

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Änderungen von Kraftstoffeigenschaften unter extremen Randbedingungen - Ablagerungen in Common Rail Injektoren II

Projektleiter: Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf
Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
Albert-Einstein-Str. 2
18059 Rostock

Bearbeiter: Dipl.-Ing. René Junk
Dr. rer. nat. Svetlana Crusius
Dr. Ing. Beate Richter
Dipl.-Chem. Kornelia Lau
Dr. rer. nat. Ulrike Schümann
Dr.-Ing. Christian Fink

Projektlaufzeit: 01.01.2012 – 30.09.2014

Gefördert durch: Bundesministeriums für Ernährung und
Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur
Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als
Projektträger des BMEL für das Förderprogramm
Nachwachsende Rohstoffe (22032311 bzw.
11NR323)

Forschungsvereinigung
Verbrennungskraftmaschinen e.V. (Vorhaben Nr.
1072)

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Das Projekt wurde weiterhin unterstützt durch: DGMK e.V., Ufop e.V., AGOM Biodiesel e.V.

Rostock, im Januar 2015

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger Universität Rostock	Förderkennzeichen 22032311 bzw. 11NR323
Vorhabensbeschreibung Änderungen von Kraftstoffeigenschaften unter extremen Randbedingungen - Ablagerungen in Common Rail Injektoren II	
Laufzeit des Vorhabens 01.01.2012 – 30.09.2014	
Berichtszeitraum 01.01.2012 – 30.09.2014	

Kraftstoffveränderungen II

Vorhaben Nr. 1095

Änderungen von Kraftstoffeigenschaften unter extremen Randbedingungen - Ablagerungen in Common Rail Injektoren II

Abschlussbericht

Kurzfassung:

Motoren- und Komponentenhersteller registrieren eine zunehmende Anzahl von Betriebsstörungen aufgrund interner Ablagerungen in Einspritzkomponenten. Die Ablagerungen werden vielerorts als organische Polymere identifiziert, wobei nur sehr wenige Informationen über die chemische Struktur sowie die Entstehungsmechanismen bekannt sind. Als Ursachen werden in der Literatur bestimmte Additive, Biokomponenten in Kraftstoffen aber auch Metallspuren diskutiert. Kernziel des Projektes war daher die Gewinnung von Erkenntnissen über Ablagerungen in Einspritzkomponenten (vor allem CR-Injektoren), deren Ursachen, Einflussfaktoren, Entstehungsmechanismen und die Erarbeitung von geeigneten konstruktiven bzw. kraftstoffseitigen Maßnahmen zur Vermeidung von Injektor-internen Ablagerungen.

Als Ergebnis des Projektes wurden als wesentliche Einflussgrößen auf die Belagsbildung hohe Injektorleakagetemperaturen über 130 °C, der Aromatengehalt im Kraftstoff, der Gehalt an bestimmten Additiven (z.B. PIBSI-Komponenten mit niedermolekularen PIB-Kohlenwasserstoffketten) sowie der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff ermittelt und daraus für die Bereiche, Kraftstoffherstellung, Kraftstoffadditivierung, Kraftstofflogistik, Kraftstoffsystem am Motor/an der Anwendung, konstruktive Eigenschaften des Injektors und Motorbetrieb/Betriebsbedingungen belagssenkende Maßnahmen abgeleitet.

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist erreicht worden.

Berichtsumfang:	174 S., 100 Abb., 63 Tab., 89 Lit.
Beginn der Arbeiten:	01.01.2012
Ende der Arbeiten:	30.09.2014
Zuschussgeber:	FVV-Eigenmittel
Forschungsstelle:	Universität Rostock Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren Leiter: Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf
Bearbeiter und Verfasser:	Dr. rer. nat. Svetlana Crusius; Dipl.-Ing. René Junk; Dipl.-Chem. Kornelia Lau; Dr.-Ing. Beate Richter; Dr. rer. nat. Ulrike Schümann; Dr.-Ing. Christian Fink; Prof. Dr.-Ing. Horst Harndorf
Obmann des Arbeitskreises:	Dr.-Ing. Manuel Boog
Vorsitzender des Beirates:	Dr.-Ing. C. Teetz, MTU Friedrichshafen
Weitere Berichte zum Forschungsvorhaben:	„Kraftstoffveränderungen“, Projekt-Nr. 1063

Inhaltsverzeichnis

1	Management Report.....	1
2	Einleitung.....	6
3	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	7
4	Stand des Wissens – Einflussgrößen auf die IDID-Bildung.....	10
4.1	Fossiler Dieselkraftstoff als Ablagerungsquelle.....	11
4.2	Biodiesel als Ablagerungsquelle	18
4.3	Blends und B20-Effekt.....	25
4.4	Additive.....	29
4.5	Wassergehalt des Kraftstoffes	38
4.6	Nicht-Metalle als Ablagerungsquelle	39
4.7	Metalle als Ablagerungsquelle	40
4.8	Reibung	42
4.9	Temperatur und Oxidationsbedingungen	42
4.10	Druck	43
4.11	Löslichkeit	45
4.12	Adhäsion.....	46
5	Methodisches Vorgehen.....	48
5.1	Laborversuche.....	49
5.2	Prüfstandsversuche.....	54
5.3	Modellentwicklung	57
5.4	Analysenmethoden.....	57
6	Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche	68
6.1	Fossiler Dieselkraftstoff	68
6.2	Biodiesel und Blendkraftstoffe	88
6.3	Modellkraftstoffe	102
6.4	Additive.....	114
6.5	Temperatureinfluss.....	130
6.6	Sauerstoffverfügbarkeit	131

6.7	Einspritzmenge	132
6.8	Einspritzverlaufsindikation	133
6.9	Spaltgeometrie	134
6.10	Schichtdickenmessung im mechanisch belasteten Bereich.....	142
7	Modellierung und Simulation	145
7.1	Fossiler Dieselkraftstoff	146
7.2	FAME.....	148
8	Abgeleitete Maßnahmen zur Senkung der Belagsbildung.....	151
9	Zusammenfassung	155
10	Anhang.....	156
10.1	Abbildungsverzeichnis	156
10.2	Tabellenverzeichnis	159
10.3	Formelverzeichnis.....	162
10.4	Abkürzungsverzeichnis	162
10.5	Literaturverzeichnis.....	165

1 Management Report

Since 2008, problems in engine operating characteristics and in dynamic injector behavior (rough running, increased emissions, increase of fuel consumption with coincidental power loss and even severe engine failures) related to deposits inside common-rail injectors have been increasingly reported [1]. The effects appear consistent across all FIE manufacturers. In the literature and in accordance with statements of FIE manufacturers [2, 3] certain additives, biofuel components or metal traces are held responsible for being the root cause of deposit formation. It is expected that the introduction of complex injection strategies and highly accurate but sensitive injection components into future engine generations will exacerbate the risk of dysfunction.

Because some types of IDIDs were only extensively observed in defined geographical areas, it was possible to associate the found deposits with a regional use of certain additives and their components or with occasional variations in fuel composition. Also after the introduction of the biodiesel quote to the European market problems of sticking injectors seemed to be increasing. However the numerous investigations on this research field also provided contradictory results [4, 5, 6, 7].

Generally a large number of deposit types, which may occur simultaneously and consist of multiple layers, have been distinguished and described in the literature. However the following deposits are considered to be particularly critical [1]:

- saponaceous deposits, or metal carboxylates
- polymeric amides
- organic polymers due to fuel oxidation processes

The mechanisms of deposit formation are different for different IDID types and may have several root causes. Most common and respectively classified as most dangerous are metal carboxylate salts (soaps or saponaceous deposits). They are closely followed by organic amides, in the literature identified as a polymerisation product of PIBSI-class detergents.

Metal carboxylate salts are resulting from reaction of sodium (and other alkali and alkaline earth metals like potassium, zinc, calcium) with a range of acids.

Regarding the polymeric amides, a number of investigators are ascribing a significant importance to a detergent of the PIBSI class (Polyisobutylene succinimide) which interacts with low molecular carboxylic acids such like formic acid, which is a typical decomposition product of fatty acid methyl ester (FAME). According to latest research, the tendency to form deposits depends primarily on the quality of the PIBSI based additives. Especially low molecular substances of this additive type cause the formation of deposits [10]. Both above mentioned

mechanisms are based on the results of FTIR spectroscopy analyses which show the formation of amide-group with simultaneous decreasing of imide band intensity.

The investigations carried out in the present study showed that even in the absence of additives deposits are generated. Here, unstable components of the fossil fuel have been identified as the decisive source [1]. Furthermore it was found, that the presence of FAME by itself is not required for the formation of deposits [1, 11].

Since the formation mechanisms of saponaceous deposits and polymeric amides are well known, the present study is mainly focused on organic polymeric deposits from both types of fuels fossil diesel and FAME. These deposit types are rarely definitely identified as a cause of injector failure and therefore classified as less dangerous, although there are several studies which investigate the affection of biodiesel to deposit formation.

Following objectives of the project "Fuel Alterations II" have been pursued:

- Comparative testing of surface analysis methods such as ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy), FTIR spectroscopy (Fourier Transformation Infrared), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy X-ray Photoelectron Spectroscopy) for investigations of the deposit composition and their structure
- Simultaneous analysis of fuels used for test bench operating and laboratory tests
- Theoretical studies on the influence of temperature, pressure and the oxygen content on the (aut-) oxidation of the fuel using an oxidation model
- Literature review to clarify the differences in the deposition tendency of different fuels (HVO, FAME, different batches of fossil diesel fuel)
- Laboratory tests to reproduce exemplarily deposits under defined conditions. Another important result of the laboratory scale study is a detailed monitoring of the used fuel. This gives an important basis to understand and characterize the formation of deposits on injection components. By applying specific analyzing methods, like the two-dimensional gas chromatography, slightest changes in the fuel composition were detected.
- Targeted checking of theoretical statements and laboratory tests results through experiments on an open-loop injection test bench. Using an injection test bench the depositional processes could be simulated and reproduced under defined engine loading conditions. The influence of component design and engine operating conditions could be specified. As part of a planned follow-up project, the impact of the identified effects on the deposit formation should be quantified in detail using the injection rate indicator. These measurements have been approved in the framework of the present project.

Generally four key messages to reduce the deposit formation tendency can be stated, which have been approved by the results of the project "Alteration of fuel properties II":

1. Avoid high fuel temperatures ($T < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Based on the results of the comprehensive literature study, the modeling of hydrocarbon oxidation was carried out. The oxygen concentration and the temperature of the fuel were examined as variables. Temperature is a very important influence factor on the oxidation rate. It has been shown that the oxidation process at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ is much faster than at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. This means, a reduction of the fuel temperature by 10 or 20 K leads to a significantly reduced formation of deposits. The modeling results were confirmed by injection bench tests.

2. Adapt / optimize diesel fuel composition and additives

In the numerous literature sources, the tendency to deposition and sediment formation was examined with the result that aromatic hydrocarbons (in particular some di- and tri-aromatics as well as hetero aromatics) play an essential role. The fuel and surface analyses carried out in the framework of this project confirm this statement. Accordingly, the paraffinic base fuels should be preferred. However, this conclusion needs to be further validated at engine-like conditions.

Furthermore, the influence of the DCA additives was examined for the formation of deposits. Thereby two types of detergents (different classes of PIBSI) were tested. The use of imides with low molecular weight hydrocarbon side chains should be avoided (eg DDSI), since in this case an extreme deposit formation was found.

3. Optimize the FAME concentration in blends

As above mentioned, the presence of FAME by itself is not required for the formation of deposits. The dangerous potential of the blends lies in the low oxidation stability of FAME and in the ability of FAME to solve polar high molecular materials. With the addition of FAME into the fossil fuel and under oxygen contact the formation of oxidation products in the blends was much faster than in pure hydrocarbon fuel. The oxidation products are highly polar due to the high oxygen content and can be solved very well in the polar FAME component itself. The processes of sediment formation and solubility of this sediment are in competition with each other. At low FAME blending rates increasing sediment mass is detected due to the low oxidation stability of FAME. However, further increase in the FAME blend rate leads to complete solution of the sediments. At higher biodiesel content, for example 30 % (V/V), the FAME molecules act as a solvent on the compact deposit layer, whereby it will be slightly dissolved, resulting in the voluminous and porous layer structure. This phenomenon is referred in the literature as B20-effect [14, 15, 16, 17]. Therefore, an increase of the FAME concentration in diesel-biodiesel blends above the limit of B20-effect could be advantageous.

This recommendation is based on the results of laboratory and bench tests of this project and relates solely to the reduction of the deposition tendency inside CR injectors. Impact on other fields such as exhaust gas treatment, lubricating oil dilution, storage stability of the fuel, are not considered here.

4. Reduce / avoid dissolved oxygen in the fuel

Since the fuel-related deposits are linked by the oxidation, the available oxygen in the fuel plays a very important role.

In laboratory tests it could be shown that a degassing of the fuel sample results in minor to no deposition formation. The generation of secondary aging products was controlled by the total acid number (TAN) measurements. Significantly lower values of TAN have been detected for degassed samples.

It is recommended to reduce the oxygen supply in the fuel or to avoid it completely, for example, by reducing fuel sloshing and the avoidance of free fuel/air contact surfaces during storage, refueling process and transport.

The following recommendations are derived from the results of the present study. An optimal combination of these measures is to be determined and verified in a follow-up project.

- Avoid high temperatures in the fuel tank and fuel system (reduction of the reaction rate), e.g. through:
 - Implementation of an efficient injector cooling
 - Apply fuel returncooling to tank
 - Avoid fuel piping along hot components
 - Short-term consumption of stressed fuel; no/reduced fuel return to the tank
 - Reduction of fuel leakage rates (reduce the amount of thermally stressed fuel) and reduction of leakage temperature
 - Prefer engine applications with decreased injection pressures (reduced temperature rise due to pressure relief in the control valve and the needle guidance leakage flow)
- Avoid contamination and metal entry into the fuel through:
 - Use of fuel-lubricated high-pressure pumps (avoid of lubricating oil contamination)
 - Use of plastic or coated tanks
 - Avoid critical coatings of fuel lines, eg with Zn
- Use of non-polar surfaces such as DLC (Diamond-like Carbon), WCC (tungsten (tungsten) carbide carbon) in critical areas, such as needle or control valve body
- Stabilization of biofuels / blends by the use of antioxidants

Within the project „Alteration of fuel properties II” reproducible analytical procedures were applied, which allowed a targeted analysis of IDID and revealed chemical pathways for IDID formation in correlation to the fuel composition.

At an injection test rig the deposit formation processes could be reproduced under simulated engine conditions allowing the characterisation of the fundamental deposit composition and the investigation of operational parameters on the generation of IDID.

As part of a planned follow-up project, the impact of the identified factors on the intensity of deposit generation is to be quantified in detail. The influence of the IDID on the operational characteristics of CR-injectors will be analysed using injection rate measurements.

2 Einleitung

Die Substitution mineralölbasierter Kraftstoffe durch Biokraftstoffe wird als eine Maßnahme zur Reduzierung der CO₂-Emissionen und Schonung fossiler Ressourcen angesehen. Die EU-Kommission verfolgt mit ihrem „Aktionsplan zur Förderung von Biokraftstoffen“ das Ziel, bis zum Jahr 2020 10 % der europaweit eingesetzten konventionellen Kraftstoffe durch biogene Kraftstoffe zu ersetzen. Zusätzlich begünstigen steigende Preise für fossile Kraftstoffe sowie Steuerbegünstigungen eine wachsende Nachfrage an Biokraftstoffen in der Europäischen Union.

In Deutschland werden momentan hauptsächlich Dieselkraftstoff/Biodiesel-Blends, zum Teil auch Biodiesel und Rapsöl als Reinkraftstoffe als Dieselkraftstoff-Substitute eingesetzt. Der Trend geht EU-weit zu steigenden Anteilen an Biodiesel-Blendkomponenten im Dieselkraftstoff. Mit steigenden Anteilen an Biokomponenten sind verstärkt Ablagerungen in Einspritzkomponenten beobachtet worden (s. Abbildung 3-1), insbesondere im Zusammenhang mit bestimmten DD-Additiven, die typischer Weise in Dieselkraftstoff nach EN 590 Verwendung finden. Für viele Rückläufer aus dem Feld gibt es bisher keine schlüssige Erklärung für die aufgetretenen Ablagerungen. In einem 6-monatigen FVV-Vorprojekt „Kraftstoffveränderungen“, Projekt-Nr. 1063, welches von renommierten Komponentenherstellern initiiert, von der FVV finanziert und am LKV der Universität Rostock bearbeitet worden ist, wurden zunächst die Anwendbarkeit und Aussagekraft verschiedener Analysetechniken auf Kraftstoffablagerungen an Einspritzkomponenten untersucht.

Die wissenschaftlich fundierte Aufklärung der Bildungsmechanismen und Einflussgrößen die zur Ablagerungsbildung an Einspritzkomponenten führen, soll Motorherstellern Wege aufzeigen, Ablagerungen im Biokraftstoff- oder Biokraftstoffblendsbetrieb deutlich zu minimieren bzw. zu vermeiden. Damit kann das Vertrauen der Motorhersteller und Anwender in die Unbedenklichkeit von Biokomponenten gestärkt werden und eine wichtige Grundlage für die Einführung höherer Blendanteile in Dieselkraftstoffen im On- und Off-highway-Bereich geschaffen werden.

3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die Einführung schärfer werdender Emissionsgesetze erfordert eine stetige Weiterentwicklung der dieselmotorischen Brennverfahren. Im Zusammenhang mit der Einführung von Hoch-AGR-Konzepten zur weiteren Stickoxidreduzierung ist eine Anhebung der Einspritzdrücke zur Kontrolle der Ruß-Emissionen und des Wirkungsgrades zwingend erforderlich. Ausgehend von den aktuell in Serie befindlichen Dieseleinspritzsystemen mit Systemdrücken von etwa 2.000 bar konzentrieren sich System- und Motorenhersteller derzeit auf die Entwicklung von 2.500 - 3.000 bar Einspritzsystemen. Aufgrund der Tatsache, dass Drucksteigerungen zwangsläufig höhere erforderliche Antriebsleistungen nach sich ziehen und gleichzeitig Forderungen nach einer CO₂-Reduktion von Verbrennungsmotoren zu erfüllen sind, gilt es, extrem effiziente und verlustarme Einspritzkomponenten zu entwickeln. Der Einsatz komplexer Spritzstrategien mit bis zu fünf Einspritzungen pro Arbeitstakt setzt darüber hinaus eine hochgenaue Dosierung kleiner und großer Einspritzmengen sowie eine sehr gute Wiederholgenauigkeit voraus. Die Umsetzung dieser Forderungen resultiert in zunehmend komplexeren Komponenten, deren sichere Funktionalität nur durch die Einhaltung äußerst enger Toleranzgrenzen – insbesondere im Bereich von Führungen bewegter Teile – gegeben ist. Bei einem typischen Düsennadelspiel von PKW- und NKW-CR-Injektoren von ca. 2 - 4 µm können Ablagerungen von wenigen µm bereits erheblichen Einfluss auf das Betriebsverhalten des Injektors haben. Denkbare Folgeerscheinungen wären erhöhte Emissionen und rauer Motorlauf aufgrund von Beeinträchtigungen im Timing des Injektors bzw. veränderten Einspritzmengen sowie auch schwere Motorschäden durch dauerhaft falsch einspritzende Injektoren oder klemmende Nadeln/Ventile (bei CR-Systemen Gefahr extrem großer Einspritzmengen). Abbildung 3-1 zeigt beispielhaft Ablagerungen auf Bauteilen eines CR-Injektors mit mehreren Tausend Betriebsstunden im Vergleich zu Bauteilen eines neuwertigen Injektors, wie sie am LKV der Universität Rostock ermittelt wurden. Man erkennt deutlich eine dünne, teilweise lackartige Schicht rötlich/bräunlicher Ablagerungen. Bezüglich des gelaufenen Injektors lagen keine Auffälligkeiten des Betriebsverhaltens vor.

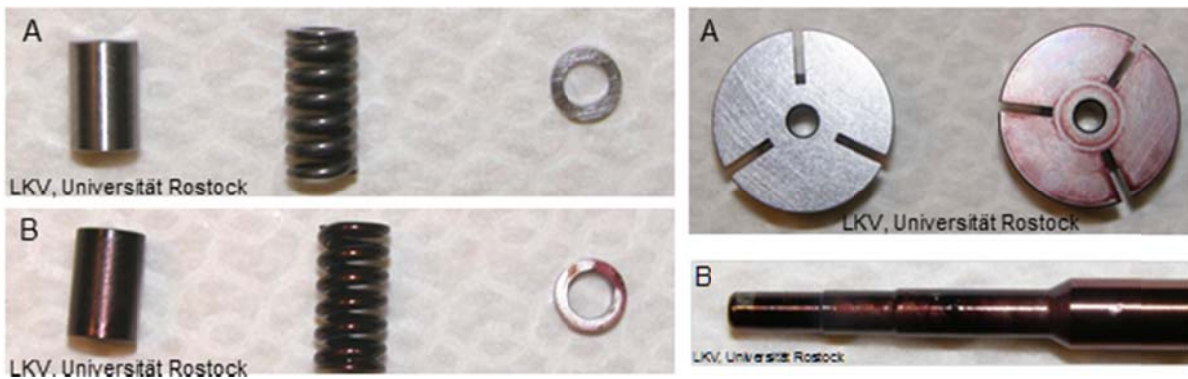


Abbildung 3-1: Vergleich von Injektorbauteilen eines neuwertigen (A) und gelaufenen (B) CR-Injektors; rötlich/bräunliche Ablagerungen auf Teilen von Injektor B

Bisher bekannte Publikationen ([16] a) identifizieren injektorinterne Ablagerungen als Polymere und Kraftstoffoxidaionsprodukte, die auf Wechselwirkungen von Bio-kraftstoffanteilen mit etablierten Additivkomponenten (z. B. Polyisobutylensuccinimid, PIBSI) zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass der Biokraftstoffanteil in Dieselmotorkraftstoff nach DIN EN 590 derzeit bis zu 7 % betragen darf und der Marktanteil biogener Kraftstoffe in verschiedenen Stufen bis zum Jahr 2020 auf ca. 10 % erhöht werden soll (EU-Richtlinie 2009/28/EG) sowie die weiter steigende Komplexität der Einspritzkomponenten, lässt eine Zunahme von kraftstoffablagerungsbedingten Problemen erwarten. Vor diesem Hintergrund existiert seitens der Komponenten- und Motorhersteller ein vermehrtes Interesse an einer wissenschaftlichen Untersuchung der chemisch-physikalischen Vorgänge, die zu den beobachteten Ablagerungen führen sowie deren Sensitivität auf äußere Parameter (Temperatur, Druck, Materialien).

Das Vorhaben beinhaltet folgende Teilziele:

- Identifikation der Ablagerungen an ausgewählten Musterteilen
- Nachbildung der Ablagerungen im Labormaßstab
- Ermittlung der Einflussparameter auf Art und Umfang der Ablagerungen
- Analyse der Ablagerungsbildung für ausgewählte Konfigurationen und Testbedingungen unter motornahen Bedingungen (Temperaturen bis 165 °C, Drücke bis 2500 bar)
- Bestimmung repräsentativer Entstehungsmechanismen anhand von Leitsubstanzen, Modellierung der Ablagerungsvorgänge, Validierung im Labormaßstab
- Definition von Maßnahmen zur Reduzierung der Ablagerungsneigung an Einspritzkomponenten

Die in der Vorstudie „Kraftstoffveränderungen“ (FVV-Projekt.-Nr. 1063) als geeignet ermittelten Analysemethoden zur Charakterisierung der Ablagerungen und Kraftstoffe wurden in dem beantragten Projekt zu einer umfassenden systematischen Analyse der Ablagerungstypen und -mengen eingesetzt. Die zu analysierenden Ablagerungen stammten dabei von umfangreichen Versuchen im Chemielabor, durch die die grundsätzlichen Abhängigkeiten

der Parameter Temperatur, Kraftstoffparameter und möglicher Katalysatoren auf die Ablagerungsbildung ermittelt wurden. Darauf aufbauend erfolgte eine Erweiterung der Versuchsmatrix auf motornahen Bedingungen. Neben realen Einspritzkomponenten kamen hierfür auch modifizierte Injektoren mit Grenzsteuer-ventilen zum Einsatz.

4 Stand des Wissens – Einflussgrößen auf die IDID-Bildung

In diesem Kapitel werden die Ablagerungen (IDID – Internal-Diesel-Injector-Deposits), die Ablagerungsquellen und die Mechanismen der Ablagerungsentstehung systematisch untersucht und kategorisiert. Weiterhin werden die Erkenntnisse der recherchierten Literaturstellen zusammengefasst.

In der Abbildung 4-1 sind die Ablagerungen und deren Quellen systematisiert. Als gefährlichste Ablagerungen werden Metallcarboxylate (Seifen) angesehen. Als Quellen sind Alkali sowie Erd-Alkali- Metalle (Na, K, Ca [8], [12], [34], [39], [46], [62], [63], Zn [8], [11], [29], [58], [21]) identifiziert worden, die mit den säurehaltigen Komponenten des Kraftstoffes reagieren. Trotz der „weichen“ Beschaffenheit dieser Ablagerungen wurden vor allem auf dem US-Markt Motorenprobleme mit diesem Ablagerungstyp in Verbindung gebracht [21].

Als weitere IDID Quelle werden vor allem Additive bzw. Detergentien der PIBSI (Polyisobutylen-succinimid) Klassen mit hohem Anteil an niedermolekularen Strukturen angesehen. Auch die Zusammensetzung und Struktur des Amin-Anteils soll auf die Ablagerungsbildung einen maßgeblichen Einfluss haben [63]. Derartige Ablagerungen werden vor allem für den EU-Markt als relevant betrachtet.

Abgesehen von der Additivierung verursacht fossiler Diesel als Kohlenwasserstoffgemisch selbst die Ablagerungsbildung. Dieses konnte anhand am LKV durchgeführter Prüfstandsversuche gezeigt werden. Dabei weisen verschiedene Dieselmotoren (Hersteller, Charge, Rohölqualität etc.) Unterschiede bei den Ablagerungsdicken auf. Als Ablagerungsursache wurden hier die Oxidationsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Alterungsprodukte identifiziert.

Neben dem fossilen Diesel wird auch der Biodiesel als Ablagerungsquelle aufgeführt. Die geringere Oxidationsstabilität des FAME führt dazu, dass mehr Oxidations- und Polymerisationsprodukte bei der Alterung entstehen. Diese bleiben jedoch in der flüssigen Phase, da FAME selbst eine hohe Polarität aufweist. Omori in [28] konnte mit der FTIR-Spektroskopie FAME-Strukturen auf den Injektorenbauteilen identifizieren und eine starke Ablagerungsbildung im Feldtest bei Nutzung von FAME aufzeigen. Krahl in [27], [18], [19] hat ebenfalls die Oligomerbildung in den Biokraftstoffen anhand der UV-Vis-Spektroskopie untersucht und beweisen können. Ogawa in [40] hat mit Hilfe der GPC die Fraktionierung des gealterten Biodiesels durchgeführt und mit ESI-MS (Elektronen-Spray Ionisation Massenspektroskopie) FAME-Dimere C34-C38 identifizieren können.

Weiterhin werden Kraftstoffgemische (Blends) hinsichtlich ihres Potenzials zur Ablagerungsbildung betrachtet. Fang [32], Krahl [19], [27] und Omori [28][28] haben einen sogenannten B20-Effekt festgestellt. Kraftstoffgemische aus fossilem Diesel und FAME wiesen ein Maxi-

zum der Sedimentmenge bei einem Biodieselgehalt von 7 bis 20% auf. Die Lage des Maximums variiert nach [19] in Abhängigkeit von:

1. Der Zusammensetzung und Stabilität des eingesetzten FAME,
2. der Löslichkeitseigenschaften des fossilen Dieselkraftstoffes (z.B. Schwefel- und Aromatengehalt) und
3. den eingesetzten Additiven.

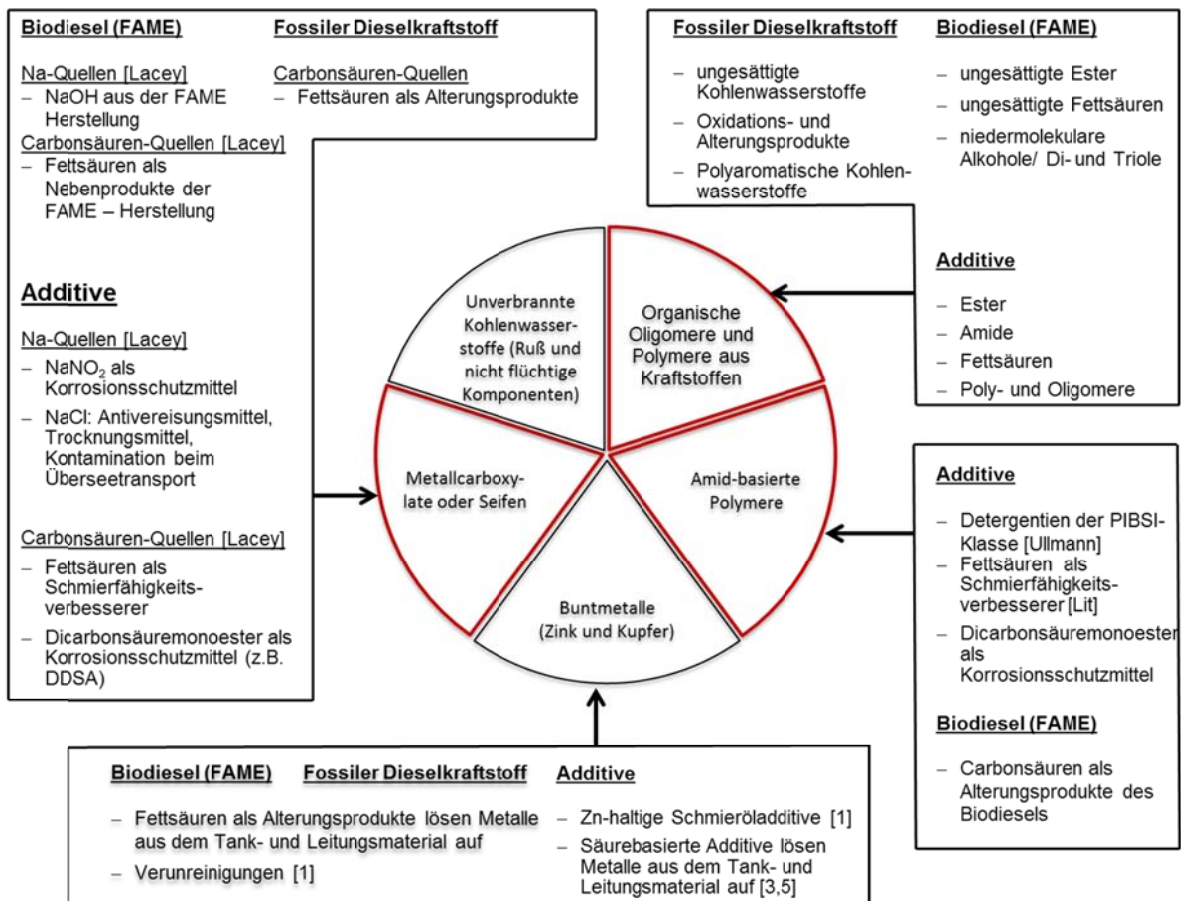


Abbildung 4-1: Ablagerungstypen und deren Quellen

Nachfolgend werden die zuvor in Kurzfassung beschriebenen Ablagerungsquellen und Mechanismen zur Ablagerungsentstehung detailliert behandelt.

4.1 Fossiler Dieselkraftstoff als Ablagerungsquelle

Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen in Injektoren oder anderen Bauteilen, verursacht durch fossile Energieträger (Diesel, Jet Fuel, Schweröle), sind kein neues Phänomen [41]. Dennoch hat sich die Ablagerungsproblematik aufgrund einer gestiegenen Sensitivität moderner Injektoren und Brennverfahren in jüngerer Zeit verstärkt. Dazu kamen weitere Faktoren, die den Einfluss auf die Ablagerungsbildung im fossilen Diesel forcierten [41]:

1. Beimischung von Biodiesel,
2. Hydrotreatment (schwefelfreie Kraftstoffe),

3. höhere Einspritzdrücke und damit verbundene höhere Systemtemperaturen.

Diese Faktoren allein stellen jedoch nicht die Hauptursache der Ablagerungsbildung dar. Diese können lediglich die Ablagerungsneigung verschärfen oder entschärfen [41]. Bei Untersuchungen zur Neigung der Kraftstoffe hinsichtlich der Ablagerungsbildung wurde ein „Kraftstoffdilemma“ festgestellt [52]. Resultierend aus den Ergebnissen wurden Kraftstoffe in zwei Klassen unterteilt:

1. oxidativ instabile Kraftstoffe

Diese Kraftstoffe bilden Gum und oxidieren auf dem peroxidischen Weg, bilden aber trotz alledem keine oder sehr wenig Ablagerungen. Die Oxidationsstabilität wird mit gängigen Untersuchungsmethoden wie der PetroOXY (ASTM 7545, EN 16091) oder Rancimat-Methode (EN 14112 und EN 15751 für Blends) bestimmt. Die Zugabe von Antioxidantien (Hochtemperatur-Antioxidantien) verbessert die Oxidationsstabilität.

2. oxidativ stabile Kraftstoffe

Diese oxidativ stabilen, aber thermisch instabilen Kraftstoffe bilden praktisch kein Gum und peroxidische Produkte, aber größere Menge an Ablagerungen. Die Neigung des Kraftstoffes zur Ablagerungsbildung wird für Kerosine mit dem JFTOT (Jet Fuel Thermal Oxidation Tester, ASTM 3241) bestimmt. Bei thermisch instabilen Kraftstoffen zeigen Antioxidantien keine Wirkung auf die Ablagerungsbildung.

Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Ablagerungsneigung der Kraftstoffe von der Anwesenheit bestimmter Substanzen abhängt. Die entstehenden Substanzen sind di- und polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Heteroverbindungen (Stickstoff, Sauerstoff). Diese bilden sich vermehrt beim katalytischen Cracking schwerer Erdölfraktionen und werden bei der Herstellung des Tankstellendiesels (Straight Run Fraktion) in den Raffinerien beige-mischt. Laut [35] wies der Straight Run Dieselkraftstoff in einer Langzeitstudie (16 Monate) eine höhere Lagerungsstabilität und geringere Tendenzen zur Sedimentbildung auf gegenüber Kraftstoffen die Anteile, aus Crackprozessen enthalten.

Die Sediment- und Ablagerungsbildung durch Komponenten des fossilen Diesels wurden bereits 1987 von Pedley et al [35], [36], [37], [38] und 1992 von Stavinoha [13], [55] erforscht. Nach Pedley führt der nachfolgend beschriebene Mechanismus zur Sediment- und Ablagerungsbildung (s. Abbildung 4-2). Polyaromatische Kohlenwasserstoffe der Phenolengruppe oxidieren zu den Phenalenonen. Phenalenone reagieren mit den heterocyclischen aromatischen Indolen zu Indolyphenalenen. Dabei können bis zu 3 Indolmoleküle mit dem Phenalenmolekül verbunden sein. Die Indolyphenalene sind kraftstofflöslich und haben eine Molmasse von 295 bis 525 g/mol (ohne Alkylreste). Sie reagieren in der Anwesenheit von Säuren oder durch weitere Oxidation zu kraftstoffunlöslichen Produkten (Sedimenten). Ein

maßgeblicher Faktor bei der Sedimententstehung ist insbesondere die Anwesenheit von Sulphonsäuren. Die Menge und die Geschwindigkeit der Sulphonsäurenentstehung (z.B. Oxidation der Mercaptane [74]) ist dementsprechend ein geschwindigkeitslimitierender Faktor bei der Sedimententstehung. Der von Pedley et al. vorgeschlagene Mechanismus [35], [36], [37], [38] wurde in der Literatur oft diskutiert [50]. Der Mechanismus wird aufgrund der Involvierung der Sulphonsäuren kritisch betrachtet. Angesichts des gesetzlich limitierten Schwefelgehaltes in Dieselmotorkraftstoffen (< 10ppm [15]), sollte Schwefel keine maßgebliche Rolle bei den diversen Kraftstoffveränderungsprozessen darstellen. Ergebnisse eigener Untersuchungen bestätigen jedoch einige Aspekte des von Pedley et al. vorgeschlagenen Mechanismus wie:

1. die Involvierung von Aromaten in der Sedimentbildung (keine Sedimente im HVO).
2. die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff in den untersuchten Ablagerungen (durch die Oberflächenanalysemethoden wie ESCA, ToF-SIMS, REM-EDX),
3. Reaktionen der Schwefelverbindungen im Kraftstoff (Änderung der Signalintensität bei ICP-OES Messungen),
4. feste Molmassenverteilung in den Sedimenten (HPLC-Analyse) und
5. eine feste C,H,O-Zusammensetzung der Sedimente unabhängig von der Alterungsdauer (Elementaranalyse).

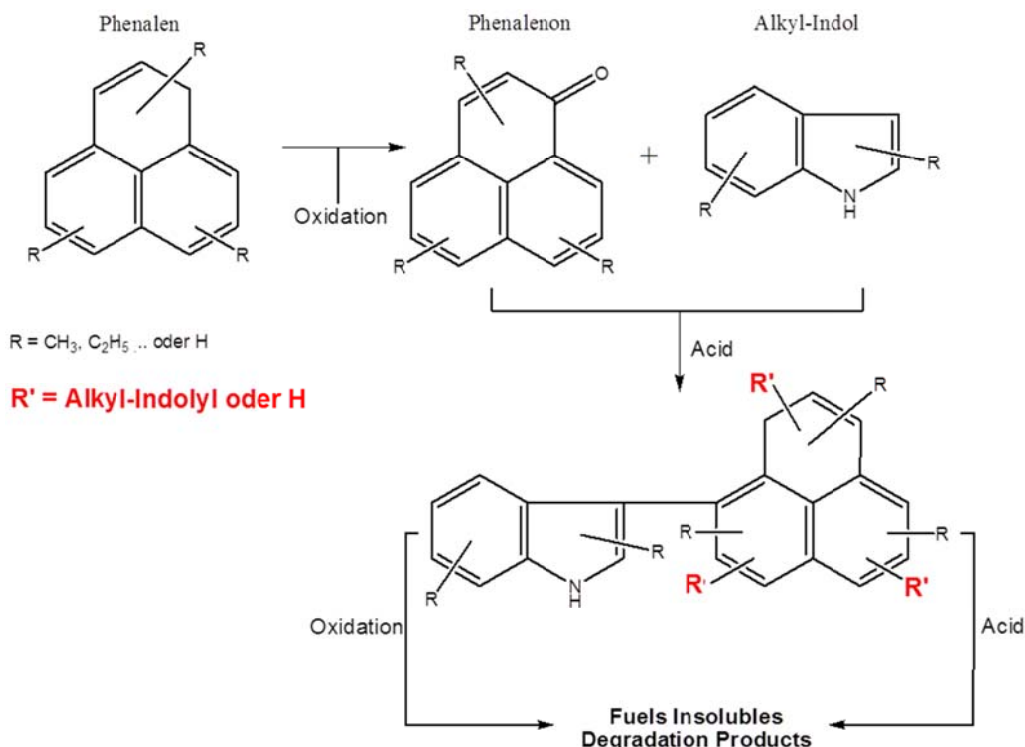


Abbildung 4-2: In [35], [36], [37], [38] und [54] vorgeschlagener Reaktionsablauf bei der Sedimententstehung im fossilen Dieselmotorkraftstoff

Als Ursache für die Ablagerungsentstehung wurde die Oxidation instabiler Kraftstoffkomponenten identifiziert. Die Dotierung der Kraftstoffe mit Peroxiden führte zu höheren Ablage-

rungsdicken. Diese oxidierten Spezies führen zur Sediment- und Ablagerungsbildung. Die anhaftenden Ablagerungen könnten durch Reibung gelöst werden und die Einspritzlöcher „verstopfen“ [55]. Die Anwesenheit von schwefelhaltigen Substanzen (hier Di-tert-Butyl-disulfid) führte ebenfalls zur schnellen „Injektorverstopfung“. Des Weiteren konnten neben Schwefel auch Eisensulfate mittels REM-EDX-Analyse identifiziert und eine Korrelation zwischen dem Break Point (Cracking-Punkt) des Kraftstoffes und der Ablagerungsneigung festgestellt werden. Je höher der Break Point liegt, desto weniger Ablagerungen entstehen beim Betrieb des Motors mit diesem Kraftstoff.

Stavinoha et al. [55] hat 1995 die Ablagerungsbildung auf heißen Metalloberflächen und die Entstehung von Alterungsprodukten untersucht und anhand der gewonnenen Ergebnisse einen Mechanismus zur Ablagerungsbildung abgeleitet, der für Kraftstoffe wie Benzin, Diesel und Jet Fuel gelten soll. Die von Stavinoha verwendete Terminologie wird im vorliegenden Bericht übernommen [55]:

- Mikropartikel – Partikel, die sich durch poröse Materialien rausfiltern lassen (*engl.* Insoluble), u.a. Gum.
- Sedimente – agglomerierte Partikel, die sich auf dem Boden absetzen.
- Oberflächenablagerungen – kraftstoffunlösliche Produkte, die auf den heißen (Metall-) Oberflächen nach einem der folgenden Mechanismen entstehen:
 - a. **(Aut)-Oxidation:** selbst-beschleunigte Oxidation der Kraftstoffe, die nicht direkt die Oberflächen involviert, typisch bei der Lagerung, Langzeitversuche bei der Umgebungstemperatur oder bei den forcierten Tests unter 150°C.
Dabei verlaufen Reaktionen wie Oxidation auf dem peroxidischen Weg, Kondensation, Veresterung, Säure-Base Reaktionen mit der Entstehung kraftstoffunlöslicher Mikropartikel. Diese Reaktionen laufen in jedem Kraftstoff ab und können anhand diverser Methoden (Säurezahlmessung, Verseifungszahlmessung usw.) verfolgt werden.
 - b. **Thermische Oxidation:** charakterisiert die Entstehung der Ablagerungen auf den heißen Metalloberflächen beim fließenden Kraftstoff (Wärmeübertrager, Injektoren, Einspritzdüsen). Die Oberfläche ist bei der thermischen Oxidation direkt in den Prozess involviert, die Temperaturen liegen um 200°C und höher. Für die Untersuchung wird JFTOT eingesetzt, bzw. modifizierte Varianten von JFTOT wie z.B. HLPS (Hot Liquid Process Simulator) und STHE (Single Tube Heat Exchanger).

- c. **Pyrolyse:** Kraftstoffzerersetzung und thermo-oxidative Ablagerungen auf sehr heißen Oberflächen, typisch für die Ablagerungen in den Spritzlöchern der Injektoren und in der Verbrennungskammer.

Die Oberflächenanalyse mit ESCA zeigt, dass die Ablagerungen eine Schicht aus hochoxidierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen darstellt und Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Ether-Funktionalgruppen beinhaltet und als Entstehungsprozess auf eine Aut-Oxidation zurückgeführt werden kann [55]. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen lässt sich zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen der Metalloberfläche und dem Mechanismus der Ablagerungsentstehung besteht. Generell wird angenommen, dass Partikel die sich auf Oberflächen absetzen, sich vorerst in der flüssigen Phase bilden (im Kraftstoff) und das Absetzen der Partikel in folgenden Schritten abläuft [55]:

1. Unlösliche Substanzen koaleszieren zu Mikropartikeln (Durchmesser etwa 1000 Å) in der flüssigen Phase
2. Absetzen der Mikropartikel auf der Oberfläche oder
3. weiteres Wachstum und Agglomeration zu Makropartikeln (1-3 µm)
4. Ablagerung der Makropartikel auf der Oberfläche

Die Theorie von Pedley et al. [54], [35]-[38] und die Untersuchungen von Stavinoha [13], [55] entsprechen dem älteren Standard bezüglich der Kraftstoffzusammensetzung, hinsichtlich des höheren Schwefel- und Heteroatomgehaltes. Diverse Studien belegen, dass die polaren Heteroatomverbindungen (Oxigenate, Stickstoff und Schwefelverbindungen) selbst in Spurenkonzentrationen die Kraftstoffeigenschaften wie Schmierfähigkeit, Lagerungsstabilität, thermische Stabilität, Neigung zur Ablagerungsbildung, Quellverhalten in Bezug auf Aufschwellen der Dichtungsmaterialien usw. beeinflussen [65], [66], [67], [69], [71]. Die Oxidative Änderung verläuft bei den meisten Substanzen oft viel schneller als in der Kraftstoffbasis. Die Produkte sind allerdings aufgrund der geringen Menge schwer identifizierbar. Durch eine Kombination aus Extraktion und HPLC kann man die Spurenspezies isolieren und identifizieren. Nach der Isolierung wurden im Dieseldieselkraftstoff Carbazole, Alkylindole, Naphthaline, Alkylbenzozamine und Polyaromaten (Fluorene, Antracene, Phenantrene) identifiziert [66]. Dieseldieselkraftstoff mit hohem Gehalt an Carbazolen und Indolen zeigt beispielweise eine höhere Neigung zur Ablagerungsbildung [66]. Zudem wurden Phenole in allen Kraftstoffen festgestellt. Die Variation der Stickstoffverbindungen war dagegen wesentlich stärker ausgeprägt, sowohl strukturell als auch quantitativ. Die „finger print“-Isolierung der polaren Spezies aus dem Kraftstoff kann eine Aussage zur Ablagerungsbildung liefern.

Die zuvor beschriebene Theorie von Stavinoha wird von Venkataraman et al. [53] bestätigt. Die Feldemission-REM-Aufnahmen zeigen kleine runden Teilchen, die zu fraktalen Strukturen auf der Oberfläche aufgebaut sind. Weiterhin deuten große Porosität und freie Metall-

oberflächen darauf hin, dass sich zuerst Partikel in der flüssigen Phase bilden und erst danach auf die Oberfläche ablagern.

Die Neigung zur Ablagerungsbildung ist durch die Komposition der Kraftstoffe und der Metalloberflächen bestimmt [55]. Verschiedene Kraftstoffe weisen unterschiedliche Mengen an reaktiven Spezies auf die zur SMORS-Entstehung führen. Die Entstehung von SMORS (Soluble-Makromolecular-Oxidatively-Reactive-Species) wurde als Zwischenschritt bei der Sediment- und Ablagerungsbildung untersucht und durch verschiedene Methoden nachgewiesen [51], [52] und [76]-[83]. Die Sediment- und Ablagerungsentstehung ist eine Kombination der chemischen und physikalischen Vorgänge (s. Tabelle 4-1) [75]. Reaktionsfreudige Komponenten des Dieselkraftstoffes oxidieren während Lagerung durch ständigen Sauerstoffkontakt aus der Umgebung (Sauerstofflöslichkeit im Dieselkraftstoff liegt bei etwa 70 ppm und höher [41]). Diese Oxidationsprodukte (SMORS) sind kraftstofflöslich, polar und weisen einen erhöhten Heteroatomgehalt auf. SMORS reagieren weiter miteinander oder mit anderen Oxidationsprodukten (z.B. Säuren) und bilden Sedimente, die höhere Molmassen aufweisen und aufgrund der steigenden Polarität nicht mehr kraftstofflöslich sind. Die unlöslichen Produkte agglomerieren zu 1000-5000 Å großen Teilchen, die aufgrund des hohen Molekulargewichtes in Form von Sedimenten ausfallen. Weiterhin führen lokal erhöhte Temperaturen (z.B. in Verdampfern, in heißen Kraftstoffleitungen bei einem Strahltriebwerk, innerhalb eines Injektors, auf heißen Reagenzglaswänden bei Laborversuchen) zur Pyrolyse [75].

Tabelle 4-1: Chemische und physikalische Prozesse bei der Ablagerungsentstehung

Chemische Prozesse	Physikalische Prozesse
Dieselmkraftstoff	Agglomeration / Koaleszenz <ul style="list-style-type: none"> • der unlöslichen Produkte zu Partikeln 1000-5000 Å
SMORS <ul style="list-style-type: none"> • Oxidationsprodukte des Kraftstoffes • Kraftstofflöslich und polar • Anreicherung mit O, N, S 	Anhaften <ul style="list-style-type: none"> • an Wänden und Kraftstoffleitungen
unlösliche Produkte <ul style="list-style-type: none"> • Kraftstoffsedimente • hohes Molekulargewicht 500 g/mol 	Temperatureffekte <ul style="list-style-type: none"> • extensive Oxidation bei hohen Temperaturen • Verkokung

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • hoher Heteroatomgehalt | |
|--|--|

Da der Mechanismus der Ablagerungsentstehung die thermische Oxidation involviert, ist die Geschwindigkeit des Prozesses und die Menge der Ablagerungen durch die Sauerstoffverfügbarkeit limitiert, vorausgesetzt der Kraftstoff beinhaltet keine durch die Lagerung entstandenen Alterungsprodukte. So wurden beim Begasen des Kraftstoffes mit Stickstoff keine signifikanten Ablagerungsmengen festgestellt [55].

In der Arbeit von Webster et al.[64] wurde die Bildung von Furanonen berichtet. Diesel wurde einerseits hinsichtlich der Partikel-, Gum- und Ablagerungsbildung und andererseits hinsichtlich des Absinkens der Oberflächenspannung untersucht und sowohl dynamischen (Durchflusstestanlage) als auch statischen (PetroOxy) thermischen Stress unterzogen. Als Oxidationsprodukte wurde Furanone (aus Alkanen) und Benzofuranone identifiziert. Deren Entstehung wurde bis dato noch nicht für reale Kraftstoffe berichtet bzw. nur in Verbindung mit Vorentflammungstemperaturen untersucht. Durch ihre Ester-Funktionalgruppe ähneln die Furanone dem FAME und können einige Qualitätsprobleme verursachen (Oxidationsstabilität). Die Ester-Funktionalgruppe liefert außerdem eine Tensidfunktionalität, wobei die Oberflächenspannung sinkt und sich die Löslichkeit von Wasser im Kraftstoff erhöht. Die Furanone können zudem auch als SMORS fungieren. Die Entstehungsmechanismen unterscheiden sich je nach Struktur der vorliegenden Kohlenwasserstoffe. Aus Alkanen entstehen über Säuren tertiäre Oxidationsprodukte wie Alkyldihydrofuranone. Bei den Alkylaromaten wird die Seitenkette oxidiert und durch die Ringschlussreaktionen zu den Benzofuranonen umgewandelt. Die Menge und der Oxidationsgrad der Furanone hängen direkt mit den Versuchsbedingungen zusammen. Es wurde festgestellt, dass dynamisch gestresster Kraftstoff bei niedrigeren Temperaturen und kürzerer Laufzeit die gleiche Menge und die gleichen Produkte liefert wie statisch gestresster Kraftstoff bei höheren Temperaturen und/oder über längerer Versuchsdauer. Dieses Phänomen wird auf folgende Ursachen zurückgeführt:

1. Erneute Sättigung des Kraftstoffes mit Sauerstoff beim Abkühlen und bei der Rückführung in den Tank
2. Anreicherung des Kraftstoffes mit den Oxidationsprodukten/ Alterungsprodukten

Zusammenfassung:

- Sedimente und Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen entstehen aus oxidierten aktiven Kraftstoffkomponenten (Aromaten, Heteroverbindungen)
- Sedimente und Ablagerungen entstehen in der flüssigen Phase durch Koaleszenz und Agglomeration kraftstoffunlöslicher Substanzen. Dabei laufen folgende Vorgänge ab: Kraftstoffkomponenten → SMORS → unlösliche Oxidationsprodukte → Sedimente und Ablagerungen
- Durch die Molmassenzunahme setzen sich die Partikel auf den Oberflächen ab oder koaleszieren zu noch größeren Partikeln, die im Filter zurückgehalten werden oder auf den Tankboden fallen.
- Die Heteroverbindungen zeigen trotz Spurenkonzentration erheblichen Einfluss auf die Kraftstoffcharakteristiken, u.a. auf die thermische Stabilität und Ablagerungsbildung.
- Schwefelverbindungen spielen vor allem in hohen Konzentrationen eine entscheidende Rolle bei der Ablagerungsbildung, aber auch bei niedrigen Konzentrationen (entsprechend der Kraftstoffnorm DIN EN 590)
- Die Sauerstoffverfügbarkeit limitiert die Ablagerungsbildung.
- Die Neigung zur Ablagerungsbildung hängt von der Kraftstoffzusammensetzung und bei hohen Temperaturen (Pyrolyse-Temperaturen) auch von der Zusammensetzung der metallischen Oberfläche ab [55].
- Höhere Temperaturen verursachen höhere Ablagerungsmengen.
- Zur Analyse der Kraftstoffe und Ablagerungen wurden diverse Methoden angewandt: GC-MS, HPSEC (kombiniert mit Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Festphasenextraktion), Ermittlung der Kraftstoffcharakteristiken (Säurezahl, Verseifungszahl, Oxidationsstabilität, Strukturgruppenanalyse), REM-EDX, ESCA, ToF-SIMS, FTIR-Spektroskopie, ATR-Spektroskopie, Pyrolyse-FIMS, 3D Konfokal Mikroskopie. Viele dieser Methoden wurden auch in der vorliegenden Arbeit zur Kraftstoff- und Belagsanalyse herangezogen.

4.2 Biodiesel als Ablagerungsquelle

Bei der Entstehung von IDID wird auch dem Biodiesel eine wichtige Rolle zugeschrieben. Die Oxidationsstabilität des Biodiesels allein ist nicht ausschlaggebend für die Ablagerungsentstehung. FAME als oxidativ instabile Kraftstoffkomponente kann aber als Initiator bei der Belagsentstehung wirken [43]. Der Belag wird allerdings aufgrund seiner Löslichkeit in den Blends (Kraftstoffgemisch aus fossilem Diesel und FAME) von den Injektorbauteilen „weggespült“, sodass keine FAME-Strukturen in den Ablagerungen identifiziert werden können.

In vielen publizierten Arbeiten wird Biodiesel als Ablagerungsquelle genannt [6], [10], [27], [28], [56], [61], [73], obwohl die Unterschiede in der FAME-Qualität und bei der Versuchs-

durchführung (XUD9-Test, DW10-Test, Tests mit CR Injektoren) zu keiner eindeutigen Aussage führen [6], [10]. Allgemein bilden die FAME mit dem höheren Anteil an ungesättigten Bindungen mehr Ablagerungen [6], [27], [28], [32], [40], [57].

Bei der Oxidationsrate spielt die Anzahl der bis-Allyl-Kohlenstoffatome eine entscheidende Rolle [61]. Nicht nur die Zusammensetzung (RME, SME, SoME, CME u.s.w.), sondern auch Herkunft, Charge, Lagerungs- und Transportbedingungen spiegeln sich in dem Belagsbildungspotential wieder [6], [10], [23], [31], [34], [58]. Durch den Gehalt an natürlichen Antioxidantien wird die Lagerungs- und Oxidationsstabilität beeinflusst und kann als Erklärung für die Unterschiede in den einzelnen Biodieselchargen herangezogen werden [32], [61]. Natürliche Antioxidantien (Tocopherole, Carotinoide) sind stabil genug um den Umesterungsprozess zu überstehen, werden aber bei der Reinigung entfernt. Aus diesem Grund weisen gereinigte FAME eine geringere Stabilität auf [61]. Des Weiteren werden unter Einwirkung von UV-Licht die Antioxidantien zerstört, was wiederum die Oxidationsstabilität des FAME verringert [32]. Problematisch ist aber die Identifikation der FAME-Strukturen auf den Oberflächen und im Kraftstoff. Trotz Einsatzes der FTIR-Spektroskopie kann keine eindeutige Zuordnung der Zersetzungsprodukte (z.B. Dicarbonsäuren), die sowohl aus dem gealterten FAME als auch aus den Additiven stammen können, vorgenommen werden [11].

Der Mechanismus der Belagsentstehung beim Motorbetrieb mit FAME entspricht dem klassischen Mechanismus der (Aut-) Oxidation der Kohlenwasserstoffe auf dem Peroxid-Weg. Als (Aut-) Oxidation bezeichnet man einen Prozess, bei welchem es sich um eine Radikalkettenreaktion handelt, die durch das Einwirken von Licht oder Wärme (exogene Faktoren) oder durch die Anwesenheit von Oxidationspromotoren wie Schwermetallspuren (endogene Faktoren) initiiert werden kann [17]. Die Oxidationsprodukte und deren Pyrolysepolymere, die durch hohe Temperaturen auf den Metall- und Glasoberflächen entstehen, wurden ebenfalls als Ablagerungen durch verschiedene Methoden identifiziert [28], [32], [40]. Bei der (Aut-) Oxidation entstehen als erstes die Peroxidradikale und Peroxide, die nach einer kurzen Induktionszeit eine bestimmte Menge erreichen und als Autokatalysatoren wirken und den weiteren Verlauf der Reaktion bestimmen [25], [26]. Daraus bilden sich als sekundäre Reaktionsprodukte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren auf der einen Seite und Dimere des Eduktes auf der anderen Seite. Schematisch ist die oxidative Zersetzung von Linolsäuremethylester (LME) in der Abbildung 4-3 dargestellt [40]. Der Mechanismus der Radikalentstehung an dem bis-Allyl-Kohlenstoffatom stimmt für die Kohlenwasserstoffketten, die so ein Atom besitzen. Falls keine bis-Allyl-Stellen im Molekül vorhanden sind, greift ein anderer Reaktionsweg z.B. über die Entstehung der Epoxide [72]. Die Struktur der Edukte beeinflusst die Lage, an der die Radikale entstehen und dementsprechend die Struktur der Produkte. Bei Palmölmethylester (PME) werden gleichermaßen die 2-15 Kohlenstoffatome angegriffen, was zur Entstehung der niedermolekularen Alkohole, Ketone und Säuren führt. Parallel bil-

den sich Dimere, die durch eine Sauerstoffbrücke an den Stellen 2-15 miteinander verbunden sind. Das Ölsäuremethylester (OME) wird am Allyl-Kohlenstoffatom oxidiert (8 oder 10). Dies führt einerseits zur Entstehung der Alkohole, Aldehyde und Säuren mit 7 bis 9 C-Atomen und andererseits zu den an den Stellen 8 und 10 miteinander gekoppelten Dimeren.

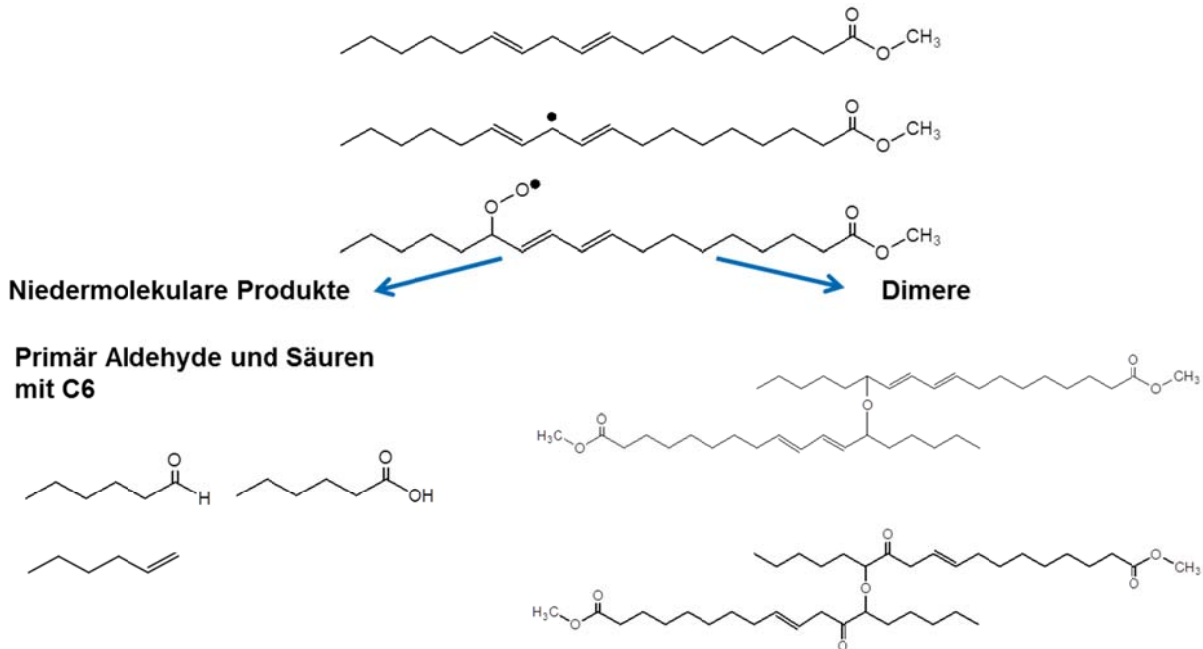
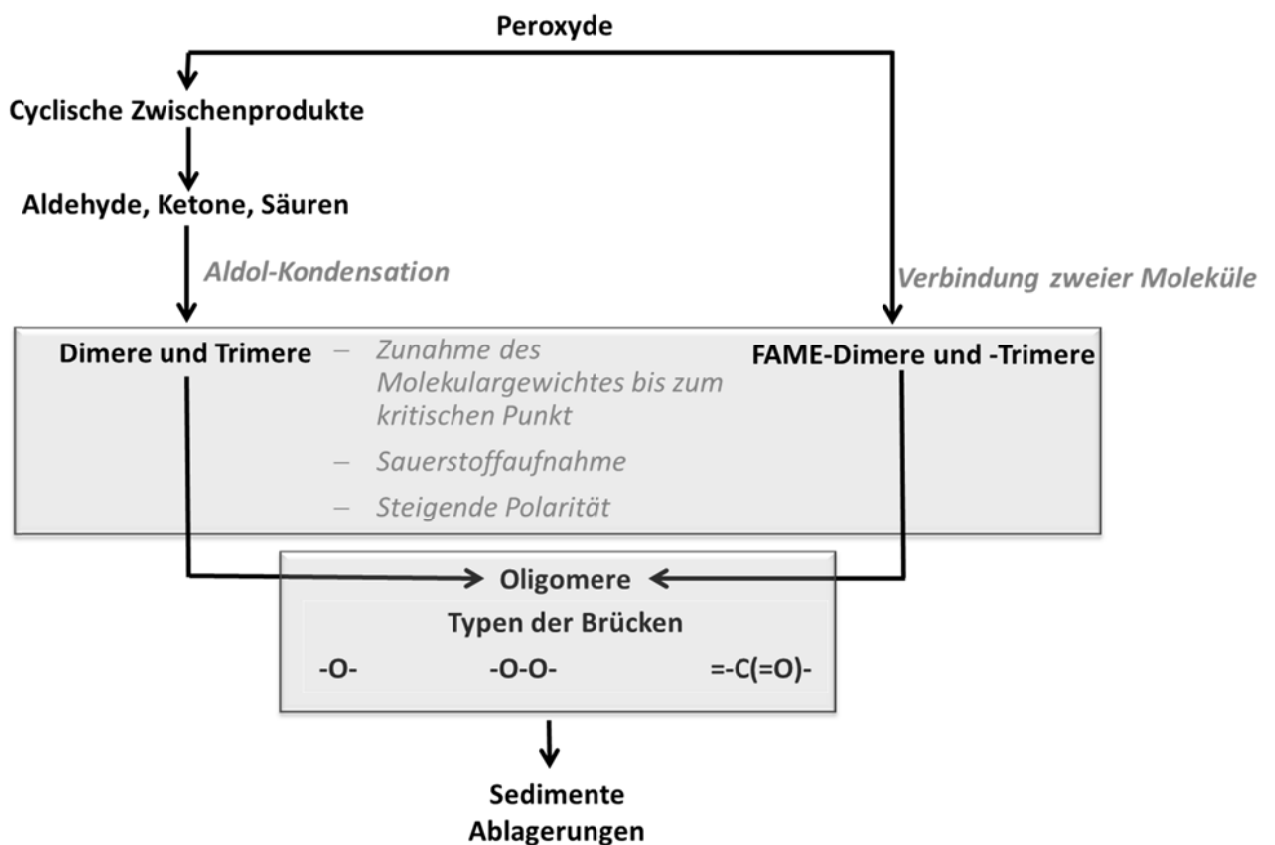


Abbildung 4-3: Oxidative Zersetzung des FAME am Beispiel von LME [56]

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Identifikation der Alterungsprodukte herangezogen. Beispielsweise kann mittels GC-MS die Entstehung von kurzkettigen Aldehyden und Ketonen aufgezeigt werden. Zur Analyse der hochmolekularen Strukturen (Dimere und Trimere) eignet sich die GC-MS nicht. Durch FTIR-Spektroskopie kann die Erhöhung der Carbonyl-Bande nach dem thermischen Stress im Spektrum festgestellt werden, die auf Ketone und Aldehyde zurückzuführen ist. Unter Zuhilfenahme der GPC (Gel Permeation Chromatography) wurde die Oligomerfraktion abgetrennt und gewogen. Die Masse der Oligomere ist direkt proportional zur Anzahl der ungesättigten Bindungen im FAME-Molekül. Durch ESI-MS-Spektren wurden beispielweise im LME-Oligomerfraktion Dimere mit 38 C-Atomen, 5 bis 10 O-Atomen und 5 bis 7 DBE (double-bonds equivalent, Doppelbindungsäquivalent) nachgewiesen. Die Anzahl der neu gebildeten Species, deren Struktur und Menge sind ebenfalls direkt proportional dem DBE. Die Zugabe von BHT (2,6-di-tert-Butyl-p-Kresol) reduziert sowohl die Vielfalt als auch die Menge der Zersetzungsprodukte, was die oxidative Herkunft dieser Spezies bestätigt [40]. Mit Hilfe der FT-NMR wurde nachgewiesen, dass die gebildeten Dimere keine oder weniger Doppelbindungen haben, so dass als wahrscheinlichste die Ketonstruktur 2 angesehen werden kann [40].

In der Arbeit von Fang et al. [32] wurden ebenfalls die Zersetzungswege des Biodiesels sowohl im reinen Zustand als auch in Blends spektroskopisch untersucht. Die Mechanismen der Ablagerungsentstehung sind in der Abbildung 4-4 dargestellt. Die entstehenden Peroxide führen nicht nur unmittelbar zu Oligomeren, sondern auch über die Reaktionen der Aldol-Kondensation werden die entstehenden niedermolekularen Aldehyde zu Oligomeren umgesetzt. Bei der direkten Oligomerentstehung aus dem Peroxid werden 2 FAME-Moleküle miteinander durch eine Ether- (-O-) oder Peroxidbrücke (-O-O-) verbunden, während sich bei der Aldol-Kondensation Ketonbrücken (=C(=O)-) (vgl. [40]) ausbilden. Erreicht die Sauerstoffanreicherung (Polarität) oder das Molekulargewicht einen kritischen Punkt, wird Sediment- und Ablagerungsbildung beobachtet.

Abbildung 4-4: Entstehungswege der Oligomere und Sedimente aus FAME [32]



Die chemischen Strukturen der Oligomere sind in der Abbildung 4-5 dargestellt und erläutert [32].

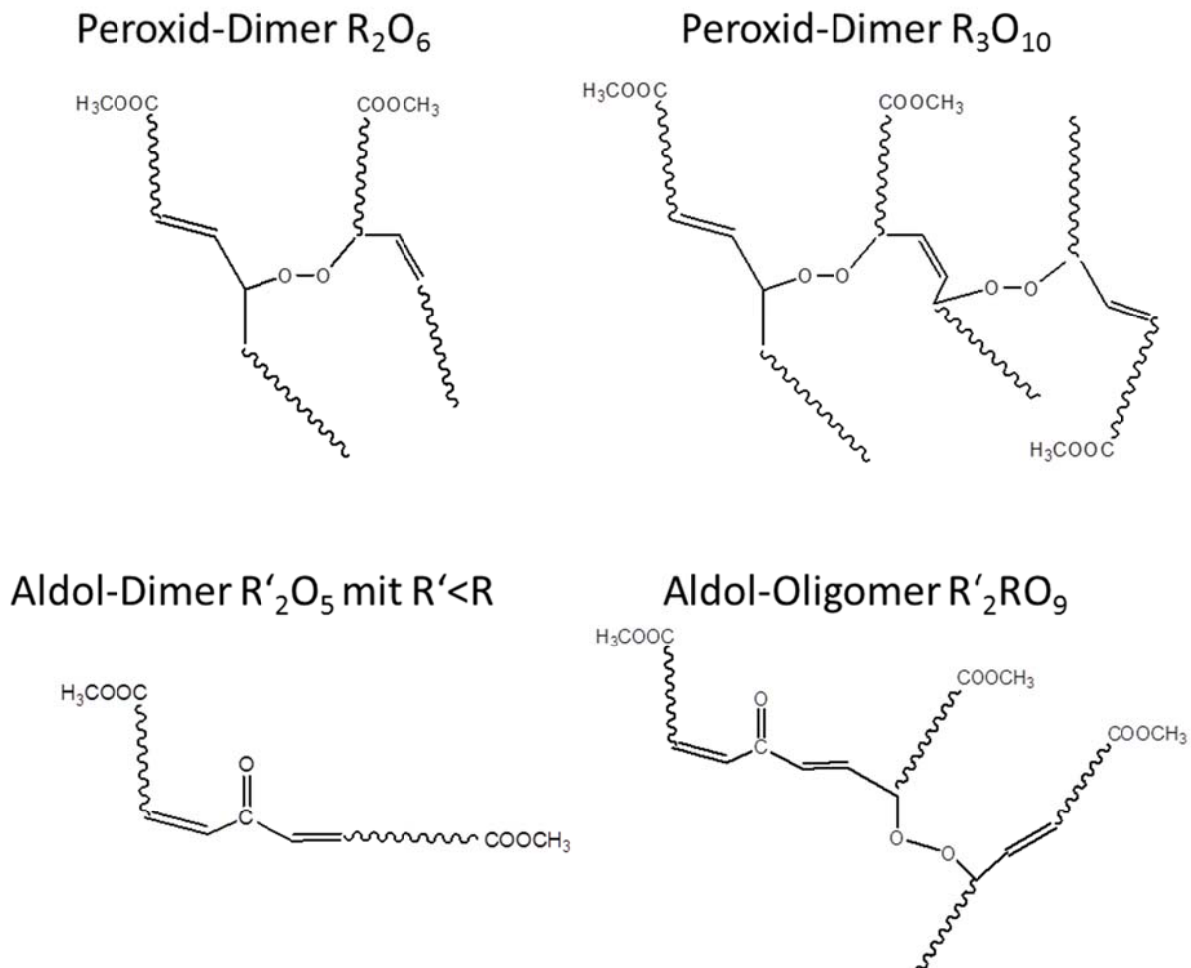


Abbildung 4-5: Mögliche Oligomertypen als Ursache für Ablagerungs- und Sedimentbildung bei der Biodieselerzersetzung [32]

Des Weiteren können Verunreinigungen wie Glyceride, Glycerin oder Wasser ebenfalls die Oxidationsrate vom Biodiesel beschleunigen und führen ihrerseits zu solchen Alterungsprodukten wie Methanol, Aldehyden, Säuren, Olefinen [32].

In der Arbeit von Westberg [73] wurde zum Testen der Ablagerungsbildung eine HLPS-Anlage (*hot liquid process simulator*) eingesetzt. Die oxidative Zersetzung des Biodiesels wurde mittels GC-MS, ICP-OES, AAS, GPC und die Beläge mittels REM-EDX und ATR-FTIR-Spektroskopie analysiert. Die Ablagerungen entstehen aufgrund der chemischen Adhäsion der Oligo- und Polymere auf dem metallischen Untergrund (vgl. [28]), was deren Unlöslichkeit und Härte erklärt. Die REM-Aufnahmen zeigten bei allen Biodieselmustern Beläge, insbesondere bei den Na-kontaminierten Proben sowie Proben mit hohem Wassergehalt und hoher Peroxidzahl. Der Zusatz von Paraffin-Inhibitoren führte weiterhin zur Minderung der Ablagerungsbildung, was die Theorie von Stavinoha [55] und Ventakaraman [53] bestätigt, dass sich Mikropartikel in der flüssigen Phase bilden und sich erst danach auf der Oberfläche absetzen. Die Paraffin-Inhibitoren hindern den Sedimentierungsprozess und verringern damit die Belagsschichtdicke, werden allerdings wirkungslos bei höheren Systemtemperatu-

ren. Die Entstehung der seifenartigen Beläge wird durch ATR-FTIR bestätigt. Es wurden auch Additivstrukturen festgestellt, die allerdings unverändert in den Ablagerungen involviert sind [73]. Die GC-MS war nach Westberg für die Oligomeranalyse nicht geeignet. Allerdings konnten mittels GC-MS Alterungsprodukte wie 18-Crown-6 identifiziert werden. Westberg setzte zudem eine GPC mit UV-Detektor ein um Oligomere feststellen zu können. Die Methode erwies sich als nicht zielführend, was daran liegen kann, dass diese kein UV-Licht absorbieren. Bei Versuchen die Ablagerungen zu lösen wurden keine detektierbaren Konzentrationen erreicht. Die Messung der Peroxidzahl ergab eine Reduzierung nach dem thermischen Stress im HLPS. Die Säurezahl blieb dagegen unverändert, was darauf hindeutet dass die entstehenden Peroxide zu Oligomeren und nicht zu Säuren weiter reagieren.

Wenn FAME hohen Temperaturen ohne Sauerstoffzufuhr ausgesetzt wird, wird ebenfalls die thermische Zersetzung mit der Entstehung der Dimere (ohne Sauerstoffbrücken) und kurzkettigen Produkte festgestellt [20] (s. Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2: RME-Zersetzungsprodukte in An- und Abwesenheit von Sauerstoff

ohne Sauerstoff	mit Sauerstoff
<ul style="list-style-type: none"> - Kohlenwasserstoffe (C8-C26), langkettige sind ungesättigt (1 und 2 Doppelbindungen) - Carbonsäure-monoester (C4-C26), langkettige sind ungesättigt (1 und 2 Doppelbindungen) - Dicarbonsäure-diester (C18-C26, 1- und 2-fach-ungesättigt) - Dimere FAME (ab C34) ohne Sauerstoffbrücken 	<ul style="list-style-type: none"> - Aldehyde (C8-C9) - Carbonsäuren (C6-C16), primär kurzkettige - Carbonsäuremethylester (C11-C18, 1 und 2 Doppelbindungen) - oxo-Carbonsäuremethylester (z.B. oxo-C9) - Di-carbonsäure-monoester (C6-C9, gesättigt, kurzkettig) - Dimere mit den Sauerstoffbrücken
<p>Fazit:</p> <ul style="list-style-type: none"> - primär langkettig - Produkte entstehen durch die Reaktionen: Dehydrierung, Isomerisierung der Doppelbindungen, Abspalten der kurzen Kohlenwasserstoffketten - Keine neu gebildeten O-haltigen Funktionalgruppen 	<p>Fazit:</p> <ul style="list-style-type: none"> - sowohl kurzkettige als auch langkettige Produkte - Sauerstoffaufnahme in großen Mengen - neu entstehende Carbonyl-, Keto- und Carboxylgruppen

Der Mechanismus der thermischen Alterung der FAME ist dem der oxidativen Alterung sehr ähnlich und basiert auf der Radikalbildung [20]. Der Mechanismus der Radikalentstehung ist in der Abbildung 4-6 dargestellt. Durch die Wasserstoffaufnahme, Rekombination zweier Radikale, Anlagerung der Radikale an den neutralen Molekülen lässt sich die Bildung zahlreicher Produkte erklären (s. Tabelle 4-3). Die Analyse der Produktmengen spricht dafür,

dass die Spaltung primär an der Stelle a (entferntere von der Carboxylgruppe) stattfindet [20].

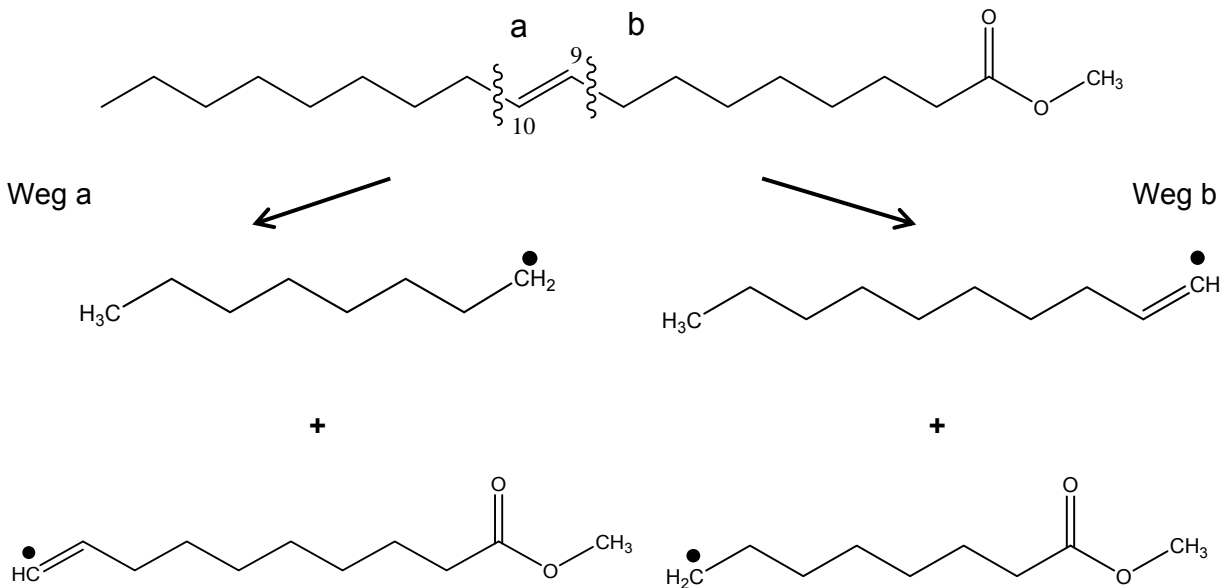


Abbildung 4-6: Mechanismus der thermischen Zersetzung von FAME (am Beispiel von Ölsäuremethylester)

Tabelle 4-3: Auflistung der Produkte thermischer Zersetzung vom Ölsäuremethylester

Kohlenwasserstoffe	Monocarbonsäuremethylester	Dicarbonsäuredimethylester	Dimere/Ester
<p>Langkettige:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pentadecen - Hexadecane - Heptadecen - Nonadecen - Tetracosadien - Pentacosadien - Heptacosadien - 9-Oktadecen - 9,17-Hexacosadien 	<p>Langkettige:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 8-, 9-, 10- Octadecensäure ME - Hexadecensäure ME - Octadecensäure ME - Nonadecensäure ME - 9,17-Hexacosadiensäure ME - Nicht identifizierte langkettige FAME 	<ul style="list-style-type: none"> - 9-Octadecen-1,18-dicarbonsäure-di-ME - 9,17-Hexacosadien-1,26-dicarbonsäure-di-ME - Nicht identifizierte Dicarbonsäure-di ME 	<ul style="list-style-type: none"> - FAME-Dimere
<p>Kurzkettige:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Octan - Decan 	<p>Kurzkettige:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Buttersäure ME - Hexansäure ME - Heptansäure ME - Octansäure ME - Decansäure ME 		

Zusammenfassung:

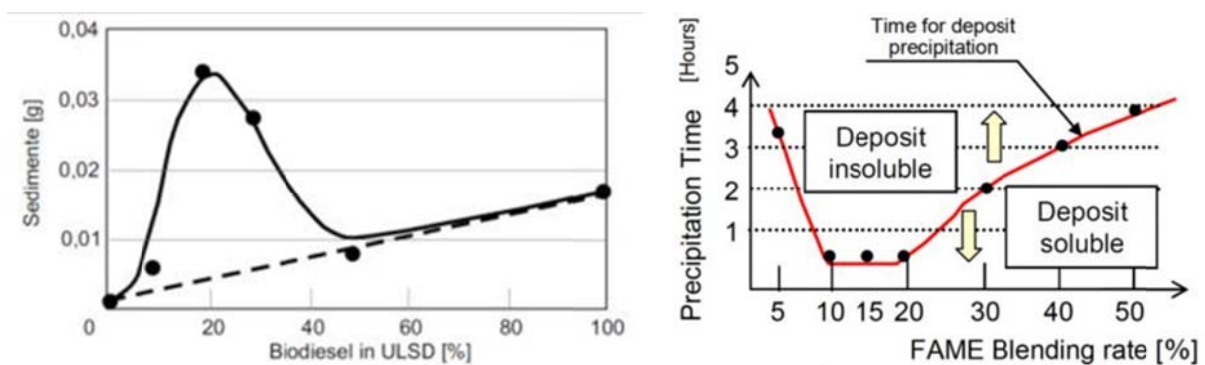
- In vielen Publikationen wird FAME als Ablagerungsquelle genannt, allerdings spielt hier die Qualität (Oxidationsstabilität, Wassergehalt, Metallgehalt, Säurezahl, Iodzahl, Verunreinigungen und Nebenprodukte der Herstellung) des Biodiesels eine entscheidende Rolle.
- Sedimente und Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen sind FAME-Oligomere, die durch die (Aut-)Oxidation auf dem peroxidischen Weg entstehen.
- In reinem FAME zeigen die Oligomere eine gute Löslichkeit
- FAME-Oligomere stellen nicht die einzige Ursache zur Ablagerungsbildung dar. Säuren als sekundäre Reaktionsprodukte stehen zur Seifenbildung als Edukte zur Verfügung. Der erhöhte Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen begünstigt ebenfalls die Seifenbildung.
- Höhere Temperaturen verursachen höhere Ablagerungsmengen, die u.a. auf die Pyrolyse zurückzuführen sind.
- Zur Analyse der Kraftstoffe und Ablagerungen wurden diverse Methoden angewandt: GC-MS, GPC, HPSEC ?doppelt, Ermittlung der Kraftstoffcharakteristiken (Säurezahl, Verseifungszahl, Oxidationsstabilität, Strukturgruppenanalyse), REM-EDX, FTIR-Spektroskopie, ATR-Spektroskopie, Schichtdickenmessung. Nicht alle Methoden sind zur Identifikation der Beläge geeignet und können ein eindeutiges Ergebnis liefern.

4.3 Blends und B20-Effekt

Bei Blends handelt es sich um Kraftstoffgemische, wobei z.B. dem fossilen Dieselmotorkraftstoff eine definierte FAME-Menge zugesetzt wird (eine Mischung aus 95 % Dieselmotorkraftstoff und 5 % FAME wird als B5 bezeichnet, 7 % FAME-Gehalt als B7 u.s.w.). Derzeit kann ein maximaler Biodieselgehalt von 7 % dem fossilen Diesel nach DIN EN 590 beigemischt werden. Kraftstoffblends werden oft als Ursache für die verstärkte Ablagerungsbildung angegeben. Jedoch existieren verschiedene Arbeiten, in welchen keine besonderen Ablagerungen oder gar Beeinträchtigungen im Motorbetrieb festgestellt wurden [1], [41]. Durch den Einsatz von Kraftstoffen mit höherem FAME-Gehalt (B30) wurde sogar von geringeren Ablagerungsmengen berichtet [34].

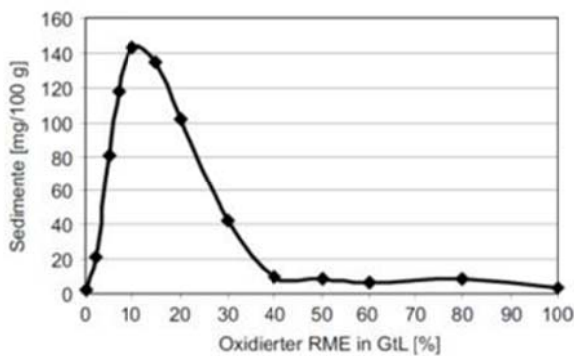
Bei Untersuchungen von Lacey [21] an einem Motorprüfstand wurde festgestellt, dass bei Einsatz eines B0 und eines Blends mit Biodiesel (B10, B30), die keine Alterungsprodukte enthielten, keine signifikanten Ablagerungsmengen festgestellt wurden. Der gealterte B0 wies im Vergleich mit ungealtertem Kraftstoff ebenfalls keine Unterschiede in den Ablagerungsdicken auf. Dagegen ist bei den Kraftstoffgemischen ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Belagsdicke und Oxidationsstabilität der Biodieselblends festzustellen. Die schon im vorherigen Abschnitt beschriebene Oligomerentstehung und die damit verbundene

hohe Polarität und das hohe Molekulargewicht der Oligomere führen dazu, dass die Sedimentbildung verstärkt in Blends mit unpolaren, fossilem Dieselkraftstoff auftritt. Dies geschieht insbesondere bei FAME Konzentrationen um die 20%. Dieser Effekt wurde nur beim ULSD (ultra low sulfur diesel) festgestellt. Bei einem Schwefelgehalt von etwa 500 ppm wurde ein solcher Effekt nicht mehr beobachtet (s. Kap.4.1) [32]. Fang et al. [32] hat ebenfalls bei den spektroskopischen Untersuchungen der FAME-Blends ein Maximum der Sedimentmenge bei der Verwendung von B20-Blends festgestellt und hat diesen antagonistischen Effekt zweier Kraftstoffe als B20-Effekt bezeichnet. Auch in den Arbeiten von Omori et al. [28] und Krahl et al. [19], [27] wurden die Extremwerte bei der Sedimentbildung in den Blends von B5 bis B20 beobachtet (s. Abbildung 4-7).



a) Fang et. Al [32]

b) Omori et al [28]



c) Krahl et al.[19], [27]

Abbildung 4-7: Lage der Extremwerte bei der Sedimentbildung in FAME-Blends mit GtL (Gas to Liquid) oder ULSD

Die Fähigkeit des FAME Ablagerungen auf den heißen Metalloberflächen zu bilden wurde gezielt in [28] und [73] erforscht. In der Arbeit von Omori [28] wurden Felddauerläufe und Prüfstandsversuche durchgeführt und Injektorenbauteile mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Zur Durchführung aller Versuche wurde ein B20-Blends (fossiler Diesel + SME) eingesetzt. Es wurde festgestellt, dass der Betrieb mit nicht gealterten, normgerechten Kraftstoffen hinsichtlich der Ablagerungsbildung unproblematisch ist. Als kritisch wurde das Betriebsregime angesehen, wenn der Kraftstoff im Fahrzeugtank über längere Zeit verweilt, damit ver-

bunden die Oxidationsstabilität sinkt und die Säurezahl steigt. Die Prüfstandsversuche wurden so durchgeführt, dass die Säurezahl im Tank nicht den kritischen Wert von 0,25 mg/kg übersteigt. Zur Bewertung der Ablagerungsbildung wurden neben der FTIR-Spektroskopie die Einspritzverläufe kontrolliert. Dabei zeigte sich die DLC-Beschichtung als wirkungsvolle Methode die Ablagerungen zu minimieren. Zusätzlich stellt Omori et al. in seiner Arbeit einen alternativen Mechanismus der FAME-bedingten Ablagerungsbildung auf (s. Abbildung 4-8). Bei der Alterung der FAME entstehen neben Oligomere als primäre Ablagerungsbildner auch niedermolekulare Säuren, die die metallische Oberfläche (Eisen) angreifen und lokale Korrosion hervorrufen. Aus dem freigesetzten Eisen entstehen die Metallcarboxylate (Eisenseifen), die eine „vorbereitende“ Schicht auf der Oberfläche von Injektorbauteilen bilden. Durch die verbesserte Adhäsion werden die FAME-Oligomere aufgefangen (physikalische Adhäsion), was zur Bildung der doppelschichtigen Beläge führt. Durch höhere Temperaturen verursacht durch Reibung werden die Oligomere weiter polymerisiert oder pyrolysiert [28].

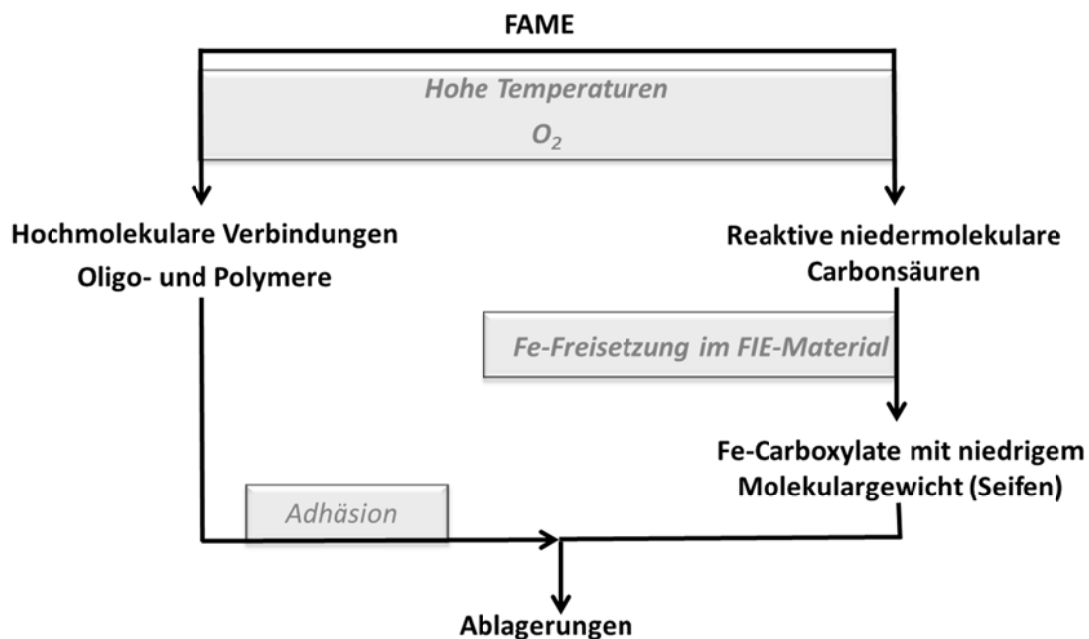


Abbildung 4-8: Schema der Ablagerungsentstehung begünstigt durch die niedermolekularen Metallcarboxylate [28]

Ergänzend zu den spektroskopischen Untersuchungen von Fang et al wurde in [32] die Zeit bestimmt, die bei einem bestimmten Kraftstoffgemisch bis zur Bildung der Sedimente vergeht. Dabei wurden Minima im Bereich B10-B20 gesehen. Es ist zu erwähnen, dass alle Untersuchungen mit stark unpolarem ULSD oder mit GtL durchgeführt wurden. Der schwefelhaltige LSD weist keinen B20-Effekt auf [32].

Die Lage des Maximums variiert durch verschiedene Kraftstoffeigenschaften [19]:

1. Zusammensetzung, Polarität und Stabilität des eingesetzten FAME (Anzahl der Doppelbindungen und der Bis-Allyl-Kohlenstoffatomen (RME, SME), Oxidationsstabilität, Verunreinigungen und Beiprodukte, Gehalt der natürlichen Antioxidantien)
2. Löslichkeitseigenschaften des fossilen Dieselmotortreibstoffes (z.B. Schwefel- und Aromatengehalt). Die Aromaten sollen die Löslichkeit der FAME im fossilen Diesel verbessern [61], [62]
3. Eingesetzte Additivpakete (Dispersant-Detergentien)

Das B20-Phänomen wird durch die Löslichkeit der Sedimente und Beläge erklärt. Das oxidativ instabile FAME oxidiert selbst mit der Entstehung der Oligomere und beschleunigt die Oxidation der aktiven Komponente im fossilen Diesel durch die Bereitstellung der Peroxidradikale, korrodierten Metalle und andere Oxidationsprodukte.

Die polaren Oxidationsprodukte sowohl vom FAME als auch vom fossilen Dieselmotortreibstoff sind ineinander löslich und agglomeriert. Somit wird die gesamte Sedimentmasse erhöht. Wenn der FAME-Anteil unter 5% liegt, ist der Beitrag zur Sedimententstehung noch gering und es wird keine signifikante Sedimentmengenerhöhung im Vergleich zum fossilen Diesel registriert. Beim FAME-Anteil oberhalb 30% werden die Sedimente aufgrund der hohen Gesamtpolarität der Blends gelöst. Liegt der FAME-Anteil zwischen 5% und 30%, ist die Auswirkung auf die Oxidationsstabilität der Kraftstoffe groß genug, um die Sedimentmasse zu erhöhen, aber nicht ausreichend, um die gebildeten Sedimente zu lösen [32].

Zum Lösen der Sedimente und somit zur Verbesserung der Kraftstoffeigenschaften wird in [19], [27] die Zugabe von Alkoholen vorgeschlagen. Jedoch werden dabei größere Mengen (um die 10%) benötigt, um den gewünschten Effekt zu erreichen (s. 2. Zwischenbericht), und somit müssen die Alkohole nicht als Additive sondern als Komponente, die die Gesamteigenschaften des Kraftstoffes (Siedekurve, Kälte- und Zündungseigenschaften) beeinflusst, betrachtet werden.

Die Löslichkeit der Beläge im FAME macht die Anwesenheit vom Biodiesel im fossilen Kraftstoff kritisch. Die aus dem fossilen Diesel entstehenden Beläge bilden auf der Oberfläche eine kompakte, relativ feste Schicht. Diese Beläge werden durch FAME partiell gelöst, die FAME und deren Oligomere dringen in die Schicht ein, mischen sich unter und erhöhen das Volumen der Schicht. Die Beläge quellen auf, werden klebrig, wirken optisch glänzend, verlieren an Festigkeit. Wird der FAME-Anteil weiter erhöht, können die Ablagerungen gelöst werden. Dies wird sowohl im Labormaßstab als auch an den Prüfständen bewiesen. Caprotti et al. [10] hat beim B5 Blend (RME+ULSD) größere Ablagerungsmengen festgestellt als beim B10. Omori et al. Hat in seiner Arbeit [28] die B20-Blends untersucht, weil sie am schnellsten die messbaren Ablagerungsmengen liefern und somit die Versuchszeit verkür-

zen. In [34], wird die Reduzierung der Ablagerungsmengen beim Erhöhen des FAME-Gehaltes berichtet.

Generell sollte dem Löslichkeitsphänomen, der Wechselwirkung der polaren Metalloberfläche und der Ablagerungen mit bestimmter chemischer Struktur eine entscheidende Rolle bei der Ablagerungsbildung zugeschrieben werden.

Zusammenfassung:

- Durch die Molmassenzunahme, Sauerstoffaufnahme und steigende Polarität werden diese Oligomere im fossilen Diesel unlöslich (bei Blends), fallen aus und können zur Ablagerungen führen
- Es wurde ein Maximum der Sedimentbildung bei Blendkraftstoffen mit fossilen DK und einem FAME Gehalt von 20% festgestellt
- Die Erhöhung des FAME Anteils größer 30% führt zur reduzierten Einbettung von Oligomeren in die partiell gelösten Beläge, die durch den fossilen DK entstanden sind

4.4 Additive

Der Einfluss von Additiven auf die Belagsbildung wurde primär in Bezug auf die Seifenentstehung und die lackartigen, polyamidhaltigen Ablagerungen hin untersucht, da diese als gefährlichste eingestuft werden [21].

Außerdem werden Zn-haltige Additive betrachtet, weil sie zur Durchflussverminderung in den Einspritzlöchern führen [1].

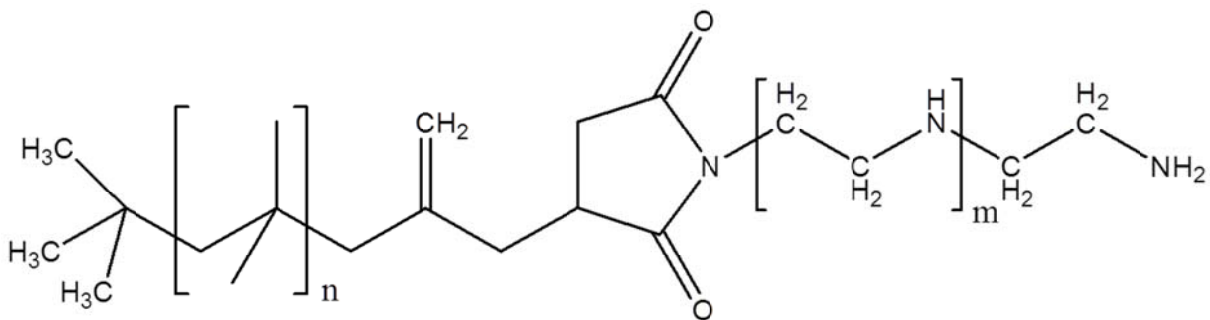
Caprotti et al [7], [10] hat diverse Additive (Detergentien, Dispersants, esterbasierte Fließfähigkeitsverbesserer, Kältefließverbesserer, Antikorrosionsschutzmittel) an einem XUD-9 Motorprüfstand getestet und konnte keinen Einfluss auf das Injektorverhalten feststellen. Zu einem wird dies durch die Untauglichkeit der Motortests, die zur Beurteilung der Ablagerungsbildung in den Spritzlöchern entwickelt wurden, erklärt. Zweitens waren die Additive trotz der erhöhten Konzentrationen nicht kritisch, vor allem weil statt säurebasierter Additive esterbasierte eingesetzt wurden.

In der Arbeit von Westberg [73] wird der vermindernde Einfluss der Wax-Antisetting Additive auf die FAME-induzierten Ablagerungen untersucht. Durch die sterische Hinderung wird der Koagulation der Mikropartikel vorgebeugt, was auch die Sedimentation der FAME-Oligomere reduziert. Der Effekt ist allerdings bei hohen Temperaturen vernachlässigbar.

4.4.1 PIBSI als Detergens und Dispersant

Zahlreiche Untersuchungen wurden zu den Detergentien der PIBSI-Klasse (Poly-Iso-ButylenSuccinimid) als Ursache für die IDID durchgeführt. Aufgrund der hohen Intensität der Amin-Bande im IR-Spektrum werden auf PIBSI zurückgeführte Beläge als polymere Amide

oder als amidhaltige Ablagerungen bezeichnet. Das Auftreten dieser IDID-Art wurde primär innerhalb der EU registriert und ist auf den Einsatz des „Performance Additiv Paketes“ zurückzuführen [7], [39], [16]. Die Struktur des Additivs PIBSI ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Die Anzahl der Isobutylenfragmente, die chemische Zusammensetzung und die Länge des Aminorestes sind herstellungsbedingt variierbar.



mit $n \geq 4$, $m \geq 3$

Abbildung 4-9: Struktur des PIBSI

Der Herstellungsprozess beinhaltet 2 Stadien und ist in der Abbildung 4-10 gegeben. In der ersten Stufe reagiert hochreaktives Polyisobutylene (HR-PIB) mit der Molmasse ≥ 1000 g/mol mit dem Maleinsäureanhydrid (MSA) zu Polyisobutylen succinanhydrid (PIBSA). In der zweiten Stufe reagiert PIBSA mit diversen Aminen zu PIBSI. Das speziell hergestellte und maßgeschneiderte Additiv soll keine spezifischen Ablagerungen bilden und sogar präventiv wirken. Durch Variation der Herstellungsbedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit) und der verwendeten Edukte (eingesetzte Amine und Polyisobutylene und deren Verhältnis) wird die Struktur, die Molmassenverteilung und die Eigenschaften des Zielproduktes beeinflusst. Insbesondere soll die Struktur von Aminogruppen große Wirkung auf die Neigung zur Ablagerungsbildung haben. Dabei besitzen die PIBSI-Strukturen mit niedermolekularen PIB-Kohlenwasserstoffketten [21], [43], [22] und primären Aminen das höchste Gefahrenpotenzial [63], [22]. Der Amin-Anteil erlaubt die Adsorption auf der Metalloberfläche und auf der Oberfläche wie Rußpartikel, oxidierte Aromaten, die unlöslich durch die Oxidation werden, und deren Kombination (bekannt als „sludge“). Durch die Anlagerung auf den Partikeln wird der Kraftstoff durch die Vermeidung weiterer Koagulation stabilisiert, die Partikel bleiben in der Lösung und somit wird der Sedimentierung vorgebeugt [24], [73], [34]. Die Oberflächenaffinität des PIBSI-Additivs wird im Wesentlichen von 3 Faktoren beeinflusst:

1. Länge der Aminokette,
2. Struktur der Aminogruppe und
3. die Struktur der PIB-Gruppe.

Die Affinität der Polyamine zur Oberfläche steigt mit der Anzahl der Amino-Segmente (null bis drei). Primäre Amine sind weniger basisch, als sekundäre oder tertiäre, besitzen aber ein

höheres Haftungspotenzial [24]. Weiterhin besitzen Nebenprodukte der PIBSI-Herstellung die Säurefunktionalität und können ihrerseits zur verstärkten Seifenbildung führen [21], [56].

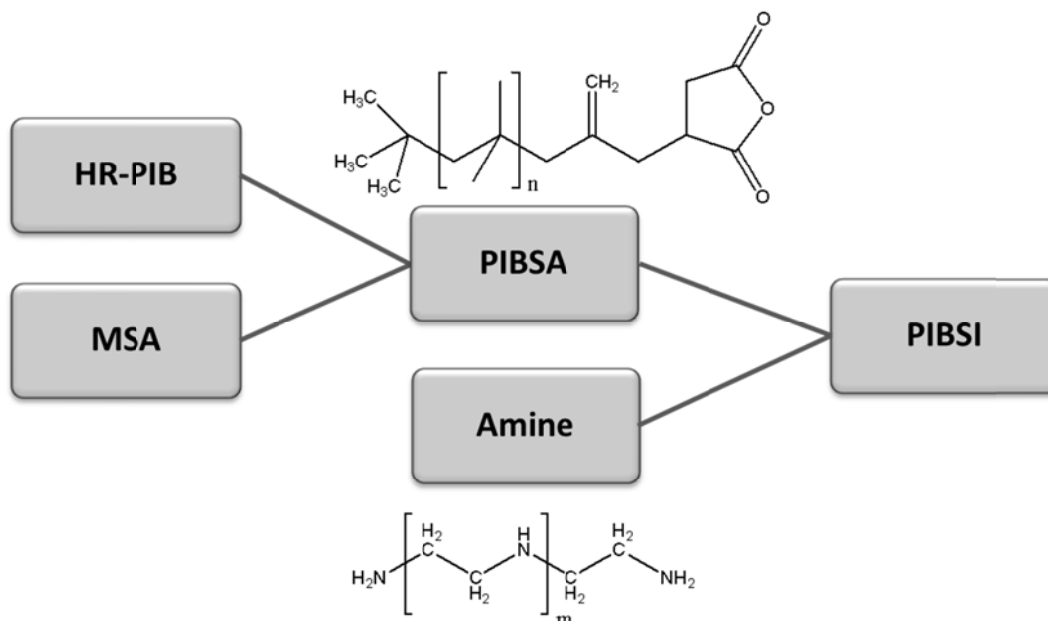


Abbildung 4-10: Herstellung des Additivs PIBSI

In [68] wurde kommerziell eingesetztes PIBSI-DCA mit den im Labor hergestellten Mustern und unterschiedlichen Molmassen verglichen. PIBSI-Muster mit hohem Anteil an der Fraktion mit dem Molgewicht 600 g/mol weisen mehr Ablagerungen auf. Die Konzentration des PIBSI-Additivs spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Auch die Zugabe von Monocarbonsäuren und säurebasierten Additiven zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Belagsbildung. Es wurde sogar eine Reduzierung der Ablagerungsmenge festgestellt. Die Filtrierung des B0-Kraftstoffes durch Tonerde und nachfolgende Zuführung von PIBSI führte zu geringfügigen Ablagerungen, was die Hypothese der Entstehung der Ablagerungen aus den polaren Spezies bestätigt (s. Kap. 4.1.). Auf der anderen Seite wird die Schlüsselrolle der Löslichkeit der Ablagerungen in polaren Kraftstoffen bestätigt (s. Kap. 4.2): Ein B0 Dieselkraftstoff (ohne Biodieselanteil) mit einem PIBSI-Labormuster ergab mehr Ablagerungen als ein B7 Dieselkraftstoff, da die Ablagerungen vom polaren FAME gelöst werden.[68]

Die bekannteste Hypothese zur PIBSI-Rolle bei der Ablagerungsentstehung wurde von Ullmann et al. [8], [11] aufgestellt und plausibilisiert. Der Mechanismus der Ablagerungsentstehung ist in der Abbildung 4-11 dargestellt. Verschiedene PIBSI-Klassen reagieren mit den Mono- und Di-Carbonsäuren in Anwesenheit von einer niedermolekularen Säure (Ameisensäure) zu einem polymeren, amidhaltigen Produkt. Die Veränderungen auf der Oberfläche eines Injektorbauteils zu verfolgen, war mittels FTIR Spektroskopie nicht möglich. Jedoch konnte der Reaktionsablauf im Labormaßstab anhand der FTIR-Spektroskopie und GPC verifiziert werden. Durch die GPC konnte ein Absinken der ermittelten Konzentrationen der Edukte beobachtet werden. Dabei wurde die Bildung eines hochmolekularen Produktes fest-

gestellt. Die FTIR-Spektren wiesen Intensitätsänderungen in den Banden auf. Zum einen wurden die Abnahme der Imid-Bande und zum anderen die Zunahme der Amid-Bande festgestellt. Im Vergleich zu den Mono-Carbonsäuren waren die Di-Carbonsäuren wesentlich reaktiver. Die Mono-Carbonsäuren reagieren mit dem PIBSI erst nach der Dimerisierung [63]. Als Quelle der Di- und Mono-Fettsäuren wurden die Schmierfähigkeitsverbesserer oder Alterungsprodukte des Kraftstoffes vermutet. Die Ameisensäure kann aus dem Biodiesel, als ein niedermolekulares Oxidationsprodukt oder als Nebenprodukt im FAME-Herstellungprozess, hervorgehen. Da solche Oxidationsprodukte eher FAME typisch sind, begünstigt die FAME-Anwesenheit indirekt die Bildung der amidhaltigen Beläge. Die Schmierfähigkeitsverbesserer und die PIBSI-Detergentien haben sich bei den Laborversuchen im Einzelnen als stabil erwiesen. Dagegen ergab die Kombination beider Additive eine braune, sehr viskose Substanz mit einem höheren Molgewicht als die Ausgangsstoffe. Die Ameisensäure scheint den Prozess zu beschleunigen. Werden keine säurebasierten Lubricity-Additive eingesetzt, entstehen auch keine Ablagerungen [7].

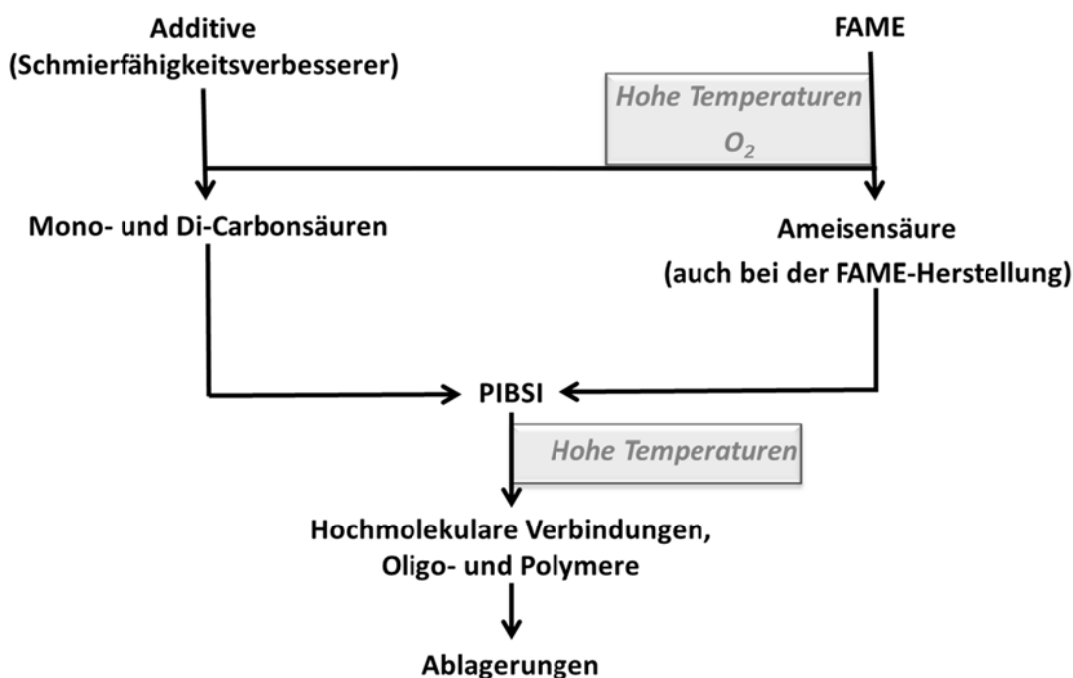


Abbildung 4-11: Entstehung der polymeren amidhaltigen Ablagerungen durch die Wechselwirkungen des Additives PIBSI mit den organische Säuren

In einer späteren Arbeit von Ullmann [16] wurde ein JFTOT (Jet-Fuel-Thermal-Oxidation-Tester) zur Untersuchung der Ablagerungsbildung eingesetzt. Der Test hat sich als geeignet erwiesen und zeigte gute Korrelation mit den Ergebnissen der Motordauerläufe. Es wurde festgestellt, dass nur einige PIBSI-Klassen zur Ablagerungsbildung führen, und die Anwesenheit von säurebasierten Additiven und von FAME den Prozess nicht beeinflusst. Wiederrum bilden nur bestimmte PIBSI-Sorten Ablagerungen auch in Abwesenheit von Säurekomponenten.

Quigley et al. hat in seiner Arbeit [22] die Ergebnisse von Ullmann [8], [11] für niedermolekulare PIBSI Gruppen widerlegt. Dabei wurden 2 PIBSI-Klassen mit verschiedenen Amino-Resten hergestellt (Primäre und tertiäre Amine) und deren Reaktionen mit Di- und Mono-Carbonsäuren und Glycerolestern im Labor untersucht. Die FTIR-Spektren haben die Unterschiede zu den von Ullmann et al. Gezeigt. Der Imid-Ring bleibt erhalten und die entstehenden hochmolekularen Produkte wurden mit FTIR nicht als Amide, sondern als NH_4 -Carboxylate oder als Dimere identifiziert. Dieser alternative Mechanismus tritt jedoch nur bei den niedermolekularen PIBSI (Isobutylen-Kette hat 12-18 Kohlenstoffatome) auf und wurde auch in [63] bestätigt.

Eine weitere Hypothese, die die PIBSI-Präsenz in den Ablagerungen auf der Metalloberfläche erklärt, ist die tribologische PIBSI-Zersetzung und mögliche Wechselwirkung mit den EP und AW-Additiven aus dem Schmieröl. Die Reaktionen finden auf einer heißen oder auf einer Reiboberfläche statt und wurden mit der XANES-Spektroskopie (X-ray Adsorption Near Edge Structure) untersucht. Durch die hohen Temperaturen entstehen aus den PIBSI-Aminoketten Amino-Phosphate (niedrige Laststufe, durch Reaktion mit Phosphorhaltigen Additiven) oder Nitrate (hohe Laststufe, durch Oxidation). Das PIBSI als Detergens wird durch Reibung zerstört und geht verloren, so dass die reinigende Wirkung nicht mehr gegeben ist.[33]

Generell ist es schwierig PIBSI als Ablagerungsquelle zu identifizieren. Als am besten geeignete Methoden gingen aus den Versuchen die FTIR-ATR-Mikroskopie und die ToF-SI Massenspektroskopie hervor. Diese Methoden geben jedoch kein vollständiges Bild der Ablagerungszusammensetzung wieder. Die Differenzierung der Ablagerungen von den verschiedenen PIBSI-Mustern ist mittels FTIR nicht möglich [68], aufgrund der zu geringen Sensitivität gegenüber den in den Ablagerungen enthalten PIBSI Spuren [8], [11]. Dagegen reagiert die ToF-SIMS-Methode sehr sensitiv gegenüber PIBSI Fragmenten. Derzeit ist jedoch noch unklar, ob diese Fragmente als komplettes Additiv oder als Teil einer weiter polymerisierten Verbindung vorliegen. Die Polymerisation der Succinimide mit der gleichzeitiger Abnahme der Imid-Bande und Zunahme der Amid-Bande war die Hypothese von Ullmann et al. [8], [11], die nur zum Teil und nicht bei allen PIBSI-Klassen ihre Bestätigung fand. Die Anwesenheit der PIBSI-Strukturen ist damit durch die Bildung des Amid-Produktes zu erklären. Andererseits ist PIBSI ein Detergens und damit ein Tensid, das allein aufgrund seiner Funktionalität einen Schutzfilm auf der Metalloberfläche bildet [73]. Als Dispersant inhibiert PIBSI die Agglomeration der unlöslichen, oxidierten Partikel im Tank. Dadurch wird das Ausfallen und Zurückhalten durch den Filter verhindert. Die oxidierten und unlöslichen Partikel bleiben in der Lösung und werden ins Einspritzsystem als Mizellen hineingetragen und erst dort durch Reibung und hohe Temperaturen zersetzt und abgelagert [35].

Zusammenfassung:

- Unterschiedliche PIBSI-Strukturen beeinflussen die Ablagerungsbildung auf verschiedene Weise. Es sind folgende Faktoren zu berücksichtigen [31], [34], [68], [62], [63]:
 - Struktur des PIBSI-Moleküls
 - Konzentration des Additivs [58]
 - Anwesenheit der Säurekomponenten (Alterungssäuren, Mono- und Di-Fettsäuren als Schmierfähigkeitsverbesserer und Korrosionsinhibitoren)
- Anwesenheit von Cetanzahlverbesserern [43], [58], [62]
- Das höchste Gefahrenpotenzial wird beim Einsatz der PIBSI-Strukturen mit niedermolekularen PIB-Kohlenwasserstoffketten und polymeren Aminen mit einem primären Amin am Ende angesehen
- Zwei Mechanismen der Ablagerungsentstehung durch die Detergentien der PIBSI-Klasse werden in der Literatur diskutiert [63]:
 - Reaktionen des PIBSI mit Carbonsäuren
 - PIBSI mit niedermolekularen Anteilen bilden unlösliche Produkte mit dem Erhalten des Imid-Ringes; für diesen Reaktionsweg werden keine Carbonsäuren benötigt.
- Identifikation der PIBSI-Signale (Amid-Bande im FTIR-Spektrum) in den Ablagerungen erweist sich als kompliziert und die Zuordnung der Signale ist nicht eindeutig.
- Die Erhöhung der Intensität der Amidbande in den FTIR-Spektren und die Verminderung der Intensität der Imidbande können mit der thermischen oder tribologischen Zersetzung des PIBSI zusammenhängen.

4.4.2 Schmierfähigkeitsverbesserer und Korrosionsschutzmittel

Berichte über die durch Additive verursachten Ablagerungen betreffen neben PIBSI auch Korrosionsschutzmittel und Schmierfähigkeitsverbesserer, die zur Seifenbildung führen. Durch Seifen bedingte Ablagerungen treten primär auf dem US-Markt auf [58], [39], [43], werden aber auch immer öfter in der EU registriert (zum größten Teil in Frankreich, Spanien, Dänemark [56], [16]) und stellen den nach Lacey et al. [21] gefährlichsten Ablagerungstyp dar.

Als Korrosionsschutzmittel und Schmierfähigkeitsverbesserer werden Mono- und Di-Carbonsäuren eingesetzt. Diese reagieren mit den Alkali- und Erdalkalimetallhaltigen Substanzen (vor allem Natrium) mit der Entstehung von Seifen, die sich anhand der Carboxylat-Banden im FTIR-Spektrum identifizieren lassen. Diese typischen Banden lassen sich bei den Wellenlängen 1560, 1438 und 1415 cm^{-1} nachweisen. Auch andere Metalle wie K, Ca, Zn wurden in den Seifen identifiziert [8], [11], [12], [21], [29], [34], [39], [46], [58], [62], [63]. Der Entstehungsmechanismus solcher seifenartigen Beläge ist bereits geklärt und ist in der Abbildung 4-12 verdeutlicht.

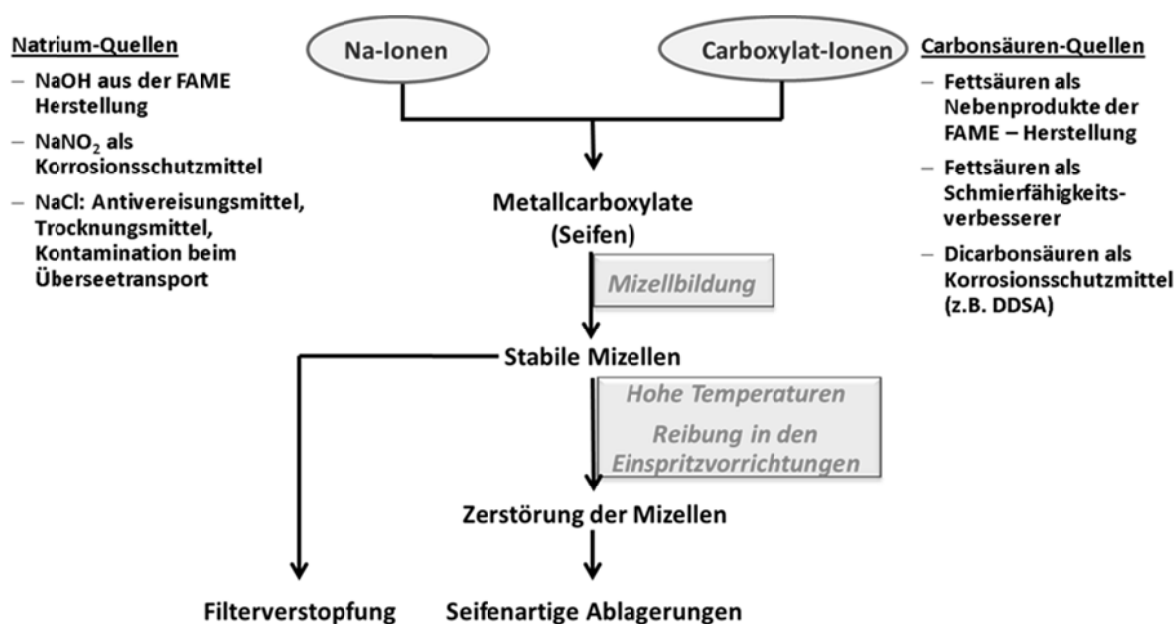


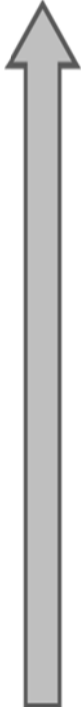
Abbildung 4-12: Entstehungsmechanismus der seifenartigen Ablagerungen [21]

Sobald im Kraftstoff Na-Ionen (oder Ionen anderer Metalle) und gleichzeitig Fettsäuren vorhanden sind, reagieren sie zu Metallcarboxylaten, auch bei relativ niedrigen Temperaturen im Tank, in den Kraftstoffleitungen oder den Pipelines. Die Menge der Edukte spielt dabei keine Rolle. Selbst Spurenkonzentrationen führen bereits zur Seifenbildung. Die entstehenden Carboxylate sind begrenzt im Kraftstoff löslich und bilden Mizellen, die zur Filterverstopfung führen können. In Injektoren werden diese Carboxylate durch die Reibung und/oder hohe Temperaturen zerstört und als weicher, wachsähnlicher Belag auf den Bauteiloberflächen abgelagert. Die Temperatur im Injektor scheint das Absetzen der Seifen direkt proportional zu beeinflussen. Die Carboxylate haften auf der Oberfläche physisch, und nicht chemisch an und lassen sich gut entfernen. Trotz ihrer „weichen“ Beschaffenheit, verursachen sie enorme Störungen des Einspritzvorganges und dementsprechend Probleme beim Motorbetrieb. Die ToF-SIMS-Analyse des Ablagerungsprofils der Injektoroberflächen zeigt, dass Na, K, Ca-haltige Substanzen (möglicherweise Seifen) sich in der obersten Schicht konzentrieren, sodass die Affinität der Seifen zur metallischen Oberfläche nicht bestätigt wird [29], [44].

In der Tabelle 4-4 sind die Na- und Fettsäurequellen zusammengefasst [21]. Über kompliziertere Reaktionswege entstehen Na-Naphtenate aus den Naphthensäuren (aus dem fossilen Diesel) mit dem Na, die ihrerseits mit den Schmierfähigkeitsverbesserern zu Seifen reagieren [11]. Insbesondere haben sich die Antikorrosionsmittelkomponenten DDSA (Dodecanyl Succinic Acid) und HDSA (Hexadecanyl Succinic Acid) als kritische Ablagerungsbildner herausgestellt. Sie werden in einigen Arbeiten sogar als einzige Seifenquelle identifiziert. Die monosäurenbasierten Additive wurden dagegen als „harmlos“ bezeichnet [22], [46], [34], [56], [58], [62]. Die Di-Carbonsäuren hingegen verursachen Ablagerungen nur in erhöhten

Konzentrationen [56]. Wird auf den Einsatz von Na-haltigen und säurebasierten Additiven verzichtet, ging die Anzahl der gemeldeten Motorausfälle durch die Seifenbildung zurück [56].

Tabelle 4-4: Quellen der an der Seifenbildung beteiligten Ionen [21]

Na-Quellen		Gefahrenpotential	Fettsäurequellen	
NaOH	FAME Verunreinigung in Na-NO ₂			DDSA (HDSA)
NaNO ₂	Korrosionsschutzmittel	Fettsäuren (C16, 18)		FAME-Herstellung Schmierfähigkeitsverbesserer
NaCl	Trocknungsmittel Enteisungsmittel Kontamination bei Überseetransporten	Di-Carbonsäuren		Korrosionsschutzmittel
Na-Naphthenate	Na reagiert mit Naphthensäuren [11], [58]	Stearyl Palmityl Tartrate (Quelle der C40-Seifen)		Emulgator [23]

Zusammenfassung:

- Seifen wurden als gefährlichste Ablagerungsart identifiziert
- Als Metalle sind Na, Ca, K, Zn in den Seifen nachgewiesen worden. Als Säurekomponente werden diverse Mono- und Di-Carbonsäuren sowie Naphthensäuren detektiert.
- DDSA und HDSA sowie Na- und Ca-haltige Substanzen wurden eindeutig als Seifenbildungsquellen nachgewiesen [62]
- Wenn säurebasierte Additive durch ester- oder aminbasierte Additive ersetzt werden, wird keine Seifenbildung beobachtet [11], [22], [46].

4.4.3 Weitere Additive

Gelegentlich wird in der Literatur neben PIBSI und seifenbildenden Additiven der Einfluss anderer Additive im Labor und am Prüfstand berichtet. Dazu zählt vor allem der Cetanzahl-

sammensetzung aufweisen, als die aus dem Kraftstoff selbst oder bei Zugabe von phenolischen Antioxidantien [51]. Aminohaltige Antioxidantien zeigen eine bessere Wirkung beim Verlangsamen der Kraftstoffoxidation (verfolgt anhand der Intensitätsänderung der Carbonylbande im FTIR-Spektrum), da diese in erster Linie selbst oxidieren. Die Reaktionen, die zur Sedimentbildung führen, sind in der Abbildung 4-15 gegeben. Da solche Strukturen unlöslich sind, können sie zur Belagsbildung beitragen. Wegen der schlechteren Löslichkeit akkumulieren sie auf den Oberflächen. Dadurch können die N-Banden bei REM-EDX und N-haltige Fragmente bei der ToF-SIMS und der ESCA-Analyse erklärt werden

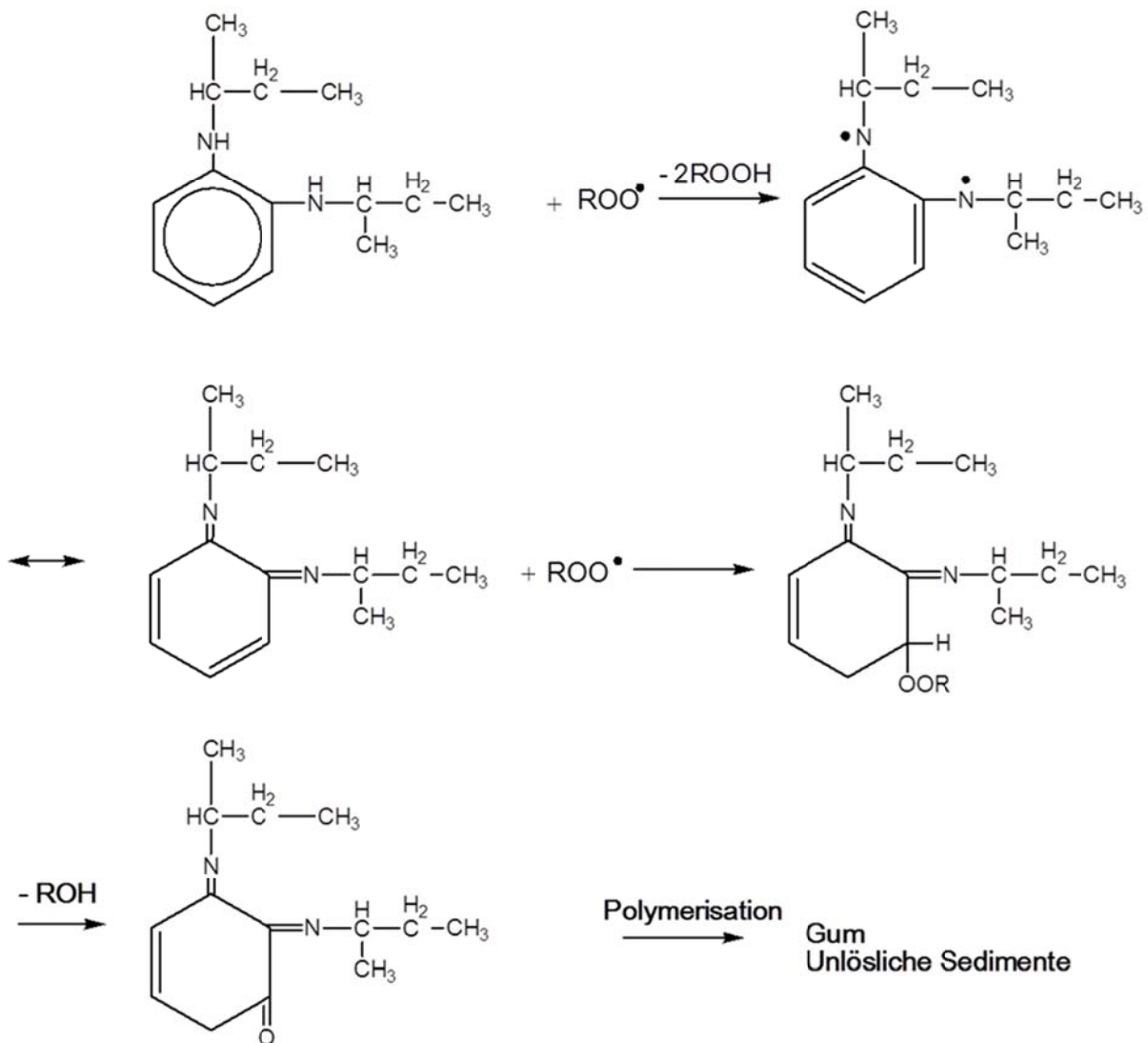


Abbildung 4-15: Entstehung des Gums und unlöslichen Produkte aus aminohaltigen Antioxidantien [51]

4.5 Wassergehalt des Kraftstoffes

Die Fähigkeit des Kraftstoffes Wasser abzuscheiden ist durch die Unterschiede in der Oberflächenspannung dieser zweien Substanzen erklärt. Die Zugabe von Detergentien und Dispersanten verringert die Oberflächenspannung des Dieselkraftstoffes und verbessert somit

die Löslichkeit von Wasser im Kraftstoff, so dass immer höhere Wassermengen aufgenommen werden können. Detergentien oder Dispersanten können aber nicht in beliebig hohen Konzentrationen angewandt werden, auch wenn die erhöhte Dosierung andere Ablagerungsarten (z.B. Zn-haltige Ablagerungen) minimiert [3]. Verwendet man erhöhte Dosierungsraten bei den DCA, muss die Dosierung der Demulgatoren erhöht werden, um Wasser abzuscheiden [10].

Die Anwesenheit vom Wasser im FAME ruft die Hydrolyse der Ester hervor, was zur Entstehung vom Methanol und von freien Säuren führt. Dies ist ein weiterer Faktor, der die Oxidation des FAME beschleunigt [32].

4.6 Nicht-Metalle als Ablagerungsquelle

Durch diverse Oberflächenanalysemethoden (REM-EDX, ToF-SIMS), die im Rahmen des aktuellen Projektes durchgeführt wurden, konnten zahlreiche Metalle in den internen Dieselinjektorablagerungen identifiziert werden. Die Herkunft und die Quellen der Metalle, die als Salze oder als reiner Stoff in den Ablagerungen vorliegen, werden in diesem Kapitel diskutiert.

Die Zn-haltigen Ablagerungen in den Spritzlöchern sind hinreichend untersucht worden und stellen entweder Zn-Oxide oder Zn-Carboxylate (Seifen) dar [58]. Die Ablagerungen dieses Typs sind direkt der Zn-Konzentration proportional und bilden sich bei Einsatz eines Zn-freien Kraftstoffes oder durch die Anwendung von Detergentien schnell zurück [1], [2], [3], [4], [5], [6], [10], [29], [58], [59], [63].

Abgesehen von den Zn-haltigen Belägen wurden des Weiteren Metalle wie Ca, Mg, K, Cu in den Ablagerungen detektiert [22], [29], [30], [34], [73]. Die Anwesenheit dieser Metalle in den Ablagerungen wird durch den Schmieröleintrag, die entstehende Korrosion und den damit verbundenen Verschleiß erklärt. Die auftretende Korrosion wird durch die im Kraftstoff vorhandenen Säuren hervorgerufen, die entweder bei der Oxidation entstehen, oder als Additive hinzugefügt werden [73]. Die primären Quellen bestimmter Metalle (sowie einiger Nicht-Metalle S, P und Si) sind in der Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-5: Quellen der in den Ablagerungen identifizierten Metalle

Quelle	Metalle	Literaturverweis
Tank- und Leitungskorrosion	Zn	[1], [3], [5], [58], [73]
	Cu	[3], [58], [73]
	Pb	[3]
Abrasiver Verschleiß	Fe	[44]
Katalysatorreste	Na	[59], [73]
Schmieröleintrag Schmieröladditive	Zn	[1], [12], [23]
	Ca	[5], [12], [23]
	Mg	[12]
	P	[12], [23]
	Si	[12]

In Kapitel 4.4.2 wurde Natrium bereits in Bezug auf die Seifenbildung hinreichend diskutiert. Na gilt aber nicht nur als seifenbildende Komponente, sondern tritt auch in anorganischer Form als NaCl [11] oder Na₂SO₄, mit hoher Wahrscheinlichkeit in isolierten Kristallen (Na, S, O mittels REM-EDX identifiziert), auf [34], [46], [62], [43].

Nicht-Metalle wie S, P, Cl, F wurden in fast jedem Injektor detektiert [22], [29], [30], [34]. Anhand der ToF-SIMS-Analysen wurde festgestellt, dass solche Nichtmetalle wie Cl, F, S primär in der kohlenstoffhaltigen Schicht, und nicht in der obersten Seifenschicht konzentriert vorliegen [29].

Da in verschiedenen Untersuchungen Nicht Metalle in erhöhter Konzentration vorlagen, wurde die Wechselwirkung mit anderen Kraftstoffkomponenten untersucht. So weisen beispielsweise Kraftstoffe mit einem hohen Schwefel-Gehalt in Anwesenheit von Cu ein Ansteigen der Ablagerungsmengen auf internen Injektorbauteilen auf [58]. Weiterhin beschleunigt Cu als Katalysator die Ablagerungsbildung im FAME-Kraftstoff [73].

4.7 Metalle als Ablagerungsquelle

Wie schon in Kapitel 4.1 beschrieben spielen auch metallische Oberflächen eine wichtige Rolle bei der Ablagerungsbildung [55], [58]. Im Allgemeinen kann zwischen zwei Mechanismen unterschieden werden:

1. Metalle werden aus der Oberfläche gelöst (Alterungssäuren, Naphthensäuren, Additive) und wirken katalytisch auf weitere Kraftstoffoxidation [14], [34], [55], [49]
2. Alterungsprodukte (SMORS; Gum) haben aufgrund der Polarität unterschiedliche Affinität zum Metall als Adhärens [55]

In der Arbeit von Stavinoha et al. [55] wurden verschiedene Substrate wie: Gold, Magnesium, Aluminium und diverse Stähle getestet. Die durch Carbon-Burn-Off-Methode bestimmte Belagsmasse war bei allem Metallen, ausgenommen Aluminium (wesentlich weniger) und Magnesium (wesentlich mehr), vergleichbar.

Die Ablagerungsbildungsrate wies ein Maximum auf, solange die Metalloberfläche freie Elemente besitzt. Mit zunehmender Abdeckung der Oberfläche verlangsamt sich die Ablagerungsbildung, da die aktiven Zentren abgedeckt werden. Die Metalldeaktivatoren zeigen deswegen keine besondere Wirkung, da sie nur bei blanken Oberflächen wirksam sind [74]. Wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme auf einer Stahl- und einer passivierten Stahloberfläche gemessen, kann der Einfluss der Metalloberfläche auf die Oxidationsrate und anfängliche Ablagerungsbildung festgestellt werden [49].

Die Unterschiede in der Belagsbildung auf verschiedenen Oberflächen werden zudem durch die Wechselwirkung schwefelhaltiger Substanzen mit Eisen erklärt. Die dabei entstehenden Sulfide vergrößern die Oberfläche und begünstigen das Absetzen der Ablagerungen [70]. Lacey et al [21] dagegen vertritt die Meinung, dass Metalloberflächen höchst wahrscheinlich keine Rolle bei der Ablagerungsbildung spielen, da die Ablagerungen mehrere μm dick sein können und nicht mehr mit der metallischen Oberfläche in Berührung kommen

Zusammenfassung:

- Zn-haltige Ablagerungen wurden in Form von Zn-O oder Zn-Carboxylate in den Spritzlöchern festgestellt.
- Metalle wie Zn, Ca, Mg, Na sind in den IDID als Seifen oder in anorganischer Form als Chloride, Sulphate oder Phosphate vorhanden und werden in relativ geringen Mengen identifiziert und aufgeführt
- Die Metalle im Substrat haben definitiv einen Einfluss auf die Initialisierung der Ablagerungsbildung, solange die Oberfläche aktive Zentren aufweisen kann. In dieser Phase sind die Unterschiede in der Ablagerungsbildung deutlich zu sehen und der Einsatz der Metalldeaktivatoren ist sinnvoll. Sobald die Oberfläche mit einer ersten Ablagerungsschicht bedeckt ist, verlangsamt sich die Belagsbildung und es werden möglicherweise keine Unterschiede in der endgültigen Ablagerungsschichtdicke und Masse festgestellt.

4.8 Reibung

Reibung stellt keine primäre Ablagerungsursache dar, und kann daher nur als zusätzliche Energiequelle in Form einer Temperaturerhöhung dienen [43], [41], [62].

Durch die Reibung kann PIBSI tribologisch zersetzt werden [33], die Mizellen in Kraftstoff zerfallen [58], und andererseits werden die Ablagerungen von den Oberflächen entfernt und verstopfen dabei die Düsenlöcher [13].

Abrasiver Verschleiß kann direkt den Injektorausfall verursachen oder indirekt das Entstehungsbild der Ablagerungen beeinflussen, z.B. durch den Metallabtrag in den Kraftstoff. Die Ablagerungen können ihrerseits den Verschleiß hervorrufen, indem sie die Bewegung im Führungsbereich stören, was zur erhöhten Reibung führt und den Verschleiß zur Folge hat.

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass schwefelhaltige Substanzen keine bis negative Auswirkung auf die Schmierfähigkeit der Kraftstoffe zeigen [9], [71]. Dagegen weisen N-haltige Substanzen und Polyaromaten (sowie teilweise sauerstoffhaltige Substanzen) eine enorme Verbesserung der Schmierfähigkeit [9], [71] auf.

Der Einfluss der Reibung auf die Belagsbildung wurde in der Arbeit von Painsi et al. [43] unter Laborbedingungen untersucht. Dabei handelte es sich um die Nachbildung der amidhaltigen Ablagerungen, die sich aus PIBSI-basierten Additiven und EHN in den Injektoren bilden. Wenn die Versuche so durchgeführt werden, dass keine Temperaturerhöhung stattfindet, werden auch keine Veränderungen im Kraftstoff (Reaktion des PIBSI-Additivs mit EHN oder Polymerisation oder Zersetzung dieser Additive im Einzelnen) festgestellt, unabhängig von seiner Oxidationsstabilität. Ausschließlich die Temperaturen und die Oxidationsbedingungen (Anwesenheit vom Sauerstoff, sauerstofffreie Kraftstoffe) spielen eine entscheidende Rolle sowohl bei den Geschwindigkeiten der Belagsentstehung, als auch bei den Reaktionsmechanismen.

4.9 Temperatur und Oxidationsbedingungen

Temperatur und Oxidationsbedingungen sind die wichtigsten Faktoren, die die chemische Zusammensetzung, Menge und Struktur der Ablagerungen bestimmen. Dies gilt insbesondere für kraftstoffbedingte Ablagerungen, die durch Oxidation und Pyrolyse entstehen. Es besteht ein Unterschied in den Zersetzungsprodukten der FAME in An- und Abwesenheit vom Sauerstoff (s. Kap 4.2) [43]. In allen Publikationen wurde eine direkte Korrelation zwischen der Temperatur und der Ablagerungsmasse und/oder Schichtdicke festgestellt. Auch die seifenartigen und amidhaltigen Ablagerungen, die auf bestimmte Additivbestandteile und Kraftstoffverunreinigungen zurückzuführen sind, weisen eine deutliche Temperaturabhängigkeit bei Prozessen wie Mizellenzerfall oder Reaktionen der PIBSI-basierten DCA auf [21], [58]. In

eigenen Prüfstandsversuchen konnte ebenfalls die direkte Temperaturabhängigkeit auf die Ablagerungsbildung festgestellt werden.

Luftsauerstoff ist immer in gelöster Form im Kraftstoff mit einer Konzentration von etwa 70 ppm (mass.) vorhanden [41], [47] und wird bereits bei Raumtemperatur durch die (Aut)-Oxidation chemisch gebunden. Die Oxidationsprodukte tragen erheblich zur Ablagerungsbildung bei. Wird die Oxidation vermieden, z.B. durch Entgasen, geht die Ablagerungsmenge zurück [55]. Dies konnte sowohl in eigenen Labor- als auch in Prüfstandsversuchen nachgewiesen werden.

4.10 Druck

Die Energiezufuhr durch den Druck im Bereich 1000-3000 bar ist im Vergleich zum Temperatureinfluss bezüglich der Ablagerungsbildung relativ gering. Erst bei den Drücken $>10^4$ bar kommt es zu den wirksamen Effekten. Die Größe Druck kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit durch 3 weitere Faktoren beeinflussen [42]:

1. Energiezufuhr.
2. Konzentrationserhöhung
3. Sterische Ausrichtung der Moleküle → Überwinden räumlicher Widerstände gegen eine Reaktion

Diese Faktoren spiegeln sich in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wieder. Eine Erweiterung des Arrhenius-Ansatzes um den Term $\Delta \bar{v}^{2+} \cdot (p - p_0)$ wird in [84] hergeleitet.

$$k = k_0 \cdot \exp \left[\frac{-(E_a + \Delta \bar{v}^{2+} \cdot (p - p_0))}{R \cdot T} \right] \quad \text{Formel 4-1}$$

Diesen Term kann man als Änderung der Aktivierungsenergie E_a durch den Druck in Abhängigkeit vom Aktivierungsvolumen betrachten. Das Aktivierungsvolumen beschreibt den Unterschied zwischen dem Volumen der Edukte und dem Volumen der Spezies im Übergangszustand (s. Abbildung 4-16). Für die typischen Werte der Aktivierungsvolumina (-5: -25 cm³/mol) wird in der Tabelle 4-6: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Drücken, Aktivierungsvolumina und Temperaturen

Tabelle 4-6 das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei dem Druck p_2 (1000, 3000 und 7000 bar) und $p_1 = 1$ bar bei verschiedenen Temperaturen berechnet. Bei der Erhöhung der Temperatur relativiert sich der Betrag des Terms

$$\Delta \bar{v}^{2+} \cdot (p - p_0), \quad \text{Formel 4-2}$$

so dass die Reaktionskonstante primär durch den Temperaturanstieg beeinflusst wird.

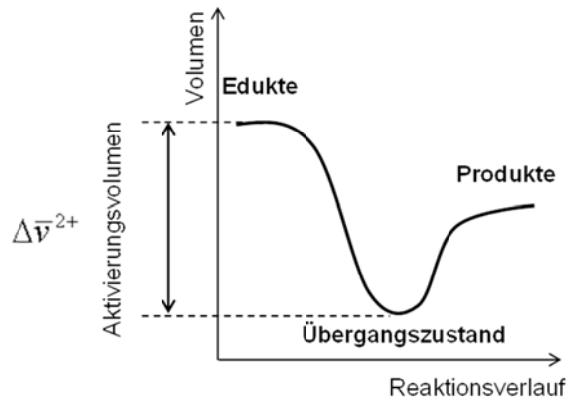


Abbildung 4-16: Definition des Aktivierungsvolumens in der chemischen Kinetik

Tabelle 4-6: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Drücken, Aktivierungsvolumina und Temperaturen

Temperatur / °C	Druck $p_2 - p_1$ / bar	Aktivierungsvolumen $\Delta \bar{v}^{2+}$, cm^3/mol				
		-5	-10	-15	-20	-25
20	1000	1,23	1,51	1,85	2,27	2,78
	3000	1,85	3,41	6,30	11,63	21,48
	7000	4,18	17,51	73,27	306,61	1283,04
100	1000	1,17	1,38	1,62	1,90	2,23
	3000	1,62	2,62	4,25	6,87	11,13
	7000	3,08	9,48	29,18	89,84	276,61
200	1000	1,14	1,29	1,46	1,66	1,88
	3000	1,46	2,14	3,13	4,57	6,69
	7000	2,43	5,89	14,30	34,72	84,29

In der Arbeit von Painsi et al. [43] wurde der Druckeinfluss auf die Entstehung der Ablagerungen unter statischen Laborbedingungen untersucht. Die Studie wurde ausschließlich in Bezug auf die Entstehung amidhaltiger Ablagerungen aus PIBSI-basierten Additiven und EHN durchgeführt. Sollte sich dabei ein Produkt mit einem hohen Molgewicht bilden, wird erwartet, dass die Löslichkeit dieses Produktes durch den Hochdruck verringert wird, was zur Phasentrennung führen sollte. Durch die Einwirkung des Druckes bis zu 2500 bar wurde jedoch keine Phasentrennung beobachtet. Die Quintessenz dessen ist, dass der Druck alleine

keine Ablagerungen verursachen kann [43], [62]. Eine Verfälschung der Ergebnisse wird jedoch aufgrund der Anwesenheit der Wax Anti Setting-Additive vermutet.

4.11 Löslichkeit

Die Löslichkeit belagsbildender Vorläufer im Kraftstoff wurde selten im Zusammenhang mit internen Ablagerungen in den Dieselinjektoren untersucht, jedoch spielt das Phänomen eine wichtige Rolle bei der Sediment- und Ablagerungsentstehung. In Bezug auf den fossilen Dieselmotorkraftstoff wurden im Kap. 4.1 SMORS erwähnt, die durch weitere Oxidation oder Reaktionen mit Säuren zu unlöslichen Sedimenten führen. Der Grund für die geringe Löslichkeit der Sedimente im Kraftstoff sind die hohe Polarität, Sauerstoffgehalt und Molekulargewicht der Oxidationsprodukte. Das Hydrotreatment erhöht zudem die Unpolarität des fossilen Diesels (ULSD) und verringert die Löslichkeit weiter.

Die hochmolekularen und sauerstoffreichen Alterungsprodukte des FAME sind im FAME selbst gut löslich, führen aber zum sogenannten B20-Effekt in Blends. Dieser Effekt wurde auch bei Prüfstandtests beobachtet (s. Kap. □).

Bei der Seifenentstehung werden die Mizellen zerstört, wodurch die Löslichkeit der Carboxylate vermindert wird und zum Ausfallen seifenartiger Beläge führt. Der Belag bildet sich während des Abkühlvorganges (sinkende Löslichkeit bei der niedrigen Temperatur) im Injektorinnenraum und kann beim Kaltstart eines Motors zu Problemen führen [46].

Die Druckabhängigkeit zur Löslichkeit von Reaktionsprodukten der Additive auf PIBSI-Basis und Säuren wird als Ursache für solche Ablagerungen untersucht [43]. Der Einfluss des Löslichkeitsphänomens setzt voraus, dass die ablagerungsbildenden Substanzen in der flüssigen Phase entstehen und sich erst danach auf die Oberfläche absetzen. Dies wird auch in zahlreichen Publikationen bestätigt und als ein Teil des Gesamtmechanismus beschrieben [41], [55], [53]. Das Auftreten des Injektorversagens beim Kaltstart und die beschleunigte Ablagerungsbildung beim instationären Betrieb, wo es zum sogenannten „Heat Soak“ (Hitze-stau) kommt, bestätigen ebenfalls diese Hypothese [68]. Die einzigen Prozesse, bei welchen die Löslichkeit in der einen oder anderen Form keinen Einfluss haben könnte, ist die Pyrolyse und die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe auf den heißen Metalloberflächen.

Die Tabelle 4-7 zeigt im Überblick die löslichkeitsrelevanten Prozesse und Phänomene, die bei dem Ablagerungsvorgang auftreten und in der Literatur bereits untersucht wurden.

Tabelle 4-7: Überblick über die Löslichkeitsrelevanten Prozesse bei der Belagsbildung

Kraftstoff	Prozess
fossiler Dieselkraftstoff	Bildung der unlöslichen Produkte aus SMORS
FAME	Gute FAME-Löslichkeit der FAME-Oligomere selbst und Heteroverbindungen aus dem fossilen Dieselkraftstoff
Seifenartige Beläge	Verschlechterung der Carboxylate-Löslichkeit durch Mizellenzerstörung
Amidartige Beläge	Bildung hochmolekularer Produkte und deren Sedimentation als klebrige braune Masse

4.12 Adhäsion

Adhäsion ist der Zustand einer sich zwischen zwei in Kontakt tretenden kondensierten Phasen ausbildenden Grenzflächenschicht. Der Zustand zeichnet sich wesentlich durch den mechanischen Zusammenhalt der beteiligten Phasen aus, welcher durch molekulare Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht hervorgerufen wird. Die Begriffe „Adhäsion“ und „Haftung“ verbreiten sich nicht nur auf Stoffsysteme, die mit Hilfe eines Klebstoffes verbunden sind, sondern auf viele andere Erscheinungen aus dem Alltagsleben. [45]

Es existiert bis jetzt keine allgemein gültige und anerkannte Adhäsionstheorie, die das Haften eines *Adhäsivs* auf dem *Adhärens* (Substrat) erklärt. Eine Theorie kann einige ausgewählte Phänomene gut erklären, versagt aber komplett in weiteren Fällen.

Eine Übersicht der Adhäsionstheorien ist in der Abbildung 4-17: Theoretische Adhäsionsmodelle gegeben. Die Modelle, die auf der Polarisierungstheorie und auf der Entstehung chemischer Bindungen beruhen, sind insofern interessant, weil sie nicht seitens Substrat, also seitens der metallischen Oberfläche betrachtet werden, sondern seitens der Kraftstoff und Kraftstoffbestandteile.

Die Polarisierungstheorie nach de Bruyne besagt:

1. Adhäsiv und Adhärent sollten von gleichartiger Polarität sein
2. Gewisse polare Gruppen wie OH-, C(=O)-O-, NH₂-, C(=O)- verbessern die Haftfestigkeit

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen haben diese Theorie bestätigt. Die Polarität der Oberfläche und der Alterungsprodukte (oder Reaktionsprodukte der Additivbestandteile) wurde ebenfalls im Zusammenhang mit der Ablagerungsbildung genannt [55], [62].

Das Chemisorptionsmodell basiert auf den folgenden Aussagen:

1. Bildung der Metalloxidschicht an der Oberfläche (unterschiedlicher Acidität oder Basizität)
2. Entstehen der Dipol-, Wasserstoff-, ionischen Bindungen

Durch die Entstehung chemischer Bindungen haftet die Schicht sehr stark auf dem Substrat, so dass das Lösen problematisch wird. Die Aussagen der Chemisorptionstheorie werden an den nachfolgenden Beispielen bestätigt.

- Die Bildung einer Metalloxidschicht auf der Oberfläche ist ein bekanntes Phänomen aus der Schmierstofftechnik.
- Der Polyamine-Teil des PIBSI-Moleküls erlaubt die Adsorption auf der Metalloberfläche und auf der Oberfläche saurer Materialien wie z.B. Rußpartikel, oxidierte Aromaten, die unlöslich durch die Oxidation werden (sludge) [24].

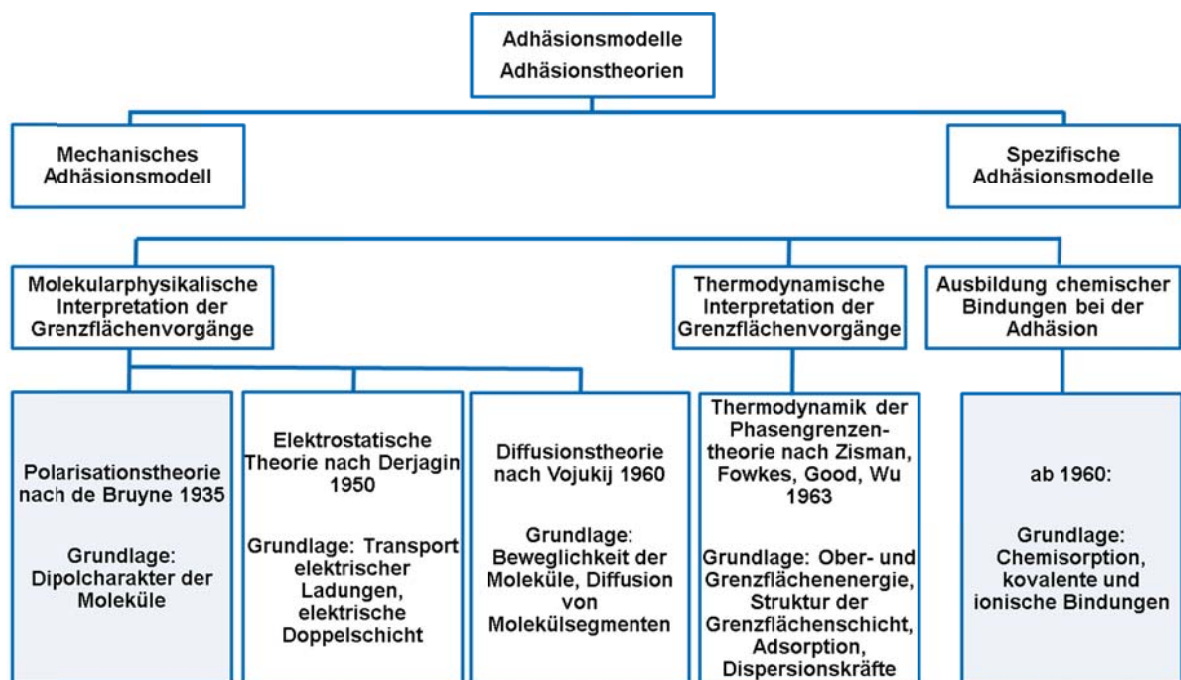


Abbildung 4-17: Theoretische Adhäsionsmodelle

5 Methodisches Vorgehen

Im Rahmen dieses Projektes wurden die drei Schwerpunkte „Laborversuche“, „Prüfstandsversuche“ und „Modellentwicklung“ bearbeitet, die in der folgenden Tabelle 5-1 zusammengefasst sind mit den thematischen Inhalten der jeweiligen Arbeitsbereiche.

Tabelle 5-1: Inhaltliche Schwerpunkte des Projekts

Laborversuche	Prüfstandsversuche	Modellentwicklung
Reproduktion von Ablagerungen im Labormaßstab	Ermittlung der Temperaturbedingungen im Realbetrieb eines relevanten Motors (Motorprüfstand od. Feld)	Umfassende Literaturrecherche
Kraftstoff- und Additiv-Analytik	Modellversuche (Spaltströmungen bei variierenden Temperaturen, Druckverhältnissen, Kraftstoffen)	Aufstellung der relevanten Bruttoreaktionen
Analyse Einfluss der äußeren Randbedingungen und Kraftstoff-Additiv-Formulierungen	Versuche an realen Injektoren bei verschiedenen Temperaturbedingungen und Kraftstoffen	Modellierung der Kraftstoffveränderung anhand ausgewählter Substanzen, Vorhersage der Belagsbildung

Die Laborversuche dienen in erster Linie dazu, die äußeren Randbedingungen (z.B. Kraftstoffart, Temperatur, Laufzeit), die zur Belagsbildung auf Probenkörpern führen, zu ermitteln. Darauf aufbauend wurden die Prüfstandsversuche unter definierten Bedingungen durchgeführt, um an realen Injektoren derartige Ablagerungen zu bilden. Die in den Labor- und Prüfstandsversuchen eingesetzten Kraftstoffe sowie die mit Ablagerungen behafteten Komponenten wurden hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, Zusammensetzung bzw. Beschaffenheit untersucht.

5.1 Laborversuche

Ziel der Versuche war die Reproduktion von Ablagerungen auf realen Injektorkomponenten im Labormaßstab. In der folgenden Abbildung 5-1 ist der schematische Aufbau dargestellt. Die Kraftstoffproben (3) wurden hierbei in einem Reaktionsgefäß aus Glas (2) in einem Heizblock (5) gealtert, wobei sich jeweils ein Prüfkörper (4) im Kraftstoff befand. Um die flüchtigen Bestandteile, die während der Versuchsdauer aus dem Kraftstoff ausgetragen wurden, zu kondensieren und der Probe zurückzuführen, wurde das Reaktionsgefäß mit einem Luftkühler (1) (Silikonschlauch, 20 cm Länge) versehen. Die Reaktionsbedingungen wurden je nach untersuchtem Schwerpunkt variiert. So konnten neben Versuchen ohne externe Luftzufuhr (Aufbau A) ebenfalls Versuche mit Luftzufuhr (Aufbau B) durchgeführt werden. Hierbei wurde Raumluft über ein Glasröhrchen mit einem Volumenstrom / Durchsatz von 7 l/h in die Probe geleitet.

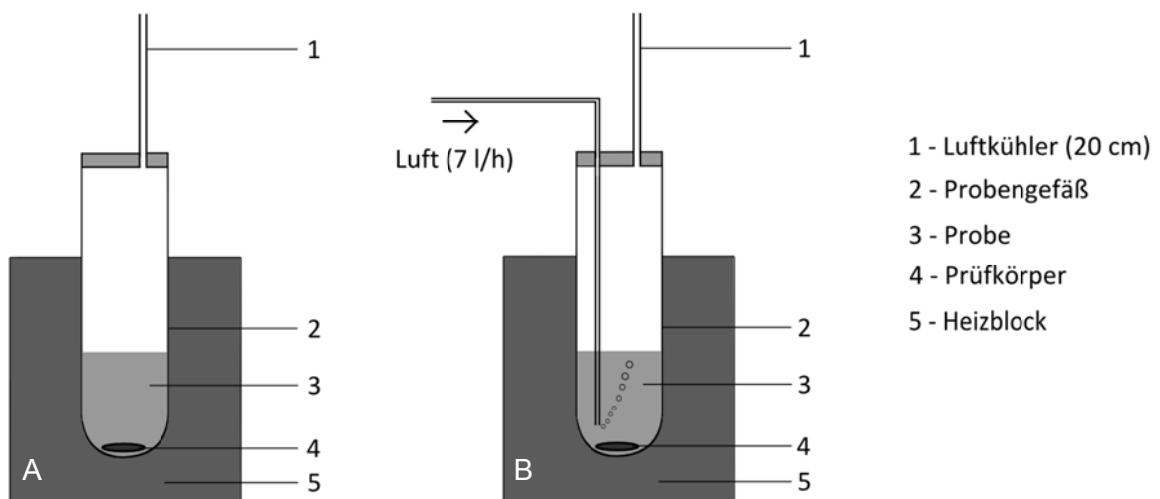


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des Laborversuchs zur Reproduktion von Ablagerungen, A: ohne Luftzufuhr, B: mit Luftzufuhr.

Die Vorbereitung des Versuchs erfolgte entsprechend der anschließend aufgeführten Schritte:

- Reinigung der Probenkörper mit Toluol und Ethanol, 24 h konditionieren im Exsikkator, dann auswägen
- Vorbereitung des Heizblocks (Temperatur einstellen)
- Probenkörper ins Reaktionsgefäß, dann 25 ml Kraftstoffprobe dazu
- Versuchsdurchführung: Thermische Belastung der Kraftstoffproben über die gewünschte Laufzeit, ggf. unter Luftzufuhr

Nach Beendigung des Versuches wurden die Proben nach dem folgenden Ablauf behandelt:

5 Methodisches Vorgehen

- Flüssige Phase des Kraftstoffes heiß abdekantieren („Kraftstoff“)
- Variante A (Behandlung mit Lösungsmitteln)
- Festen Rückstand im Reaktionsgefäß (und ggf. darin enthaltener Probenkörper) mit 10 ml Tetrahydrofuran (THF) lösen, 5 min Ultraschallbad, Wiederholung mit erneut 10 ml THF, THF-Phasen vereinen („Rückstand“)
- Prüfkörper mit Toluol reinigen, anschließend spülen mit Aceton und Ethanol, Lösungsmittel verwerfen
- Variante B (Behandlung mit Kraftstoff)
- 10 ml des jeweiligen Ausgangskraftstoffs, 5 min Ultraschallbad, Wiederholung mit erneut 10 ml Kraftstoff, Kraftstoff-Phasen vereinen („Rückstand“)
- Prüfkörper mit Kraftstoff spülen, Kraftstoff verwerfen
- Prüfkörper 24 h konditionieren, dann auswägen

Die für die Versuche eingesetzten Kraftstoffe sind in der nachfolgenden Tabelle 5-2 aufgelistet.

Tabelle 5-2: Eingesetzte Kraftstoffe für Labor- und Prüfstandsversuche

Abkürzung	Lieferant	Kraftstoff
W-B0	DGMK	B0 (Winterqualität, Raffinerieadditivpaket)
B0_1	Shell	B0 (unadditiviert)
B0_2	Firma Haltermann	B0 (unadditiviert)
S-B0	Blends-Thema	B0 (Sommerqualität, Raffinerieadditivpaket s. Kap. 6.1)

Des Weiteren wurden wie in folgender Tabelle 5-3 Additive hinsichtlich ihrer Ablagerungsneigung untersucht.

Tabelle 5-3: Additive für Labor- und Prüfstandsversuche

Additivtyp	Muster	Lieferant	Bemerkung
Detergens	PIBSI 1	ERC	ERC 131
	PIBSI 2	BASF	Kerocom-PIBSI
	PIBSI 3	BASF	PIBSA1000-DMAPA-IMID
	PIBSI 4	BASF	PIBSA1000-TEPA-AMID
	DDSI	BASF	Dodeceny succinimid (DDSI)

Antioxidans	HTAO	ERC	
Fließverbesserer	EVA	ERC	ERC 127; Ethylvinylacetat
Wax Anti Settling Additiv	WASA	ERC	ERC 128; Carbonsäureamid
Leitfähigkeitsadditiv	LF	ERC	ERC 129; Funktionalisiertes Copolymer
Antischaumadditiv	Antischaum	ERC	ERC 135; Modifiziertes Polysiloxan
Schmierfähigkeitsverbesserer	Lubricity	ERC	ERC 125; Fettsäure


Kontaminationen in Form von organischen Säuren und Metallspuren können zur Bildung seifenartiger Ablagerungen führen. Um die seifenartigen Ablagerungen zu simulieren, wurde diese in Tabelle 5-4 eingesetzt.

Tabelle 5-4: Modellkomponenten zur Simulation seifenartiger Ablagerungen


Dodeceny-(C12)-bernsteinsäureanhydrid (DDSA)	Säurekomponente	BASF
Organische Natriumverbindung	Na-Komponente	BASF

Neben den untersuchten Kraftstoffen und Additiven wurden zudem verschiedene Probenkörper eingesetzt. Tabelle 5-5 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Probenkörper.

Tabelle 5-5: Eingesetzte Prüfkörper der Laborversuche

Probenkörper		Abkürzung
Prüfplättchen Stahl – 1.3505 (100Cr6)		PCS
Düsennadel, unbeschichtet, Typ 1		CU
Düsennadel, unbeschichtet, Typ 2		CU2

5 Methodisches Vorgehen

Düsennadel, beschichtet, Typ A		CBA
Düsennadel, beschichtet, Typ B		CBB
Steuerventilnadel, unbeschichtet		LU
Steuerventilnadel, beschichtet		LB

Die Versuchskonditionen sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Diese wurden je nach untersuchtem Schwerpunkt variiert.

Tabelle 5-6: Reaktionsbedingungen der Laborversuche

Kraftstoffmenge [ml]	25
Temperatur [°C]	130, 140, 150, 160
Luftzufuhr [l/h]	0 bzw. 7
Laufzeit [h]	50; 75; 100; 150; 200; 300 bzw. 400

Insgesamt wurden 12 Versuchsreihen (A bis L) unter Variation der Reaktionsbedingungen (Kraftstoff, Additivzusätze, Temperatur, Laufzeit und Luftzufuhr) durchgeführt, die in Tabelle 5-7 zusammengefasst sind.

Tabelle 5-7: Überblick über alle Laborversuchsreihen

	Versuchsreihe	Kraftstoff	Konditionen [Probenkörper; Temperatur; Luftzufuhr; Laufzeit; Additive]*
A	Kraftstoffzusammensetzung	B0; B7; B10; B20; B30; B50; B85; B100	PCS; 150 °C; 7 l/h; 10 l/h
B	Kraftstoffzusammensetzung	B0; B7; B10; B20; B30; B50; B85; B100; Modell- B7	PCS; 150 °C; 0 l/h; 100 h, 200 h; 400 h

C	Prüfkörpervariation	B7	CU, CBA, CBB, LU, LB; 150 °C; 0 l/h; 50 h, 75 h; 100 h; 150 h
D	Gaszufuhr	Hexadecan; B0	PCS, LB; 150 °C; 0 l/h; Ar 7 l/h; 200 h, 161 h
E	Additivpakete	Winter-B0, Sommer-B0, Tankstellen-B0, unadditi- vierter B0	LB; 150 °C, 160 °C; 0 l/h, 7 l/h; 200 h, 300 h, 400 h
F	Entgasen		Sauerstoffmessungen
G	Additivkombinationen	B0, B7; T-B0,	CU, CBA; 150 °C, 160 °C 0 l/h; 200 h, 400 h; Typ I, Typ II
H	Modellkomponenten	1-Dodecan, 1-Dodecen, n-Butylcyclohexan, 2-Methylnaphthalin; Methyoleat, Hexadecan, Modell-B7, HVO	CU; 130 °C, 140 °C, 150 °C; 0 l/h; 200 h, 400 h
I	Laufzeitvariationen	Haltermann-B0	CU; 150 °C; 0 l/h; 50 h, 100 h, 200 h, 400 h; Teflonring
J	Kraftstoff- und Additiv-Kombination	W-B0, S-B0,	CU2; 150 °C; 0 l/h; 100 h, 150 h, 200 h, 250 h; 300 h, 350 h, 400 h; PIBSI 1, DDSI
K	Hochtemperatur- Antioxidans	W-B0, W-B7	CU; 150 °C, 160 °C; 0 l/h; 100 h, 200 h, 400 h HTAO
L	FAME-Gehalt	B7, B30, B100	CU; 150 °C; 0 l/h; 100 h, 200 h, 400 h

*Abkürzungen vgl. Tabelle 5-5; PIBSI; DDSI; HTAO

bedingungen unabhängig voneinander beheizt werden. Der eingespritzte und thermisch belastete Kraftstoff wurde wiederum in einem separaten IBC aufgefangen und dem Kraftstoffsystem nicht wieder zugeführt.

Die für die Versuche erforderlichen Randbedingungen hinsichtlich der Leckagetemperatur ergaben sich zum einen aus durchgeführten Motortests und den Laborversuchen. Dazu sind in Tabelle 5-8 und Tabelle 5-9 die variierenden Randbedingungen hinsichtlich Betriebsparameter und Kraftstoffzusammensetzung dargestellt und die vorrangig verwendeten Parameter hervorgehoben.

Tabelle 5-8: Variation der Betriebsparameter

Systemdruck [bar]	1500/ 1700/ 2000 / max.3000
Leckagetemperatur [°C]	130/ 150 / 160/ 165
Einspritzmenge [mm³/Hub]	20 / 40
Laufzeit [h]	100/ 200/ 300
Betriebsart	stationär / intermittierend (4 h Betrieb/ 2 h Pause)

Tabelle 5-9: Variation der Kraftstoffzusammensetzung

Biokraftstoffgehalt	B0/ B7/ B30/ B100
Aromatengehalt	DK-Sommerqualität/ Winterqualität/ additivfrei/ HVO
Additivierung	PIBSI/ DDSI/ Hochtemperaturantioxidans

Ziel dieses Projektes bzw. der Versuchsreihen war die Ermittlung dominanter Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung. Infolgedessen besitzt vor allem die Vergleichbarkeit der Messreihen höchste Priorität. Dieses kann nur gewährleistet werden, indem die Versuche stationär und unter vergleichbaren Randbedingungen durchgeführt werden. Des Weiteren wurden für jeden Versuch neue Injektoren und nicht zuvor gestresster Dieselmotorkraftstoff eingesetzt. Ein Überblick über die Versuchsreihen und deren wesentliche Randbedingungen sind in Tabelle 5-10 aufgeführt. Um die Kraftstofftemperatur im Injektor möglichst genau wiederzugeben, wird die Kraftstofftemperatur im Anschluss der Leckageleitung gemessen. Diese Leckagetemperatur dient als Indikationstemperatur des Kraftstoffes im Injektor und stellt die jeweilige Zielgröße eines Injektors dar. Zur Verdeutlichung ist in der nachfolgenden Abbildung 1 der Injektor mit Injektoraufnahme und deren Messstellen dargestellt.

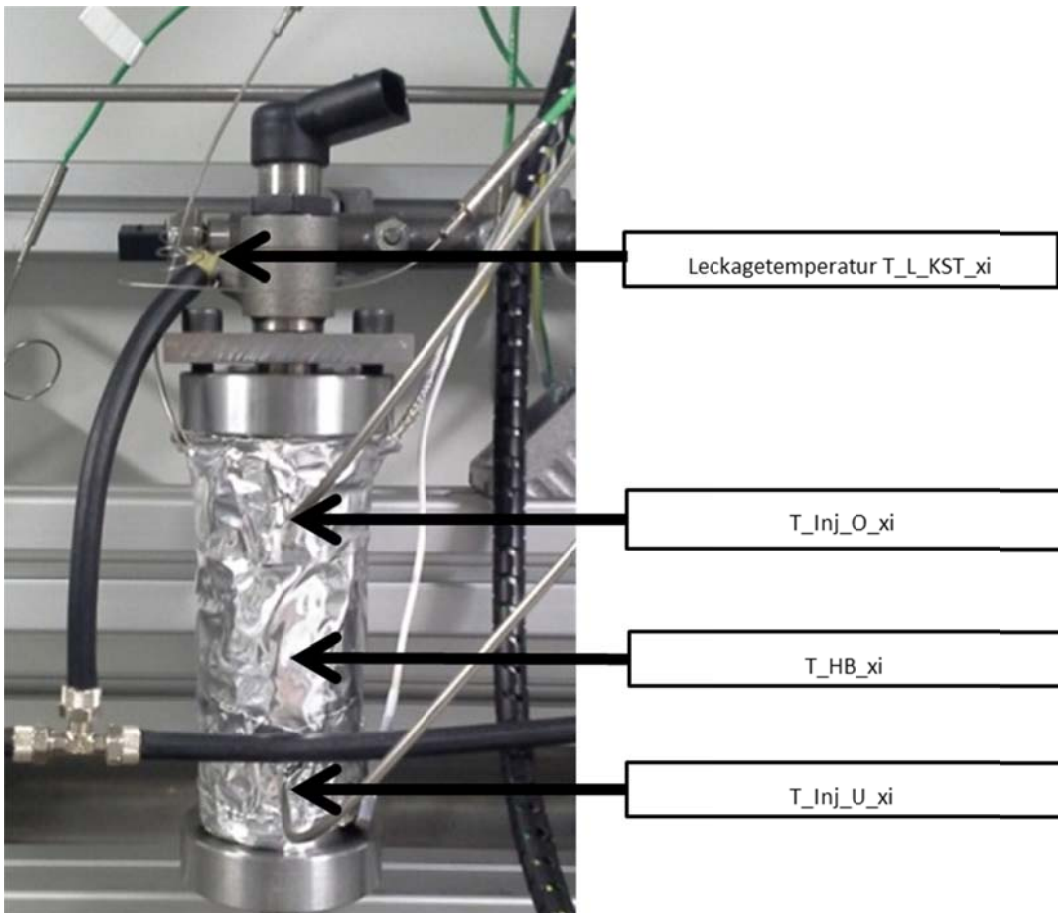


Abbildung 5-3: Temperaturmessstellen am Injektor

Tabelle 5-10: Randbedingungen der Versuchsreihen am Einspritzsystemprüfstand

Versuch	Systemdruck [bar]	Temperatur [°C]	Dauer [h]	Kraftstoff	Betrieb
1	1700	130-150	200	S-B0	stationär
2	1500	130-150	200	S-B0	stationär
3	2000	130-150	200	S-B0	stationär
4	2000	150	100/ 200/ 300	S-B0+PIBSI1	stationär
5	2000	150	100/ 200/ 300	HVO	stationär
6	2000	150	100/ 200/ 300	W-B0	stationär
7	2000	150	100	W-B0+DDSI	stationär
8	2000	150	70	W-B0+DDSI	stationär
9	2000	150	30	W-B0	stationär
10	2000	150	100/ 200/ 300	W-B7	stationär

11	2000	150	100/ 200/ 300	W-B7+HAT	stationär
12	2000	150	100/ 200/ 300	W-B30	stationär
13	2000	150	100/ 200/ 300	additivfreier DK	stationär
14	2000	150	100/ 200/ 300	W-B7	intermittierend
15	2000	130	100/ 200/ 300	W-B7	stationär
16	2000	165	100/ 200/ 300	W-B7	stationär
17	2000	150	100/ 200/ 300	B100	stationär
18	2000	160	200	W-B7	stationär
19	2500	160	200	W-B7	stationär

HAT = Hochtemperatur-Antioxidans; S-B0 = Sommer-B0; W-B0 = Winter-B0

5.3 Modellentwicklung

Der Themenschwerpunkt „Modellentwicklung“ umfasst zunächst eine Literaturrecherche, in der die relevanten Komponenten (Art des Kraftstoffs, Additive) eingängig hinsichtlich ihres Ablagerungsbildungspotentials analysiert wurden. Weiterhin wurde der Mechanismus der Sediment- und Ablagerungsentstehung durch weitere Laborversuche und unter Einsatz entsprechender Kraftstoff- und Oberflächenanalysemethoden validiert. Die Rolle der aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Sediment- und Ablagerungsbildung wurde nachgewiesen. Basierend auf den Literaturdaten wurde der Effekt der Temperatur auf die Oxidation des Kraftstoffes gezeigt. Beim fossilen Diesel unterscheiden sich die Oxidationsgeschwindigkeiten bei Temperaturen von $\geq 160^\circ\text{C}$ minimal, wogegen die Senkung der Temperatur unterhalb 150°C zum starken Verlangsamen des Oxidationsprozesses führt. Beim Biodiesel konnte gezeigt werden, dass FAME-Moleküle thermisch stabil sind. Jedoch ist in Anwesenheit des Sauerstoffes deren Oxidationsgeschwindigkeit höher als die des fossilen Diesels. Mittels der Laborversuche konnte gezeigt werden, dass die Sauerstofflöslichkeit im Kraftstoff ein limitierender Faktor für die Reaktionsrate ist.

5.4 Analysenmethoden

Im Rahmen dieses Projektes wurden am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock gezielt Injektor-interne Ablagerungen im Labormaßstab und an einem Einspritzprüfstand reproduziert und verschiedenste Einflussfaktoren auf die Ablagerungsbildung untersucht. Um die am Injektorprüfstand generierten und im Labormaßstab reproduzierten Beläge analysieren zu können wurden verschiedene Methoden eingesetzt. Die Belagsanalytik erfolgte unter Einsatz diverser Untersuchungsmethoden wie bspw. GC-MS ESI-FT-ICR-MS, ToF-SIMS, REMPI/SPI-ToF-MS, ESCA, REM-EDX, HPSEC, und 3D Konfokal-Mikroskopie.

5.4.1 Kraftstoffanalytik

Die Kraftstoffanalytik erfolgte nach den Prüfnormen wie sie in nachfolgender Tabelle 5-11 aufgeführt sind. Zusätzlich wurden massenspektroskopische Methoden wie GC-MS als auch GCxGC-MS zur Kraftstoffanalytik eingesetzt.

Tabelle 5-11: Eingesetzte Prüfverfahren zur Charakterisierung der Dieseldieselkraftstoffe

Eigenschaft	Prüfverfahren
Dichte bei 15 °C	EN ISO 12185
Wassergehalt	EN ISO 12937
FAME-Gehalt	EN 14078
Oxidationsstabilität	EN 15751
Viskosität bei 40 °C	ASTM D 7042
Säurezahl	EN 14104
Polymergehalt	HPSEC

Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Ungealterte und gealterte Kraftstoffproben sowie deren Rückstände wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie gemessen. Als Gaschromatograph wurde das Modell 6890 von Hewlett-Packard mit dazugehörigem massenselektiven Detektor mit der Modellnummer 5973 verwendet. Zur chromatographischen Auftrennung wurde eine apolare Säule SGE BPX5 (5% Phenyl 95% Methyl Siloxan) mit den Abmaßen 25m x 250 µm x 0.30 µm und als Trägergas Helium eingesetzt. Die Injektortemperatur betrug 280°C und die der Transferline 300°C. Die Proben der Messreihe A mit variierendem Biodieselanteil (Methode A) wurden in einem Verhältnis von 1:1 in Dichlormethan (99%, Carl Roth) verdünnt, 1 µL davon in das Messsystem injiziert und im Splitless-Modus gemessen. Die Modellsubstanzen (Methode B) wiederum wurden in einem Verhältnis von 1:10 in THF (Tetrahydrofuran (99%, Carl Roth)) gelöst und mit einem Split von 1:10 gemessen. Weitere Einzelheiten werden in folgender Tabelle 5-12 zusammengefasst:

Tabelle 5-12: Messparameter der GC-MS.

	Methode A	Methode B
Temperaturprogramm	Start: 50 °C, 1 min halten	Start: 60 °C, 4 min halten

	50 °C-80 °C 30 °C/min Heizrate; 0 min halten 80 °C-280 °C 10 °C/min Heizrate; 280 °C, 5 min halten, Ende	60 °C-170 °C 20 °C/min Heizrate; 0 m in halten 170 °C-300 °C 10 °C/min Heizrate; 300 °C, 2 min halten, Ende
Injektionsart	manuell	Autosampler
Solvent delay	3 min	5 min

Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie ist eine Messmethode, die eine schnelle und relativ genaue Übersicht über den Inhalt von Substanzgemischen geben kann. Voraussetzung sind dabei die Verdampfbarkeit und thermische Stabilität der Probenmoleküle. Durch den Vergleich mit einer internen Spektrenbibliothek (NIST MS Search 1.0) können Massenspektren unbekannter Substanzen bzw. deren Strukturgruppen identifiziert werden. Ein Qualitätsfaktor gibt hierbei die prozentuale Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Massenspektrum der unbekannt Substanz und dem Bibliotheksspektrum an.

Zweidimensionale Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCxGC-MS)

Prinzipiell unterscheidet sich die zweidimensionale von der eindimensionalen GC-MS hinsichtlich ihrer Anzahl an Trennsäulen. Einer apolaren langen Trennsäule wird noch eine kurze polare Trennsäule nachgeschaltet, die zusätzlich Stoffgemische mit ähnlichem Siedepunkt aufgrund ihrer Polarität auftrennen kann. Durch die Kopplung zweier Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität wird eine bessere Signalauflösung erzielt, die eine Identifizierung komplexer Substanzgemische erleichtert. Allerdings ist auch diese Methode auf die Verdampfbarkeit und thermische Stabilität der Stoffe angewiesen.

Tabelle 5-13: Messparameter der zweidimensionalen GC-MS.

Messgerät	DANI GCxGC-ToF-MS
1. Säule	60m BPx 50; 0,25 mm ID; 0,25 µm
2. Säule	3m BPx 1; 0,1 mm ID; 0,1 µm
Modulator	Zoex ZX-1 thermal modulator (loop,2 stage); electrical cooling
Trägergas	1 mL/min Helium

Temperaturprogramm	60 °C-300 °C mit 2 °C/min Heizrate
Injektortemperatur	280 °C
Split	1:500
Injektionsvolumen	1 µL
Aufnahmesoftware	DANI Master Lab
Auswertesoftware	LECO ChromaTOF mit NIST MS Search 2.0

Hochauflösende Massenspektrometrie mit weicher Ionisierung (ESI-FT-ICR-MS)

Der Modellkraftstoff Methyloleat, stellvertretend für Biodiesel, wurde neben den anderen angewendeten analytischen Messmethoden mit Elektronensprayionisierung-Fourier-Transformation-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie (ESI-FT-ICR-MS) vermessen. Die verwendeten Messparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5-14: Messparameter der hochauflösenden Massenspektrometrie mit weicher Ionisierung.

ESI	Typ	Solarix ESI MALDI (#273000)
	Flussrate	100 µL/h
	Kapillarspannung	-4500 V
	End Plat Offset	-500 V
	Gas	Stickstoff
	Gasfluss	4.5 L/min
	Temperatur	200 °C
	Nebulizerdruck	1.1 bar
FT-ICR-MS	Typ	Bruker Solarix FTMS
	Massenscala	150-1000 amu
	S/N	>12
	DBE (Double bond equivalenz)	0-80 ^[a]
	Ultrahochvakuum	≈10 ⁻¹⁰ mbar
	Quadrupolvakuum	≈10 ⁻⁶ mbar

[a] ohne Sauerstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen

Diese Methode hat den Vorteil besonders empfindlich gegenüber polaren Stoffen zu sein. Außerdem ist die Massenauflösung R mit einem Wert von bis zu 100000 gegenüber anderen

Massenspektrometern extrem hoch. Die Analyse polarer komplexer Probenmatrizes ist damit möglich. Die Elektronen-Spray-Ionisierung ist eine sehr schonende Form der Ionisierung. Dabei wird durch eine angelegte Kapillarspannung am Ende der Transferkapillare das erzeugte Probenspray ionisiert. Die Flüssigkeitstropfen werden mittels Stickstoffgasstrom in der Ionisationskammer versprüht. Durch die Coulombexplosion entstehen dann aus den ionisierten Flüssigtropfen einzelne Molekülionen, die über Linsen zum Detektor transportiert und ausgewertet werden. Da keine Fragmentierung auftritt, können die Molekülionen einzelnen Substanzen leichter zugeordnet werden. Die extrem hohe Massenauflösung sorgt zusätzlich für eine höhere Genauigkeit dieser Zuordnung. Des Weiteren können hochmolekulare Strukturen, wie Oligomere oder gar Polymere, mit dieser Messtechnik erfasst werden, da der Massenbereich in Abhängigkeit zur Kalibrierung bis 1000 amu und höher gehen kann.

5.4.2 Belagsanalytik

Im folgenden Abschnitt werden die Methoden aufgezeigt die zur Belagsanalytik zum Einsatz kamen. Die Tabelle 5-15 gibt einen kurzen Überblick über die Methoden und deren Einsatzbereich.

Tabelle 5-15: Übersicht der Methoden zur Belagsanalytik

Methode	Gerät (Hersteller)	Einsatzbereich
3D-Konfokalmikroskop	µSurf Explorer (Nanofocus)	Schichtdicke, Topographiemessung
Rasterelektronenmikroskopie (REM-EDX)	Supra-25 (Zeiss) und Quantax- System (Bruker AXS) mit SDD XFlash-Detektor 3001	Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Ablagerungen
Röntgenphotoelektronen- spektroskopie (ESCA = Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse)	VG ESCALAB 220 iXL (VG Scientific)	Ermittlung der quantitativen Elementzusammensetzung der Oberfläche, Informationen über chemische Strukturen (Funktionalgruppen)
ToF-SIMS	TOF.SIMS 4 (ION-TOF)	Oberflächenprofilanalyse
Thermodesorption- Photoionisierungs-	REMPI/SPI-ToF- MS	Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit,

massenspektrometrie		REMPI aromaten-spezifisch
---------------------	--	---------------------------

3D-Konfokalmikroskopie

Um Ablagerungen auf Injektorbauteilen zu visualisieren und geometrisch zu vermessen, wurde ein 3D-Konfokalmikroskop „µsurf explorer“ von der Firma Nanofocus eingesetzt. Dieses Mikroskop ermöglicht das berührungsfreie und hochaufgelöste Vermessen komplexer Oberflächentopografien. Abbildung 5-4 zeigt beispielhaft eine 3D-Mikroskopische Aufnahme eines Steuerkolbens.

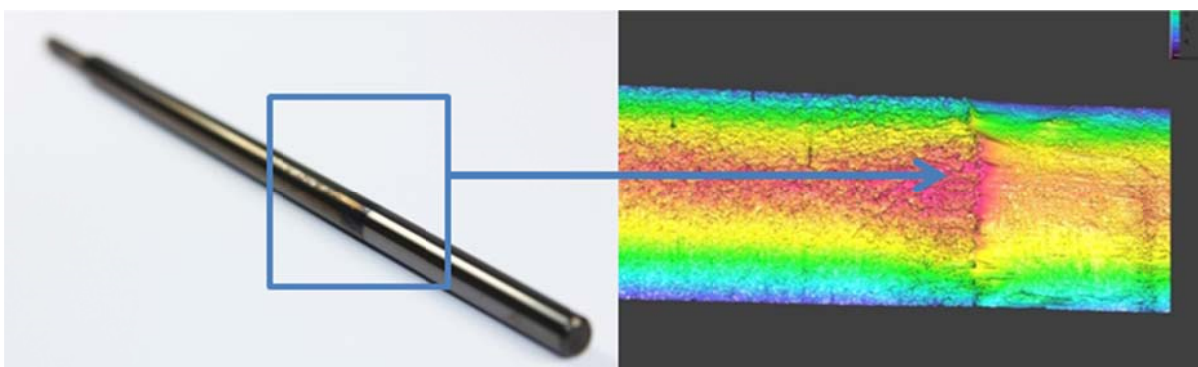


Abbildung 5-4: 3D-Mikroskopische Aufnahme eines Steuerkolbens

Diese Methode ist gut geeignet, um Ablagerungen im Bereich von Zwischenplatten, Düsen-nadeln bzw. Steuerkolben zu erfassen. Die Analyse der Belagsdicken erfolgt an zwei ver-schiedenen Positionen im Injektor. Die erste Position befindet sich auf der Zwischenplatte des Injektors (s. Abbildung 5-5)

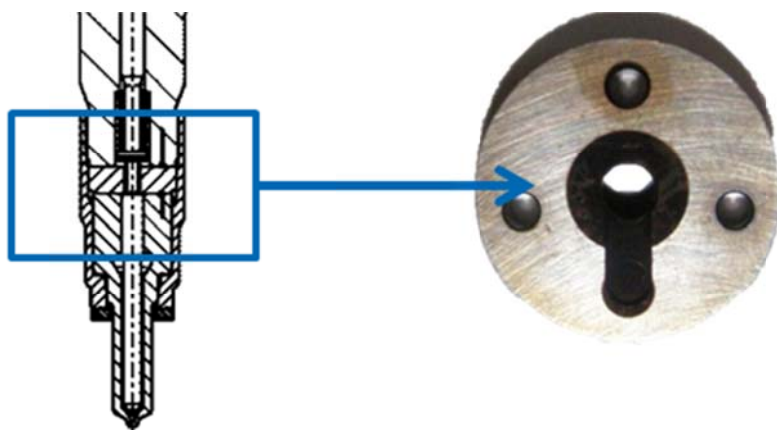


Abbildung 5-5: Querschnittsbild des Injektors (links) und Zwischenplatte aus dem Injektor (rechts)

Der Vorteil von Schichtdickenmessungen in diesem Bereich liegt darin, dass dieser nicht mechanisch durch ein anderes Bauteil beeinflusst wird und sich Ablagerungen frei ausbilden können. Zur Verdeutlichung wird in Abbildung 7.4 eine 10 h und 300 h gelaufene Zwischen-

platte gleicher Bauart dargestellt. Die Ablagerungen bilden sich vor allem im mittleren Bereich aus, da hier Kraftstoffkontakt besteht. Diese Fläche wurde mittels konfokaler Mikroskopie erfasst und für weitere Vergleiche die mittlere Schichtdicke für diesen Bereich berechnet. Bei der belagsfreien Zone handelt es sich um die Dichtfläche (vgl. Abbildung 5-6).

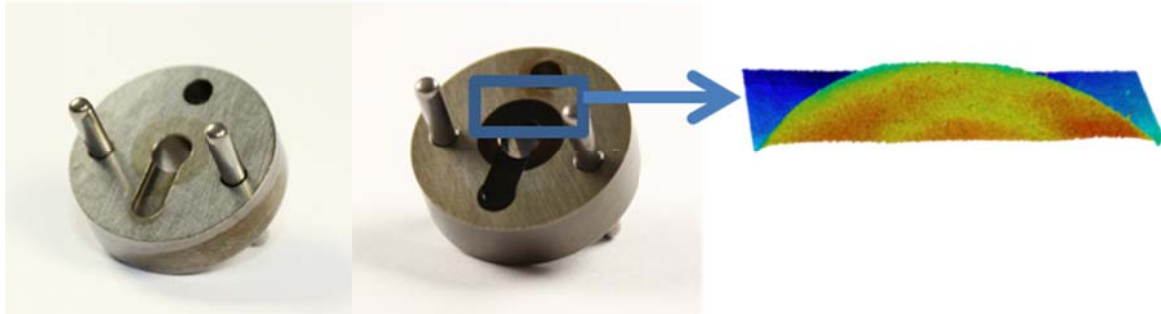


Abbildung 5-6: Zwischenplatte; links 10 h Betriebsdauer; Mitte 300 h Betriebsdauer; rechts konfokales Mikroskopbild

Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächen der Komponenten wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) unter Zuhilfenahme von Röntgenrückstreu-Detektor (*engl.*: Back Scattered Electron, *Abk.*: BSE-Detektor) und der EDX-Analyse (energiedispersive Elementanalyse) auf mögliche Ablagerungen analysiert. Die EDX-Analyse ist ein semiquantitatives Verfahren, mit dem vorhandene Elemente in den Ablagerungen identifiziert und mit unterschiedlicher Genauigkeit quantifiziert werden können. Mit dieser Methode sind auch leichte Elemente (z. B. Kohlenstoff) nachweisbar, deren Nachweisgrenze jedoch deutlich schlechter ist, als die von Elementen mit Ordnungszahlen >10 . Die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen kann somit übersichtsweise ermittelt werden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Katalyse e. V. (LIKAT) erfolgte die Oberflächenanalyse mit dem Gerät „VG ESCALAB 220 iXL“ (VG Scientific) mit einer monochromatischen Al K α Röntgenanode und einer TWIN Anode (Mg K α und Al K α -Strahlung) für Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS). Mit dieser Methode ist es möglich, die quantitative Elementzusammensetzung der Oberfläche für alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium zu ermitteln. Darüber hinaus werden Informationen über chemische Strukturen (Funktionalgruppen) aus den Bindungszuständen der Atome gewonnen, indem die Elementspektren im Detail analysiert werden.

ToF-SIMS

Ausgewählte Komponenten wurden durch die Firma Verbundzentrum für Oberflächen- und Mikrobereichsanalyse (VOM, Münster) mittels Time of Flight – Sekundärionenmassenspekt-

rometrie (ToF-SIMS) analysiert. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche des Untersuchungsobjektes mit primären Ionen (meist Edelgas-, Gallium- oder Wismutionen) beschossen. Hierdurch werden aus den obersten Atomlagen der Probe Sekundärteilchen (positive und negative Ionen sowie Neutralteilchen) freigesetzt, die aus einzelnen Atomen, aber auch aus Clustern und Fragmenten bestehen können. Die emittierten Ionen (positiv oder negativ) werden mit einem Flugzeitmassenspektrometer identifiziert und geben Aufschluss über die chemische Beschaffenheit der Probenoberfläche [88]. Diese Methode ist spezifisch für die obersten Atomlagen und zeigt eine sehr gute Empfindlichkeit. Es sind alle Elemente einschließlich ihrer Isotope nachweisbar. Die laterale Auflösung beträgt 0,3 bis 10 μm bei einer Tiefenauflösung von $< 1 \text{ nm}$.

Thermodesorption/Thermogravimetrie – Photoionisierungsmassenspektrometrie

Bei diesem Verfahren werden die Proben thermisch behandelt und die desorbierten Bestandteile in Echtzeit mit einem Massenspektrometer detektiert. Dabei werden weiche Ionisierungsmethoden unter Verwendung von Photonen eingesetzt, bei denen die Fragmentierung unterdrückt wird und hauptsächlich Molekülionen resultieren, was eine Interpretation der Spektren vereinfacht. Die resonanzverstärkte Multiphotonenionisierung (REMPI) erfolgt über die sequentielle Absorption zweier UV-Photonen (gepulster Nd-YAG Laser bei 266 nm), wobei das Molekül zunächst in einen angeregten Zustand versetzt wird, aus dem heraus durch die Absorption des zweiten Photons die Ionisierung erfolgt. Es werden daher nur diejenigen Moleküle ionisiert, die bei der verwendeten Wellenlänge Photonen absorbieren können, wobei zusätzlich die Energie der zwei Photonen ausreichen muss, um das Ionisierungspotential zu überschreiten. Bei 266 nm werden deshalb nur (poly)aromatische Verbindungen ionisiert, diese dafür aber mit sehr hoher Empfindlichkeit (bis hinab in den ppt-Bereich). Als zweite Ionisierungsmethode fungiert die Einphotonenionisierung (SPI). Dabei wird die Energie eines Vakuum-UV-Photons (118 nm) genutzt. SPI ist weniger selektiv als REMPI, da prinzipiell alle Verbindungen ionisiert werden, deren Ionisierungspotential kleiner als die Photonenenergie (10,5 eV) ist. Die thermische Freisetzung erfolgt entweder stufenweise durch rasches Aufheizen auf vorgegebene Temperaturen oder über eine Thermowaage, die kontinuierlich die Temperatur erhöht und zusätzlich Informationen über Massenverlust und Enthalpieänderungen bereitstellen kann. In beiden Fällen wird ein kleiner Teil der freigesetzten Gase über eine auf 270 °C beheizte Transferkapillare in ein Flugzeitmassenspektrometer überführt, in dem im Vakuum die Photoionisierung und Detektion erfolgt. Die Beläge wurden mittels Thermodesorption-REMPI-ToF-MS vermessen. Im folgenden Schema (s. Abbildung 5-7) ist der Messaufbau abgebildet. Dabei wurden entsprechend der Tabelle 5-16 folgende Messparameter eingestellt.

Tabelle 5-16: Messparameter des REMPI/SPI-ToF-MS-Systems

Messparameter	
MCP-Spannung	3500 V
Laserspannung	520 V
Laserswellenlänge	266 nm (REMPI), 118 nm (SPI)
Laserpulsfrequenz	20 Hz
Temperaturprogramm des Carbon Analyzers	OC1: 25 – 140°C OC2: 140 – 280°C OC3: 280 – 480°C OC4: 480 – 580°C OC5: 580°C OC6: 580 – 740°C OC7: 740 – 840°C

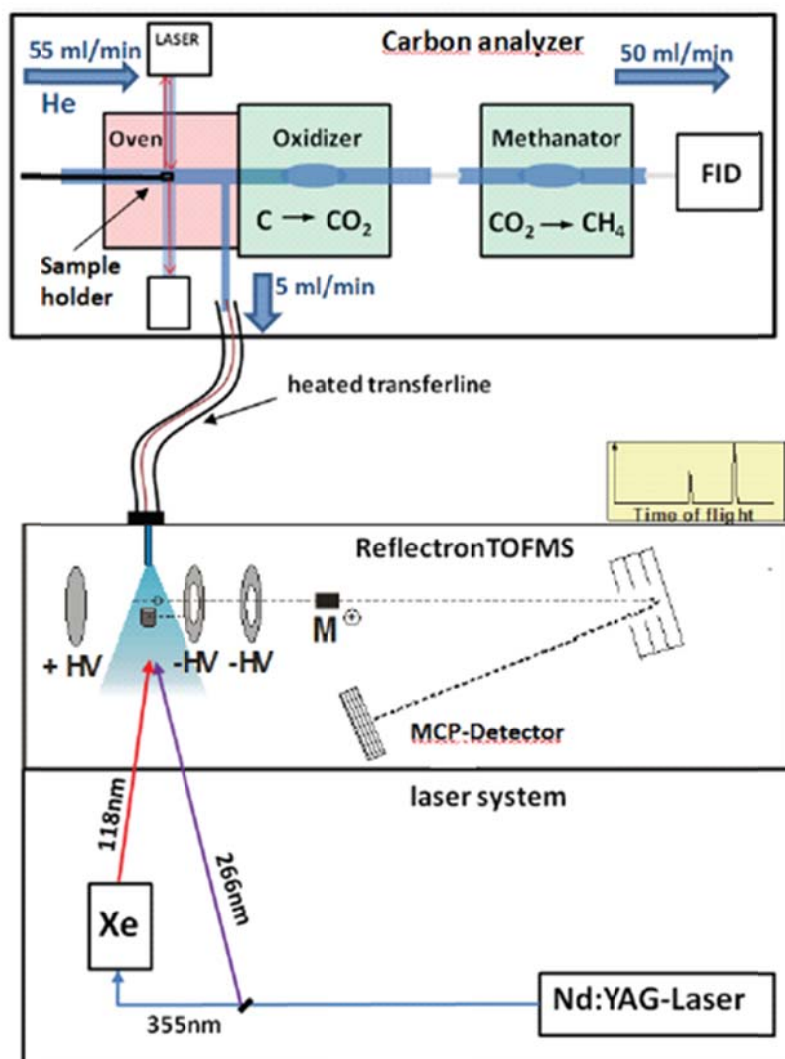


Abbildung 5-7: Messschema des Thermodesorption-REMPI/SPI-ToF-MS

Zur Kalibrierung des FID-Signals wurde Methangas verwendet. Nach jeder Messreihe mit dem REMPI-ToF-System wurde die Massenskala mithilfe der Gasmischung Toluol ($m/z = 92$ amu) und *n*-Propylbenzol ($m/z = 120$ amu) auf den jeweiligen Massen kalibriert. Bei der Einphotonionisierung (SPI) wurde auf das Gasgemisch Benzol ($m/z = 78$ amu), Toluol, 1,2,4-Trimethylbenzol ($m/z = 120$ amu) und Benzaldehyd ($m/z = 106$ amu) als Kalibrierstandard zurückgegriffen.

Pyrolyse-Gaschromatographie

Mit dieser Methode können sowohl die Kraftstoffe selbst als auch kleine feste Proben untersucht werden. Die Probe wird in einem Pyrolysator (Frontier Lab, Japan) schnell auf eine voreingestellte Temperatur erhitzt. Alternativ kann die Temperatur stufenweise erhöht werden. Der Pyrolysator befindet sich direkt auf dem Injektor des Gaschromatographen, d.h. die thermisch freigesetzten gasförmigen Verbindungen gelangen direkt auf die Trennsäule (Polydimethylsiloxan mit 5 % Phenylanteil, relativ unpolar). Die Detektion der getrennten Bestandteile erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisierung. Die Pyrolyse wird schrittweise mit zwei Temperaturstufen durchgeführt, zuerst bei 300 °C, danach werden noch nicht freigesetzte Komponenten bei 600 °C pyrolysiert.

5.4.3 Einspritzverlaufsindikation zur Charakterisierung Betriebsverhaltens

In Abschnitt 5.2 wurde bereits der Aufbau des Einspritzprüfstands beschrieben. Im Verlauf des Projektes wurde in diesen Prüfstand ein Einspritzverlaufsindikator (EVI) integriert. Die Einspritzverlaufsindikation dient in erster Linie zur Erfassung der Einspritzrate bzw. Einspritzmenge eines Injektors. Hintergrund dieser Installation war die Charakterisierung des Betriebsverhaltens eines Injektors. Eingang dieses Berichtes wurde darauf hingewiesen, dass Ablagerungen zu Betriebsstörungen und zu Ausfällen von Injektoren bzw. Motoren führen können. Sollten Ablagerungen das Betriebsverhalten eines Injektors beeinflussen ließe sich das mittels der Einspritzverlaufsindikation abbilden. Der Aufbau eines Einspritzverlaufsindikators ist in Abbildung 5-8 dargestellt. Der für die Einspritzung benötigte Kraftstoff wird durch die Hochdruckpumpe mit integrierter Niederdruckpumpe aus dem Tank entnommen und über ein konditioniertes Rail an den Injektoren zur Einspritzung bereitgestellt. Am Düsenausgang ist ein ca. 6 m langes Rohr, das vollständig mit Diesel gefüllt ist, appliziert. An das Rohrende ist eine Drossel und Überdruckventil installiert. Des Weiteren ist ein Piezodruckaufnehmer (max. 200 bar) der Firma Kistler nach einer sehr kurzen (ca. 1 cm) Beruhigungsstrecke hinter der Düse appliziert. Für den Zeitraum der Einspritzung baut sich in der mit Dieseldieselkraftstoff gefüllten Rohrleitung ein Überdruck auf. Die darin auftretende Amplitude und der zeitliche Verlauf entspricht der Einspritzrate des Injektors und wird vom Piezodruckaufnehmer detektiert [86].

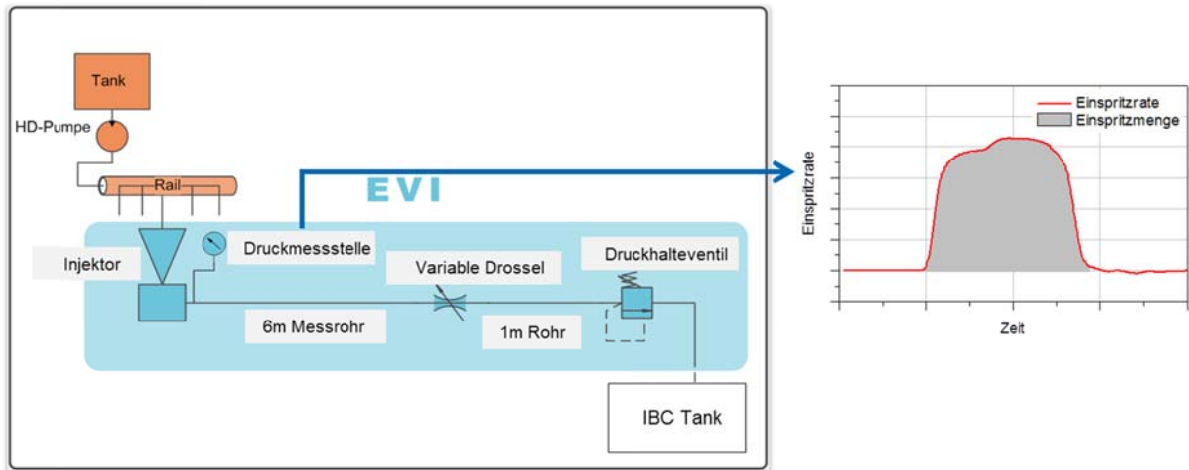


Abbildung 5-8: Schematischer Aufbau des Einspritzverlaufsindikators

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

Im diesem Kapitel werden die Resultate der Laborversuche im Vergleich mit den dazugehörigen Prüfstandsversuchen vorgestellt. Die Entstehung von Ablagerungen durch den im Inneren von CR-Injektoren thermisch belasteten Kraftstoff ist ein sehr komplexer Vorgang. Nicht alle Randbedingungen wie sie in der Praxis an einem Fahrzeug vorliegen, können im Labormaßstab abgebildet werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Projektes ein Prüfstand an der Universität Rostock am Lehrstuhl Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren konzipiert und aufgebaut, mit dem gezielt Ablagerungen in CR-Injektoren unter motor-nahen und/oder extremen Bedingungen (Systemdrücke bis 2500 bar, Systemtemperaturen max. 165 °C) generiert werden können.

Nachfolgend wird in diesem Kapitel die Ablagerungsneigung von biogenen und konventionellen Dieseldieselkraftstoffen in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter bzw. ihrer Additivierung vergleichend bewertet. Dazu werden einerseits die mittleren Belagsschichtdicken ausgewählter Injektorbauteile aus den jeweiligen Dauerläufen gegenübergestellt und diese Ergebnisse mit den Beobachtungen/Resultaten/Ablagerungen auf Prüfkörpern aus Labormessreihen verglichen.

6.1 Fossiler Dieseldieselkraftstoff

Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen in Injektoren oder anderen Bauteilen, verursacht durch fossile Energieträger, sind kein neues Phänomen [57]. Eine immer feinere Auslegung und Einhaltung geringerer Toleranzen im Führungsbereich moderner Injektoren haben die Ablagerungsproblematik verschärft. Dabei verursacht fossiler Dieseldieselkraftstoff selbst als Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Heteroverbindungen die Ablagerungsbildung. Verschiedene Dieseldieselkraftstoffe weisen in Abhängigkeit Ihrer Zusammensetzung hersteller- bzw. chargenspezifische Unterschiede bei der Neigung zur IDID-Bildung auf. Als Ablagerungsursache wurden hier die Oxidationsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe und andere Alterungsprodukte identifiziert.

In Tabelle 6-1 sind die Laborversuche und Prüfstandsversuche mit fossilen DK und die entsprechenden Versuchsbedingungen aufgeführt. Dabei stand bei den Prüfstandsversuchen 2 und 3 zunächst der Einfluss der Temperatur- und der Einspritzmenge im Vordergrund. Der Fokus der Dauerläufe 6 und 13 lag auf der Ermittlung der Kraftstoffabhängigkeit der IDID-Bildung bei konstanten Randbedingungen.

Tabelle 6-1: Übersicht der durchgeführten Labor- und Prüfstandsversuche mit fossilem DK

	Reihe	Kraftstoff	Versuchsbedingungen
Laborversuche	E	B0 (Winterqualität, Raffinerieadditivpaket) B0 (Sommerqualität, Raffinerieadditivpaket; B0 (Shell, unadditiviert) B0 (Tankstellenqualität)	150 °C; 160 °C; Laufzeit: 200; 300; 400 h
Prüfstandsversuche	DL 2	B0, Sommerqualität, Raffinerieadditivpaket	Niedriger Systemdruck, Temperatur- und Mengenvariation; Laufzeit: 200 h
	DL 3	B0, Sommerqualität, Raffinerieadditivpaket	Erhöhter Systemdruck, Temperaturvariation bei konst. Einspritzmenge; Laufzeit: 200 h
	DL 6	B0; Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	Laufzeit: 300 h
	DL 13	B0 Haltermann	unadditivierter Kraftstoff; Laufzeit: 300 h

Ziel der Laborversuche war die Reproduktion von Ablagerungen auf realen Injektorkomponenten im Labormaßstab. Wie schon in Kapitel 5.1 beschrieben wurden die Kraftstoffproben in einem Reaktionsgefäß aus Glas in einem Heizblock gealtert, wobei sich jeweils ein Prüfkörper im Kraftstoff befand. Um die flüchtigen Bestandteile, die während der Versuchsdauer aus dem Kraftstoff ausgetragen wurden, zu kondensieren und in die Probe zurückzuführen, wurde das Reaktionsgefäß mit einem Luftkühler (Silikonschlauch, 20 cm Länge) versehen. Dazu sind beispielhaft die über 400h bei 160°C gealterten Dieselproben und die in den Reaktionsgefäßen eingelagerten Prüfkörper nach Versuchsende in Tabelle 6-2 abgebildet. Alle Proben und Prüfkörper wiesen eine deutliche Verfärbung auf. Zudem sind Unterschiede in den Rückständen am Boden der Reaktionsgefäße zu erkennen.

Tabelle 6-2: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe E, 160 °C

160 °C	W-B0	S-B0	B0 (Tankstelle)	B0 (unadditiviert)
400 h	KV100	KV101	KV102	KV103
				
				
	trüb, dunkelbraun; feste, schwarze Partikel; starke Ablagerung am Reagenzglas	trüb, dunkelbraun; feste Partikel; starke Ablagerung am Reagenzglas	trüb, dunkelbraun; Ablagerung am Reagenzglas, feste Partikel	trüb, dunkelbraun; feste Ablagerung am Reagenzglas; Partikel

Bei den Alterungsversuchen mit dem fossilen Diesel als Kraftstoff wurde bereits nach 200 h eine Phasentrennung festgestellt. Die Rückstände bildeten sich am Glasboden nach der Abkühlung der Probe. Die Rückstandsmenge variierte je nach Kraftstoff und war direkt proportional zur Alterungsdauer.

Die Bildung freier Säuren und Ester bei der Kraftstoffalterung wurde durch die Messung der Säure- und Verseifungszahl verfolgt. Erwartungsgemäß stiegen beide Kraftstoffparameter mit zunehmender Alterungsdauer an (s. Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2).

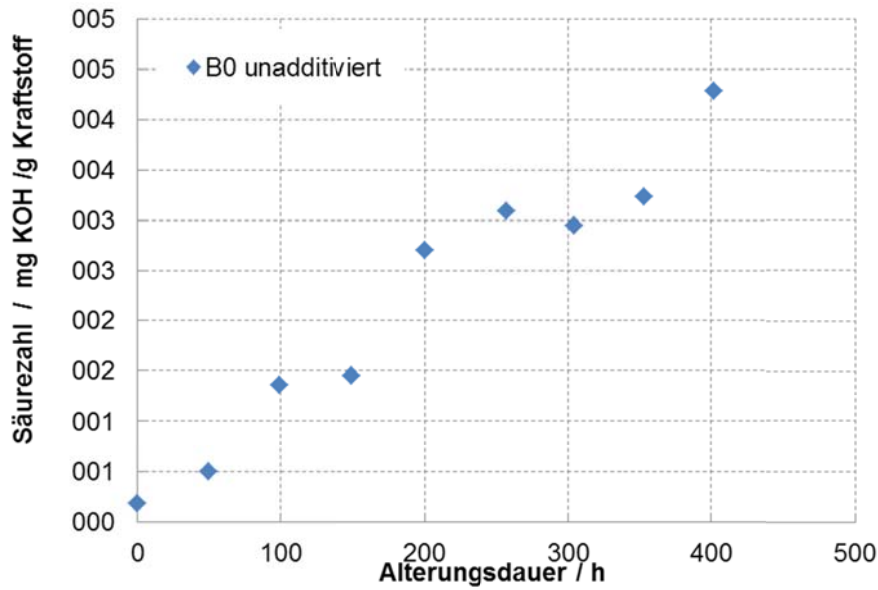


Abbildung 6-1: Ergebnisse der Säurezahlmessung

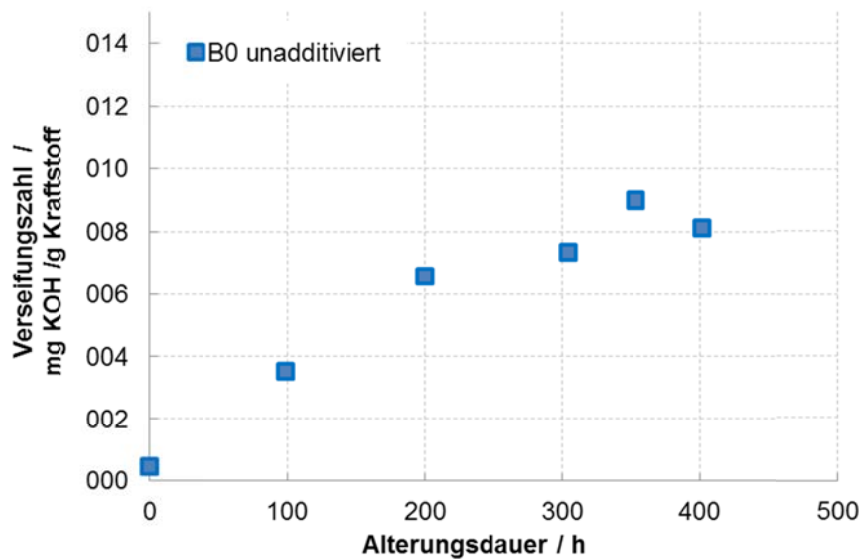


Abbildung 6-2: Ergebnisse der Verseifungszahlmessung

Wie bereits erwähnt, bildet fossiler Diesel bei der Alterung einen unlöslichen Rückstand. Weitere Analysen mussten dementsprechend von den beiden Phasen – flüssiges Dekantat (Kraftstoff) und Rückstand – durchgeführt werden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von Kraftstoffdekantat und Rückstand sind in Abbildung 6-3 dargestellt. Es ist keine kontinuierliche Steigung des Sauerstoffgehaltes zu erkennen. Durch die Phasentrennung werden hochoxidierte Substanzen primär im Rückstand konzentriert, der eindeutig einen höheren Sauerstoffgehalt aufweist. Dies kann durch folgende Abläufe von chemischen Reaktionen und physikalischen Vorgängen erklärt werden:

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

1. Die Komponenten des fossilen Dieselkraftstoffs oxidieren in Anwesenheit von Sauerstoff, was zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Probe führt
2. Die entstandenen Oxidationsprodukte sind jedoch kraftstoffunlöslich, was zur Sedimentbildung führt.
3. Statt einer weiteren Zunahme von Sauerstoff im Kraftstoff (Dekantat) pegelt sich der Sauerstoffgehalt sowohl im Kraftstoff als auch im Rückstand auf einem konstanten Level ein
4. Die weitere Oxidation führt somit nicht zur Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Kraftstoff selbst, sondern zur Erhöhung der Sedimentmasse.

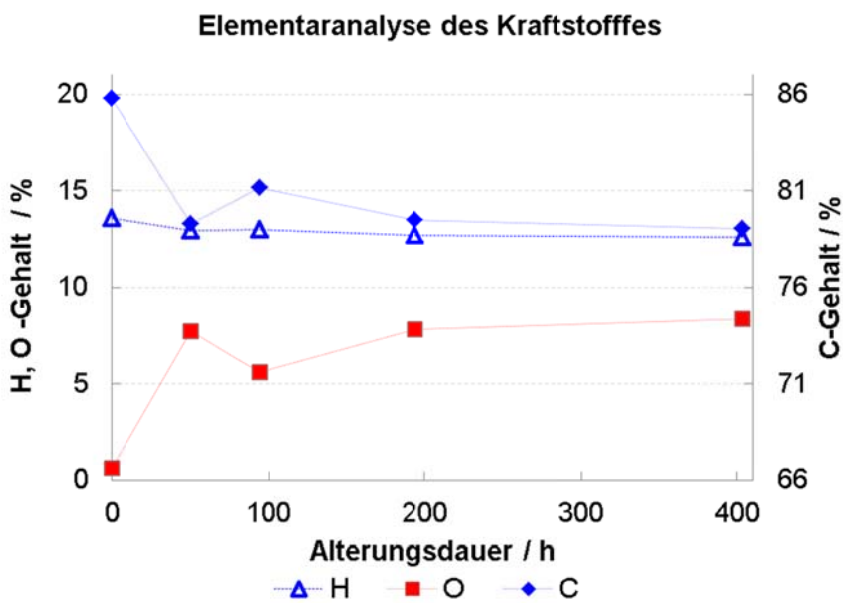


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Elementaranalyse eines unadditivierten Dieselkraftstoffes

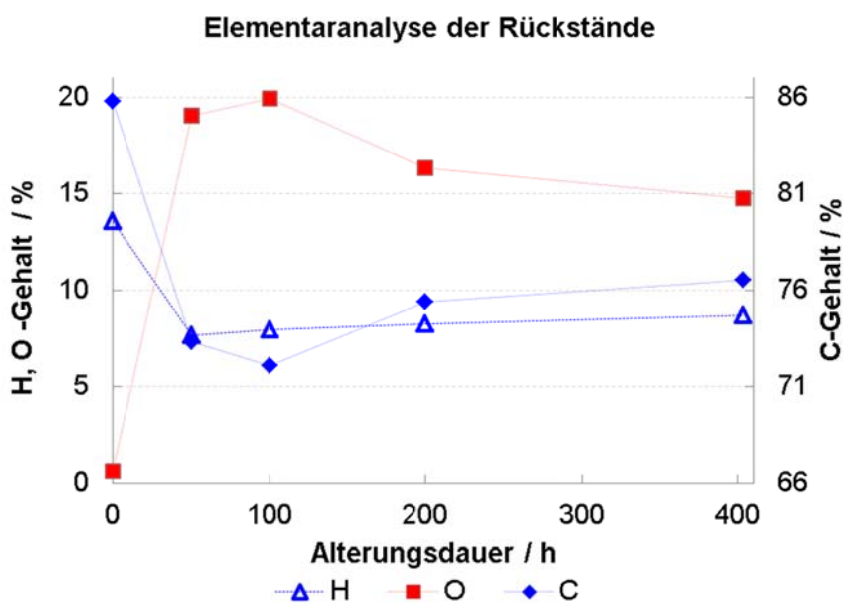


Abbildung 6-4: Ergebnisse der Elementaranalyse des Rückstandes

Der über die Alterungsdauer konstante Wert des Sauerstoffgehaltes lässt die Vermutung zu, dass die sedimentbildenden Substanzen eine feste chemische Struktur haben, d.h. nur bestimmte Komponenten des Dieselkraftstoffes oxidieren und bilden die Sedimente (z.B. bestimmte Aromaten (s. Kap 4.1)). Diese Vermutung wird auch durch die Ergebnisse der HPSEC-Analyse bestätigt (s. Abbildung 6-5). Während im Kraftstoff selbst keine signifikanten Änderungen zu sehen sind (links), sieht man im Rückstand (rechts) eine deutliche Bildung von Substanzen mit höherer Molmasse als die des frischen Kraftstoffes. Jedoch wird hier keine Steigung der Molmasse mit der fortschreitenden Alterung festgestellt.

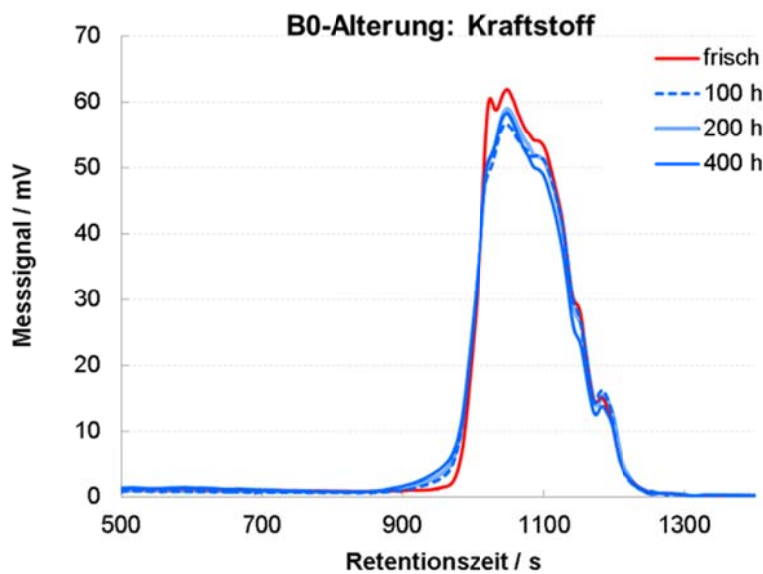


Abbildung 6-5: Ergebnisse der HPSEC Analyse des Kraftstoffes

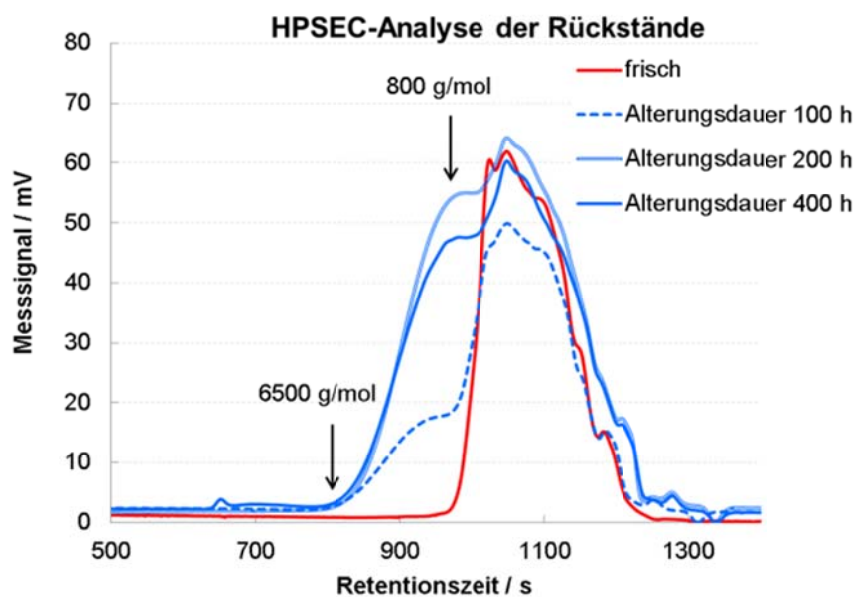


Abbildung 6-6: Ergebnisse der HPSEC Analyse des Rückstandes

Die deutliche Farbveränderung des Kraftstoffes weist auf eine chemische Veränderung hin. Beim Vergleich der Chromatogramme des ungealterten und gealterten B0 ohne Luftstrom ergab sich laut GC-MS Analyse keine Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei den Alterungsversuchen unter Inertgas (Argon) erhalten. Mittels zweidimensionaler GC-MS (GCxGC-MS) konnten allerdings Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des B0 festgestellt werden. In den Chromatogrammen sind die Stoffe einmal nach ihrem Siedepunkt (x-Achse) und nach ihrer Polarität (y-Achse) aufgetrennt. Die Farbskala spiegelt die Signalintensität wider. Beim Vergleich der einzelnen zweidimensionalen Chromatogramme (s. Abbildung 6-7) wird deutlich, dass der Anteil an polaren Komponenten bereits nach 200 h Alterung zunimmt, vor allem im niedrigsiedenden Bereich. Im höhersiedenden Bereich treten nach der Alterung ebenfalls neue intensive Signale auf. Das deutet auf die Bildung größerer Moleküle hin, wie z.B. Oligomere oder Polymere.

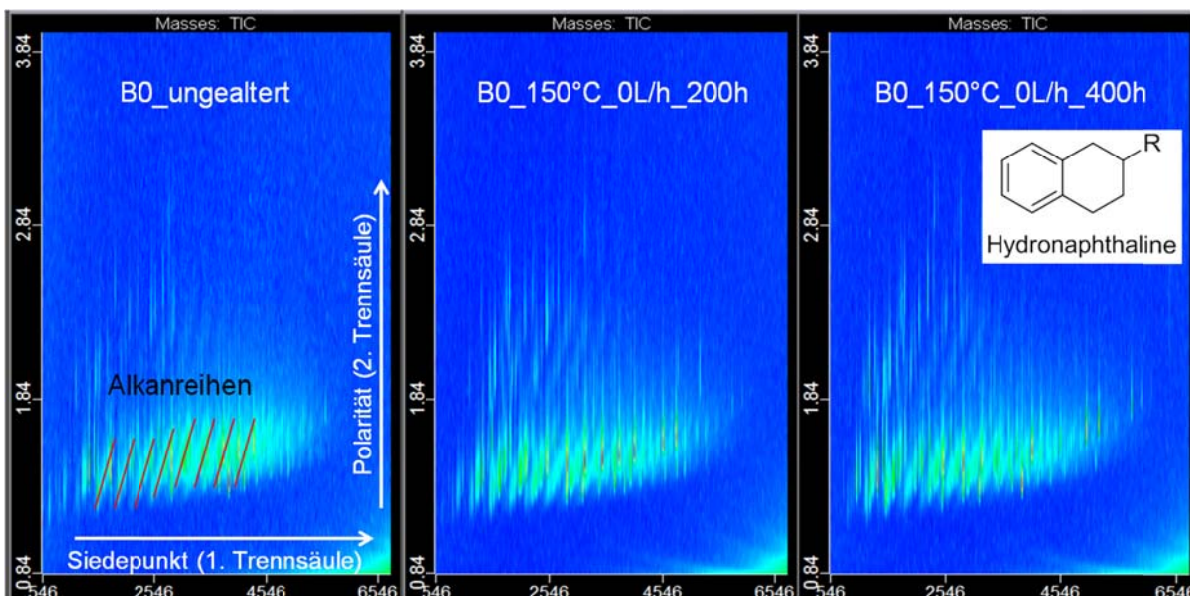


Abbildung 6-7: Zweidimensionales Gaschromatogramm der ungealterten B0-Probe und zweier gealterter B0-Proben

Auf Basis der Laborversuche wurden mehrere Prüfstandsversuche durchgeführt, die bereits in Tabelle 6-1 vorgestellt wurden. Das Ziel beim Dauerlaufversuch mit der internen Bezeichnung DL2 war es Ablagerungen beginnend bei einem niedrigen Systemdruck von 1500 bar in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur des Kraftstoffes und der Einspritzmenge in den Injektoren zu generieren. In dem Dauerlaufversuch 2 wurde ein B0-Kraftstoff in Sommerqualität mit Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt um Injektor-interne Ablagerungen zu erzeugen. In Tabelle 6-3 sind die Randbedingungen der einzelnen Injektoren aufgeführt.

Tabelle 6-3: Randbedingungen des Prüfstandsversuches DL2

Kraftstoff	Einheit	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
Systemdruck	[bar]	1500	1500	1500	1500
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	40	40
Leckagetemperaturen	[°C]	130	150	130	150

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Injektoren ausgebaut, in ihre Bestandteile zerlegt und getrocknet. Die optische Analyse der Bauteile in Tabelle 6-4 weisen deutliche Unterschiede in der Intensität der Ablagerungsbildung bei verschiedenen Leckagetemperaturen auf.

Tabelle 6-4: Steuerelement und Kolbenstange nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Einspritzmenge

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
T_L_KST	130°C	150°C	130°C	150°C
Einspritzmenge	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	40 mm ³ /Hub	40 mm ³ /Hub
Zwischenplatte				
Kolbenstange				

Die zuvor dargestellten Abbildungen in Tabelle 6-4 verdeutlichen zum einen den Temperatureinfluss zum anderen den Einfluss der Einspritzmenge auf die Ablagerungsneigung. Es kann festgehalten werden, dass die Ablagerungsneigung bei höherer Leckagetemperatur größer ist. Dieses augenscheinliche Phänomen wird durch die Ergebnisse der Schichtdickenmessung mittels 3D-Konfokalmikroskop untermauert. Die gemittelten Schichtdicken der Ablagerungen auf den Zwischenplatten sind in der nachfolgenden Tabelle 6-5 aufgelistet.

Tabelle 6-5: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Einspritzmenge

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
T_L_KST	130°C	150°C	130°C	150°C
Einspritzmenge	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	40 mm ³ /Hub	40 mm ³ /Hub
Schichtdicke [µm]	0,8	3	0,8	4,2

Der Einfluss der Leckagetemperatur ist im Vergleich von Injektor 3 und Injektor 4 bei gleichen Einspritzmengen vorhanden. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6-8 zu erkennen. Dazu sind die Belagsschichtdicken in µm der einzelnen Injektoren vergleichend dargestellt.

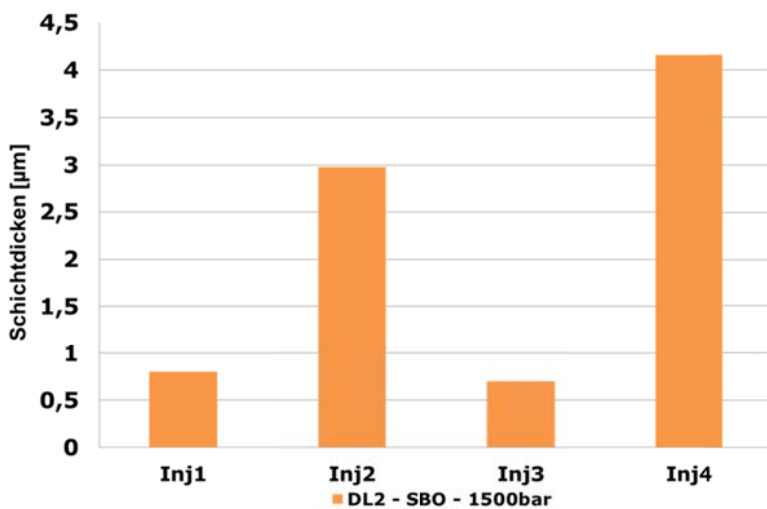


Abbildung 6-8: Schichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL2

Als abschließendes Fazit des Dauerlaufversuches 2 kann festgehalten werden, dass sowohl ein Einfluss der Einspritzmenge bei hohen Leckagetemperaturen, als auch ein Temperatureinfluss auf die Ablagerungsbildung vorhanden ist. Die Ablagerungen auf den Bauteilen wiesen zudem eine relativ homogene Verteilung auf. Ausgehend vom DL2 und den Laborversuchen wurde der Dauerlauf 3 (DL3) durchgeführt. Ziel dieses Versuches war es die Ablagerungsbildung bei einem höheren Systemdruck von 2000 bar in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur des Kraftstoffes bei gleichen Einspritzmengen zu ermitteln. Wie schon in Dauerlaufversuch 2 wurde ein B0-Kraftstoff in Sommerqualität mit Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt um Injektor-interne Ablagerungen zu erzeugen. In Tabelle 6-6 sind die Randbedingungen des DL 3 für die einzelnen Injektoren aufgeführt.

Tabelle 6-6: Randbedingungen der Injektoren während des DL3

Kraftstoff	Einheit	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
Systemdruck	[bar]	2000	2000	2000	2000
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	20	20
Leckagetemperaturen	[°C]	130	150	150	130

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Injektoren wiederum ausgebaut, in ihre Bestandteile zerlegt und getrocknet. Die optische Analyse der Bauteile, in Tabelle 6-7 aufgeführt, ergab deutliche Unterschiede in der Ablagerungsbildung bei verschiedenen Leckagetemperaturen.

Tabelle 6-7: Steuerelement und Kolbenstange nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
T_L_KST	130°C	150°C	150°C	130°C
Einspritzmenge	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub
Zwischenplatte				
Kolbenstange				

Es kann festgehalten werden, dass die Ablagerungsneigung bei höherer Leckagetemperatur größer ist. Die gemittelten Schichtdicken der Ablagerungen auf den Zwischenplatten sind in der nachfolgenden Tabelle 6-8 aufgelistet.

Tabelle 6-8: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und konstanter Einspritzmenge

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3	Injektor 4
T_L_KST	130°C	150°C	150°C	130°C
Einspritzmenge	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub
Schichtdicke [µm]	1,0	3,0	3,1	1,0

Beim Schichtdickenvergleich der einzelnen Injektoren wird vor allem der Einfluss der Leckagetemperatur auf die Ablagerungsbildung in Abbildung 6-9 deutlich.

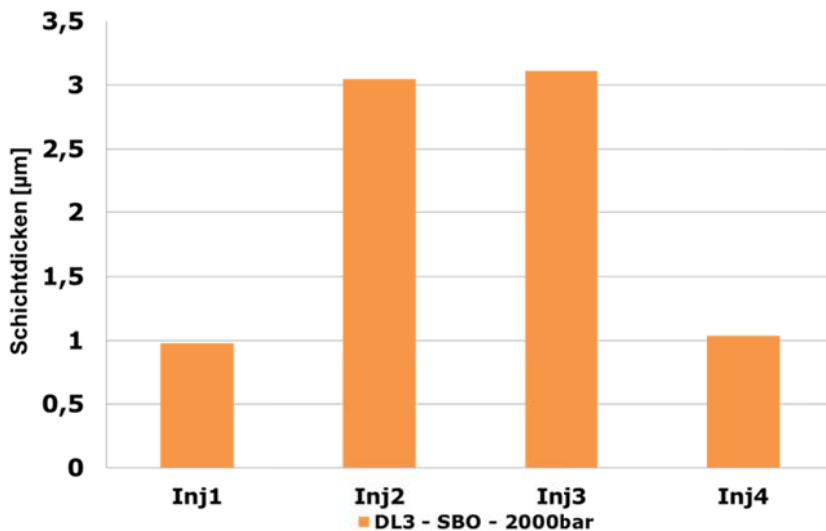


Abbildung 6-9: Belagschichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL3

Die in den zuvor beschriebenen Versuchen gewonnenen Ablagerungen auf den Injektorbauteilen wurden anschließend mittels REMPI/ SPI – MS analysiert. Diese Belagsanalyse wurde an einem Injektorbauteil, das in Abbildung 6-10 zu sehen ist, durchgeführt.



Abbildung 6-10: Bauteil aus dem Injektor zur Belagsanalyse – Abstandsring

Die Beläge auf dem Injektorring wurden mit zwei Detektoren, dem FID und dem REMPI-MS gemessen. Nach der Messung verloren die Ringe ihren metallischen Glanz und ihre glatte Oberfläche. Die Beläge wurden dabei vollständig von der Oberfläche entfernt. Eine direkte Wiederholungsmessung war somit nicht möglich, um interne Messschwankungen zu untersuchen. In der folgenden Abbildung ist beispielhaft das FID-Signal des OC-Analyzers dargestellt. Da beim kompletten Heizprogramm kein Sauerstoff zugeschaltet wurde, müssen die Signale auf die OC-Fraktion beschränkt werden. Der FID detektiert nur kohlenstoffhaltige Substanzen, ist aber, anders als das REMPI-MS, nicht auf Aromaten begrenzt. Der Ring aus

dem Dauerlauf 3 wies hauptsächlich Signale in der 2., 3., 6. und 7. OC-Fraktion auf (s. Abbildung 6-11). Im Temperaturbereich von 25°C-280°C (OC1 und OC2) findet die Thermodesorption statt, in der organisches Material von der Ringoberfläche desorbiert und in die Gasphase übergeht. Bei diesen Substanzen kann man von leichtflüchtigen bis flüchtigen Substanzen sprechen. Der Temperaturbereich von 280°C-580°C (OC3 bis OC5) beinhaltet eher schwerflüchtige Stoffe, die unter Pyrolyse in kleinere, leichter flüchtige Substanzen zerfallen, bevor sie in die Gasphase übergehen können. Die FID-Signale der einzelnen Messungen ähneln sich größtenteils. Die größten Schwankungen konzentrieren sich eher auf die OC2 und OC3-Fraktion. Die Signale in der Hochtemperatur-Fraktion (580°C-840°C) kommen bei jeder Ringprobe vor und können durch kohlenstoffhaltige Makromoleküle, die zum Beispiel bei einer Graphitbeschichtung enthalten sind, verursacht werden. Der Austrag kohlenstoffhaltigen Materials aus der Ringlegierung selbst ist ebenfalls nicht auszuschließen.

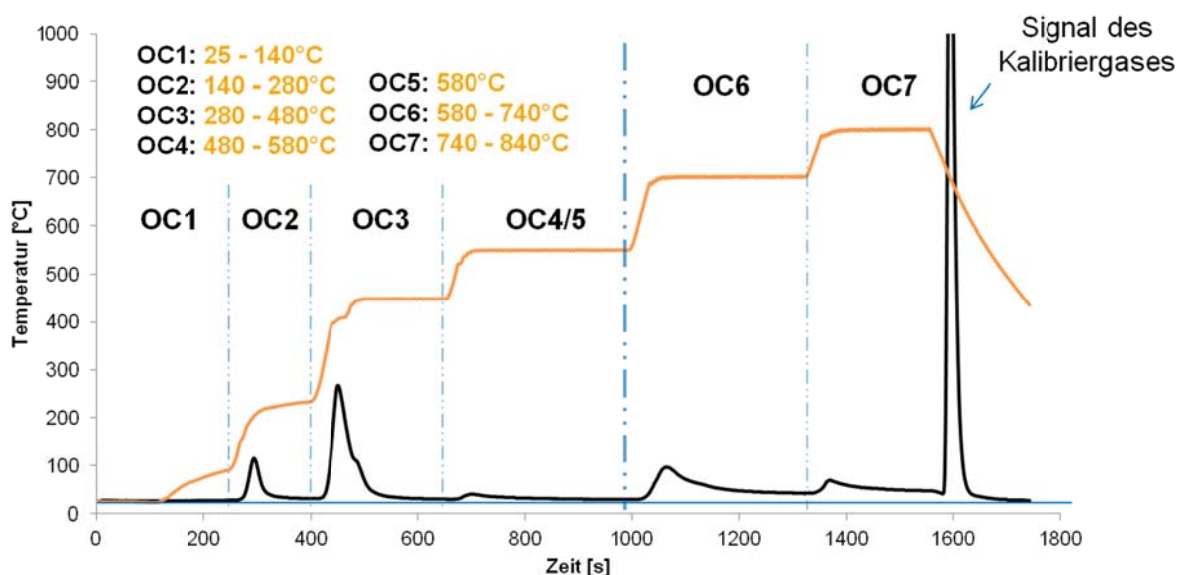


Abbildung 6-11: FID-Signal des OC-Analyzers

In gestapelten Intensitätsplots ist in den nächsten Abbildungen die Aromatenverteilung in den Ringablagerungen in Abhängigkeit von unterschiedlichen experimentellen Randbedingungen, wie Druck und Temperatur dargestellt. Zunächst wird auf die Temperatur-, Druck- und Einspritzmengenabhängigkeit eingegangen. Bei den Messreihen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit wurde je eine Wiederholungsmessung mittels REMPI/SPI durchgeführt. Dabei wurden bei der Auswertung die gleichen Aromaten in Betracht gezogen, da sich die Zusammensetzung kaum unterschied. Darunter fallen hauptsächlich zwei- bis vier-Ring-Aromaten, die sowohl homogene als auch heterogene Strukturmerkmale aufweisen. Da die Anregung und Ionisierbarkeit dieser Aromatenklasse mittels Photonionisierung, die durch die physikalische Größe „Wirkungsquerschnitt“, beschrieben wird und stoffspezifisch ist, noch nicht hinreichend untersucht wurde, können diese Massen nur mit hoher Wahrscheinlichkeit,

jedoch nicht mit absoluter Sicherheit der Klasse der Heteroaromaten zugeordnet werden. Die Zuweisung erfolgt daher nach eigenem Ermessen gemäß der Wahrscheinlichkeit.

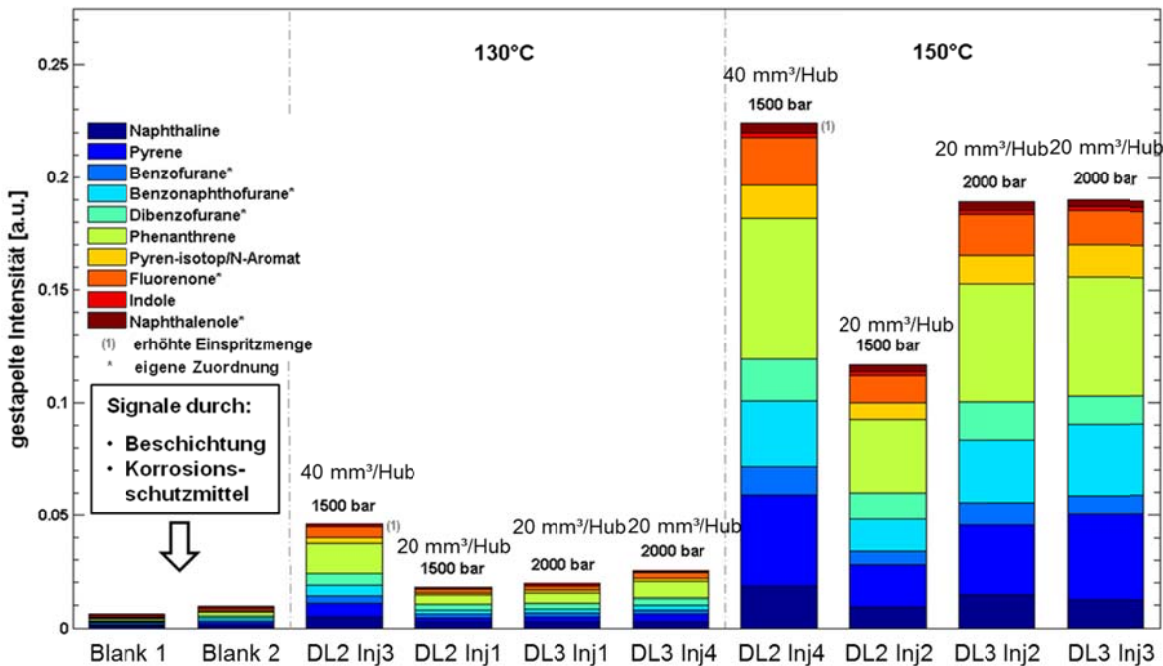


Abbildung 6-12: Darstellung der Aromatenverteilung der Ringablagerungen in einem Stapelplot

Da die OC3-Fraktion durch Signale der Verunreinigung überlagert wurde, konzentriert sich die Auswertung nur auf die OC2-Fraktion, in der organische Substanzen von der Oberfläche desorbieren. In allen Ringablagerungen dominieren die Phenanthrene, Pyrene und die Benzonaphthofurane. Die unterschiedlich stark alkylierten Spezies sind hierbei mit inbegriffen. Hier sei noch einmal gesagt, dass der Heteroaromat Benzonaphthalin nur ein Strukturvorschlag ist und die Wahrscheinlichkeit, dass es sich auch um eine homogene Aromatenstruktur, wie das 1-Benzyl-naphthalin, handeln könnte, sehr hoch ist. Die Blankmessungen wiesen ebenfalls Aromatensignale auf, die als Referenz in den Stapelplots mit angegeben werden. Eine eindeutige Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 6-12 sehr gut erkennbar. Der Temperaturunterschied von nur 20°C von 130°C auf 150°C ist ausreichend, um mehr als doppelt so viele Aromaten in den Ablagerungen bei höheren Temperaturen anzureichern oder zu bilden. Mit erhöhter Einspritzmenge nimmt auch die Menge an Aromaten weiter zu, da natürlich mehr Ablagerungsmaterial zur Verfügung steht. Die Wiederholungsmessungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Als Fazit für Dauerlaufversuch 3 kann festgehalten werden, dass im Vergleich zum Dauerlaufversuch 2 die Ablagerungsbildung hinsichtlich der ermittelten Schichtdicken keine signifikante Abhängigkeit vom Systemdruck aufweist, jedoch stark von der Leckagetemperatur beeinflusst wird. Dagegen zeigt sich in der Aromatenverteilung (s. Abbildung 6-12) bzw. in den gestapelten Intensitäten eine Druckabhängigkeit (vgl. DL2 Inj2 – DL3 Inj2).

Um die Unterschiede des Dieselkraftstoffes (S-B0 vs. W-B0) zu ermitteln wurde in Dauerlauf 6 ein Dieselkraftstoff in Winterqualität ohne FAME-Anteil mit Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt. Dieser Dauerlauf unterscheidet sich von den vorangegangenen Dauerläufen hinsichtlich der Anzahl der eingesetzten Injektoren. Die Randbedingungen blieben im Vergleich zu Dauerlaufversuch 3 unverändert. Bei diesem Versuch wurde zusätzlich eine Laufzeitvariation der eingesetzten Injektoren durchgeführt, um die Ablagerungsbildung über die Versuchszeit zu ermitteln. In sind die Randbedingungen des DL 6 für die einzelnen Injektoren aufgeführt.

Tabelle 6-9 sind die Randbedingungen des DL 6 für die einzelnen Injektoren aufgeführt.

Tabelle 6-9: Randbedingungen der Injektoren während des DL6

Kraftstoff	Einheit	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3
Systemdruck	[bar]	2000	2000	2000
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	20
Leckagetemperaturen	[°C]	150	150	150
Betriebsdauer	[h]	100	200	300

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Injektoren wiederum ausgebaut, in ihre Bestandteile zerlegt und getrocknet. Die optische Analyse der Bauteile, in Tabelle 6-10 aufgeführt, ergab dass Unterschiede in der Intensität der Ablagerungsbildung über die Laufzeit.

Tabelle 6-10: Steuerelement und Kolbenstange nach 100h,200h und 300h thermischer Belastung

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3
T_L_KST	150°C 100h	150°C 200h	150°C 300h
Einspritzmenge	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub	20 mm ³ /Hub
Zwischenplatte			

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche



Die gemittelten Schichtdicken der Zwischenplatten sind zur Veranschaulichung in Abbildung 6-13 dargestellt.

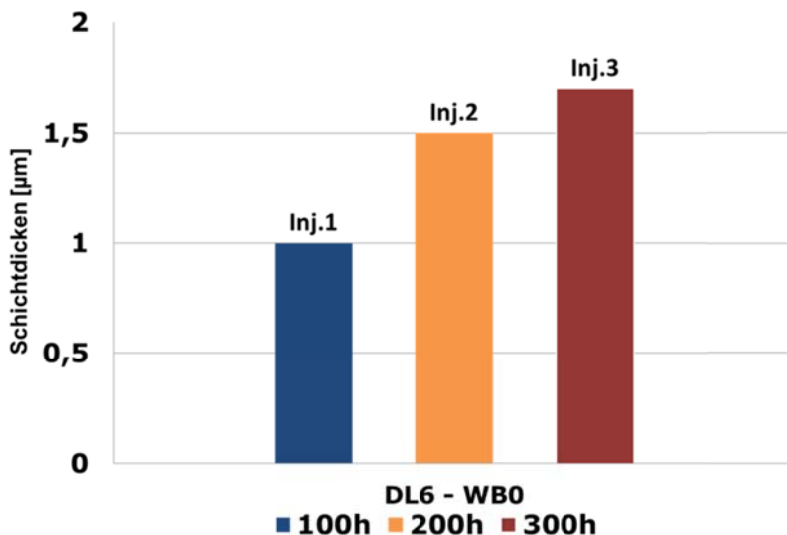


Abbildung 6-13: Schichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL6

Werden die Schichtdicken aus den Versuchen 2, 3 und 6 direkt miteinander verglichen, fällt auf dass es Unterschiede in der Belagsbildung in Abhängigkeit vom verwendeten Kraftstoff gab. Der Einfluss des Raffinerieadditivpaketes könnte dabei eine Rolle gespielt haben. Da die in den Dauerlaufversuchen 2, 3 und 6 verwendeten Kraftstoffe immer das Raffinerieadditivpaket enthielten und dieses Additivpaket die Ablagerungsbildung beeinflussen kann, wurde im Dauerlauf 13 ein additivfreier Kraftstoff eingesetzt.

Raffinerieadditive werden dem Kraftstoff zur Einhaltung der Anforderungen gemäß DIN EN 590 beigemischt und können sich je nach Raffinerie unterscheiden. Im konkreten Fall enthielt das eingesetzte Raffinerieadditivpaket, Kältefließverbesserer, WASA (Wax Anti-Settling Additives), Schmierfähigkeits-, Leitfähigkeits- und Cetanzahlverbesserer. Der additivfreie Kraftstoff enthielt keinen dieser Zusätze. Die wichtigsten Eigenschaften des Kraftstoffes sind in Tabelle 6-11 aufgeführt.

Tabelle 6-11: Kraftstoffeigenschaften des additivfreien DK

Parameter	Einheit	Messwert*	Limit EN 590	
			Min	Max
Cetanzahl (CFR)		56,0	51,0	-
Dichte	kg/m ³	822,4	820,0	845,0
Destillation Siedebeginn	°C	201	-	-
CFPP	°C	-19	-	0 bzw.-10 bzw.-20
Viskosität 40°C	mm ² /s	2,694	2,000	4,500
Schwefelgehalt	mg/kg	<3	-	10
Wassergehalt	mg/kg	36	-	200
Schmierfähigkeit	µm	563	-	460
FAME-Gehalt	%(V/V)	<0,1	-	7,0

*Quelle: Spezifikation Firma Haltermann

DL 13 wurde unter folgenden Randbedingungen (s. Tabelle 6-12) durchgeführt.

Tabelle 6-12: Randbedingungen des DL13 für die Injektoren

Kraftstoff	Einheit	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3
Systemdruck	[bar]	2000	2000	2000
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	20
Leckagetemperaturen	[°C]	150	150	150
Betriebsdauer	[h]	100	200	300

Die Aufbereitung und Auswertung der Komponenten erfolgte wie in allen vorangegangenen Versuchen. In Abbildung 6-14 sind die gemittelten Schichtdicken abgebildet. Nach 200 h Versuchsdauer wurden geringfügige Unterschiede in den Belagsdicken ermittelt. Deutliche Unterschiede ergaben sich, beim Vergleich von Dauerlauf 6 zu Dauerlauf 13, nach 300 h Dauerlaufzeit. Die Schichtdicke in Dauerlauf 13 ist um den Faktor drei größer als beim Dauerlauf 6 mit dem Dieselmotorkraftstoff in Winterqualität und Raffinerieadditivpaket (vgl. Abb. 6-13).

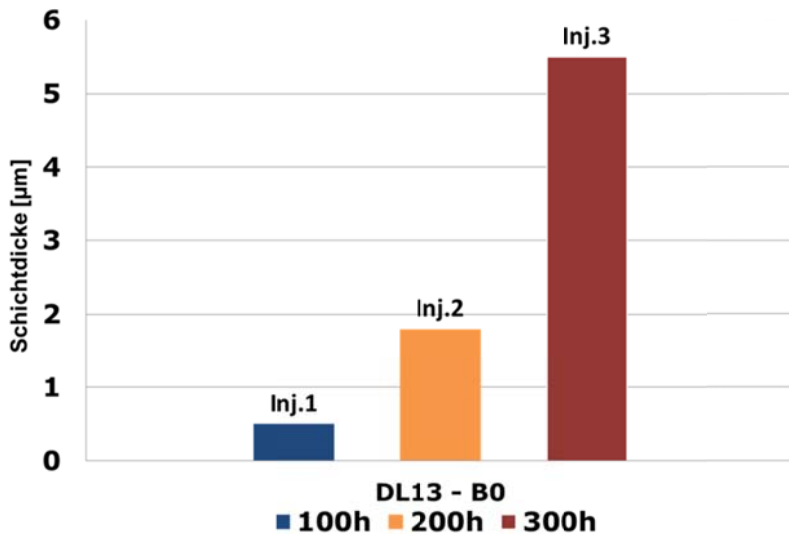


Abbildung 6-14: Schichtdicken der einzelnen Injektoren aus DL13

Um die Ursache der Ablagerungsneigung aufzuklären wurde der additivfreie Kraftstoff im Labormaßstab gealtert und mittels FTIR-Spektroskopie analysiert. In Abbildung 6-15 sind die Spektren des additivfreien Dieselkraftstoffs im frischem Zustand, im gealterten Zustand nach 400 h und des bei der Alterung entstandenen Rückstands dargestellt. Mittels FTIR-Analyse wurde die Bildung der Carboxyl- und Carbonyl-Verbindungen detektiert. Erwartungsgemäß traten die stärksten Unterschiede zum frischen Kraftstoff im Spektrum des Rückstandes auf. Dies bestätigt die Hypothese, dass die Oxidationsprodukte aufgrund ihrer Polarität im unpolaren, fossilen Diesel schwer löslich sind und sich im Rückstand anreichern.

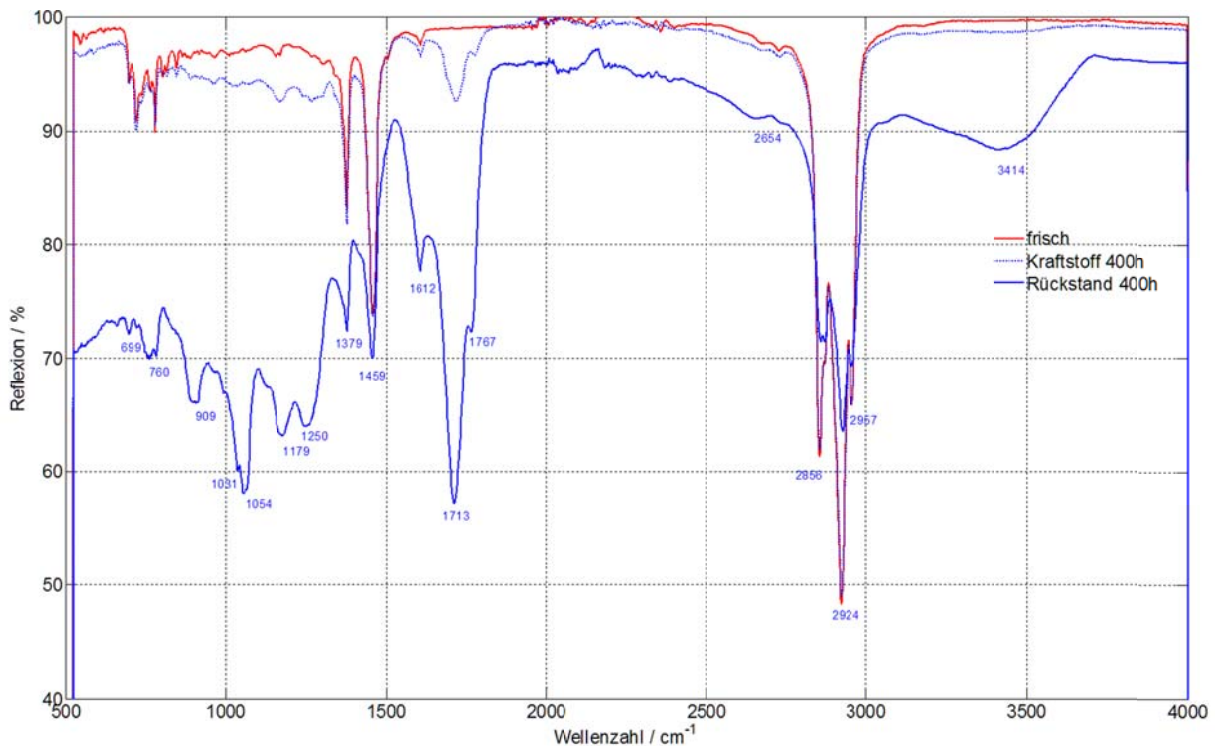


Abbildung 6-15: Vergleich der FTIR-Spektren von frischem und gealtertem Dieselkraftstoff

Der signifikante Unterschied in der Ablagerungsneigung zwischen Kraftstoffen mit und ohne Raffinerieadditivpaket ist jedoch überraschend, da beide Kraftstoffe keine DD-Additive enthielten. Möglicherweise haben zeichnet sich hier ein Effekt der Schmierfähigkeitsverbesserer hinsichtlich einer möglichen Solubilisierung der polaren Alterungsprodukte ab.

Die vergleichende Analyse des FTIR-Spektrums der Ablagerungen aus dem Prüfstandsversuch (DL 13) (unadditiverter B0, Zwischenplatte, 200 h) mit dem IR-ATR-Spektrum des Rückstandes (Laborversuch mit unadditiviertem B0, Alterungsdauer 400 h) zeigt, dass die Ablagerungen ebenfalls die Oxidationsbanden (1179 , 1713 , 3414 cm^{-1}) aufweisen und somit vermutlich hauptsächlich aus diesen Oxidationsprodukten bestehen (s. Abbildung 6-16).

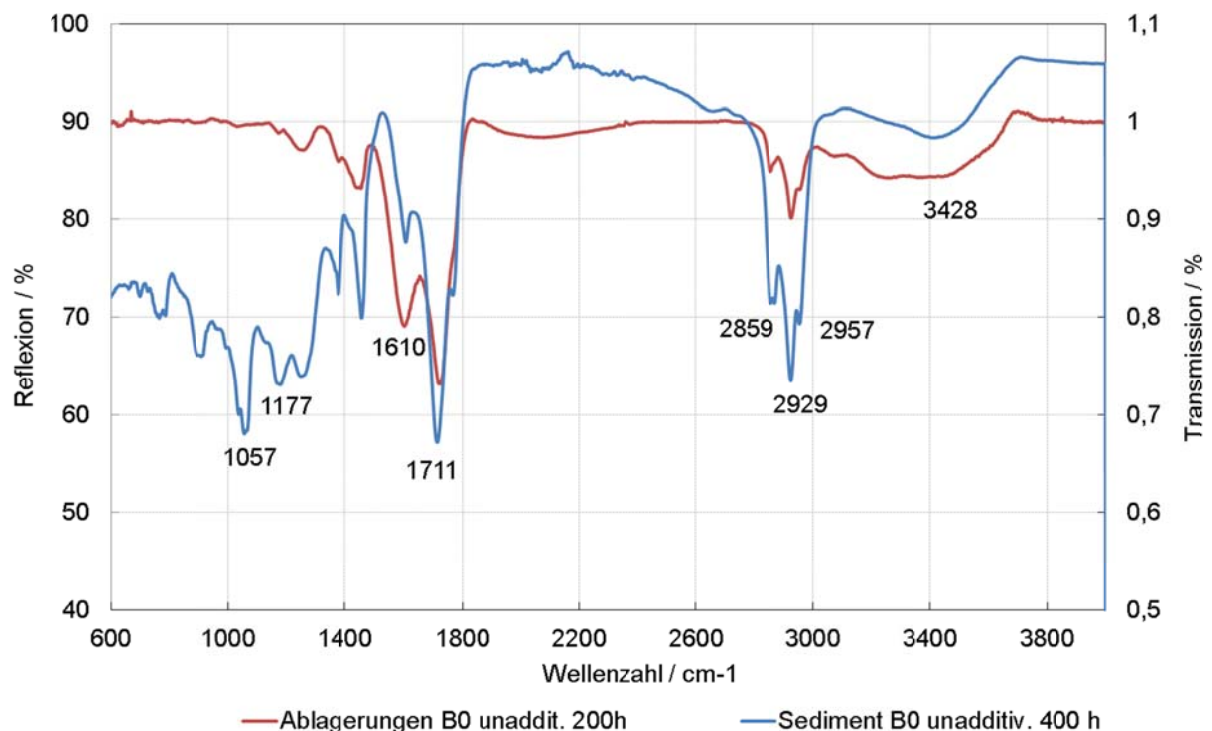


Abbildung 6-16: Vergleich der Ergebnisse der Säure und Verseifungszahlmessung

Mittels zweidimensionaler GC-MS wurde die Abnahme einiger Aromaten beobachtet, darunter die der Hydronaphthaline und Indole (s. Abbildung 6-17).

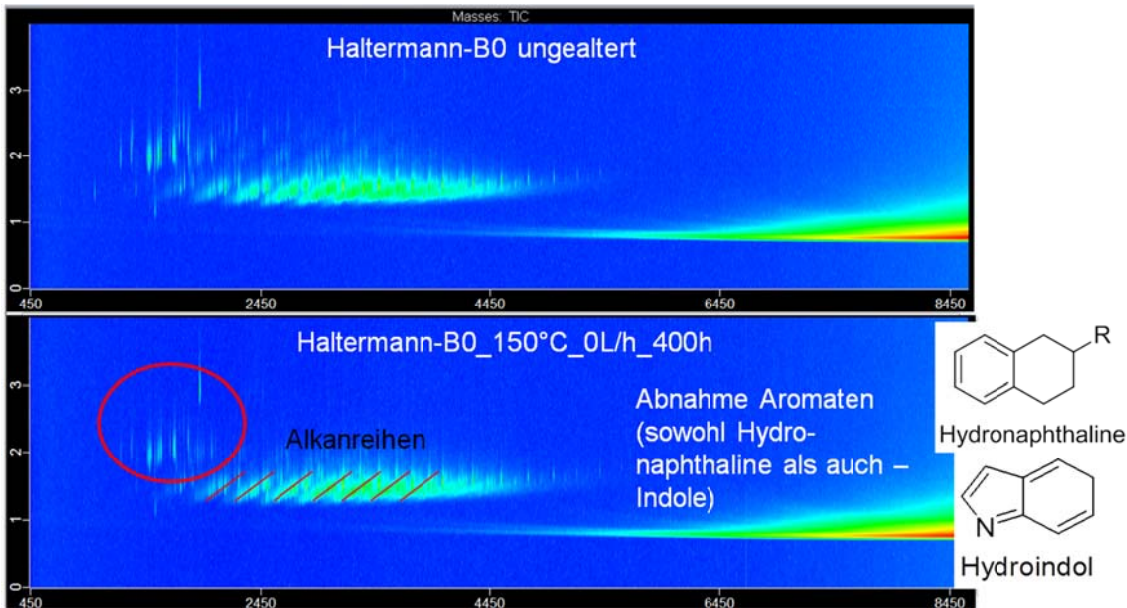


Abbildung 6-17: Zweidimensionale GC-MS-Chromatogramme des Haltermann-B0.

Das lässt den Schluss zu, dass Aromaten in die Sedimentbildung involviert sind. Die Abbildung 6-18 zeigt den Massenbruch der Aromaten in ungealterten und gealterten Kraftstoffproben. Dazu wurden zwei Dieselkraftstoffe (in Sommer und Winterqualität) analysiert. Die über 600 h gealterten Muster stellen das Kraftstoff-Dekantat dar. Es wird der Rückgang des Aromatengehaltes festgestellt. Dies wird auf das Ausfallen der Aromaten als Sediment zurückgeführt.

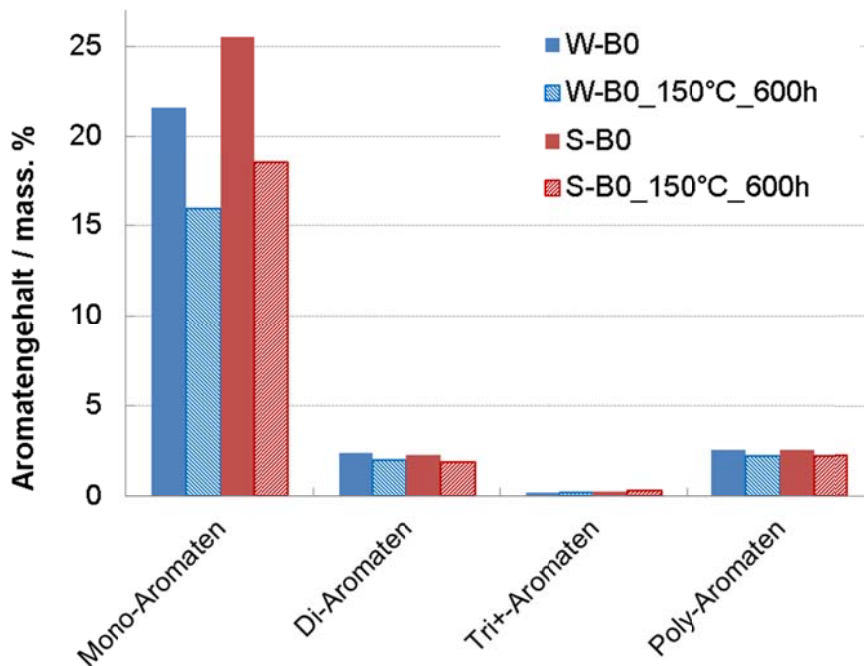


Abbildung 6-18: Strukturgruppenanalyse der Dieselkraftstoffe

Als Fazit der vorab beschriebenen Labor und Prüfstandsversuche werden die wesentlichsten Punkte zusammengefasst:

- Reproduzierbarkeit des Prüfstandes hinsichtlich der gebildeten Ablagerungen ist gegeben. Sowohl beim Dauerlauf 2 als auch beim Dauerlauf 3 wurden gleiche Schichtdicken auf den Bauteilen an selben Injektorpositionen erzeugt. Zudem konnten gleiche Schichtdicken an variierenden Einbaupositionen bei gleichen Randbedingungen generiert werden.
- Die Leckagetemperatur beeinflusst die Ablagerungsbildung signifikant.
- Die Einspritzmenge hat einen im Vergleich zur Temperatur geringfügigen Einfluss auf die Ablagerungsbildung
- Die verwendeten Dieselmotoren unterscheiden sich stark bei der Bildung von Ablagerungen. Der Einfluss des Raffinerieadditivpaketes könnte dabei eine Rolle spielen.
- Oligomere und Polymere wurden mittels GCxGC MS detektiert
- Aromaten sind in die Ablagerungsbildung involviert

6.2 Biodiesel und Blendkraftstoffe

Dem Dieselkraftstoff kann nach derzeitiger Kraftstoffnorm DIN EN 590 max. 7% Biodiesel (DIN EN 14214) beigemischt werden. Der Gesetzgeber könnte eine weitere Erhöhung des Biodieselanteils in den nächsten Jahren vorsehen. Höhere Blendanteile von Biodiesel beeinflussen die Eigenschaften des Kraftstoffes signifikant und verändern u.a. die Kraftstoffpolarität und das Lösungsvermögen für hochmolekulare, polare Alterungsprodukte. Somit kann sich der FAME-Gehalt direkt auf die Ablagerungsbildung in Injektoren auswirken. Dazu wurden die in Tabelle 6-13 aufgelisteten Labor- und Prüfstandsversuche durchgeführt.

Tabelle 6-13: Überblick über die Versuchsreihen mit variierender Biokraftstoffkonzentration

	Reihe	Kraftstoff	Konditionen
Laborversuch	B	B0; B7; B10; B20; B30; B50; B85; B100; Modell B7	150 °C; PCS-Plättchen; Laufzeit: 100; 200; 400 h
	C	B0;B7	150 °C; Prüfkörpervariation Laufzeit: 75; 100; 150; 2000 h
	L	B7; B30; B100	150 °C; Laufzeit: 100; 200; 400 h
Prüfstandsversuch	DL 6	B0 Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	150 °C Laufzeit: 300 h
	DL 10	B7 Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	150 °C Laufzeit: 300 h
	DL 12	B30 Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	150 °C Laufzeit: 300 h
	DL17	B100, 70% RME/ 30% SME	150 °C Laufzeit: 300 h

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Prüfstands- und Laborversuche im Zusammenhang mit den bereits in Kapitel 4.2 und □ beschriebene Mechanismen vorgestellt.

Als Prüfkörper kamen genormte zylindrische Plättchen aus Stahl (1.3505) und Injektornadeln bzw. Ventilstangen zum Einsatz. Diese Prüfkörper wurden für die Alterungsversuche in die entsprechenden Kraftstoffe eingelagert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 150°C, ohne Gasstrom durchgeführt. Die Laufzeiten sind Tabelle 6-13 zu entnehmen. Vor dem Hintergrund einer möglichen Austauschbarkeit von realen Injektorbauteilen und allgemein verfügbaren Prüfkörper aus Stahl bekannter Zusammensetzung wurde in einem Vorversuch zunächst getestet, ob sich die Kraftstoffveränderungen und Ablagerungen unabhängig von den eingesetzten Prüfkörpern ausbilden. Der Vergleich der gealterten Kraftstoffproben B0 mit Ventilstange und B0 mit Plättchen (vgl. Abb. 6-20 und 6-21) ergab zunächst keine sichtbaren Unterschiede sowohl in der Farbveränderung der Kraftstoffe als auch der Farbe und Konsistenz der Ablagerungen. Auch die Gaschromatogramme der Kraftstoffproben nach 200 h zeigten keine Unterschiede (vgl. Chromatogramme Abbildung 6-19). Die sichtbaren, farbigen Oxidationsprodukte werden bei der eindimensionalen Gaschromatographie von der

Kraftstoffmatrix überlagert und müssen mit anderen Analysetechniken erfasst werden. Es kann an dieser Stelle nur festgestellt werden, dass die Kraftstoffmatrix unverändert vorliegt.

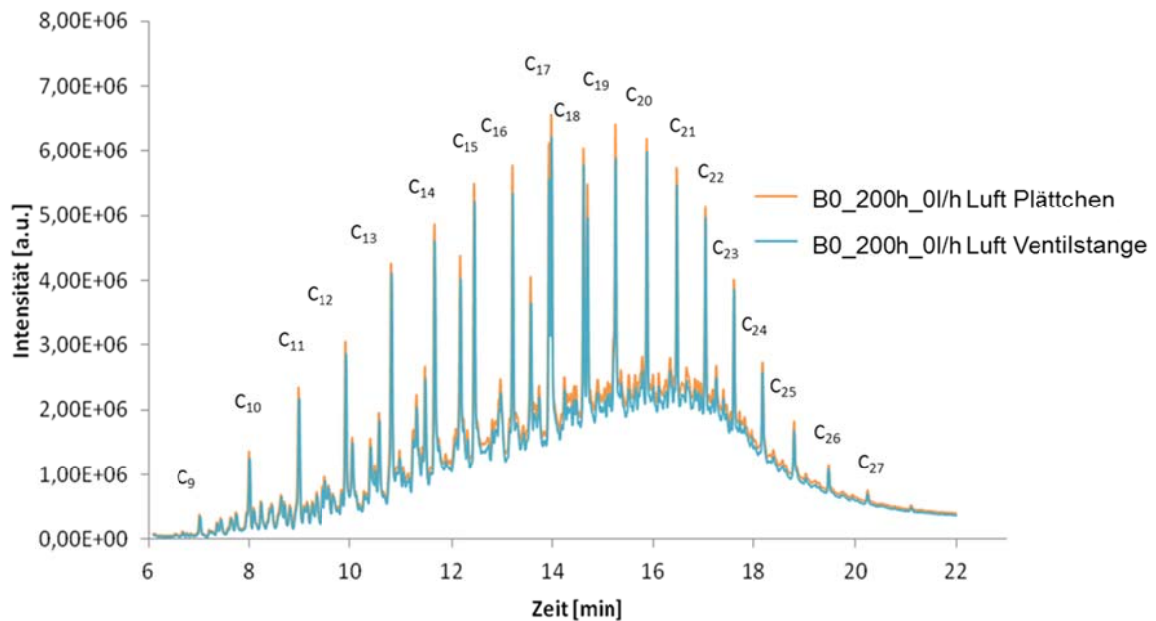


Abbildung 6-19: Chromatogramme der mit Prüfkörpern versetzten B0-Proben











Abbildung 6-20: Mit Prüfplättchen gealterter B0 (links) und mit Ventilstangen gealterter B0 (rechts)



Abbildung 6-21: Prüfkörper vor und nach der Alterung

Auch im Ergebnis von Versuchsreihe C bei der u. a. sowohl Düsenadeln als auch Ventilstangen mit und ohne Beschichtung B7-Kraftstoff über 100 h bei 150 °C ausgesetzt worden sind, zeigen sich bräunliche Rückstände auf der Oberfläche aller Prüfkörper nach Versuchsende (s. Tabelle 6-14).

Tabelle 6-14: Kraftstoffproben B7 und Prüfkörper der Versuchsreihe C, 150 °C, 100 h, Prüfkörpervariation

	Nadel (Continental mit Beschichtung)	Nadel (Continental ohne Beschichtung)	Ventilstange (L'O_U)	Ventilstange (L'O_B)
100 h; 150 °C	KV072	KV073	KV074	KV075
				
	orange-rot, klar, leichter orange-f. Belag am Boden	orange-rot, klar, leichter orange-f. Belag am Boden	orange-rot, klar, deutlicher rot- brauner Belag am Boden	orange-rot, klar; leichter roter / orange-f. Belag am Boden
				
beschichtete Sei- te: unverändert; unbeschichtete Seite: deutliche erkennbare Ver- färbung.	Vollständig mit deutlichen gold- glänzendem Belag überzogen	beschichtete Seite: grau, matt; unbe- schichtete Seite: gleichmäßig gold- schimmernd	vollständig gold- schimmernd	

Die Hauptkenntnisse dieser Versuchsreihe sind:

- unter den gewählten Reaktionsbedingungen konnten auf allen gewählten Prüfkörpern (unabhängig von Beschichtung, Geometrie, Hersteller) Ablagerungen gebildet werden
- Rückstände nehmen mit steigender Einlagerungsdauer zu
- deutliche Ablagerungen auf unbeschichteten Proben sind erkennbar

- beschichtete Proben verfärben sich auch
- XPS-Analyse der Probenkörper aus dem Versuch mit B7 ergab ähnliche Ergebnisse wie bei realen Komponenten

Basierend auf diesen Tests wurden gezielt Laborversuche mit Blendkraftstoffen und variierenden FAME-Anteilen durchgeführt. Bei einem Alterungsversuch mit reinem Biodieselmethylester (B100) zeigte sich im Verlauf der Alterung eine deutliche Verfärbung. Die Analyse des Ausgangskraftstoffes und der gealterten Proben ergab, dass sämtliche Biodieselbestandteile abgenommen haben, wobei die mit C-C-Doppelbindungen (Ölsäuremethylester, Linolsäuremethylester und Linolensäuremethylester) am stärksten vom Abbau betroffen waren (s. Abbildung 6-22). Allerdings wurden keine niedermolekularen Abbauprodukte registriert. Im GC-Chromatogramm wurde nur die Zunahme des Gadoleinsäuremethylesters als höhermolekulare Substanz beobachtet. Da die GC nur Substanzen erfasst, die einen entsprechend hohen Dampfdruck besitzen und ausreichend thermostabil sind, können polymere Strukturen nicht detektiert werden. Unter der Annahme, dass sich aus den abgebauten Methylestern solche Oligo- bzw. Polymere gebildet haben, ist davon auszugehen, dass diese nicht im Chromatogramm beobachtbar sind.

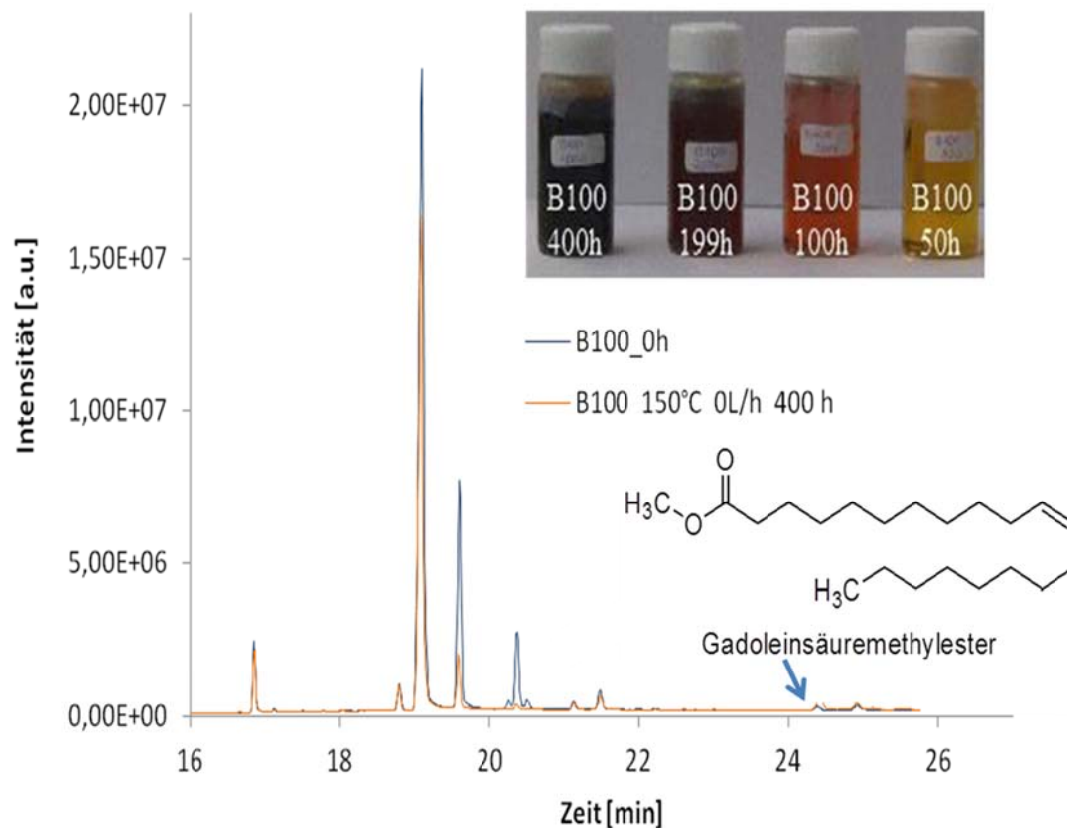












Abbildung 6-22: GC-Chromatogramme des ungealterten und gealterten Biodiesels.

Erwartungsgemäß sind die Proben (s. Tabelle 6-15) mit längerer Laufzeit stark dunkel gefärbt und enthalten mehr Rückstände. Dies bedeutet folglich, dass die Bildung von Ablage-

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

rungen auf dem Probenkörper stark von der Versuchsdauer abhängig ist. Auf den Prüfplättchen (s. Tabelle 6-14), die 100 h bei 150 °C gelagert wurden, wurden rot-braune lackartige Beläge beobachtet. Mit zunehmender Laufzeit waren stärkere, dunklere (teilweise schwarze) krustenartige Ablagerungen sichtbar.

Tabelle 6-15: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe B

	B0	B7	B20	B30	B100
100 h, 150 °C	KV059	KV060	KV061	KV062	KV063
					
	rot-braun, trüb, flockiger Bodensatz	dunkel- orange, leicht trüb;	orange, klar, keine Ablage- rungen	orange-gelb, klar, keine Ablagerungen	hell-orange, klar; einige dunkle Partikel
					
	Vorderseite: rot-braun, glänzender Belag, Seiten- rand auch bis zur Hälfte; Rückseite: gold- schimmernder Belag, ring- förmig	Vorderseite: rot-braun, glänzender Belag, Rand: 3 metallische Flecken ; Rückseite: gold- schimmernd, ringförmig.	Vorderseite: rot-gold, glän- zend, fleckig, Seitenrand zur Hälfte metal- lisch, untere Hälfte: gold- schimmernd; Rückseite: dünner gold- farbener Be- lag, ringfö- mig, mittig:	Vorderseite: gold- glänzender Belag; Rückseite: keine Ablage- rungen	Vorderseite: gold- glänzender Belag, darauf stumpfe Fle- cken, Rand: homogen, glatt; Rückseite: metallisch, keine Abl. Sichtbar

			unverändert		
--	--	--	-------------	--	--

Diese Veränderung der Oberfläche bzw. die dort gebildeten Ablagerungen wurden mit einem Digitalmikroskop näher betrachtet. Die folgende Abbildung 6-23 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Probenkörper, die in B30 gelagert wurden.

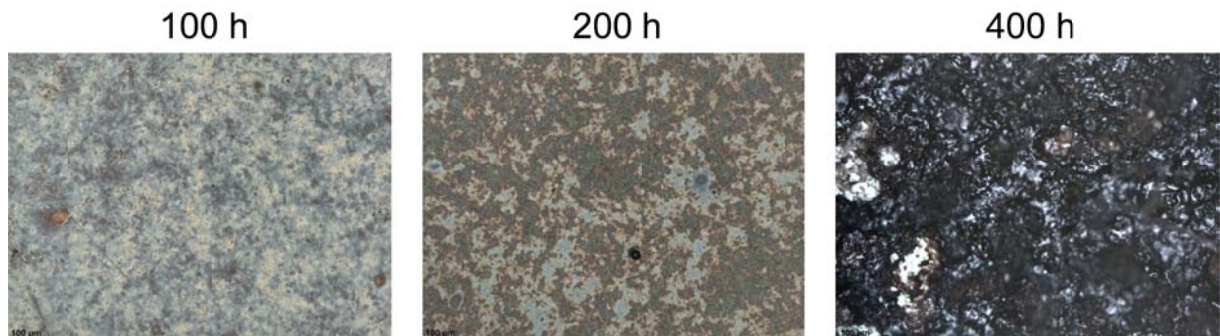


Abbildung 6-23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der B30-Probenkörper (Vergrößerung: 1:100) in Abhängigkeit von der Laufzeit bei 150 °C.

Die Aufnahmen verdeutlichen, dass mit steigender Laufzeit eine zunehmende Verfärbung und Änderung in der Struktur der Oberfläche festzustellen ist. Die Messungen der Schichtdicke an ausgewählten Proben erwiesen sich jedoch teilweise als schwierig, da die Beläge nicht homogen ausgebildet waren.

Die Resultate dieser Messreihe können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Schichtdicke nimmt mit steigender Laufzeit zu
- Schichtdickenmessungen gestalten sich schwierig da, keine Referenzfläche mehr vorhanden ist.

Um den Einfluss des FAME-Gehalts auf die Belagsbildung realer Komponenten zu ermitteln, wurden mehrere Prüfstandsversuche unter gleichen Randbedingungen hinsichtlich Druck, Temperatur und Einspritzmenge durchgeführt. Für diese Versuche wurde ein Dieselmotorkraftstoff in Winterqualität mit unterschiedlichem FAME-Anteil (7% und 30%), Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt. Dem Grundkraftstoff wurde ein FAME-Kraftstoff, bestehend aus 70% Rapsölmethylester (RME) und 30% Sojaölmethylester (SME) beigemischt. Um die Vergleichbarkeit der Versuchsreihen zu gewährleisten, wurde über die gesamte Versuchsdauer mit der gleichen B100-Kraftstoffcharge gearbeitet. In Tabelle 6-16 sind die Randbedingungen für die Dauerlaufversuche 7, 10, 12, 17 detailliert aufgeführt.

Tabelle 6-16: Randbedingungen für die Injektoren in den Dauerläufen 6, 10, 12, 17

Kraftstoff	Einheit	Injektor 1	Injektor 2	Injektor 3
Systemdruck	[bar]	2000	2000	2000
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	20
Leckagetemperaturen	[°C]	150	150	150
Betriebsdauer	[h]	100	200	300

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen sind in Abbildung 6-24 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei Einsatz des B30-Blend und B100-Kraftstoffs unter gleichen Randbedingungen geringere Ablagerungsdicken entstehen als bei einem B7-Blend. Hier spiegelt sich der im Vorfeld beschriebene „B20“- Effekt im Experiment wieder. Die Versuche haben erstmals gezeigt, dass sich der „B20“-Effekt tatsächlich auf die Belagsbildung in Injektoren unter realen Betriebsbedingungen auswirkt.

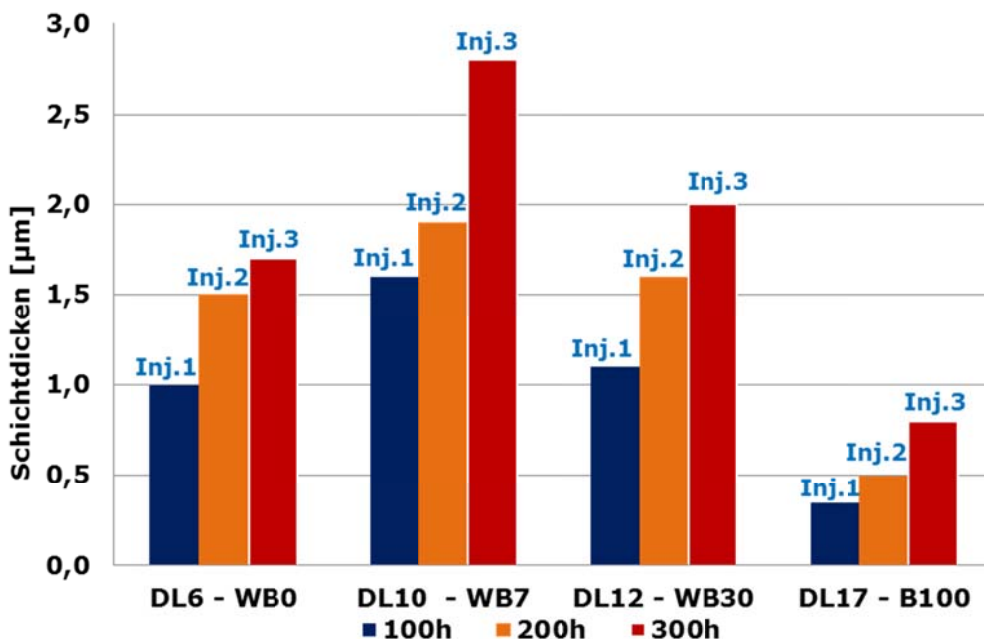


Abbildung 6-24: Schichtdicken in Abhängigkeit des Biodiesel-Gehaltes und der Versuchsdauer

Wie bereits in Kapitel □ beschrieben, entspricht der Mechanismus der Belagsentstehung beim Motorbetrieb mit FAME dem klassischen Mechanismus der (Aut-) Oxidation. Bei der (Aut-) Oxidation entstehen als erstes Peroxidradikale und Peroxide, die nach einer kurzen Induktionszeit eine bestimmte Menge erreichen, als Autokatalysatoren wirken und den weiteren Verlauf der Reaktion bestimmen [25], [26]. Daraus bilden sich als sekundäre Reaktionsprodukte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren auf der einen Seite und Dimere des Eduktes auf der anderen Seite. Die entstehenden Peroxide führen nicht nur unmittelbar zu

Oligomeren, sondern auch über Aldol-Kondensationen werden die entstehenden niedermolekularen Aldehyde zu Oligomeren umgesetzt. Bei der direkten Oligomerentstehung aus dem Peroxid werden zwei FAME-Moleküle miteinander durch eine Ether- (-O-) oder Peroxidbrücke (-O-O-) verbunden, während sich bei der Aldol-Kondensation Keto-Brücken ausbilden. Erreicht die Sauerstoffanreicherung oder das Molekulargewicht einen kritischen Punkt, wird Sediment- und Ablagerungsbildung beobachtet. Bei der Alterung des FAME entstehen neben Oligomeren als primäre Ablagerungsbildner auch niedermolekulare Säuren, die die metallische Oberfläche (Eisen) angreifen und lokale Korrosion hervorrufen. Aus dem freigesetzten Eisen entstehen die Metallcarboxylate (Eisenseifen), die eine „vorbereitende“ Schicht auf der Oberfläche von Injektorbauteilen bilden. Durch die verbesserte Adhäsion werden die FAME-Oligomere aufgefangen, was zur Bildung doppelschichtiger Beläge führt. Die Bildung von Säuren und Estern wurde durch die Messung der Säure – und Verseifungszahl verfolgt (s. Abbildung 6-25). Die Werte für die Verseifungszahlen sind nach Abzug der entsprechenden Säurezahlwerte angegeben. Die beiden charakteristischen Größen steigen mit fortschreitender Alterungsdauer des Kraftstoffes. Bei der Messung der Säurezahl wurden zwei experimentelle Laborreihen (zwei FAME-Kraftstoffe) miteinander sowie mit den Werten des fossilen Diesels verglichen. Bei der Alterungsdauer von 100h bis 200 h sind die Säurezahlwerte des FAME-Kraftstoffes mit dem des fossilen DK vergleichbar. Nach 400 h wird eine sprunghafte Erhöhung des Säurezahlwertes beim FAME festgestellt. Über diese starken Unterschiede in der Qualität der beiden Kraftstoffe nach langer Alterung bei Umgebungsbedingungen wird auch in der Literatur berichtet [58].

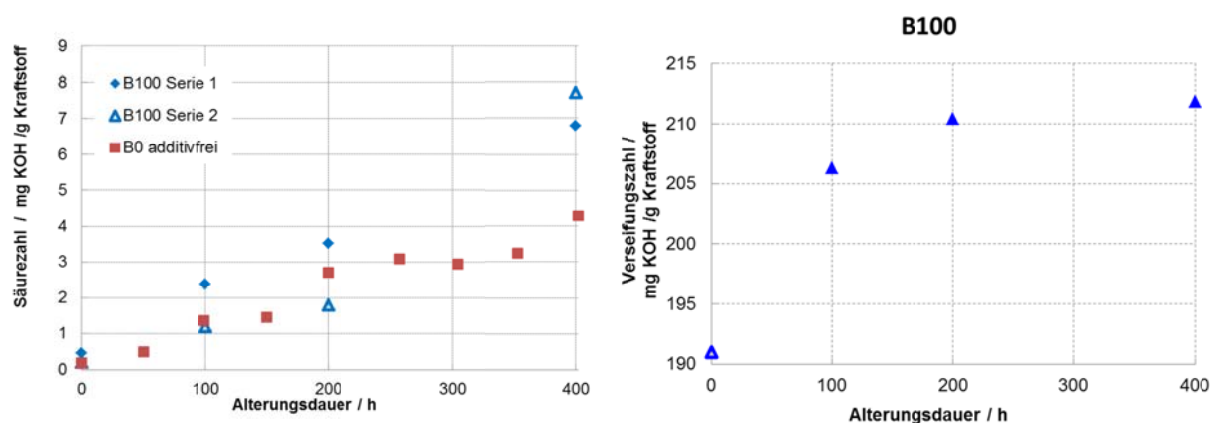


Abbildung 6-25: Ergebnisse der Säure und Verseifungszahlmessung

Der kontinuierliche Einbau von Sauerstoff in die Fettsäuremethylestermoleküle wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt, welche eine Erhöhung des Sauerstoffmassenanteils von etwa 10,8 % im frischen Kraftstoff und auf 14 % in den 400 h gealterten Kraftstoffen ergab. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit der FAME-Oxidation höher ist als die des fossilen Diesels, liegt die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im fossilen Diesel auf dem

gleichen Niveau, da der Oxidationsprozess durch die Konzentration des gelösten Sauerstoffs limitiert ist. Da die Alterung ohne Luftzufuhr ablief, war die Sauerstoffkonzentration durch die Löslichkeit des Gases im Kraftstoff begrenzt, sodass die Oxidation von FAME und fossilen Diesel mit vergleichbarer Geschwindigkeit verlief.

Die Entstehung der Oligomere wurde mittels Größenausschlusschromatografie verfolgt (s. Abbildung 6-26). Im Gegensatz zum fossilen Diesel wurde hier mit zunehmender Alterungsdauer der Kraftstoffproben die weitere Zunahme des Molgewichtes der Oligomere festgestellt. Durch den Einsatz von Polystyrol-basierten Kalibrierlösungen wurden Molmassen der Oligo- und Polymere im Bereich von 550 bis über 9000 g/mol ermittelt, wobei das bei 970 Sekunden auftretende Maximum höchstwahrscheinlich auf ein Trimer mit der Molmasse von etwa 830 g/mol zurückzuführen ist.

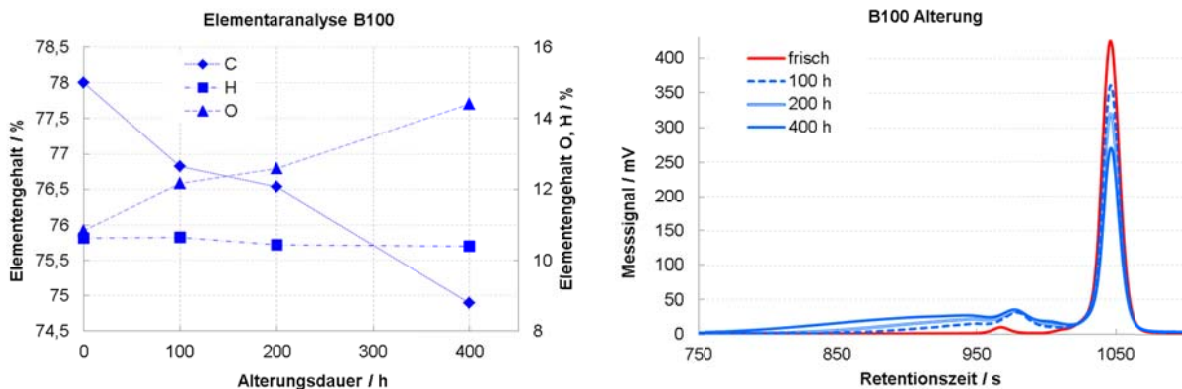


Abbildung 6-26: Ergebnisse der Elementaranalyse und HPSEC-Analyse

Durch IR-ATR Spektroskopie des Kraftstoffes konnte die chemische Struktur der Oxidationsprodukte teilweise geklärt werden. Der Vergleich der Spektren von frischem und 400 h gealtertem B100-Kraftstoff ist in Abbildung 6-27 gegeben. Die Erhöhung und Verbreiterung der Banden bei 1167 cm^{-1} (C-O – Gruppe) und 1739 cm^{-1} (C=O – Gruppe) sowie die Entstehung einer neuen breiten Bande bei etwa 3500 cm^{-1} (OH-Gruppe) bestätigen die Bildung der sekundären Oxidationsprodukte mit Carbonylfunktion, Carboxylfunktion sowie von Alkoholen und stellen alterungstypische IR-Banden dar. Die Zusammenstellung des Spektrums des 400 h gealterten FAME und des Ablagerungsspektrums aus Dauerlauf 17 (B100, 200 h, aufgenommen mittels FTIR-Mikroskopie) zeigt, dass die oben erwähnten 3 Banden ebenfalls verstärkt im Ablagerungsspektrum auftreten (s. Abbildung 6-28).

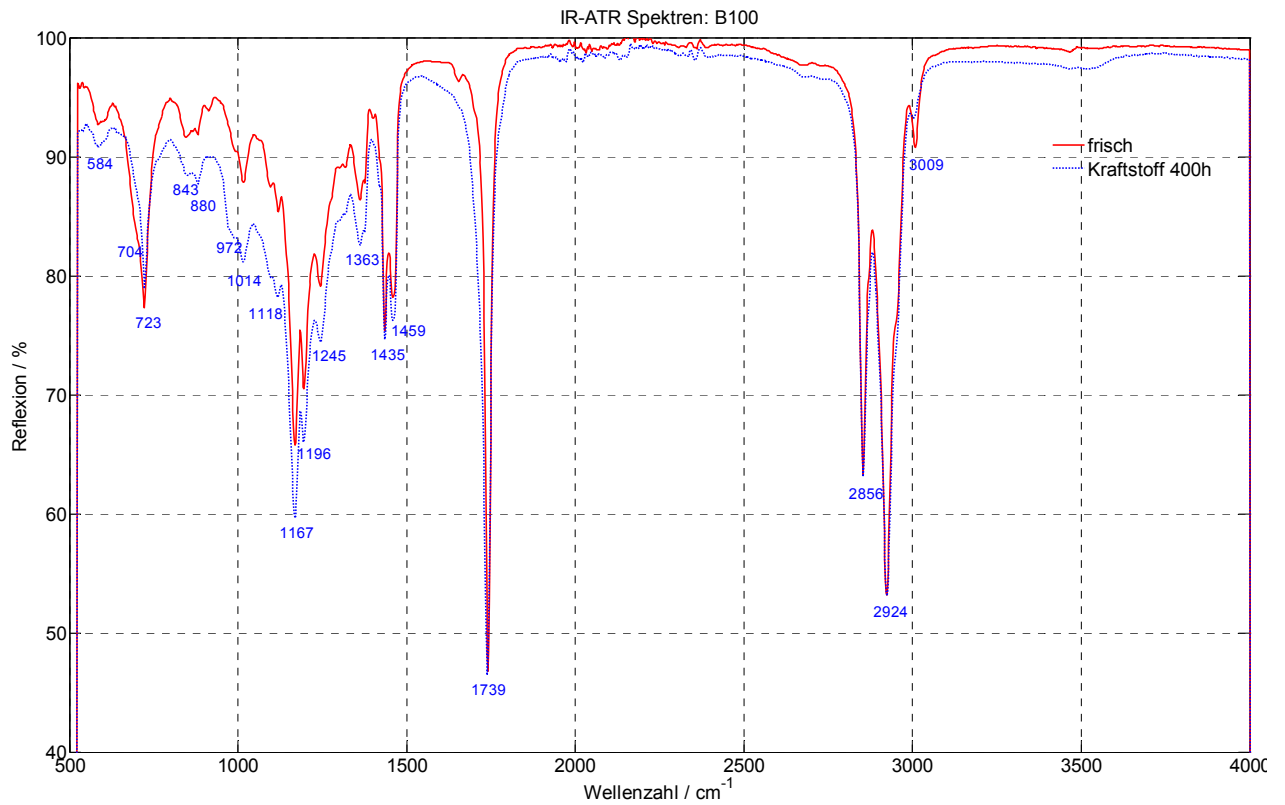


Abbildung 6-27: IR-ATR Spektroskopie der FAME-Proben

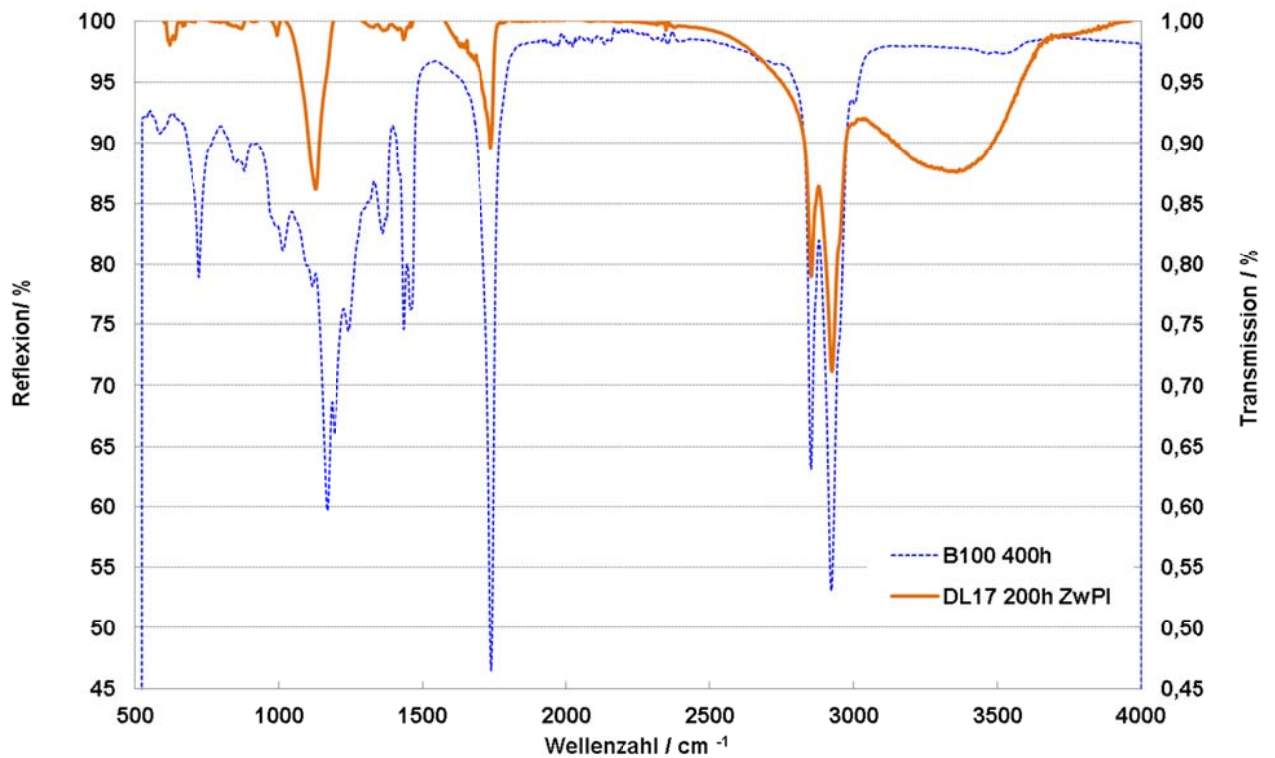


Abbildung 6-28: FTIR-Spektrum der Ablagerungen aus dem DL 17 (Zwischenplatte, 200 h) vs. IR-ATR Spektrum des gealterten B100-Kraftstoffes

Die beschriebene Oligomerentstehung und die damit verbundene hohe Polarität und das hohe Molekulargewicht der Oligomere führen dazu, dass die Sedimentbildung verstärkt in Blends mit unpolarem, fossilem Dieselmotorkraftstoff auftritt. In den durchgeführten Prüfstandsversuchen wurde zwar kein B20 eingesetzt, trotzdem lässt sich dieser Trend anhand der Abbildung 6-24 ableiten. Die Lage des Maximums ist darüber hinaus von mehreren Faktoren wie:

- FAME Eigenschaften,
- Löslichkeitseigenschaften des fossilen Diesels sowie
- eingesetzte Additivpakete

abhängig.

Mit dem Ziel einer weiterführenden Analyse zum Einfluss der Blendrate auf die Belagsbildung wurden ein B0, B7 und B30-Kraftstoff im Labormaßstab gealtert und hinsichtlich der Sedimentbildung untersucht. Die Massen der ausgefallenen Sedimente sind in Abbildung 6-29 dargestellt. Dabei bildet der B7-Kraftstoff gegenüber dem FAME-freien B0-Kraftstoff nach 300 h Alterung eine signifikant höhere Sedimentmenge. Im Gegensatz dazu wurde im Falle des B30-Kraftstoffes die geringste Sedimentmenge nachgewiesen. Bei B30 waren bis zu einer Versuchsdauer von 200 h keine Sedimente feststellbar. Die Begründung für das beobachtete Verhalten liegt in der besseren Löslichkeit der polaren Oxidationsprodukte im FAME (s. Kap. 4.11). Dieses Verhalten spiegelt sich in den Ergebnissen der Prüfstandsversuche wieder.

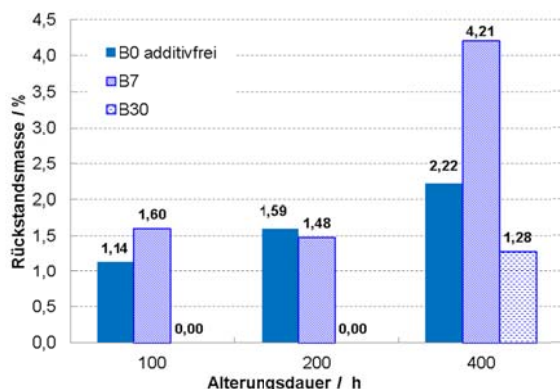


Abbildung 6-29: Masse der Sedimente: Alterung der Kraftstoffe mit variiertem FAME-Gehalt

Die Ergebnisse der HPSEC-Analyse zeigen, dass FAME-Alterungsprodukte ebenfalls in die Sedimentmatrix einbezogen sind (Abbildung 6-30). Vergleicht man die Molmassen der Rückstände des fossilen DK, des FAME und des B7-Blends, sieht man, dass die Rückstände von FAME und B7 eine gleiche Molmassenverteilung aufweisen. Dies kann durch zwei Prozesse verursacht werden, die wahrscheinlich gleichzeitig auftreten:

1. Die Oligomere des reinen FAME sowie die Oxidationsprodukte des B0 fallen aufgrund ihrer Polarität im unpolaren B0 gleichermaßen aus (physikalisches Entmischen).
2. FAME selbst bildet mit dem fossilen Diesel hochmolekulare chemische Verbindungen (chemische Bindung der Kraftstoffkomponenten)

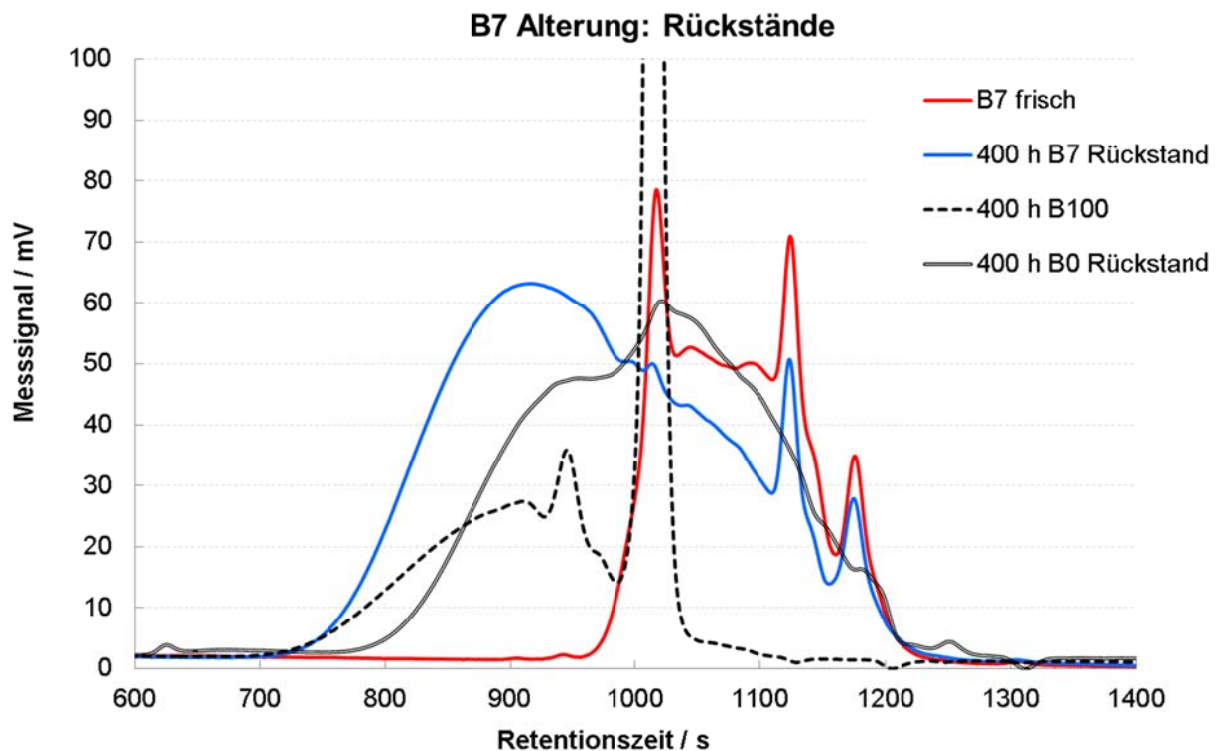
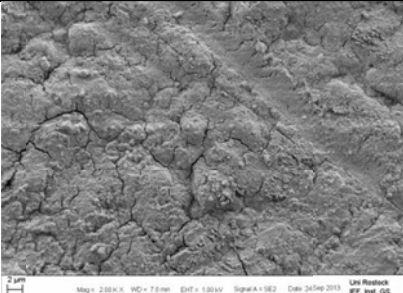
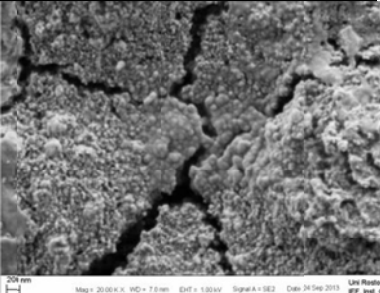
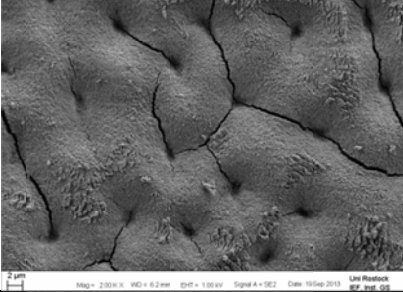
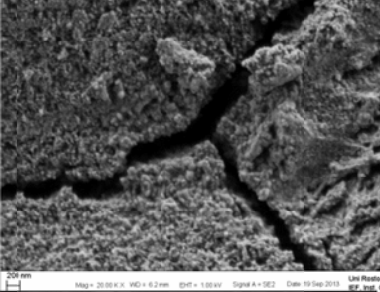
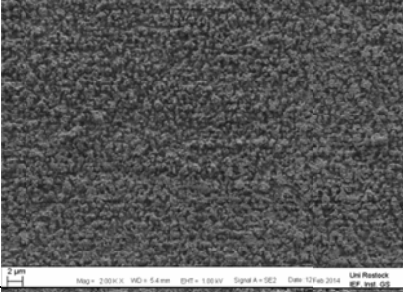
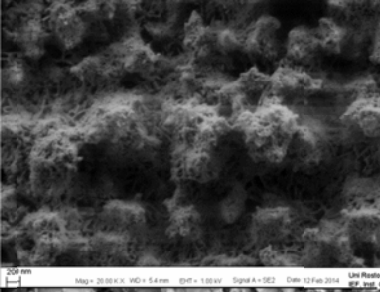
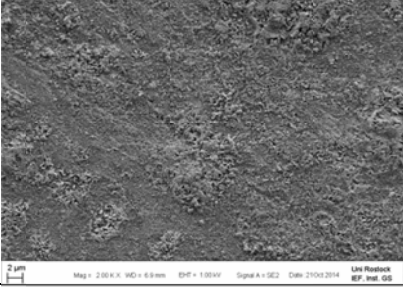
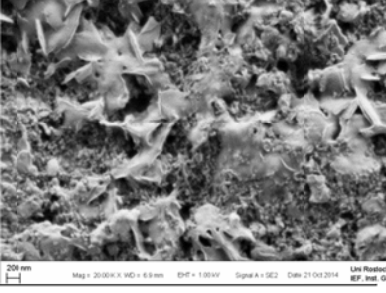


Abbildung 6-30: Masse der Sedimente: Alterung der Kraftstoffe mit variiertem FAME-Gehalt

In der Arbeit von Andersson et al. [89] wird jedoch die Entstehung der Misch-Oxidationsprodukte zwischen reinem FAME und reinem B0 angenommen. Mittels REM-Aufnahmen wurde in der vorliegenden Arbeit die Topographie der Ablagerungen aus den Prüfstandsläufen untersucht. Wie die Tabelle 6-17 zeigt, sind deutliche visuelle Unterschiede zwischen den Ablagerungen erkennbar. Während die Ablagerungen in den Dauerläufen 3 und 4 (fossiler Diesel in Sommerqualität, mit und ohne Zugabe von PIBSI 1) eher eine dichte, kompakte Schicht aufweisen, die aus feinen kleinen Partikeln besteht, zeigen die Ablagerungen aus Dauerlauf 12 (W-B30) größere und gröbere Strukturen, welche lockerer und poröser mit größeren Abständen zwischen den Strukturen angeordnet sind. Auch visuell unterscheiden sich die Ablagerungen aus dem Dauerlauf DL 12 von den Ablagerungen beim Betrieb mit reinem fossilem Kraftstoff. Sie sind klebrig und etwas weicher. Der B20-Effekt dient hierfür als Erklärung. Beim Biodieselgehalt von 30 % (v/v) (Dauerlauf 12) wird die kompakte Ablagerungsschicht „angelöst“, was zur voluminösen und porösen Schichtstruktur führt. Die Ablagerungen aus dem DL 17 (B100) weisen teilweise ähnliche Strukturen wie aus DL12, insbesondere bei der 2000-fachen Vergrößerung.

Tabelle 6-17: REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Zwischenplatten aus verschiedenen Dauerläufen nach 200 h Laufzeit

Dauerlauf	2.000x	20.000x
3 (SB0)		
4 (SB0 + PIBSI 1)		
12 (WB30)		
17 (B100)		

Zusammenfassung:

- Auf allen gewählten Prüfkörpern konnten Ablagerungen gebildet werden.
- Die Rückstände nehmen mit steigender Lagerdauer zu.
- Die XPS-Analyse der Probenkörper aus dem Versuch mit B7 ergab ähnliche Ergebnisse wie bei realen Komponenten.
- Die Schichtdicke nimmt mit der Laufzeit zu.
- Durch die Molmassenzunahme, Sauerstoffaufnahme und steigende Polarität werden die gebildeten FAME-Oligomere im fossilen Diesel unlöslich (Blends), fallen aus und führen zur Ablagerungen.
- Steigende Sedimentbildung wurde bei Blendkraftstoffen mit fossilem DK festgestellt.

- Die Erhöhung des FAME Anteils auf größer 30% führt zur reduzierten Einbettung von Oligomeren.

6.3 Modellkraftstoffe

Fossiler Dieselmotorkraftstoff ist ein sehr komplexes Gemisch aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen, zu denen verzweigte und unverzweigte Alkane, Cycloalkane, Olefine und Aromaten gehören. Geringfügige alterungsbedingte Veränderungen in der Kraftstoffzusammensetzung durch Oxidationsprodukte werden in der eindimensionalen Gaschromatographie häufig durch die Kraftstoffmatrix überdeckt und sind nur durch aufwendige Probenvorbereitungsschritte analytisch zugänglich.

Der Einsatz von Modellkraftstoffen kann die Analytik der Alterungsprodukte vereinfachen und hat sich bereits in vorangegangenen Studien bewährt [53]. Ausgewählte Einzelsubstanzen werden stellvertretend für ihre Substanzklasse in Laborexperimenten eingesetzt und deren Alterungsverhalten untersucht. Dadurch können direkte Aussagen zu einer ganzen Stoffgruppe getroffen und mögliche Alterungsprodukte durch die geringere Komplexität der Probe sicher detektiert und mittels GC-MS identifiziert werden. In den folgenden Versuchen wurden Hexadecan und Dodecan stellvertretend für die Alkane, n-Butylcyclohexan für die cyclischen Alkane, 1-Dodecen für die Olefine und 2-Methylnaphthalin für die Aromaten im Dieselmotorkraftstoff verwendet. Da der Zusatz von Biodiesel im fossilen Kraftstoff nicht unüblich ist, wurde Methyloleat, eine Hauptkomponente im Biodiesel, als Modellsubstanz ausgewählt, um das Alterungsverhalten von FAME-Komponenten zu untersuchen. Zusätzlich wurde aus zwei Modellsubstanzen, dem Hexadecan und dem Methyloleat, ein Modellkraftstoffgemisch kreiert, das das Verhalten von B7 widerspiegeln soll. Die Alterung der Proben erfolgte in Laborversuchen unter den in Tabelle 6-18 aufgeführten Randbedingungen.

Tabelle 6-18: Überblick über die Modellkraftstoffe der-Versuchsreihen

	Reihe	Kraftstoff	Konditionen
Laborversuch	H	Alkan, Olefin, Cycloalkan, Aromat; Modell B7, Hexadecan, Methyloleat	150 °C; 160 °C Luftzufuhr: 0 l/h Laufzeit: 200; 400 h Prüfkörper: CU

Die chemischen Veränderungen nach der Alterung des Modellkraftstoffs Methyloleat ließen sich am besten mit der hochauflösenden Massenspektrometriemethode ESI-FT-ICR-MS (Elektronensprayionisierung-Fourier-Transformation-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie) beobachten. Der Vergleich der Massenspektren der ungealterten Ausgangssubstanz mit der über 400 h-gealterten Probe zeigt im gemessenen Massenbereich große Unterschiede (s. Abbildung 6-31). Da 99%iges Methyloleat verwendet wurde, sind neben dem dominanten Signal der Ausgangssubstanz noch weitere kleinere Signale im höhermolekularen Bereich erkennbar. Mit Elektronensprayionisierung werden vor allem pola-

re Substanzen sehr empfindlich detektiert. Bei den zusätzlichen Signalen in der Ausgangsprobe handelt es sich um weitere Ester, die durch den technischen Gewinnungsprozess nicht vollständig abgetrennt wurden und somit als Verunreinigungen in sehr geringer Konzentration enthalten sein können. Nichtsdestotrotz nimmt die Substanzvielfalt nach der Alterung enorm zu und weist zusätzlich ein diverses Muster im Massenspektrum auf, was sich in regelmäßigen Abständen wiederholt. Die Massenzunahme deutet auf die Bildung von Oligomeren bzw. Polymeren hin. Da nur Summenformeln mit dieser Methode generiert werden, gestaltet sich eine konkrete Zuordnung chemischer Stoffe eher schwierig.

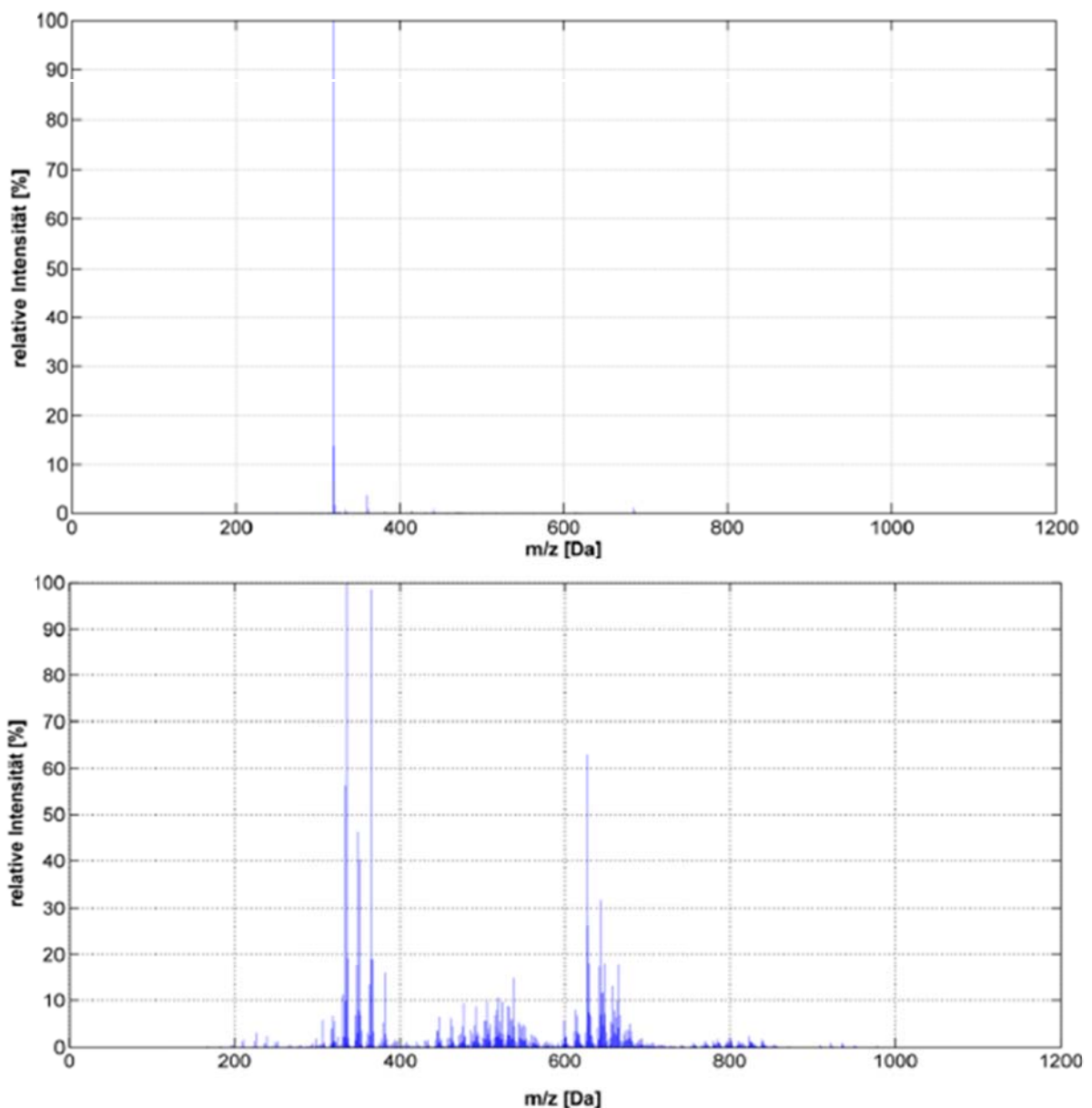


Abbildung 6-31: Vergleich der Massenspektren vom ungealterten (oben) und gealterten Methyl-oleat (unten).

Es können allerdings Aussagen zum Sauerstoff-, Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt in einer Struktur getroffen werden. In Form einer Komponentenklassenverteilung werden diese Informationen dargestellt (s. Abbildung 6-32).

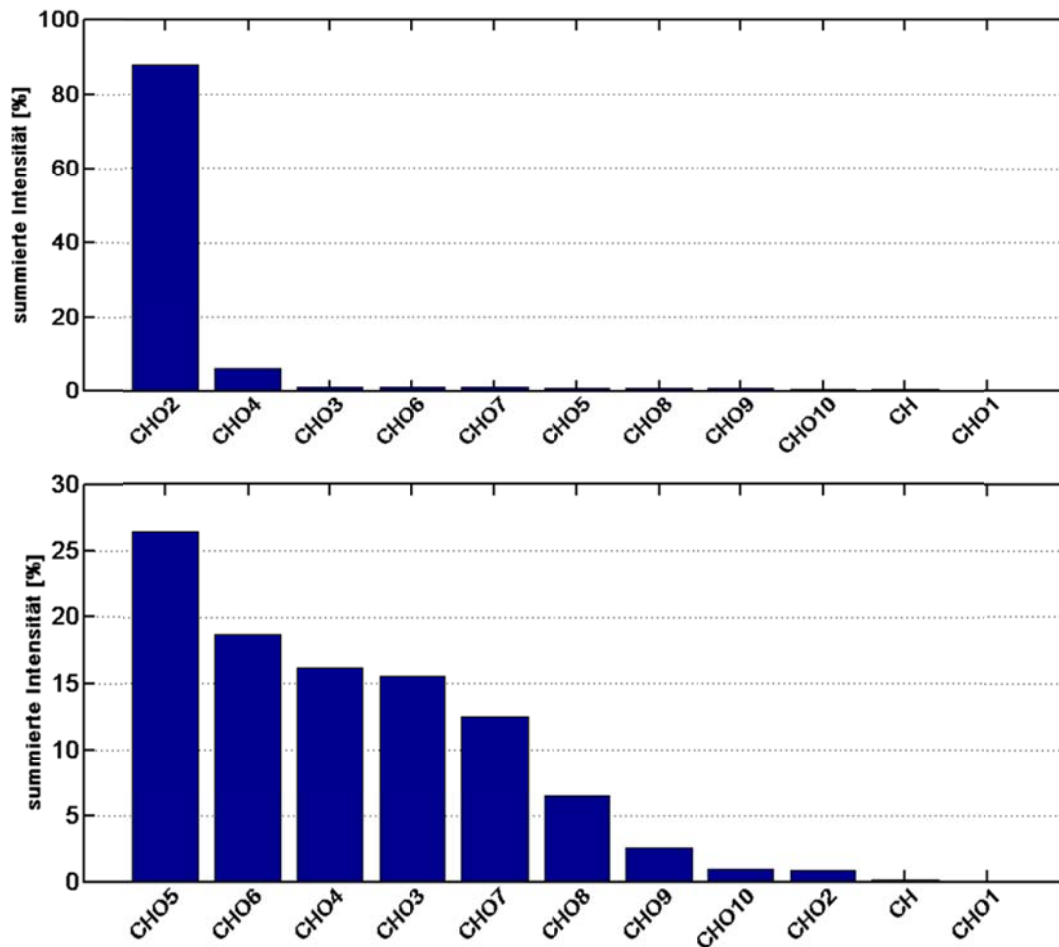


Abbildung 6-32: Komponentenklassenverteilung des ungealterten Methyloleats (oben) und des gealterten (unten).

Die Komponentenklassenverteilung zeigt an, wieviel Sauerstoffatome in einem kohlenwasserstoffhaltigen Molekül enthalten sind und wie groß die Signalintensität dieser Komponenten ist. Das Methyloleat selbst enthält zwei Sauerstoffatome in Form einer Estergruppe, die als dominantes Signal im Diagramm sichtbar ist (CHO2). Nach der Alterung nimmt die Signalintensität dieser Komponentenklasse ab, stattdessen kommen Signale anderer Klassen dazu. Vor allem die mit höherem Sauerstoffanteil (bis zu 10 Sauerstoffatomen) nehmen deutlich zu. Das weist auf Oxidationsreaktionen hin, die einen kontinuierlichen Einbau von Sauerstoff in die FAME-Struktur ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit, die erhaltenen Summenformeln übersichtlich darzustellen, ist der Van-Krevelen-Plot, in dem das H/C zum O/C-Verhältnis der Summenformeln aufgetragen wird (s. Abbildung 6-33). Diese Art der Darstellung ist inhaltlich aussagekräftiger, da sie neben Sauerstoffgehalt auch Indizien zu den Bindungsverhältnissen gibt. D.h. je nach Lage des Signalpunktes und der Anzahl der Doppelbindungsäquivalente (DBE) können Aussagen zum Sättigungsgrad gemacht werden. Substanzen mit niedrigem Sättigungsgrad, hohen Doppelbindungsäquivalenten (rot) und niedrigem Sauerstoffanteil erscheinen zum Beispiel im Plot links unten. Die Größe der farbigen Quadrate spiegelt die Signalintensität im Massenspektrum wider.

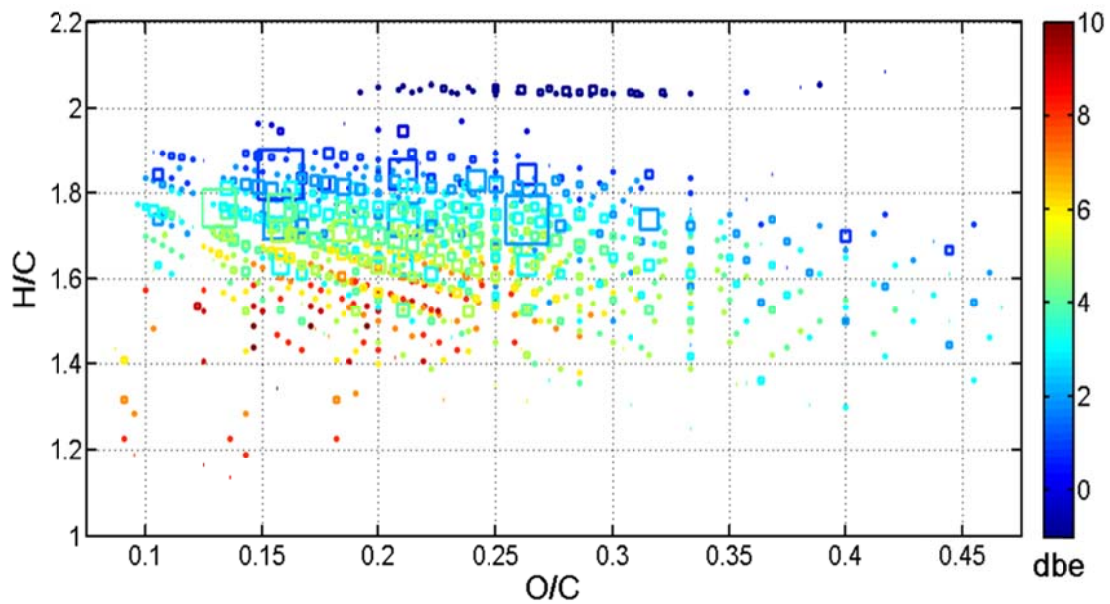


Abbildung 6-33: Van-Krevelen-Plots der gealterten Methyloleatprobe

Je mehr Sauerstoff eine Substanz enthält, desto weiter rechts im Diagramm ist das Signal aufzufinden. Diagonale Punktreihen weisen auf homologe Reihen hin, d.h. eine chemische Grundstruktur wächst um je eine CH_2 -Gruppe. Die meisten Signalpunkte sind homolog zueinander aufgebaut. Diejenigen, die sich außerhalb der homologen Reihenanordnung befinden, können auch Artefakte darstellen. Um diesem Problem zu begegnen, sind Wiederholungsmessungen notwendig. Um den Sauerstoffeinfluss auch bei Hexadecan (s. Abbildung 6-34) zu untersuchen, wurde vorab eine Alterung des Modellkraftstoffes mit Luftstrom durchgeführt. Die Analyse des gealterten Hexadecans konnte sauerstoffhaltige Zerfallsprodukte aufzeigen, wie Carbonsäuren, Ketone und alkylierter Hydrofuranone, sowie Alkene und Alkane.

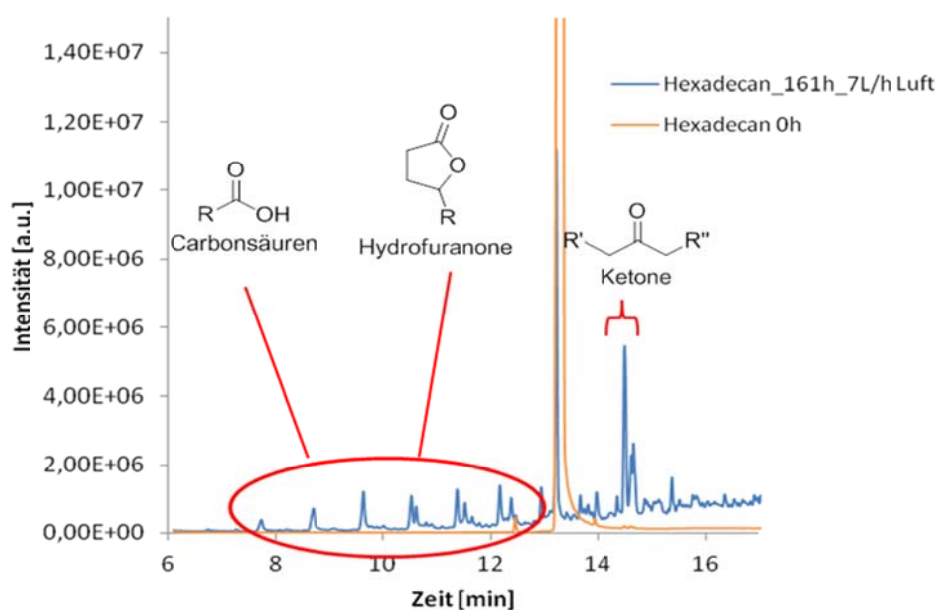


Abbildung 6-34: Ausschnitt aus dem Vergleichschromatogramm des gealterten Hexadecans

Der optische Vergleich zwischen ungealterten und gealterten Hexadecan wies ebenfalls starke Veränderungen auf. Leichtflüchtige Komponenten wurden mit einer Kühlfalle aufgefangen. Die Inhaltsstoffe des Kondensats sind laut GC-MS-Analyse Alkohole, Carbonsäuren und alkylierte Hydrofuranone. Ungewöhnlich hierbei ist, dass Hexadecan als chemisch inerte Substanz bei relativ milden Reaktionsbedingungen (150°C Rancimattemperatur, Siedetemperatur Hexadecan: 287°C) Reaktionen eingeht. Es wird vermutet, dass die metallhaltigen Prüfkörper, die sich während der Alterung in der Probe befanden, eine katalytische Wirkung auf das Hexadecan hatten. Dadurch ist eine Reaktion mit Sauerstoff möglich. Als Referenzexperiment wurde das Hexadecan unter sauerstoffarmen bzw. -freien Bedingungen getestet. Der Versuch ohne Luftstrom wies nach der Analyse sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte des Hexadecans (Hexadecanon, Tridecanon) und kurzkettige Alkane auf (Decan bis Pentadecan)(s. Abbildung 6-35). Da das System nicht geschlossen ist, kann Sauerstoff in geringen Mengen von außen eindringen und mit dem Hexadecan reagieren. Um den Sauerstoff annähernd auszuschließen wurde ein Versuch mit Argongasstrom durchgeführt. Dabei wurde das Hexadecan während des Versuchs mit Argon durchgespült. Trotzdem wurden Ketone gefunden. Die Bildung der Alkane blieb allerdings aus. Der Sauerstoff bei diesem Versuch könnte durch Diffusion durch die Schläuche ins System eingedrungen sein oder die Metalloberfläche der Prüfkörper enthält gebundenen Sauerstoff, der in Kombination mit katalytisch aktiven Metallen eine Reaktion mit Hexadecan eingehen kann.

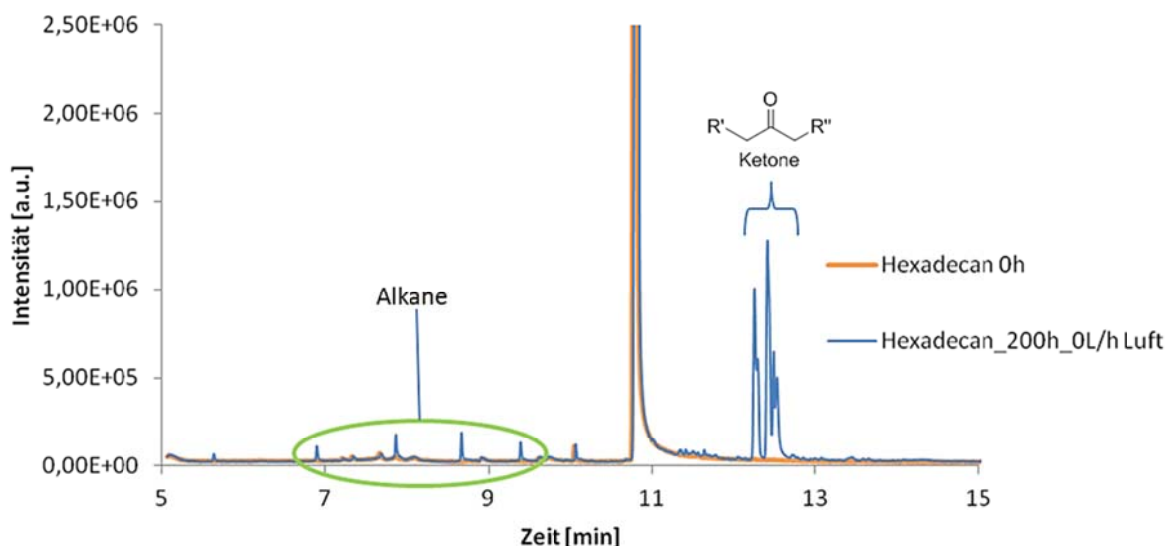


Abbildung 6-35: Ausschnitt aus dem Vergleichschromatogramm des Hexadecans aus der Versuchsreihe B

Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Versuch mit Hexadecan erhalten. Die Beläge auf den Prüfkörpern fielen weniger stark aus als bei der B0-Probe. Außerdem wiesen die Kraftstoffe farbliche Unterschiede auf. Das Hexadecan mit dem Prüfplättchen verfärbte sich ins

Rotbraune, während die mit der Injektornadel fast farblos blieb. In beiden Proben wurden allerdings wieder Ketone und kurzkettige, aliphatische Alkane gefunden (s. Abbildung 6-36).

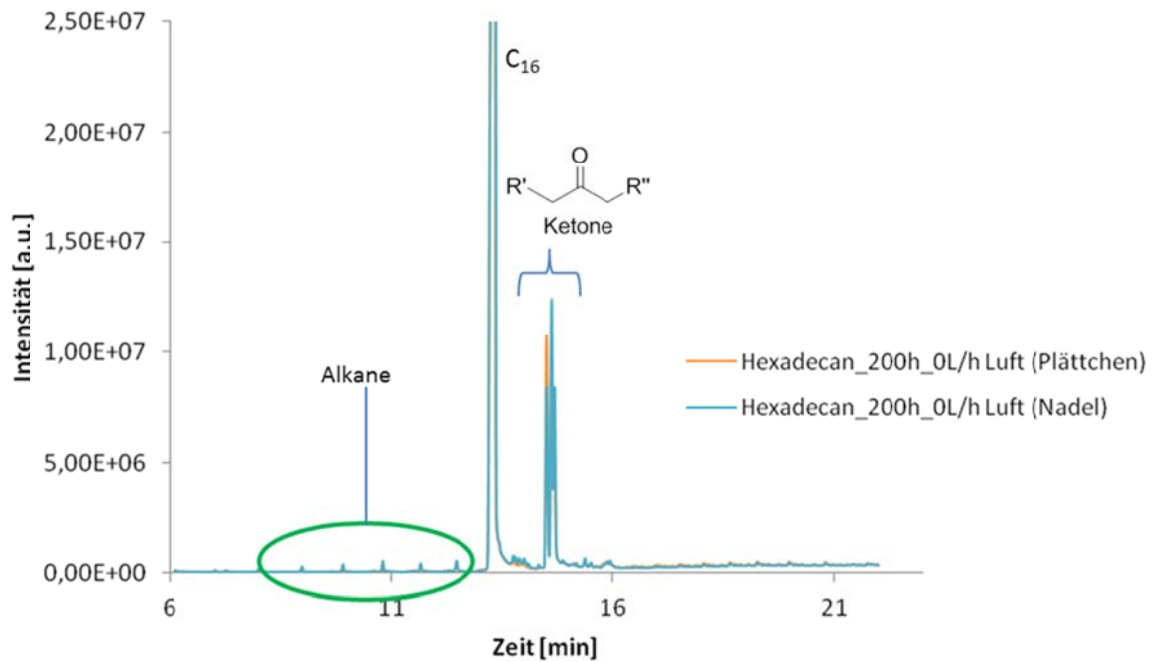


Abbildung 6-36: Chromatogramme der mit Prüfkörpern versetzten Hexadecan-Proben

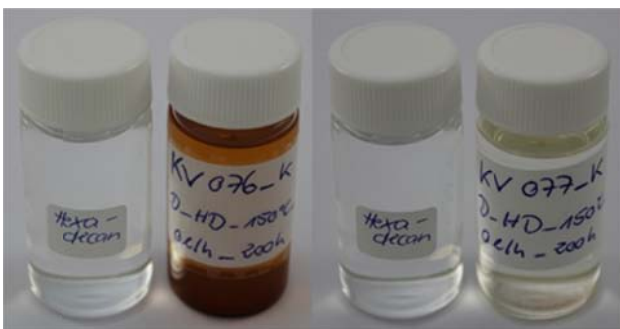


Abbildung 6-37: Mit Prüfplättchen gealtertes Hexadecan (links) und mit Nadel gealtertes Hexadecan (rechts)



Abbildung 6-38: Prüfkörper vor und nach der Alterung

Der Farbunterschied zwischen den Kraftstoffproben deutet erste Obefflächeneinflüsse an. An der Oberfläche gebundener Sauerstoff und das Einwirken katalytisch aktiver Metalle (Eisen, Chrom, Nickel) kann zur Zersetzung des Hexadecans und zur Bildung sauerstoffhaltiger Abbauprodukte führen. Die Metallkomplexe können dabei je nach ihrer Zusammensetzung

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

unterschiedliche Farben annehmen. Das kann die Ursache für den Farbunterschied der Kraftstoffproben sein. Um den Einfluss des Prüfkörpers zu untersuchen wurde der Modellkraftstoff Hexadecan in einem Ampullenexperiment unter geschlossenen Systemanforderungen im GC-Ofen gealtert. In der folgenden Abbildung sind die Chromatogramme des gealterten Hexadecans bei 150°C, 400 h Lagerzeit mit Prüfplättchen als Prüfkörper und des gealterten Hexadecans aus dem Ampullenversuch zu sehen (s. Abbildung 6-39).

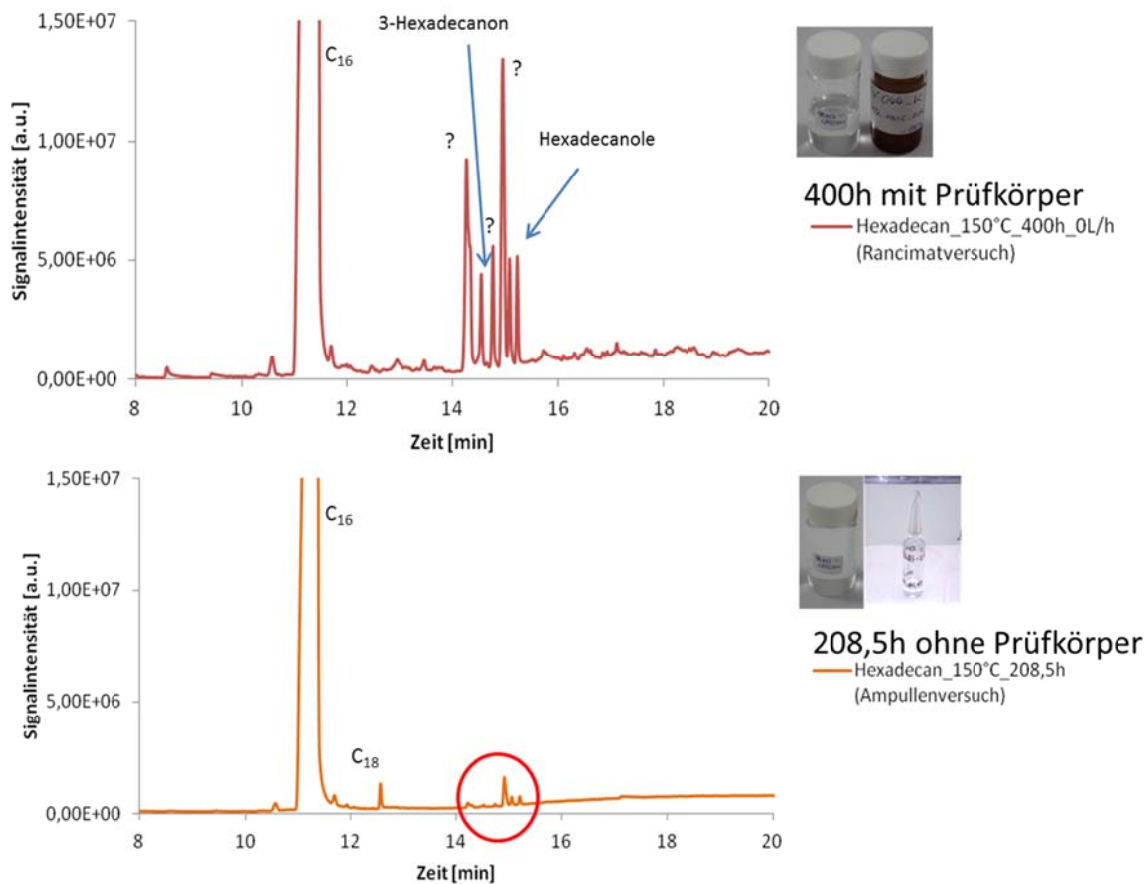














Abbildung 6-39: Chromatogramme des gealterten Hexadecans im Rancimat (oben) und im Ampullenversuch (unten)

Obwohl kein Prüfkörper im Ampullenversuch verwendet wurde und das Experiment unter geschlossenen Systembedingungen durchgeführt wurde, erkennt man deutlich die Bildung sauerstoffhaltiger Alterungsprodukte im gealterten Hexadecan. Es handelt sich dabei um dieselben Alterungsprodukte wie im Rancimatversuch mit Prüfkörper. Einzige Ausnahme bildet das Octadecan (C₁₈). Das ist im Alterungsversuch ohne Prüfkörper stärker ausgeprägt als im Rancimatversuch. Demnach reicht der gelöste Sauerstoff im Modellkraftstoff aus, um zur Bildung sauerstoffhaltiger Alterungsprodukte des Hexadecans beizutragen. In Tabelle 6-19 sind die Kraftstoffproben und Reaktionsgefäße der Modellsubstanzen abgebildet. Beim Umfüllen der Probe 1-Dodecan im heißen Zustand waren kaum Veränderungen im Vergleich zum Ausgangszustand festzustellen.

Tabelle 6-19: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe H, 150 °C

	1-Dodecan	1-Dodecen	n-Butyl- cyclohexan	2-Methyl- naphthalin
Ausgangs- zustand				
200 h	KV166	KV168	KV170	KV172
				
	Farblos, klar	Leicht gelb ver- färbt, klar	leicht gelb; keine festen Ablagerun- gen in Kraftstoff, im Reagenzglas oder auf Nadel	am oberen Rand des Reagenzglas auskristallisierte Probe; Flüssigpha- se stark dunkel verfärbt, ringförmiger Belag am obern Ende; keine festen Rückstände auf Nadel
400 h	KV167	KV169	KV171	KV173

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

				
	trüb, orange; wenig dunkler feiner Niederschlag am Boden	klar, gelb; keine Ablagerungen im Reagenzglas und auf Nadel	orange, klar; keine Ablagerung am Reagenzglas oder auf Nadel	im kalten oberen Bereich Ausgangsprobe auskristallisiert, starker Flüssigkeitsverlust; dunkelbraun, trüb; Rückstand im Reagenzglas

Das Reaktionsgefäß wies keine festen Rückstände auf. Nach dem Abkühlen waren in der Kraftstoffphase wenige feine rot-braune Partikel auf dem Gefäßboden erkennbar. Im Gegensatz hierzu waren bei der 400 h-Probe deutliche rot-braune, feinkörnige Partikel sichtbar. Die Probe war orange verfärbt. An der Glaswand des Reaktionsgefäßes waren minimale Spuren eines rot-braunen Rückstandes deutlich. In der folgenden Abbildung 6-40 sind die Chromatogramme der gealterten Probe (orange Kurve) und die Ausgangsprobe (blaue Kurve) übereinander gelegt. Es ist erkennbar, dass in der Dodecan-Probe nach 400 h sauerstoffhaltige Alterungsprodukte (Ketone und Alkohole) nachgewiesen wurden.

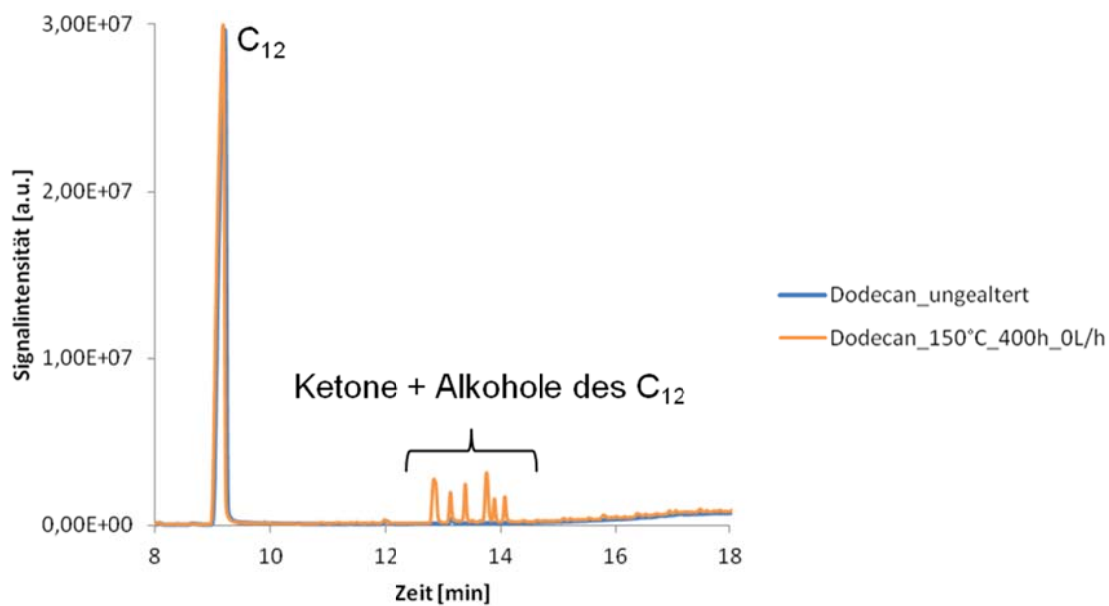


Abbildung 6-40: Chromatogramm des ungealterten und gealterten n-Dodecans.

Das 1-Dodecen (KV168) war nach 200 h klar und leicht gelblich verfärbt. Im Reaktionsgefäß waren keine Rückstände erkennbar. Die 400 h-Probe (KV169) wies ebenfalls eine Gelbfärbung auf. Nach dem Abkühlen waren vereinzelte Partikel auf dem Gefäßboden sichtbar. Das Reaktionsgefäß wies keine Rückstände auf. Die folgende Abbildung 6-41 zeigt das Chromatogramm des ungealterten Dodecens im Vergleich zu der gealterten Probe.

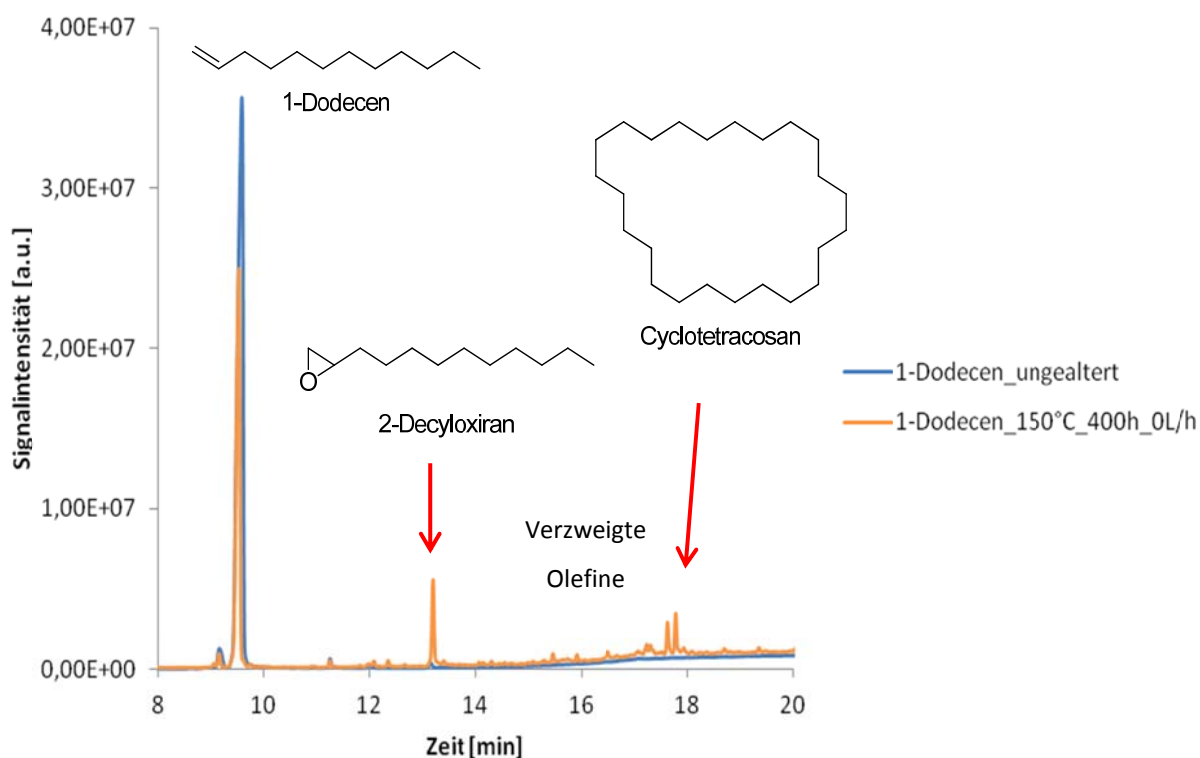


Abbildung 6-41: Chromatogramm des ungealterten und gealterten 1-Dodecens.

Hierbei ist eine deutliche Abnahme der Ausgangssubstanz zu beobachten. Die intensivsten Signale der Alterungsprodukte konnten identifiziert werden. Zu ihnen gehörten das 2-Decyloxiran, das Dimer des 1-Dodecens Cyclotetracosan und verzweigte Olefine. Diese Alterungsprodukte weisen sowohl auf die Oxidation der Doppelbindung des 1-Dodecens, als auch auf eine Dimerisierung und Umlagerung der Doppelbindung hin. Das n-Butylcyclohexan wies nach 200 h bei 150 °C lediglich eine leichte Verfärbung nach hellgelb auf. Es waren keine Rückstände in der Probe bzw. im Reaktionsgefäß sichtbar. Die 400 h-Probe war klar, orange gefärbt und ohne feste Rückstände. In Abbildung 6-42 sind die Chromatogramme des n-Butylcyclohexan dargestellt.

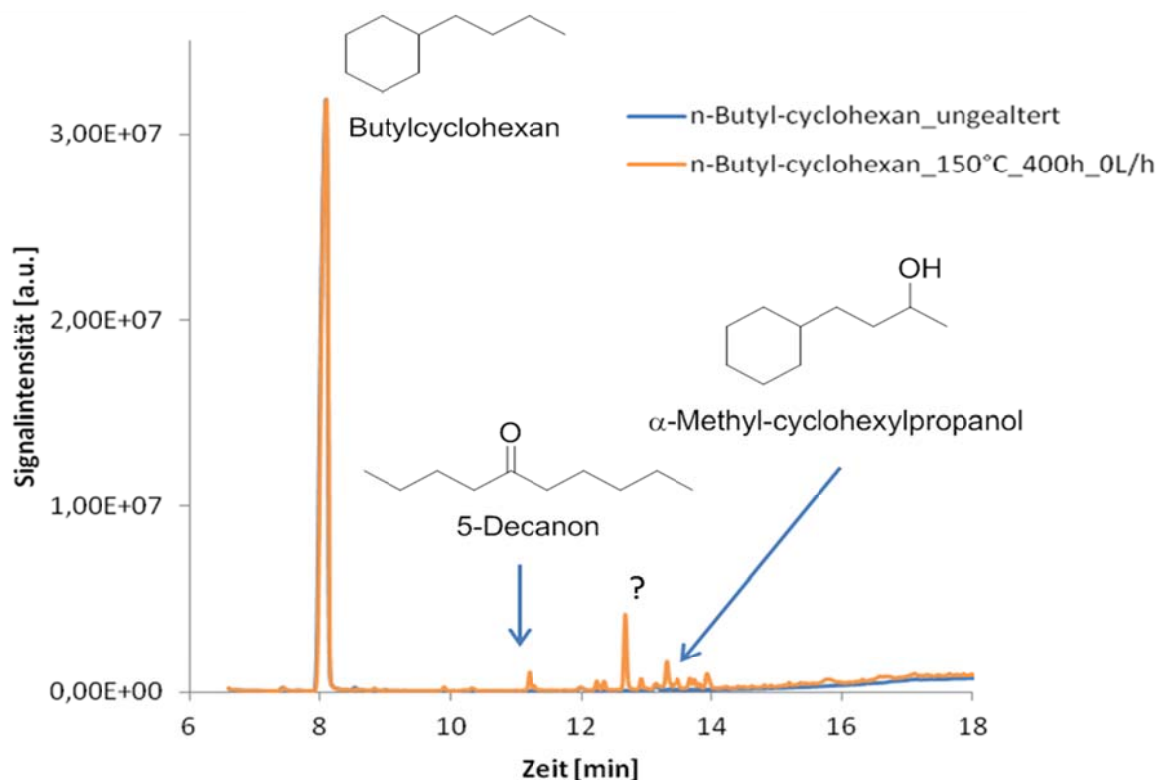


Abbildung 6-42: Chromatogramm des ungealterten und gealterten n-Butylcyclohexan.

Die Alterung des n-Butylcyclohexans wies ähnlich dem langkettigen Alkan n-Dodecan oxidierte Reaktionsprodukte auf. Hierbei wurden 5-Dodecanon und α -Methylcyclohexylpropanol als Alterungsprodukte identifiziert. Eine Oxidation der Ausgangssubstanz kann demnach unter Ringöffnung und anschließendem Angriff des Sauerstoffs entstehen; eine Oxidation von Alkylseitenketten kann allerdings ebenfalls stattfinden.

Auffälligkeiten zeigten sich bei den beiden 2-Methylnaphthalin-Proben während der Versuche. Im oberen kalten Teil des Reaktionsgefäßes schlug sich die Ausgangsprobe kristallin (farblos) nieder, wodurch am Ende des Versuchs ein Verlust im Reaktionsgefäß von etwa 5 ml festzustellen war. Die Proben waren nach 200 bzw. 400 h schwarz verfärbt und trüb. Im Reaktionsgefäß der 200 h-Probe waren am oberen Rand sowie am Gefäßboden schwarze Rückstände sichtbar. Bei der 400 h-Probe war das gesamte Gefäß mit einem dunkelbraunen Belag behaftet. Benzothiophen war bereits im Ausgangsstoff als Verunreinigung enthalten. Nach der Alterung konnte in der Probe als einziges Oxidationsprodukt 2-Naphthaldehyd identifiziert werden, wie aus dem in Abbildung 6-43 dargestellten Chromatogramm hervorgeht. Demnach wird die aromatische Struktur während der Alterung nicht angegriffen, stattdessen werden Alkylsubstituenten am aromatischen Ring zuerst oxidiert.

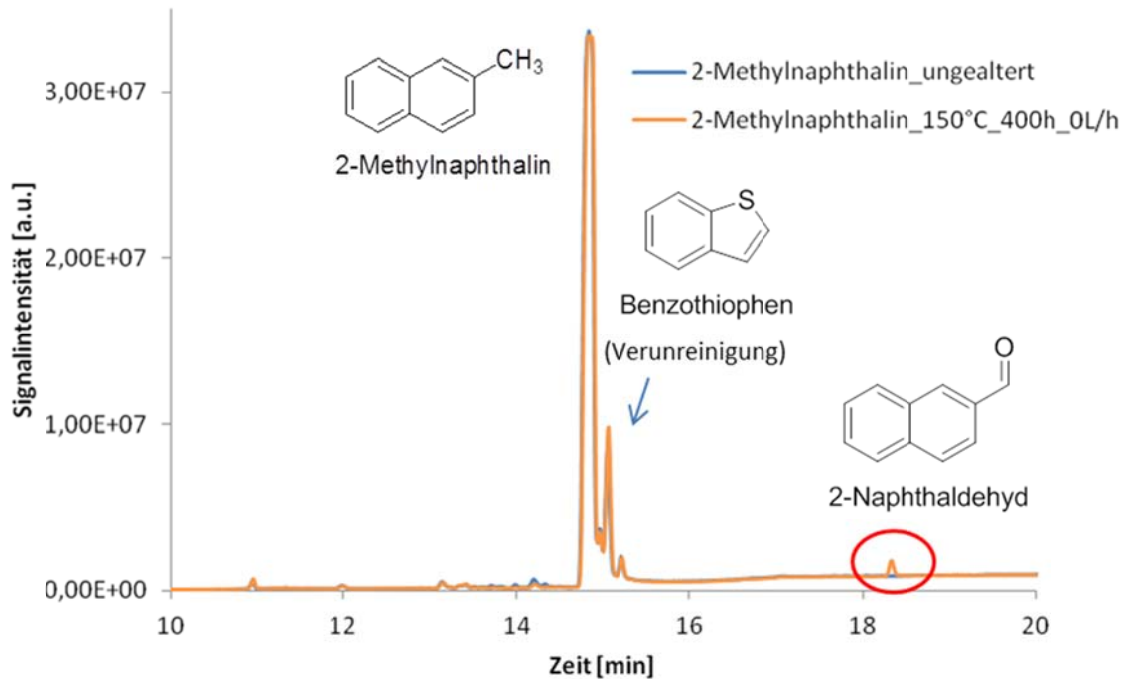


Abbildung 6-43: Ausschnitt aus dem Chromatogramm des ungealterten und gealterten 2-Methylnaphthalins.

Tabelle 6-20: Probenkörper Laborversuch Reihe H, 150 °C

	1-Dodecan	1-Dodecen	n-Butyl-cyclohexan	2-Methyl-naphthalin
200 h	KV166	KV168	KV170	KV172
				
	leichter Schimmer, am hinteren Ende grauer Ring	vollständig gleichmäßig mit gold-glänzendem Belag überzogen	leichter hell-goldener Belag; gleichmäßig	vollständig mit gold-glänzendem Belag, grau fleckig am hinteren Ende

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

400 h	KV167	KV169	KV171	KV173
				
	rot-braune Punkte auf der Nadel, am hinteren Ende dunkelgrauer Ring	gleichmäßig goldglänzend, am hinteren Ende stumpf, grau, fleckig	rot-braune Punkte, am hinteren Ende grauer Ring	vollständig rot-braun glänzend

Es ist erkennbar, dass alle Probenkörper einen gold-glänzenden Belag aufweisen. Teilweise sind vereinzelte dunkle Partikel bzw. eine ringförmige Ablagerung am hinteren Ende der in 1-Dodecan gelagerten Nadeln (KV166, KV167) sichtbar. Die Nadeln aus dem Dodecan- sowie n-Butylcyclohexan-Versuchen weisen minimale Verfärbungen auf, wohingegen die beiden Nadeln aus dem Versuch mit dem 2-Methylnaphthalin einen sehr dunklen Belag zeigten. Diese Erscheinung geht mit der starken Braun- bzw. Schwarzfärbung der Kraftstoffproben konform. Bisher konnte gezeigt werden, dass von den untersuchten Modellsubstanzen das 2-Methylnaphthalin die größte Neigung zur Ablagerungsbildung auf Komponenten aufwies. Folglich kann festgestellt werden, dass offensichtlich die aromatischen Komponenten im Dieselkraftstoff ausschlaggebend für die Ablagerungsbildung auf Probenkörpern / Bauteilen sind.

6.4 Additive

Als weitere IDID Quelle werden vor allem Additive und Detergentien der PIBSI (Polyisobutylen-succinimid) Klassen mit hohem Anteil an niedermolekularen Strukturen angesehen. Auch die Zusammensetzung und Struktur des Amin-Anteils soll auf die Ablagerungsbildung einen maßgeblichen Einfluss haben [63]. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden in mehreren Labor- und Prüfstandsversuchen verschiedene Additive eingesetzt, um Injektor-interne Ablagerungen zu erzeugen. Einen Überblick über die durchgeführten Labor- und Prüfstandsversuche ist in Tabelle 6-21 aufgeführt.

Tabelle 6-21: Labor- und Prüfstandsversuche und deren Versuchsbedingungen

	Reihe	Kraftstoff	Versuchsbedingungen
Laborversuch	G	B0, B7	Typ I; Typ II (150 °C; 160 °C), Laufzeit: 200; 400
	J	W-B0, S-B0,	PIBSI 1, DDSI
	K	W-B0, W-B7	Hochtemperaturantioxidans; Laufzeit: 100, 200, 400 h
Prüfstandsversuch	DL 4	B0, Sommerqualität, Raffinerieadditivpaket	PIBSI 1 additiviert ; Laufzeitvariation, bei konst. Menge, Druck und Temperatur
	DL 7	B0, Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	DDSI – 200 ppm; Laufzeit: 100 h
	DL 8	B0, Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	DDSI – 200 ppm; Laufzeit: 70 h
	DL 11	B7; Winterqualität, Raffinerieadditivpaket	Hochtemperaturantioxidans FAME – Gehalt: 7,00 %; Laufzeit: 300 h

Seifen- und polymerartige Ablagerungen im Labormaßstab

In dieser Messreihe wurden verschiedene Additivkombinationen in B0- bzw. B7-Dieselmotorkraftstoff eingesetzt, um Injektor-interne Ablagerungen des Typs I (seifenartig) und des Typs II (polymerartig) zu erzeugen. In der folgenden Tabelle 6-22 sind die Kraftstoffe und die entsprechenden Additive aufgeführt

Tabelle 6-22: Kraftstoffvariationen

IDID	Kraftstoff		Additivzusatz
Typ I	B0	unadditiviert	20 mg/l DDSA 1 mg/l Na-Komponente
Typ II	B7	B0 (unadditiviert) + 7 % FAME (unstabilisiert, 70 % RME / 30 % SME)	250 mg/l EVA 150 mg/l WASA 3 mg/l LF

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

			100 mg/l PIBSI 6 mg/l Antischaum 100 mg/l Lubricity
--	--	--	---

Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-23 aufgelistet. Um die Neigung der entsprechenden Kraftstoffzusammensetzung zur Ablagerungsbildung auf Metalloberflächen zu überprüfen, wurde in jedes Reaktionsgefäß eine Injektornadel des Typs „CU“, mit der Spitze nach oben ausgerichtet, gelegt.

Tabelle 6-23: Reaktionsbedingungen der Messreihe G

Kraftstoffmenge	25 ml
Temperatur	150 °C, 160 °C
Luftzufuhr	0 l/h
Laufzeit	200 h bzw. 400 h
Prüfkörper	Nadel von Continental, unbeschichtet, „CU“









Zunächst wurde je eine Probe des entsprechenden Kraftstoffes bei 150 °C für 200 h thermisch belastet und am Ende des Versuchs optisch begutachtet. Schließlich wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen mit einer Laufzeit von 400 h durchgeführt. Die Zuordnung der Probenbezeichnungen zu den Temperatur-Laufzeit-Variationen ist in der folgenden Tabelle 6-24 aufgeführt.

Tabelle 6-24: Temperatur-Laufzeit-Variationen der Messreihe G mit zugehörigen Probenbezeichnungen

		150 °C	160 °C
Typ I	200 h	KV143	-
	400 h	KV146	KV151
Typ II	200 h	KV144	-
	400 h	KV146	KV152

Die 200 h-Versuche wurden bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Die Kraftstoffe wurden am Ende der Versuchszeit heiß in die Probengefäße umgefüllt. In der folgenden Tabelle 6-25 sind die Proben und Rückstände abgebildet.

Tabelle 6-25: Kraftstoffproben nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Additivkombination.

Variation (Probe)	Ausgangssprobe	Kraftstoffprobe		Reaktionsgefäß
Typ I (KV143)				
Typ II (KV144)				

Auffällig hierbei war, dass die Kraftstoffprobe KV143 (Typ I) stark rot-braun gefärbt und trüb war. Zudem waren deutlich dunkle Rückstände in dem Reaktionsgefäß erkennbar. Die B7-Probe KV144 (Typ II) hingegen war direkt am Ende des Versuchs klar und frei von erkennbaren Rückständen. Lediglich eine Verfärbung nach rot-braun war feststellbar. Beim Abkühlen der Kraftstoffprobe auf Raumtemperatur bildete sich wenig Niederschlag. Es waren keine Rückstände im Reaktionsgefäß sichtbar. Die im Kraftstoff KV143 befindliche Injektornadel lag am Ende des Versuchs locker im Reaktionsgefäß und wies zunächst rot-braune Rückstände auf. Seifenartige Ablagerungen (weiß opak) waren nicht zu erkennen. Wahrscheinlich liegt hier die Konstellation vor, dass eventuell erzeugte seifenartige Ablagerungen von kraftstoffstämmigen, polymeren Ablagerungen (Typ II) überlagert werden. Nach den Reinigungsschritten mit THF, Toluol und Ethanol war ein durchgehender gold-schimmernder Belag erkennbar, wie er aus den vorherigen Versuchen mit B0 ohne seifenbildende Zusätze bekannt ist (vgl. Abbildung 6-44-B).

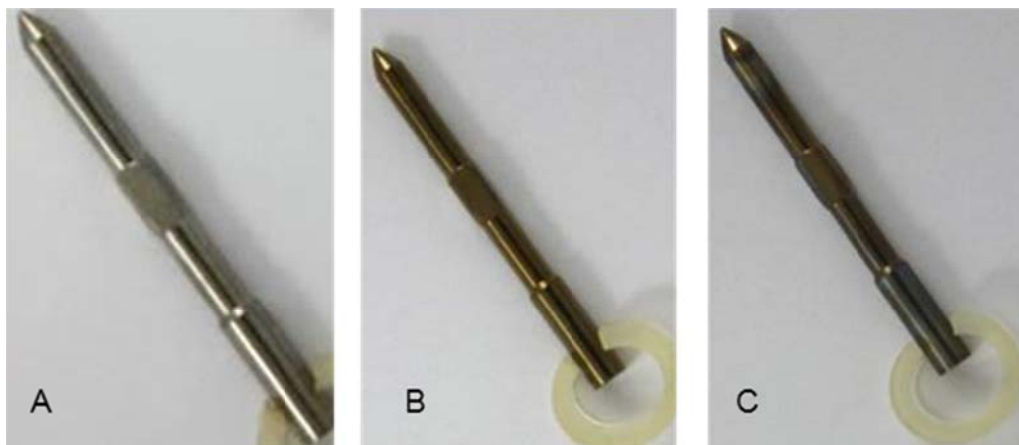


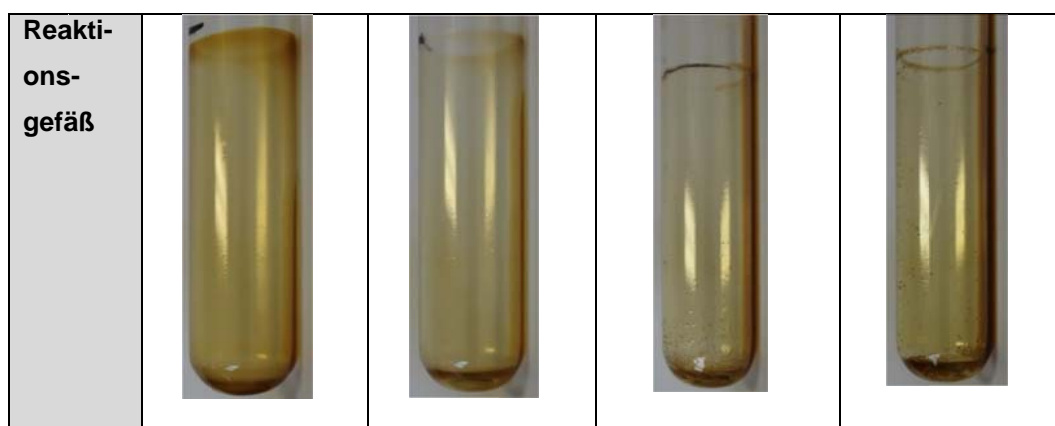
Abbildung 6-44: Injektornadel „CU“, A – Ausgangszustand, B – KV143_P nach 200 h in B0 (Typ I) bei 150 °C, C – KV144_P nach 200 h in B7 (Typ II) bei 150 °C.

Durch die Behandlung mit THF, Toluol und Ethanol wurden die löslichen Bestandteile entfernt. Auffällig war, dass der Prüfkörper im Vergleich zu der vorher betrachteten Probe weniger stark verfärbt war. Zwar war ebenso ein leichter gold-schimmernder Belag erkennbar, dieser war jedoch ungleichmäßig ausgebildet (Abbildung 6-44-C). Um auszuschließen, dass seifenartige Ablagerungen durch die gewählten Lösungsmittel von der Oberfläche der Prüfkörper entfernt werden, wurde bei den nachfolgenden 400 h-Versuchen eine andere Art der Aufarbeitung gewählt. Die Kraftstoffe wurden am Ende der Versuchszeit heiß in die Probengefäße umgefüllt. Die Reaktionsgefäße wurden mit dem Ausgangskraftstoff gespült und die Injektornadel in diesem Kraftstoff für 5 min mit Ultraschall behandelt. Dieser Vorgang wurde 2 Mal mit je 10 ml Kraftstoff durchgeführt, wobei die flüssige Phase verworfen wurde. Die Probenkörper wurden anschließend im Exsikkator über Nacht getrocknet, zurückgewogen und begutachtet. In den folgenden Tabellen **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und Tabelle 6-26 sind die Reaktionsgefäße direkt nach dem Abgießen der Kraftstoffe abgebildet.

Die Reaktionsgefäße aus der Versuchsreihe mit dem B7-Kraftstoff wiesen kaum Rückstände auf (vgl. Tabelle 6-26). Dies ist möglicherweise auf die Reinigungswirkung des PIBSI-Additivs zurückzuführen.

Tabelle 6-26: Reaktionsgefäße des B7-Kraftstoffs nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temperatur	130 °C	140 °C	150 °C	160 °C
Probe	KV200	KV203	KV147	KV152



In der folgenden Abbildung 6-45 sind zwei ausgewählte Prüfkörper direkt nach dem Abgießen des heißen Kraftstoffes am Ende des Versuchs abgebildet.

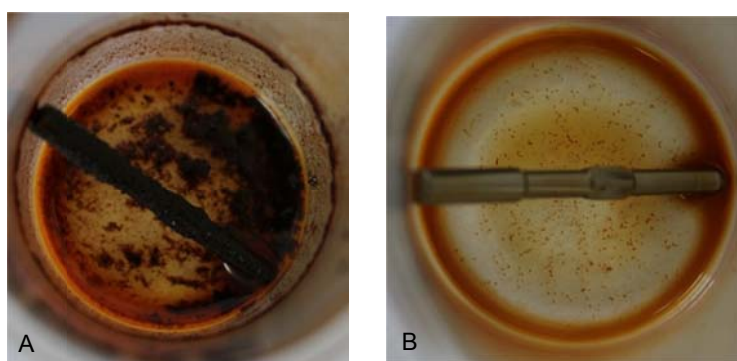


Abbildung 6-45: Injektornadel „CU“, A – KV146_P nach 400 h in B0 (Typ I) bei 150 °C, B – KV147_P nach 400 h in B7 (Typ II) bei 150 °C.

Hierbei wird ebenfalls die reinigende Wirkung des PIBSI-Additivs in der B7-Probe deutlich. Die im B0-Kraftstoff eingelagerte Nadel (KV146_P, Abbildung 6-45-A) wies erhebliche schwarze Rückstände auf, wohingegen die Vergleichsprobe (KV147_P, Abbildung 6-45-B) frei von festen Ablagerungen war. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung und anschließender Konditionierung wurden die Prüfkörper zurückgewogen. In der folgenden Tabelle 6-27 sind die Massendifferenzen (Masse des Prüfkörpers am Ende des Versuchs minus Ausgangsmasse) aufgelistet.









Tabelle 6-27: Massendifferenz der Probenkörper nach dem 400 h-Versuch.

	Probe	Temperatur [°C]	Massendifferenz [mg]
	KV146_P	150	24,75
	KV151_P	160	13,42
	KV147_P	150	1,32
	KV152_P	160	1,03

6 Ergebnisse der Labor- und Prüfstandsversuche

Die Massendifferenz entspricht demzufolge der Masse, die durch die Beläge auf den Probenkörpern verursacht wurden. Aus den in Tabelle 6-27 angegebenen Resultaten wird deutlich, dass die beiden Nadeln KV146_P und KV151_P aus dem Typ I-Versuch bei 150 °C bzw. 160 °C die größten Massenzunahmen (bis zu 24 mg) aufwiesen. Jedoch konnte in diesem Versuch keine lineare Abhängigkeit zwischen der Temperatur und der Masse festgestellt werden. Die ermittelten Massendifferenzen der Prüfkörper aus dem Typ II-Versuch mit B7-Kraftstoff hingegen sind mit 1 bis 2 mg nicht signifikant. Zur weiteren Veranschaulichung sind in den folgenden Tabelle 6-28 und Tabelle 6-29 die Kraftstoffe und Probenkörper am Ende der Versuchsdauer abgebildet.

Tabelle 6-28: Kraftstoffproben und Probenkörper des „Typ I-Versuchs“ nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.

Temperatur	150 °C	160 °C
Probe	KV146	KV151
		
		
		

Es wird deutlich, dass sich bei allen Proben nach dem Abkühlen zwei Phasen gebildet haben. Die Menge des festen Rückstandes nimmt mit steigender Temperatur zu. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass auf den Prüfkörpern der Versuche mit höherer Temperatur (160 °C) deutlich mehr Ablagerungen haften. Bei den Typ II-Versuchen hingegen wurde kei-

ne Phasentrennung beobachtet (s. Tabelle 6-29). Die Probenadeln wiesen einen goldglänzenden Schimmer aber keine festen Rückstände auf.

Tabelle 6-29: Kraftstoffproben und Probenkörper des „Typ II-Versuchs“ nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.

Temperatur	150 °C	160 °C
Versuch	KV147	KV152
		
		
		

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es durch die oben beschriebenen Versuche nicht gelungen ist, Ablagerungen des Typs I sortenrein darzustellen. Offensichtlich werden unter den gewählten Versuchsbedingungen eventuell gebildete seifenartige Ablagerungen durch Beläge überlagert, die durch Kraftstoffalterungsprodukte entstehen.

Generierung amidhaltiger Ablagerungen in Prüfstandsversuchen

Neben den Laborversuchen wurden gleichzeitig Prüfstandsversuche mit PIBSI1 durchgeführt. Da in jüngster Vergangenheit zunehmend IDIDs innerhalb der EU registriert wurden und diese auf den Einsatz des „Performance Additiv Paketes“ zurückgeführt [7], [39], [16] werden konnten, wurde das Performance Additiv PIBSI näher untersucht.

Ziel dieses Versuches war es die Ablagerungsbildung in Abhängigkeit von der Laufzeit und einer gezielten Additivierung des Kraftstoffes mit PIBSI1 (100 mg/l) bei gleichen Einspritzmengen und Leckagetemperaturen zu ermitteln. Wie schon in Dauerlaufversuch 2 bzw. 3 wurde ein B0-Kraftstoff in Sommerqualität mit Raffinerie-Additivpaket und PIBSI1 in einer üblichen Dosierung von 100 mg/l eingesetzt um Injektor-interne Ablagerungen zu erzeugen. In Tabelle 6-30 sind die Randbedingungen der einzelnen Injektoren aufgeführt. Um die Messdaten und Schichtdicken über die gesamte Versuchszeit von 300 h bewerten zu können, wurden 6 Injektoren eingesetzt, wobei immer 2 Injektoren die gleiche Laufzeit aufwiesen.

Tabelle 6-30: Randbedingungen der Injektoren

Kraftstoff	Einheit	Inj.1	Inj.1.1	Inj.3	Inj.2	Inj.4	Inj.4.1
Systemdruck	[bar]	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Einspritzmenge ca.	[mm ³ /Hub]	20	20	20	20	20	20
Leckagetemperaturen	[°C]	150	150	150	130	130	130
Laufzeit	[h]	100	200	300	300	100	200

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Injektoren ausgebaut, in ihre Bestandteile zerlegt und getrocknet. In Tabelle 6-31 und Tabelle 6-32 sind die Zwischenplatten und Kolbenstangen des jeweiligen Injektors dargestellt. Bei näherer Betrachtung weisen diese Bauteile deutliche Unterschiede in der Ablagerungsbildung in Abhängigkeit von der Laufzeit auf.

Tabelle 6-31: Zwischenplatten und Kolbenstangen in Abhängigkeit von der Laufzeit nach dem Dauerlaufversuch













Bauteil	Inj. 1	Inj. 1.1	Inj. 2
Laufzeit	100 h	200 h	300 h
Zwischenplatte			
Kolbenstange			

Tabelle 6-32: Zwischenplatten und Kolbenstangen in Abhängigkeit von der Laufzeit nach dem Dauerlaufversuch

Bauteil	Inj. 3	Inj. 4	Inj. 4.1
Laufzeit	300 h	100 h	200 h
Zwischenplatte			
Kolbenstange			

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessung auf der Zwischenplatte sind in Abbildung 6-46 dargestellt. Dabei wiesen die Injektoren 4 und 1 mit einer Laufzeit von 100 h und die Injektoren 3 und 1 nach 300 h Betriebsdauer identische Ergebnisse hinsichtlich der gebildeten Ablagerung auf. Unterschiedliche Schichtdickenergebnisse wurden bei den Injektoren 4.1 und 1.1 festgestellt. Diese Injektoren wurden an derselben Position wie Injektor 4 und 1 verbaut. Die Ursache für die unterschiedlichen Ablagerungsdicken kann nicht nachvollzogen werden, da die Reproduzierbarkeit innerhalb des Versuchs und im Vergleich zu den Dauerläufen 2 und 3 nachgewiesen werden kann.

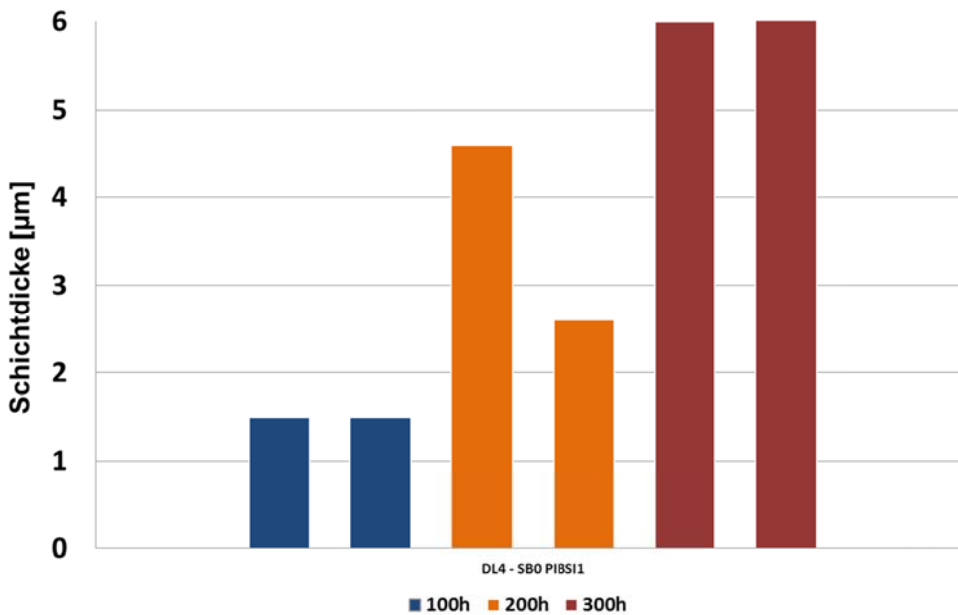


Abbildung 6-46: Schichtdickenergebnisse der einzelnen Injektoren aus DL4

Als Fazit für diesen Dauerlaufversuch kann festgehalten werden, dass ein Wachstum der Ablagerungen über die Laufzeit beobachtet werden kann, aber der Einfluss bzw. die Qualität von PIBSI 1 aufgrund des Ergebnisses von Injektor 4.1 nicht eindeutig ist.

Die in den zuvor beschriebenen Versuchen gewonnenen Ablagerungen auf den Injektorbauteilen wurden anschließend mittels REMPI/ SPI – MS analysiert. Diese Belagsanalyse wurde wie schon im Kapitel 6.1 an einem Injektorbauteil (Abstandsring) durchgeführt. Dazu wurden die Beläge auf dem Injektorring mit zwei Detektoren, dem FID und dem REMPI-MS gemessen. Bei diesem Verfahren werden die Proben thermisch behandelt und die desorbierten Bestandteile in Echtzeit mit einem Massenspektrometer detektiert. Die Daten des REMPI/SPI-ToF-MS können übersichtshalber in Imageplots dargestellt werden (s. Abbildung 6-47). Darin werden die auftretenden Molmassen in Abhängigkeit zur Messzeit aufgetragen. Die Messzeit variiert, da das FID-Signal erst einen gewissen Threshold unterschreiten muss, damit die nächste Fraktion und somit die nächste Temperaturstufe eingeleitet wird. Die Farbskala gibt dabei die Signalintensität wider. Beim Vergleich unterschiedlicher Kraftstoffdauerläufe erkennt man deutlich den unterschiedlichen Aromatengehalt in den Ablagerungen. Der Dauerlauf mit PIBSI 1 additiviertem B0 enthielt wesentlich weniger Aromaten als der unadditivierter Kraftstoff. Dabei beschränkten sich die Signale auf die OC2 und OC3-Fraktion.

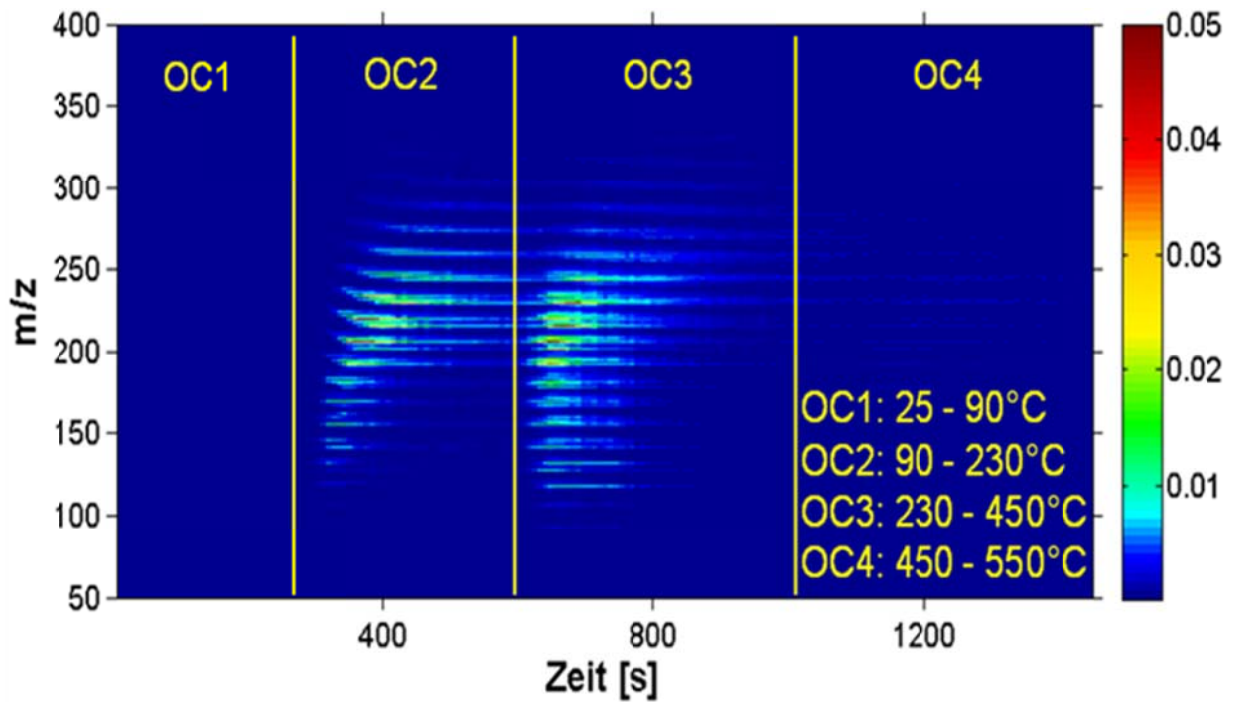


Abbildung 6-47: REMPI-MS-Signale der Ablagerungen unter Verwendung eines B0 Kraftstoffes ohne PIBSI

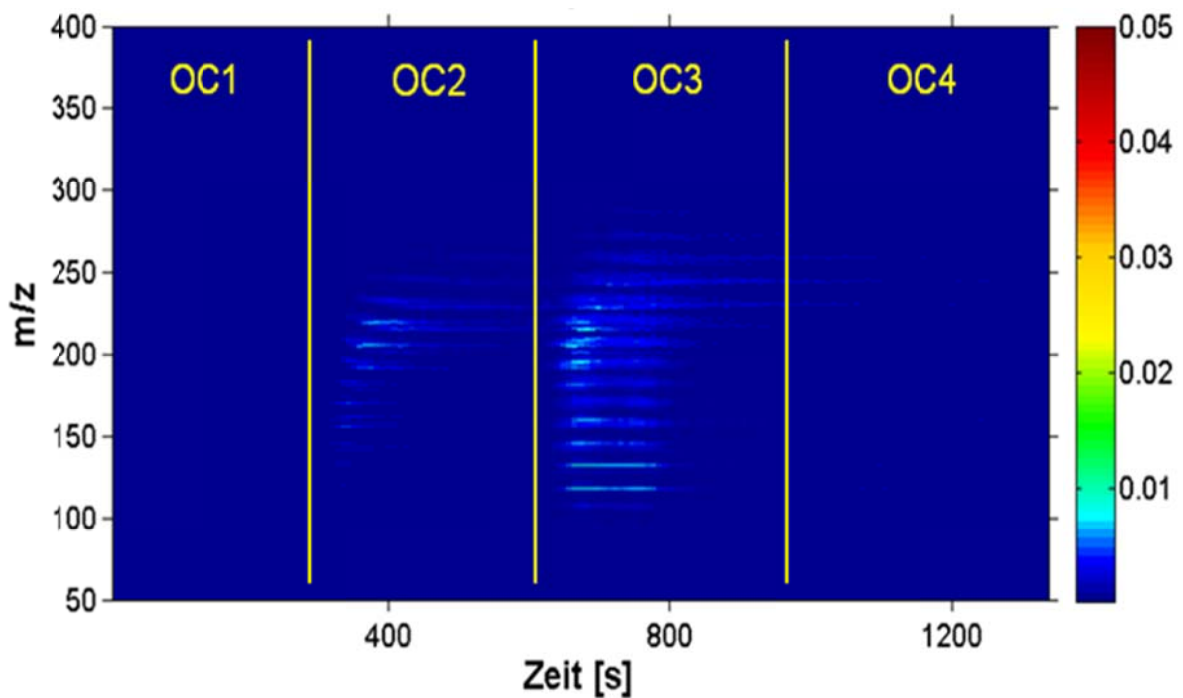


Abbildung 6-48: REMPI-MS-Signale der Ablagerungen unter Verwendung eines B0 Kraftstoffes mit PIBSI

Eine Referenzmessung (SPI-MS) mit ungealterten B0, der auf einem Quarzfilter aufgetragen wurde, zeigt eindeutig, dass die Ablagerungssignale im ursprünglichen Kraftstoff nicht aufzufinden sind (s. Abbildung 6-49). Bei allen REMPI-Messungen der Ringe wurden in der OC5 bis zur OC7-Fraktion keine Signale registriert. Aus diesem Grund wurden in den Imageplots

nur die ersten 4 Fraktionen dargestellt. Die FID-Signale in dem Hochtemperaturbereich stammen demnach ausschließlich von nichtaromatischen kohlenstoffhaltigen Substanzen.

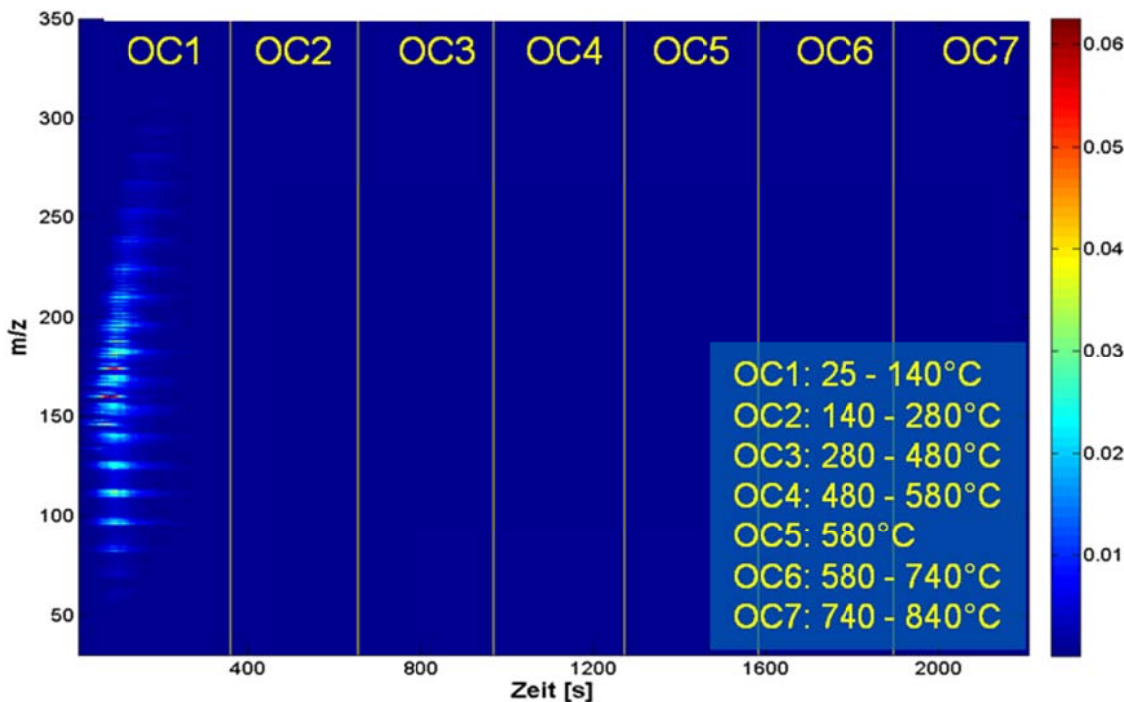


Abbildung 6-49: SPI-MS-Imageplot des ungealterten B0 ohne PIBSI 1

Ein Vergleich mit einer Leerprobe eines ungenutzten Injektorrings zeigt in der gleichen Fraktion (OC3) einen sehr hohen Aromatenanteil (s **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Da gerade die Leerprobe absolut aromatenfrei sein sollte, kann man davon ausgehen, dass bereits vor dem Experiment eine Verunreinigung auf der Ringoberfläche vorliegt. Die Abnahme der Signale in der OC3-Fraktion der benutzten Ringe deutet dabei auf einen Auswasch- oder Abbauprozess während des Dauerlaufs hin. Das im industriellen Produktionsprozess eingesetzte Korrosionsschutzmittel kann als Verunreinigungsursache ausgeschlossen werden, da bei der SPI-Messung keine Signale in der OC3-Fraktion beobachtet wurden. Demnach liegt die Ursache entweder in einem aromatenhaltigen Testöl oder der Ring besitzt von vornherein eine derartige Beschichtung. In gestapelten Intensitätsplots ist in der nächsten Abbildung 6-50 die Aromatenverteilung in den Ringablagerungen in Abhängigkeit von unterschiedlichen experimentellen Randbedingungen dargestellt. Es ist ein deutlicher Trend zu einer erhöhten Aromatenmenge in den Ablagerungen in Abhängigkeit zur Laufzeit erkennbar.

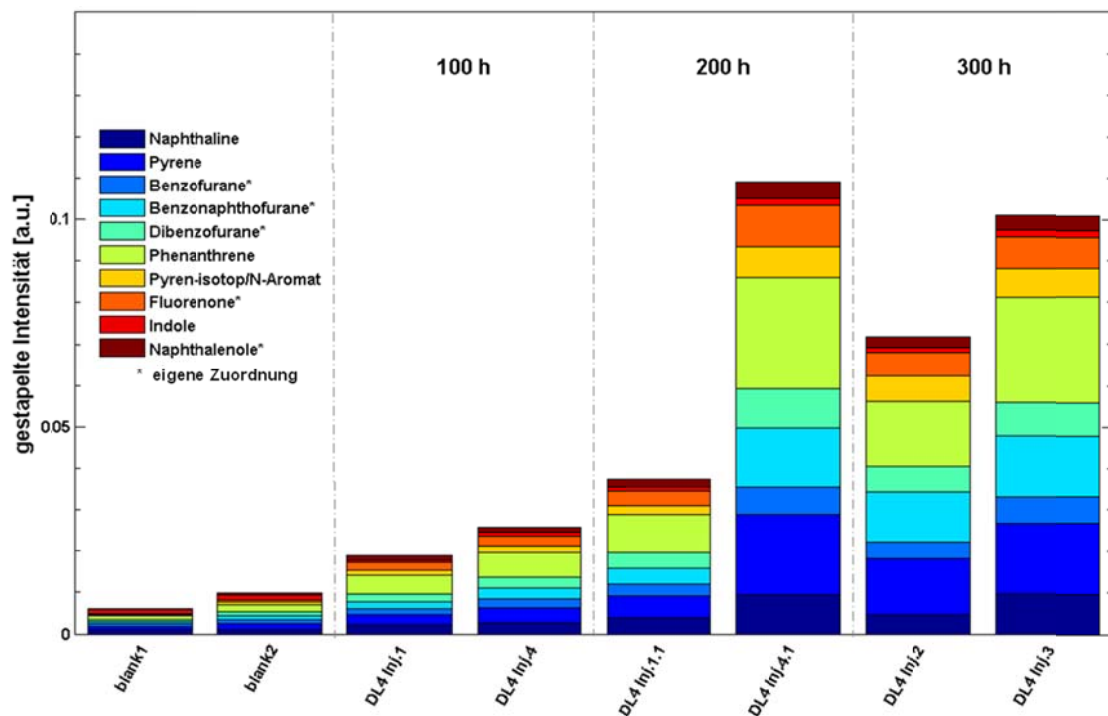


Abbildung 6-50: Aromatenverteilung in Abhängigkeit zur Laufzeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse DL 4 Kraftstoff B0 mit PIBSI 1

Ohne PIBSI 1 Additiv können Aromaten sich leichter in den Ablagerungen ansammeln oder gebildet werden als mit entsprechendem Additiv. Die geringe Menge an Aromaten im HVO wird im Stapelplot ebenfalls gut deutlich. Die Schichtdickenmessungen ergaben allerdings einen umgekehrten Trend. Das deutet darauf hin, dass die Ablagerungen nicht nur aus Aromaten bestehen, sondern auch andere chemische Komponenten, wie Alkane, Olefine und eventuell deren Oxoprodukte enthalten können. Mit der REMPI-MS-Messtechnik sind diese Komponenten aber nicht detektierbar.

Abschließend soll etwas zum Alkylierungsgrad der gefundenen Aromaten gesagt werden (s. Abbildung 6-51). Die Polyaromaten können laut Messergebnisse Alkylketten mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen besitzen. Je länger die Alkylkette ist, desto besser kann der Polyaromat detektiert werden. Zwei- und Dreiringaromaten bauen die längsten Alkylketten auf (bis C5), Vierringaromaten weisen nur einen Alkylierungsgrad bis zu 4 Kohlenstoffatomen auf. C2 und C3-Alkylketten sind bei allen Aromatentypen am häufigsten vertreten. Das unalkylierte „Muttermolekül“ kommt am häufigsten bei 4-Ringaromaten vor. Zusammenfassend kann man sagen, dass der Alkylierungsgrad mit der Ringanzahl im aromatischen System abnimmt. Möglicherweise können Alkylketten zur Bildung kondensierter höherer Ringsysteme beitragen. In einem weiteren Prüfstandsversuch wurde ein DDSI (Dodeceny succinimid) eingesetzt. Die Versuchsbedingungen entsprachen den Versuchsbedingungen in Dauerlauf 6 (s. Tabelle 6-16).

Alkylierungsgrad ausgewählter Aromaten aus DL 2 Inj.4

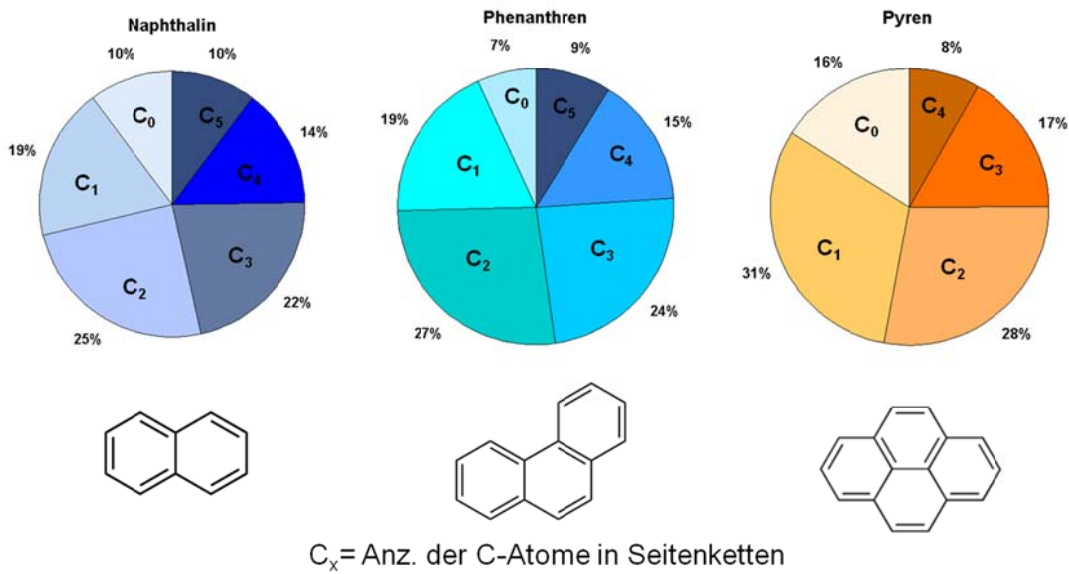


Abbildung 6-51: Kreisdiagramme zum Alkylierungsgrad ausgewählter Polyaromaten der OC2-Fraktion.

Dabei wurde einem Dieselmotorkraftstoff in Winterqualität ohne FAME-Anteil mit Raffinerie-Additivpaket das Additiv DDSI (200 ppm) beigemischt. Während des Versuches kam es aufgrund Injektor-interner Ablagerungen zu Betriebsstörungen. Diese auftretenden Betriebsstörungen spiegeln sich in den Leckagetemperaturen des Injektors wieder (s. Abbildung 6-52). Es wurde vermutet, dass das Absinken der Leckagetemperatur auf eine Betriebsstörung der Anlage selbst zurückgeführt werden kann.

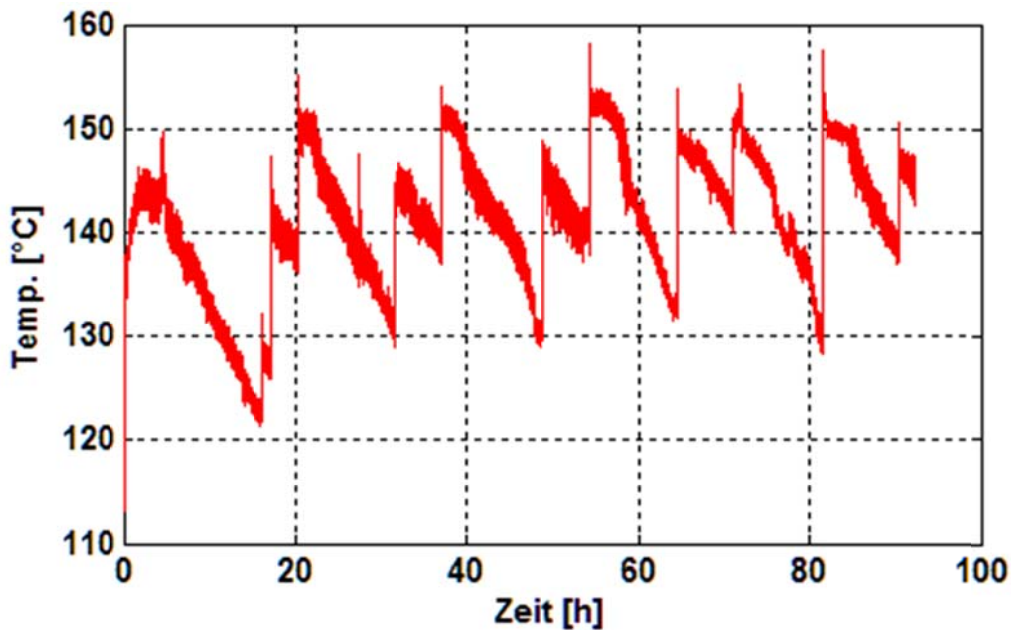


Abbildung 6-52: Leckagetemperatur eines Injektors aus dem Dauerlauf 7

Aufgrund dessen wurde der erste Versuch nach ca. 100 h abgebrochen und der Prüfstand einer eingehenden Systemanalyse unterzogen. Nachdem kein Fehler in der Anlage ermittelt

werden konnte wurde ein zweiter Versuch, mit der internen Bezeichnung DL8 gestartet. In dieser Zeit wurden die Injektoren aus DL7 zerlegt und begutachtet. Die Injektoren konnten dabei nicht vollständig in ihre Bauteile zerlegt werden, Dieses betraf vor allem den Steuerkolben und die Düsenadel. Um diese Bauteile für weitere Untersuchungen zu gewinnen wurde der Injektor mit einer CNC Fräse aufgeschnitten. Im Anschluss an die Demontage des Injektors wurden die Schichtdicken auf den Zwischenplatten vermessen.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Schichtdickenergebnisse in μm der Dauerläufe 4, 6, 7 und 8 in Abbildung 6-53 aufgetragen. Die ermittelten Schichtdicken sind um ein Vielfaches größer als alle zuvor ermittelten Belagsdicken. Die Ablagerungen aus DL 7 und 8 wiesen eine sehr feine Struktur auf. Die Beläge waren extrem leicht von der Oberfläche löslich, womit sich die unterschiedlichen Schichtdicken der Injektoren in DL7 und DL8 erklären lassen.

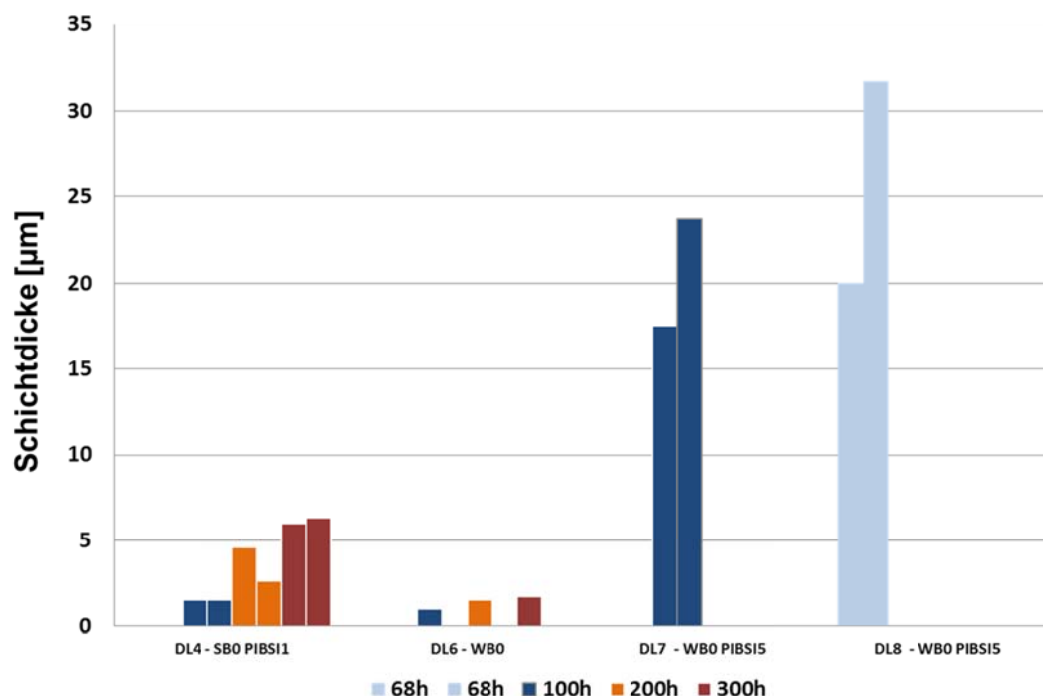


Abbildung 6-53: Schichtdickenergebnisse der Dauerläufe 4,6,7,8

Der Dauerlaufversuch 8 wurde nach ca. 70 h abgebrochen. Hintergrund dieses Zeitpunktes war der sprunghafte Anstieg der Leckagetemperatur eines Injektors (s. Abbildung 6-54). Es wurde vermutet, dass das sprunghafte Verhalten mit sich lösenden Bauteilen im Injektor zusammenhängt und die gelösten Bauteile aus dem Injektor für weitere Untersuchungen gewonnen werden konnten. Dieser Fall trat jedoch nicht ein und sowohl der Steuerkolben als auch die Düsenadel konnten nicht zerstörungsfrei gewonnen werden. Als Quintessenz dieses Versuches wurde ein Einspritzverlaufsindikator in den Prüfstand integriert um Betriebsstörungen, die auf Injektor-interne Ablagerungen zurückgeführt werden können, frühzeitig zu erkennen und somit das Betriebsverhalten über die Laufzeit bewerten zu können.(s. Abschnitt 6.8).

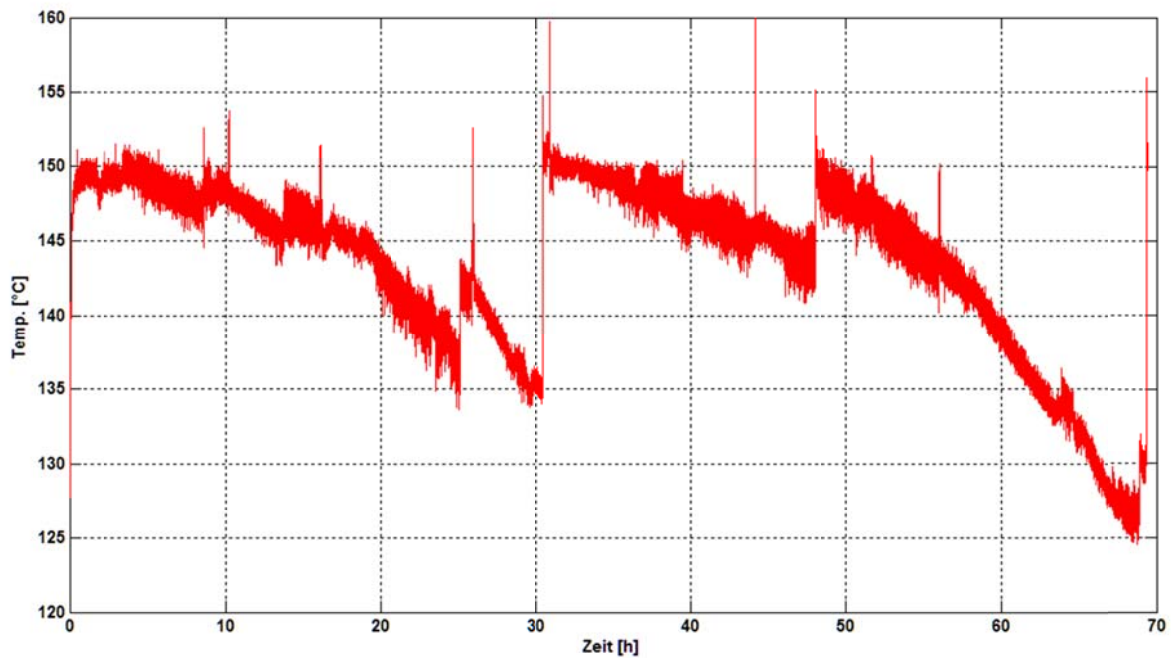


Abbildung 6-54: Leckagetemperatur des Dauerlaufs 8

6.5 Temperatureinfluss

Um den Einfluss der Injektor-internen Kraftstofftemperatur zu ermitteln, wurden drei weitere Versuche mit unterschiedlichen Kraftstoffen durchgeführt. Zum einen wurde ein Dauerlaufversuch mit einem B0-Kraftstoff in Sommerqualität mit Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv, zum anderen zwei Dauerläufe mit einem Diesekraftstoff in Winterqualität (W-B0) mit 7% FAME-Anteil, ebenfalls mit Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt. Die Raffinerieadditive werden dem Kraftstoff zugemischt, dass diese die Kraftstoffanforderungen nach DIN EN 590 einhalten und können sich je nach Raffinerie unterscheiden. Im konkreten Fall enthielt das Raffinerieadditivpaket Kältefließverbesserer, WASA (Wachsantisetting Additive), Schmierfähigkeits-, Leitfähigkeits- und Cetanzahlverbesserer. Abbildung 6-55 stellt die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur dar. Dieser Versuch wurde mit dem B0-Kraftstoff in Sommerqualität durchgeführt. Injektor 1 und 4 wurden bei gleicher Einspritzmenge ($20 \text{ mm}^3/\text{Hub}$) und 130 °C Leckagetemperatur betrieben. Injektor 2 und 3 wurden wiederum bei gleicher Einspritzmenge ($20 \text{ mm}^3/\text{Hub}$) und 150 °C Leckagetemperatur betrieben. Die Belagsdicken bei höherer Leckagetemperatur sind um den Faktor drei höher als bei den Injektorbauteilen mit geringerer Leckagetemperatur. Im Quervergleich zur Einspritzmenge wird ersichtlich, dass die Leckagetemperatur bzw. die Kraftstofftemperatur eine entscheidende Rolle in der Ablagerungsbildung spielt.

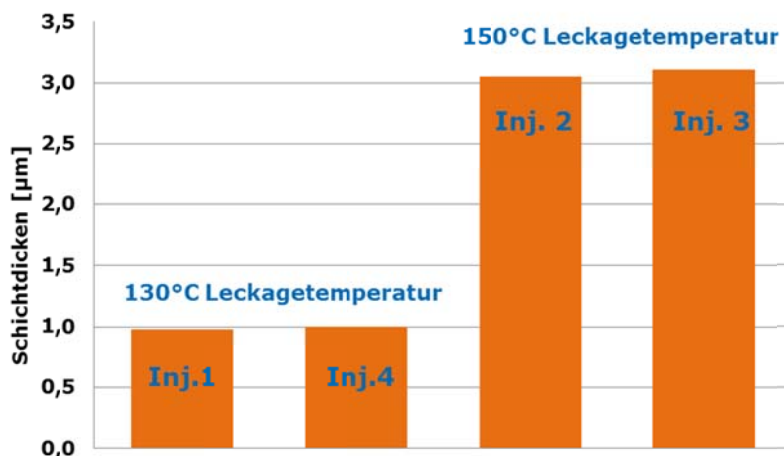


Abbildung 6-55: Schichtdicken nach 200 h in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur

In Abbildung 6-56 sind die Schichtdicken der einzelnen Injektoren von Dauerlauf 14 und 15 aufgetragen. In beiden Versuchen wurde ein Dieseldieselfkraftstoff in Winterqualität mit einem 7% FAME-Anteil eingesetzt. Um weitere Informationen über das Schichtdickenwachstum zu erhalten, wurden mehrere Injektoren mit unterschiedlicher Laufzeit betrieben. In den Diagrammen ist die Laufzeit farblich kodiert. Wie in Abbildung 6-56 dargestellt, wurden erhebliche Unterschiede in der Ablagerungshöhe nachgewiesen.

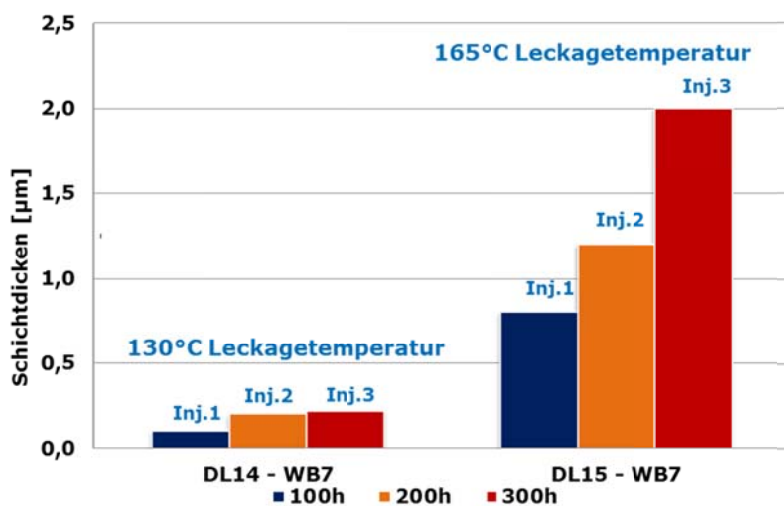


Abbildung 6-56: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Versuchsdauer, Dieseldieselfkraftstoff in Winterqualität mit 7% FAME-Anteil, Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv

Weiterhin konnte auch das Laufzeitverhalten der Injektoren beobachtet werden.

6.6 Sauerstoffverfügbarkeit

Unabhängig von den zuvor untersuchten Einflussgrößen wie Betriebsparameter und Kraftstoffzusammensetzung spielte auch die Verfügbarkeit frischer Kraftstoffkomponenten bzw. die Verfügbarkeit von Sauerstoff eine wichtige Rolle. Um den Einfluss frischer Kraftstoffkom-

ponenten zu ermitteln, wurde in den Versuchsaufbau ein weiteres Rail im Hochdruckbereich eingebaut. In dieses Rail wurden zwei Düsenadeln aus herkömmlichen CR-Injektoren eingelagert. Das Rail wurde vollständig mit Kraftstoff gefüllt und entlüftet. Der Systemdruck betrug 2000 bar und die Railtemperatur 150 °C. Dieser Versuch wurde zweimalig durchgeführt. Wie schon in Kapitel 6.1 beschrieben, wurde zum einen ein vollständig additivfreier Kraftstoff zum anderen ein Dieselmotorkraftstoff in Winterqualität mit 7% FAME-Anteil, Raffinerie-Additivpaket, jedoch ohne Performanceadditiv eingesetzt. Es fand kein Eintrag oder Austrag frischer Kraftstoffkomponenten statt, da dieses Rail im nicht kraftstoffdurchströmten Bereich verbaut wurde. Nach 300 h Betriebszeit wurden die eingelagerten Düsenadeln dem Rail entnommen und analysiert. Die Düsenadeln wiesen im Gegensatz zu den Injektorbauteilen im kraftstoffdurchströmten Bereich keine sichtbare Belagsbildung auf (s. Abbildung 6-57).



Abbildung 6-57: In B0 eingelagerte Düsenadeln im nicht kraftstoffdurchströmten Rail nach 300 h Betriebszeit ohne sichtliche Belagsbildung

Dies zeigt, dass die Sauerstoffverfügbarkeit und/oder die Verfügbarkeit frischer Kraftstoffkomponenten entscheidenden Einfluss auf die Ablagerungsbildung besitzen.

6.7 Einspritzmenge

Die wichtigste hydraulische Messgröße an einem Injektor ist die Einspritzmenge pro Einspritzzyklus. Die abgegebene Einspritzmenge hat einen direkten Einfluss auf die abgegebene Motorleistung und die Abgasemissionen. Daher müssen die Mengentoleranzen von Injektor zu Injektor sehr klein sein [37]. Da Ablagerungen einerseits zum Injektorversagen, andererseits zu Ungenauigkeiten in der Einspritzmenge führen können, galt es in einem gezielten Versuch die Ablagerungsbildung in Abhängigkeit von der Einspritzmenge zu ermitteln. Daher wurde zur Bewertung des Einflusses der Einspritzmenge auf die Ablagerungsbildung ein Dauerlaufversuch bei einem Systemdruck von 1500 bar, einer Leckagetemperatur von 150°C und unterschiedlichen Einspritzmengen durchgeführt. Wie in Abschnitt 5.2 beschrieben gilt die Leckagetemperatur als Indikationsgröße der im Injektor vorherrschenden Kraftstofftemperatur. In diesem Versuch wurde ein B0-Kraftstoff in Sommerqualität (S-B0) mit

Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv eingesetzt, um Injektor-interne Ablagerungen zu erzeugen. In Abbildung 6-58 ist die mittlere Schichtdicke des jeweiligen Injektors nach 200 h Betriebszeit aufgetragen. Injektor 1 wurde mit $20 \text{ mm}^3/\text{Hub}$ und Injektor 2 mit $40 \text{ mm}^3/\text{Hub}$ betrieben. Die Einspritzmenge von $20 \text{ mm}^3/\text{Hub}$ entspricht ca. 30% Volllastanteil. Die Analyseergebnisse der Belagsschichtdicken sind ebenfalls aus Abbildung 6-58 ersichtlich. Es zeigt sich, dass bei der doppelten Einspritzmenge eine ca. 25% größere Schichtdicke erzeugt worden ist. Der Einfluss der Einspritzmenge ist erwartungsgemäß im Vergleich zu anderen Einflussgrößen wie z. B. der Leckagetemperatur gering.

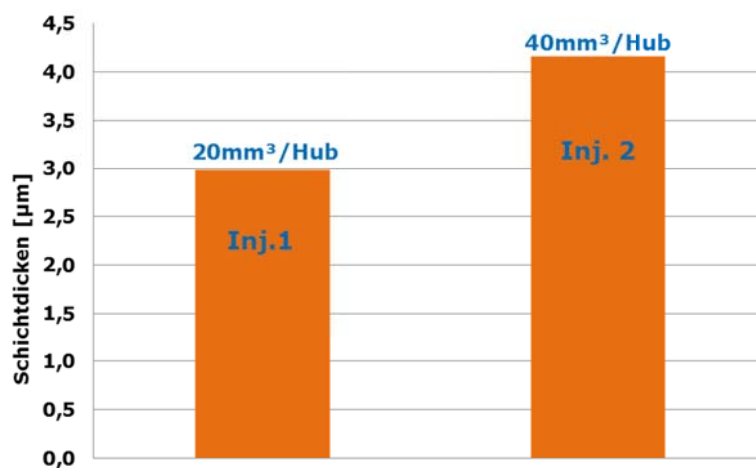


Abbildung 6-58: Schichtdicken nach 200 h in Abhängigkeit von der Einspritzmenge

6.8 Einspritzverlaufsindikation

Die wichtigste hydraulische Messgröße an einem Injektor stellt die Einspritzmenge dar. In Veröffentlichungen wurde publiziert, dass Ablagerungen einerseits zum Injektorversagen, andererseits zur Ungenauigkeiten in der Einspritzmenge führen können. Um diesen Sachverhalt darzulegen, wurden wie in Abschnitt 5.4.3 erläutert, Einspritzverlaufsmessungen durchgeführt. Dabei wurde einem Dieselmotorkraftstoff in Winterqualität ohne FAME-Anteil mit Raffinerie-Additivpaket das Additiv DDSI (400 ppm) beigemischt. Während des Versuches kam es nach wenigen Betriebsstunden aufgrund im Injektor gebildeter Ablagerungen zur Betriebsstörung bis hin zum kompletten Systemausfall des Injektors. In Abbildung 6-59 sind die Einspritzraten des Injektors bei erheblicher Betriebsstörung dargestellt. Hierbei handelt es sich um ca. 400 Einzeleinspritzungen. Die Einspritzrate wurde auf das Bestromungssignal des Injektors getriggert. Dabei wurde festgestellt, dass die Einspritzrate immer kleiner wird bzw. keine Einspritzung mehr stattfindet und die gesamte Mechanik des Injektors zum Erliegen kommt. Dieses Verhalten und die intern gebildeten Ablagerungen sind auf den Einsatz des Additivs zurückzuführen und kein spezifisches Problem des Injektors. Zu jedem Zeitpunkt fand die gleiche Bestromung des Injektors statt (s. Abbildung 6-60).

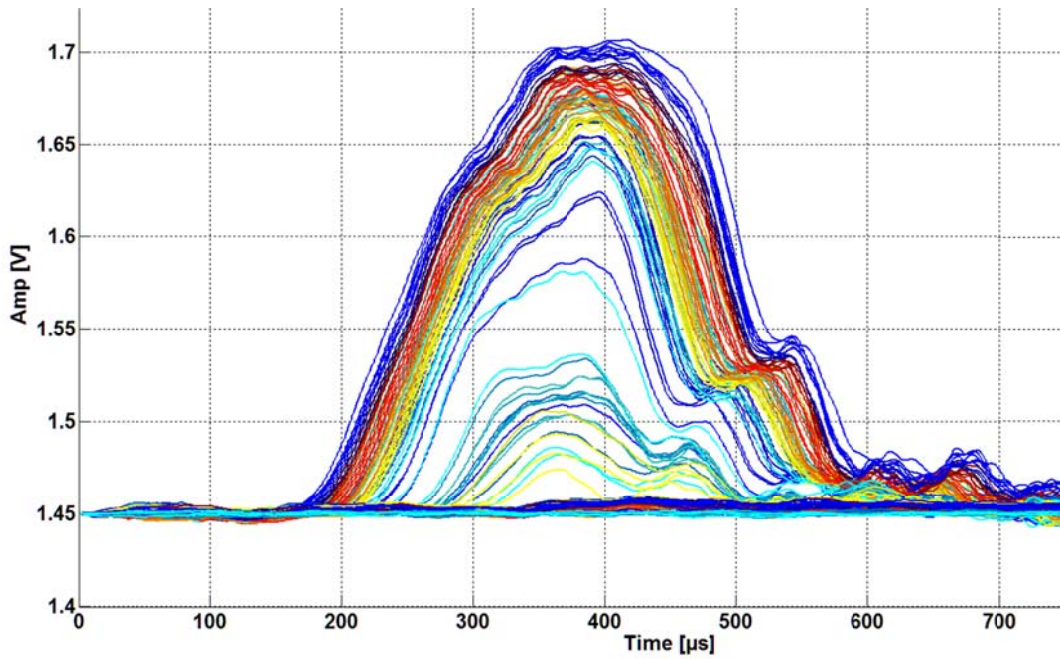


Abbildung 6-59: Veränderung der Einspritzraten bei Funktionsstörung des Injektors

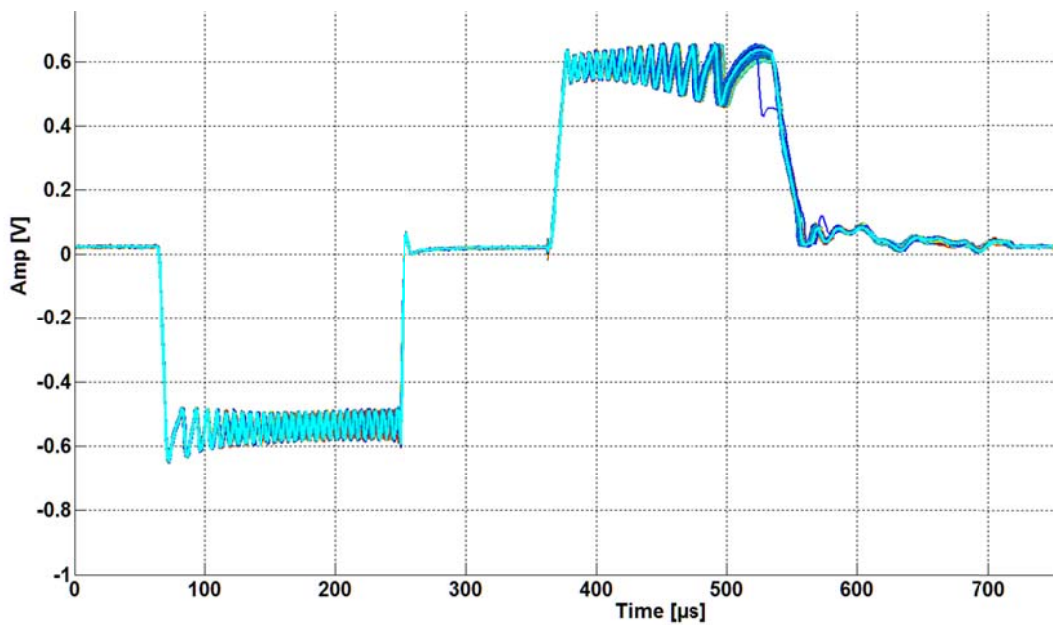


Abbildung 6-60: Bestromungssignal des Injektors während der Betriebsstörung

6.9 Spaltgeometrie

Der aktuelle Trend in der Einspritzkomponentenentwicklung geht neben der Drucksteigerung (1800 bar bis 3000 bar Systeme) auch zur höheren Anforderungen an die Kleinstmengen-einspritzung. Dies erfordert neben weiteren Maßnahmen auch eine Minimierung der internen Leckagemengen ggf. durch Anpassung bzw. Verkleinerung der Spaltgeometrien. Da in den letzten Jahren eine zunehmende Anzahl von Betriebsstörungen bis hin zu Ausfällen von Motoren im Feld beobachtet wurden und diese Störungen und Ausfälle auf Injektor-interne Ablagerungen in Common-Rail-Injektoren zurückgeführt werden können, ist es möglich, dass

sich die Problematik der ablagerungsbedingten Fehlfunktionen bei Einsatz zunehmend komplexerer Einspritzkomponenten weiter verschärfen kann. Tendenziell nimmt mit erhöhter Leckagemenge auch die Menge an Ablagerungen zu, da aufgrund der erhöhten Leckagemenge mehr Edukte zur Ablagerungsbildung zu Verfügung stehen. In den zuvor gezeigten Ergebnissen waren Schichtdicken oder Ablagerungsdicken von 2 µm keine Seltenheit. Derzeit liegen typische Spaltmaße im Führungsbereich bei ca. 2 -4 µm. Daher ist es leicht vorstellbar, dass Ablagerungen bei immer kleiner werdenden Toleranzen in Führungsbereichen des Injektors das Betriebsverhalten schneller beeinträchtigten. Aufgrund dessen wurden, in Abstimmung mit dem Arbeitskreis, in zwei Dauerlaufversuchen verschiedene Spaltgeometrien untersucht. Die Randbedingungen für die Dauerläufe sind in Tabelle 6-33 aufgeführt. Zur Durchführung dieser Versuche wurden dem LKV modifizierte Injektoren von der Firma L'Orange zur Verfügung gestellt, die unterschiedliche Spaltgeometrien besaßen. Zudem wurde gefordert, mindestens einen Versuch bei Drücken >2000 bar durchzuführen. Zur Realisierung dieser Anforderungen musste der Einspritzprüfstand (s. Abbildung 6-61) entsprechend umgerüstet werden. Dazu wurde eine Hochdruckpumpe CPN5.1 der Firma Bosch mit entsprechenden Rail und geeigneten Hochdruckleitungen eingesetzt.

Tabelle 6-33: Randbedingungen der Dauerläufe 18 und 19

Kraftstoff	Einheit	Dauerlauf 18	Dauerlauf 19
Systemdruck	[bar]	2000	2500
Einspritzmenge	[mm ³ /Hub]	keine	keine
Leckagetemperaturen_mean	[°C]	154/155	152/150
Tanktemperatur	[°C]	40	40
Ansteuerdauer	[µs]	800	800
Versuchsdauer	[h]	200	200
Betriebsart		stationär	stationär

Der für die Versuche notwendige Kraftstoff wurde in einem Kunststofftank (IBC) vorgemischt und der Tagestank in Abhängigkeit des Füllstands / Verbrauchs entsprechend nachgefüllt. Über die Hochdruckpumpe mit integrierter Niederdruckpumpe wurde der Kraftstoff aus dem Tagestank gefördert, auf das entsprechende Druckniveau gebracht und über zwei Hochdruckleitungen und konditionierten Druckspeicher an den ebenfalls konditionierten Injektoren bereitgestellt. Alle Komponenten des Hochdrucksystems konnten je nach geforderten Versuchsbedingungen unabhängig voneinander beheizt werden. Der thermisch belastete Kraftstoff wurde wiederum in einem separaten IBC aufgefangen und dem Kraftstoffsystem nicht

wieder zugeführt. Dabei wiesen die Injektoren eine Besonderheit auf. Um nur den Einfluss der internen Leckagemenge bewerten zu können war der Düsenkörper des Injektors verschlossen und der thermisch belastete Kraftstoff wurde über die internen Leckagebohrungen abgeführt.

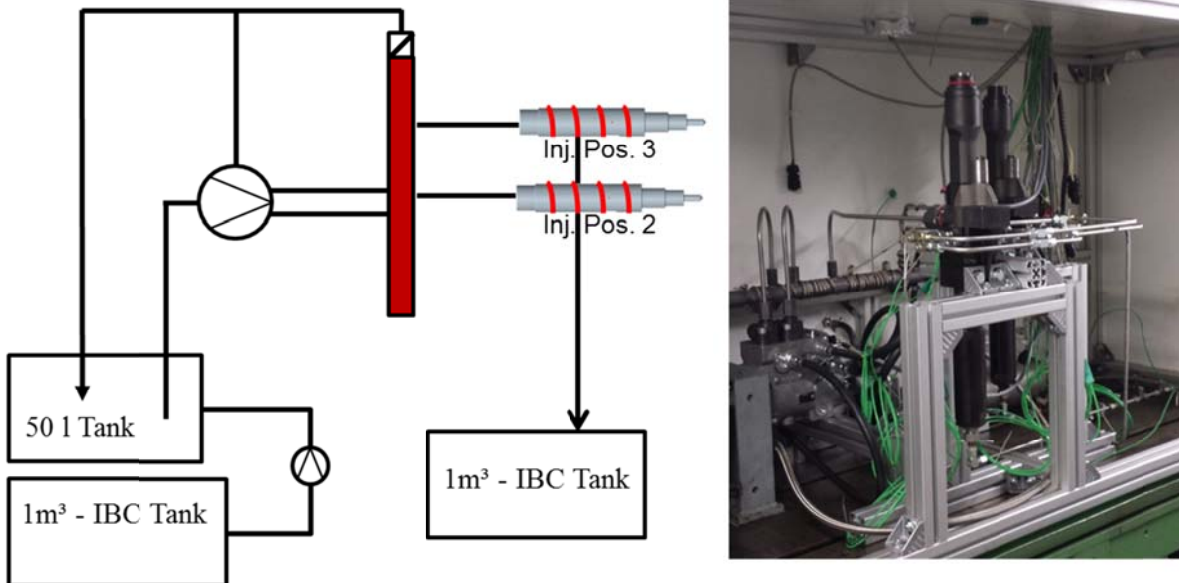


Abbildung 6-61: Schematischer Aufbau des Prüfstandes (links) und Anordnung der Injektoren am Prüfstand (rechts)

In beiden Dauerlaufversuchen wurde ein Dieseldieselfkraftstoff in Winterqualität mit 7% FAME Anteil, Raffinerie-Additivpaket und ohne Performanceadditiv eingesetzt. Nach Beendigung des Versuchs wurden die Injektoren ausgebaut, dem Hersteller zugeschickt, dort in deren Bestandteile zerlegt und begutachtet. Zur Bewertung wurden die ausgebauten Steuerventile des Injektors dem LKV zugesendet und mittels 3D Konfokalmikroskop vermessen. Aufgrund der Tatsache, dass die betreffenden Komponenten auf der Oberfläche mit Kraftstoffresten verunreinigt waren (s. Abbildung 6-62), wurden diese vor der Vermessung am 3D-Konfokalmikroskop mit n-Heptan gereinigt (s. Abbildung 6-63). Die in Abbildung gezeigte Oberfläche unterteilt sich in zwei Bereiche. Der obere Bereich stellt theoretisch den Ablagerungsfreien Bereich dar, da es sich an dieser Stelle um eine Dichtfläche zwischen zwei Bauteilen handelt. Der untere und deutlich dunklere Bereich stellt den Ablagerungsbereich dar.

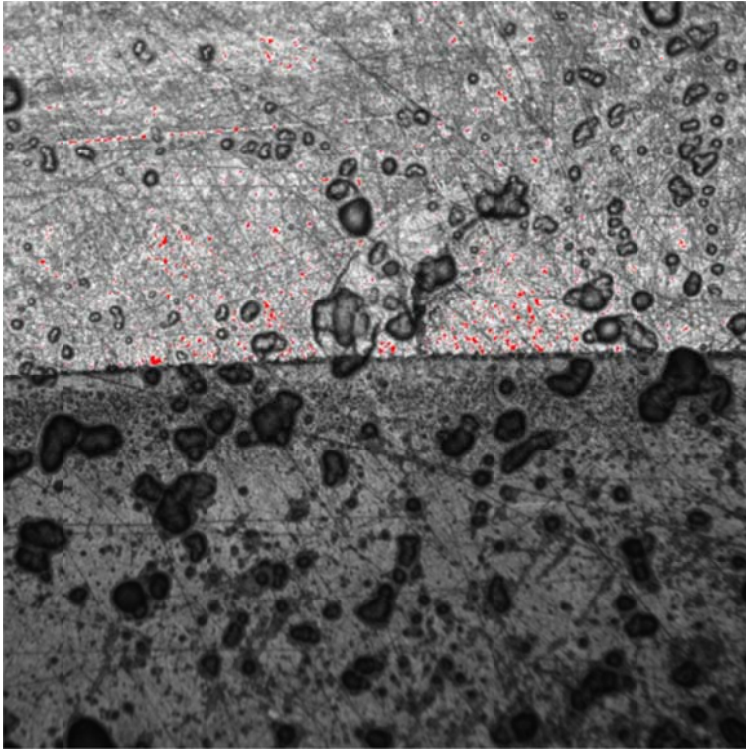


Abbildung 6-62: Oberfläche des Steuerventils mit Verunreinigungen



Abbildung 6-63: Mit n-Heptan gereinigte Oberfläche des Steuerventils

Die in Tabelle 6-34 gezeigten Aufnahmen weisen deutliche Unterschiede in der Ablagerungsbildung bei verschiedenen Spaltgeometrien auf.

Tabelle 6-34: Bauteile der Injektoren aus Dauerlauf 18





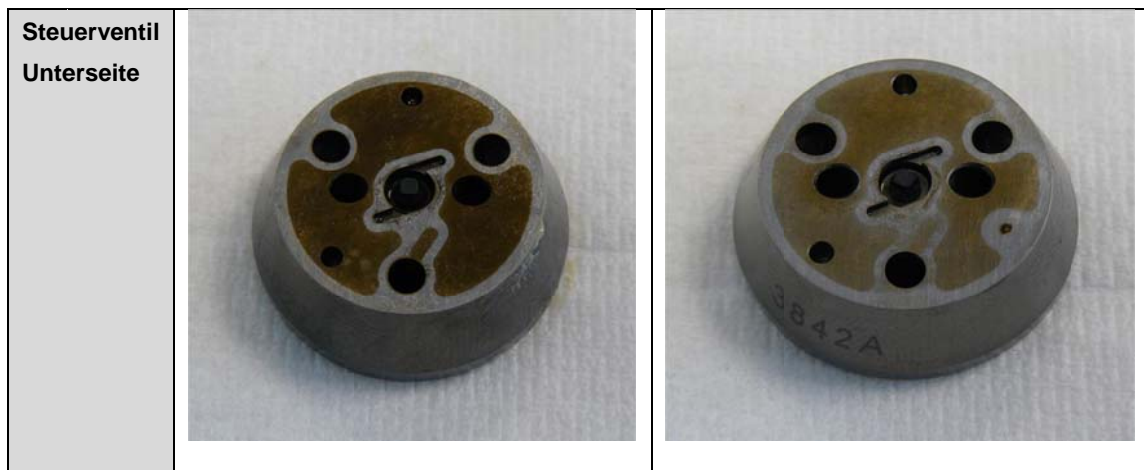
Bauteil	Injektor 1	Injektor 2
T_L_KST	154°C	155°C
Spaltmaß	2 µm Spalt – 4950A	4,1 µm Spalt – 3296A
Steuerventil Oberseite		
Steuerventil Unterseite		

Tabelle 6-35: Bauteile der Injektoren aus Dauerlauf 19

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2
T_L_KST	152°C	150°C
Spaltmaß	2 µm Spalt – 5027A	4,4 µm Spalt – 3842A
Steuerventil Oberseite		



Nachdem die Bauteile mit n-Heptan gespült wurden, konnte die 3D Vermessung der Ablagerungen auf der Unterseite des Steuerventils, wie in Abbildung 6-64 dargestellt, durchgeführt werden. Der rote Bereich markiert den Messbereich. Das Messfenster betrug 0,3mmx 7mm. Die dabei ermittelten Schichtdicken in diesem Bereich stehen stellvertretend für die gesamte Oberfläche.

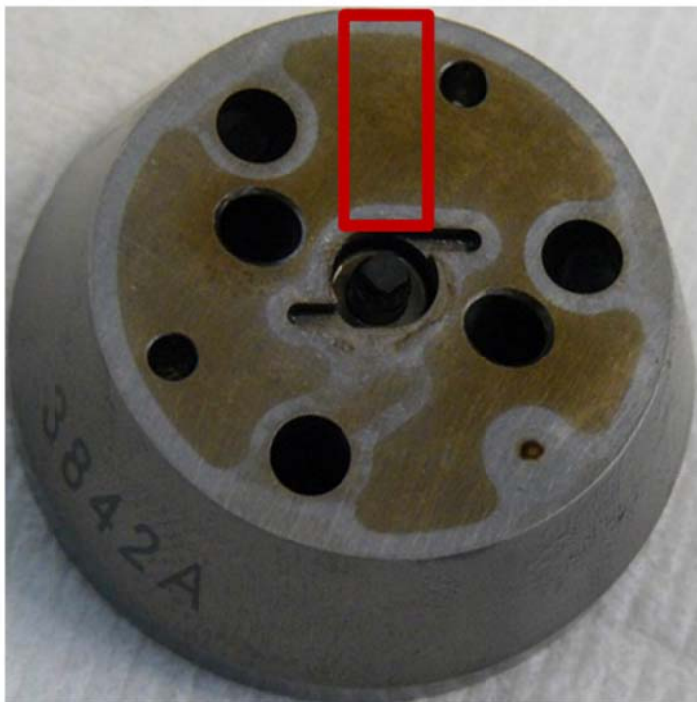


Abbildung 6-64: Analysierter Bereich auf dem Steuerventil

Um eine bessere Vorstellung über den in Abbildung 6-64 gezeigten Messbereich zu bekommen ist in Abbildung 6-65 der 3D Plot für das Steuerventil 3296A abgebildet. Die Randbereiche markieren den ablagerungsfreien Bereich. Der Mittenbereich stellt den Ablagerungsbereich dar. Die Ablagerungen verteilen sich nicht homogen über den Messbereich.

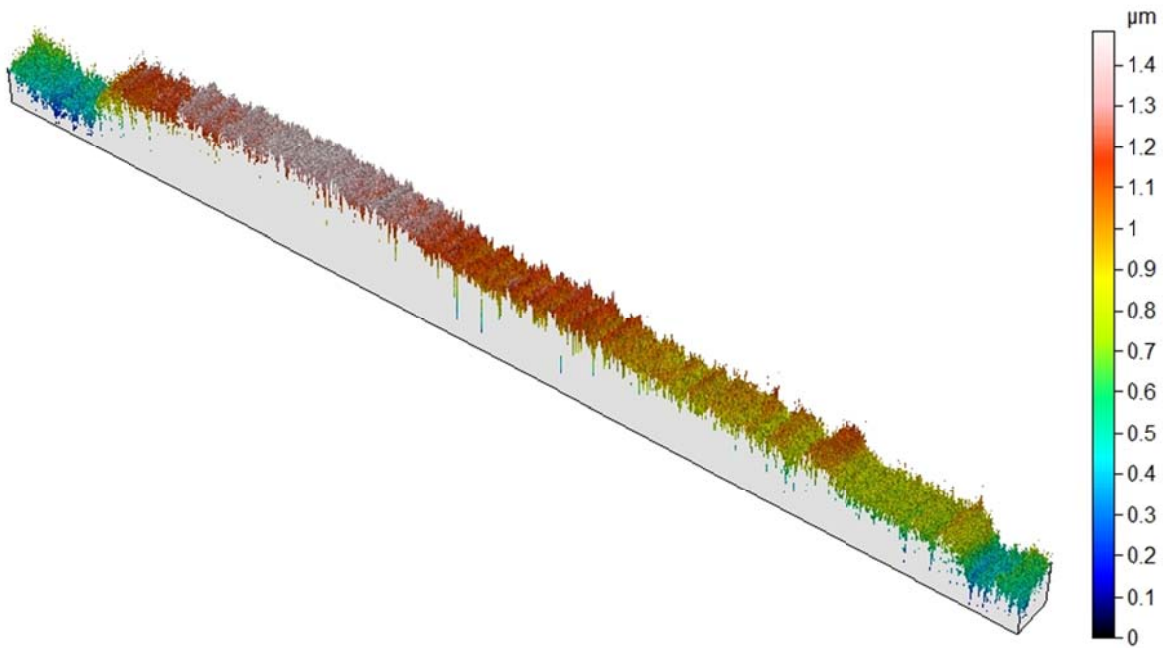


Abbildung 6-65: Schichtdickenprofile des analysierten Messbereichs

Für die zuvor beispielhaft dargestellte Oberfläche wurden die gemittelten Schichtdicken für den ablagerungsbehafteten und ablagerungsfreien Bereich ermittelt und die Differenz gebildet. Die Analyseergebnisse der Steuerventile aus den Dauerläufen 18 und 19 sind in Tabelle 6-36 und Tabelle 6-37 dargestellt.

Tabelle 6-36: Gemittelte Schichtdicken der Ablagerungen aus DL18 bei 2000bar

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2
T_L_KST_mean	154°C	155°C
Spaltmaß	2 µm Spalt – 4950A	4,1 µm Spalt – 3296A
Schichtdicke	1,1	0,6

Tabelle 6-37: Gemittelte Schichtdicken der Ablagerungen aus DL19 bei 2500bar

Bauteil	Injektor 1	Injektor 2
T_L_KST_mean	152°C	150°C
Spaltmaß	2,1 µm Spalt – 5027A	4,4 µm Spalt – 3842A
Schichtdicke	1,05	0,55

Die Messergebnisse zeigen, dass bei kleinem Führungsspalt der Ventildadel eine größere Schichtdicke der Ablagerungen festgestellt wurde als bei großem Ventilspiel. Die Tatsache, dass die ermittelten Schichtdicken sowohl bei 2000 bar als auch bei 2500 bar Einspritzdruck

nahezu identisch sind, lässt darauf schließen, dass der Einspritzdruck im Vergleich zur Spaltgeometrie einen untergeordneten Einfluss auf die Belagsbildung besitzt.

Im Folgenden sollen die Vorgänge im Führungsspalt auf Basis einfacher Betrachtungen charakterisiert werden, um hieraus Ansätze für mögliche Erklärungen der Beobachtungen abzuleiten. Hierzu sollen die Leckagebedingungen den Prozess der statischen Leckage (Fall a in Abbildung X), im Zustand des geschlossenen, in Ruheposition befindlichen Ventils und der von der Ventilbewegung überlagerten „dynamischen“ Leckage (Falls c und d in Abbildung 6-66) unterschieden werden.

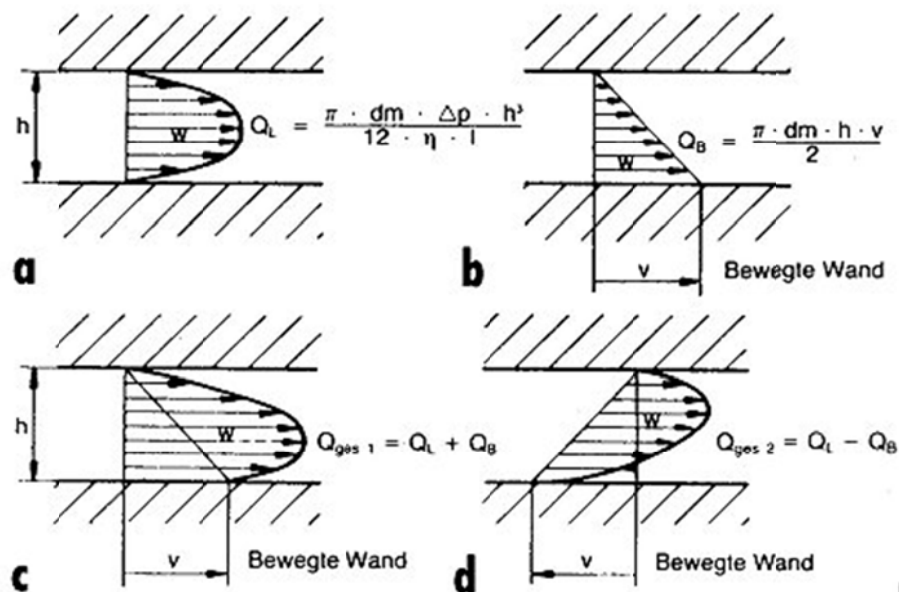


Abbildung 6-66: Spaltströmungen mit und ohne bewegte Wand [87]

Tabelle 6-38: Strömungsbedingung „statische Leckage“

	Min-Spalt	Max-Spalt
Leckagemenge ($\sim h$)	↓	↑
Strömungsgeschwindigkeit	↓	↑
Lokale Temperatur	→	→
Scherströmung	→	→

Tabelle 6-39: Strömungsbedingung „dynamische Leckage“

	Min-Spalt	Max-Spalt
Leckagemenge ($\sim h^3$)	↓	↑
Strömungsgeschwindigkeit	↓	↑
Lokale Temperatur	→	→
Scherströmung	↑	↓

Auf Basis der Betrachtungen wird abgeleitet, dass die Unterschiede zwischen dem Min-Spalt und dem Max-Spalt im Wesentlichen in einer höheren Scherbeanspruchung des Kraftstoffs in der Phase der Ventilbewegung bestehen. Vorstellbar wäre, dass diese höhere Scherbeanspruchung nach dem von Lacey et al. [22] aufgestellten Mechanismus zu einer Zerstörung im Kraftstoff befindlicher Mizellen führt und somit im Spalt polare Spezies frei werden, die eine Belagsbildung fördern können,

Aufgrund einer ablagerungsbedingten Verschärfung der Scherbedingungen im Spalt müsste sich, entsprechend des aufgestellten Erklärungsansatzes, eine mit der Laufzeit beschleunigte Zunahme der Belagsschicht ergeben. Diese konnte in einigen untersuchten Fällen bestätigt werden, andere Fälle zeigen dieses Phänomen jedoch nicht.

Ein Nachweis dieser Theorie konnte im Rahmen des laufenden Projektes nicht mehr erbracht werden. Die Untersuchung des Einflusses der Spaltgeometrie stellt jedoch einen wesentlichen Schwerpunkt des beantragten Folgeprojektes „Kraftstoffveränderungen III / Belagsvermeidung“ dar.

6.10 Schichtdickenmessung im mechanisch belasteten Bereich

Die zuvor dargestellten Schichtdickenergebnisse wurden im nicht mechanisch belasteten Bereich der Zwischenplatte gewonnen, wo eine ungestörte Belagsbildung stattfinden kann. Daher galt es die Frage zu klären, ob auch in mechanisch belasteten Bereichen Schichtdicken mittels konfokaler Mikroskopie zuverlässig messbar sind und ob diese, die Aussagen hinsichtlich der unterschiedlichen Einflussgrößen aus den vorhergehenden Abschnitten bestätigen. Neben der Düsennadel ist vor allem auch der Steuerkolben eines Injektors starken mechanischen Belastungen ausgesetzt. Auf dem Steuerkolben konnte ein Bereich ermittelt werden, in dem es möglich ist, Schichtdickenmessungen durchzuführen. Das eingesetzte konfokale Mikroskop besitzt die Möglichkeit, die reinen Rohdaten der Oberfläche abzuspei-

chern. Durch eigene Auswerterroutinen konnte ein Vergleich zwischen einem neuen Steuerkolben und einem Steuerkolben nach einer bestimmten Laufzeit geführt werden. Abbildung 6-67 zeigt den Ausschnitt der Oberfläche einer ablagerungsbedingten Aufwölbung auf der Ventilstange im Vergleich zu einer belagsfreien Oberfläche.

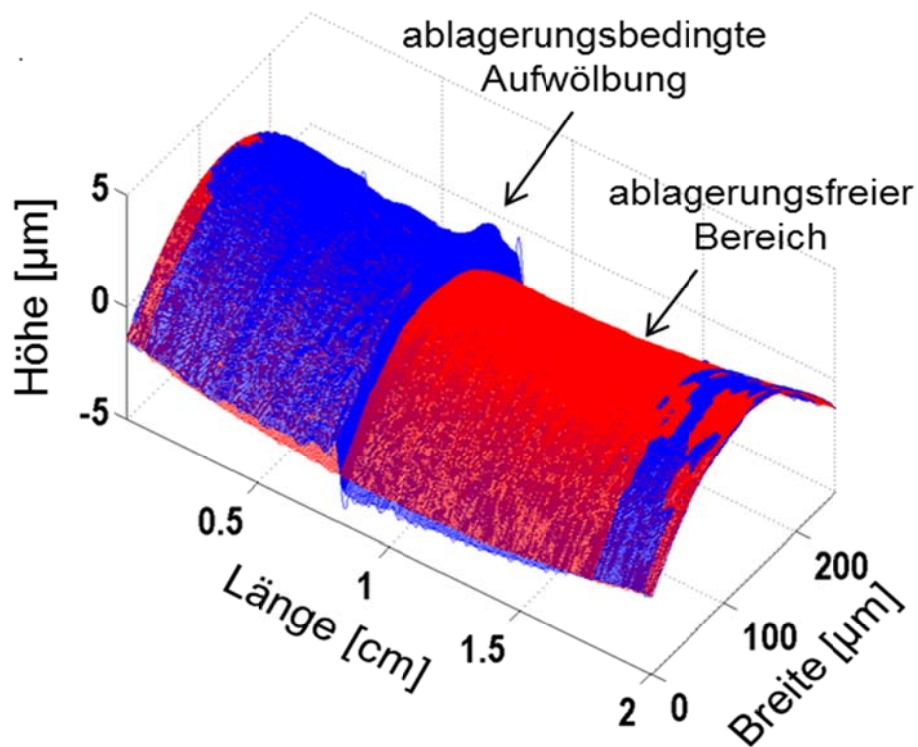


Abbildung 6-67: Bilddatenmatching zwischen neuem und gelaufenem Steuerkolben

In Abbildung 6-68 sind einerseits die bekannten Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.2 auf der Zwischenplatte, andererseits die Schichtdickenergebnisse auf dem Steuerkolben dargestellt. In zwei Fällen konnten keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden. Diese sind in Abbildung 6-68 mit einem Kreuz gekennzeichnet.

Dennoch kann festgehalten werden, dass auch im mechanisch belasteten Bereich Schichtdicken und gleiche Schichtdickentrends in Abhängigkeit vom verwendeten Kraftstoff beobachtet werden konnten.

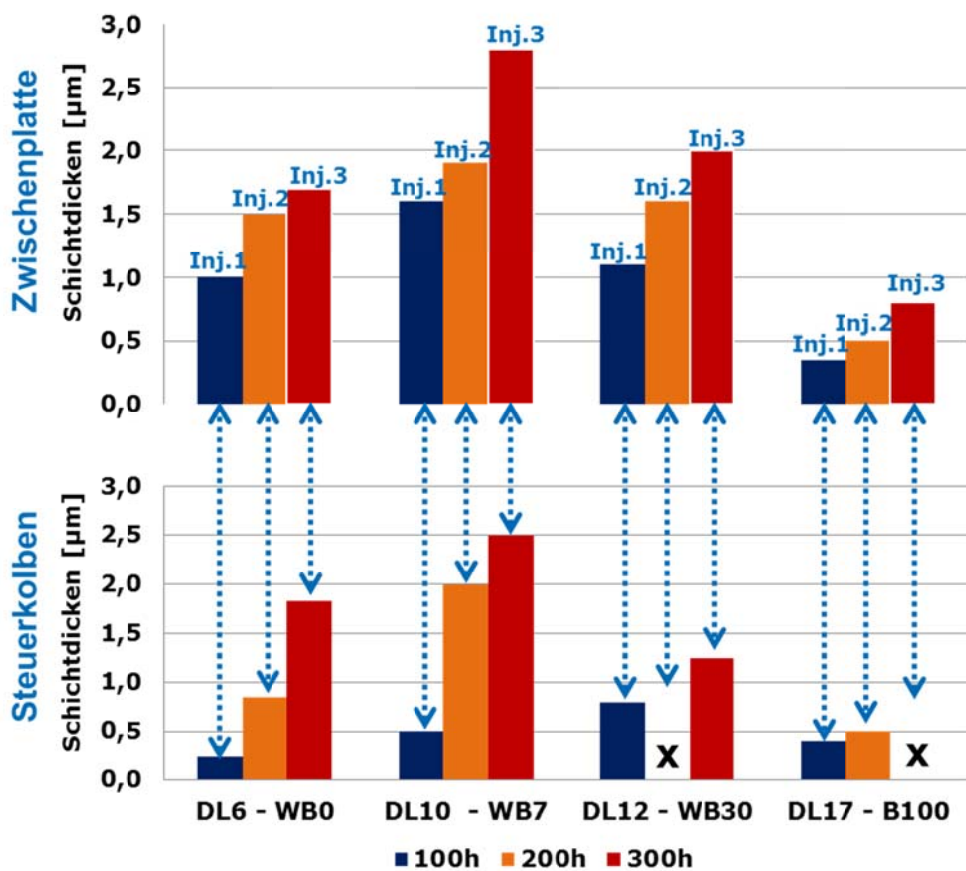


Abbildung 6-68: Schichtdickenvergleich zwischen Steuerkolben und Zwischenplatte

7 Modellierung und Simulation

Am häufigsten im Feld werden amid- und seifenartige Ablagerungen registriert. Der Entstehungsmechanismus der seifenartigen Ablagerungen ist zum größten Teil verstanden und von vielen Wissenschaftlern akzeptiert und bestätigt (s. Kap. 4.4.2). Jedoch fehlen hier quantitative experimentelle Ergebnisse als Grundlage für die Validierung der Simulationsergebnisse. Eigene experimentelle Untersuchungen wurden hierzu nicht durchgeführt. Der Entstehungsmechanismus der amidartigen Ablagerungen, die auf bestimmte Additivbestandteile (PIBSI-basierte Detergentien) zurückzuführen sind, ist nicht eindeutig geklärt und anerkannt. Es existieren ebenfalls keine quantitativen experimentellen Ergebnisse für diese Belagsart.

Die Ablagerungen, die auf die Kraftstoffe selbst (HVO, FAME, fossiler Diesel) zurückzuführen sind, entstehen auf 2 Wegen: Pyrolysereaktionen auf den heißen Oberflächen und Ablagerung der Alterungsprodukte auf den Oberflächen. Während die Pyrolyse nur durch die Temperatur zu beeinflussen ist, spielen bei der Kraftstoffoxidation diverse Faktoren wie Oxidations- und Thermostabilität, Heteroatom-, Antioxidantien-, Aromaten- und Sauerstoffgehalt, Anzahl der ungesättigten Verbindungen usw. eine Rolle und erlauben somit mehrere Einflussmöglichkeiten auf den Belagsbildungsvorgang. Der Mechanismus der Ablagerungsenstehung aus den Kraftstoffbestandteilen ist schematisch in der Abbildung 7-1 dargestellt. Der Oxidationsmechanismus für den Diesel- und HVO-Kraftstoff basiert auf den Untersuchungen von Pedley et al. [35]-[38], [54] unterstützt von Llink et al [65], [66] und Striebich et al [67]. Der Oxidationsmechanismus des Biodiesels ist allgemein akzeptiert und ist näher in den Kap. 4.2 und □ erläutert worden [32], [40], [57].

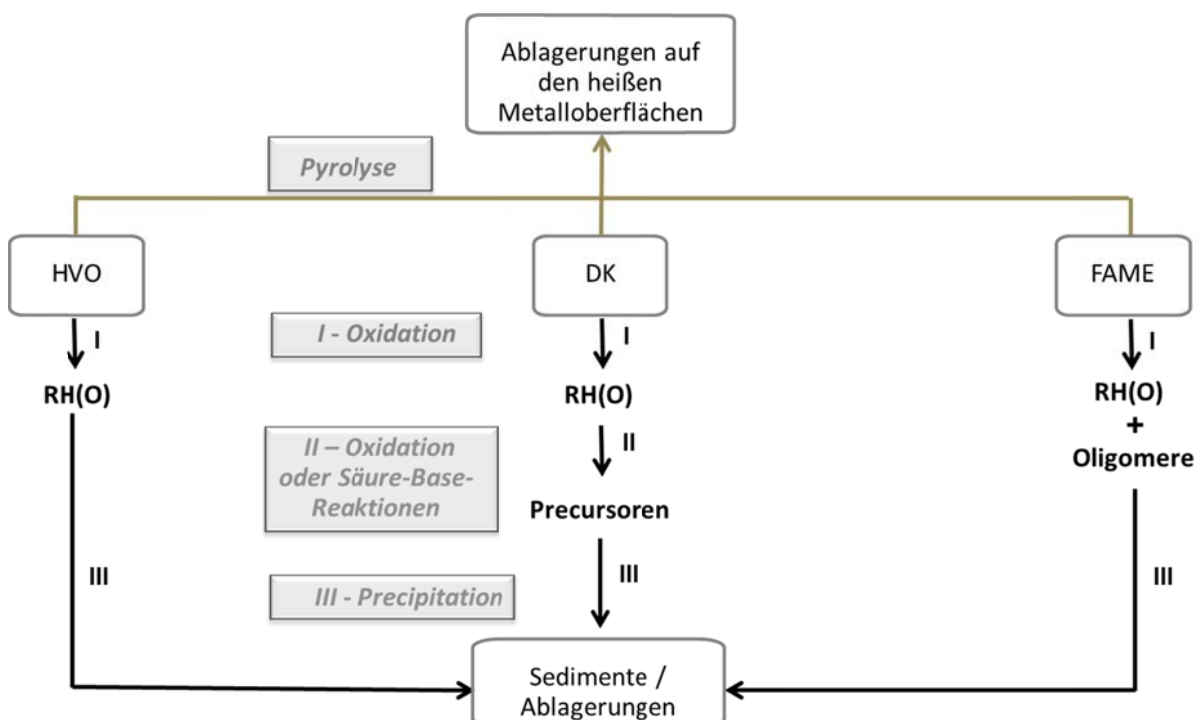


Abbildung 7-1: Schema der Reaktionen, die zur Ablagerungsentstehung führen

Derartige Ablagerungen treten seltener auf und werden bei [21] als weniger gefährlich eingestuft. Solche Ablagerungen sollen weich, klebrig, löslich in Kohlenwasserstoffen sein und beinhalten laut der EDX-Analyse Kohlenstoff und Sauerstoff [21].

Jedoch zeigen eigene Labor- und Prüfstandsergebnisse, dass diese Ablagerungen andere Merkmale besitzen:

- Interne Ablagerungen auf den Zwischenplatten der mit dem fossilen Diesel betriebenen Injektoren sind sehr hart, erscheinen visuell lackartig und sind in zahlreichen Lösungsmitteln wie Toluol, Hexafluorhexan, Hexafluorisopropanol, Tetrahydrofuran (THF) nicht löslich, schlecht löslich in Methanol.
- Wurde der Dieselkraftstoff mit dem PIBSI-1 Additiv versetzt konnte sowohl visuell, als auch mikroskopisch (REM) kein Unterschied festgestellt werden
- Elementaranalyse anhand der EDX-Spektroskopie ergab ähnliche Werte für die beiden Oberflächen: der Injektoren, die nur mit fossilem Diesel betrieben wurden und Injektoren, die mit dem mit PIBSI-1 Detergens additvierten Kraftstoff gelaufen sind.
- Wurde der Kraftstoff mit dem DDSI additiviert, so erscheinen die Ablagerungen visuell rußartig und zeigen größere Strukturen auf den mikroskopischen Level
- Die Sedimente der additivfreien Kraftstoffe (Reihe B und I) sind ebenfalls in ShellSol und Xylol unlöslich.
- Durch die ToF-SIMS und REMPI-Analyse wurden aromatische Kohlenwasserstoffe auf den Injektoroberflächen identifiziert; die REMPI-Analyse zeigt deutlichen direkt proportionalen Zusammenhang zwischen der Laufzeit und Temperatur einerseits und dem Aromatengehalt andererseits.

Aus diesen Gründen werden die kraftstoffbedingte Ablagerungen in diesem Kapitel näher angeschaut.

7.1 Fossiler Dieselkraftstoff

Die (Aut-)Oxidation des fossilen Dieselkraftstoffes ist die erste Stufe bei dem Sedimentierungs- und Belagsbildungsvorgang (s. Abbildung 7-2) und ist anhand der Elementarreaktionen im Kohlenstoffgemisch sehr gut untersucht worden [48], [47]. Das Modellieren weiterer Stufen sowie Erstellung der Reaktionen sind durch die Möglichkeiten der Analytik bei den Sedimenten und Belägen erschwert.



Abbildung 7-2: Oxidation als erste Stufe der Ablagerungsbildung

Das Modell von Kuprowicz et al. [48] basiert auf 19 Elementarreaktionen, die für ein paraffinisches Kohlenwasserstoffgemisch, das einem durch Hydrotreatment behandelten Jet Fuel entspricht, aufgestellt worden sind. Die Kohlenwasserstoffe sind nicht spezifiziert. Die Reaktionsparameter wie Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor wurden angepasst. Berücksichtigt wird der Einfluss der schwefelhaltigen Substanzen und der Antioxidantien. Als Validierung für das Oxidationsmodell wurde die Konzentration des gelösten Sauerstoffs verfolgt [47].

Das Modell wurde in Matlab implementiert; das entstehende nicht-lineare Gleichungssystem wird mit einem geeigneten ODE-Solver gelöst. Dieser Solver integriert das Gleichungssystem $y' = f(y, t)$ über den vorgegebenen Zeitvektor t anhand der vorgegebenen Anfangsbedingungen (Anfangskonzentrationen y_0). Die Abbildung 7-3 stellt den Vergleich der experimentellen Ergebnisse [47] mit den eigenen Simulationsergebnissen und Simulationsergebnissen von [48] bei verschiedenen Sauerstoffsättigungskonzentrationen im Kraftstoff (chromatographisch gemessen [60]) und der Temperatur von 413 K. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein. Die eigene Simulation zeigt außerdem den physikalischen Kurvenverlauf mit dem fallenden Gradienten im Konzentrationsbereich nahe Null. Die Ausgangskonzentration des Sauerstoffes bei 21%-Sättigung entspricht der Sauerstoffmenge im luftgesättigtem Kraftstoff (etwa 70 ppm mass.).

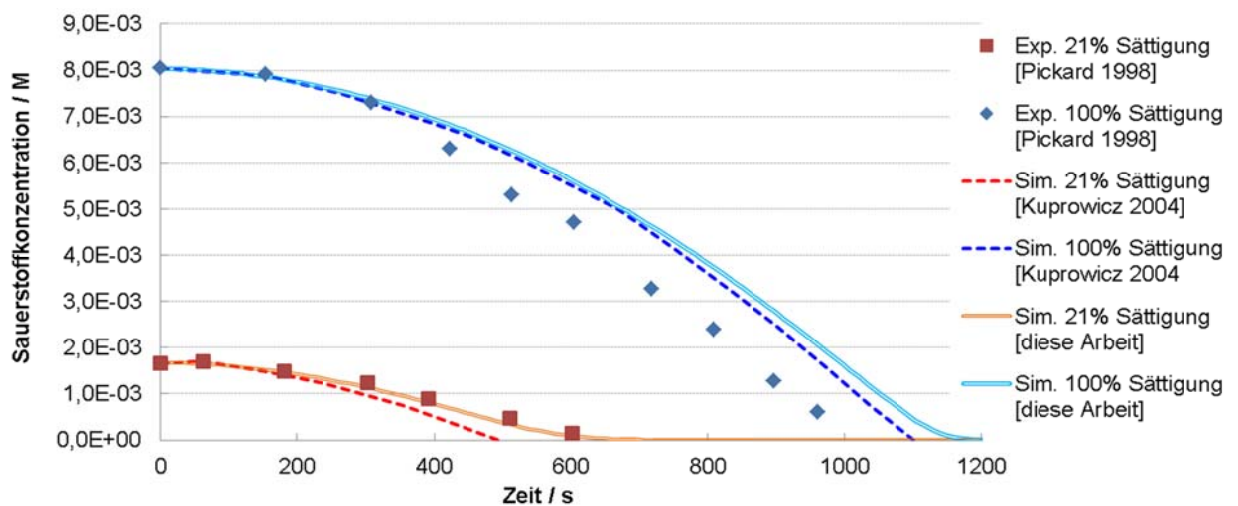


Abbildung 7-3: Sauerstoffverbrauchskurven: Simulationsergebnisse vs. Messung

Die Abbildung 7-4 zeigt die Sauerstoffaufnahme im Kraftstoff durch die chemische Bindung. Blaue Simulationskurven sind mit den experimentellen Werten von [47] zu vergleichen, die roten Simulationskurven dienen zur Abschätzung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsrate bei der Kraftstoffoxidation. So sieht man, dass die Sauerstoffaufnahme bei 150°C (423 K) wesentlich schneller als bei 130°C (403 K) verläuft, dagegen sind die Unterschiede zwischen 160, 170 und 180°C (433, 443 und 453 K) nicht mehr ausschlaggebend. Dies wird

ebenfalls durch die Prüfstandsversuche bestätigt: die Ablagerungsschichtdicke auf den Zwischenplatten der bei 130°C betriebenen Injektoren ist geringer als bei 150°C.

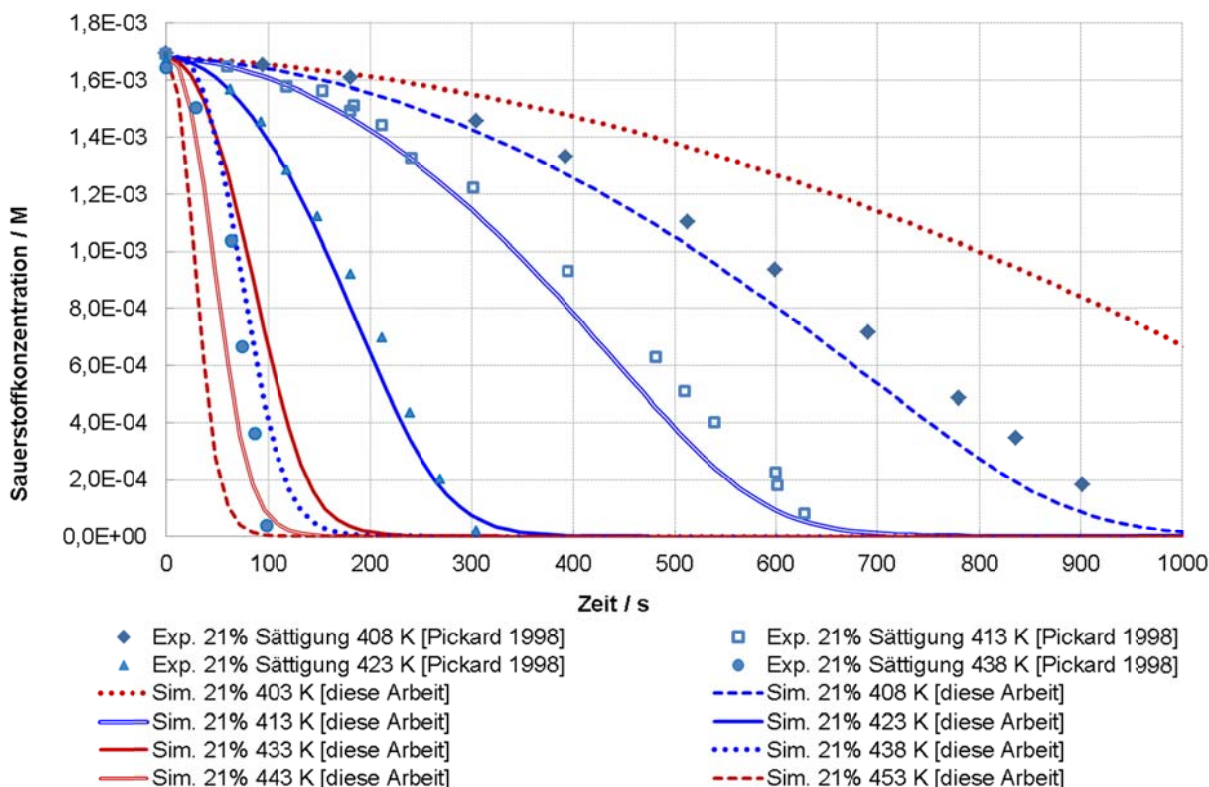


Abbildung 7-4: Sauerstoffverbrauchskurven: Simulationsergebnisse vs. Messung

Bei dem Modell von [48] wird zwischen den aromatischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen vorerst nicht unterschieden. Eine solche Differenzierung ist jedoch möglich und besteht darin, dass man unterschiedliche Reaktionsparameter bei der Radikalentstehung R_{arom}^* oder R_{paraf}^* verwendet. Theoretische Berechnungen ergaben, dass die Aktivierungsenergie bei der Abspaltung des Wasserstoffatoms (durch ROO^* -Radikale) vom Molekül mit dem Benzolring um 4 kkal/mol geringer ist, als diese bei einem nicht-aromatischen Kohlenwasserstoff [48]. Somit oxidieren die aromatischen Kohlenwasserstoffe am schnellsten und tragen dadurch zur Sediment- und Ablagerungsbildung bei.

7.2 FAME

In der Arbeit von Lin et. Al [57] wurde die Reaktionskinetik der thermischen Zersetzung vom Biodiesel untersucht. Anhand der empirisch ermittelten Reaktionskonstanten wurde der Temperatureinfluss auf die Bildung der Isomere und Dimere der FAME sowie der niedermolekularen Produkte modelliert. Als messbare Größe zum Validieren der Simulationsergebnisse wurde die Konvertierungsrate der FAME eingesetzt. In Abwesenheit vom Sauerstoff entstehen bei der thermischen Belastung solche Produkte wie Dimere und Isomere der FAME; Ester mit geringerer Molekularmasse und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe und Gase (vgl. Kap 4.2). Die bisherigen Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass bei der thermi-

schen Behandlung der FAME (Ölsäure) weder trimere Ester noch höhermolekulare Verbindungen entstehen [20]. In der Abbildung 7-5 sind diese Reaktionspfade ausgehend von 6 Reaktionsteilnehmern aufgestellt. Der Reaktionsmechanismus kann auf 3 Reaktionsteilnehmer reduziert werden, wobei als Produkte die Isomere und Dimere bezeichnet werden, unter dem Begriff „niedermolekulare Produkte“ werden die FAME, Kohlewasserstoffe und Gase erfasst. Dabei werden Isomerisierung und Dimerisierung als reversibel betrachtet (s. Abbildung 7-5).

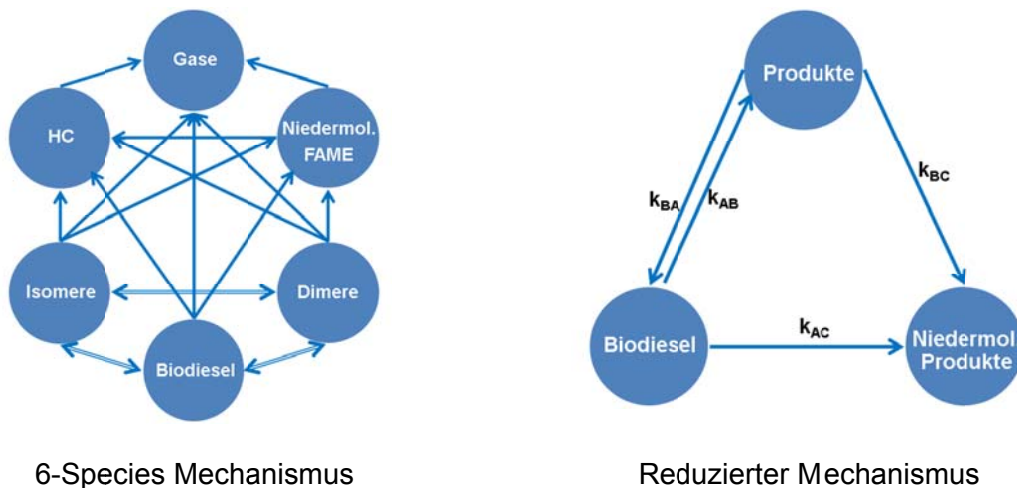


Abbildung 7-5: Reaktionspfade bei der thermischen Zersetzung des Biodiesels

Auf der Basis dieses reduzierten Mechanismus wurde die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung integriert (Gleichung 7-1) und anhand der experimentellen Daten parametrisiert [57].

$$C_{FAME} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot C_{FAME,0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t] + \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot C_{FAME,0} \quad \text{Gleichung 7-1}$$

Die nach Gleichung 7-1 bei verschiedenen Temperaturen berechneten Konvertierungsraten des Biodiesels sind in der Abbildung 7-6 dargestellt und mit dem Experiment verglichen [57].

Die Ergebnisse zeigen, dass thermische Zersetzung des Biodiesels unterhalb 250°C nicht signifikant ist. Die Temperaturen im Inneren des Injektors (150-180°C) können demnach keine thermische Zersetzung mit der ausreichenden Geschwindigkeit hervorrufen. Damit sind die als Ablagerungen auf internen Injektorteilen identifizierten Zersetzungsprodukte des Biodiesels auf die oxidative Zersetzung zurückzuführen.

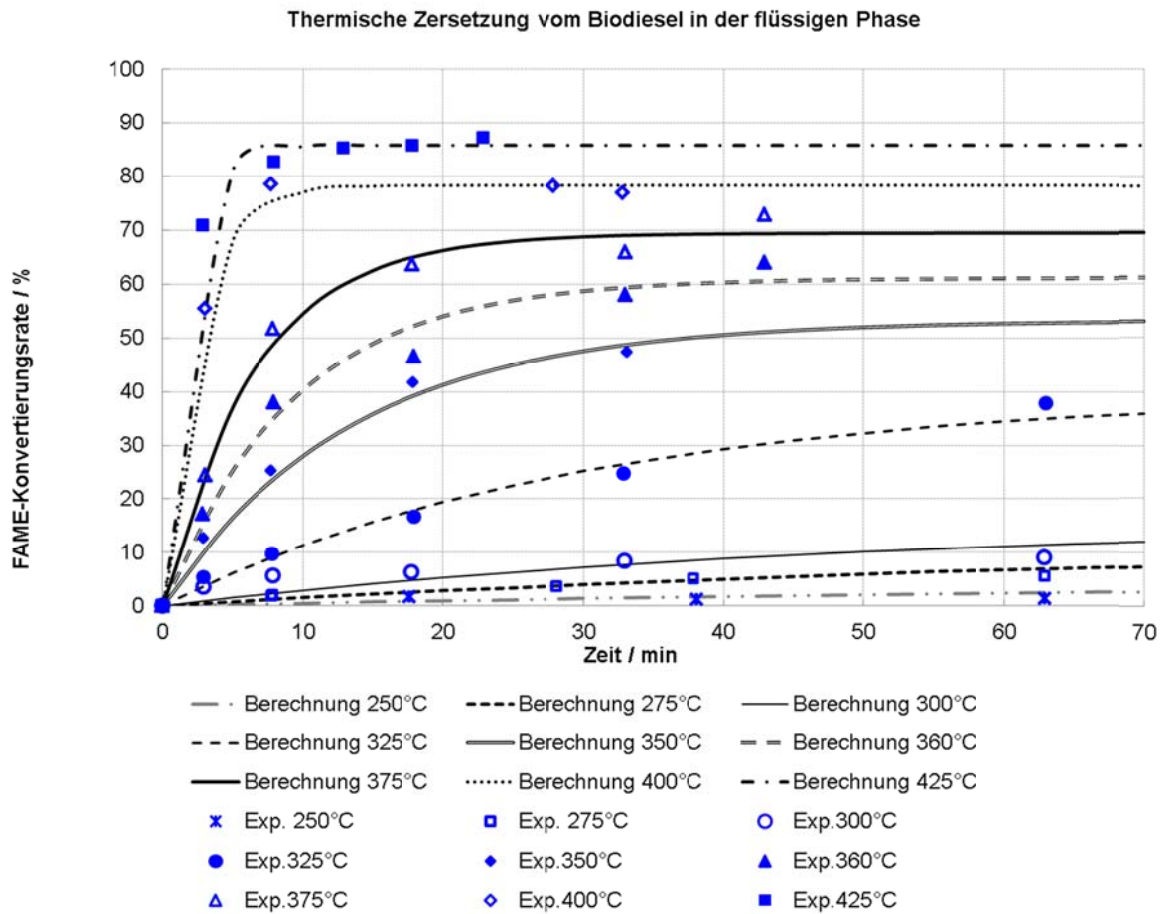


Abbildung 7-6: Kinetik der thermischen Zersetzung vom Biodiesel in der flüssigen Phase

8 Abgeleitete Maßnahmen zur Senkung der Belagsbildung

Zusammenfassend werden nun die Kernaussagen zur Senkung der Belagsbildungsneigung dargestellt, die durch die Ergebnisse des Projektes Kraftstoffveränderungen II belegt werden konnten:

- Hohe Kraftstofftemperaturen vermeiden ($T < 150^{\circ}\text{C}$)
- Dieselmotorkraftstoffzusammensetzung und Additivierung anpassen/optimieren
- FAME-Konzentration in DK-Biodiesel-Blends optimieren
- Gelösten Sauerstoff im Kraftstoff reduzieren/vermeiden

Basierend auf den Ergebnissen der umfassenden Literaturrecherche sollte auch der Einsatz unpolarer Oberflächen in kritischen Bereichen des Einspritzsystems (Adhäsionsmechanismen) geeignet sein Ablagerungen zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Der Nachweis der Wirksamkeit dieser Maßnahme im Experiment war im Rahmen dieses Projektes noch nicht möglich und ist Bestandteil eines geplanten Folgevorhabens. Im Folgenden werden aus den o.g. Erkenntnissen belagssenkende Maßnahmen und Empfehlungen für die Gebiete

- Kraftstoffzusammensetzung/-herstellung
- Kraftstoffadditivierung
- Kraftstofflogistik
- Kraftstoffsystem des Motors
- Konstruktive Eigenschaften des Injektors und
- Motorbetrieb/Betriebsbedingungen

vorgeschlagen.

Aus den Ergebnissen des Projektes können die im Folgenden dargestellten Handlungsempfehlungen abgeleitet werden. Eine optimale Kombination dieser Maßnahmen ist in einem Folgeprojekt zu ermitteln und zu verifizieren.

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für die Kraftstoffzusammensetzung/-herstellung

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“:

- Paraffinische Grundkraftstoffe bevorzugen, da Indikation, dass aromatische Strukturen wesentliche Bestandteile der Ablagerungen darstellen
- Sauerstoffangebot im Kraftstoff senken/vermeiden, z. B. Kraftstoffverwirbelung und freie Oberflächen vermindern/vermeiden (Verzögerung der Autoxidation)
- FAME-Konzentration in DK-Biodiesel-Blends nach Möglichkeit erhöhen ($\geq 30\%(\text{V/V})$) (hohe Sedimentationsneigung von Biodieselalterungsprodukten in B10-B20-Blends),

dadurch Erhöhung der Polarität des Grundkraftstoffes und verbesserte Löslichkeit für polymere, polare Strukturen

Diese Empfehlung basiert auf den Ergebnissen der Labor- und Prüfstandsversuche dieses Projektes und bezieht sich ausschließlich auf die Senkung der Ablagerungsneigung im Inneren von CR-Injektoren. Auswirkungen auf andere Bereiche wie die Abgasnachbehandlung, die Schmierölverdünnung, Lagerstabilität des Kraftstoffes u.a. werden hier nicht berücksichtigt.

Basierend auf der Literaturrecherche:

- Metallgehalte im Kraftstoff absenken (Na, K, Ca, Zn) (Vermeidung Seifenbildung – Ermittlung einer nachweisbar kritischen Konzentration soll im Folgevorhaben erfolgen)

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für die Kraftstoffadditivierung

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“:

- Einsatz von PIBSI-Strukturen mit niedermolekularen PIB-Kohlenwasserstoffketten (z.B. DDSI) vermeiden
- Basierend auf der Literaturrecherche:
- PIBSI-Konzentration optimieren und Anwesenheit freier Carbonsäuren vermeiden (Vermeidung Amid-basierter Polymere)
- Optimale Auswahl der Schmierfähigkeitsverbesserer, eventuell bringen esterbasierte Lubricity-Additive hier einen Vorteil gegenüber säurehaltigen Lubricity-Additiven (Senkung Konzentration freier Carbonsäuren, Vermeidung Seifenbildung – Nachweis muss noch erfolgen – ist im Folgeprojekt geplant)
- Optimale Auswahl und Dosierung von Korrosionsschutzadditiven (Senkung Metallspurengesamt, Vermeidung Seifenbildung)

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für die Kraftstofflogistik

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“:

- Sauerstoffkontakt/-eintrag vermeiden; z. B. Kraftstoffverwirbelung und freie Oberflächen vermindern/vermeiden (Verzögerung der Autoxidation)
- Niedrige Lagertemperatur (Senkung der Reaktionsgeschwindigkeiten), insbesondere bei längeren Lagerdauern
- Bio-Kraftstoffe/Blends stabilisieren (Antioxidantien – Verzögerung Autoxidation)

Basierend auf der Literaturrecherche:

- Kontamination mit Metallen (Cu, Fe, Zn) vermeiden, evtl. Einsatz kunststoffbeschichteter Tanks (Vermeidung Zn-Seifenbildung; Verzögerung Autoxidation)
- Einsatz von Korrosionsinhibitoren kontrollieren, metallhaltige Komponenten so niedrig wie möglich dosieren (Na; Vermeidung Seifenbildung)

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für das Kraftstoffsystem des Motors

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“ (Laborversuche):

- Hohe Kraftstofftemperaturen im Tank und Kraftstoffsystem vermeiden (Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit), z. B. durch
- Tankrücklaufkühlung
- Kraftstoffführung entlang heißer Bauteile vermeiden
- Sauerstoffkontakt/-eintrag vermeiden (Verzögerung Autoxidation), z. B. durch
 - Sauerstoffzufuhr während Betankungsprozess reduzieren
 - Tank mit Inertgasen beaufschlagen oder Aufbau ähnlich Druckausgleichsbehälter (keine freie Oberfläche zwischen Flüssig- und Gasphase im Tank)
 - Gezielte Entgasung des Kraftstoffs

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für das Kraftstoffsystem des Motors

Basierend auf der Literaturrecherche:

- Kontamination mit Metallen (Na, K, Ca, Zn, Cu) vermeiden, z. B. durch Einsatz von
 - Kraftstoff-geschmierten Hochdruckpumpen (kein Schmieröleintrag)
 - Kunststoff- oder beschichteten Tanks
 - Kritische Beschichtungen von Kraftstoffleitungen, z.B. mit Zn vermeiden
 - Gestressten Kraftstoff schnell verbrauchen; kein Kraftstoffrücklauf zum Tank (instabile, reaktionsfreudige Komponenten vom Tank fernhalten;

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für die konstruktiven Eigenschaften des Injektors

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“:

- Kraftstofftemperatur kontrollieren, z. B. durch
 - Realisierung einer effizienten Injektorkühlung
 - Kraftstoffzulauf möglichst kalt halten (Kraftstoffführung am/im Zylinderkopf thermisch entkoppeln)
- Kraftstoffleckagemengen reduzieren (Reduzierung des Anteils an gestresstem Kraftstoff und der Leckagetemperatur)

Basierend auf der Literaturrecherche:

- Einsatz unpolarer Oberflächen wie z.B. DLC (Diamond-like Carbon), WCC (tungsten (Wolfram) carbide carbon) in kritischen Bereichen, wie Führungsbereich von Nadel und Steuerventilkörper (Reduzierte Belagsanhaftung)

Abgeleitete Maßnahmen/Empfehlungen für den Motorbetrieb und die Betriebsbedingungen

Belegt durch die Ergebnisse des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“:

- Kraftstofftemperaturen < 150 °C realisieren (Senkung der Alterungsgeschwindigkeit)

8 Abgeleitete Maßnahmen zur Senkung der Belagsbildung

- Motorapplikationen mit niedrigeren Einspritzdrücken bevorzugen (reduzierter Temperaturanstieg bei Druckentlastung am Steuerventil und an den Leckagestellen); Absicherung notwendig, da ggf. Überlagerung verschiedener Effekte möglich!

9 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes „Kraftstoffveränderungen II“ wurden reproduzierbare Analysenabläufe appliziert, die eine zielgerichtete Analytik von IDID-Ablagerungen ermöglichen und es gestatten Ursachenpfade in Bezug auf die Kraftstoffzusammensetzung zurückzuverfolgen. An einem Einspritzprüfstand mit Open-Loop-Kraftstoffsystem konnten unter motornahen Bedingungen Ablagerungsprozesse reproduzierbar nachgebildet werden und die treibenden konstruktiven und betriebsbedingten Einflussgrößen der IDID-Bildung spezifiziert werden. Im Rahmen eines geplanten Folgeprojekts sollen die Auswirkungen der identifizierten Einflussgrößen auf die Belagsbildung detailliert quantifiziert und deren Einfluss auf das Betriebsverhalten von CR-Injektoren mittels Einspritzverlaufsmessungen bewertet werden.

10 Anhang**10.1 Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 3-1:Vergleich von Injektorbauteilen eines neuwertigen (A) und gelaufenen (B) CR-Injektors; rötlich/bräunliche Ablagerungen auf Teilen von Injektor B	8
Abbildung 4-1: Ablagerungstypen und deren Quellen	11
Abbildung 4-2: In [35], [36], [37], [38] und [54] vorgeschlagener Reaktionsablauf bei der Sedimententstehung im fossilen Dieselkraftstoff	13
Abbildung 4-3: Oxidative Zersetzung des FAME am Beispiel von LME [56]	20
Abbildung 4-4: Entstehungswege der Oligomere und Sedimente aus FAME [32]	21
Abbildung 4-5: Mögliche Oligomertypen als Ursache für Ablagerungs- und Sedimentbildung bei der Biodieselerzersetzung [32].....	22
Abbildung 4-6: Mechanismus der thermischen Zersetzung von FAME (am Beispiel von Ölsäuremethylester).....	24
Abbildung 4-7: Lage der Extremwerte bei der Sedimentbildung in FAME-Blends mit GtL (Gas to Liquid) oder ULSD	26
Abbildung 4-8: Schema der Ablagerungsentstehung begünstigt durch die niedermolekularen Metallcarboxylate [28]	27
Abbildung 4-9: Struktur des PIBSI	30
Abbildung 4-10: Herstellung des Additivs PIBSI	31
Abbildung 4-11: Entstehung der polymeren amidhaltigen Ablagerungen durch die Wechselwirkungen des Additives PIBSI mit den organische Säuren	32
Abbildung 4-12: Entstehungsmechanismus der seifenartigen Ablagerungen [21]	35
Abbildung 4-13: Schematische Darstellung der GUM Entstehung	37
Abbildung 4-14: Entstehung des Gums aus phenolischen Antioxidantien [41].....	37
Abbildung 4-15: Entstehung des Gums und unlöslichen Produkte aus aminohaltigen Antioxidantien [51]	38
Abbildung 4-16: Definition des Aktivierungsvolumens in der chemischen Kinetik	44
Abbildung 4-17: Theoretische Adhäsionsmodelle.....	47
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung des Laborversuchs zur Reproduktion von Ablagerungen, A: ohne Luftzufuhr, B: mit Luftzufuhr.	49
Abbildung 5-2:Schematischer Aufbau des Einspritzprüfstandes	54
Abbildung 5-3: Temperaturmessstellen am Injektor	56
Abbildung 5-4: 3D-Mikroskopische Aufnahme eines Steuerkolbens	62
Abbildung 5-5: Querschnittsbild des Injektors (links) und Zwischenplatte aus dem Injektor (rechts).....	62
Abbildung 5-6: Zwischenplatte; links 10 h Betriebsdauer; Mitte 300 h Betriebsdauer; rechts konfokales Mikroskopbild	63

Abbildung 5-7: Messschema des Thermodesorption-REMPI/SPI-ToF-MS	65
Abbildung 5-8: Schematischer Aufbau des Einspritzverlaufsindikators	67
Abbildung 6-1: Ergebnisse der Säurezahlmessung	71
Abbildung 6-2: Ergebnisse der Verseifungszahlmessung	71
Abbildung 6-3: Ergebnisse der Elementaranalyse eines unadditivierten Dieseldieselkraftstoffes ..	72
Abbildung 6-4: Ergebnisse der Elementaranalyse des Rückstandes	72
Abbildung 6-5: Ergebnisse der HPSEC Analyse des Kraftstoffes	73
Abbildung 6-6: Ergebnisse der HPSEC Analyse des Rückstandes	73
Abbildung 6-7: Zweidimensionales Gaschromatogramm der ungealterten B0-Probe und zweier gealterter B0-Proben	74
Abbildung 6-8: Schichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL2	76
Abbildung 6-9: Belagschichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL3	78
Abbildung 6-10: Bauteil aus dem Injektor zur Belagsanalyse – Abstandsring	78
Abbildung 6-11: FID-Signal des OC-Analyzers	79
Abbildung 6-12: Darstellung der Aromatenverteilung der Ringablagerungen in einem Stapelplot	80
Abbildung 6-13: Schichtdickenergebnisse der Injektoren aus DL6	82
Abbildung 6-14: Schichtdicken der einzelnen Injektoren aus DL13	84
Abbildung 6-15: Vergleich der FTIR-Spektren von frischem und gealtertem Dieseldieselkraftstoff	84
Abbildung 6-16: Vergleich der Ergebnisse der Säure und Verseifungszahlmessung	85
Abbildung 6-17: Zweidimensionale GC-MS-Chromatogramme des Haltermann-B0	86
Abbildung 6-18: Strukturgruppenanalyse der Dieseldieselkraftstoffe	86
Abbildung 6-19: Chromatogramme der mit Prüfkörpern versetzten B0-Proben	89
Abbildung 6-20: Mit Prüfplättchen gealterter B0 (links) und mit Ventilstangen gealterter B0 (rechts)	89
Abbildung 6-21: Prüfkörper vor und nach der Alterung	89
Abbildung 6-22: GC-Chromatogramme des ungealterten und gealterten Biodiesels	91
Abbildung 6-23: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der B30-Probenkörper (Vergrößerung: 1:100) in Abhängigkeit von der Laufzeit bei 150 °C.	93
Abbildung 6-24: Schichtdicken in Abhängigkeit des Biodiesel-Gehaltes und der Versuchsdauer	94
Abbildung 6-25: Ergebnisse der Säure und Verseifungszahlmessung	95
Abbildung 6-26: Ergebnisse der Elementaranalyse und HPSEC-Analyse	96
Abbildung 6-27: IR-ATR Spektroskopie der FAME-Proben	97
Abbildung 6-28: FTIR-Spektrum der Ablagerungen aus dem DL 17 (Zwischenplatte, 200 h) vs. IR-ATR Spektrum des gealterten B100-Kraftstoffes	97

Abbildung 6-29: Masse der Sedimente: Alterung der Kraftstoffe mit variiertem FAME-Gehalt	98
Abbildung 6-30: Masse der Sedimente: Alterung der Kraftstoffe mit variiertem FAME-Gehalt	99
Abbildung 6-31: Vergleich der Massenspektren vom ungealterten (oben) und gealterten Methyloleat (unten).	103
Abbildung 6-32: Komponentenklassenverteilung des ungealterten Methyloleats (oben) und des gealterten (unten).	104
Abbildung 6-33: Van-Krevelen-Plots der gealterten Methyloleatprobe	105
Abbildung 6-34: Ausschnitt aus dem Vergleichschromatogramm des gealterten Hexadecans	105
Abbildung 6-35: Ausschnitt aus dem Vergleichschromatogramm des Hexadecans aus der Versuchsreihe B.	106
Abbildung 6-36: Chromatogramme der mit Prüfkörpern versetzten Hexadecan-Proben.	107
Abbildung 6-37: Mit Prüfplättchen gealtertes Hexadecan (links) und mit Nadel gealtertes Hexadecan (rechts).	107
Abbildung 6-38: Prüfkörper vor und nach der Alterung.	107
Abbildung 6-39: Chromatogramme des gealterten Hexadecans im Rancimat (oben) und im Ampullenversuch (unten)	108
Abbildung 6-40: Chromatogramm des ungealterten und gealterten n-Dodecans.	110
Abbildung 6-41: Chromatogramm des ungealterten und gealterten 1-Dodecens.	111
Abbildung 6-42: Chromatogramm des ungealterten und gealterten n-Butylcyclohexan.	112
Abbildung 6-43: Ausschnitt aus dem Chromatogramm des ungealterten und gealterten 2-Methylnaphthalins.	113
Abbildung 6-44: Injektornadel „CU“, A – Ausgangszustand, B – KV143_P nach 200 h in B0 (Typ I) bei 150 °C, C – KV144_P nach 200 h in B7 (Typ II) bei 150 °C.	118
Abbildung 6-45: Injektornadel „CU“, A – KV146_P nach 400 h in B0 (Typ I) bei 150 °C, B – KV147_P nach 400 h in B7 (Typ II) bei 150 °C.	119
Abbildung 6-46: Schichtdickenergebnisse der einzelnen Injektoren aus DL4	124
Abbildung 6-47: REMPI-MS-Signale der Ablagerungen unter Verwendung eines B0 Kraftstoffes ohne PIBSI.	125
Abbildung 6-48: REMPI-MS-Signale der Ablagerungen unter Verwendung eines B0 Kraftstoffes mit PIBSI1	125
Abbildung 6-49: SPI-MS-Imageplot des ungealterten B0 ohne PIBSI 1	126
Abbildung 6-50: Aromatenverteilung in Abhängigkeit zur Laufzeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse DL 4 Kraftstoff B0 mit PIBSI 1	127

Abbildung 6-51: Kreisdiagramme zum Alkylierungsgrad ausgewählter Polyaromaten der OC2-Fraktion.....	128
Abbildung 6-52: Leckagetemperatur eines Injektors aus dem Dauerlauf 7.....	128
Abbildung 6-53: Schichtdickenergebnisse der Dauerläufe 4,6,7,8.....	129
Abbildung 6-54: Leckagetemperatur des Dauerlaufs 8.....	130
Abbildung 6-55: Schichtdicken nach 200 h in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur ...	131
Abbildung 6-56: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Versuchsdauer, Dieselkraftstoff in Winterqualität mit 7% FAME-Anteil, Raffinerie-Additivpaket ohne Performanceadditiv.....	131
Abbildung 6-57: In B0 eingelagerte Düsenadeln im nicht kraftstoffdurchströmten Rail nach 300 h Betriebszeit ohne sichtliche Belagsbildung.....	132
Abbildung 6-58: Schichtdicken nach 200 h in Abhängigkeit von der Einpritzmenge.....	133
Abbildung 6-59: Veränderung der Einspritzraten bei Funktionsstörung des Injektors.....	134
Abbildung 6-60: Bestromungssignal des Injektors während der Betriebsstörung.....	134
Abbildung 6-61: Schematischer Aufbau des Prüfstandes (links) und Anordnung der Injektoren am Prüfstand (rechts).....	136
Abbildung 6-62: Oberfläche des Steuerventils mit Verunreinigungen.....	137
Abbildung 6-63: Mit n-Heptan gereinigte Oberfläche des Steuerventils.....	137
Abbildung 6-64: Analysierter Bereich auf dem Steuerventil.....	139
Abbildung 6-65: Schichtdickenprofile des analysierten Messbereichs.....	140
Abbildung 6-66: Spaltströmungen mit und ohne bewegte Wand [87].....	141
Abbildung 6-67: Bilddatenmatching zwischen neuem und gelaufenem Steuerkolben.....	143
Abbildung 6-68: Schichtdickenvergleich zwischen Steuerkolben und Zwischenplatte.....	144
Abbildung 7-1: Schema der Reaktionen, die zur Ablagerungsentstehung führen.....	146
Abbildung 7-2: Oxidation als erste Stufe der Ablagerungsbildung.....	146
Abbildung 7-3: Sauerstoffverbrauchskurven: Simulationsergebnisse vs. Messung.....	147
Abbildung 7-4: Sauerstoffverbrauchskurven: Simulationsergebnisse vs. Messung.....	148
Abbildung 7-5: Reaktionspfade bei der thermischen Zersetzung des Biodiesels.....	149
Abbildung 7-6: Kinetik der thermischen Zersetzung vom Biodiesel in der flüssigen Phase	150

10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Chemische und physikalische Prozesse bei der Ablagerungsentstehung.....	16
Tabelle 4-2: RME-Zersetzungsprodukte in An- und Abwesenheit von Sauerstoff.....	23
Tabelle 4-3: Auflistung der Produkte thermischer Zersetzung vom Ölsäuremethylester.....	24
Tabelle 4-4: Quellen der an Seifenbildung beteiligten Ionen [21].....	36
Tabelle 4-5: Quellen der in den Ablagerungen identifizierten Metalle.....	40

Tabelle 4-6: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Drücken, Aktivierungsvolumina und Temperaturen	44
Tabelle 4-7: Überblick über die löslichkeitsrelevanten Prozesse bei der Belagsbildung	46
Tabelle 5-1: Inhaltliche Schwerpunkte des Projekts	48
Tabelle 5-2: Eingesetzte Kraftstoffe für Labor- und Prüfstandsversuche	50
Tabelle 5-3: Additive für Labor- und Prüfstandsversuche	50
Tabelle 5-4: Modellkomponenten zur Simulation seifenartiger Ablagerungen.....	51
Tabelle 5-5: Eingesetzte Prüfkörper der Laborversuche	51
Tabelle 5-6: Reaktionsbedingungen der Laborversuche	52
Tabelle 5-7: Überblick über alle Laborversuchsreihen.....	52
Tabelle 5-8: Variation der Betriebsparameter	55
Tabelle 5-9: Variation der Kraftstoffzusammensetzung	55
Tabelle 5-10: Randbedingungen der Versuchsreihen am Einspritzsystemprüfstand	56
Tabelle 5-11: Eingesetzte Prüfverfahren zur Charakterisierung der Dieselmotorkraftstoffe	58
Tabelle 5-12: Messparameter der GC-MS.....	58
Tabelle 5-13: Messparameter der zweidimensionalen GC-MS.	59
Tabelle 5-14: Messparameter der hochauflösenden Massenspektrometrie mit weicher Ionisierung.	60
Tabelle 5-15: Übersicht der Methoden zur Belagsanalytik	61
Tabelle 5-16: Messparameter des REMPI/SPI-ToF-MS-Systems.....	65
Tabelle 6-1: Übersicht der durchgeführten Labor- und Prüfstandsversuche mit fossilem DK69	
Tabelle 6-2: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe E, 160 °C.....	70
Tabelle 6-3: Randbedingungen der Injektoren.....	75
Tabelle 6-4: Steuerelement und Kolbenstange nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Einspritzmenge	75
Tabelle 6-5: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und Einspritzmenge	76
Tabelle 6-6: Randbedingungen der Injektoren während des DL3	77
Tabelle 6-7: Steuerelement und Kolbenstange nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur	77
Tabelle 6-8: Schichtdicken in Abhängigkeit von der Leckagetemperatur und konstanter Einspritzmenge	77
Tabelle 6-9: Randbedingungen der Injektoren während des DL6	81
Tabelle 6-10: Steuerelement und Kolbenstange nach 100h,200h und 300h thermischer Belastung.....	81
Tabelle 6-11: Kraftstoffeigenschaften des additivfreien DK.....	83
Tabelle 6-12: Randbedingungen der Injektoren während des DL13	83

Tabelle 6-13: Überblick über die Versuchsreihen mit variierender Biokraftstoffkonzentration	88
Tabelle 6-14: Kraftstoffproben und Prüfkörper der Versuchsreihe C, 150 °C, 100 h, Prüfkörpervariation	90
Tabelle 6-15: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe B.....	92
Tabelle 6-16: Randbedingungen der Injektoren in den Dauerläufen 6, 10, 12, 17	94
Tabelle 6-17: REM-Aufnahmen von der Oberfläche der Zwischenplatten aus verschiedenen Dauerläufen nach 200h Laufzeit.....	100
Tabelle 6-18: Überblick über die Modellkraftstoffe der-Versuchsreihen	102
Tabelle 6-19: Kraftstoffproben Laborversuch Reihe H, 150 °C	109
Tabelle 6-20: Probenkörper Laborversuch Reihe H, 150 °C	113
Tabelle 6-21: Labor- und Prüfstandsversuche und deren Versuchsbedingungen.....	115
Tabelle 6-22: Kraftstoffvariationen.....	115
Tabelle 6-23: Reaktionsbedingungen der Messreihe G	116
Tabelle 6-24: Temperatur-Laufzeit-Variationen der Messreihe G mit zugehörigen Probenbezeichnungen	116
Tabelle 6-25: Kraftstoffproben nach 200 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Additivkombination.....	117
Tabelle 6-26: Reaktionsgefäße des B0-Kraftstoffs nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 6-27: Reaktionsgefäße des B7-Kraftstoffs nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur.	118
Tabelle 6-28: Massendifferenz der Probenkörper nach dem 400 h-Versuch.	119
Tabelle 6-29: Kraftstoffproben und Probenkörper des „Typ I-Versuchs“ nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.	120
Tabelle 6-30: Kraftstoffproben und Probenkörper des „Typ II-Versuchs“ nach 400 h thermischer Belastung in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur.	121
Tabelle 6-31: Randbedingungen der Injektoren	122
Tabelle 6-32: Zwischenplatten und Kolbenstangen in Abhängigkeit von der Laufzeit nach dem Dauerlaufversuch.....	123
Tabelle 6-33: Zwischenplatten und Kolbenstangen in Abhängigkeit von der Laufzeit nach dem Dauerlaufversuch.....	123
Tabelle 6-34: Randbedingungen der Dauerläufe 18 und 19.....	135
Tabelle 6-35: Bauteile der Injektoren aus Dauerlauf 18	138
Tabelle 6-36: Bauteile der Injektoren aus Dauerlauf 19	138
Tabelle 6-37: Gemittelte Schichtdicken der Ablagerungen aus DL18 bei 2000bar	140
Tabelle 6-38: Gemittelte Schichtdicken der Ablagerungen aus DL19 bei 2500bar	140

Tabelle 6-39: Strömungsbedingung „statische Leckage“ 141
Tabelle 6-40: Strömungsbedingung „dynamische Leckage“ 142

10.3 Formelverzeichnis

Formel 4-1 43
Formel 4-2 43

10.4 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated Total Reflection
B0	Diesel ohne FAME
B5	Diesel mit 5 % FAME
B7	Diesel mit 7 % FAME
B10	Diesel mit 10 % FAME
B20	Diesel mit 20 % FAME
B30	Diesel mit 30 % FAME
B100	Biodiesel
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CR	Common Rail
CZ	Cetanzahl
DBE	Doppelbindungsäquivalent
DDSI	Dodeceny succinimid
DIN	Deutsches Institut für Normung
DL	Dauerlauf
DLC	Diamond like Carbon
DK	Dieselmotoren
EC	Elemental Carbon
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

EN	Europäische Norm
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis,
ESI	Elektronen-Spray-Ionisation
ESI FT ICR MS	Elektronensprayionisierung-Fourier-Transformation-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie
EU	Europäische Union
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
FID	Free Induction Decay
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
GCxGC	Zweidimensionale Gaschromatographie
GPC	Gel Permeation Chromatography
GtL	Gas to Liquid
IDID	Internal Diesel Injektor Deposits
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
HPSEC	High Pressure Size Exclusion Chromatography
JFTOT	Jet Fuel Thermal Oxidation Tester
LKV	Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
LME	Linolsäuremethylester
LSD	Low Sulfur Diesel
MS	Massenspektrometrie
NKW	Nutzkraftwagen
OC	Organic Carbon
OME	Ölsäuremethylester
PIBSI	Polyethylensuccinimid
REM	Rasterelektronenmikroskop
REMPI	Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization
RME	Rapsölmethylester

PIBSI	Polyisobutylensuccinimid
PME	Palmölmethylester
PKW	Personenkraftwagen
S-B0	Diesel in Sommerqualität
SME	Sojaölmethylester
SMORS	Soluble-Makromolekular-Oxidatively-Reactive-Species
SPI	engl.: Singlephoton Ionization, dt.: Einphotonenionisierung
ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
TD	Thermodesorption
THF	Tetrahydrofuran
ULSD	Ultra Low Sulfur Diesel
W-B0	Diesel in Winterqualität
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

10.5 Literaturverzeichnis

- [1] Tang, J., Pischinger, S., Grütering, U., Keck, J. Einflüsse auf die Belagsbildung bei Einspritzdüsen von Dieselmotoren mit Direkteinspritzung. MTZ 09/2008, 754-761
- [2] Graupner, O., Klaua, T., Caprotti, R., Breakspear, A., Schik, A., Rouff, C. Injector Deposit Test for Modern Diesel Engines. Esslingen 2005
- [3] Leedham, A., Caprotti, R., Graupner, O., Klaua, T. Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits SAE 2004-01-2935
- [4] Caprotti, R., Breakspear, A., Graupner, O., Klaua, T. Detergency Requirements of Future Diesel Injection Systems. SAE 2005-01-3901
- [5] Caprotti, R., Breakspear, A., Graupner, O., Klaua, T., Kohnen, O. Diesel Injector Deposits Potential in Future Fueling Systems. SAE 2006-01-3359
- [6] Caprotti, R., Breakspear, A., Klaua, T., Weiland, P., Graupner, O., Bittner, M. RME Behaviour in Current and Future Diesel Fuel FIE's. SAE 2007-01-3982
- [7] Caprotti, P., Takaharu, S., Masahiro, D. Impact of Diesel Fuel Additives on Vehicle Performance. SAE 2008-01-1600
- [8] Ullmann, J., Geduldig, M., Stutzenberger, H., Caprotti, R., Balfour, G. Investigation into the Formation and Prevention of Internal Diesel Injector Deposits. SAE 2008-01-0926
- [9] Matzke, M., Litzow, U., Jess, A., Caprotti, R., Balfour, G. Diesel Lubricity Requirements of Future Fuel Injection Equipment. SAE 2009-01-0848
- [10] Caprotti, R., Breakspear, A., Graupner, O., Klaua, T., Kohnen, O. Beyond 2008: The challenges for diesel detergency. Esslingen 2007
- [11] Ullmann, J., Geduldig, M., Stutzenberger, H., Caprotti, R., Balfour, G., Hess, D. Effects of Fuel Impurities and Additive Interactions on the Formation of Internal Diesel Injector Deposits. Esslingen 2009
- [12] Davenport, J. N., Caprotti, R., Cochrane, H. D. Background, Development and Validation of Bench Test for Compatibility between Diesel Oil and Lubricating Oil. Esslingen 1999
- [13] Stavinoha, L. L., Yost, D. M., Lestz, S. J. Diesel Injector Fouling Bench Test Methodology. Intern Report BFLRF 267, Texas, 1992
- [14] Blackburn, J.H., Pinchin, R., Nobre, J.I.T., Crichton, B.A.L., Cruse, H.W. Performance of Lubricating Oils in Vegetable Oil Ester-Fuelled Diesel Engines. SAE Technical Papers, SAE-831355, International Off-Highway Meeting & Exposition. Milwaukee, Wisconsin, 12-15.09.1983.
- [15] Gesellschaft Deutscher Chemiker (2010): Kraftstoffe für den Straßenverkehr - Teil 3. Unter Mitarbeit von W. Dörmer (Die Aktuelle Wochenschau zu Chemie und Energie). Online verfügbar unter <http://www.aktuelle-wochenschau.de/2010/w30/woche30.html>. *Kraftstoffzusammensetzung*
- [16] Ullmann, J., Stutzenberger, H. Internal Diesel Injector Deposit Formation- Reproduction in Laboratory, System Bench and Engine Tests. Germany, TAE Fuels 9th International Colloquium, 2013, Esslingen.

-
- [17] Kalk, C. Darstellung und Untersuchung von Antioxidationsmitteln und beta-Lactamen auf der Basis ungesättigter Fettsäuren. Dissertation, Münster , 2001
- [18] Munack, A., Krahl, J., Pechatnikov, M., Schmidt, L., Meier, M. Verfahren zur Modifikation von Fettsäuremethylestern- Überblick über neue entwicklungen. Agriculture and Forestry Research, 2010, 60, 221-226.
- [19] Munack, A., Pechatnikov, M., Schmidt, L., Krahl, J. Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselmotorkraftstoff bei Blends. Projektberichtsnummer 7-TA-VDB, Laufzeit 01.03.2008-31.08.2009
- [20] SenGupta, A.K. Radikalreaktionen bei der thermischen Behandlung von Ölsäuremethylester unter Ausschluß von Sauerstoff. Fette, Seifen, Anstriche 1966, 68, 475-483.
- [21] Lacey, P., Gail, S., Kientz, J. M., Benoist, G., Downes, P., Daveau, C. Fuel Quality and Diesel Injector Deposits. SAE Int. J. Fuels Lubr. SAE 2012-01-1693
- [22] Quigley, R., Barbour, R., Fahey, E., Arters, D. C., Wetzel, W., Ray, J. A Study of the Internal Diesel Deposit Phenomenon. Esslingen TAE 2011
- [23] Barker, J., Langley, L., Richards, P. Insights into Deposits Formation in High Pressure Diesel Fuel Injection Equipment. SAE International, 2010-01-2243
- [24] Chevalier, Y., Fixary, B., Brunel, S., Marie E., De Guio, P. Review: adsorption of functional polymers from their organic solutions: applications to fuel additives. Polymer International 2004, 53, 475-483
- [25] Terao, J., Matsushita, S. Product formed by Photosensitized Oxidation of unsaturated Fatty Acid Esters. J. of Am. Oil Chemists Society. 1977, 54, 234-238
- [26] Kern, W., Sietz, F., Willersinn, H. Über die Autooxydation ungesättigter Verbindungen. VII Mitteilung:spontane Oxydation des Ölsäure- und Elaidinsäuremethylesters. Makromol. Chemie. 1957, 22, 47-58.
- [27] Krahl, J., Schmidt, L., Schröder, O., Schaper, K., Pabst, Ch., Munack, A. Blends from biodiesel, diesel fuel and alcohols to prevent chemical interactions between fuel components. http://cigr.ageng2012.org/images/fotosg/tabla_137_C0531.pdf, zuletzt geprüft am 20.03.2013
- [28] Omori, T., Tanaka, A., Yamada, K., Bunne S. Biodiesel Deposit Formation Mechanism and Improvement of Fuel Injection Equipment (FIE). SAE 2011-01-1935, 750-756
- [29] Barker, J., Snape, C., Scurr, D. A Novel Technique for Investigating the Characteristics and History of Deposits Formed within High Pressure Fuel Injection Equipment. SAE 2012-01-1685
- [30] Almena, M. D. C., Esperilla, O. L., Manzanero, F. M., Duarte, Y. M., Toscano, L. C. Q., Wolff, G. Internal Diesel Injector Deposits: Sodium Carboxylates of C12 Succinic Acids and C16 and C18 Fatty Acids. SAE 2012-01-1689
- [31] Arondel, M., Rodeshini, H., Lopes, M., Dequenne, B. Fuel Additives for Reduction of Internal Diesel Injectors Deposits (IDID, laquering): a Critical and Priority Route. SAE 2012-01-1687
- [32] Fang, L.H., McCornick, R. L. Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE 2006-01-3300

- [33] Zhang, Z., Najman, M., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Yamaguchi, E.S. Study of interaction of EP and AW additives with dispersants using XANES. *Tribology Letter*. 2005, 18, 43-51.
- [34] Quigley, R., Barbour, R., Arters, D., Bush, J. Understanding the Spectrum of Diesel Injector Deposits. 9th International Colloquium Fuels. Stuttgart / Ostfildern, 15. - 17. Januar 2013. Technische Akademie Esslingen, S. 121–142, zuletzt geprüft am 17.01.2013.
- [35] Pedley, J.F., Hiley, R.W., Hancock, R.A. Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel. *Fuel*, 1987, 66, 1646-1651.
- [36] Hiley, R.W., Pedley, J.F. 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*, 1988, 67, 469-473.
- [37] Pedley, J.F., Hiley, R.W., Hancock, R.A. Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 3. Identification of compounds involved in sediment formation. *Fuel*, 1988, 67, 1124-1130.
- [38] Pedley, J.F., Hiley, R.W., Hancock, R.A. Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 4. Synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment formation using Model Systems. *Fuel*, 1989, 68, 27-31.
- [39] Arters, D. The Lowdown on IDID. *Fuel*, 2012.
- [40] Ogawa, T., Kajiya, S., Kosaka, S., Tajima, I., Yamamoto, M. Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. SAE 2008-01-2502
- [41] Cook, S., Richards, P. Possible Influence of High Injection Pressure on diesel Fuel Stability: a Review and Preliminary Study. SAE 2009-01-1878
- [42] Kinkel, K. Polymerisation unter hohen Drücken. *Berichte der Bunsengesellschaft*. 1966, 70, 1030-1035.
- [43] Painsi, M., Grafl, A. Understanding Internal Diesel Injector Deposits: New Insights from Laboratory Experiments. TAE 2013, Esslingen, 143-148
- [44] Barker, J., Snape, C., Scurr, D. Diesel Deposits. TAE 2013, Esslingen.
- [45] Bischof, C., Possart, W. Adhäsion: Theoretische und experimentelle Grundlagen. 1983, Akademie-Verlag, Berlin.
- [46] Schwab, S.D., Bennet, J.J., Dell, S.J., Galante-Fox, J.M., Kulinowski, A.M., Miller, K.T. Internal Injector Diesel Deposits in High-Pressure Common Rail Diesel Injectors. SAE 2012-01-2242.
- [47] Pickard, J.M., Grant Jones, E. Liquid-Phase Oxidation Kinetics: Paraffin Blends. *Energy & Fuels*, 1998, 12, 1241-1244
- [48] Kuprowicz, N.J., Ervin, J.S., Zabarnick, S. Modeling the Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons over a Range of Temperatures and Dissolved Oxygen Concentrations with Pseudo-Detailed Chemical Kinetics. *Fuel*, 2004, 83, 1795-1801
- [49] Dounghthip, T., Ervin, J.S., Zabarnick, S., Williams, T.F. Simulation of the Effect of Metal-Surface Catalysis on the Thermal Oxidation of Jet Fuel. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 425-437
- [50] Gomes, H.O., Pereira, R.C.L. Storage Stability of diesel Fuel Produced from Brazilian Crude – Chemical Modification during Ageing and Effect of Hydrotreating on Fuel Stabil-

- ity. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 917-922, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf
- [51] Sharma, Y.K., Singh, I.D., Aswal, D.S., Agrawal, K.M. Instability of Middle Distillate Fuels during Storage and Charakterization of Insolubles by FTIR. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 928-932, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [52] Schulz, W.D., Gillman, A.P. Effect of Sulfur Compounds on a JP-8 Surrogate Fuel. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 943-951, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [53] Venkataraman, R., Eser, S. 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*, 2008, 2, 25-35.
- [54] Pedley, J.F., Beranek, L.A., O'Connell, M.G., Solly, R.K. The Chemistry of Sediment Formation in Australian Middle Distillate Fuels. Abstracts of papers of the American Chemical Society, 1990, 200, 1100-1107. 1155 16th ST, NW, Washington, DC 20036
- [55] Stavinoha, L.L., Westbrook, S.R., McInnis, L.A. Mechanism of Deposit Formation on hot Fuel-Wetted Metal Surfaces. Projektbericht. 1995
- [56] 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
- [57] Lin, R., Zhu, Y., Tavlarides, L.L. Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Biodiesel Fuel. *Fuel*, 2013, 106, 593-604.
- [58] Lacey, P., Gail, S., Kientz, J.M., Milovanovic, N., Gris, Ch. Internal Fuel Injection Deposits. SAE International, SAE 2011-01-1925.
- [59] Caprotti, R., Bhatti, N., Balfour, G. Deposit control in Modern Diesel Fuel Injection Systems. SAE 2010-01-2250
- [60] Striebich, R.C., Rubey, W.A. Analytical Method for the Detection of Dissolved Oxygen. Symposium on Distillate Fuel Auto-Oxidation Chemistry. 207th National Meeting, ACS, 13-18 of March, 1994, pp. 47-50.
- [61] McCormick, R.L., Westbrook, S.R. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy & Fuels*, 2010, 24, 690-698.
- [62] Arters, D., Goodrich, B., Millard, A., Hess, D., Gunter, G. CRC Report 665, CRC Projekt DP-04-13a. Internal Diesel Injector Deposits. Oktober 2013
- [63] Barbour, R., Quigley, R., Panesar, A., Payne, J., Arters, D., Bush, J., Stevens, A. Finding a Solutions to Internal Diesel Injection Deposits. TAE 9th International Colloquium Fuels, 15-17 Jan., 2013
- [64] Webster, R.L., Evans, D.J., Rawson, P.M., Mitrevski, B.S., Marriott, P.J. Oxidation of Neat Synthetic Paraffinic Kerosene Fuel and Surrogates Quantitation of Dihydrofuranones. *Energy & Fuels*, 2013, 27, 889-897.
- [65] Link, D.D., Baltrus, J.P., Zandhuis, P., Hreha, D.C. Extraction, Separation, and Identification of Polar Oxygen Species in Jet Fuel. *Energy & Fuels*, 2005, 19, 1693-1698.
- [66] Link, D.D., Baltrus, J.P. Isolation and Identification of Nitrogen Species in Jet Fuel and Diesel Fuel. *Energy & Fuels*, 2007, 21, 1575-1581.

- [67] Striebich, R.C., Contreras, J., Balster, L.M., West, Z., Shafer, L.M., Zabarnick, S. Identification of Polar Species in Aviation Fuels Using Multidimensional Gas Chromatography – Time of Flight Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 2009, 23, 5474-5482.
- [68] Reid, J., Barker, J. Understanding Polyisobutylene Succinimides (PIBSI) and internal Diesel Injector Deposits. SAE 2013-01-2682.
- [69] Nicolau, A., Lutchmeier, C.V., Samios, D., Gutterres, M., Piatnick, C.M.S. The Relationship between Lubricity and electrical Properties of Low sulfur Diesel and Diesel/Biodiesel Blends. *Fuel*, 2014, 117, 26-32.
- [70] Mohan, A.R., Eser, S. analysis of Carbonaceous Solid Deposits from Thermal Oxidative Stressing of Jet Fuel on Iron and Nickel-Based Alloy Surfaces. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 2722-2730.
- [71] Danping, W., Spikes, H.A., The Lubricity of Diesel Fuel. *Wear*, 1986, 111, 217-235.
- [72] Chuck, C.J., Jenkins, R.W., Bannister, C.D., Han, L., Lowe, J.P. Design and Preliminary Results of an NMR-tube Reactor to Study the Oxidative Degradation of Fatty Acid Methyl Ester. *Biomass&Bioenergy*, 2012, 47, 188-194.
- [73] Westberg, E. Qualitative and Quantitative Analysis of Biodiesel Deposits Formed on a Hot Metal Surfaces. Master Thesis, Linköping University, 2013.
- [74] E. Grant Jones, W. J. Balster. Surface Fouling: Short- versus Long-Term Tests. Preprints of papers- American Chemical Society division fuel Chemistry, 1994, 39, 952-961, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [75] Mushrush, G.W., Hardy, D.R. Sediment Precursors in Middle distillate: Fuel Instability Reactions. Preprints of papers- American Chemical Society division fuel Chemistry, 1994, 39, 904-907, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [76] White, E.W. A Fuel Stability Study: Filterable and Adherent Insolubles as a Function of Time. Preprints of papers- American Chemical Society division fuel Chemistry, 1994, 39, 938-942, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [77] Malhotra, R., Tse, D.S., Hardy, D.R., Mushrush, G.W., Stallick, W.J., Hazlett, R.N. Field ionization Mass Spectrometric Analysis of the Phenalenone-Indole Coupling Product: the Nature of Insolubles Formed in Diesel Fuel. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 908-911, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [78] Hardy, R.D., Wechter, M.A. Characterization of Soluble Macromolecular Oxidatively Reactive Species (SMORS) from Middle Distillate Diesel Fuel: their Origin and Role in Instability. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 912-917, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [79] Radhakrishnan, K., Hindmarsh, A.C. Description and Use of LSODE, the Livermore Solver for Ordinary Differential Equations, NASA Reference Publications 1327, 1993
- [80] Gomes, H.O., Pereira, R.C.L. Storage Stability of diesel Fuel Produced from Brazilian Crude – Chemical Modification during Ageing and Effect of Hydrotreating on Fuel Stability. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 917-922, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013

- [81] Sharma, Y.K., Chandola, H.C., Agrawal, K.M., Singh, I.D. Studies on the Stability and Sediment Precursors in Visbreaker Middle Distillate. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 923-927, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [82] Wechter, M.A., Hardy, D.R. Predicting Stability at the Refinery Using SMORS. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 933-937, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [83] Beal, E.J., Hardy, D.R. Thermal stability of Diesel Fuels by Quantitative Gravimetric JFTOT. Preprints of papers- American Chemical Society Division Fuel Chemistry, 1994, 39, 958-961, http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/Merge/Vol-39_3-0004.pdf, zuletzt geprüft am 06.06.2013
- [84] Steiner, R., Luft, G. Die Simultane Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Druck und Temperatur. Chem. Engineering Science, 1967, 22, 119-126.
- [85] Klaus Mollenhauer · Helmut Tschöke ; Handbuch Dieselmotoren; 3., neubearbeitete Auflage; ISBN 978-3-540-72164-2 Springer Berlin Heidelberg New York]
- [86] Jörn Seebode; Dissertation; Dieselmotorische Einspritzratenformung unter dem Einfluss von Druckmodulation und Nadelsitzdrosselung
- [87] <http://www.hawe.de/de/fluid-lexikon/s/stroemung-in-spalten/>
- [88] <http://www.vom-muenster.de/42.html>
- [89] Anderson, J.; Kerkering, S.: „Aging products of bioblends“, 7th International AGQM Conference, Berlin, 6./7. November 2014