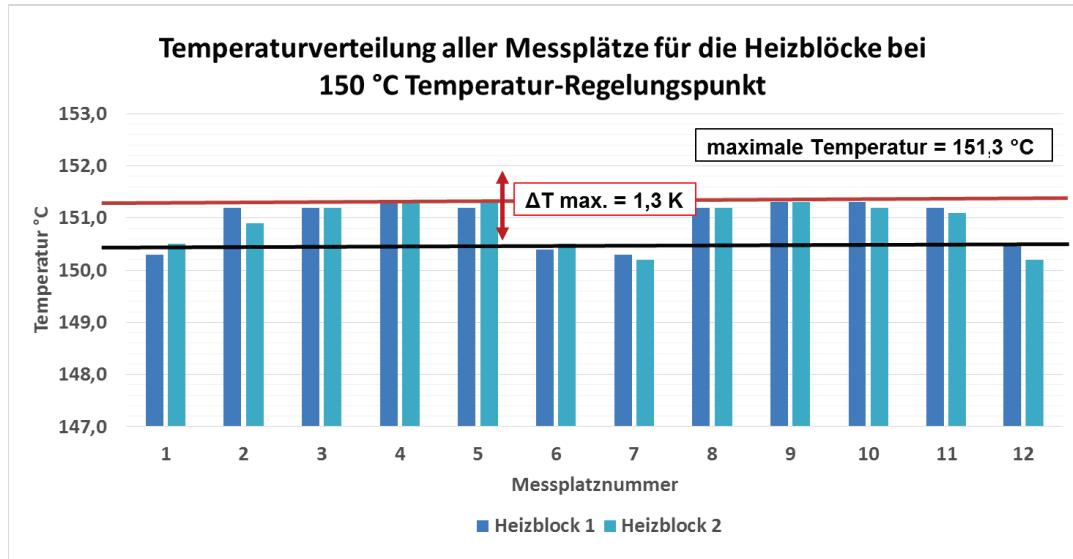


Abbildung 5.3: Die Optimierung der Beheizungseinrichtung stellte eine maximale Temperaturdifferenz benachbarter Messplätze von 1,3 K dar

dieses Ergebnisses wurden weitere Alterungsversuche unter den gleichen Versuchsbedingungen mit n-Dodecan als paraffinischer Referenzsubstanz durchgeführt und die Wassergehalte vor und nach der Alterung bestimmt.

Der Anstieg des Wassergehaltes im gealterten n-Dodecan lag bei 5906 ppm, bei gleicher Alterungszeit. Es ist deshalb davon auszugehen, dass es sich bei der Anreicherung von Wasser im gealterten Kraftstoff um ein generelles Phänomen bei der oxidativen und thermischen Alterung von Versuchskraftstoffen ohne Druckluftbegasung handelt. Auch die Dampfblasenbildung und das scheinbare „Sieden“ des HVO schon nach ca. 24 h im Versuchsbetrieb lassen sich auf die Wasserbildung zurückführen.

Die bisher zum Thema Ablagerungsbildung in Dieselkraftstoffen veröffentlichten Publikationen messen dem Wasser als Nebenprodukt der Ablagerungsbildung kaum Bedeutung bei. In [45] wird auf die katalytische Wirkung von Wasser auf die Verseifung von Biodiesel hingewiesen. Jedoch wird z.B. in [2] auf eine sehr eingeschränkte Reproduzierbarkeit der zur Erzeugung von Ablagerungen auf Düsenadeln durchgeföhrten Kraftstoffalterungsversuche mit nicht optimierten Versuchsaufbau ohne Begasung verwiesen.

Wasser unterliegt der Autoprotolyse und bildet dadurch bereits bei Raumtemperatur reaktionsfähige Hydroxid-(OH^-) und Hydrogenium-Ionen (H^+) (siehe Abbildung 5.7). Weiterhin dient es als Sauerstofflieferant für Oxidationsreaktionen organischer Stoffe. Nachfolgend sind mögliche Folgereaktionsmechanismen bei der Ablagerungsbildung in oxidativ empfindlichen Dieselkraftstoffen am Beispiel des HVO (R = Rest, Kohlenwasserstoffkette) dargestellt (Abbildung 5.7, Abbildung 5.8).



Abbildung 5.4: Eingeschränkte Reproduzierbarkeit bei sechs Düsenadeln eines Versuchs in fossilem DK vor der Optimierung des Versuchsaufbaus

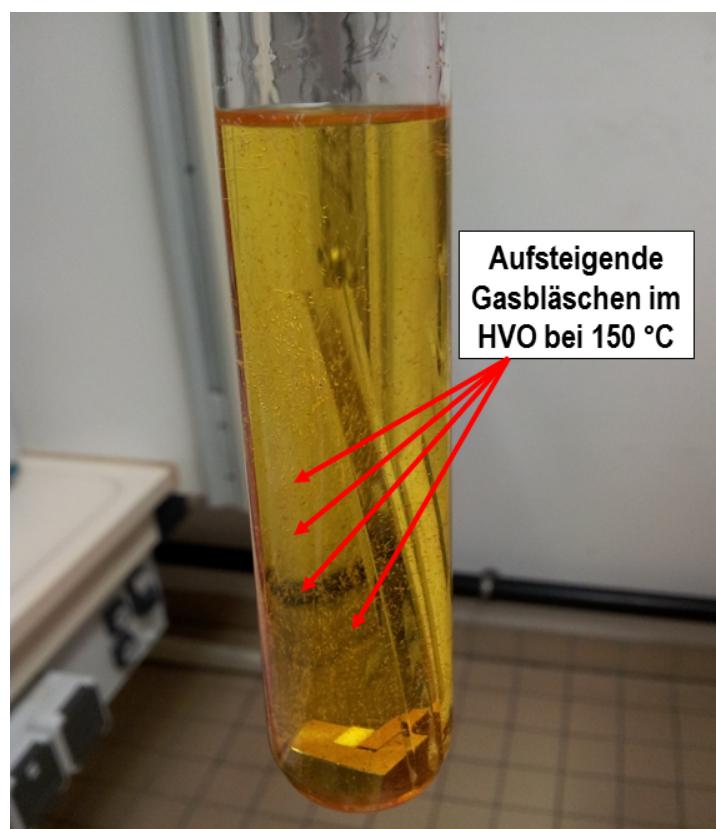


Abbildung 5.5: Scheinbar kochendes HVO mit aufsteigenden Dampfblasen [55]

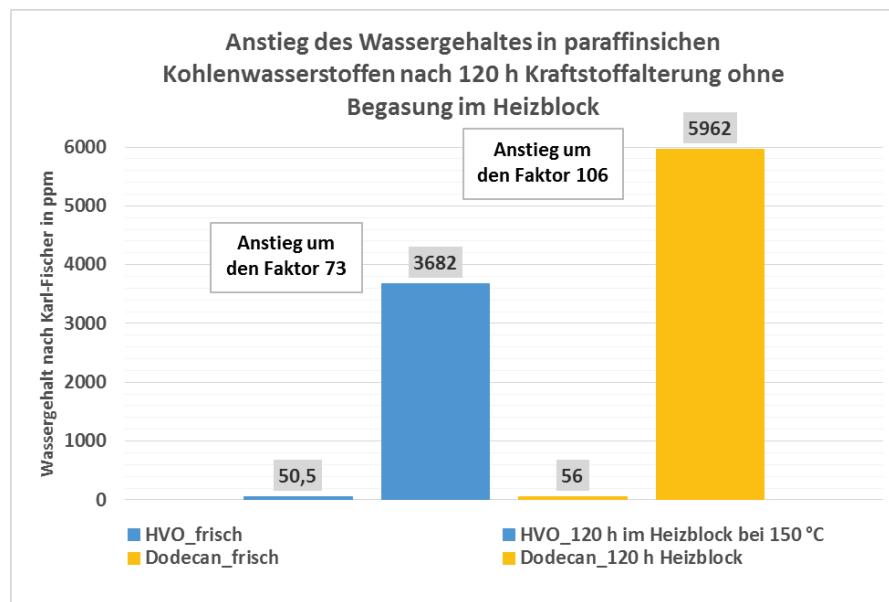


Abbildung 5.6: Anstieg des Wassergehaltes in paraffinischen Versuchssubstanzen

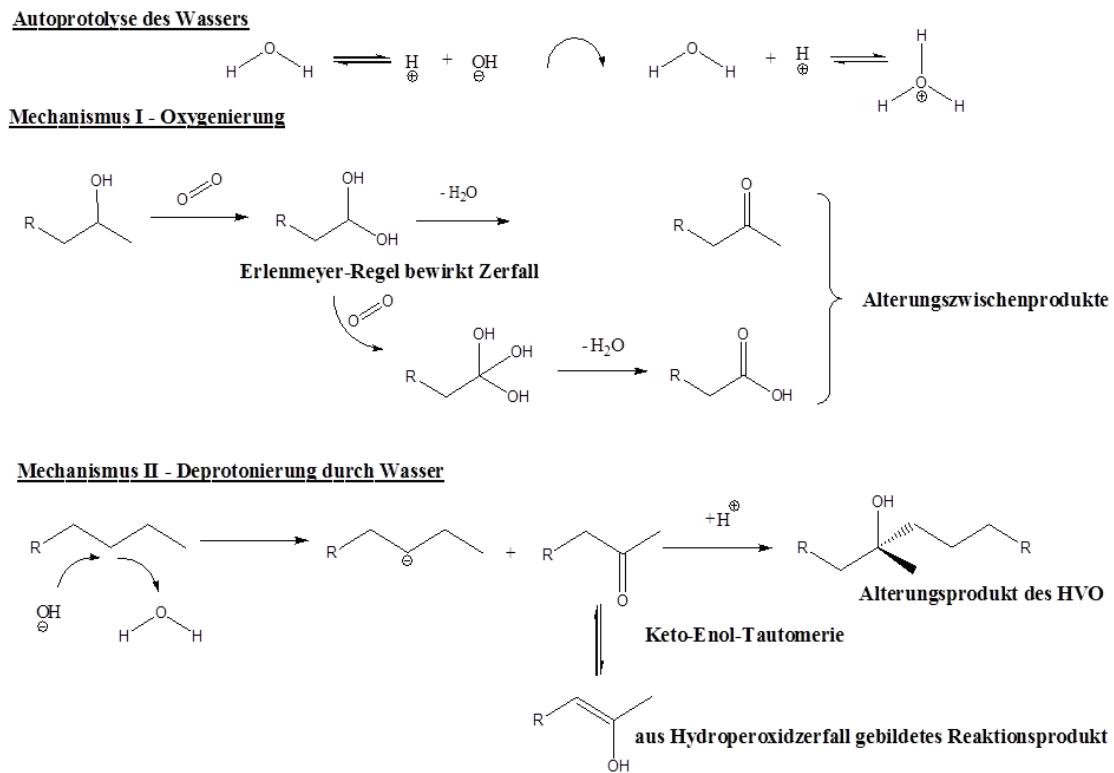


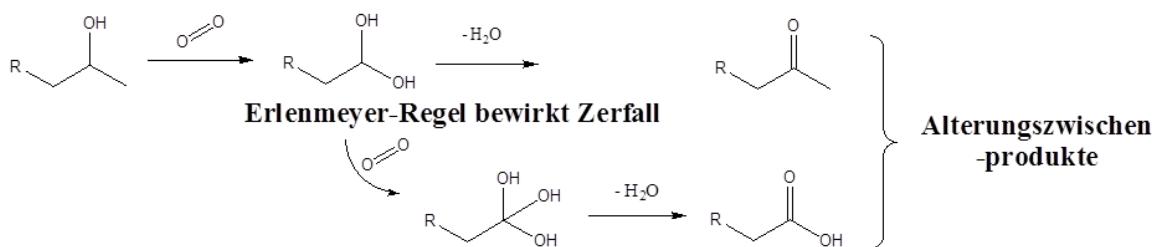
Abbildung 5.7: Durch Wasser induzierte Alterungsreaktionen des HVO (R = Kohlenwasserstoffkette) [13], [55]

Liegen bereits Alterungsprodukte wie Alkohole, Ketone oder Carbonsäuren in der Kraftstoffmatrix vor, können diese Folgereaktionen eingehen. Das kann insbesondere bei CH-aciden Verbindungen geschehen. Durch die hohe Polarität von CO-Bindungen werden die CH-Bindungen direkt benachbarter Kohlenstoffatome geschwächt. Durch diesen Effekt lassen sich Wasserstoffatome deutlich leichter durch vorliegende Basen abspalten (abstrahieren). Die Anwesenheit von basischen Ionen ausreichender Basenstärke wie dem Hydroxid-Ion ($pK_B[OH^-] = -1,74$ [68]), bildet die Voraussetzung für Verknüpfungsreaktionen von CH-aciden Kraftstoffalterungsprodukten wie Aldehyden und Ketonen nach diversen Mechanismen. Die gebildeten Reaktionsprodukte sind Vorläufer der Ablagerungsmoleküle, die sogenannten SMORS (siehe Abschnitt 2.1.1).

Autoprotolyse des Wassers



Mechanismus I - Oxygenierung



Mechanismus II - Deprotonierung durch Wasser

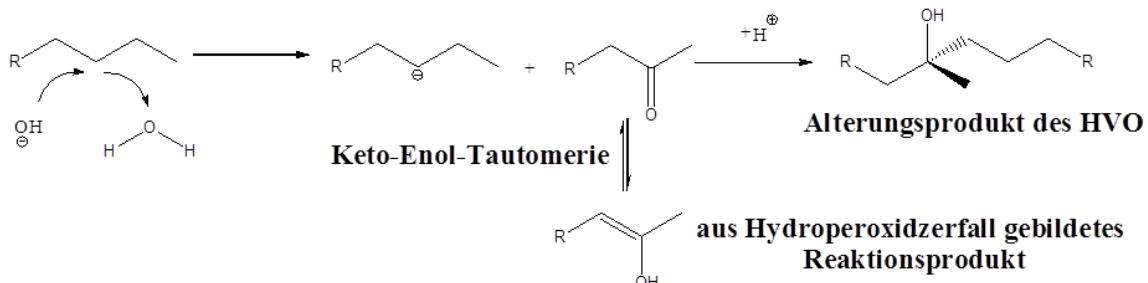


Abbildung 5.8: Folgereaktionen aktiverter Alterungsprodukte des HVO ($R =$ Kohlenwasserstoffkette) [30], [55], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78]

Durch Oxygenierungen oder Deprotonierungen CH-acider Verbindungen steigt die Anzahl reaktiver Vorläufer der Ablagerungsmoleküle. Aus Aldehyden und Alkoholen werden Halb- und Vollacetale sowie Aldole gebildet, die sich durch diese Mechanismen weiter untereinander verknüpfen und anwachsende Molekülketten bilden. Diesen Grundreaktionspfaden können sich komplexere Reaktionen u.a. nach dem MICHAEL-, KNOEVENAGEL- oder CLAISEN-Mechanismus anschließen. Bei der MICHAEL-Reaktion handelt es sich formal um eine 1,4-Addition an α -,

β -ungesättigte Carbonylverbindungen, wie sie aus der Autoxidation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen können. Dieser Mechanismus steht stellvertretend für viele weitere MICHAEL-artige Reaktionsmechanismen zur CC-Bindungsknüpfung größerer Molekülstrukturen (Abbildung 5.9). [30]

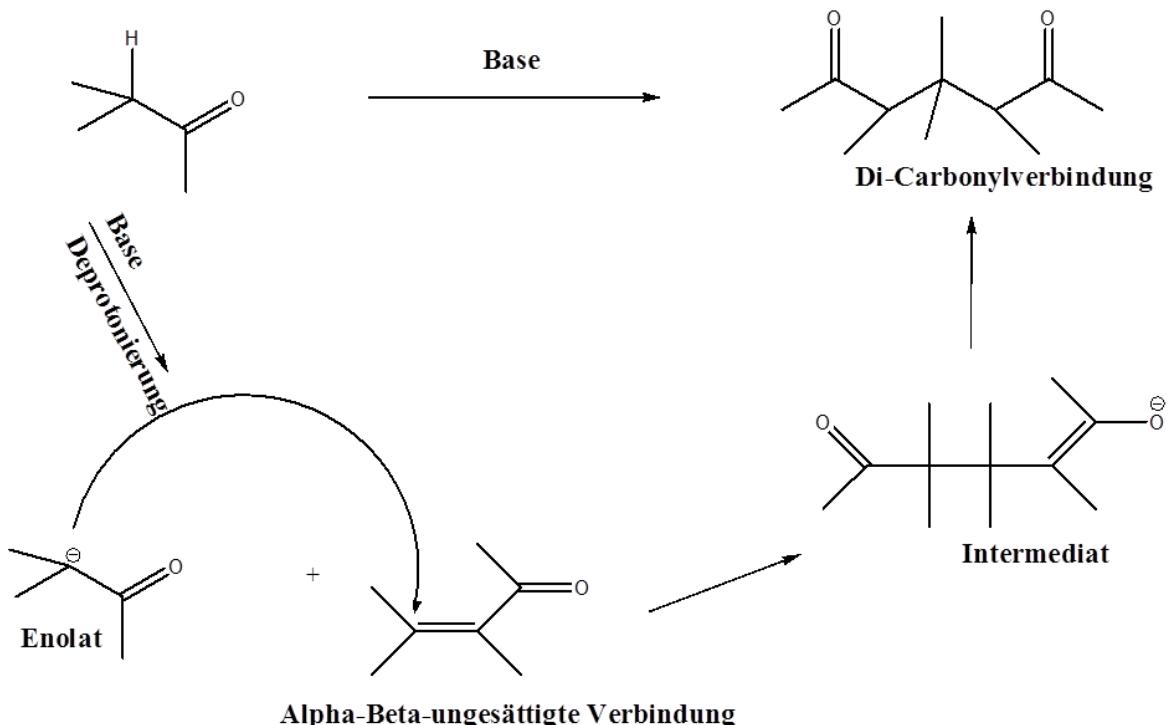


Abbildung 5.9: Folgereaktion nach dem MICHAEL-Mechanismus [30], [79], [80], [81], [78], [82], [83], [84]

Paraffinische Aldehyde und Ketone besitzen gegenüber den reinen Kohlenwasserstoffketten eine erhöhte CH-Acidität [13]. Das heißt, dass Protonen am β -Kohlenstoffatom leichter durch Basen (z.B. Hydroxid-Ionen) abstrahiert werden können. Die Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit aciden Kohlenwasserstoffen kann nach dem KNOEVENAGEL-Mechanismus ablaufen (Abbildung 5.10).

Die aus den gezeigten Grundverknüpfungsreaktionen entstehenden Moleküle besitzen ebenfalls die Fähigkeit, chemische Verknüpfungsreaktionen in Form von Kondensations- und Additionsprozessen einzugehen. Nach dem von CLAISEN vorgeschlagenen Mechanismus können α -, β -ungesättigte Carbonsäureester durch baseninduzierte Abstraktion eines Wasserstoffatoms CLAISEN-Esterkondensationen eingehen (Abbildung 5.11).

Da die diskutierten Reaktionsmechanismen an die Anwesenheit von Sauerstoff und die Bildung bzw. Anreicherung von Wasser im alternden DK geknüpft sind, liegt auf der Optimierung

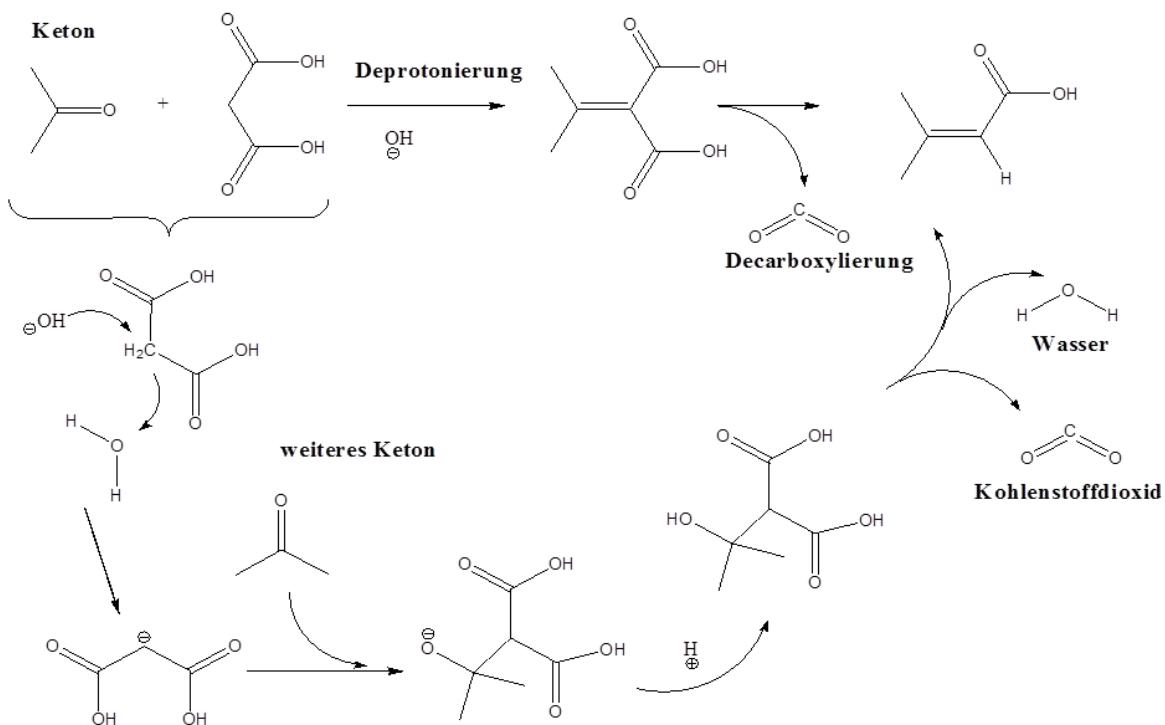


Abbildung 5.10: Beispielhafte Kondensation eines Ketons mit einer CH-aciden Verbindung nach dem KNOEVENAGEL-Mechanismus [30], [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92], [93], [94], [95]

dieser beiden Parameter das Hauptaugenmerk zur Erarbeitung von Versuchsbedingungen zur reproduzierbaren Kraftstoffalterung.

Um die unkontrollierte Bildung von Wasser bei der Kraftstoffalterung zu vermeiden, wurden Versuchsreihen mit Kraftstoffproben durchgeführt, die während der Alterung konstant mit 7 l/h getrockneter Druckluft überschichtet wurden. Die Druckluft wurde durch die Kappe des Probenglasses eingeleitet, ohne in den flüssigen Kraftstoff eingeblasen zu werden. Durch die Überschichtung des Kraftstoffes mit einer konditionierten, für alle Proben einheitlichen Atmosphäre kann das Eindringen von Luftfeuchtigkeit durch Überdruck verhindert und die Sauerstoffverfügbarkeit im Probenglas einheitlich gesteuert werden. Abbildung 5.12 zeigt die durch Titration nach KARL-FISCHER ermittelten Wassergehalte der frischen Kraftstoffe im Vergleich der mit Druckluft- oder Argonbegasung (Inertisierung der Atmosphäre, rote Balken in Abbildung 5.12) gealterten Proben nach 120 h ohne Prüfkörper bei 150 °C.

Der unter Druckluftbegasung gemessene Anstieg des Wassergehaltes in den gealterten Kraftstoffen ist geringer als bei Alterung ohne Begasung. Beim gealterten HVO hat sich der Wassergehalt knapp verdoppelt (in den Vorversuchen Anstieg um den Faktor 73), während er bei RME I konstant geblieben und bei den fossilen Dieselkraftstoffen sogar gesunken ist. Durch

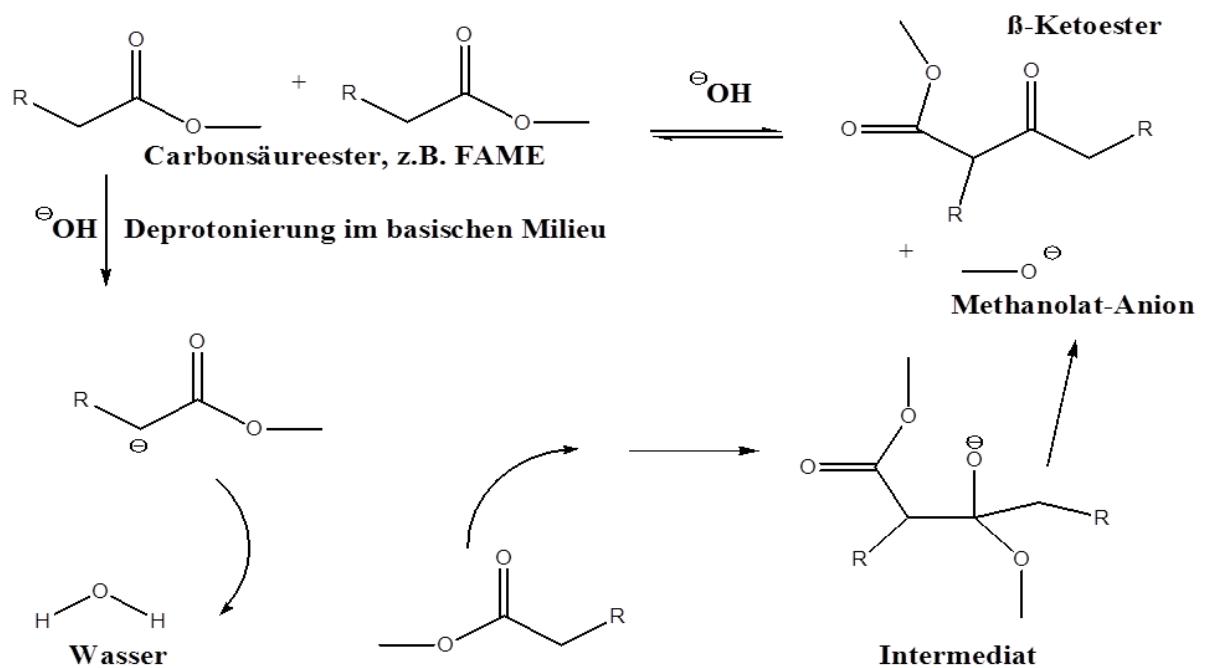


Abbildung 5.11: Kondensation zweier Carbonsäureester ($R = \text{Kohlenwasserstoffkette}$) nach dem CLAISEN-Mechanismus [30], [96], [97], [98], [99], [100], [101]

die Überschichtung der Kraftstoffe mit 7 l/h Argonstrom zeigte sich ein nochmals reduzierter Wasserwert. Dieses Ergebnis unterstreicht den Einfluss des Sauerstoffes als zentrale Kenngröße für chemische Reaktionen, die zu Kraftstoffalterung und oxidativer Ablagerungsbildung führen. Die in [102] gelieferten Ergebnisse untermauern die These, dass es sich bei den im gealterten Kraftstoff gebildeten Wassermengen um das Produkt chemischer Reaktionen handelt. Eine dort durchgeführte Abdichtung der Probengläser, durch in den Gefäßdeckel eingeklebte PTFE-Scheiben, ersetzte die Überschichtung der Probe mit Druckluft. Diese Maßnahme konnte die Reproduzierbarkeit der Ablagerungsschichtdicken auf den eingelagerten Prüfkörpern nicht verbessern. Das bei der Kraftstoffalterung gebildete Wasser konnte bei diesem Versuchsaufbau nicht mit dem Gasstrom entweichen und reicherte sich im Kraftstoff an.

Als Ergebnis des Einflusses einer konstanten Druckluftbegasung werden unter Standard-Versuchsbedingungen alle Versuche zur Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung unter Beaufschlagung mit getrockneter Druckluft durchgeführt. Es ist anzunehmen, dass durch Alterungsreaktionen gebildetes Wasser durch die hohen Temperaturen (150°C) verdampft und vom Gasstrom aus dem System ausgetragen wird. Effekte, durch willkürlich ablaufende, von Wasser katalysierte Alterungsreaktionen, die eine wahrscheinliche Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse waren, können dadurch minimiert werden. Die durchgeführten Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass der erforderliche Druckluftstrom

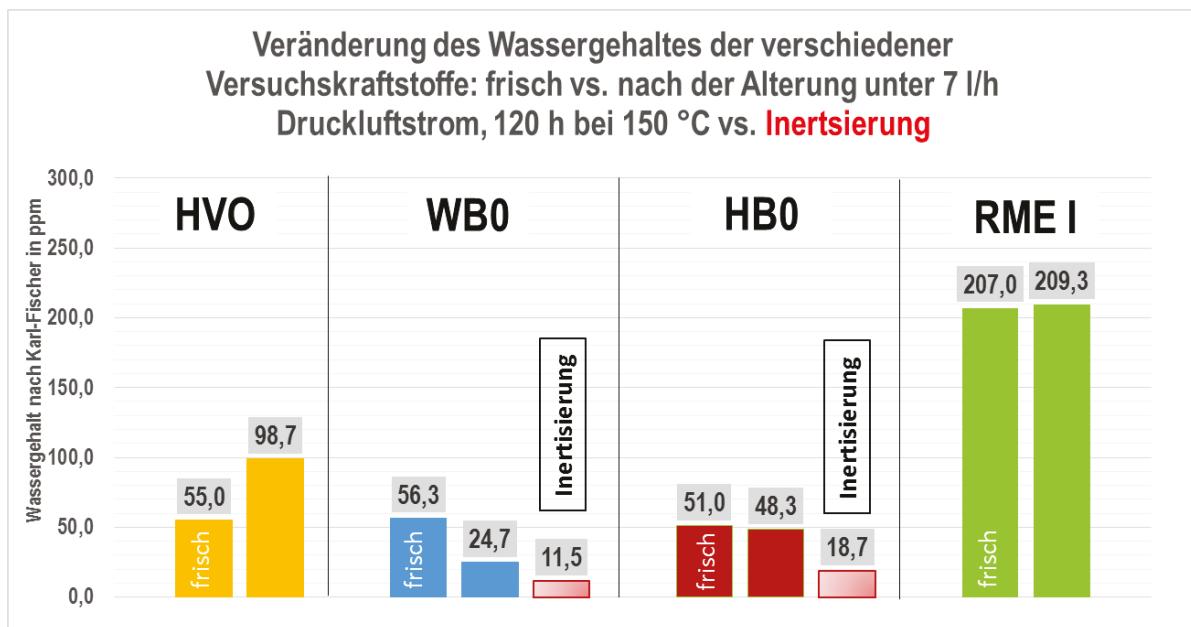


Abbildung 5.12: Wassergehalte der Versuchskraftstoffe vor und nach der Kraftstoffalterung unter Begasung

zwischen 5 und 10 l/h liegen muss [102]. Unterhalb eines Gasstromes von 5 l/h ist die Luftbeaufschlagung zu niedrig, sodass Proben einer identischen Versuchsreihe untereinander nicht mehr reproduzierbare Ergebnisse liefern. Überschreitet man die Druckluftmenge von 10 l/h, erhöht sich der durch Verdampfung verursachte Kraftstoffaustrag über die Laufzeit von 120 h so stark, dass mehr als 50 % des Versuchskraftstoffes vor Versuchsende verdampft sind.

Als Lösungsansatz zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ablagerungsschichten wurden Kraftstoffproben des WB0-Referenzkraftstoffes bei 150 °C und 7 l/h konstantem Druckluftstrom in Vorversuchen für 120 h gealtert und Klemmprüfkörper darin eingelagert.

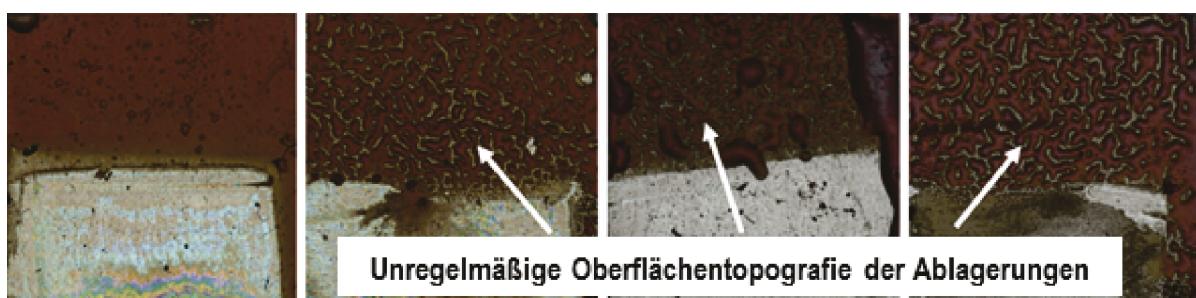


Abbildung 5.13: Farbaufnahmen von Prüfplättchenoberflächen aus den Vorversuchen

Die unregelmäßige Oberflächentopografie der Ablagerungen bei den Proben der Vorversuche (Abbildung 5.13) wurde wahrscheinlich durch anhaftende Fettreste auf den Prüfkörperoberflächen ausgelöst. Der Probenvorbereitungsprozedur wurde deshalb ein weiterer Spülsschritt mit Aceton hinzugefügt. Unter Standard-Versuchsbedingungen mit Druckluftbegasung liegt die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke in den Vorversuchen für den WB0-Referenzkraftstoff nach 120 h Kraftstoffalterung bei ca. 40 % (prozentuale Spannweite der Ablagerungsschichtdicke). Obwohl dieser Wert statistisch gesehen eine signifikante Streuung der Ergebnisse darstellt, ist er in Bezug auf die Ausgangssituation und die Wirksamkeit einer Druckluftbegasung zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit als erfolgreich zu bewerten. Aus diesem Grund wurden alle Versuchsreihen der weiteren Untersuchungen unter 7 l/h Druckluftbegasung gealtert (wenn keine geänderten Versuchsbedingungen angegeben sind).

6 Vergleichende Bewertung der Ablagerungsbildungsneigung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe

6.1 Kraftstoffvariation mit kontinuierlichem Betrieb

Die Ablagerungsbildungsneigung unterschiedlicher Kraftstoffe sollte in Laboruntersuchungen überprüft und die Auswertung der erhaltenen Daten Aufschluss über besonders kritische Kraftstoffparameter und mögliche Anpassungen zur Zusammensetzung der Grundkraftstoffe liefern.

6.1.1 Anfertigung einer Referenzreihe mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff und Charakterisierung der Ablagerungsbildung

Die mittlere Höhe der gebildeten Ablagerungen lag in der Referenzreihe bei $11,41 \mu\text{m}$ (rote Linie in Abbildung 6.1). Die Standardabweichung σ der Reihenwerte liegt bei $1,78 \mu\text{m}$ (Fehlerbalken in Abbildung 6.1).

Ein Ausreißertest nach GRUBBS hat ergeben, dass alle in dieser Reihe gemessenen Schichtdicken innerhalb der inneren Grenze liegen und somit keine Ausreißer darstellen (alle Messpunkte der Referenzreihe können für die Bestimmung der mittleren Durchschnittshöhe herangezogen werden). Um die Alterung des Referenzkraftstoffes bei den Referenzparametern zu berücksichtigen, wurden zwei zeitlich versetzte Alterungsreihen des identischen Kraftstoffes angefertigt. Es zeigt sich in der Reproduzierbarkeit keine signifikante Abweichung der unter den gleichen Versuchsbedingungen gebildeten Ablagerungsschichtdicken für den WB0-Kraftstoff. Die digital ausgerichteten und neigungskorrigierten Oberflächenprofile der Prüfplättchen 700 bis 703 sind beispielhaft für die Referenzreihe in Abbildung 6.2 dargestellt. Es sind jeweils die ebenen Referenzflächen und der stufenartige Übergang zur Ablagerungsfläche anhand des Profilgraphen erkennbar. Jede Ablagerungsfläche hat eine charakteristische Oberflächentopografie. Die WB0-Referenzreihe soll als einheitlicher Vergleichsparameter für die Bewertung der Ergebnisse aus den folgenden Versuchsreihen dienen. Durch den Vergleich der Reihen mit der Referenz sollen die Einflussfaktoren auf die Ablagerungsbildung herausgearbeitet werden.

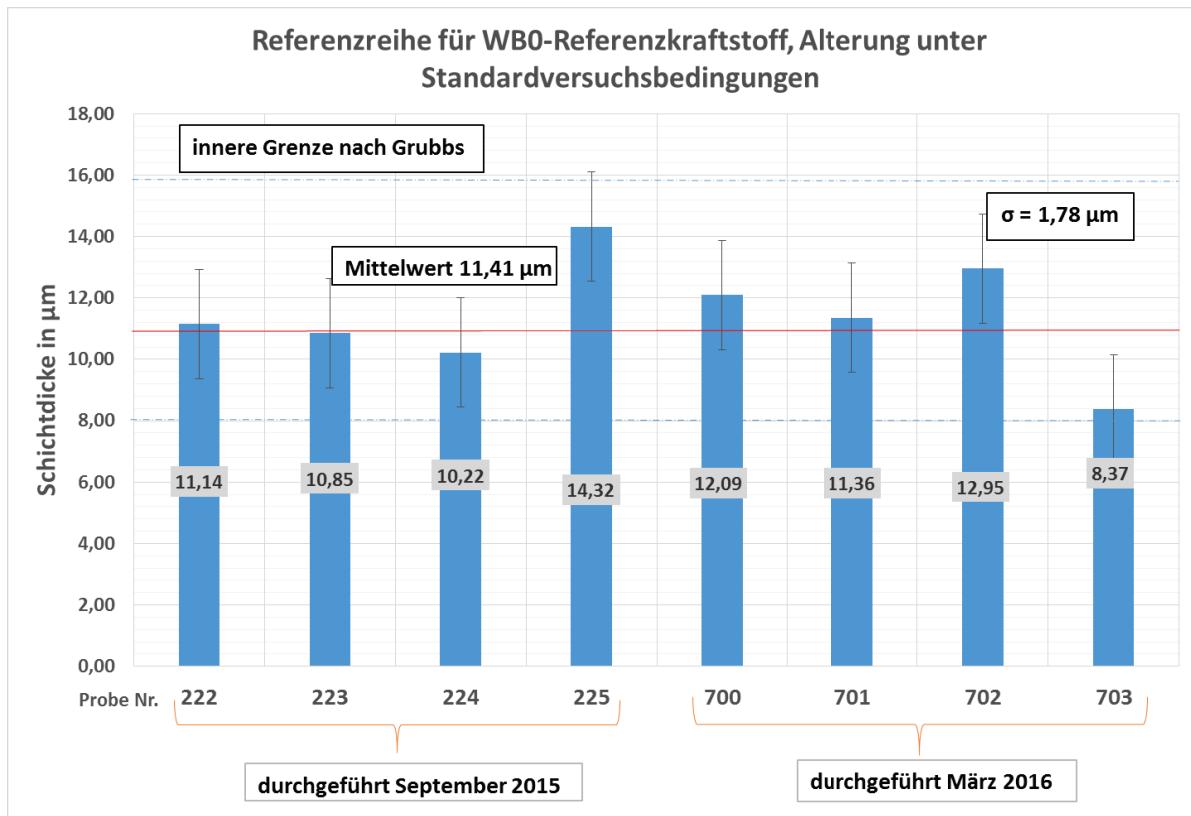


Abbildung 6.1: Referenzreihe mit Schichtdicken von fossilem Dieselkraftstoff mit Raffinerieadditivpaket [103]

Die Oberflächenprofile von Prüfkörper Nr. 700 (12,09 µm) und Nr. 701 (11,36 µm) zeigen eine gute Übereinstimmung der Oberflächeneigenschaften von Ablagerungs- und Referenzfläche. Sie weichen um 5,9 % (Nr. 700) bzw. 0,5 % (Nr. 701) vom Mittelwert 11,41 µm dieser Reihe ab und liegen damit innerhalb der normalen Standardabweichung ($\sigma = 1,78 \mu\text{m}$) der Methode für diesen Kraftstoff.

Für beide Prüfplättchenoberflächen zeigt sich eine deutliche Unterscheidungsmöglichkeit der Ablagerungs- und Referenzfläche. Die absoluten auf der Referenzfläche gemessenen (3D-Laser-scanning-Mikroskop, siehe Abschnitt 4.1) Höhenwerte liegen zwischen 0,0 und 5,0 μm . Durch das mechanische Polieren des Edelstahl-Plattenmaterials zur Prüfplättchenfertigung auf einen R_a -Wert von 0,2 μm können Rest-Welligkeit und Mikrodellen in der Oberfläche der Prüfplättchen resultieren. Diese Bearbeitungsspuren sind in den gemessenen Höheninformationen für die Referenzfläche erkennbar. Die digitale Bestimmung der Ablagerungsschichtdicke gegen eine Referenzfläche auf Basis zweier Flächenintegrale und die Angabe der Ablagerungsschichtdicke als Differenz der mittleren Stufenhöhe berücksichtigt das Auftreten solcher Unebenheiten.

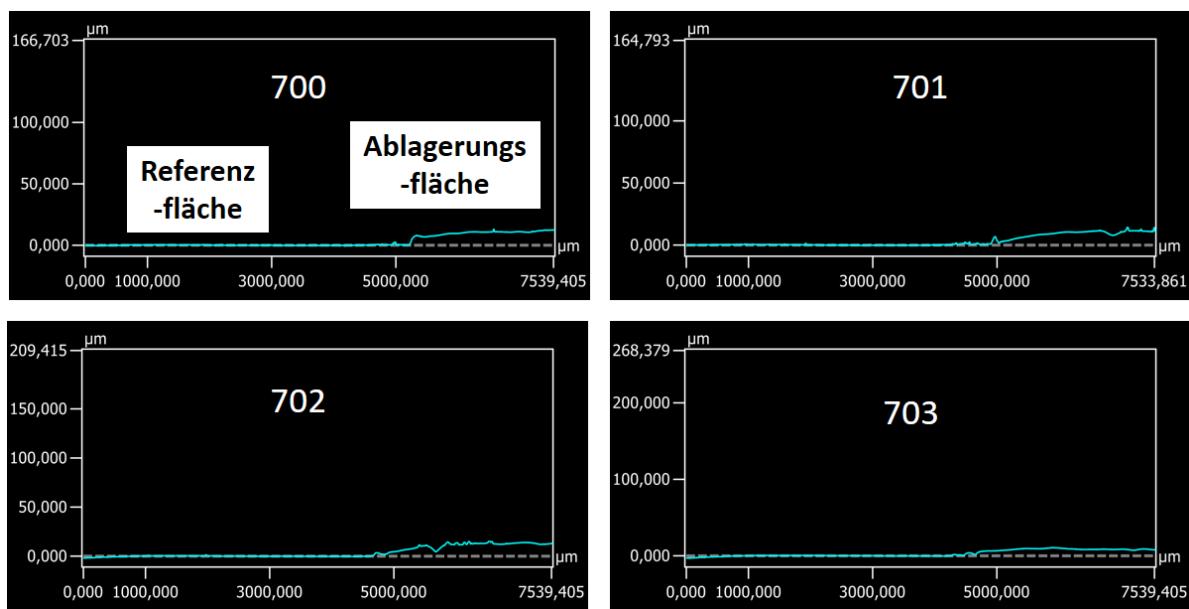


Abbildung 6.2: Profilgraphen der Referenz-Prüfplättchen 700 bis 703

6.1.2 Analytische Charakterisierung des im Laborversuch gealterten WB0-Referenzkraftstoffes

Um die simulierte Kraftstoffalterung im Labormaßstab chemisch charakterisieren zu können, wurden für den fossilen WB0-Referenzkraftstoff GCxGC-MS-Messungen vor (siehe Abbildung 6.3) und nach der Kraftstoffalterung im Laborversuch angefertigt (Auftragsanalytik der ASG GmbH im Rahmen des FVV/FNR-Projektes KVÄ III). Anschließend wurden die unter diesen Bedingungen auf den Prüfplättchenoberflächen gebildeten Beläge mittels FTIR-Spektroskopie analysiert.

Der frische WB0-Referenzkraftstoff hat einen Gesamt-Paraffinanteil von 55,61 % und einen Aromatengehalt von 12,74 %. Die identifizierten Aromatenspezies enthalten neben unterschiedlich substituierten Alkylbenzolen auch Indane, Tetraline und polyaromatische Strukturen (z.B. Biphenyle, Anthracene). Diese Moleküle können bei der Bildung von oxidativen kraftstoffbedingten Ablagerungen aus aromatischen Ketonen als Elektrophile fungieren [5], [11], [4], [6], [7] und werden direkt in die Ablagerungsschichten eingebaut. Ihr Anteil im Grundkraftstoff kann deshalb eine signifikante Kenngröße zur Bewertung des Ablagerungsbildungsverhaltens sein. Weiterhin enthält der Referenzkraftstoff ein Additivpaket, welches Schmierfähigkeitsverbesserer, Leitfähigkeitsverbesserer und die Kältefließverbesserer WASA und MDFI beinhaltet. Zusätzlich ist der Cetanzahlverbesserer 2-EHN in einer Konzentration von 211 ppm enthalten.

Der Verdampfungsverlust einer Kraftstoffprobe während der Kraftstoffalterung wurde durch Auswiegen der gealterten Kraftstoffe im Vergleich zum Startgewicht ermittelt und lag volu-

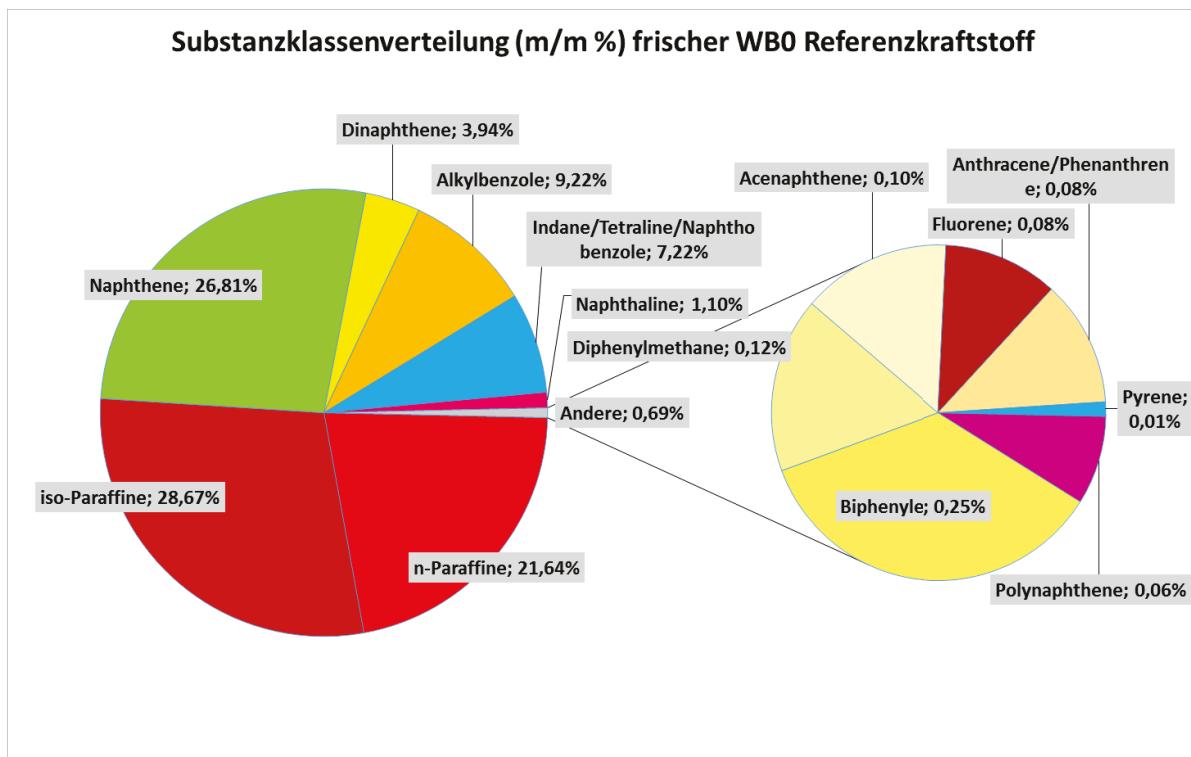


Abbildung 6.3: GCxGC-MS-Strukturgruppenanalyse des frischen WB0-Referenzkraftstoffes

metrisch unter Standardversuchsbedingungen bei ca. 10 %. Dieser Gewichtsverlust ist durch das Verdampfen leichtsiedender Komponenten (ca. 141 bis 150 °C Siedetemperatur [104]) bedingt. Ein solcher Verdampfungsverlust konnte auch im GCxGC-MS-Chromatogramm nachgewiesen werden. Der unter diesen Bedingungen gealterte WB0-Referenzkraftstoff wies Säurezahlen im Bereich zwischen 7,4 und 7,5 mg KOH/g (frischer Kraftstoff 0,02 mg KOH/g) auf.

Als Kraftstoffalterungsprodukte ließen sich nach 120 h Kraftstoffalterung unter Standardversuchsbedingungen 138 verschiedene Oxygenate nachweisen, von denen 120 anhand von Bibliothek-Daten mit ausreichender Sicherheit einer von 11 Substanzklassen zugeordnet werden konnten (Abbildung 6.4). Bei den identifizierten Strukturgruppen handelt es sich neben den Oxidationsprodukten von gesättigten und ungesättigten n- und iso-Kohlenwasserstoffen vorzugsweise um die in verschiedenen Positionen oxidierten, substituierten Spezies naphthenischer und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. [103]

Die Konzentration annelierter und polyaromatischer Kraftstoffkomponenten (z.B. Indane, Tetraline, Naphthobenzole, Anthracene, Fluorene, Phenanthrene) des WB0-Referenzkraftstoffes ist nach der Kraftstoffalterung im Laborversuch gesunken. Der im Laborversuch gealterte Kraftstoff weist weiterhin eine höhere Konzentration von Oxygenaten auf, die aus der oxidativen Kraftstoffalterung stammen.

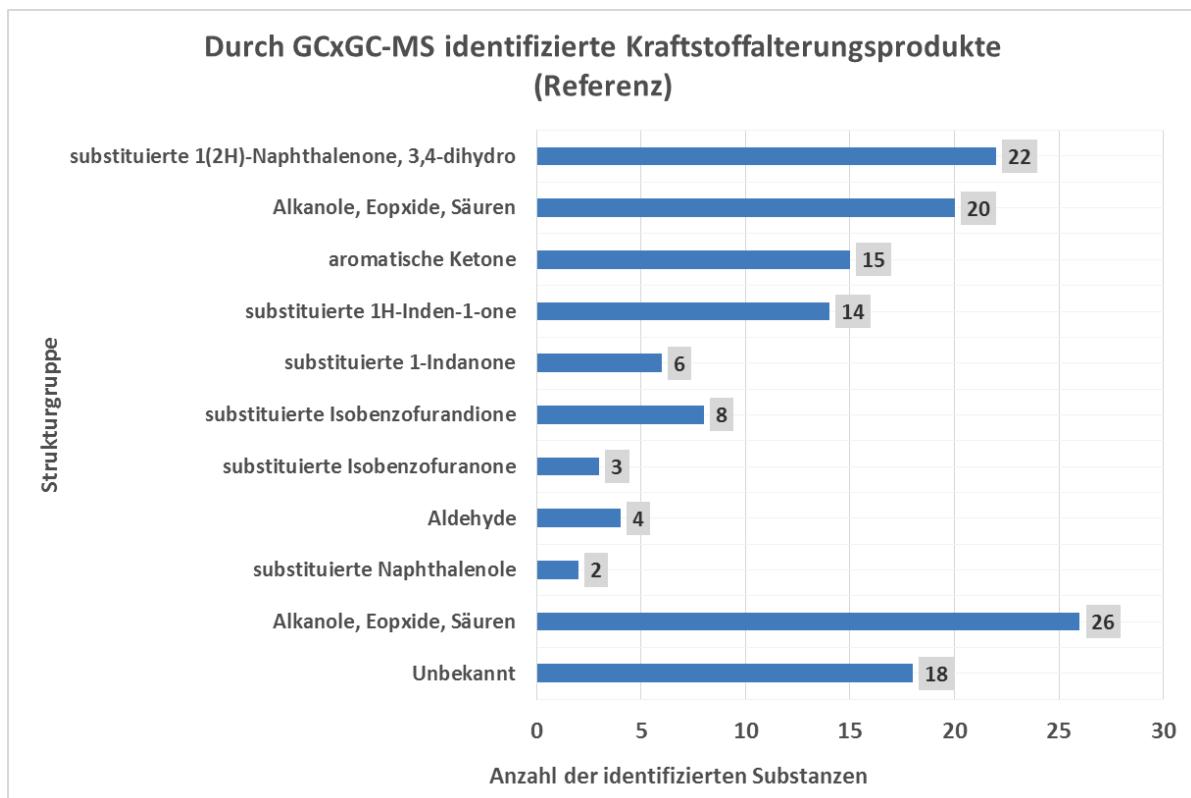


Abbildung 6.4: Identifizierte Kraftstoffalterungsprodukte in WB0-Kraftstoff unter Standardversuchsbedingungen [103]

Die Analyse der oxidierten Spezies untermauert die von PEDLEY und HILEY aufgestellte Theorie, dass insbesondere die Oxidation von Mehrkernaromaten zur Bildung polarer Ketone im Kraftstoff führt. Bei diesen Strukturen handelt es sich um die sogenannten SMORS, kraftstofflösliche Vorläufer der Ablagerungsmoleküle. Die Substanzklassen der in Abschnitt 2.1.1 gezeigten Reaktionsschemata zur Kraftstoffoxidation können durch den Nachweis von Aldehyden, Epoxiden, Alkanolen, und organischen Säuren (insgesamt 24 einzelne Verbindungen detektiert) am Beispiel des im Laborversuch gealterten WB0-Referenzkraftstoffes verifiziert werden.

Die Bandenintensitäten im FTIR-Spektrum zeigen die chemische Veränderung zwischen dem frischen und dem gealterten WB0-Referenzkraftstoff durch oxidative Alterungsreaktionen. Der Gehalt an molekular gebundenem Sauerstoff in polaren funktionellen Gruppen, z.B. Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe, Carboxylgruppe, ist im gealterten Kraftstoff als deutlich höher anzunehmen. Je intensiver eine Absorptionsbande ist, desto höher ist der Gehalt der gemessenen Komponenten bzw. Strukturgruppe. Im gealterten Kraftstoff sind weitere Absorptionspeaks zu erkennen, die Kraftstoffalterungsprodukten zugeordnet werden können.

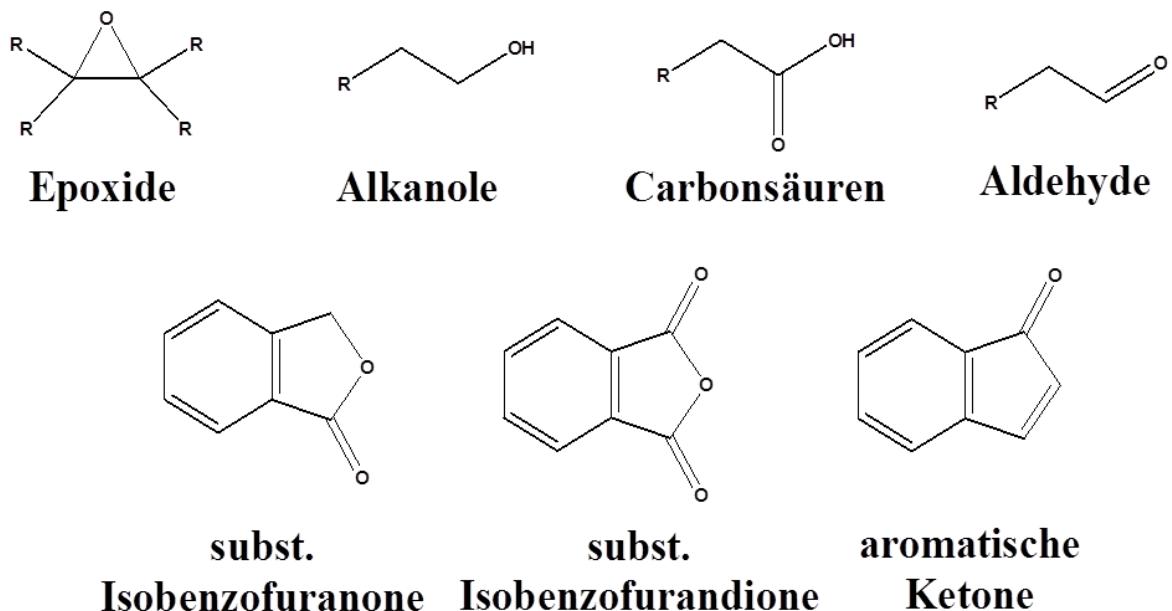


Abbildung 6.5: Zyklische, aliphatische und aromatische Grundkörper der detektierten Kraftstoffalterungsprodukte, R = Rest [103]

Es zeigt sich in Abbildung 6.6 eine gute Übereinstimmung der Bandenpositionen in den Spektren von frischem WB0-Referenzkraftstoff (blau) und dem im Laborversuch (rot) gealterten WB0-Referenzkraftstoff. Eine Zuordnung der detektierten FTIR-Banden anhand von Literaturdaten [67], [105] ist in Anhang A.4 zu finden.

Starke Absorptionssignale sind für beide WB0-Kraftstoffproben im Bereich 3100 bis 2850 cm^{-1} zu erkennen. Dabei handelt es sich vorrangig um symmetrische und asymmetrische CH-, CH_2 -, und CH_3 -Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffen. Darunter können sich neben Paraffinen und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte Strukturen wie Vinylverbindungen oder substituierte Aromaten befinden, die im frischen Dieselkraftstoff enthalten sind. Zwischen 3090 und 2700 cm^{-1} absorbieren CH-, CH_2 - und CH_3 -Gruppen als typische Substituenten der unterschiedlichen Moleküle des Dieselkraftstoffes. Folglich zeigen die Peaks in diesen Bereichen die höchsten Intensitäten bei diesen Proben. Das Vorhandensein der Aromaten im frischen Dieselkraftstoff kann auch anhand der Bande bei 1610 bis 1590 Wellenzahlen gezeigt werden.

Im sogenannten Fingerprintbereich unterhalb von ca. 1500 Wellenzahlen ist die Zuordnung und Interpretierbarkeit von FTIR-Banden nur bedingt möglich. Die Schwingungsfrequenzen des Grundgerüsts der organischen Kraftstoffmoleküle ähneln sich aufgrund der Stärke der Einfachbindungen und es kann zu Schwingungswechselwirkungen kommen [67]. Im frischen WB0-Kraftstoff zeigen sich in diesem Bereich Peaks bei $810 - 750 \text{ cm}^{-1}$, $770 - 735 \text{ cm}^{-1}$,

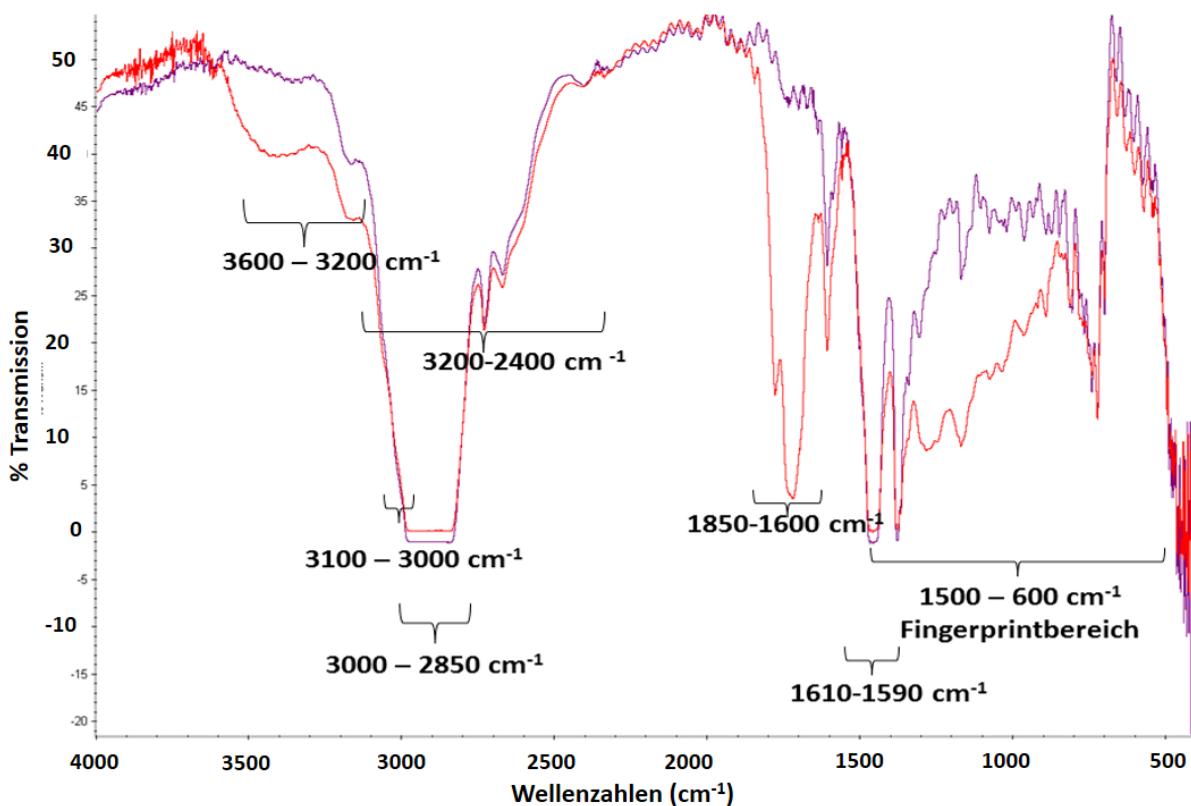


Abbildung 6.6: Vergleichende FTIR-Messung des frischen WB0 Referenzkraftstoffes (violett) und nach 120 h Alterung bei 150 °C im Laborversuch

770 – 710 cm^{-1} . Diese Signale lassen sich den Ring-Deformationsschwingungen unterschiedlich substituierter und konfigurierter Benzolderivate zuordnen. Die Peaks in den Bereichen 1310 bis 1000 cm^{-1} und 1180 bis 1130 cm^{-1} können nicht den sekundären Aminen und Amiden zugeordnet werden, weil laut Kraftstoffhersteller keine stickstoffhaltigen DD-Additive (z.B. PIBSI-Klasse) im Referenzkraftstoff enthalten sind. Es handelt sich wahrscheinlich um benachbarte Schwingungen anderer Kraftstoffbestandteile bzw. Alterungsprodukte.

Der im Laborversuch gealterte WB0-Kraftstoff zeigt im Vergleich zum frischen Kraftstoff deutliche Intensitätsanstiege in den Absorptionsbereichen der OH-Valenzschwingungen (3500 – 3200 cm^{-1}). In diesem Bereich (zwischen 3450 und 3330 cm^{-1}) können ebenfalls die Störbanden des durch die Kraftstoffalterung gebildeten Wassers und OH-Streckschwingungen der Alkohole (3400 – 3300 cm^{-1}) liegen (siehe Abschnitt 5.2) [67]. Eine exakte Ermittlung des Wassergehalts der gealterten Kraftstoffe kann durch die Überlagerung der Gruppenfrequenzen mit dieser Methode nicht durchgeführt werden. Hydroxylgruppen sind z.B. in Alkoholen und Carbonsäuren zu finden. Es kann sich bei diesen Stoffen z.B. um kraftstofflösliche SMORS handeln.

Besonders auffällig sind beim gealterten Kraftstoff die Veränderungen im Bereich 1850 bis 1600 cm^{-1} . Die detektierten Signale weisen auf verschiedene oxidierte Spezies der Kraftstoffbestandteile hin. Neben gesättigten, aliphatischen Säureanhydriden ($1825 - 1815\text{ cm}^{-1}$ und $1755 - 1745\text{ cm}^{-1}$) zeigen sich Signale, die sehr wahrscheinlich gesättigten Estern ($1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$) und Aldehyden ($1740 - 1720\text{ cm}^{-1}$), Carbonsäuren ($1730 - 1700\text{ cm}^{-1}$) und Ketonen ($1725 - 1705\text{ cm}^{-1}$) zuzuordnen sind. Die im Bereich der CO-Valenzschwingungen der Carbonylverbindungen (z.B. Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren) gefundenen Signale deuten ebenfalls auf typische Kraftstoffalterungsprodukte hin. Die Signale in den Bereichen $1710 - 1685\text{ cm}^{-1}$, $1710 - 1680\text{ cm}^{-1}$ und $1700 - 1640\text{ cm}^{-1}$ weisen auf die in gleicher Analogie oxidierten Spezies ungesättigter und aromatischer Strukturen hin (Abbildung 6.7).

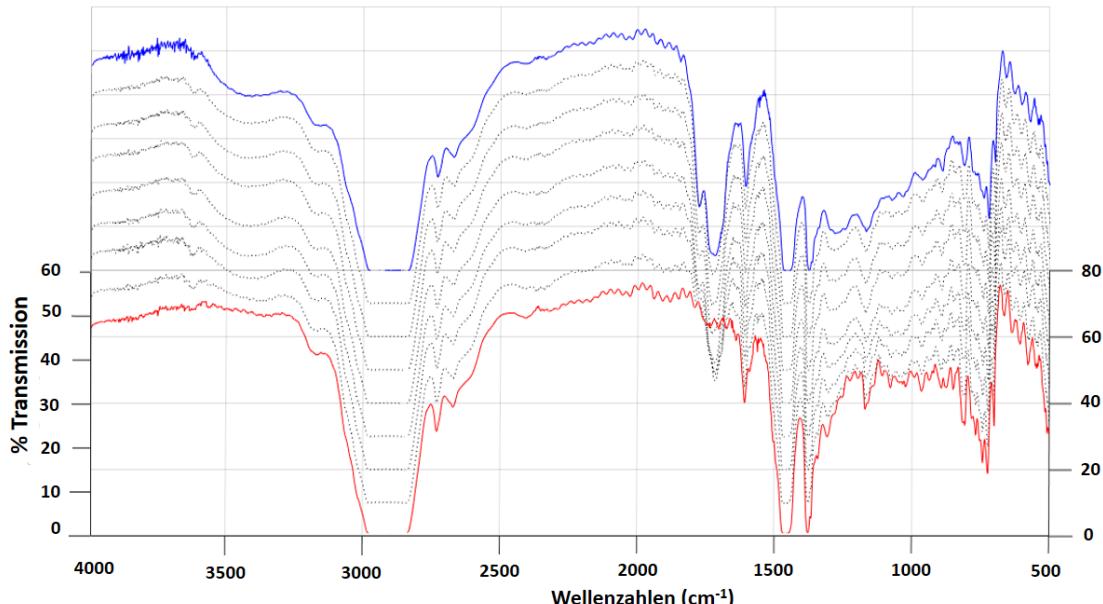


Abbildung 6.7: Sichtbare Veränderungen der Bandenintensitäten im Kraftstoffalterungsverlauf über 120 h, 24 h Intervalle (rot = frischer WB0 Referenzkraftstoff, blau = nach 120 h Kraftstoffalterung im Laborversuch)

Durch die Ähnlichkeit der Schwingungen (Ähnlichkeit der reduzierten Massen in chemisch ähnlichen funktionellen Gruppen) liegen diese Signale sehr dicht beieinander, sodass eine Überlagerung nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Tatsache kann dazu führen, dass die entsprechenden Banden nicht einzeln im FTIR-Spektrum sichtbar werden, sondern als Überlagerungsspeak erscheinen. Sowohl Alkohole und Phenole, als auch die detektierten Carbonylverbindungen können aus autoxidativen Kraftstoffalterungsreaktionen entstehen.

Im Fingerprintbereich < 1500 Wellenzahlen sind Unterschiede der Absorptionsbanden des frischen und des gealterten Kraftstoffes zu erkennen. Diese Peaks lassen sich nur sehr bedingt bestimmten Substanzen zuordnen. Deshalb kann hier nur eine Nennung existierender Signale erfolgen, deren Zuordnung zu einer Spezies ohne weitere analytische FTIR-Studien zur Kraftstoffalterung nicht gesichert durchgeführt werden kann. Im Bereich 1300 bis 1000 cm^{-1} existieren Absorptionssignale, die möglicherweise auf zyklische Säureanhydride hindeuten. Zwischen 1210 – 1160 cm^{-1} gibt es Peaks, die auf CCO-Streckschwingungen gesättigter Ester hinweisen, wie sie z.B. als Reaktionsprodukt von Kraftstoffalterungzwischenprodukten (Alkohol + Carbonsäure) möglich wären.

Die während der Kraftstoffalterung detektierten Veränderungen der Absorptionsbanden sind in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 durch das Hintereinanderlegen der FTIR-Spektren im Kraftstoffalterungsverlauf von 0 h (rot) bis 120 h (blau, Standard-Versuchsbedingungen, 150 °C) dreidimensional veranschaulicht.

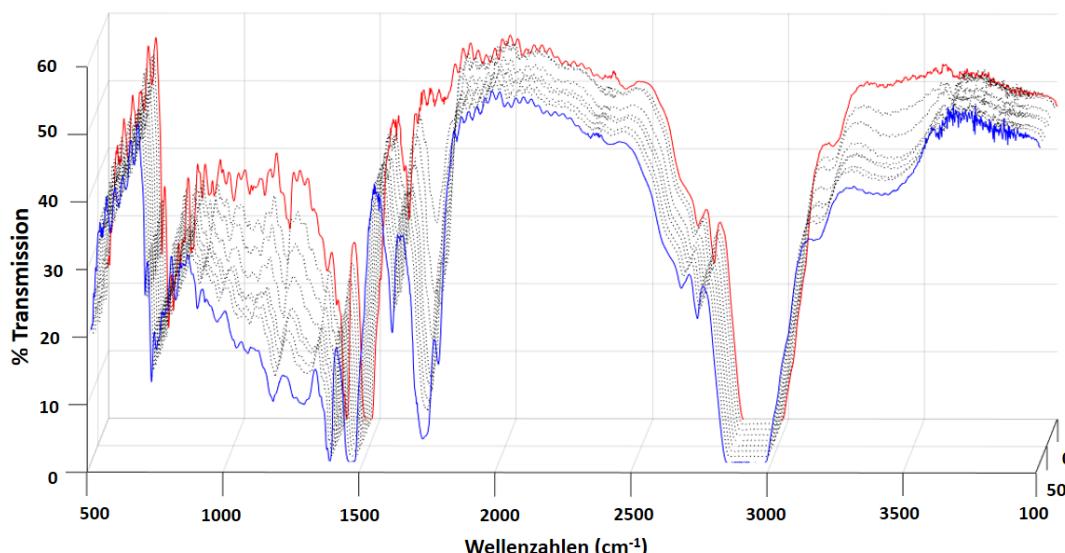


Abbildung 6.8: Dreidimensionale Darstellung der FTIR-Spektren während 120 h Kraftstoffalterungsverlauf (rot = frischer WB0 Referenzkraftstoff, blau = nach 120 h Kraftstoffalterung im Laborversuch)

Durch FTIR-Mikroskop-Untersuchungen (15x-Objektiv) sollte untersucht werden, ob sich chemische Übereinstimmungen zwischen den Banden des flüssigen Kraftstoffes und den festen Oberflächenablagerungen zeigen lassen. Anhang A.2 zeigt die Transmissionsspektren der Ablagerungsflächen eines Prüfplättchens, welches für 120 h im WB0-Referenzkraftstoff bei 150 °C

gealtert wurde. Beide Ablagerungsflächen (relevante und Sedimentationsseite) des Prüfplättchens wurden gemessen, um den Unterschied der Ablagerungsspezies auf der relevanten Seite (der Sedimentation abgewandten, violetter Graph in Anhang A.2) und der Sedimentationsseite (blauer Graph in Anhang A.2) zu vergleichen. Vor- und Rückseite des gemessenen Prüfkörpers zeigen eine gute Übereinstimmung der Absorptionsbanden. Die Bandenintensität ist für die Sedimentationsseite höher, weil sich auf dieser Seite mehr Alterungsprodukte niederschlagen können. Beim Abkühlprozess nach der Kraftstoffalterung kann es zur temperaturbedingten Sedimentation schlecht kraftstofflöslicher, hoch oxiderter Alterungsprodukte kommen, welche die höhere Bandenintensität auf der Sedimentationsseite hervorrufen.

Die für die festen kraftstoffbedingten Ablagerungen (Prüfplättchenoberfläche) gemessenen Signale zeigen Übereinstimmungen mit dem flüssigen gealterten Kraftstoff. Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen CH-, CH₂- und CH₃-Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffen im Bereich 3100 bis 2850 cm⁻¹ und die der CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen (zwischen 3090 und 2700 cm⁻¹), als typische Alkyl-Substituenten, konnten detektiert werden. Im Fingerprintbereich weisen Banden zwischen 810 bis 710 cm⁻¹ auf Ring-Deformationsschwingungen unterschiedlich substituierter und konfigurierter Benzolderivate hin. Absorptionsbanden, die auf Kraftstoffalterungsprodukte hindeuten, konnten in den Bereichen 3500 – 3200 cm⁻¹, 3400 – 3300 cm⁻¹, sowie zwischen 1850 und 1600 cm⁻¹ detektiert werden. Diese Signale deuten auf Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ketone, Ester und Säureanhydride hin. Sie konnten im flüssigen gealterten WB0-Kraftstoff und auf den festen Ablagerungsschichten (Prüfplättchenoberfläche) gemessen werden.

Aus dem Vergleich der FTIR-Spektren des flüssigen gealterten WB0-Kraftstoffes und des darin gealterten Prüfplättchens zeigen sich Übereinstimmungen der Signale, die eine hohe chemische Ähnlichkeit der flüssigen (im gealterten Kraftstoff gelösten) und festen (Oberflächenablagerungen) Alterungsprodukte implizieren. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die im Kraftstoff gebildeten oxidativen Alterungsprodukte im Zuge der voranschreitenden Kraftstoffalterung auf der metallischen Prüfkörperoberfläche ablagern und dort die Schichtbildung hervorrufen.

6.1.3 Einfluss des FAME-Zusatzes am Beispiel B7-Kraftstoff

Aufgrund der im Vergleich zum fossilen Dieselkraftstoff erhöhten Polarität des Biodiesels erhöht sich in Blendkraftstoffen die Löslichkeit für Ablagerungsprodukte [2]. Die Ablagerungsbildungsneigung von B7-Kraftstoff ist deshalb im Vergleich mit reinem WB0-Kraftstoff als geringer zu erwarten. In Abbildung 6.9 sind die Ablagerungsschichtdicken des mit 7 % (V/V) RME I gemischten WB0-Referenzkraftstoffes auf den Prüfplättchenoberflächen dargestellt.

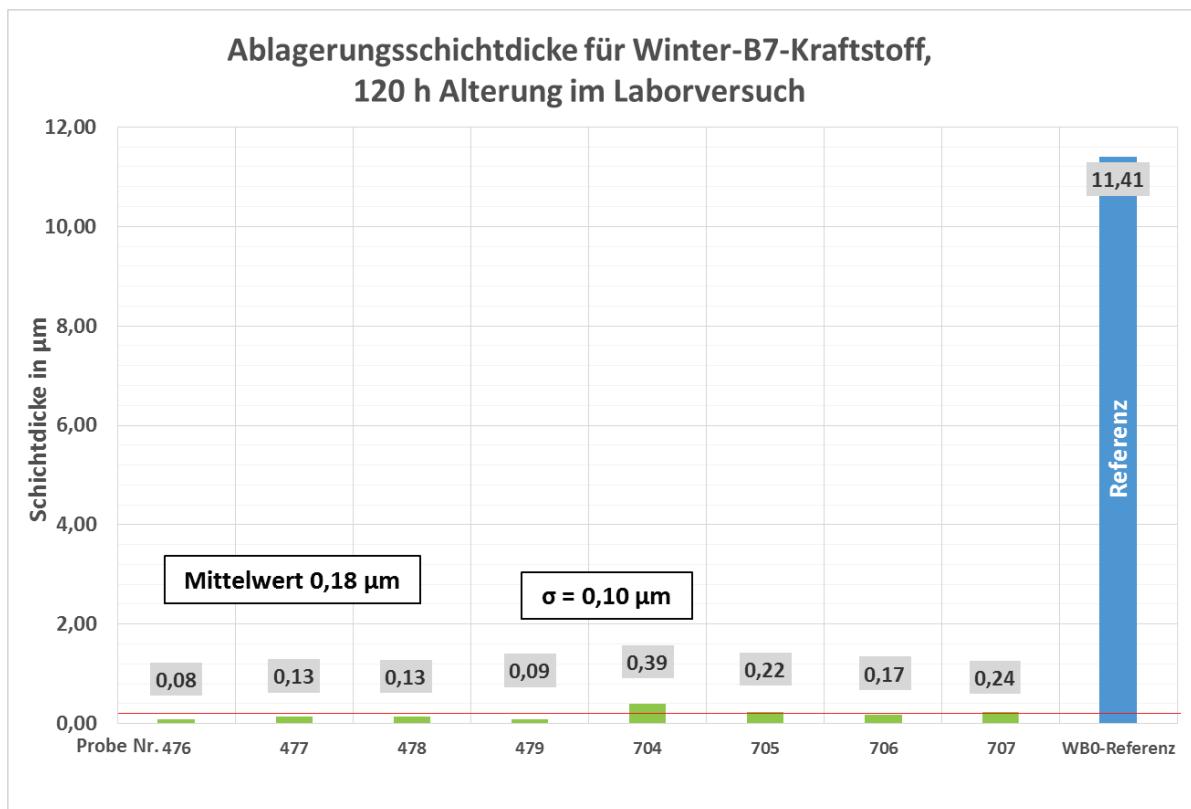


Abbildung 6.9: Referenzreihe mit den Ablagerungsschichtdicken des mit 7 % (V/V) RME I gemischten WB0-Referenzkraftstoffes

Durch die Zumischung von Biodiesel hat sich die Ablagerungsschichtdicke des WB0-Referenzkraftstoffes (Vergleich Abbildung 6.1 und Abbildung 6.9) signifikant reduziert. Abbildung 6.10 zeigt beispielhaft die Prüfplättchenoberflächen der Modellprüfkörper Nr. 704-707 nach 120 h Alterung unter Standardversuchsbedingungen. Anhand der Färbung der Ablagerungen deutlich zu sehen ist die reduzierte Schichtdicke der auf der Metalloberfläche gebildeten Ablagerungen im Vergleich zum reinen WB0-Referenzkraftstoff (Abbildung 6.10, obere Hälfte der Prüfplättchen).

Trotz starker Kraftstoffalterung wurden in dieser Versuchsreihe unkritische Ablagerungsschichtdicken ($< 1,00 \mu\text{m}$) erreicht. Der Effekt einer deutlichen Ablagerungsminderung durch den Zusatz von Biodiesel ist insbesondere bei kurzen Versuchslaufzeiten (120 h) messbar. Eine Erhöhung der Versuchslaufzeit ist bei Kraftstoffen mit Biodieselanteil in Betracht zu ziehen, damit die Ausbildung signifikanter Ablagerungsschichtdicken zur möglichst genauen Charakterisierung der Ablagerungsbildungsneigung erfolgen kann.

Die Auswirkungen des sukzessiven Blendings fossiler Dieselgrundkraftstoffe mit biogenen Kraftstoffkomponenten (FAME, HVO) werden in Abschnitt 6.1.4 beleuchtet.

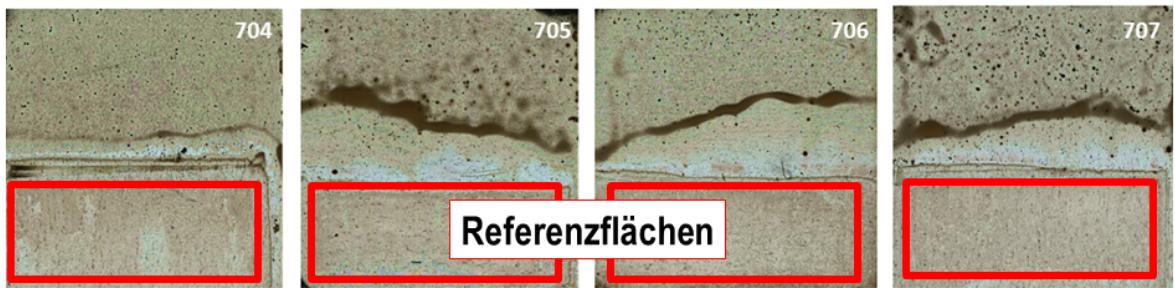


Abbildung 6.10: Vier beispielhafte Prüfkörperoberflächen (Proben Nr. 704-707) der B7-Referenzreihe in Originalfarben [103]

6.1.4 Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von WB0-Biokraftstoffblends mit FAME und HVO

In Abschnitt 2.1.2 werden die bisher bekannten Aspekte des Einflusses von FAME auf die Ablagerungsbildung beschrieben.

Zur Untersuchung des Ablagerungsbildungsverhaltens von WB0-FAME Blends wurden Prüfplättchen für 192 h in den Versuchskraftstoffen gealtert (Abbildung 6.11), da die Erzeugung von Ablagerungen bei Blendkraftstoffen mit hohem Biodieselanteil im Laborversuch bei 120 h nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte.

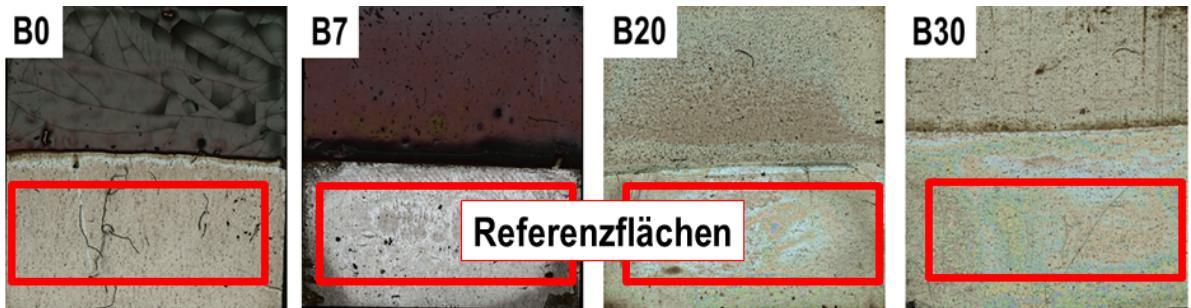


Abbildung 6.11: Abklingendes Ablagerungsbildungsverhalten von B0 bis B30

Als Grundkraftstoff diente der fossile WB0-Referenzkraftstoff (ULSD-Kraftstoff wie in [45] verwendet), der sukzessive mit RME II-Kraftstoff geblendet wurde. Die in den DK-Biodieselblends gebildeten Sedimente haben im Gegensatz zu den Ablagerungen eines reinen WB0 eine mit dem FAME-Gehalt ansteigende Fließfähigkeit. Die Färbung der gealterten Kraftstoffe klingt mit dem FAME-Gehalt ab und Sedimente lassen sich bei B30-Kraftstoff bereits nahezu vollständig im gealterten Kraftstoff lösen. Die Ablagerungsschichtdicken auf den Prüfplättchenoberflächen (Abbildung 6.11) zeigten ein Abklingverhalten mit steigendem FAME-Anteil. Ein Maximum zwischen B5 und B20 konnte nicht festgestellt werden. Bereits bei B20-Kraftstoff trat keine signifikante Ablagerungsbildung mehr auf. Bei den Alterungsprodukten des fossilen Diesel-

kraftstoffes handelt es sich vorrangig um aromatische und poliaromatische Strukturen, die autoxidativ umgesetzt werden. Durch ihre Ringstruktur bilden sie jedoch keine fließfähigen Ablagerungsfilme, sondern feststoffartige Ablagerungen, die auf der Prüfkörperoberfläche und der Glaswand des Reaktionsgefäßes haften. Die Löslichkeit der Alterungsprodukte des WB0 kann aufgrund der deutlich geringeren chemischen Ähnlichkeit mit den Alterungsprodukten des Biodiesels als geringer angenommen werden. Die Ablagerungsmoleküle können weniger gut vom gealterten Grundkraftstoff gelöst werden. Die Schichten besitzen deshalb keine bzw. eine nur sehr eingeschränkte Fließfähigkeit.

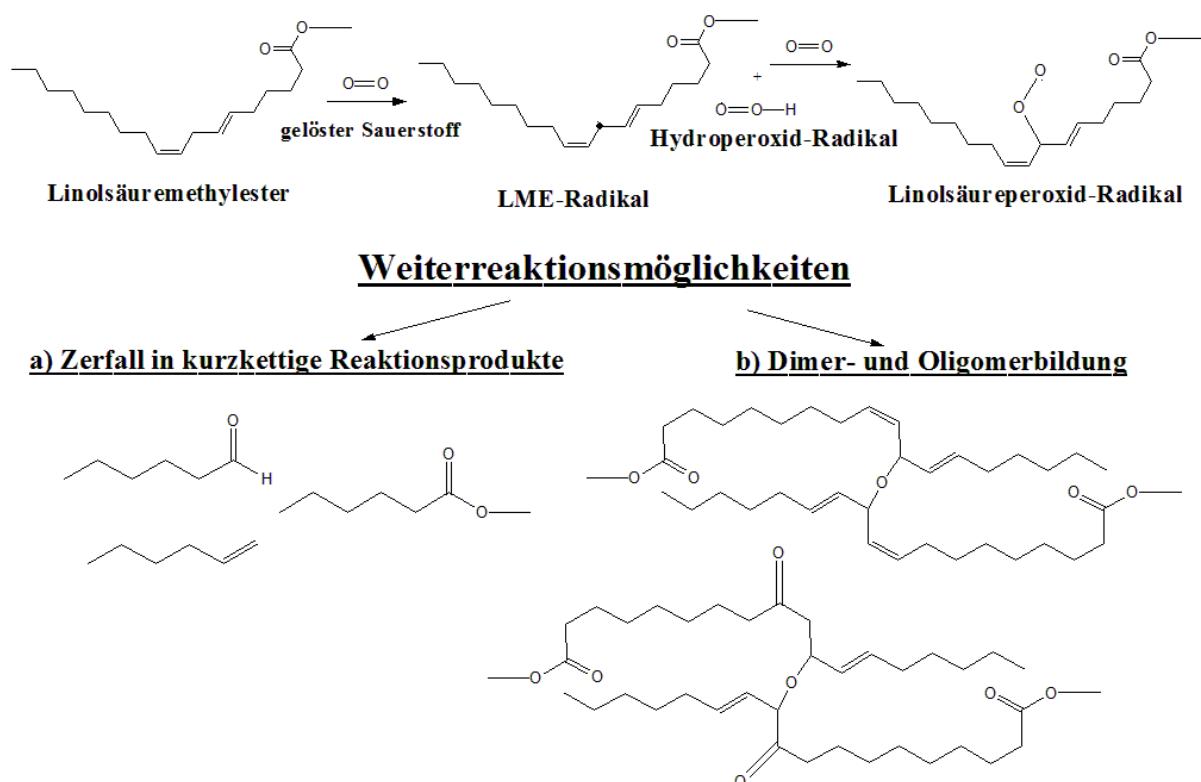


Abbildung 6.12: Reaktionspfade des FAME bei der Oligomerentstehung [106], [2]

Die Fließfähigkeit der Sedimente und der gebildeten Ablagerungen nimmt von B0 bis B30 sukzessive zu. In Abbildung 6.13 ist dieser Effekt durch am Glasboden haftende Ablagerungsschichten zu erkennen. Als Erklärung kann die von FANG und MCCORMICK [45] beschriebene Migration der FAME-Alterungsprodukte in die Ablagerungsschichten des fossilen Dieselkraftstoffes und deren daraus resultierende Quellung angeführt werden.

Zur Bestimmung der Sedimentmasse ließ sich die von FANG und MCCORMICK [45] beschriebene Prozedur (heiße Probe im 4:1-Überschuss mit n-Heptan mischen, dann Filtration mit 0,7 µm-Filtern) nicht reproduzieren. Lediglich für B0-Kraftstoff gelang eine Filtration. Die zur Sedimentabtrennung verwendeten Cellulosenitratfilter (Sartorius Stedim Biotech, Nr.

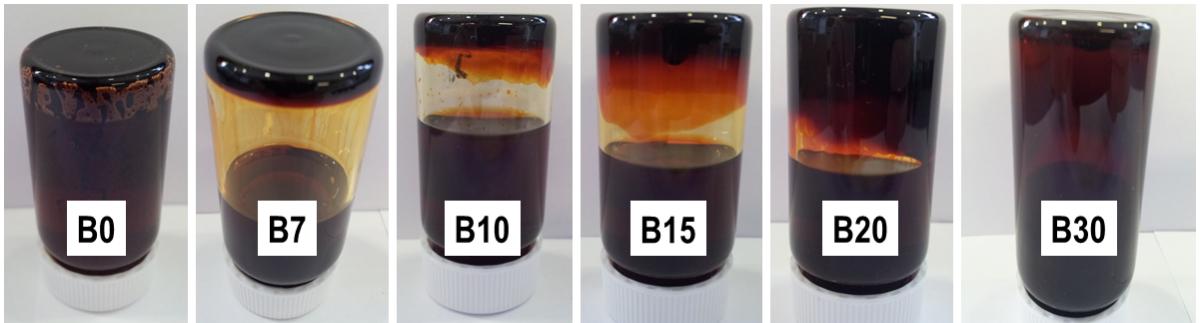


Abbildung 6.13: Mit dem FAME-Gehalt ansteigende Fließfähigkeit von Ablagerungen der gealterten Kraftstoffe am Glasboden

11304-50-N, 0,8 µm) waren, sobald sie mit FAME-haltigem Kraftstoff in Berührung kamen, sofort mit lackartigen Ablagerungen verstopft, sodass keine Filtration des überstehenden n-Heptan-Kraftstoff Gemisches durchgeführt werden konnte. Der von FANG und MCCORMICK publizierte B20-Effekt konnte nicht bestätigt und die dort dargelegte Versuchsdurchführung nicht reproduziert werden.



Abbildung 6.14: Abklingverhalten der FAME-Blends mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff

Die in verschiedenen Publikationen [45], [46], [22] aufgegriffene Terminologie kraftstoffbedingter Ablagerungen nach STAVINOHA [9] ordnet Sedimente und Oberflächenablagerungen in zwei verschiedene Kategorien ein. Jene Arbeiten, die den B20-Effekt verifizieren (z.B. KRAHL [46]) beziehen sich auf die durch Kraftstoffalterung gebildete Sedimentmasse und schlussfolgern von dieser auf die Ablagerungsbildungsneigung des Kraftstoffes auf heißen Metalloberflächen. In den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich jedoch die Notwendigkeit, diese beiden Begriffe voneinander abzugrenzen. Sedimente und Oberflächenablagerungen bildeten in den

durchgeführten Laborversuchen zwei unterschiedliche Phasen im gealterten Kraftstoff aus. Bei den beobachteten Sedimenten handelt es sich um ein temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht von Kraftstoffalterungsprodukten, die sich bei erhöhter Temperatur im gealterten Kraftstoff lösen und bei Abkühlung sedimentieren. Für die Masse dieser Sedimentanteile im gealterten Versuchskraftstoff kann die Existenz eines B20-Effektes angenommen werden.

Die Bildung fester Ablagerungsschichten auf heißen Metallocberflächen konnte im Laborversuch eindeutig als Abklingfunktion beschrieben werden. Diese Ablagerungen sind kraftstoffunlöslich und haften der Prüfplättchenoberfläche an. Ihre Schichtdicke klingt sukzessiv mit dem FAME-Anteil des Blendkraftstoffes ab. [107]

Die in Abschnitt 6.1.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es während der Kraftstoffalterung unter Standardversuchsbedingungen zu einem von Alterungszeit und Kraftstoffzusammensetzung abhängigen Verdampfungsverlust kommt. Die verdampfungsbedingte Erhöhung des FAME-Anteils in den eingesetzten Biokraftstoffblends ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

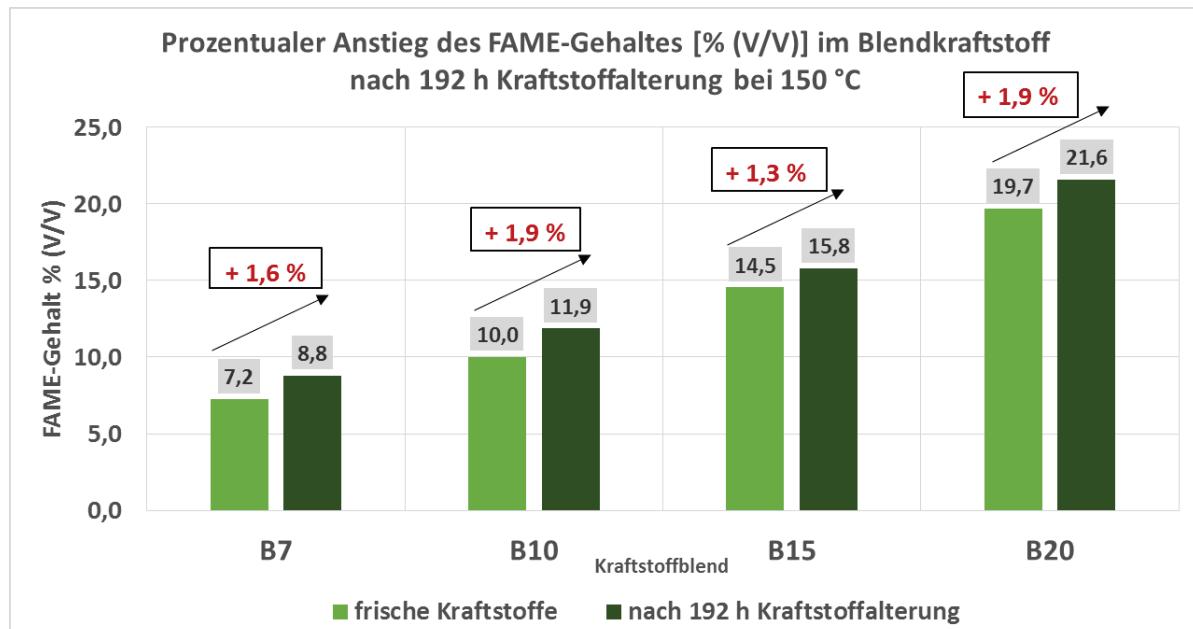


Abbildung 6.15: Verdampfungsbedingter Anstieg des FAME-Gehaltes bei untersuchten Blendkraftstoffen

Es zeigte sich, dass sich der FAME-Gehalt aller untersuchten Blendkraftstoffe nach 192 h Kraftstoffalterung bei 150 °C erhöht hatte. Der Gesamtgehalt leichtsiedender Komponenten im Grundkraftstoff konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Der Verdampfungsverlust des eingesetzten WB0-Kraftstoffes lag nach 192 h Kraftstoffalterung bei ca. 18,5 % (bei 120 h ca. 10 %). Weil B7-Kraftstoff in der Reihe der untersuchten Blends den geringsten FAME-Gehalt aufweist, ist der Anteil fossilen Diesekraftstoffes prozentual höher. Die absolute Menge leicht-

siedender Komponenten, die für die Größe des Verdampfungsverlusts ausschlaggebend sind, ist dadurch ebenfalls höher als z.B. für B20-Kraftstoff. Die durch den Verdampfungsverlust bedingte Erhöhung des FAME-Gehaltes ist ein Einflussfaktor für die Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Blendkraftstoffen und des B20-Effektes. Jedoch lässt sich zeigen, dass dieser Einfluss keine signifikante Auswirkung auf das untersuchte System ausübt.

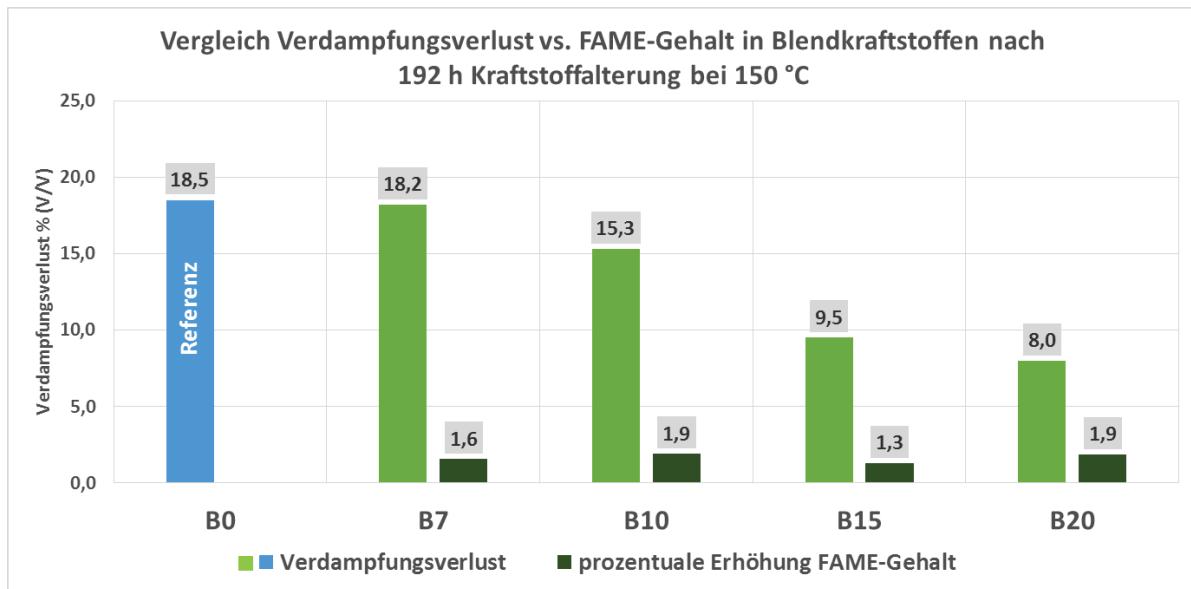


Abbildung 6.16: Trendverlauf der prozentualen Erhöhung des FAME-Gehaltes bei den gealterten Blendkraftstoffen

Mit HVO-Kraftstoff sind bisher kaum Studien zur Ablagerungsbildungsneigung angefertigt worden. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung dieses Kraftstoffes (praktisch aromatenfrei) konnte jedoch angenommen werden, dass seine Neigung zur Ausbildung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf heißen Metallocberflächen gering ist. Die Alterung des paraffinischen HVO kann autoxidativ starten und verläuft über ähnliche Reaktionspfade wie beim fossilen Diesekraftstoff oder bei FAME. Bestimmt durch die erhöhte CH-Acidität der Alterungsprodukte im Vergleich zum frischen Kraftstoff können beispielsweise durch Acetalbildung, Aldoladdition und Aldolkondensation Alterungsprodukte entstehen (Abbildung 6.17).

Zur Untersuchung der Ablagerungsbildung von HVO-Biodieselblends wurden neben reinem HVO-Kraftstoff die Mischungen HVO93 (HVO-Grundkraftstoff mit 7 % (V/V) FAME); HVO90; HVO85; HVO80 und HVO70 untersucht. Die Alterung der Prüfplättchen im Versuchskraftstoff verlief über 384 h, um trotz der gering anzunehmenden Ablagerungsschichtdicken ein messbares Ergebnis generieren zu können.

In (Abbildung 6.18) sind beispielhaft die Oberflächen der Prüfplättchen mit steigendem FAME-Gehalt zu sehen. Die einzelnen Schichtdicken der von den HVO-FAME-Blends gebildeten

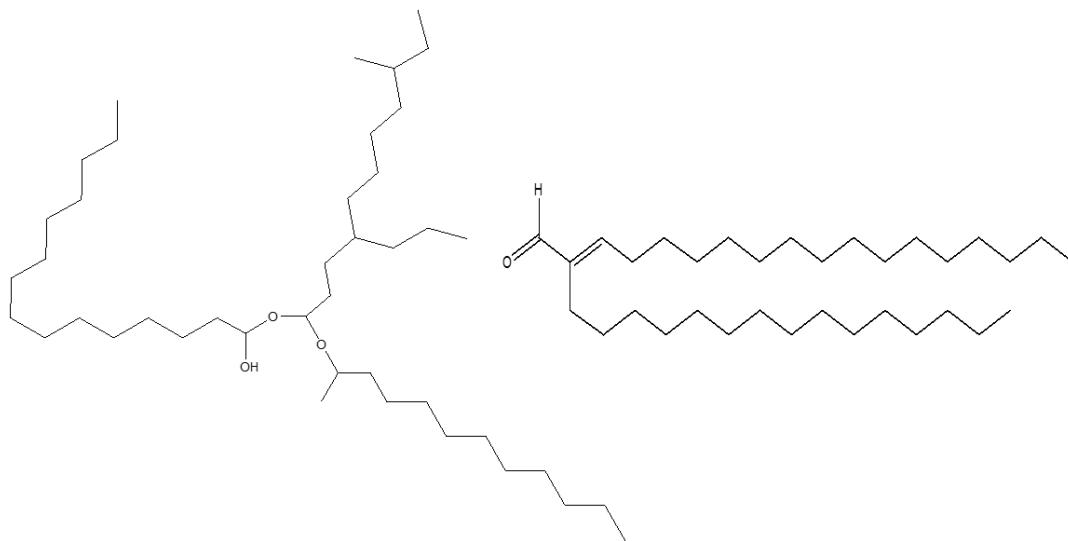


Abbildung 6.17: Vollacetal (links) und Aldolverbindung (rechts) als Beispiel für Alterungsprodukte des HVO

Schichten lagen unter 1,00 µm. Beim Vergleich der in Abbildung 6.11 gezeigten Prüfplättchen des fossilen Kraftstoffes (mittlere Schichtdicke 11,41 µm) sind die sehr geringen Ablagerungsschichtdicken auch daran erkennbar, dass Ablagerungs- und Referenzfläche (jeweils unterer Bildteil) farblich kaum unterschieden werden können. Obwohl die HVO-Blends mehr als dreimal länger gealtert worden sind als der fossile Kraftstoff, trat keine signifikante Ablagerungsbildung auf.

Die im gealterten Kraftstoff gebildeten Substanzen besitzen eine hohe Löslichkeit in der HVO-RME-Grundkraftstoffmatrix, was zu einer Verfärbung des Kraftstoffes führt (siehe Abbildung 6.19). Jedoch kommt es nicht zur Bildung von signifikanten Ablagerungsschichten auf den heißen Metalloberflächen oder Sedimentpartikeln im gealterten Versuchskraftstoff, wie es beim fossilen Dieselkraftstoff zu beobachten war.

Weil HVO-Kraftstoff gegenüber dem fossilen Dieselkraftstoff kaum ungesättigte Kohlenwasserstoffe und keine Aromaten enthält, ist dieser oxidationsstabiler (bezogen auf unadditivierte Kohlenwasserstoffschnitte). In gealterten HVO-Proben und HVO-FAME-Blends ohne signifikante Sediment- oder Ablagerungsbildung konnten Säurezahlen von bis zu 30,0 mg KOH/g gemessen werden.

Da die Reaktionsmechanismen während der oxidativen Kraftstoffalterung im Biodiesel und im HVO ähnlich verlaufen, kann die Bildung von Produkten angenommen werden, die chemisch

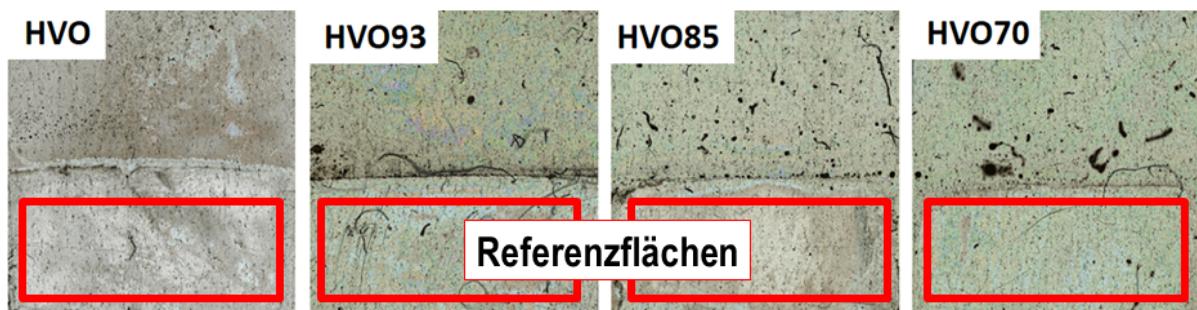


Abbildung 6.18: Echtfarbaufnahmen der auf Prüfplättchen der HVO-FAME-Blends gebildeten Ablagerungsschichten

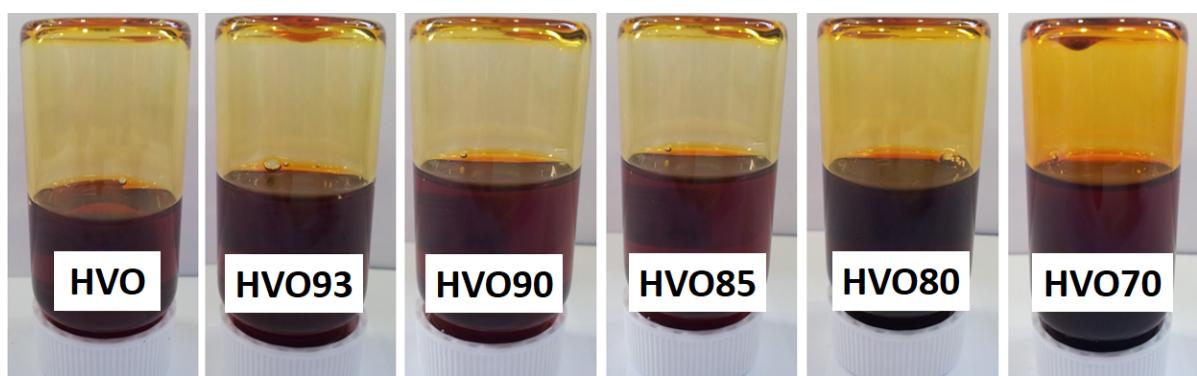


Abbildung 6.19: Für 384 h gealterter HVO-Kraftstoff (links) und HVO-FAME-Blends

verwandt sind und deshalb eine gute Löslichkeit ineinander aufweisen. Beispielsweise langkettige organische Säuren aus der Alterung des FAME wären oxidierten Paraffinen eines gealterten B0-Kraftstoffes sehr ähnlich (Abbildung 6.20).

Es handelt sich bei den im HVO-Grundkraftstoff gebildeten Alterungsprodukten des Biodiesels sehr wahrscheinlich um die gleichen Strukturen, wie sie auch bei der Alterung von FAME in fossiler Dieselkraftstoffmatrix gebildet werden. Die höhere Löslichkeit der Alterungsprodukte des FAME im gealterten HVO kann bewirken, dass HVO-Biodieselblends keine Ablagerungen bilden und die Sedimente dieser Blends nicht an der Glaswand oder dem Glasboden anhaften.

HVO-FAME-Blends zeigten sich in den Alterungsversuchen als vielversprechende Möglichkeit, die Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf Injektorbauteilen deutlich zu reduzieren. [108]

6.1.5 Unadditivierter Sonderdieselkraftstoff (HB0)

Zur Untersuchung des Einflusses von Additiven und Strukturelementen der Kohlenwasserstoffmatrix auf die Ablagerungsbildungsneigung wurde eine Versuchsreihe mit einem unadditivierten B0-Sonderdieselkraftstoff durchgeführt (Abbildung 6.21).

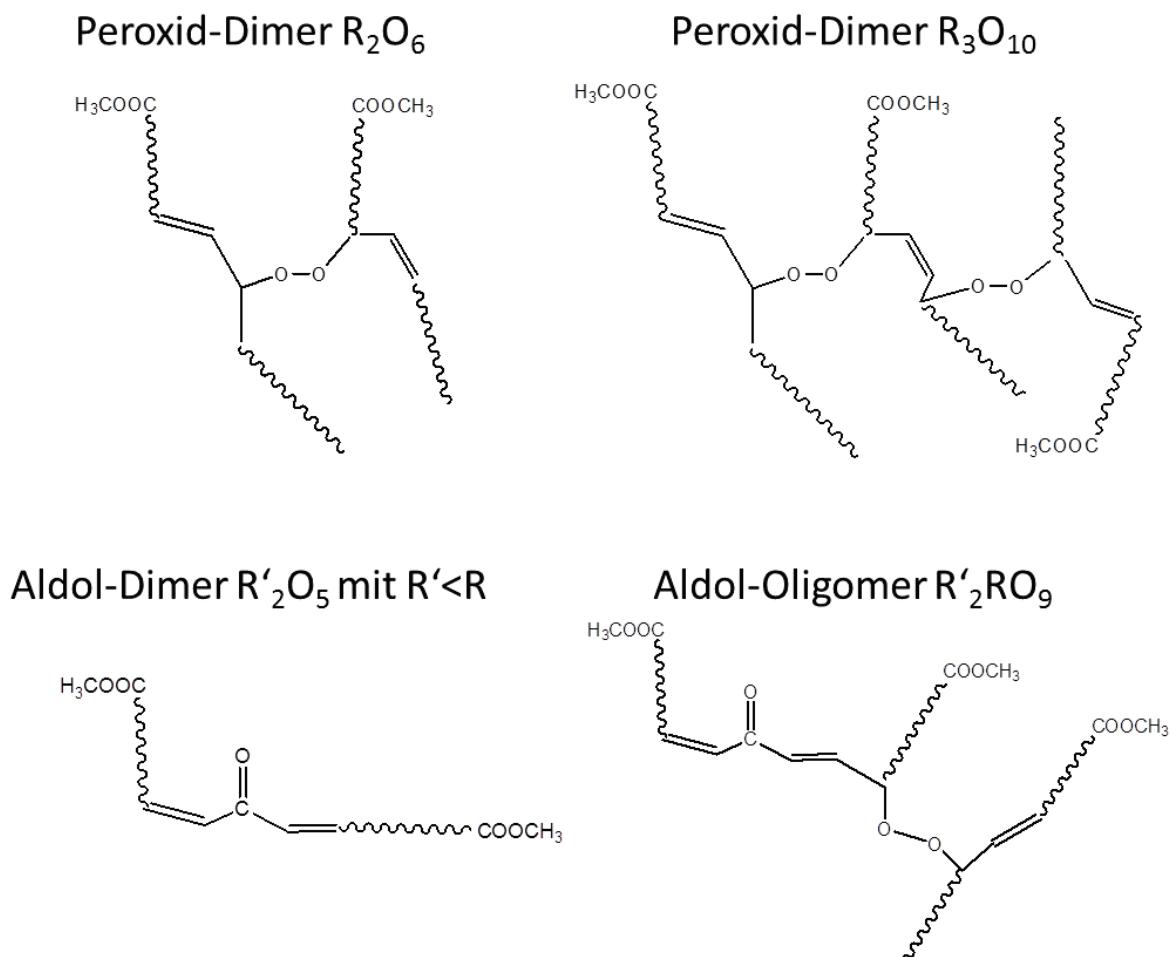


Abbildung 6.20: Mögliche Oligomerstrukturen des FAME [45], [2]

Die Zusammensetzung des verwendeten HB0-Sonderkraftstoffes wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls durch eine Strukturgruppenanalyse charakterisiert (Abbildung 6.22).

Die Konzentration gesättigter Kohlenwasserstoffe ist in beiden Kraftstoffen mit ca. 80 % annähernd gleich. Die Summe der n-Paraffine liegt beim HB0 mit 7,7 % deutlich geringer als beim WB0-Referenzkraftstoff mit 21,6 %. Das entspricht einem Anteil von ca. 9,5 % (HB0) bzw. 26,7 % im Vergleich zum Gesamtgehalt gesättigter Kohlenwasserstoffe in der jeweiligen Kraftstoffmatrix. Der Aromatengehalt des HB0 liegt bei 17,4 %, zusammengesetzt aus 16,2 % Mono-, 1,2 % Di- und < 0,1 % Triaromaten und ist damit geringer als die Gesamt-Aromatenkonzentration im WB0- Referenzkraftstoff (24,0 %). Der Gehalt oxidationsinstabilerer, höher anellierter Poliaromaten liegt mit 1,2 % bzw. 1,7 % (WB0-Referenz) vergleichbar. Nach HILEY [5] und PEDLEY [11], [4], [6], [7] induziert die Oxidation von Mehrkernaromaten die durch den Grundkraftstoff bedingte Ablagerungsbildung. Durch einen hohen Aromatengehalt

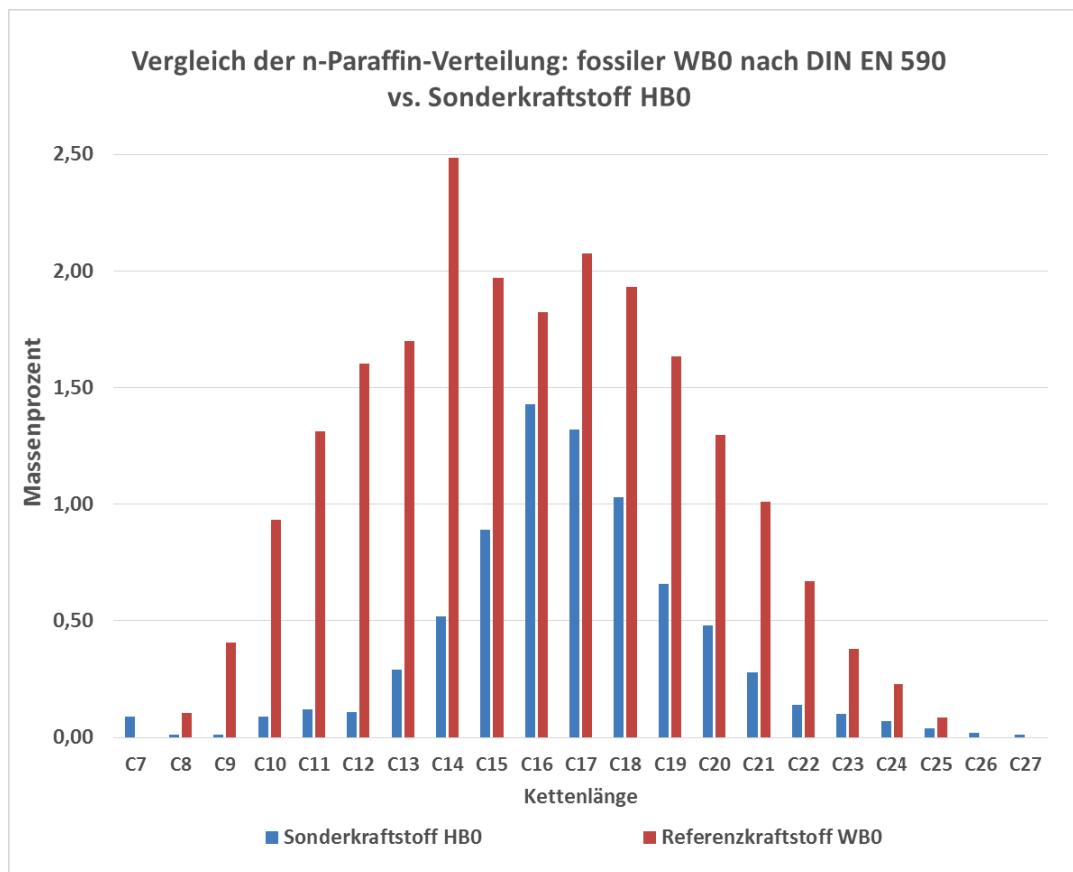


Abbildung 6.21: N-Paraffin-Verteilung des WB0-Referenz- und des HB0-Dieselkraftstoffes unter Einbeziehung der Molekülkettenlänge [2]

kann ein Dieselkraftstoff demzufolge eine stärkere Ablagerungsbildungsneigung aufweisen. Eine Beteiligung gesättigter Kohlenwasserstoffe in die Ablagerungsbildung findet in der Literatur bislang keine nennenswerte Beachtung.

Der unadditivierte HB0-Kraftstoff zeigte eine deutlich geringere Ablagerungsbildungsneigung als der WB0-Referenzkraftstoff (Abbildung 6.23).

Da dieser Kraftstoff kein Antioxidans enthält, wurde auf eine Wiederholung der Referenzreihe nach 6 Monaten, wie sie, z.B. für den Referenzkraftstoff angefertigt wurde, verzichtet. Ohne ein solches Additiv kann die veränderungsfreie Lagerung des HB0-Sonderkraftstoffes nicht gewährleistet werden. Eine lagerungsbedingte Voralterung des Kraftstoffes hätte Einfluss auf das Ergebnis der Kraftstoffalterung im Laborversuch.

Die durchschnittlich gebildete Ablagerungsschichtdicke lag bei 2,43 µm (WB0-Referenzkraftstoff 11,41 µm). Obwohl der Kraftstoff mit dem geringeren Aromatengehalt eine signifikant niedrigere (79,7 %) Ablagerungsschichtdicke zeigt, lässt sich der Einfluss des Aromatengehaltes im Vergleich mit dem Referenzkraftstoff nicht eindeutig nachweisen. Die Auswirkungen des

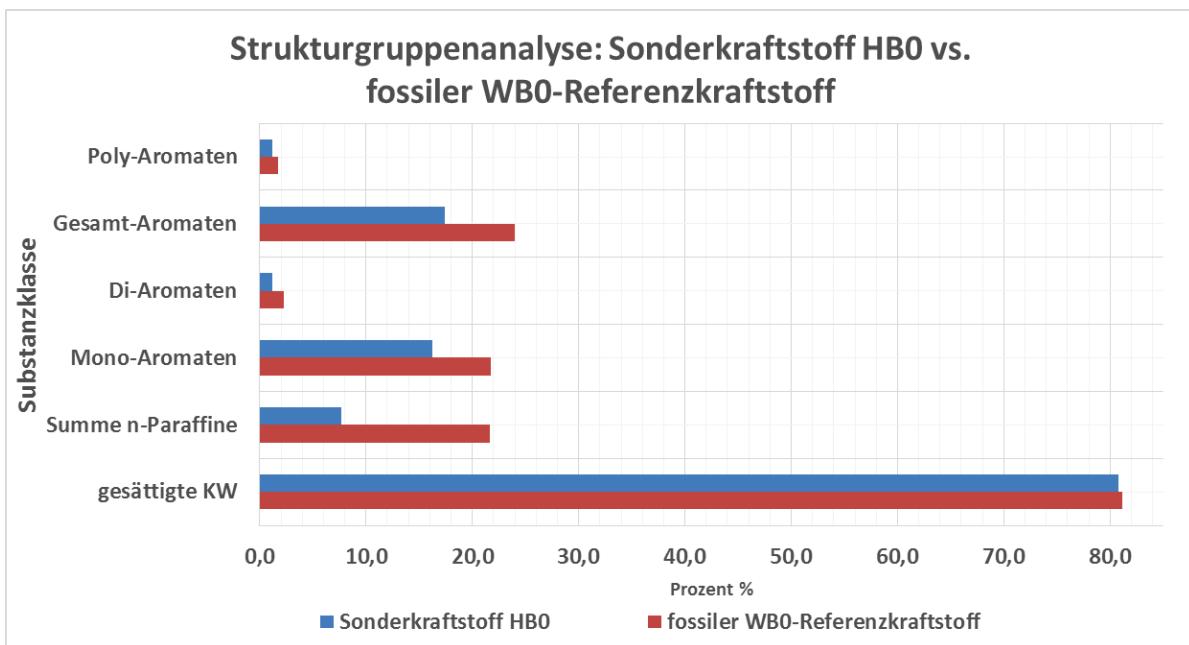


Abbildung 6.22: Strukturgruppenvergleich des WB0-Referenzkraftstoffes mit dem unadditivierten HB0-Sonderdieselkraftstoff [2]

Additivpakete im Referenzkraftstoff auf die Ablagerungsschichtdicke lassen sich nicht vom Einfluss oxidationsinstabiler Komponenten, wie Mehrkernaromaten, unterscheiden. Aufgrund der höheren Ablagerungsschichtdicken beim Referenzkraftstoff scheint das Additivpaket (u.a. Cetanzahlverbesserer 2-EHN enthalten) des Referenzkraftstoffes unter Standardversuchsbedingungen einen ablagerungsverstärkenden Einfluss auszuüben.

6.1.6 Dieselkraftstoff in Arctic-Qualität

Je nach Klimazone und Additivierung des Dieselkraftstoffes gelten für den Cold Filter Plugging Point (CFPP) unterschiedliche Qualitätsanforderungen [109]. In arktischen Breiten gelten für den CFPP der sogenannten „Arctic-Diesel-fuels“ spezielle Anforderungen an Kohlenwasserstoff-Schnitt und die eingesetzten Additive.

In einer GCxGC-MS-Analyse (Auftragsanalytik ASG, Berlin) der getesteten Arctic-Versuchskraftstoffe wurden die Zusammensetzungen der Kohlenwasserstoff-Matrix bestimmt (Abbildung 6.24). Es konnte gezeigt werden, dass die n- und iso-Paraffine des Arctic I-Dieselkraftstoffes kurzkettiger sind als die eines Dieselkraftstoffes für den Einsatz in Mitteleuropa. Beim Vergleich der Einzelkomponenten des Arctic I-Dieselkraftstoffes mit dem gealterten WB0-Referenzkraftstoff zeigen sich für beide Kraftstoffe ähnliche Konzentrationen von höher substituierten Alkylbenzolen, Indanen, Tetralinen und Naphthobenzolen. Die Signale der Naphthaline,

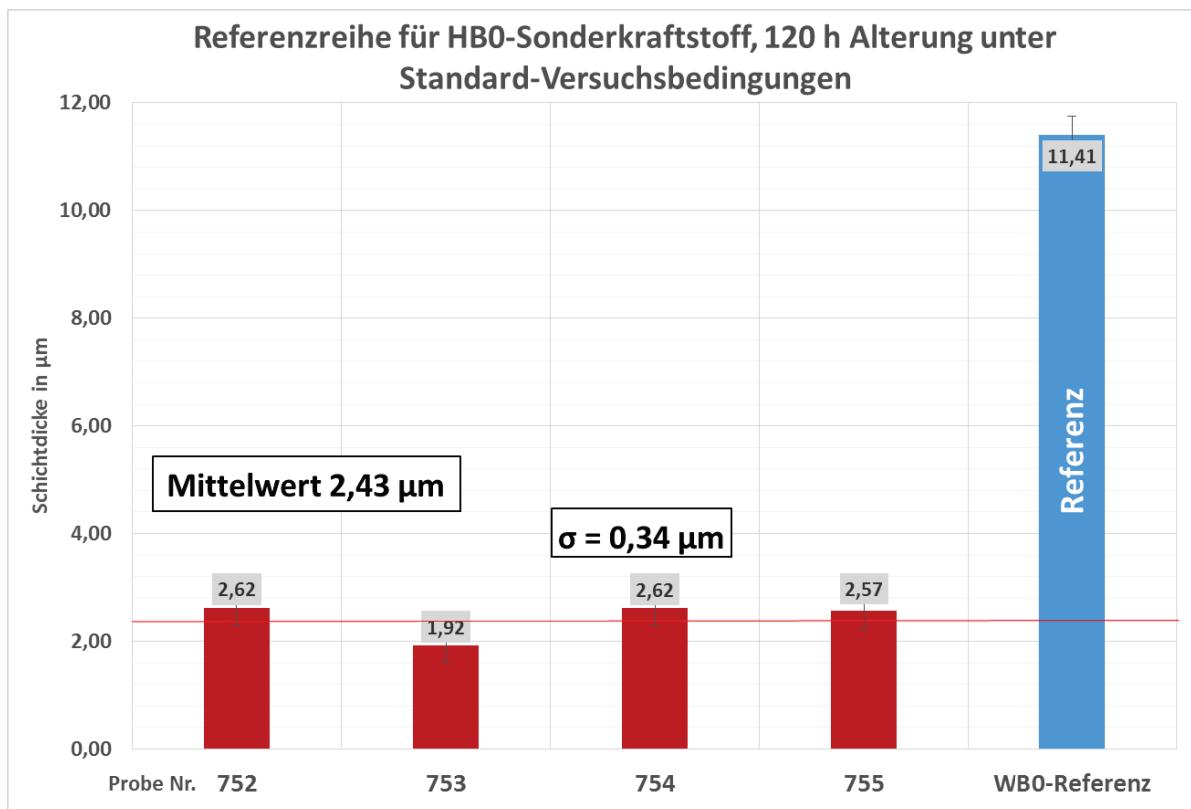


Abbildung 6.23: Charakterisierung der Ablagerungsbildung unadditivierten HB0-Sonderdieselkraftstoffes

Anthracene, Phentanthrene und Fluorene, wie sie im GCxGC-MS-Chromatogramm des Referenzkraftstoffes sichtbar sind, waren mit dieser Methode im Arctic I-Dieselkraftstoff kaum messbar. Diese Komponenten sind kritisch in Bezug auf die Ablagerungsbildungsneigung eines Kraftstoffes. Der Anteil von Paraffinen und Naphthenen/Olefinen am Gesamtkraftstoff beträgt ca. 82,0 %.

Im Arctic II-Dieselkraftstoff ist der Gehalt aromatischer Kraftstoffkomponenten höher als im Vergleichskraftstoff Arctic I.

Die durch zwei verschiedene Dieselkraftstoffe in Arctic-Qualität gebildeten Ablagerungsschichtdicken sind im Vergleich zum fossilen WB0-Referenzkraftstoff in Abbildung 6.25 dargestellt.

Es handelt sich bei allen drei in Abbildung 6.25 dargestellten Kraftstoffen um rein fossile Grundkraftstoffe ohne Biodieselanteil. In den durchgeföhrten Untersuchungen zeigten die Arctic-Kraftstoffe geringere Ablagerungsbildungsneigungen als der WB0-Referenzkraftstoff (11,41 µm). Der Arctic I-Kraftstoff besitzt insgesamt den niedrigsten Mono- und Diaromatengehalt aller drei Kraftstoffe in Abbildung 6.25 und hat keine signifikante Ablagerungsbildung aufgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass der ablagerungsverstärkende Einfluss hoher Gehalte bestimmter

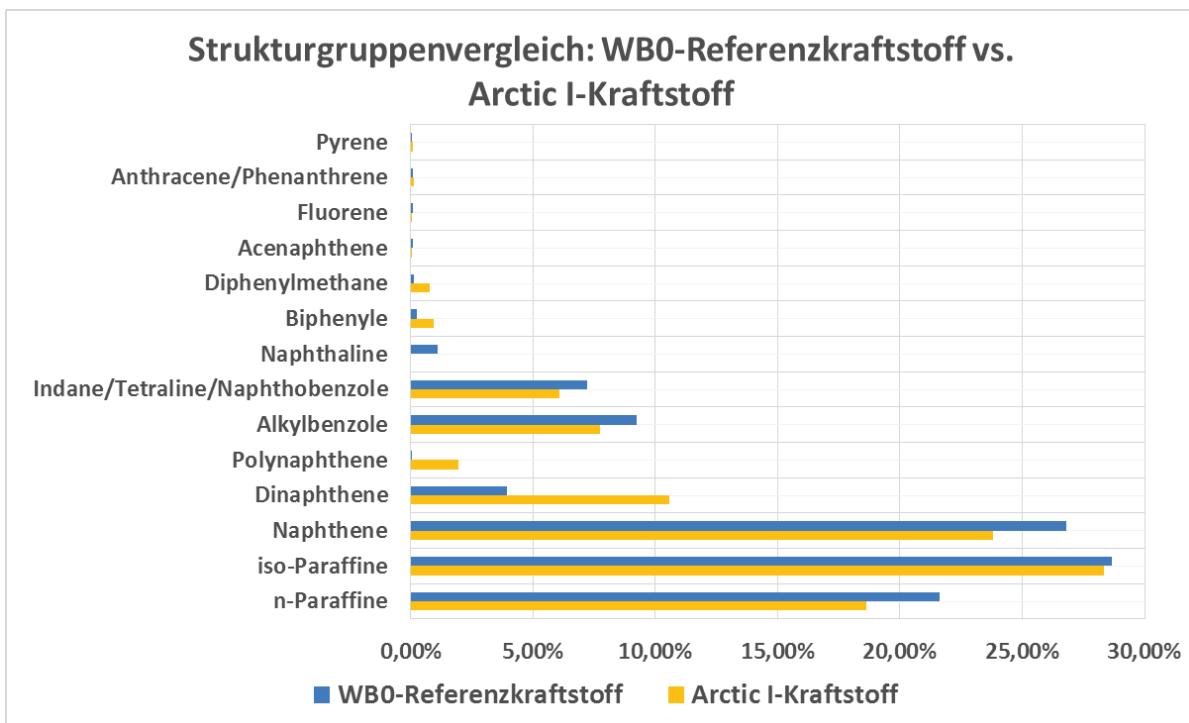


Abbildung 6.24: Substanzklassenvergleich des im Laborversuch getesteten Arctic I-Dieselkraftstoffes mit dem WBO-Referenzkraftstoff

aromatischer Kohlenwasserstoffe [11], [4], [6], [7], [5], [17] anhand der Testergebnisse verifiziert werden konnte.

Es ist bekannt, [49], [24] dass der Cetanzahlverbesserer 2-Ethylhexylnitrat in bestimmten Konzentrationsbereichen die Ablagerungsbildung bei Dieselkraftstoffen intensivieren kann. Trotzdem der Gehalt des Cetanzahlverbesserers beim Arctic II-Versuchskraftstoff mit 1409 ppm in dieser Testreihe am höchsten ist, hat dieser Kraftstoff im Vergleich zur WBO-Referenz (2-EHN-Gehalt 211 ppm) eine deutlich niedrigere Ablagerungsschichtdicke auf der Prüfplättchenoberfläche ausgebildet. Der WBO-Referenzkraftstoff besitzt den höchsten Diaromatengehalt innerhalb dieser Vergleichsreihe, jedoch auch den niedrigsten Gehalt des Cetanzahlverbesserers 2-EHN. Es zeigt sich innerhalb der Reihe ein exponentieller Anstieg der Ablagerungsschichtdicke proportional zum Diaromatengehalt. Eine Abhängigkeit zwischen der Ablagerungsschichtdicke und dem 2-EHN-Gehalt des Kraftstoffes konnte in dieser Versuchsreihe nicht nachgewiesen werden.

Bis auf den Gehalt des Cetanzahlverbesserers 2-EHN konnte die genaue Additivierung der Arctic-Dieselkraftstoffe nicht ermittelt werden. Ein möglicher Zusatz von Detergenz-Dispersant-Additiven, welche verhindern könnten, dass sich signifikante Mengen der Alterungsprodukte auf der Metallocberfläche ablagern, kann für die Kraftstoffe Arctic I und Arctic II nicht ausgeschlossen werden. Um eine Gewichtung zwischen den Einflüssen des Aromatengehaltes und

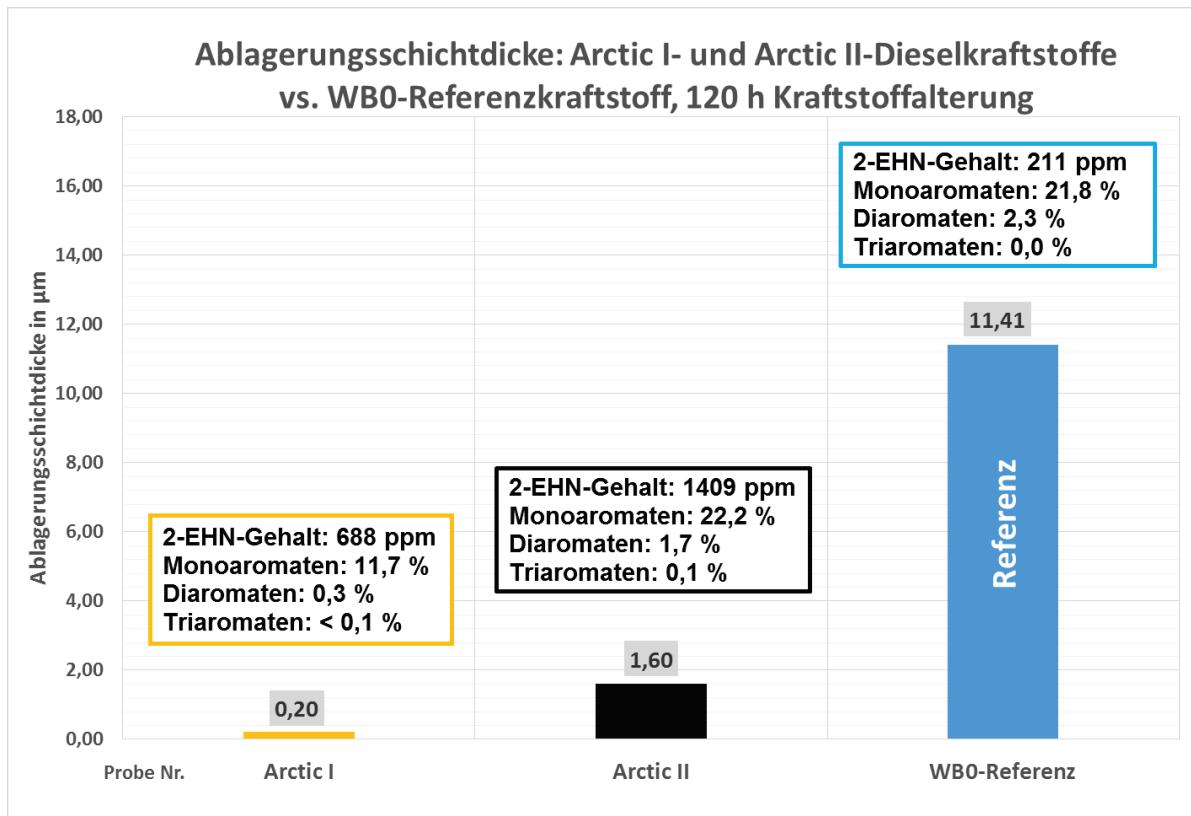


Abbildung 6.25: Vergleich zweier Arctic-Dieselkraftstoffe mit dem WB0-Referenzkraftstoff [103]

des Cetanzahlverbesserers 2-EHN vornehmen zu können, musste eine gesonderte Versuchsreihe angefertigt werden (vgl. Abschnitt 6.1.7 Einfluss des Cetanzahlverbesserers 2-EHN).

6.1.7 Untersuchung des Einflusses des Cetanzahlverbesserers 2-Ethylhexylnitrat auf die Ablagerungsbildungsneigung

Als Grundkraftstoff zur Untersuchung einer möglichen Ablagerungsverstärkung durch 2-EHN in bestimmten Konzentrationen wurde der unadditivierte HB0-Sonderkraftstoff eingesetzt. Dieser wurde in 500 ppm-Schritten mit dem Cetanzahlverbesserer versetzt und unter Standardversuchsbedingungen gealtert. Die aus der Doppelbestimmung erhaltenen Ablagerungsschichtdicken sind in Abbildung 6.26 dargestellt.

Die Versuchsreihe mit reinem HB0-Kraftstoff wies eine mittlere Schichtdicke von 2,43 µm auf. Die Proben Nr. 756 und 757 (500 ppm 2-EHN) weisen eine unkritisch erhöhte Ablagerungsschichtdicke auf. Eine eindeutige Unterscheidung vom Ausgangswert 2,43 µm kann aufgrund des geringen Abstandes nicht vorgenommen werden.

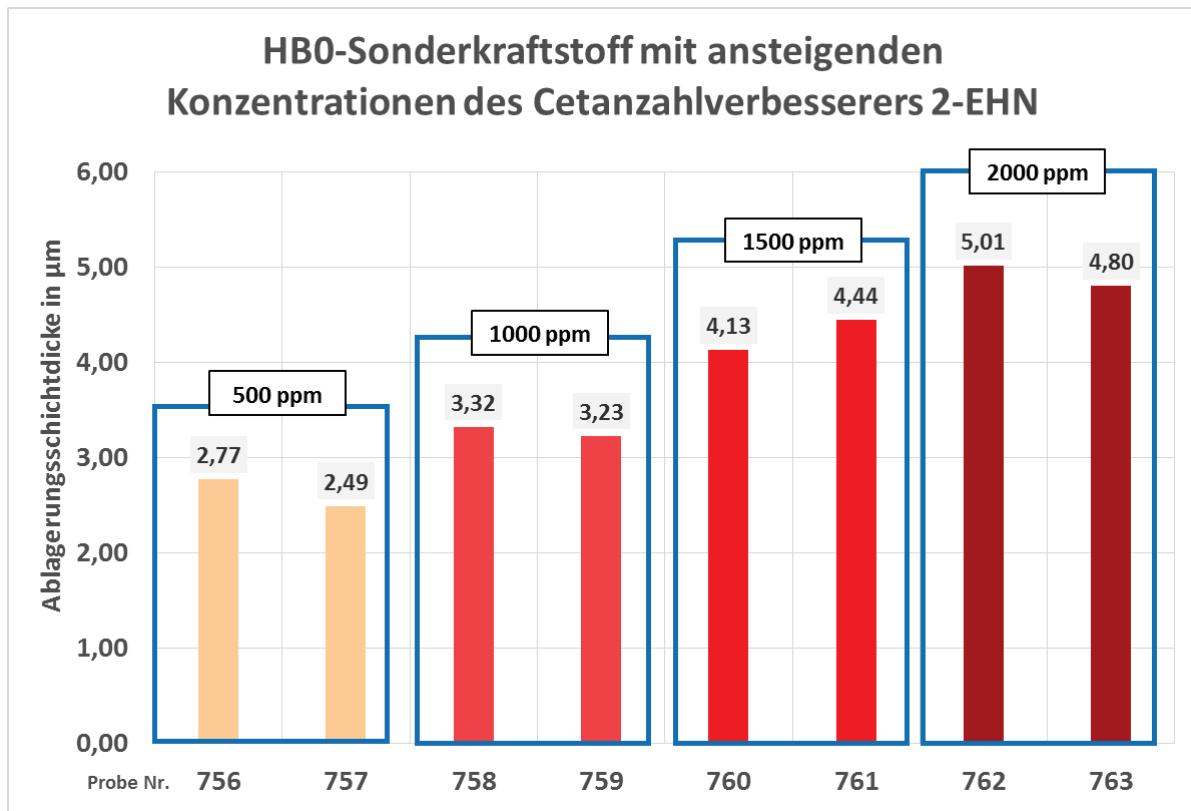


Abbildung 6.26: Einfluss ansteigender 2-EHN-Dosierungen auf die Ablagerungsschichtdicke [103]

Die Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke um ca. 35 % ist ab einer 2-EHN-Konzentration von 1000 ppm zu beobachten. Bei einer Konzentration von 2000 ppm konnte eine ungefähr verdoppelte Ablagerungsschichtdicke im Vergleich zu 500 ppm gemessen werden. Dieses Ergebnis bestätigt die von PAINSI [49] und ARONDEL aufgestellte [24] Theorie, dass 2-Ethylhexylnitrat in erhöhten Konzentrationen über 1000 ppm einen Einfluss auf die Ablagerungsbildungsneigung hat. Da der eingesetzte Grundkraftstoff keine weiteren Additive enthält, können solche Quereinflüsse bei dieser Untersuchung ausgeschlossen werden. Es lässt sich anhand der Versuchsergebnisse zeigen, dass 2-EHN als alleiniges Additiv in hohen Konzentrationen eine Verstärkung der Ablagerungsbildung im Laborversuch bei unadditiviertem HB0-Sonderkraftstoff hervorruft.

6.1.8 Fossiler Dieselkraftstoff mit erhöhtem Schwefelgehalt

In der Arbeit von KUKLA [58] konnte bereits gezeigt werden, dass Rückstandskraftstoffe (Schweröle), die einen hohen Schwefelanteil aufweisen, im Laborversuch keine signifikante Ablagerungsbildungsneigung aufweisen. Der Effekt einer Überdosierung des Schwefels in einem

Dieselkraftstoff nach DIN EN 590 wurde deshalb gesondert untersucht. Der für diese Versuche eingesetzte Dieselkraftstoff hatte einen Schwefelanteil von 1,02 % (m/m) (SB0).

Die durchschnittliche Schichtdicke der gebildeten Ablagerungen beträgt bei diesem Kraftstoff 0,72 μm , was einer unkritischen Ablagerungsbildungsneigung entspricht (Abbildung 6.27).

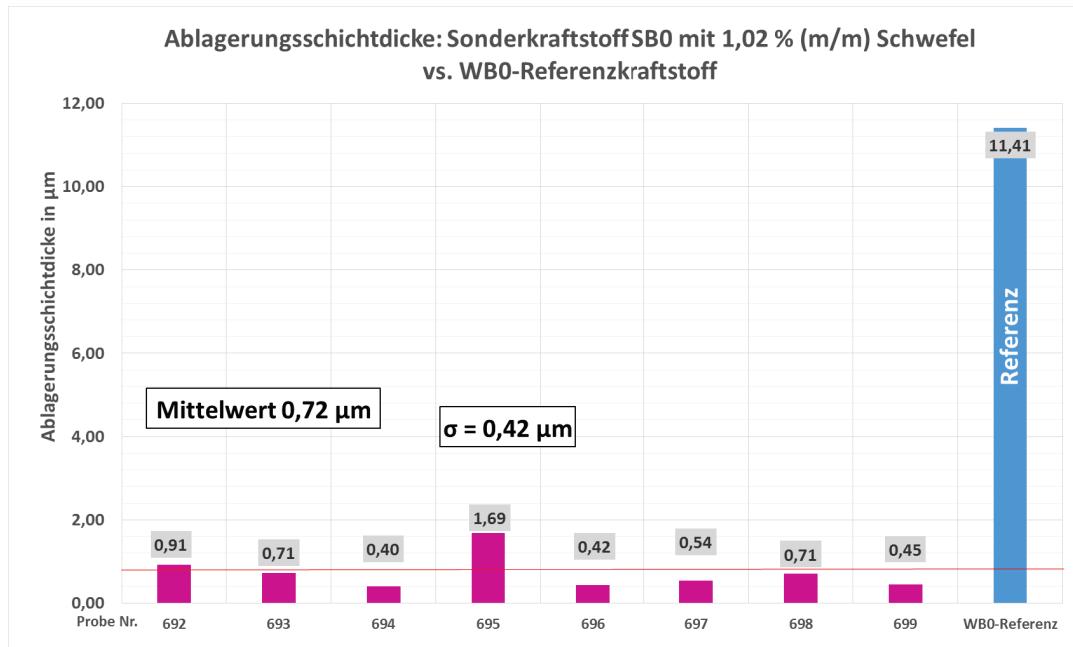


Abbildung 6.27: Im Laborversuch (120 h Kraftstoffalterung) gebildete Ablagerungsschichtdicken

Die im Vergleich zu ULSD-Kraftstoff mit max. 10 ppm Schwefel nach DIN EN 590 (z.B. fossiler WBO- Referenzkraftstoff) signifikant verminderte Ablagerungsbildungsneigung des SB0- Sonderdieselkraftstoffes mit 1,02 % (m/m) Schwefelanteil kann auf unterschiedliche Erklärungstheorien zurückgeführt werden.

Abbildung 6.28 zeigt, dass der Aromatengehalt des schwefelhaltigen Kraftstoffes mit dem des Referenzkraftstoffes vergleichbar ist. Bezogen auf die Grundkraftstoffzusammensetzung ist der Gehalt kritischer Kraftstoffkomponenten nicht signifikant unterschiedlich.

Abbildung 6.29 zeigt beispielhaft das Erscheinungsbild der in den Alterungsversuchen gebildeten Ablagerungen dieser Versuchsreihe.

Die facettenreiche farbliche Abstufung, der von diesem stark schwefelhaltigen Kraftstoff ausgebildeten Ablagerungsschichten (Abbildung 6.29), ist ein Unterscheidungsmerkmal im Vergleich zu den übrigen untersuchten Kraftstoffen. Dieser Effekt kann aus dem Vorhandensein von auf der Prüfplättchenoberfläche gebildeten Eisensulfidschichten begründet sein. Eisenmonosulfid (FeS) kann in reiner Form grünlich-schwarz erscheinen, Eisen(III)-sulfid (Fe_2S_3) erscheint schwarz. Von Pyrit bzw. Markasit (FeS_2) in seiner mineralischen Form ist eine braunschwarz-glänzende

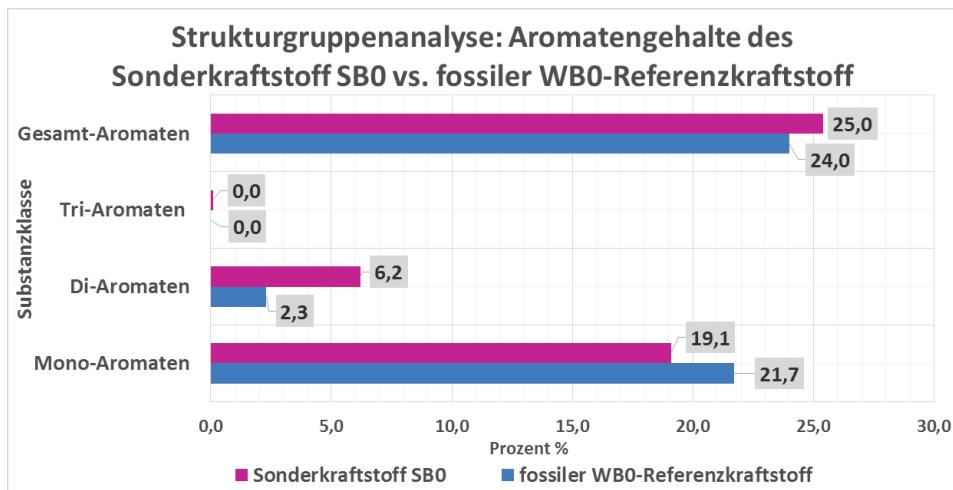


Abbildung 6.28: Vergleich der Aromatengehalte von WB0-Referenzkraftstoff und SB0-Sonderkraftstoff

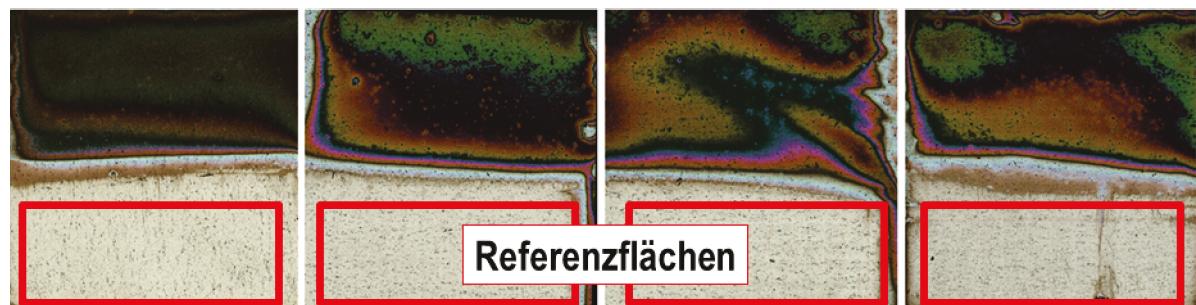


Abbildung 6.29: Prüfplättchenoberflächen aus den Versuchen mit 1,02 % (m/m) schwefelhaltigem Dieselkraftstoff

Erscheinungsform bekannt. Gemischt valentes Triesisentetrasulfid (Fe_3S_4) zeigt pinkfarben-metallglänzende Färbungen. Auch das in Bezug auf die Ablagerungsbildung bei schwefelhaltigen Dieselkraftstoffen bereits als Alterungsprodukt nachgewiesene Eisensulfat [9], [2] kann bei Anwesenheit von Alkalimetallen (z.B. Metallspuren im Kraftstoff) und Wasser (Nebenprodukt der Kraftstoffalterung) blassrotviolette Eisenalaune ($\text{M}^I \text{Fe}^{III} (\text{SO}_4) 2 * 12 \text{H}_2\text{O}$) bilden. [110]

Durch die Bildung von anorganischen Eisensulfiden- und Sulfatverbindungen kann es zu einer Abschirmung der Metallocberfläche durch das Anwachsen der Schichten gekommen sein. Dieser Effekt könnte das Absetzen signifikanter Mengen von Alterungsprodukten behindert haben. Die von LACEY [111] aufgestellte Behauptung, dass Metallocberflächen aufgrund der Schichtdicken der Ablagerungen und des damit anwachsenden Abstandes zum Metall bereits nach kurzer Alterungszeit wahrscheinlich keinen Einfluss auf die Belagsbildung mehr haben, untermauert diese Theorie.

Gasförmiger Sauerstoff kann dem System während der Alterung im Laborversuch nur durch Aufnahme von getrockneter Druckluft (Überschichtung und Stoffaustausch an Phasengrenzfläche) hinzugeführt werden, während der Schwefel bereits im SB0-Kraftstoff gelöst ist und im Überschuss vorliegt. Durch die sehr ähnlichen Reaktionseigenschaften der Chalkogenide Sauerstoff und Schwefel (6. Hauptgruppe, np^4 -Konfiguration der Außenelektronen) könnte der Schwefel anstelle des Sauerstoffes in thio-analogen Alterungsreaktionsreaktionen in die Kraftstoffalterungsprodukte eingebaut werden. Die Positionen der Sauerstoffatome in den Alterungsprodukten können sukzessive durch Schwefel besetzt sein. Es kommt zur Bildung thio-analoger Kraftstoffalterungsprodukte. Diese Analoga weisen durch die niedrigere Elektronegativität des Schwefels (2,5 nach PAULING [112]) im Vergleich zum Sauerstoff (3,5 nach PAULING [112]) veränderte Bindungsstabilitäten in Einfach- und Mehrfachbindungen mit Kohlenstoff (2,5 nach PAULING [112]) und eine geringere Bindungspolarität auf (siehe Abbildung 6.30).

Im unpolaren Dieselkraftstoff ist die Löslichkeit für solche thio-analogen Moleküle höher als für polarere Alterungsprodukte. Schwefelhaltige Alterungsprodukte könnten deshalb besser gelöst werden, wodurch die auf den heißen Metallocberflächen ausgebildeten Ablagerungsschichten signifikant geringer ausfallen können. Ähnlich wie der Sauerstoff bei der Alterung intermediär Hydroperoxide bildet (kovalente O-O-Einfachbindungen), können schwefelhaltige Moleküle durch thermodynamisch instabiliere Disulfidbrücken verknüpft sein. Diese weisen höhere Bindungsenergien als Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen auf und sind dadurch stabiler als diese, jedoch im Vergleich zu C-C-Einfachbindungen deutlich instabiler. Disulfidbrücken haben eine geringe Dissoziationsenergie (gleichbedeutend mit Bindungsenergie), weshalb thioanaloge Oligomere wahrscheinlich leichter zerfallen. Das Anwachsen der Oligomerketten aus thio-analogen Kraftstoffalterungsprodukten und die Bildung unlöslicher makromolekularer Produkte, die als Sedimente oder Oberflächenablagerungen ausfallen, werden verzögert und verringert.

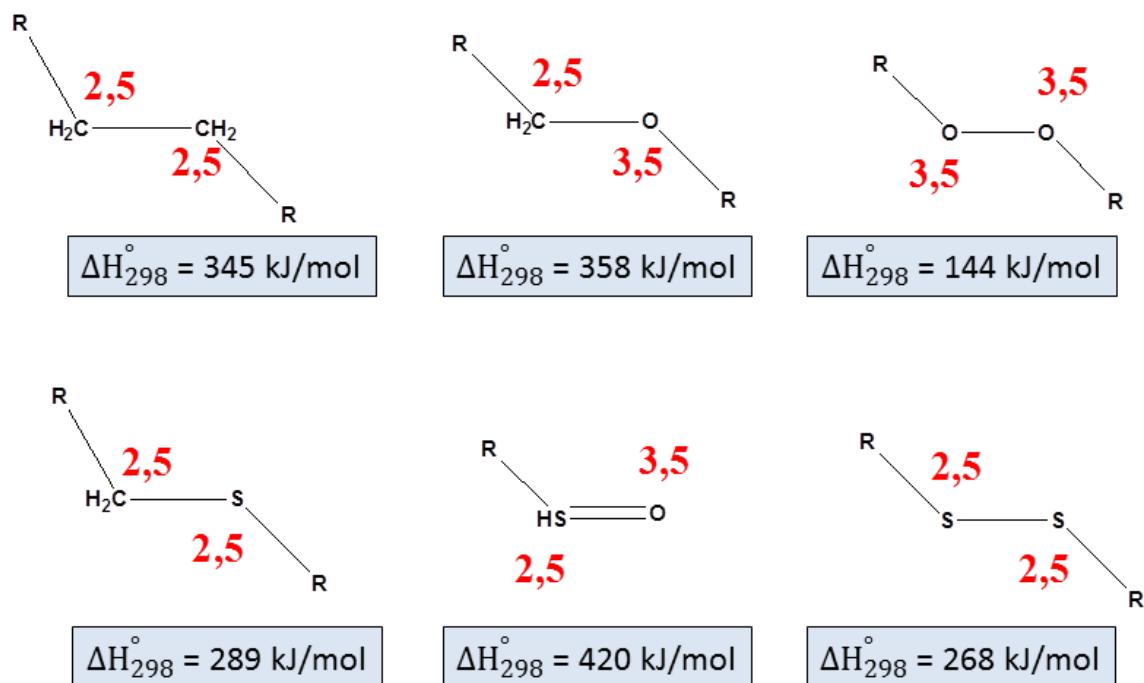


Abbildung 6.30: Standard-Bindungsenergien/-enthalpien bei 298 K und Elektronegativitäten (rot) nach PAULING für einige Bindungstypen [112]

7 Variation der Betriebsregime während der Kraftstoffalterung im Laborversuch

Um Effekte unterschiedlicher Operationsmodi eines realen Common-Rail-Systems im Labormaßstab nachbilden zu können, wurden verschiedene Betriebsregime im Laborversuch nachgebildet. Mit dem vorgestellten Versuchsaufbau wurden dafür u.a. der Einfluss eines instationären Betriebes bzw. einer Kraftstoffauffrischung simuliert.

7.1 Diskontinuierlicher Versuchsbetrieb mit Abkühlzeiten

Beim transienten Betrieb von Common-Rail-Einspritzsystemen in Kraftfahrzeugen treten unter wechselnder Motorlast und bei Stillstand des Motors Abkühlzeiten auf. Der Effekt von Abkühlzeiten auf die Ablagerungsbildung wurde überprüft, indem WB0-Referenzkraftstoff (Proben Nr. 230 bis 237) jeweils 18 Stunden pro Tag unter Standardversuchsbedingungen gealtert und die Alterung für jeweils täglich sechs Stunden unterbrochen wurde. Die Versuchskraftstoffe verblieben zur Abkühlung im Heizblock und die Gesamtheizdauer betrug 120 h. Die optischen Erscheinungen der Prüfkörperoberflächen sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

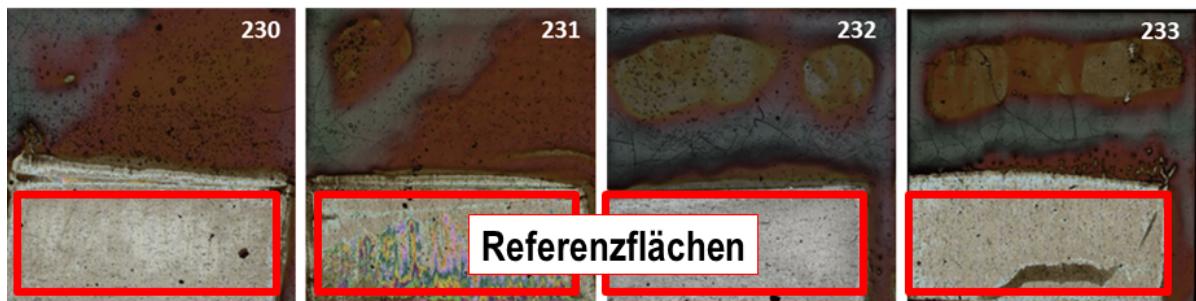


Abbildung 7.1: 2D-Echtfarbendarstellungen (untere Reihe) der Proben 230-233, welche im Laborversuch unter dem Einfluss von Abkühlzeiten gealtert wurden

Die Prüfplättchenoberflächen dieser Versuchsreihe zeigen markante Aufschiebungen der Ablagerungshöhe jeweils an den äußereren Rändern der Prüfplättchen. Auf jedem Plättchen haben sich unterschiedliche Durchschnittshöhen (8,67 µm bis 25,44 µm) mit unregelmäßigen Ablagerungstopografien und räumlichen Ausdehnungen gebildet.

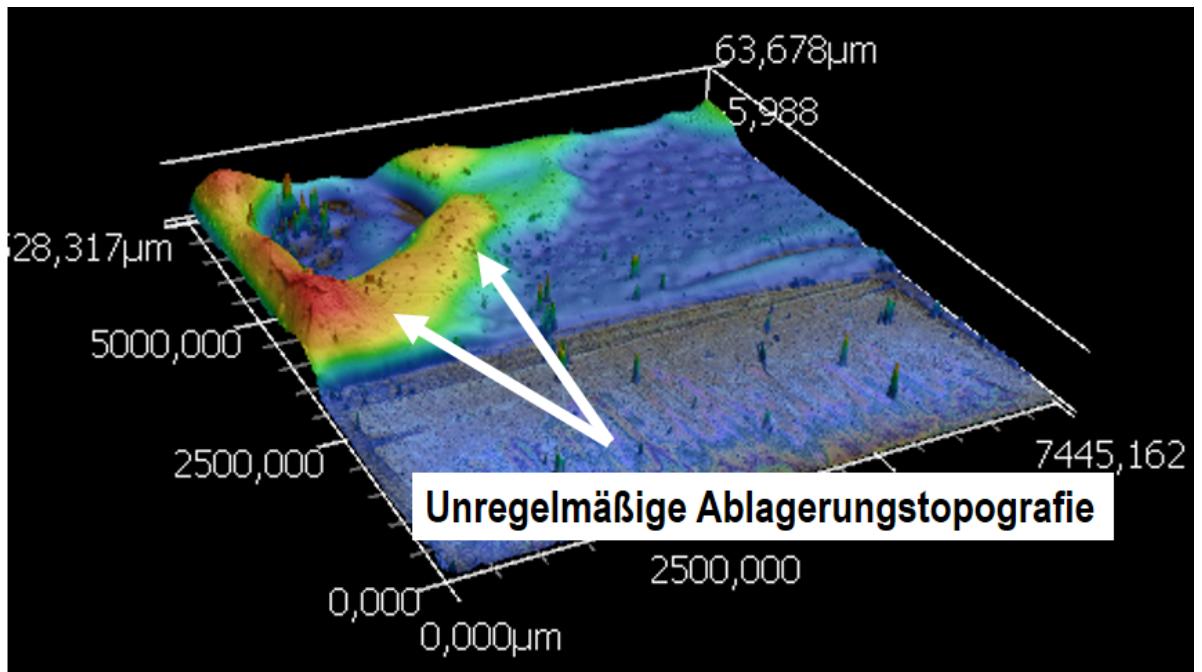


Abbildung 7.2: 3D-Profilaufnahme der Ablagerungstopografie eines Prüfplättchens (Probe Nr. 231) unter Alterung mit Abkühlzeiten

Prüfplättchen Nr. 231 (Abbildung 7.2) zeigt auf der Referenzfläche, repräsentativ für diese Versuchsreihe, leichte Spuren von WB0-Kraftstoff, der während des Versuches in die Dichtfläche eingedrungen ist. Durch die ungleichmäßige Schichtdicke des zur Abdichtung der Verbindung verwendeten PTFE (gewalztes Material) kann es bei vereinzelten Prüfplättchen zum Eindringen geringer Kraftstoffmengen kommen. Trotz sorgfältiger Auswertung ist die Reproduzierbarkeit der Ablagerungsschichtdicken in dieser Versuchsreihe schlechter als in der Referenzreihe (vgl. Abschnitt 6.1.1). Durch Abkühlzeiten kann es während der Kraftstoffalterung zu verstärkter Sedimentation kommen. Die Menge der Sedimentpartikel, die während der Abkühlung zu Boden sinken und sich dort am Glasboden und auf dem Prüfplättchen/Prüfkörper ablagern, ist gegenüber einem kontinuierlichen Versuchsbetrieb höher zu bewerten.

Als Erklärung für die unregelmäßige Ablagerungstopografie und die Aufschiebungen gerade in den Randbereichen können Adhäsionskräfte angeführt werden. Aufgrund der stärkeren Sedimentation sind auch an der Glaswand und in der Rundung des Glasbodens der Reaktionsgefäß dicke Ablagerungsschichten gebildet worden. Die Ablagerungsfläche des Prüfplättchens liegt am Glasboden an. Die Randbereiche des Prüfplättchens können durch Kontakt mit den Ablagerungen am Glasboden Partikel aufnehmen, die ihrer Oberfläche anhaften und adhäsive Aufschiebungen ausbilden können. Die durchschnittliche Ablagerungsschichtdicke ist mit 19,16 µm höher als die der Referenzreihe (11,41 µm) des gleichen Kraftstoffes unter Stan-

dardversuchsbedingungen (Abbildung 7.3). Es ist deshalb aufgrund der Versuchsergebnisse davon auszugehen, dass Abkühlzeiten die Menge der gebildeten Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen signifikant erhöhen.

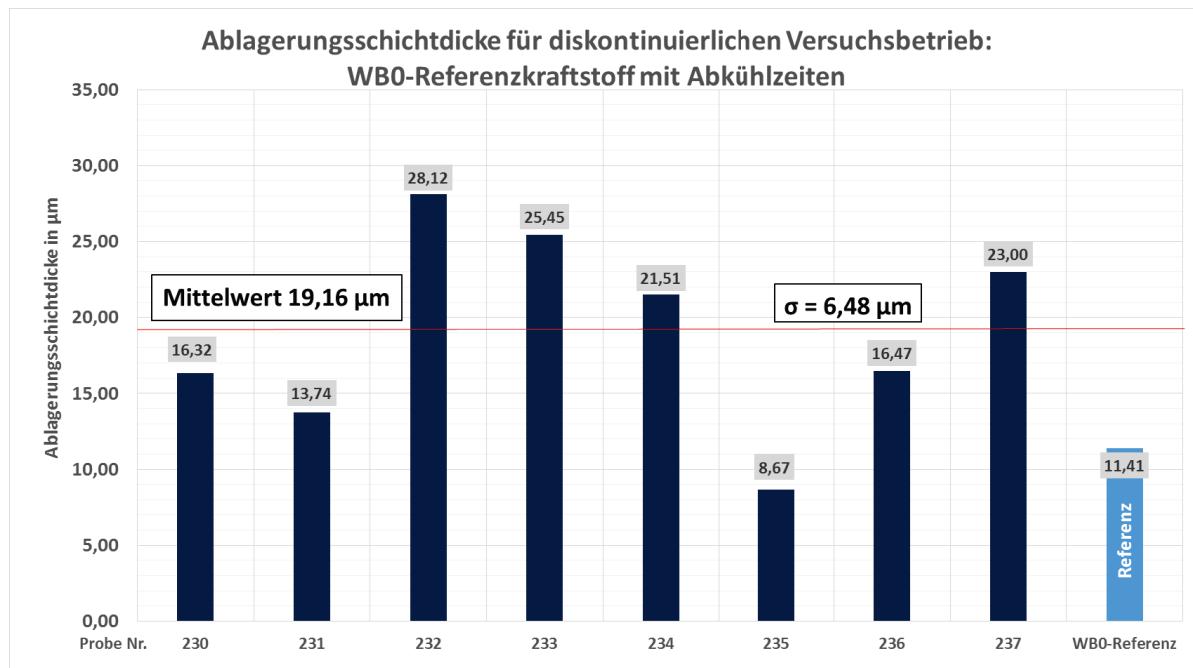


Abbildung 7.3: Schichtdicken der Proben mit 6 h täglicher Abkühlzeit bei 120 h Gesamtheizdauer

7.2 Einfluss regelmäßiger Kraftstoffauffrischung

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, beginnt die oxidative Kraftstoffalterung mit autoxidativen Reaktionen. Aus der Umsetzung der Kraftstoffkomponenten mit gelöstem Sauerstoff entstehen die kraftstofflöslichen SMORS, Vorläufer der mit steigender Oxidationsstufe anwachsenden Moleküle, die zur Ablagerungsbildung führen. Als Nebenprodukt dieser Alterung entsteht Wasser, welches Reaktionen im Alterungsprozess initiieren und katalysieren kann. Einige mögliche Reaktionspfade und –Mechanismen, der je nach angegriffener Struktur unterschiedlichen SMORS auf dem Weg zu polymeren Ablagerungsmolekülen, sind in Abbildung 7.4 aufgezeigt.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Kraftstoffauffrischung wurde eine Versuchsreihe unter täglichem Vollaustausch des Versuchskraftstoffes (WBO-Referenzkraftstoff) durchgeführt. Durch das Abgießen des heißen Versuchskraftstoffes und den Austausch durch 25 ml kalten, frischen Kraftstoff wurde ein Austausch, wie er in einem Fahrzeugsystem stattfindet, simuliert.

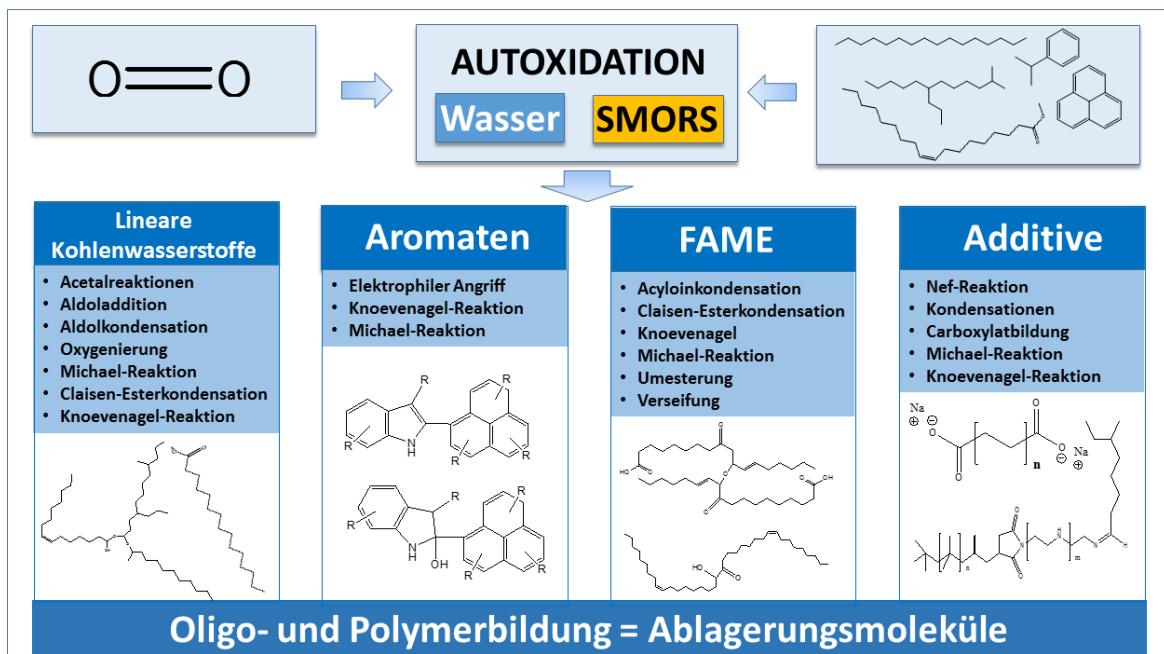


Abbildung 7.4: Beispielreaktionspfade der SMORS, geordnet nach Grundkraftstoffkomponenten [103]

Aus der Reihe der Prüfkörper, die unter Kraftstoffauffrischung gealtert wurden, sind die Proben Nr. 269, 274 und 275 als Ausreißer zu deklarieren. Die übrigen Prüfkörper 268 bis 273 zeigen unkritische Ablagerungsschichtdicken von 0,17 µm (Referenz 11,41 µm). Durch die tägliche Auffrischung des Kraftstoffes wurde keine signifikante Ablagerungsbildung hervorgerufen. Als Erklärung für diesen Effekt kann angeführt werden, dass die Bildung langkettiger Ablagerungsmoleküle stufenweise verläuft. Nachdem die Kraftstoffbestandteile durch Autoxidation in SMORS umgewandelt wurden, können sie weitere Folgereaktionen eingehen, aus denen die Ablagerungen hervorgehen. Wird der Kraftstoff ausgetauscht, bevor die Folgereaktionen

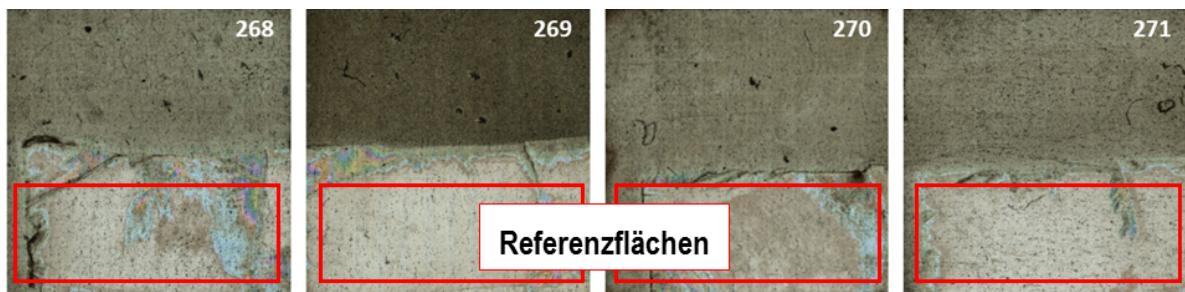


Abbildung 7.5: Veranschaulichung des Einflusses der Kraftstoffauffrischung anhand der Prüfplättchenoberflächen (Prüfplättchen Nr. 268 – 271)

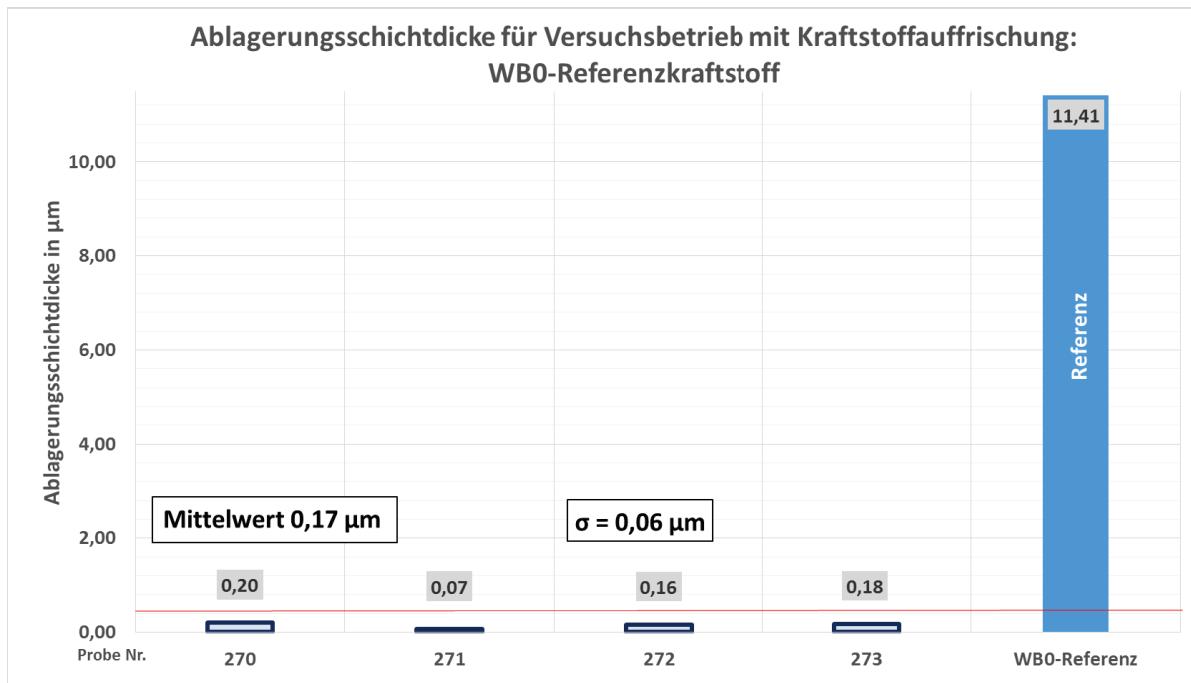


Abbildung 7.6: Ablagerungsschichtdicken der Versuche mit Kraftstoffauffrischung

in entsprechender Größenordnung ablaufen, können nicht ausreichend Ablagerungsoligomere und Ablagerungspolymere entstehen, um eine signifikante Ablagerungsschicht auf der heißen Metalloberfläche zu erzeugen. Die für die Folgereaktionsprodukte notwendigen SMORS werden durch das Abgießen des gealterten Kraftstoffes größtenteils entfernt. Dadurch werden die zur Ablagerungsentstehung notwendigen Reaktionspfade (Abbildung 7.4) abgebrochen. Die Induktionszeit für die Bildung solcher langkettiger Verbindungen lag in den durchgeföhrten Versuchen auf Basis dieses Ergebnisses > 24 h. Obwohl durch eine Kraftstoffauffrischung stetig neue Kraftstoffbestandteile und mit ihnen gelöster Sauerstoff in das System gebracht wurden, ließ sich im Laborversuch kein Hinweis dafür finden, dass die Nachlieferung von kritischen Kraftstoffkomponenten, z.B. durch einen Tankvorgang, eine Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke bewirken könnte.

7.3 Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Ablagerungsbildungsneigung

Die Abhängigkeit der Bildung signifikanter Ablagerungsschichtdicken von der Sauerstoffverfügbarkeit im Laborversuch wurde in diesem Abschnitt am WB0-Referenzkraftstoff untersucht.

Die Standardversuchsbedingungen wurden in Bezug auf die Begasungsstrategie angepasst. Anstelle einer Überschichtung der Kraftstoffproben mit Druckluft, wurde das Inertgas Argon eingesetzt. Für die Kraftstoffalterung stand nur der bei Versuchsbeginn im Kraftstoff gelöste Sauerstoffanteil zur Verfügung.

Durch den Einsatz einer Inertgas-Überschichtung während 120 h Kraftstoffalterung bei 150 °C konnte eine Veränderung der Ablagerungsbildungsneigung erzielt werden. Abbildung 7.7 zeigt Prüfplättchen nach 120 h Alterung im Referenzkraftstoff unter Argon-Begasung. Die in der Referenzreihe (vgl. Abschnitt 6.1.1) gebildeten, braunen Beläge sind auf diesen Prüfplättchenoberflächen nicht zu sehen.

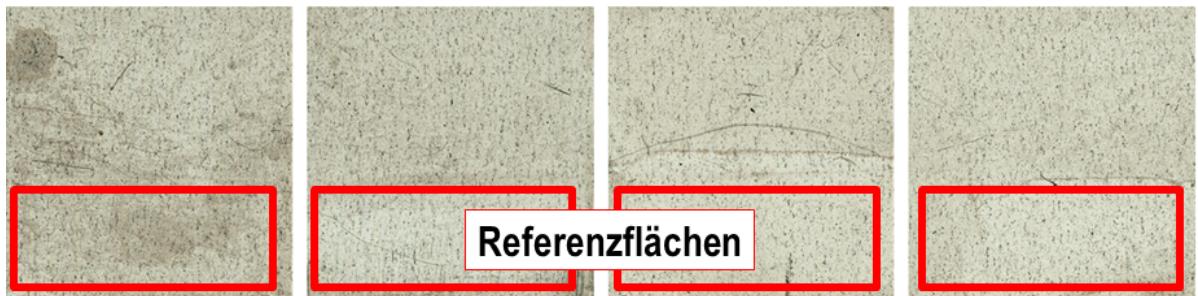


Abbildung 7.7: Prüfplättchenoberflächen der für 120 h unter Argon-Begasung gealterten Referenzkraftstoff-Proben

Die Überschichtung der Versuchskraftstoffe mit Argon während der Kraftstoffalterung im Laborversuch führte zu einer signifikanten Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke beim eingesetzten WB0-Referenzkraftstoff. Zur qualitativen Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Ablagerungsbildung wurde der unadditiverte HB0-Sonderkraftstoff in den Test involviert. Unabhängig von der Additivierung und des Aromatengehaltes des Kraftstoffes konnte die Schichtdicke der gebildeten Ablagerungen durch den Inertgaseinsatz um 99 % (WB0-Referenzkraftstoff) bzw. 97 % (HB0) reduziert werden. Ein Sauerstoffausschluss während der Kraftstoffalterung führte dazu, dass die Autoxidation instabiler Kraftstoffkomponenten (ungesättigte KW, Aromaten) nur mit sehr geringen Produktausbeuten (SMORS, z.B. polare Ketone) abließ. Da diese Strukturen die Grundlage zur Bildung von Ablagerungsmolekülen sind, kann eine Weiterreaktion zu unlöslichen Kraftstoffalterungsprodukten kaum erfolgen. Auch die Anzahl der gebildeten, kraftstofflöslichen Ablagerungsvorläufer ist deutlich geringer anzunehmen als unter Standardversuchsbedingungen. Die lokale Verfügbarkeit der SMORS steuert indirekt den Grad der Ablagerungsbildung im Versuchskraftstoff.

Unter Inertgaseinsatz bildete keiner der untersuchten Versuchskraftstoffe signifikante Ablagerungsschichtdicken.

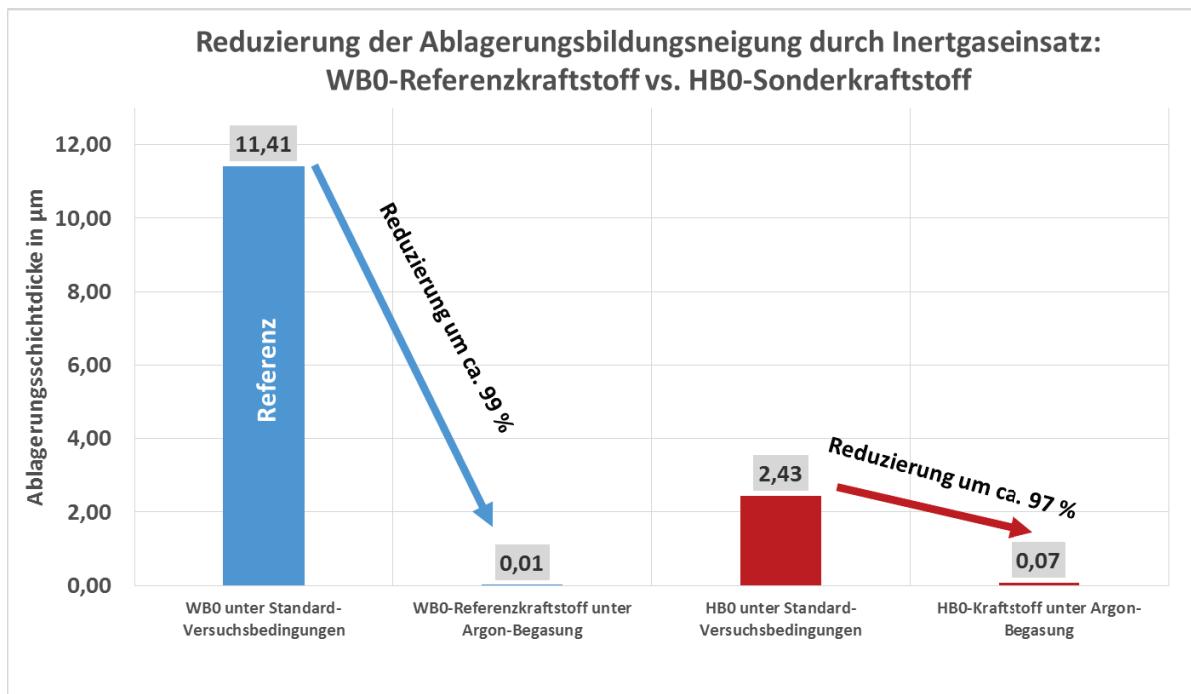


Abbildung 7.8: Einfluss des Inertgaseinsatzes am Beispiel von fossilen B0-Dieselkraftstoffen

8 Validierung der Laborversuche mit WB0-Referenzkraftstoff an einem Einspritzprüfstand

Die in den Laborversuchen durchgeführte Kraftstoffalterung ist eine Simulation der Alterungsbedingungen in einem Common-Rail-System unter extremen Randbedingungen im Labormaßstab. Insbesondere Druck und Kraftstoffzirkulation können im Laborversuch nicht motornah nachgebildet werden. Für den Vergleich der Ergebnisse aus den Laborversuchen mit einem motornahen System und Serien-Injektoren wurden Daten aus Dauerläufen an einem Common-Rail-Einspritzprüfstand ausgewertet. Der schematische Prüfstandsaufbau ist Abbildung 8.1 zu entnehmen.

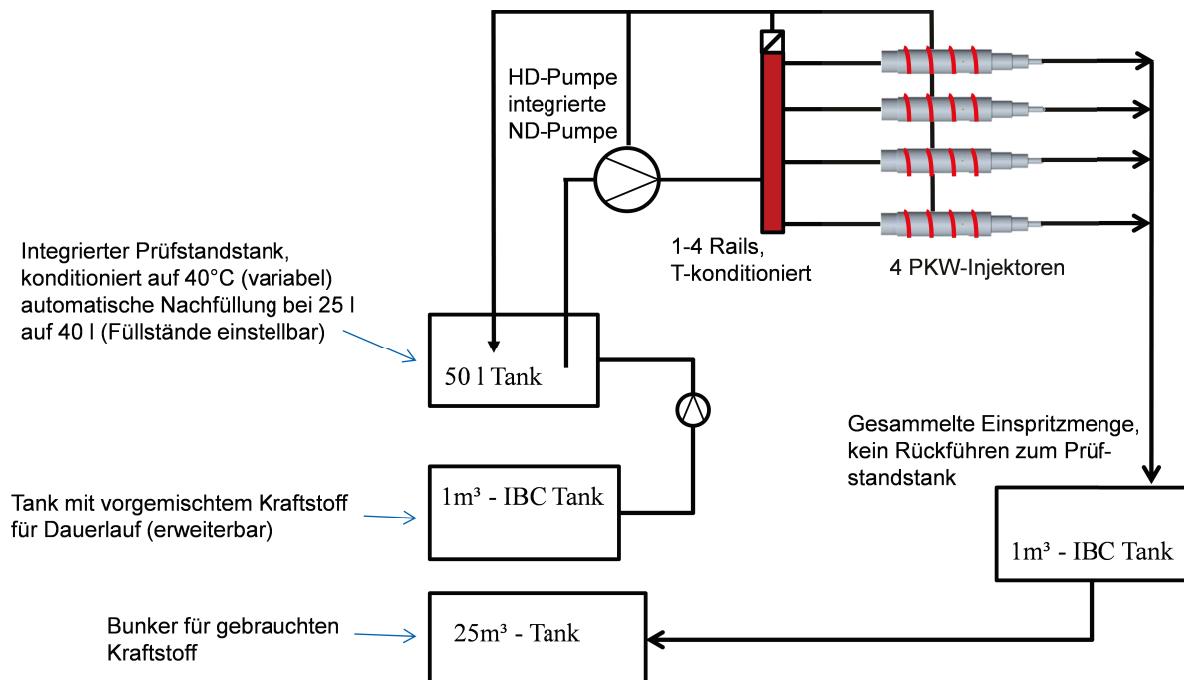


Abbildung 8.1: Fließbild des Einspritzprüfstandes zur Validierung der Laborversuche [2], [113]

In diesem voll automatisierten System können zwei elektronisch angesteuerte Common-Rail-Injektoren betrieben werden. Der Kraftstoff (Inertisierung des Tanksystems mit N₂ und Beheizung der Leitungen möglich) kann in einem 40 l-Prüfstandstank zwischengelagert und im open-loop- oder closed-loop-Betrieb in das System eingespeist werden. Zusätzlich können die Injektoren und die Injektoraufnahmen elektrisch beheizt werden, um benötigte Temperaturprofile (z.B. konstante Injektortemperatur bei variierendem Kraftstoffdurchfluss) realisieren zu können. Der Kraftstoff wird durch die Injektoren in eine zylinderähnliche Vorrichtung eingespritzt und gelangt von dort unverbraucht in die Rücklaufleitungen. Anschließend kann der gealterte Kraftstoff aufgefangen und rezirkuliert (closed-loop) oder verworfen werden (open-loop). Vor jedem Prüfstandsversuch werden neue Injektoren eingesetzt, die nach Versuchsende auseinander gebaut werden. Die Ablagerungsbildungsneigung des im Prüfstandsbetrieb untersuchten Kraftstoffes wird anhand von Schichtdickenmessungen der Ablagerungen auf den Dichtplatten der Injektoren charakterisiert (Abbildung 8.2).

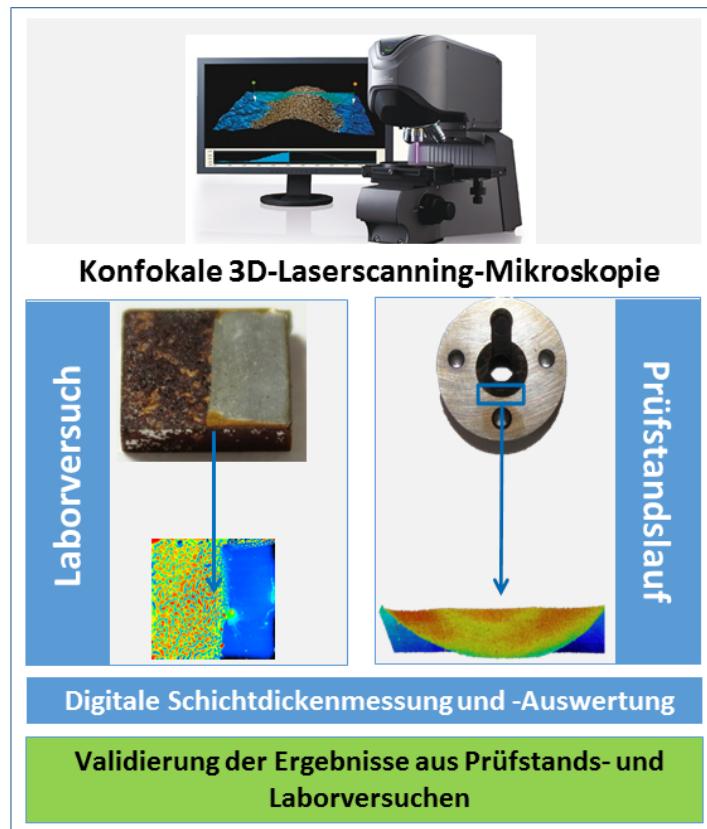


Abbildung 8.2: Messung und dreidimensionale Bilderzeugung von Ablagerungen auf Prüfplättchen aus Laborversuchen und Zwischenplatten aus Prüfstandsläufen zur Validierung der Ergebnisse [2], [103]

Beim Vergleich der Ablagerungsbildungsneigung verschiedener Versuchskraftstoffe zur Validierung der Laborergebnisse werden die mittleren Schichtdicken auf Ablagerungsflächen der Prüfplättchen mit Dichtplatten von CR-Injektoren (PKW-Applikation) verglichen, auf denen in 192 h dauernden Prüfstandsläufen Ablagerungsschichten erzeugt wurden.

Die Ablagerungsschichtdicke der WB0-Referenzreihe betrug im Laborversuch nach 120 h Kraftstoffalterung 11,41 µm. Im Prüfstandsversuch ergab sich für den open-loop-Betrieb nach 192 h Kraftstoffalterung eine Ablagerungsschichtdicke von 0,51 µm [103]. Für den closed-loop-Betrieb lag die Ablagerungsschichtdicke bei 1,17 µm [103] (Säurezahl des am Prüfstand gealterten DKs 0,1 mg KOH/g) auf den Zwischenplatten der CR-Injektoren (Doppelbestimmung). Die Ablagerungsschichtdicken des WB0-Referenzkraftstoffes auf den Zwischenplatten der im Prüfstandsversuch für 192 h getesteten CR-Injektoren sind damit niedriger als die des gleichen Kraftstoffes nach 120 h unter Standardversuchsbedingungen im Laborversuch (Abbildung 8.3).

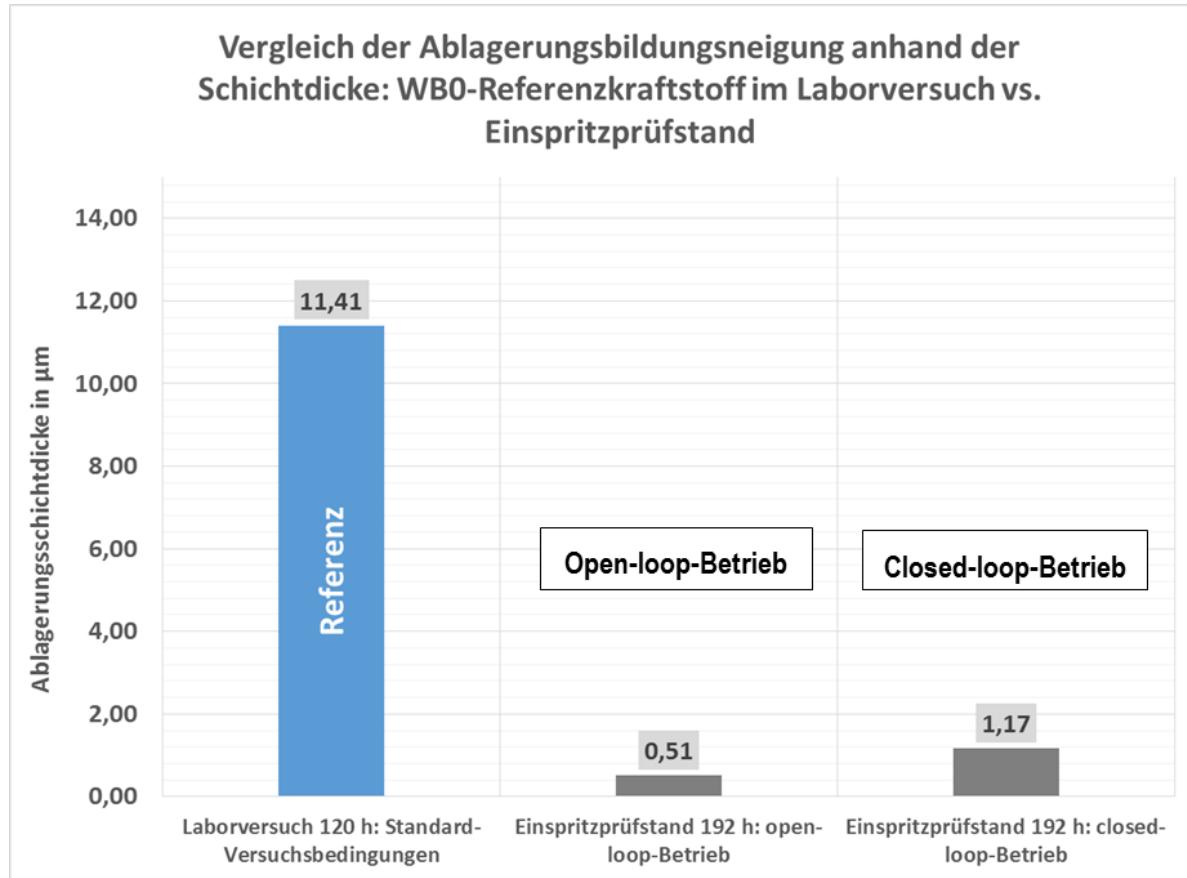


Abbildung 8.3: Vergleich der Ablagerungsbildungsneigung des WB0-Referenzkraftstoffes im Laborversuch und am Einspritzprüfstand [103]

Ein Austausch oder eine Auffrischung der thermisch und oxidativ gealterten Kraftstoffmenge, wie sie am Prüfstand durch das Kreislaufführen (closed-loop-Betrieb) des Kraftstoffes vorkommt, findet unter Standardversuchsbedingungen im Laborversuch nicht statt.

Die ablagerungsreduzierende Wirkung einer Kraftstoffauffrischung im Laborversuch konnte in Abschnitt 7.2 gezeigt werden. Die Kraftstoffoxidation kann vollständiger und schneller erfolgen, eine Ablagerungsbildung durch Kraftstoffalterungsprodukte wird dadurch im Laborversuch begünstigt. Im Prüfstandsversuch hingegen stellt die Kraftstoffzirkulation einen stetigen Teilaustausch der alternden Kraftstoffmenge dar, was niedrigere Ablagerungsschichtdicken begünstigen kann. Die stärkere Alterung bzw. Oxidation der Kraftstoffkomponenten im Laborversuch konnte mittels FTIR-Untersuchungen (Abbildung 8.4) gezeigt werden.

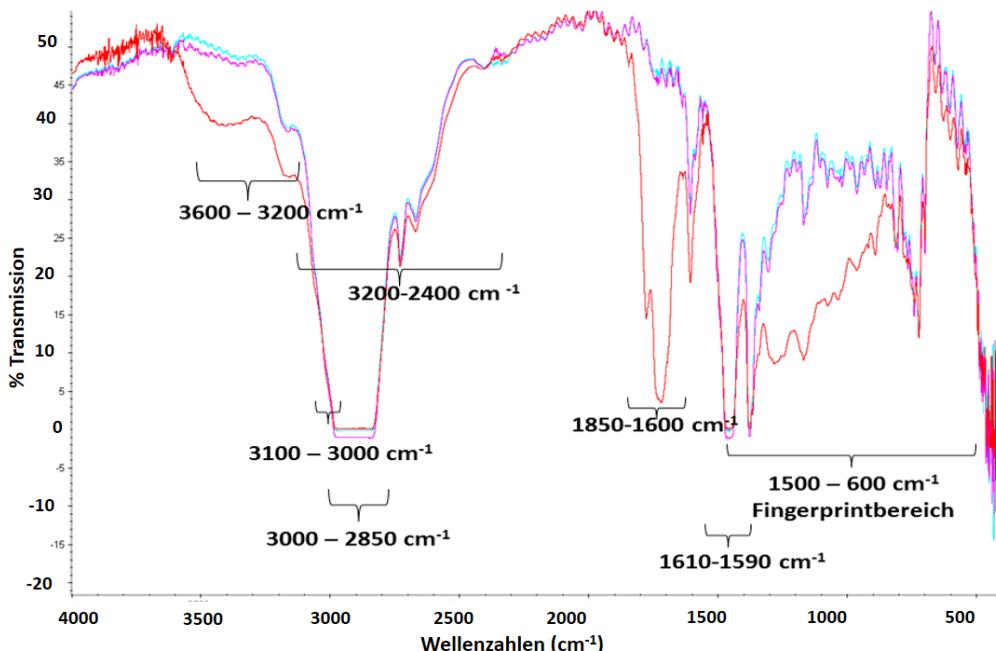


Abbildung 8.4: FTIR-Spektrum des frischen WB0-Referenzkraftstoffes (blau) und seiner für 192 h am Prüfstand (violett) und im Laborversuch (rot) gealterten flüssigen Versuchskraftstoffproben

Aus der FTIR-Messung der flüssigen Kraftstoffproben lässt sich ableiten, dass die Bildung typischer Kraftstoffalterungsprodukte im Laborversuch intensiver erfolgt als am Einspritzprüfstand. Im Bereich 3500 bis 3200 cm^{-1} (OH-Valenz- und Strettschwingungen) zeigt sich für den frischen und den am Prüfstand gealterten Kraftstoff eine geringe Bandenintensität (Abbildung 8.4). Insbesondere die FTIR-Banden typischer Kraftstoffalterungsprodukte wie Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren (1850 - 1600 cm^{-1}) weisen geringere Intensitäten auf als für den im Laborversuch gealterten Referenzkraftstoff (siehe Anhang A.3 und Abschnitt 6.1.2).

Da sich die im Laborversuch angewendeten Alterungsparameter von denen im Prüfstandsversuch unterscheiden, musste untersucht werden, ob eine chemische Ähnlichkeit der Kraftstoffalterungsprodukte aus Laborversuch und Prüfstandsversuch besteht. Dazu wurden die gealterten flüssigen Versuchskraftstoffe und die festen kraftstoffbedingten Ablagerungsschichten des 192 h im Laborversuch und 192 h (closed-loop) am Prüfstand gealterten fossilen WB0-Referenzkraftstoffes mittels FTIR-Spektroskopie untersucht.

Die höhere Ablagerungsschichtdicke im Laborversuch (11,41 µm) spiegelt sich bei der FTIR-Messung in höheren Bandenintensitäten der Prüfplättchen als der Zwischenplatte aus dem Prüfstandsversuch (1,47 µm) wider. Übereinstimmungen der Absorptionsbanden zeigen sich insbesondere in den Wellenzahlbereichen 3500 bis 3200 cm⁻¹ und 1850 bis 1600 cm⁻¹ (siehe Abschnitt 6.1.2). Durch die unterschiedlichen Randbedingungen im Prüfstandsversuch (Durchfluss, größere Kraftstoffmenge, hoher Volumenstrom) weisen die geringeren Bandenintensitäten in den Bereichen 3500 bis 3200 cm⁻¹ und 1850 – 1600 cm⁻¹ auf eine geringere Oxidation des Versuchskraftstoffes im Vergleich zum Laborversuch hin.

Anhand des Vergleichs der FTIR-Spektren der im Laborversuch und am Einspritzprüfstand (WB0-Referenzkraftstoff) gebildeten festen Ablagerungsschichten (siehe FTIR-Spektrum Anhang A.3) lässt sich die chemische Ähnlichkeit der erzeugten Beläge ableiten. Dieses Ergebnis lässt die Schlussfolgerung zu, dass mit der entwickelten Laborversuchsmethode Ablagerungsprodukte erzeugt werden konnten, die den Belägen in einem motornahen System chemisch ähneln. Die alterungsbedingte, oxidative Belagsbildung in Common-Rail-Einspritzsystemen konnte im Laborversuch unter intensivierten Alterungsbedingungen nachgebildet und chemisch ähnliche Ablagerungsprodukte erzeugt werden.

Diese Erkenntnis wird beim Vergleich der GCxGC-MS-Chromatogramme beider gealterter Kraftstoffe untermauert. Während der Gehalt leichtsiedender Komponenten beim im Laborversuch gealterten WB0-Referenzkraftstoff messbar gesunken ist (Verdampfungsverlust ca. 10 % (V/V) nach 120 h), ist der Gehalt dieser Komponenten nach der Kraftstoffalterung am Einspritzprüfstand nahezu identisch mit dem frischen Dieselkraftstoff. Die Konzentration kritischer, annelierter und poliaromatischer Kraftstoffkomponenten ist durch die Kraftstoffalterung am Einspritzprüfstand nahezu auf dem gleichen Niveau wie im frischen Referenzkraftstoff geblieben. Das lässt sich insbesondere beim Vergleich der Konzentrationen von Indanen, Tetralinen, Naphthobenzolen, Anthracenen, Fluoren und Phenanthrenen bei höheren Retentionszeiten feststellen. Diese Verbindungen nehmen laut PEDLEY und HILEY [11], [4], [6], [7], [5] direkt an der Entstehung poliaromatischer Ablagerungsoligomere teil. Diese sind möglicherweise bei der Ablagerungsbildung im Laborversuch zu festen Bestandteilen kraftstoffbedingter Ablagerungen umgesetzt worden, was der Grund für die Verringerung ihrer Konzentration im flüssigen Kraftstoff bei der Alterung im Laborversuch sein kann. Der im Laborversuch gealterte Kraftstoff weist zudem eine höhere Konzentration von Oxygenaten auf, die aus der oxidativen Kraftstoff-

alterung stammen. Die stärkere oxidative Kraftstoffalterung spiegelt sich auch beim Vergleich der Ablagerungsschichtdicken im Laborversuch (11,41 μm nach 120 h Kraftstoffalterung) und im Prüfstandslauf wider (vgl. Abschnitt 6.1.2).

Anhand einer im Kraftstoffsyste des Einspritzprüfstandes installierten Messeinrichtung für den Sauerstoffgehalt konnte die Sauerstoffkonzentration im Kraftstoffzulauf vor dem Kraftstofffilter bestimmt werden. Die Messung erfolgte durch Photolumineszenzanregung mit dem Messgerät „Fibox 3“ der Firma Presens. In Abbildung 8.5 ist die zeitliche Korrelation von Tankzyklen und dem Anstieg des Sauerstoffgehaltes im Versuchskraftstoff (Referenzkraftstoff WB0) zu erkennen. Der Versuchskraftstoff konnte als Sauerstofflieferant für das System identifiziert werden.

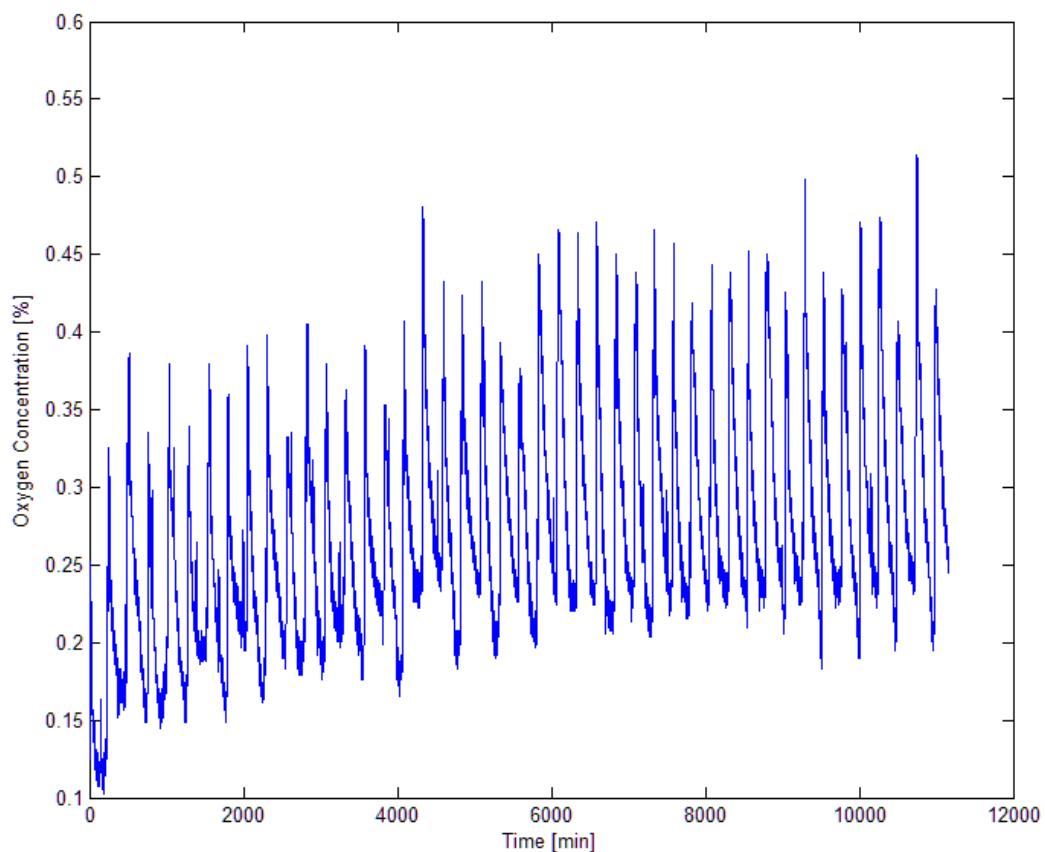


Abbildung 8.5: Verlauf der Sauerstoffkonzentration im Prüfstandstank während eines Versuches mit fossilem WB0-Referenzkraftstoff und 192 h Laufzeit [55]

Zur Inertisierung des im Prüfstandsbetrieb eingesetzten fossilen WB0-Referenzkraftstoffes wurde Stickstoff eingesetzt. Die Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke auf den Zwischenplat-

ten der CR-Injektoren betrug nach 192 h Laufzeit ca. 45 % (open-loop-Betrieb) bzw. ca. 76 % für den closed-loop-Betrieb. Die Schichtdicke der kraftstoffbedingten Ablagerungen auf den metallischen Injektorbauteilen konnte durch die Inertisierung des Systems signifikant verringert werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen aus den Laborversuchen unter Sauerstoffausschluss mittels 7 l/h Argon-Begasung in der simulierten Alterung (vgl. Abschnitt 7.3). Im Laborversuch konnte eine deutlichere Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke festgestellt werden, als im Prüfstandsversuch unter motornahen Bedingungen (siehe Abbildung 8.6).

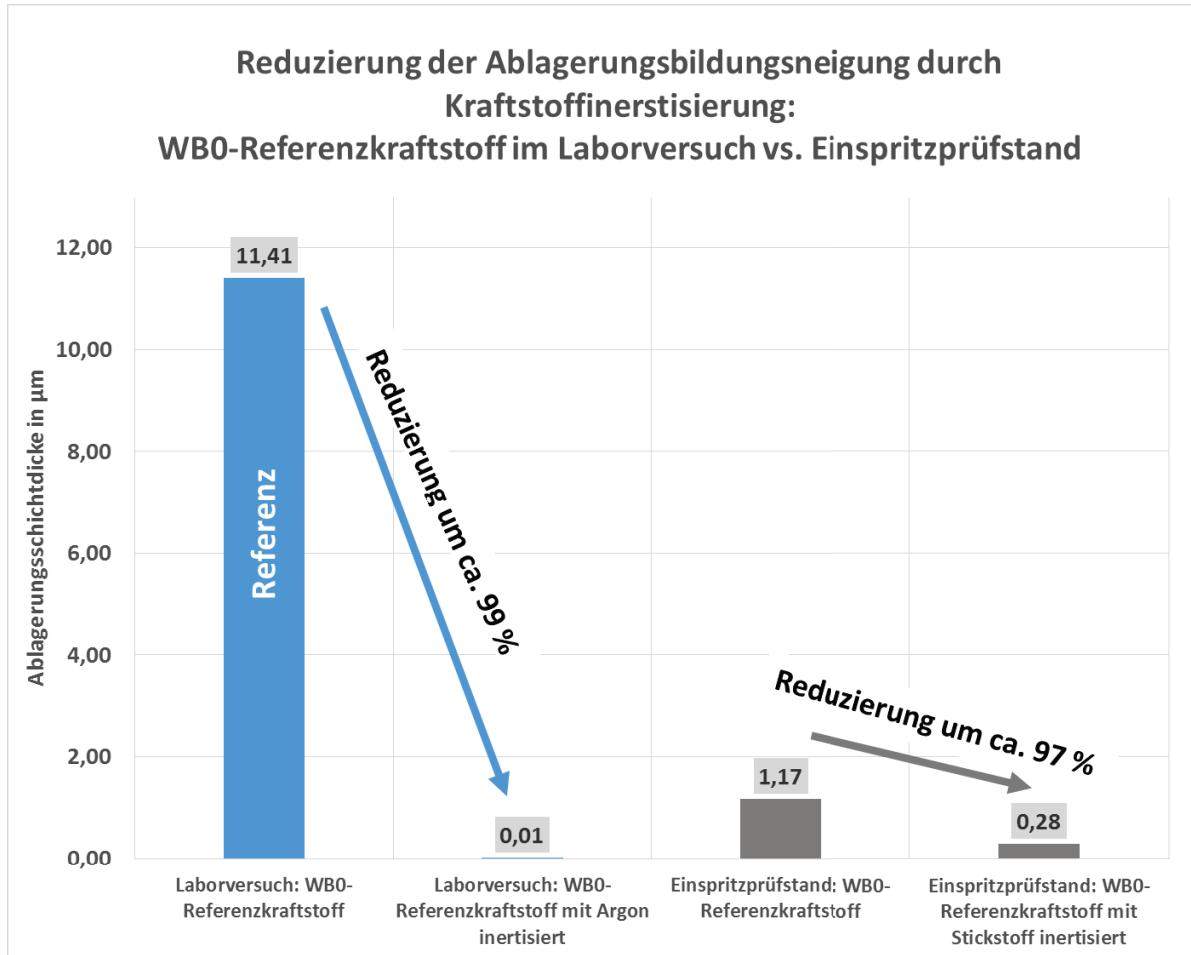


Abbildung 8.6: Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke durch Inertisierung in Labor- und Prüfstandstests [103]

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die wachsenden Ansprüche an Dieselaggregate führen zu komplexen Anforderungen an die Effizienz und Leistungsfähigkeit moderner Common-Rail-Dieseleinspritzsysteme. Zur Erfüllung strengerer Abgasgesetze und wachsenden technologischen Herausforderungen, ist die störungsfreie Einspritzung des Kraftstoffes eine notwendige Grundvoraussetzung. Aus dem Feld wird von einer steigenden Anzahl ablagerungsbedingter Funktionsstörungen in CR- Einspritzsystemen berichtet. Es kommt zur schadhaften Bildung oxidativer, kraftstoffbedingter Ablagerungen. Kritische Ablagerungsschichten auf metallischen Bauteilen von CR-Injektoren können die Naddeldynamik beeinflussen und zu Funktionsbeeinträchtigungen bis hin zum Ausfall des Injektors führen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichten es, Dieselkraftstoffe anhand ihrer Ablagerungsbildungsneigung vergleichend zu bewerten und zu reihen. Mit einer modifizierten Laboralterungsmethode (u.a. [114], [115]) konnten oxidative kraftstoffbedingte Ablagerungen auf metallischen Modellprüfkörpern erzeugt werden. Messbare Ablagerungsschichtdicken konnten bei einer 120-stündigen Alterung der Versuchskraftstoffe bei 150 °C Versuchstemperatur reproduzierbar erzeugt werden. Als Vergleichsparameter zur Ermittlung der Ablagerungsbildungsneigung wurden die Ablagerungsschichtdicken auf den Modellprüfkörpern mittels Laser-Scanning-Mikroskopie vermessen und miteinander verglichen.

Durch die analytische Charakterisierung der gealterten Versuchskraftstoffe konnte die Beteiligung von mono- und polyaromatischen Verbindungen in die Ablagerungsbildung gezeigt werden. FTIR-Messungen zeigten oxidative Veränderungen des Referenzkraftstoffes, die auf Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und deren Anhydride und Ester hindeuten. Diese Veränderungen betrafen nahezu alle Kraftstoffbestandteile wie gesättigte, ungesättigte, aliphatische und zyklische Kraftstoffbestandteile. Mittels GCxGC-MS-Untersuchung konnten im gealterten Referenzkraftstoff 138 verschiedene Oxygenate nachgewiesen werden. Hierbei handelte es sich neben den Oxidationsprodukten von gesättigten und ungesättigten n- und iso-Kohlenwasserstoffen vorzugsweise um die in verschiedenen Positionen oxidierten, substituierten Spezies naphthenischer und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Analyse der in den oxidierten Kraftstoffen enthaltenen Spezies untermauert die von PEDLEY und HILEY aufgestellte Theorie, dass insbesondere die Oxidation von Mehrkernaromaten zur Bildung polarer Ketone im Kraftstoff führt.

Die Variation der Betriebsregime während der Kraftstoffalterung im Laborversuch konnte folgende Trends aufzeigen. Durch eine tägliche Kraftstoffauffrischung wurde die Ablagerungsschichtdicke um 98,8 % reduziert. Gleichwohl stellen sich beim kontinuierlichen Injektorbetrieb in einem Fahrzeug relevante Ablagerungen in den Injektoren ein. Die Inertisierung mit 7 l/h Argonstrom brachte eine Reduzierung um 99,9 %. Unter Inertgaseinsatz bildete keiner der untersuchten Versuchskraftstoffe signifikante Ablagerungsschichtdicken. Der mit dieser Methode simulierte Sauerstoffausschluss während der Kraftstoffalterung erwies sich als wirksame Methode, die Ablagerungsschichtdicke auf den metallischen Oberflächen der Modellprüfkörper zu reduzieren. Dieses Ergebnis unterstreicht den Einfluss des Sauerstoffes als zentrale Kenngröße für chemische Reaktionen, die zu Kraftstoffalterung und Ablagerungsbildung führen. Da es für den WB0-Referenzkraftstoff an einem Einspritzprüfstand validiert werden konnte, wäre der Test einer permanenten Kraftstoffinertisierung (mit Argon oder Stickstoff) zur Reduzierung der Ablagerungsbildung in einem Feldversuch sinnvoll.

Tägliche, sechsstündige Abkühlzeiten erhöhten die Ablagerungsbildungsneigung im Laborversuch um ca. 68 %. Diese Beobachtung muss an einem Einspritzprüfstand validiert werden. Gelingt die Validierung, kann der Einsatz einer Kraftstoffspülung des Injektors nach Abstellen des Motors (Abkühlen des Systems) diskutiert werden. Das Spülen des Injektors mit kühlem, frischen Kraftstoff nach Abstellen des Motors könnte zur Reduzierung der Ablagerungsbildung beitragen.

Unter Zusatz von 7 % (V/V) Biodiesel konnte die Ablagerungsschichtdicke des WB0-Referenzkraftstoffes um gut 98 % reduziert werden (Vergleich Abbildung 6.1 und Abbildung 6.9). Es zeigte sich, dass das sukzessive Blendern des fossilen Referenzkraftstoffes mit FAME (RME) zu einem Abklingen der Ablagerungsschichtdicke auf den Prüfkörperoberflächen mit steigendem FAME-Anteil führte. Der in der Literatur [21], [22], [45], [46] publizierte und verifizierte B20-Effekt konnte im Laborversuch nicht bestätigt werden. Aromatenfreier HVO-Kraftstoff und HVO-FAME-Blends bildeten im Laborversuch keine signifikanten Ablagerungsschichten und zeigten sich als vielversprechende Möglichkeit, die Ablagerungsbildung auf heißen Metalloberflächen zu reduzieren. [108]

Ein unadditivierter HB0-Sonderdieselkraftstoff zeigte im Laborversuch eine geringere Ablagerungsbildungsneigung als der WB0-Referenzkraftstoff (Abbildung 6.23). Der Gesamt-Aromatengehalt im HB0-Kraftstoff lag geringer als im Referenzkraftstoff, während der Gehalt höher anellierter Polyaromaten vergleichbar war. Dieses Ergebnis bestätigt die Theorie einer Verstärkung der Ablagerungsbildungsneigung nach HILEY [5] und PEDLEY [11], [4], [6], [7] durch die Induzierung der Oxidation von Mehrkernaromaten. Durch einen hohen Aromatengehalt sollte ein Dieselkraftstoff demzufolge eine stärkere Ablagerungsbildungsneigung aufweisen.

Der Cetanzahlverbesserer 2-EHN kann sich in bestimmten Konzentrationsgrenzen ablagerungsverstärkend auswirken (z.B. [49], [24]). Beim sukzessiven Zusatz von 2-EHN zum

HB0-Sonderkraftstoff, konnte eine proportionale Verstärkung der Ablagerungsschichtdicke mit steigenden 2-Ethylhexylnitrat-Konzentrationen beobachtet werden. Ab einer Konzentration von 1000 ppm zeigte sich ein messbarer Anstieg der Schichtdicke auf den Prüfplättchen, was die Theorie von PAINSI et al. und ARONDEL et al. bestätigt. Jedoch lag die Konzentration des Cetanzahlverbesserers im Laborversuch unter den dort untersuchten Konzentrationsgrenzen. Die konzentrationsabhängige Beteiligung bestimmter Additive an der Ablagerungsbildung sollte unter Einbeziehung der Additiv-Hersteller genauer untersucht und diskutiert werden.

Bei den untersuchten Arctic-Sonderdieselkraftstoffen zeigte sich ein Anstieg der Ablagerungsbildungsneigung proportional zum 2-EHN-Gehalt und zur Konzentration kritischer Kraftstoffkomponenten wie Mono-, Di- und Triaromaten. Obwohl die getesteten Arctic-Dieselkraftstoffe höhere Gehalte des Cetanzahlverbesserers als der WB0-Referenzkraftstoff enthielten, zeigten sie vergleichsweise reduzierte Ablagerungsschichtdicken.

Für die Reduzierung der Ablagerungsbildung durch Optimierung der Kraftstoffzusammensetzung kann die Vereinigung ablagerungslösender Substanzen und solcher mit geringer Ablagerungsbildungsneigung vorgeschlagen werden. FAME-Gehalte > 7 % (V/V) und die Anreicherung der Kraftstoffmatrix mit HVO, bei gleichzeitig niedrigen 2-EHN-Gehalten, können zu einer Reduzierung der Ablagerungsbildung in motornahen Systemen führen. Jedoch muss eine solche Anpassung unter Berücksichtigung kraftstoffspezifischer Normen (z.B. DIN EN 590) erfolgen. Beim Test des SB0-Sonderdieselkraftstoffes mit ca. 1 % (m/m) Schwefelanteil, konnte eine Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke auf unkritische Schichtdicken (< 1,00 µm) festgestellt werden. Der Gesamt-Aromatengehalt des schwefelhaltigen Kraftstoffes war vergleichbar mit dem des WB0-Referenzkraftstoffes.

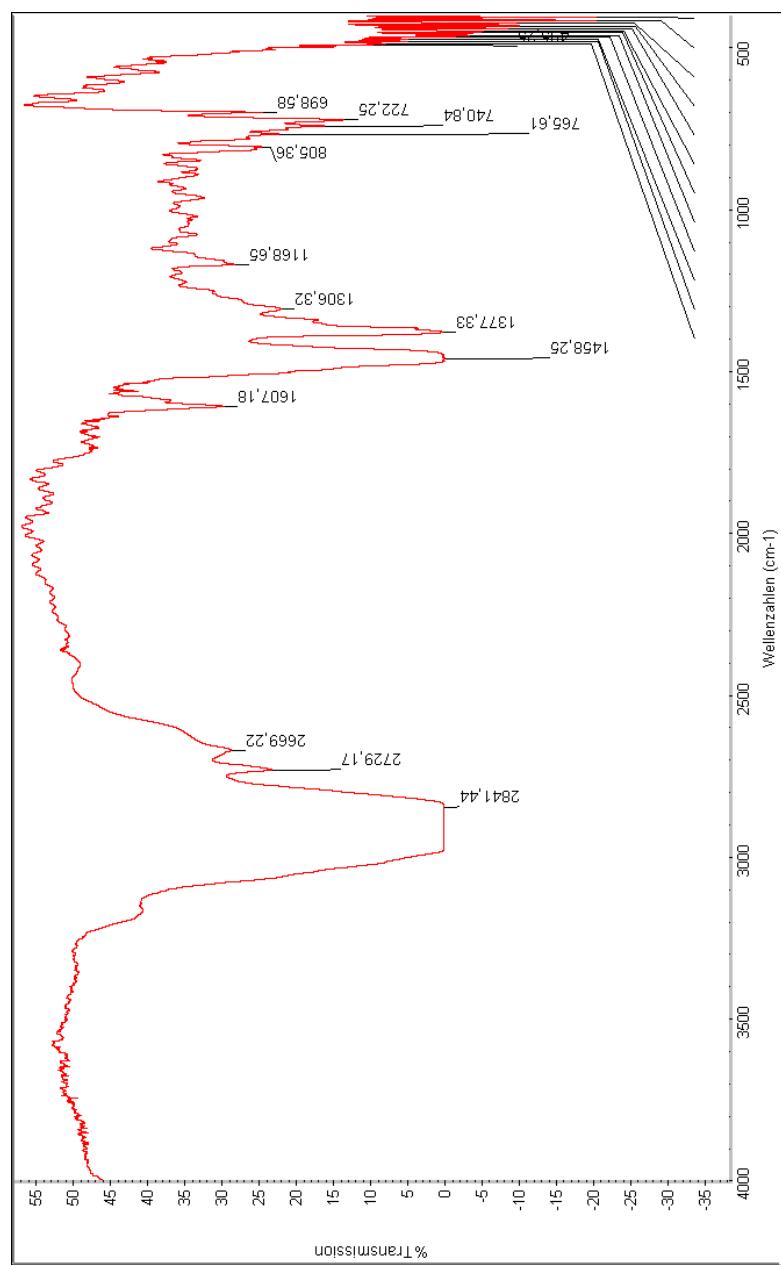
Oxidative Beläge haben im Prüfstandssystem bisher nicht zu Einschränkungen des Betriebsverhaltens geführt. Zeigte ein Versuchskraftstoff im Laborversuch signifikante Ablagerungsbildungsneigung, so kann dieser Trend keine direkten Rückschlüsse auf eine mögliche Betriebsbeeinträchtigung eines CR-Injektors in einem motornahen System oder einem Fahrzeug widerspiegeln.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind die Grundlage für den Test unterschiedlicher Lösungswege in Prüfstandsuntersuchungen und Feldtests, kraftstoffbedingte Ablagerungen auf Injektorbauteilen zu reduzieren. Durch die gleichzeitige Anpassung von Kraftstoffzusammensetzung und -Additivierung, der Steuerung des Einspritzsystems und dem möglichen Einsatz von Hilfsstoffen (Inertisierung) kann eine wirkungsvolle Reduzierung der Ablagerungsbildung auf metallischen Injektorbauteilen gelingen. In weiteren Testreihen müssen die im Laborversuch nachgewiesenen Abstufungen unterschiedlicher Dieselkraftstoffe durch den Abgleich mit einem motornahen System (z.B. Einspritzprüfstand) validiert werden. Wenn sich die gezeigten Trends (z.B. Ablagerungsreduzierung durch Kraftstoffauffrischung) durch Prüfstandsversuche bestätigen lassen, kann ihre Relevanz für den realen Motorbetrieb in Feldversuchen abgeschätzt

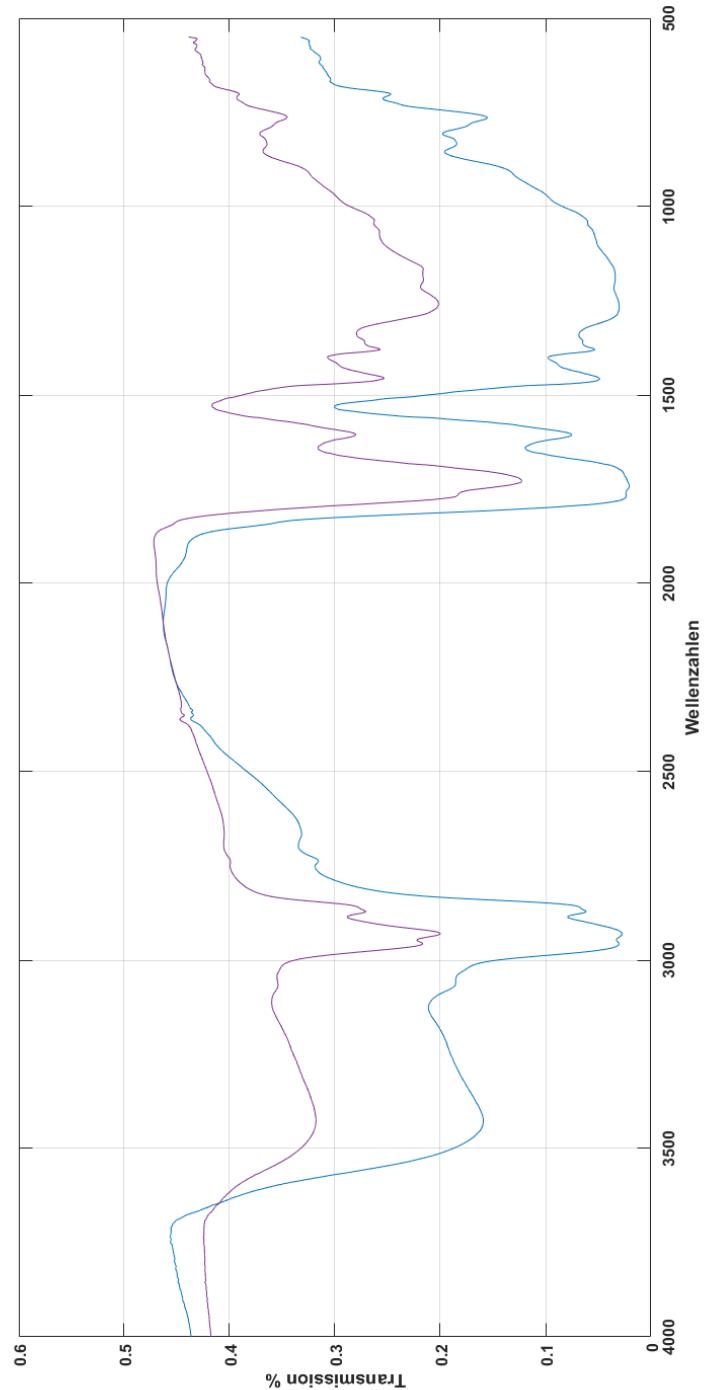
werden. Die erfolgreiche Ablagerungsreduzierung durch den Einsatz der gewonnenen Erkenntnisse in einem Feldtest, wäre ein wichtiger Teilschritt zur Lösung der Ablagerungsproblematik in CR-Einspritzsystemen.

A Anhang

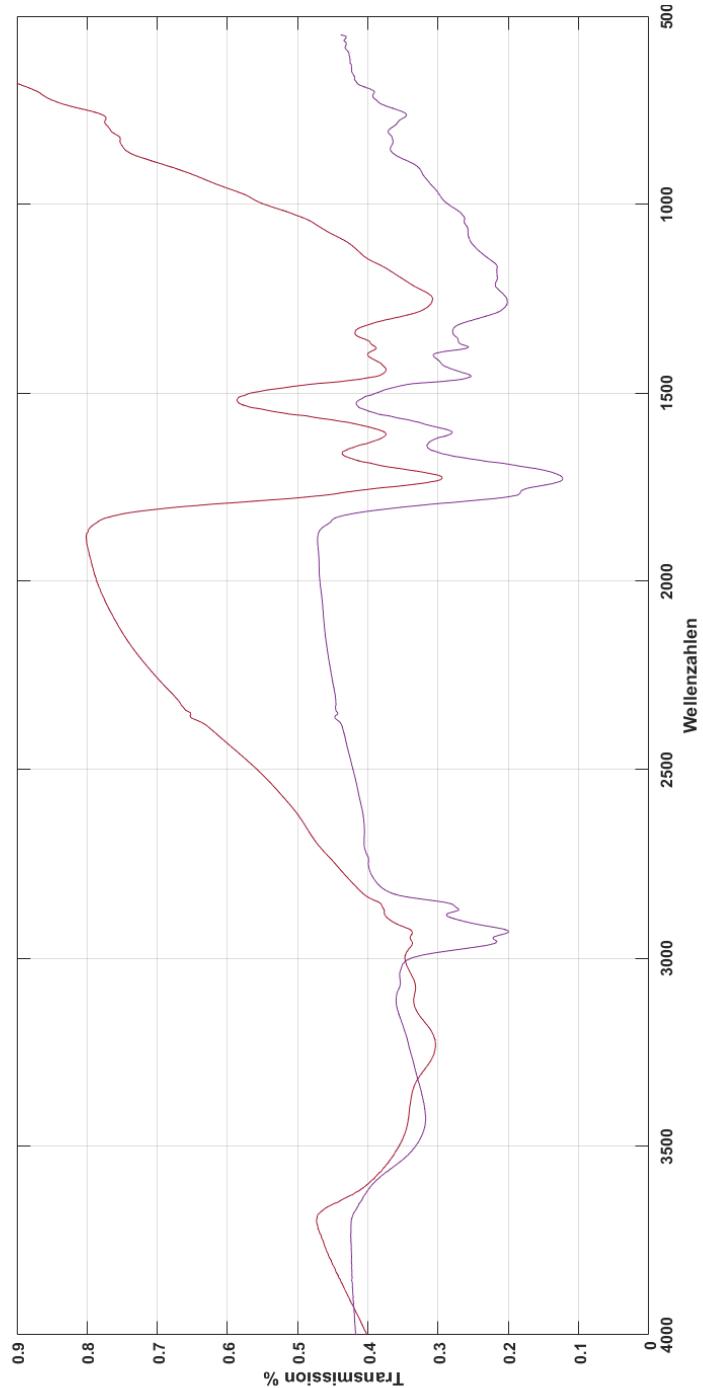
A.1 Prüfstandsversuch: Zuordnung der Peaks des 192 h am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum (cl-Betrieb)



A.2 Laborversuch: FTIR-Messung der Ablagerungsflächen eines 120 h bei 150 °C im WB0-Referenzkraftstoff gealterten Prüfplättchens



A.3 Laborversuch vs. Einspritzprüfstand: FTIR-Messungen der Ablagerungsschichten eines im Laborversuch (120 h) gealterten Prüfplättchens (violett) und einer Zwischenplatte (192 h) (rot)



A.4 FTIR-Bandenzuordnung für kraftstoffrelevante Strukturelemente und typische Kraftstoffalterungsprodukte [67], [105]

Detekterter Wellenzahlbereich	Zugeordnete Schwingungsart
3500 – 3200 cm^{-1}	Allgemein OH-Valenzschwingungen
3450 - 3330 cm^{-1}	Wasser-Störbanden
3400 - 3300 cm^{-1}	OH-Streckschwingung der Alkohole
3090 - 3075 cm^{-1}	Asymmetrische CH_2 -Vinyl/Vinylidin-Streckschwingung
2972 - 2952 cm^{-1}	Asymmetrische CH_3 -Streckschwingung der Alkane
2955 – 2920 cm^{-1}	Asymmetrische CH-Streckschwingung der mit Sauerstoff verbundenen Methylengruppen ($\text{CH}_2\text{-O}$)
2936 - 2916 cm^{-1}	Asymmetrische CH_2 -Streckschwingung der Alkane
2882 - 2862 cm^{-1}	symmetrische CH_3 -Streckschwingung der Alkane
2878 – 2835 cm^{-1}	symmetrische CH-Streckschwingung der mit Sauerstoff verbundenen Methylengruppen ($\text{CH}_2\text{-O}$)
2865 - 2845 cm^{-1}	symmetrische CH_2 -Streckschwingung der Alkane
2850 – 2700 cm^{-1}	CH-Streckschwingung der Aldehyde (1 bis 2 Banden)
2730 – 2715 cm^{-1}	CH-Streckschwingung unverzweigter, gesättigter α -Aldehyde
2715 - 2700 cm^{-1}	CH-Streckschwingung verzweigter, gesättigter α -Aldehyde
1825 - 1815 cm^{-1}	Symmetrische CO-Streckschwingung aliphatischer, gesättigter Säureanhydride
1755 - 1745 cm^{-1}	asymmetrische CO-Streckschwingung aliphatischer, gesättigter Säureanhydride
1750 - 1735 cm^{-1}	CO-Streckschwingung gesättigter Ester
1740 - 1720 cm^{-1}	CO-Streckschwingung gesättigter Aldehyde
1730 - 1700 cm^{-1}	CO-Streckschwingung gesättigter Carboxylsäuren
1725 - 1705 cm^{-1}	CO-Streckschwingung gesättigter Ketone
1710 - 1685 cm^{-1}	CO-Streckschwingung aromatischer Aldehyde
1710 - 1680 cm^{-1}	CO-Streckschwingung aromatischer Carboxylsäuren
1700 - 1640 cm^{-1}	CO-Streckschwingung aromatischer Ketone

Detektiert Wellenzahlbereich	Zugeordnete Schwingungsart
Fingerprintbereich	
1310 – 1250 cm^{-1}	CCO-Streckschwingung aromatischer Ester
1310 – 1230 cm^{-1}	CN-Streckschwingung sekundärer Amide
1300 - 1000 cm^{-1}	CC-Streckschwingungen der zyklischen Säureanhydride
1260 – 1200 cm^{-1}	CO-Streckschwingung der Phenole
1250 - 1020 cm^{-1}	CN-Streckschwingung gesättigter primärer Amine
1210 – 1160 cm^{-1}	CCO-Streckschwingungen gesättigter Ester
1180 - 1130 cm^{-1}	CN-Streckschwingung gesättigter sekundärer Amine
1100 – 1030 cm^{-1}	OCC-Streckschwingung gesättigter Ester
1060 – 1035 cm^{-1}	CO-Streckschwingung der aliphatischen Säureanhydride
960 – 880 cm^{-1}	CO-Streckschwingungen der zyklischen Säureanhydride
860 – 790 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in para-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
810 – 750 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in meta-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
770 – 735 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in ortho-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
770 - 710 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der monosubstituierten Benzolringe

B Literaturverzeichnis

- [1] Robert Bosch GmbH, „Diesel-Einspritzsysteme; Presse-Information PI 8260 DS FF/Moe,“ [Online]. Available: <http://www.bosch-presse.de/pressportal/de/diesel-einspritzsysteme-42305.html>. [Zugriff am 26 Oktober 2016].
- [2] S. Crusius, R. Junk, K. Lau, B. Richter, U. Schümann, C. Fink und H. Harndorf, „Abschlussbericht Kraftstoffveränderungen II: Änderungen von Kraftstoffeigenschaften unter extremen Randbedingungen - Ablagerungen in Common Rail Injektoren II,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2014.
- [3] Robert Bosch GmbH, „Bosch Mobility Solutions: Einspritzdüsen Diesel - Common Rail System,“ [Online]. Available: http://produkte.bosch-mobility-solutions.de/de/de/_technik/component/PT_CV_DS_Common-Rail-System_PT_CV_Diesel_2048.html. [Zugriff am 15 April 2017].
- [4] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel: 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel,“ Fuel, Bd. 66, pp. 1646-1651, 1987.
- [5] R. W. Hiley und J. F. Pedley, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 2. The effect of sulphonic acids on the stability of diesel fuels and a diesel fuel extract,“ Fuel, Bd. 67, pp. 469-473, 1988.
- [6] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 3. Identification of compounds involved in sediment formation,“ Fuel, Bd. 67, pp. 1124- 1130, 1988.
- [7] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 4. Synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment of sediment formation using Model Systems,“ Fuel, Bd. 68, pp. 27-31, 1989.
- [8] L. L. Stavinotha, D. M. Yost und S. J. Lestz, „Diesel Injector Fouling Bench Test Methodology,“ Intern Report BFLRF 267, 1992.
- [9] L. L. Stavinotha, S. R. Westbrook und L. A. McInnis, „Mechanism of Deposit Formation on hot Fuel-wetted Metal Surfaces; Projektbericht,“ 1995.
- [10] ASG Analytik-Service, „Vollquantifizierung von Mitteldestillaten mittels GCxGC-tofMS; Infobrief 01/2014,“ ASG Analytik-Service, Neusaess, 2014.

- [11] J. F. Pedley, L. A. Bersnek, M. G. O'Connel und R. K. Solly, „The Chemistry of Sediment Formation in Australian Middle Distillate Fuels,“ Abstracts of papers of the America Chemical Society, Bd. 200, pp. 1100-1107, 1990.
- [12] K. P. Vollhardt und N. E. Schore, „Struktur von Alkylradikalen: Hyperkonjugation,“ in Organische Chemie; übersetzt von Holger Butenschön, Wiley-VCH, 2011, pp. 111-112.
- [13] C. Vogel, „Organische Chemie I-Grundlagen; Vorlesung; Wintersemester 2010/11,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Organische Chemie, Rostock, 2010.
- [14] D. R. Hardy und M. A. Wechter, „Characterization of soluble macromolecular oxidatively reactive species (SMORS) from middle distillate diesel fuels: their origin and role in instability,“ Energy Fuels, Bd. 8, Nr. 3, pp. 782 - 787, 1994.
- [15] Y. K. Sharma, I. D. Singh, D. S. Aswal und K. M. Agrawal, „Instability of Middle Distillate Fuels during Storage and Charakterization of Insolubles by FTIR,“ Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, Bd. 39, pp. 928-932, 1994.
- [16] W. D. Schulz und A. P. Gillman, „Effect of Sulfur Compounds on a JP-8 Surrogate Fuel,“ Preprints of papers-American Chemical Society Division Fuel Chemistry, Bd. 39, pp. 943- 951, 1994.
- [17] D. D. Link und J. P. Baltrus, „Isolation and Identification of Nitrogen Species in Jet Fuel and Diesel Fuel,“ Energy & Fuels, Bd. 21, pp. 1575-1581, 2007.
- [18] R. Venkataraman und S. Eser, „Characterization of Deposits Formed on Diesel Injectors in Field Test and from Thermal Oxidative Degradation of n-Hexadecane in a Laboratory Reactor,“ Chemistry Central Journal, Bd. 2, pp. 25-35, 2008.
- [19] E. Westberg, Qualitative and Quantitative Analysis of Biodiesel Deposits FOrmed on a Hot Metal Surfaces; Master Thesis, Linköping University, 2013.
- [20] R. Caprotti, A. Breakspear, T. Klaua, P. Weiland, O. Graupner und M. Bittner, RME Behaviour in Current and Future Diesel Fuel FIE's; SAE 2007-01-3982, 2007.
- [21] R. Caprotti, A. Breakspear, O. Graupner, T. Klaua und O. Kohnen, Beyond 2008: The challenges for Diesel detergency, Esslingen, 2007.
- [22] T. Omori, A. Tanaka, K. Yamada und S. Bunne, Biodiesel Deposit Formation Mechanism and Improvement of Fuel Injection Equipment FIE; SAE 2011-01-1935, 2011.
- [23] J. Barker, L. Langley und P. Richards, Insights into Deposits Formation in High Pressure Diesel Fuel Injection Equipment; SAE 2010-01-2243, SAE International, 2010.
- [24] M. Arondel, H. Rodeshini, M. Lopes und B. Dequenne, Fuel Additives for Reduction of Internal Diesel Injectors Deposits (IDID, laquering): a Critical and Priority Route; SAE 2012-01-1687, 2006.
- [25] R. Quigley, R. Barbour, D. Arters und J. Bush, „Understanding the Spectrum of Diesel Injector Deposits,“ in 9th International Colloquium Fuels; Ostfildern, 15.-17. Januar 2013, Stuttgart, Technische Akademie Esslingen, 2013, pp. 121-142.

- [26] P. Lacey, S. Gail, J. M. Kientz, N. Milovanovic und C. Gris, Internal Fuel Injection Deposits; SAE International; SAE 2011-01-1925.
- [27] R. L. McCormick und S. R. Westbrook, „Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends,“ Energy & Fuels, Bd. 24, pp. 690-698, 2010.
- [28] J. Tang, S. Pischinger, U. Grütering und J. Keck, „Einflüsse auf die Belagsbildung bei Einspritzdüsen von Dieselmotoren mit Direkteinspritzung,“ MTZ, Nr. 09/2008, pp. 754-761, 2008.
- [29] S. Cook und P. Richards, Possible Influence of High Injection Pressure on Diesel fuel Stability: a Review and Preliminary Study; SAE 2009-01-1878, 2009.
- [30] T. Laue und A. Plagens, in Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie; 5. Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner/GWV Fachverlage GmbH, 2009, pp. 244-246.
- [31] A. Freund, Justus Liebigs Ann. Chem., Bd. 118, pp. 33-43, 1861.
- [32] S. M. McElvain, Org. React., Bd. 4, pp. 256-268, 1948.
- [33] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley und J. M. Nelke, Org. React., Bd. 23, pp. 259-403, 1976.
- [34] K. T. Finley, Chem. Rev., Bd. 64, pp. 573-589, 1964.
- [35] K. Rühlmann, Synthesis, pp. 236-253, 1971.
- [36] D. J. Cram und M. F. Antar, J. Am. Chem. Soc., Bd. 80, pp. 3109-3114, 1958.
- [37] E. Wassermann, J. Am. Chem. Soc., Bd. 82, pp. 4433-4434, 1960.
- [38] J. P. Sauvage, Acc. Chem. Res., Bd. 23, pp. 319-327, 1990.
- [39] H. Waldmann, Organic Synthesis Highlights II; Hrsg.: Waldmann, H.; VCH, Weinheim, pp. 152-155, 1995.
- [40] C. Kalk, Darstellung und Untersuchung von ANtioxidationsmitteln und beta-Lactamen auf der Basis ungesättigter Fettsäuren; Dissertation, Münster, 2011.
- [41] J. Terao und S. Matsushita, „Product formed by Photosensitized Oxidation of unsaturated Fatty Acid Esters,“ J. of am. Oil Chemists Society, Bd. 54, pp. 234-238, 1977.
- [42] W. Kern, F. Sietz und H. Willersinn, „Über die Autoxydation ungesättigter Verbindungen.;VII Mitteilung: spontane Oxydation des Ölsäure- und Elaidinsäuremethylesters,“ Makromol. Chemie, Bd. 22, pp. 47-58, 1957.
- [43] Deutsches Institut für Normung, DIN 14214, Flüssige Mineralölerzeugnisse-Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl-Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014, 2014.
- [44] A. K. SenGupta, „Radikalreaktionen bei der thermischen Behandlung von Ölsäure-methylester unter Ausschluß von Sauerstoff,“ Fette, Seifen, Anstriche, Bd. 68, pp. 475-483, 1966.
- [45] L. H. Fang und R. L. McCormick, Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE 2006-01-3300, 2006.

- [46] A. Munack, M. Pechatnikov, J. Krahl und L. Schmidt, „Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends; Projektbericht Nr. 7-TA-VDB,“ Braunschweig und Coburg, 2009.
- [47] A. Munack, L. Schmidt, K. Schaper, O. Schröder, B. Fey, A. Mäder und J. Krahl, „Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluß von Ausfallprodukten; Abschlussbericht Nr. 550-2010-2,“ Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig und Coburg, 2010.
- [48] D. Arters, B. Goodrich, A. Millard, D. Hess und G. Gunter, „CRC Report 665; CRC Projekt DP-04-13a; Internal Diesel Injector Deposits,“ 2013.
- [49] M. Painsi und A. Grafl, Understanding Internal Diesel Injector Deposits: New Insights from Laboratory Experiments, TAE 2013, Esslingen, 143-148.
- [50] J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem., Bd. 280, pp. 263-291, 1894.
- [51] H. W. Pinnick, Org. React., Bd. 38, pp. 655-792, 1990.
- [52] A. Hassner, J. M. Larkin und J. E. Dowd, J. Org. Chem., Bd. 33, pp. 1733-1739, 1968.
- [53] O. W. Lever Jr, Tetrahedron, Bd. 32, pp. 1943-1971, 1976.
- [54] U. Reinert und R. Schubert, „Hochschule Bremen, Fachbereich Maschinenbau, Zusatzinformation zur Folie Einfluß von Legierungselementen,“ [Online]. Available: [*http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118_zusatzinfos_einflu__legierungselemente.pdf](http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118_zusatzinfos_einflu__legierungselemente.pdf). [Zugriff am 4 Mai 2016].
- [55] R. Junk, M. Nowotny, U. Schümann, C. Fink und H. Harndorf, „Deposits in common rail injectors - prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction; 2 nd meeting,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2015.
- [56] V. Noramiryan, „Modifizierung einer Laborversuchsanordnung zur Ermittlung der Ablagerungsneigung ausgewählter Dieselkraftstoffe im Inneren von Common-Rail- Injektoren; Studienarbeit,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2015.
- [57] Deutsches Institut für Normung, DIN ISO 2768-1:1991-06; Allgemeintoleranzen; Toleranzen für Längen- und Winkelmaße ohne einzelne Toleranzteintragung;, 1991.
- [58] C. Kukla, „Entwicklung eines Labortests zur Untersuchung des ICSD-Problems bei Kraftstoffwechsel von HFO zu MDO; Masterarbeit,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2016.
- [59] Keyence Corporation, [Online]. Available: http://www.keyence.de/products/microscope/laser-microscope/vk-x100_x200/specs/index.jsp. [Zugriff am 2016 September 18].
- [60] Wilhelm, Stefan; Gröbler, Bernhard; Gluch, Martin; Heinz, Hartmut; Carl Zeiss Jena GmbH, „Carl Zeiss Mikroskopsysteme,“ [Online]. Available: http://www.cai.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche_Fakultaet

/CAI/Literatur/Die_konfokale_Laser_Scanning_Mikroskopie.pdf. [Zugriff am 2016 September 18].

[61] FRT GmbH Bergisch Gladbach, „Konfokalmikroskopie: Oberflächen zerstörungsfrei und hochauflösend messen,“ [Online]. Available: <http://www.konfokalmikroskop.de/konfokalmikroskop.aspx>. [Zugriff am 25 August 2016].

[62] ETH Zürich, „Analytische Chemie,“ [Online]. Available: http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie_Skript_4_GC.pdf. [Zugriff am 28 November 2016].

[63] J. Böcker, Chromatographie; Instrumentelle Analytik mit Chormatographie und Kapillarelektrophorese; 1. Auflage, Würzburg: Vogel Buchverlag, 1997.

[64] H. J. Hübschmann, Handbuch der GC/MS, Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft mbH, 1996.

[65] I. Kössler, Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse; 2. Auflage, Prag: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1961.

[66] R. Ludwig, „Vorlesung Physikalische Chemie 6: Molekulare Spektroskopie und ab-initio-Methoden,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Allgemeine Physikalische und Theoretische Chemie, Rostock, 2012/2013.

[67] H. Günzler und H. M. Heise, IR-Spektroskopie: Eine Einführung; 3. neubearbeitete Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.

[68] R. Erbrecht, H. König, K. Martin, W. Pfeil und W. Wörstenfeld, in Das große Tafelwerk, Berlin, Cornelsen Verlag, 2004, p. 119.

[69] M. A. Wurtz, Bull. Soc. Chim. Fr., Bd. 17, pp. 436-442, 1872.

[70] A. T. Nielsen und W. J. Houlihan, Org. React. , Bd. 16, pp. 1-438, 1968.

[71] G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. , Bd. 80, pp. 8-15, 1968.

[72] T. Mukaiyama, Org. React., Bd. 28, pp. 203-331, 1982.

[73] C. H. Heathcock, Science, Bd. 214, pp. 395-400, 1981.

[74] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen und L. S. Sita, Modern Synthetic Methods; Hrsg.: R. Scheffold; VHCA Basel, pp. 1-102, 1992.

[75] D. Enders und R. W. Hoffmann, Chem. Unserer Zeit, Bd. 19, pp. 177-190, 1985.

[76] U. Koert, Nachr. Chem. Tech. Lab., Bd. 43, pp. 177-190, 1995.

[77] T. D. Machajewski und C. H. Wong, Angew. Chem., Bd. 112, pp. 1406-1430, 2000.

[78] C. H. Heathcock, „Modern Synthetic Methods 1992; Hrsg.: Scheffold, R., VCHA Basel,“ pp. 1-102, 1992.

[79] A. Michael, J. Prakt. Chem., Bd. 36, pp. 113-114, 1887.

[80] E. D. Bergman, D. Gunsburg und R. Rappo, Org. React., Bd. 10, pp. 179-560, 1959.

[81] D. A. Oare und C. H. Heathcock, Topics Stereochem., Bd. 19, pp. 227-407, 1989.

[82] W. G. Dauben, J. M. Gerdes und G. C. Look, Synthesis, pp. 532-535, 1986.

- [83] M. Ihara und K. Fukumoto, *Angew. Chem.*, Bd. 105, pp. 1059-1071, 1993.
- [84] R. D. Little, M. R. Masjedizadeh, O. Wallquist und J. I. McLoughlin, *Org. React.*, Bd. 47, pp. 315-552, 1995.
- [85] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Bd. 27, pp. 2345-2346, 1894.
- [86] G. Jones, *Org. React.*, Bd. 15, pp. 204-599, 1967.
- [87] A. C. O. Hann und A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, Bd. 85, pp. 46-56, 1904.
- [88] O. Doeblner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Bd. 33, pp. 2140-2142, 1900.
- [89] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. ges.*, Bd. 31, pp. 2596-2619, 1898.
- [90] G. Charles, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp. 1576-1583, 1963.
- [91] T. I. Crowell und D. W. Peck, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 75, pp. 1075-1077, 1953.
- [92] R. L. Shriner, *Org. React.*, Bd. 1, pp. 1-37, 1942.
- [93] H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, Bd. 40, pp. 1133-1140, 1992.
- [94] I. F. Tietze und U. Beifuss, *Angew. Chem.*, Bd. 105, pp. 137-170, 1993.
- [95] H. Waldmann, in *Organic Synthesis Highlights II*, Weinheim, VCH, 1995, pp. 193-202.
- [96] L. Claisen und O. Lowman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Bd. 20, pp. 651-657, 1887.
- [97] C. R. Hauser und B. E. Hudson, *Org. react.*, Bd. 1, pp. 266-302, 1942.
- [98] W. Dieckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Bd. 33, pp. 2670-2684, 1900.
- [99] J. P. Schaefer und J. J. Bloomfield, *Org. react.*, Bd. 15, pp. 1-203, 1967.
- [100] M. Hamell und R. Levine, *J. Org. Chem.*, Bd. 15, pp. 162-168, 1950.
- [101] J. I. Crowley und H. Rappoport, *J. Org. Chem.*, Bd. 45, pp. 3215-3227, 1980.
- [102] J. Wollstadt, „Experimentelle Untersuchung des Einflusses gelösten Sauerstoffs auf die Ablagerungsbildung von Dieselkraftstoff in Common-Rail-Injektoren; Bachelorarbeit,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2016.
- [103] M. Nowotny, R. Junk, U. Schümann und C. Fink, „Internal deposits in common rail injectors – prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction; 3. meeting, 29.06.2016,“ Universität Rostock, Rostock, 2016.
- [104] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung; GESTIS-Stoffdatenbank, [Online]. Available: <http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu>. [Zugriff am 10 September 2016].
- [105] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: a systematic approach*, CRC Press, 1999.
- [106] „CEN Technical Report: Liquid Petroleum Products - Investigation on internal diesel injector sticking deposits mechanisms and the impacts of corrosion inhibitors; NA 062-06-32 AA N 226,“ 2013.
- [107] M. Nowotny, R. Junk, U. Schümann und C. Fink, „Laboruntersuchungen zur IDID-Bildung unterschiedlicher Dieselkraftstoffe und Bestimmung der Belagsschichtdicken mittels Laserscanning-Mikroskop; DGMK-Analytikertreffen 2016,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbemaschinen und Verbrennungsmotoren, Hamburg, 2016.

-
- [108] M. Nowotny, N. Grahlmann und U. Schümann, „Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Biodieselblends mit Dieselkraftstoff und HVO auf Injektorbauteilen,“ in 10. Rostocker Bioenergieforum; Schriftenreihe Umweltingenieurwesen; Band 58; ISBN 978-3-86009-433-4, Rostock, Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät; Professur Abfall- und Stoffstromwirtschaft, 2016, pp. 183- 192.
- [109] Deutsches Institut für Normung, DIN EN 590, Kraftstoffe für Fahrzeuge-Dieselkraftstoff-Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014, 2013.
- [110] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, „XXIX. Die Eisengruppe; 1. Das Eisen,“ in Lehrbuch der anorganischen Chemie; 102. Auflage, Berlin, Walter de Gruyter & Co., 2007, pp. 1657-1658.
- [111] P. Lacey, S. Gail, J. M. Kientz, G. Benoist, P. Downes und C. Daveau, Fuel Quality and Diesel Injector Deposits; SAE Int. J. Fuels Lubr.; SAE2012-01-1693.
- [112] E. Riedel und C. Janiak, „2. Die chemische Bindung,“ in Anorganische Chemie; 7. Auflage, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2007, p. 130.
- [113] H. Harndorf, „Ausführliche Beschreibung zum Forschungsantrag Ablagerungen in Common Rail Injektoren – Kraftstoffseitige und konstruktive Vermeidungsstrategien,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2014.
- [114] V. Wichmann, E. Flügge, U. Schümann und S. Berndt, „Abschlussbericht FVV-Projekt „Schmierstoffstabilität - Betriebsverhalten von Schmieröl im Pflanzenöl- und Biodieselbetrieb“; Vorhaben Nr. 988,“ 2011.
- [115] J. Walkowiak und U. Schümann, „Betriebsverhalten von Schmierölen im Biodiesel- und Pflanzenölbetrieb, Entwicklung eines Rancimat-Tests für Motorenschmieröle,“ Universität Rostock, 2013.
- [116] A. Leedham, R. Caprotti, O. Graupner und T. Klaua, Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits, SAE 2004-01-2935, 2004.
- [117] R. Caprotti, A. Breakspear, O. Graupner, T. Klaua und O. Kohnen, Diesel Injector Deposits Potential in Future Fueling Systems, SAE 2006-01-3359, 2006

Lebenslauf

MATTHIAS NOWOTNY

Strandstraße 36

18055 Rostock

matthias-nowotny@gmx.de

Geboren am: 20. Dezember 1990 in Ribnitz-Damgarten

AUSBILDUNG UND WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG

2001–2009 **Gymnasium**, Richard-Wossidlo-Gymnasium Ribnitz-Damgarten

2009 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

10/2009–08/2014 **Studium** der Chemie an der Universität Rostock

Abschluss: Master of Science

09/2014–12/2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock

Forschungsschwerpunkte:

Ablagerungen in Common-Rail-Systemen
Kraft- und Schmierstoffe

Rostock, 6. Juli 2018