

Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Ablagerungen in Common Rail Injektoren – kraftstoffseitige und konstruktive Maßnahmen

Zuwendungsempfänger:

Universität Rostock - Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik - Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren

Förderkennzeichen:

6011860 (FVV) und 22033814 bzw. 14NR338 (FNR)

Laufzeit:

01.01.2015 bis 31.03.2017

Datum der Veröffentlichung:

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



EUROPÄISCHE UNION
Europäischer Fonds für
Regionale Entwicklung

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Schlussbericht
3a. Titel des Berichts Ablagerungen in Common Rail Injektoren – Kraftstoffseitige und konstruktive Vermeidungsstrategien, Quantitative Bewertung kraftstoffseitiger Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung im Inneren von Common-Rail Injektoren sowie Validierung systemischer und kraftstoffseitiger Maßnahmen unter motornahen Bedingungen	
3b. Titel der Publikation	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Junk, René, Nowotny, Matthias, Schümann, Ulrike; Fink, Christian; Buchholz, Bert	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.3.2017
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) Junk, René, Nowotny, Matthias, Schümann, Ulrike; Fink, Christian; Buchholz, Bert	6. Veröffentlichungsdatum 26.1.2018
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Universität Rostock - Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik - Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren Albert-Einstein-Str. 2 18059 Rostock	9. Ber.Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen *) 22033814 bzw. 14NR338
	11a. Seitenzahl Bericht 127
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) 11055 Berlin	12. Literaturangaben 109
	14. Tabellen 12
	15. Abbildungen 59
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung: max. 2000 Zeichen In den letzten Jahren wurden zunehmend Fehlfunktionen an Dieselmotoren festgestellt, die auf kraftstoffbedingte Ablagerungen in Common-Rail Injektoren zurückzuführen sind. Auf Grundlage mehrerer Studien konnte gezeigt werden, dass für die Belagsbildung verschiedene Mechanismen wirksam sind, die von der Kraftstoffzusammensetzung und den Betriebsbedingungen abhängen. Vor diesem Hintergrund fokussierte das Projekt „Kraftstoffveränderungen III“ auf die Erarbeitung kraftstoffseitiger und konstruktiver Maßnahmen, welche eine Reduzierung der Belagsbildung sowie negativer Auswirkungen auf das Injektorbetriebsverhalten zum Ziel haben. Hierzu wurden neben theoretischen Betrachtungen eine Vielzahl von Laboruntersuchungen an Probenkörpern, ausgewählte Einspritzprüfstandsuntersuchungen unter motornahen Bedingungen und Simulationen der Strömungsbedingungen in kritischen Bereichen durchgeführt und vergleichend bewertet. Als zielführende Vermeidungsstrategien wurden insbesondere die Senkung des physikalisch gelösten Sauerstoffanteils im Kraftstoff (80-91 % Reduktion der Schichtdicke bei oxidativen Belägen), der Einsatz aromatenfreier Kraftstoffe (HVO gegenüber Premium Diesel: -70 %) und möglichst niedrige Kraftstofftemperaturen (<150 °C) in sensitiven Bereichen im Prüfstandsversuch identifiziert. Strömungssimulationen weisen darauf hin, dass es in sensitiven Bereichen des Injektors (Austritt der Führungsspalten) zu Strömungsablösung und Rezirkulationen kommen kann. Diese sollte nach Möglichkeit durch konstruktive Maßnahmen vermieden werden, um einer Belagsbildung entgegenzuwirken.	
19. Schlagwörter Common Rail Injektoren, Einspritzkomponenten, Ablagerungen, IDID, Ablagerungstypen, Reaktionsmechanismen, Biodieselsblends, HVO, Kraftstoffalterung, Seifenbildung	
20. Verlag	21. Preis

Projekttitle: Ablagerungen in Common Rail Injektoren – kraftstoffseitige und konstruktive Maßnahmen
FKZ: 22033814 bzw. 14NR338

Projektbeschreibung: max. 2000 Zeichen

In den letzten Jahren wurden zunehmend Fehlfunktionen an Dieselmotoren festgestellt, die auf kraftstoffbedingte Ablagerungen in Common-Rail Injektoren zurückzuführen sind. Auf Grundlage mehrerer Studien konnte gezeigt werden, dass für die Belagsbildung verschiedene Mechanismen wirksam sind, die von der Kraftstoffzusammensetzung und den Betriebsbedingungen abhängen.

Vor diesem Hintergrund fokussierte das Projekt „Belagsvermeidung / Kraftstoffveränderungen III“ auf die Erarbeitung kraftstoffseitiger und konstruktiver Maßnahmen, welche eine Reduzierung der Belagsbildung sowie negativer Auswirkungen auf das Injektorbetriebsverhalten zum Ziel haben.

Hierzu wurden neben theoretischen Betrachtungen eine Vielzahl von Laboruntersuchungen an Probenkörpern, ausgewählte Einspritzprüfstandsuntersuchungen unter motornahen Bedingungen und Simulationen der Strömungsbedingungen in kritischen Bereichen durchgeführt und vergleichend bewertet.

Als zielführende Vermeidungsstrategien wurden insbesondere die Senkung des physikalisch gelösten Sauerstoffanteils im Kraftstoff (80-91 % Reduktion der Schichtdicke bei oxidativen Belägen), der Einsatz aromatenfreier Kraftstoffe (HVO gegenüber Premium Diesel: -70%) und möglichst niedrige Kraftstofftemperaturen (<150 °C) in sensitiven Bereichen im Prüfstandsversuch identifiziert. Strömungssimulationen weisen darauf hin, dass es in sensitiven Bereichen des Injektors (Austritt der Führungsspalten) zu Strömungsablösung und Rezirkulationszonen kommen kann. Diese sollte nach Möglichkeit durch konstruktive Maßnahmen vermieden werden, um einer Belagsbildung entgegenzuwirken.

Project title: Deposits in common rail injectors – prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction

Project number: 22033814 bzw. 14NR338

Project description: max. 2000 Symbols

In the last decade an increasing number of diesel engine failures has been recognised caused by fuel-related deposits in Common-Rail injectors. Based on several studies the deposit formation process has been referred to different mechanisms which depend on fuel composition and boundary conditions.

Against this background the project „Deposit prevention / Alteration of fuel properties III“ focuses on the identification of fuel-related and constructive measures in order to reduce deposit formation and to minimize negative influences on injector operating behaviour.

Apart from theoretical considerations a number of laboratory investigations using metallic test samples, selected injection test rig runs at engine like conditions and flow simulations in critical areas have been performed and compared.

Potential strategies to decrease deposit formation, which have been identified at injection test bench runs are especially reduction of dissolved oxygen in the fuel (50-80% less layer thickness of oxidative deposits), application of aromatic compounds free fuels (HVO versus Premium diesel: -70 %) and lowest possible fuel temperatures (<150 °C) in sensitive injector areas.

Flow simulations furthermore indicate the probability of flow separation and recirculation zones in sensitive outlet areas of guidances. This should be avoided by design measures in order to reduce the risk of deposit formation.

Inhaltsverzeichnis

1. Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen und deren Quellen im Dieseldieselkraftstoff	11
1.1 Kraftstoffbestandteile als Ablagerungsquellen.....	12
1.2 Additive.....	20
1.3 Metalle und Nichtmetalle	22
1.4 Seifenbildner als Ablagerungsquelle	23
1.5 Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung	23
1.6 Der CEC DW10C-Test	27
2. Experimenteller Aufbau	29
2.1 Versuchsaufbau zur Erzeugung von kraftstoffbedingten Ablagerungen im Labormaßstab ..	29
2.2 Versuchsaufbau des Einspritzsystemprüfstandes	31
3. Methoden zur Charakterisierung von kraftstoffbedingten Ablagerungen.....	34
3.1 Mikroskopie	34
3.2 FTIR-Spektroskopie/Mikroskopie.....	35
4. Ergebnisse	37
4.1 Reproduzierbarkeit der Ablagerungen in Labor- und Prüfstandsversuchen	37
4.2 Charakterisierung gealterter Kraftstoffe und Ablagerungen.....	40
4.3 Einfluss von Biokomponenten auf die Ablagerungsbildung	46
4.4 Einfluss seifenbildender Komponenten	55
4.5 Schmierölkontamination durch Eintrag von Mehrbereichsölen	61
4.6 Einfluss von 2-EHN auf die Ablagerungsbildung	64
4.7 Kommerzielle Kraftstoffe in Maingrade- und Premium-Qualität	65
4.8 Dieseldieselkraftstoff in Arctic-Qualität.....	69
4.9 Variation der Betriebsregime	71
4.10 Einfluss der Materialsorte, Oberflächengüte und Beschichtungen	78
5. Spaltgeometriemodell	84
6. Simulation und Versuche am Spaltgeometriemodell	87
7. Zusammenfassung und Ausblick	94
8. Anhang	99
A. GCxGC-MS-Chromatogramm des frischen Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203.....	100
B. GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies im frischen Winter-B0-Referenzkraftstoff 8203.....	101
C. GCxGC-MS-Chromatogramm des 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203 (Laborversuch).....	102

D.	GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies im 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203 (Laborversuch)	103
E.	GCxGC-MS-Chromatogramm der detektierten Spezies des 192 h am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203	104
F.	GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies des 192 h am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203	105
G.	GCxGC-MS-Chromatogramm der detektierten Spezies des 120 h bei 150 °C gealterten Arctic-Dieselmotorkraftstoffes 8408 (Laborversuch).....	106
H.	GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies des 120 h bei 150 °C gealterten Arctic-Dieselmotorkraftstoffes 8408 (Laborversuch).....	107
I.	Kraftstoffzertifikat CEC-Referenzkraftstoff RF-79-07.....	108
J.	Kraftstoffzertifikat fossiler Winter-B0 Referenzkraftstoff	109
K.	Kraftstoffzertifikat Rapsölmethylester RME 8405	110
L.	Zusammensetzung der Stähle	111
M.	Zuordnung der Peaks des frischen Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum	112
N.	Zuordnung der Peaks des 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum.....	113
O.	FTIR-Messung der Ablagerungsflächen eines 120 h bei 150 °C im Winter-B0-Referenzkraftstoff gealterten Prüfplättchens	114
P.	FTIR-Messungen der Ablagerungsschichten eines im Laborversuch gealterten Prüfplättchens (violett) und einer Zwischenplatte (rot)	115
Q.	FTIR-Bandenzuordnung für kraftstoffrelevante Strukturelemente und typische Kraftstoffalterungsprodukte [82], [83].....	116
9.	Literaturverzeichnis.....	118

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Bekannte Ablagerungstypen und ihre Herkunft [1]; [53]; [59]; [55]	11
Abbildung 1-2: Mittels GCxGC-MS bestimmte Gehalte von einzelnen Strukturgruppen in einem B7-Dieselmotorkraftstoff nach DIN EN 590 [8].....	13
Abbildung 1-3: Reaktionsschritt 1 nach PEDLEY: radikalische Oxidation eines Phenalens zu Phenalenon [2], [3], [4], [5]	14
Abbildung 1-4: Reaktionsschritt zwei nach PEDLEY: elektrophiler Angriff des Phenalenons auf ein Alkylindol [2], [3], [4], [5], [14].....	16
Abbildung 1-5: Hauptreaktionsstadien der Ablagerungs- und Sedimentbildung nach Stavinoha.....	17
Abbildung 1-6: Bildung eines FAME-Dimers in einer baseninduzierten Acyloinkondensation am Beispiel des Ölsäure-Methylesters [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38]	18
Abbildung 1-7: Zersetzung und radikalische Oligomerbildung über den Peroxid-Weg aus FAME am Beispiel des LME [1], [39].....	19
Abbildung 1-8: Mechanismus der Ablagerungsbildung aus einem EHN-Nef-Addukt und PIBSI zum Imin [29]	22
Abbildung 1-9: Beispielhafte terminale Reaktionsprodukte voranschreitender Oxidationsprozesse an linearen Kohlenwasserstoffen.....	25
Abbildung 1-10: 3D-Bild des DW10C-Motors [75].....	28
Abbildung 2-1: Thermoblöcke und Temperaturregler ohne Begasungseinrichtung.....	29
Abbildung 2-2: Klemmprüfkörper und seine Einzelteile.....	31
Abbildung 2-3: Kraftstoffflussschema im Open Loop Verfahren.....	32
Abbildung 3-1: Konfokal Mikroskop Nanofocus μ surfexplorer links; Laserscanning Mikroskop Keyence rechts.....	34
Abbildung 3-2: Fokusermittlung in einer Ebene	35
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [108]	36
Abbildung 4-1: Referenzreihe mit WB0 8203	38
Abbildung 4-2: Referenzreihe mit Schichtdicken von fossilem Dieselmotorkraftstoff WB0 8203.....	38
Abbildung 4-3: Schichtdicken der Referenzversuche mit WB0 8203	39

Abbildung 4-4: A: GCxGC-MS-Chromatogramm des frischen WB0 8203; B: GCxGC-MS-Klassifikation der Spezies des frischen WB0 8203; C:GCxGC-MS- Chromatogramm des bei 150°C über 120 h gealterten WB0 8203 D:GCxGC-MS-Klassifikation der Spezies des bei 150 °C über 120h gealterten WB0 8203	40
Abbildung 4-5: GCxGC-MS-Strukturgruppenanalyse des frischen WB0 8203	41
Abbildung 4-6: Kraftstoffalterungsprodukte [79]	42
Abbildung 4-7: Zyklische, aliphatische und aromatische Grundkörper der detektierten Kraftstoffalterungsprodukte [81].....	43
Abbildung 4-8: FTIR-Spektren des frischen WB0 8203 (schwarz) und 120 h bei 150 °C gealterten Kraftstoff (rot)	44
Abbildung 4-9: Ablagerungsschichtdicken der Versuchsreihe mit 7% FAME Anteil	47
Abbildung 4-10: Abklingendes Ablagerungsbildungsverhalten von B0 bis B30	48
Abbildung 4-11: Mit dem FAME-Gehalt ansteigende Fließfähigkeit von Ablagerungen am Glasboden in den gealterten Kraftstoffen	48
Abbildung 4-12: Anstieg des FAME-Gehaltes aufgrund der Verdampfungsverluste leichtsiedender Komponenten	50
Abbildung 4-13: Verdampfungsverluste und prozentuale Erhöhung des FAME-Gehaltes der gealterten Blendkraftstoffe	51
Abbildung 4-14: Ablagerungsschichtdicken der Blendsversuche	52
Abbildung 4-15: HVO-FAME-Blends nach 384h Alterung	53
Abbildung 4-16: Aufnahmen der Prüfplättchen mit HVO-FAME-Blends gebildeten Ablagerungen	54
Abbildung 4-17: Zusammensetzung der verwendeten DDSA-Komponente [87].....	56
Abbildung 4-18: Ablagerungsbildung im Labor- und Prüfstandsversuch des CEC-Referenzkraftstoffes DW10-C 7907 mit und ohne seifenbildende Zusätze	57
Abbildung 4-19: Leckagetemperaturen der Prüfstandsversuche aus DL18,DL16, DL13 und DL14	58
Abbildung 4-20: Zwischenplatte aus DL13 mit seifenartigen Ablagerungen.....	58
Abbildung 4-21 Entstehung seifenartiger Ablagerungen aus carboxylartigen und natriumhaltigen Kraftstoffzusätzen [43], [1]	59
Abbildung 4-22: Mögliche Strukturformel einer DDSA-Na-Mizelle	60

Abbildung 4-23: Schematischer Mizellenzerfall einer DDSA-Na-Mizelle bei Scherbeanspruchung	60
Abbildung 4-24: ICP-OES-Analyse zum Vergleich von eingesetztem Frischöl und Gebrauchtöl	62
Abbildung 4-25: Schichtdicken des WB0 8203 unter Zusatz von 5 % Gebraucht- bzw. Frischöl	63
Abbildung 4-26: WB0 8203 Probe(708) ohne Schmierölzusatz links und WB0 8203 mit 5 % Frischöl Shell Rimula R4L (711) rechts	64
Abbildung 4-27: Einfluss ansteigender 2-EHN-Dosierungen auf die Ablagerungsschichtdicke [79]	65
Abbildung 4-28: Ablagerungsschichtdicken der Main- und Premiumkraftstoffe.....	67
Abbildung 4-29: Schichtdicken der Referenzversuche (WB0 8203) im Vergleich zu TK3.P1 Kraftstoff in Premiumqualität	68
Abbildung 4-30: Zusammensetzung des getesteten Arctic-Dieselmotorkraftstoffes 8408 nach Substanzklassen	70
Abbildung 4-32: Arctic-Dieselmotorkraftstoffe vs. WB0 8203	71
Abbildung 4-33: Aufnahmen der Proben 230-237.....	72
Abbildung 4-34: Schichtdicken der Proben mit täglich 18 h Heizphase und 6 h Abkühlphase und einer Gesamtheizdauer von 120 h.....	73
Abbildung 4-35: Ablagerungsschichtdicken der Versuche mit Kraftstoffauffrischung ..	75
Abbildung 4-36: Einfluss einer Inertgasüberschichtung am Beispiel von B0-Dieselmotorkraftstoffen.....	76
Abbildung 4-37: Belagsschichtdicken auf den Zwischenplatten mit und ohne Inertisierung.....	78
Abbildung 5-1: Spaltmodell in Explosionsansicht.....	85
Abbildung 6-1: Spaltmodell mit Pin (links) und Querschnitt von Spaltmodell mit Pin (rechts).....	87
Abbildung 6-2: Spaltgeometriemodell im Schnitt (links) und Modell für die Simulation (rechts).....	88
Abbildung 6-3: Stromlinien der Rezirkulation im Auslassbereich des Spaltgeometriemodells.....	88

Abbildung 6-4: Optimierter Auslassbereich(Diffusor) des Spaltgeometriemodells (links) und originales, in Anlehnung an realen Injektorgeometrien, Spaltmodel (rechts)90

Abbildung 6-5: Ablagerungen auf Stiften mit einer Spaltlänge von 10mm: diffusorartige Auslassgeometrie (links) und Stift mit originalen Auslassbereich und starken Ablagerungen (rechts).....92

Abbildung 6-6: Stift mit Ablagerungen aus diffusorartigen Geometrie links mit einer Spaltlänge von 4mm und Stift mit Ablagerungen aus Geometrie mit originalen Auslassbereich (nicht optimiert) rechts mit einer Spaltlänge von 4mm93

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Motordaten des im CEC DW10C-Test (Internal Diesel Injector Deposit Test) verwendeten Testmotors [74], [75].....	27
Tabelle 2-1: Standardversuchsbedingungen	30
Tabelle 2-2: Betriebsparameter des ESPST.....	33
Tabelle 4-1: Zwischenplatten mit Ablagerungen nach 200h aus DL1 und DL2	39
Tabelle 4-2: Überblick über die Prüfstandsversuche mit Blendkraftstoffen.....	51
Tabelle 4-3: Überblick über die Prüfstandsversuche mit Seifenbildnern.....	55
Tabelle 4-4: Analysedaten des eingesetzten Mehrbereichs-Schmieröls.....	61
Tabelle 4-5: Zwischenplatten mit Ablagerungen nach 200h aus DL1 und DL16	63
Tabelle 4-6: Analysedaten der getesteten Kraftstoffe in Main- und Premiumqualität	66
Tabelle 4-7: Zwischenplatten mit kaum sichtbaren Ablagerungen nach 200h aus DL3 und DL4	77
Tabelle 4-8: Auszug der Ergebnisse zur Oberflächengüte und zum Material-Beschichtungseinfluss aus [94]	82
Tabelle 6-1: Globale Simulationsbedingungen	89

Abkürzungsverzeichnis

B100	Biodiesel (100 Vol-% FAME)
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CZ	Cetanzahl
CR	Common-Rail
CRS	Common-Rail-System
DDSI	Dodecanyl succinimide
DDSA	Dodecanyl succinic acid
DIN	Deutsches Institut für Normung
DL	Dauerlauf
DK	Dieselmotorkraftstoff
DLC	Diamond like Carbon
EG	Europäische Gemeinschaft
EN	Europäische Norm
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
ESPST	Einspritzsystemprüfstand
EU	Europäische Union
FAME	Fatty acid methyl ester (Fettsäuremethylester)
GCxGC	2-dimensionale Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HD	Hochdruck
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil
HB7	HVO mit 7 Vol.-% FAME
HB10	HVO mit 10 Vol.-% FAME
HB15	HVO mit 15 Vol.-% FAME
HB20	HVO mit 20 Vol.-% FAME
HB30	HVO mit 30 Vol.-% FAME
IDID	Internal Diesel Injector Deposits
LKV	Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
MS	Massenspektrometrie
NKW	Nutzfahrzeug

PIBSI	Polyisobutylensuccinimid
RME	Rapsölmethylester
PKW	Personenkraftwagen
ppm	Parts per million
SME	Sojaölmethylester
SMORS	Soluble-macromolecular-oxidatively-reactive species
THF	Tetrahydrofuran
ULSD	Ultra low sulfur diesel
WDK	Diesekraftstoff in Winterqualität
WB0	Fossiler Diesekraftstoff ohne FAME-Zusatz in Winterqualität
B7	Diesekraftstoff mit 7 Vol.-% FAME
B10	Diesekraftstoff mit 10 Vol.-% FAME
B15	Diesekraftstoff mit 15 Vol.-% FAME
B20	Diesekraftstoff mit 20 Vol.-% FAME
B30	Diesekraftstoff mit 30 Vol.-% FAME

1. Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen und deren Quellen im Dieselkraftstoff

In der Fachliteratur wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Ablagerungsquellen und Reaktionspfade hinsichtlich der Bildung reaktiver und an der Ablagerungsbildung beteiligter Kraftstoffkomponenten berichtet. Eine Übersicht verschiedener Ablagerungstypen und ihrer Quellen sind in Abbildung 1-1 dargestellt [1]; [53]; [59]; [55].

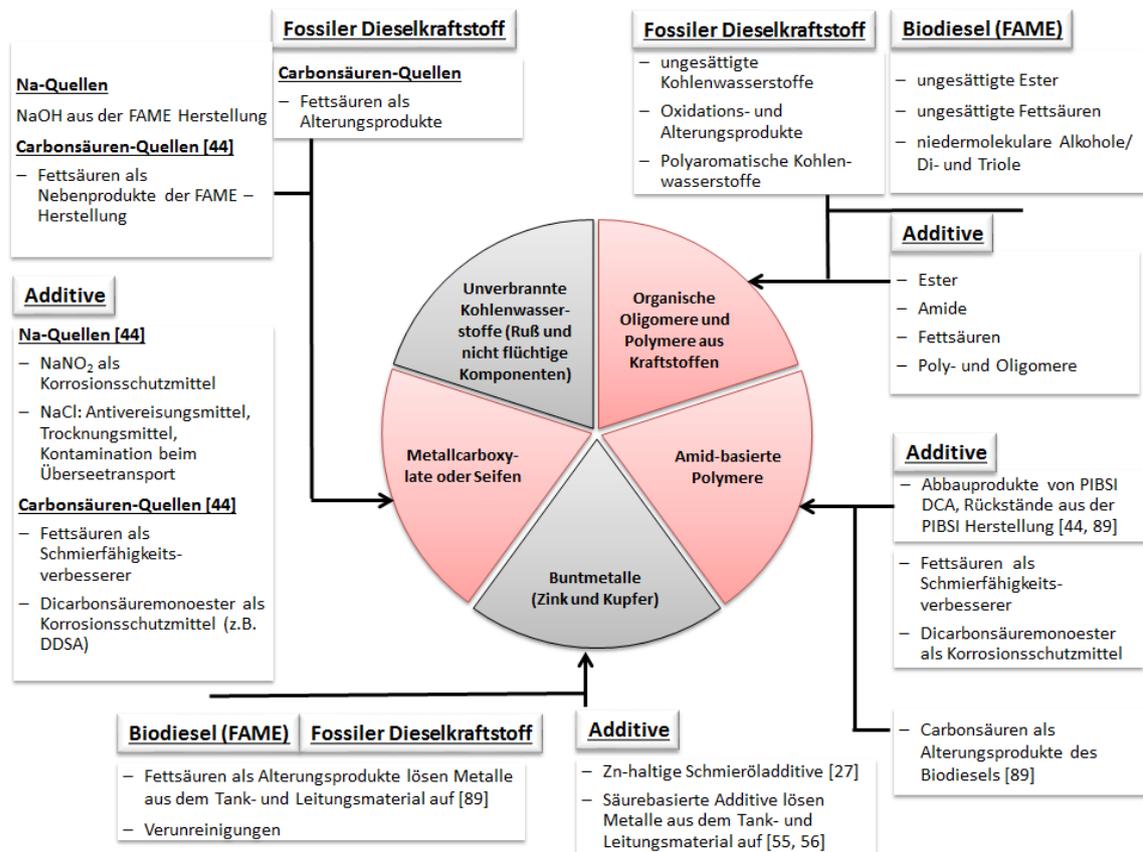


Abbildung 1-1: Bekannte Ablagerungstypen und ihre Herkunft [1]; [53]; [59]; [55]

Den potentiell kritischsten Ablagerungstyp stellen Metallcarboxylate (Seifen) dar. Als Quellen sind Alkali- sowie Erdalkali- Metalle und Zink (Na, K, Ca [8], [12], [34], [39], [46], [62], [63], Zn [8], [11], [29], [58], [21]) identifiziert worden, die insbesondere mit Dicarbonsäuren (z.B. DDSA) unter Seifenbildung reagieren. Trotz der relativ „weichen“ Konsistenz dieser Ablagerungen, wurden in Einspritzprüfstandtests bei entsprechend dotierten Kraftstoffen nach kurzer Zeit Beeinträchtigungen im Betriebsverhalten der Injektoren beobachtet. Als weitere IDID-Quelle werden kurzkettige Anteile (Verunreinigungen) in Detergentien der PIBSI-Klasse (Polyisobutylsuccinimid) 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. Kraftstoffe mit Zusatz von DDSI führten am Einspritzprüfstand ebenfalls innerhalb kürzester Zeit zu Betriebsstörungen [1].

Ursächlich für die Bildung oxidativer Ablagerungen in fossilem Dieseldieselkraftstoff (B0) sind bestimmte reaktive Kohlenwasserstoffstrukturen des Kraftstoffes selbst. Als Ablagerungsursache wurden hochmolekulare Alterungsprodukte bestimmter aromatischer Kohlenwasserstoffe (insbesondere Naphthobenzole) identifiziert [1]. Bestimmte Additive wie z.B. der Cetanzahlverbesserer 2-EHN können die Ablagerungsbildung fördern.

Neben dem fossilen Dieseldiesel wird auch Biodieseldiesel als Ablagerungsquelle aufgeführt. Die geringere Oxidationsstabilität des FAME gegenüber DK(B0) führt dazu, dass pro Zeiteinheit mehr Oxidations- und Polymerisationsprodukte bei der Alterung entstehen. Omori [28] konnte mit der FTIR-Spektroskopie FAME-Strukturen auf den Injektorenbauteilen identifizieren und eine starke Ablagerungsbildung im Feldtest bei Nutzung von FAME aufzeigen. Dieses Verhalten konnte auch am Einspritzprüfstand unter bestimmten Randbedingungen (Closed Loop Tests) für FAME-Blends beobachtet werden. Krahl et al. berichten in [27], [18], [19] ebenfalls über die Oligomerbildung in den Biokraftstoffen, welche mittels der UV-Vis-Spektroskopie untersucht und nachgewiesen werden konnte. Ogawa in [40] hat mit Hilfe der GPC die Fraktionierung eines gealterten Biodiesels durchgeführt und mit ESI-MS (Elektronen-Spray Ionisation Massenspektroskopie) FAME-Dimere C34-C38 identifizieren können.

Weiterhin wurden Kraftstoffgemische (Blends) hinsichtlich ihres Potenzials zur Ablagerungsbildung untersucht.

1.1 Kraftstoffbestandteile als Ablagerungsquellen

1.1.1 Fossiler Dieseldieselkraftstoff

Fossiler Dieseldieselkraftstoff enthält mehr als 500 verschiedene Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge und Struktur. Der Gehalt an n- und iso-Paraffinen, Naphthenen und Mono- sowie Polyaromaten unterliegt damit keinem festen Wert,

sondern gewissen Spannweiten. In früheren Untersuchungen [1], [2], [3], [4] wurden bereits 1987, 1992 [5] und 1995 [6] die Sediment- und Ablagerungsbildungsmechanismen des fossilen Dieseldieselkraftstoffes erforscht. In Abbildung 1-2 ist die mittels GCxGC-MS bestimmte Zusammensetzung eines repräsentativen B7-Dieseldieselkraftstoffes nach DIN EN 590 dargestellt [7].

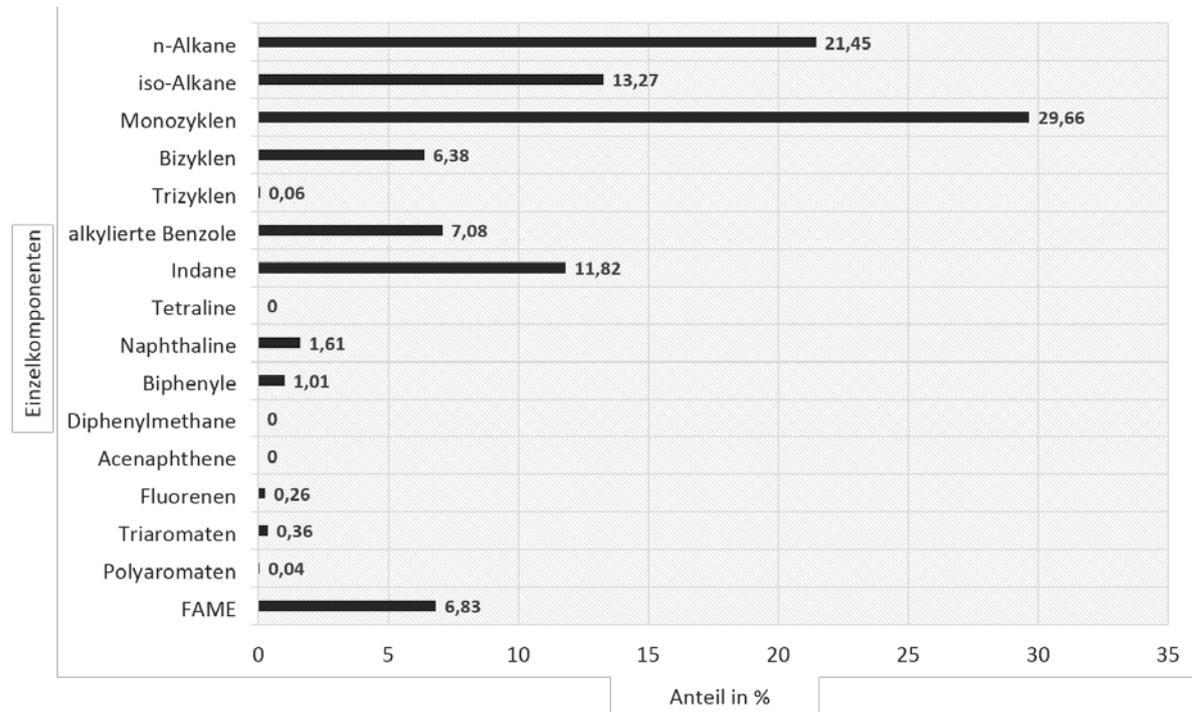


Abbildung 1-2: Mittels GCxGC-MS bestimmte Gehalte von einzelnen Strukturgruppen in einem B7-Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 [7]

Nach den Untersuchungen von PEDLEY und HILEY führt die Oxidation von Mehrkernaromaten mit Sauerstoff zur Entstehung polarer Ketone der Mehrkernaromaten. Diese Ketone können sich dann mit anderen polaren Kraftstoffkomponenten, wie z.B. Indolen zu höhermolekularen Alterungsprodukten verbinden [8].

Bei dem in Abbildung 1-3 dargestellten Reaktionsmechanismus handelt es sich um eine Autoxidationsreaktion. Auf der Basis des in [8] dargestellten Mechanismus ergibt sich für diesen Alterungsprozess der folgende, leicht modifizierte Mechanismus (Abbildung 1-3).

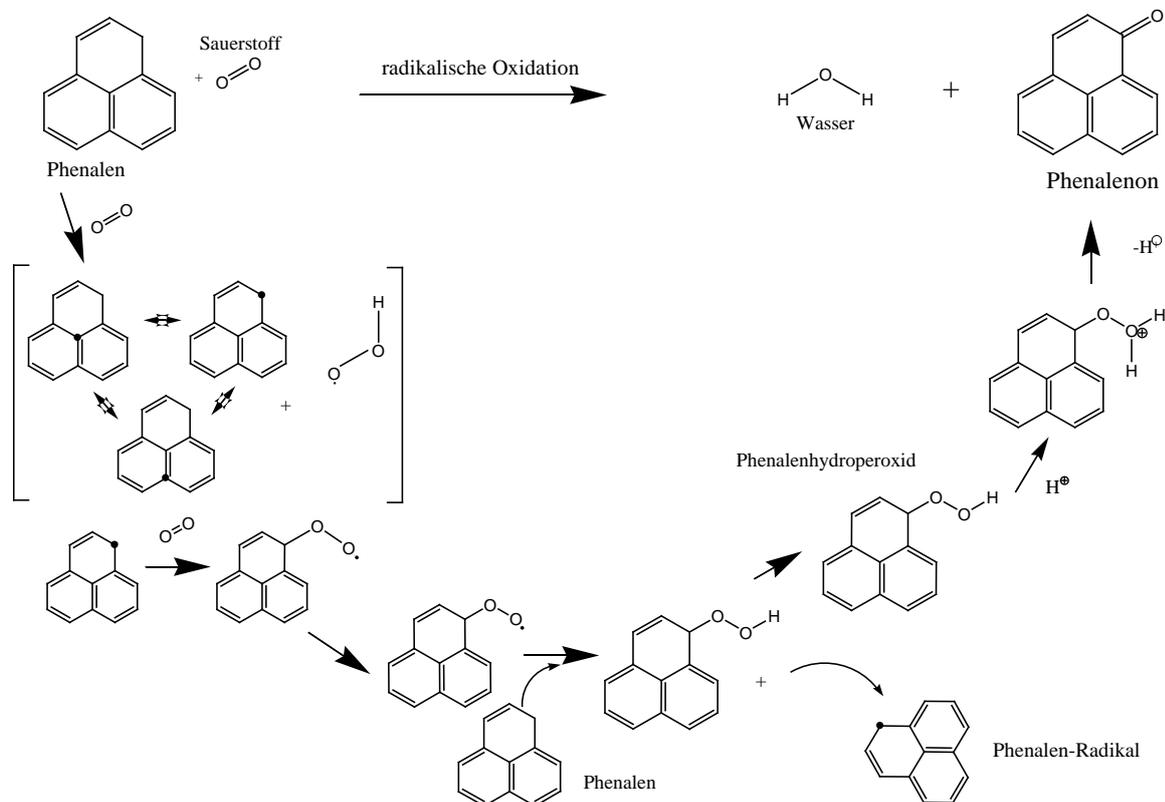


Abbildung 1-3: Reaktionsschritt 1 nach PEDLEY: radikalische Oxidation eines Phenalens zu Phenalenon [1], [2], [3], [4]

Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Umsetzung von Mehrkernaromaten (hier Phenalen) mit Sauerstoff, der im Kraftstoff in gelöster Form vorliegt. Über eine radikalische Oxidation wird das Phenalen zunächst intermediär (vermittelnd) zum Phenalenhydroperoxid umgesetzt. Anschließend zerfällt das instabile Peroxid zum Keton, Phenalenon und Wasser als Nebenreaktionsprodukt. Die Peroxide bewirken durch ihren Zerfall eine zusätzliche Katalyse der Reaktion.

Polyaromatische Radikale können aufgrund zahlreicher benachbarter Alkylgruppen im Molekül gut durch Hyperkonjugation stabilisiert werden [9], [10]. Deshalb sind diese Verbindungen reaktiv gegenüber dem schon bei Raumtemperatur radikalisch

vorliegenden Sauerstoff. Das entstandene Reaktionsprodukt Phenalenon ist als polyaromatisches Keton durch den molekular gebundenen Sauerstoff (Ladungsschwerpunkt durch erhöhte Elektronegativität) reaktiver gegenüber anderen polaren Kraftstoffkomponenten und kann weitere Reaktionen eingehen. Diese Oxidationsprodukte werden als kraftstofflösliche SMORS (Soluble-Macromolecular-Oxidatively-Reactive-Species) bezeichnet. Sie werden als reaktive Vorläufer der Ablagerungsmoleküle betrachtet und wurden bereits mit verschiedenen Methoden in gealtertem Kraftstoff nachgewiesen [11], [12]. Sie enthalten hohe Gehalte an Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel [13].

Der zweite Teilschritt des von Pedley vorgeschlagenen Mechanismus stellt einen elektrophilen Angriff des Phenalenons an einem Alkylindol unter Säurekatalyse dar. Es entstehen substituierte Indolyphenalene, die kraftstoffbedingte Ablagerungsmoleküle darstellen. Polare Kraftstoffkomponenten wie Indolderivate können in C₂- und C₃-Position angegriffen werden, wobei der Angriff an C₂ aufgrund besserer Mesomeriestabilisierung des intermediären Alkylindolyl-Kations wahrscheinlicher ist [14]. Trotz des geringen Gehaltes polarer Heteroverbindungen im Kraftstoff, spielt deren Verfügbarkeit eine wichtige Rolle in den Entstehungsmechanismen der Ablagerungsmoleküle [13]. Aus dem zweiten Reaktionsschritt können zwei verschiedene Arten von Ablagerungsmolekülen entstehen (Abbildung 1-4). In [8] wird nur ein mögliches Ablagerungsmolekül schematisch dargestellt, wobei die mechanistischen Hintergründe und die Angriffsmöglichkeiten in der C₂- und der C₃-Position des Alkylindols außer Acht gelassen wurden. Der Bildungsmechanismus vom Ablagerungsoligomer II ergibt sich aus dem Angriff in C₃-Position und erfordert die Anwesenheit eines Nucleophils. In Abbildung 1-4 steht dafür beispielhaft ein Hydroxidion, wie es aus der Autoprotolyse des in Reaktionsschritt 1 (s. Abbildung 1-3) entstandenen Wassers stammen kann. Die entstandenen Ablagerungsmoleküle sind kraftstoffunlöslich und haben Molmassen von 295 bis 525 g/mol (ohne Alkylreste) [13].

In [15] konnte gezeigt werden, dass Dieseldieselkraftstoffe mit erhöhten Carbazol- und Indolgehalten eine höhere Neigung zur Ablagerungsbildung zeigten. Der von PEDLEY vorgeschlagene Mechanismus wurde u.a. durch STAVINOHA in [6] bestätigt.

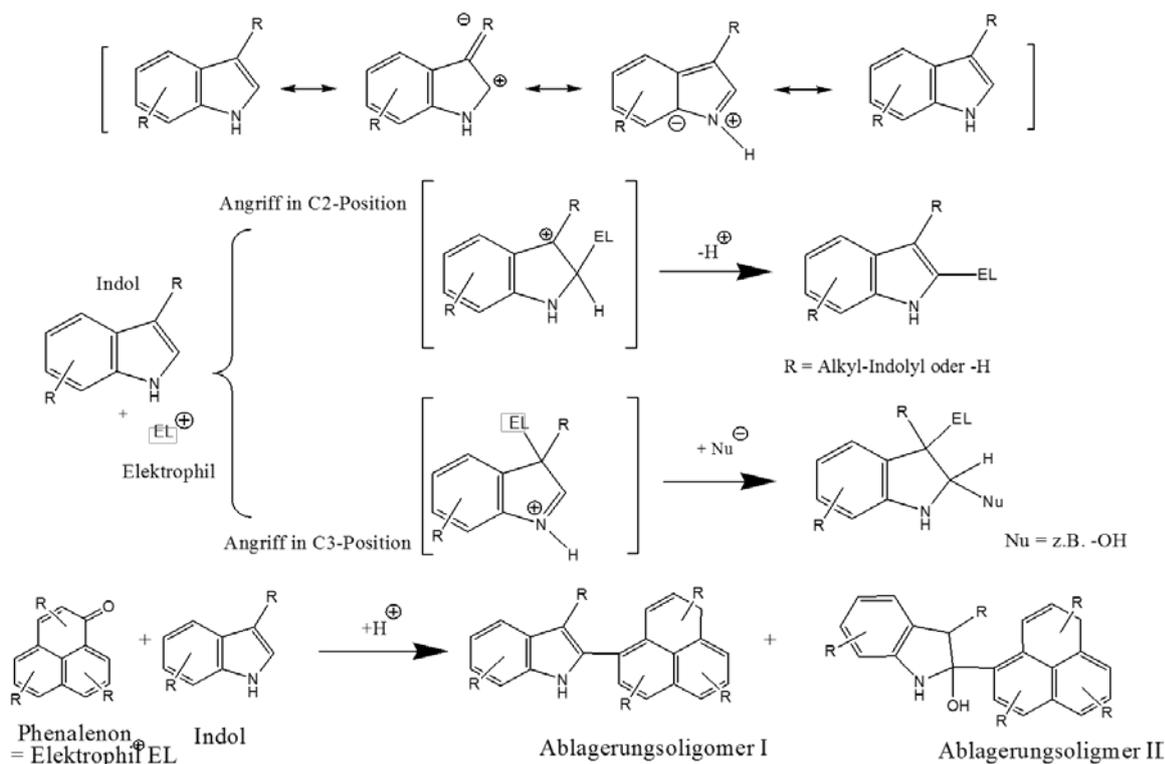


Abbildung 1-4: Reaktionsschritt zwei nach PEDLEY: elektrophiler Angriff des Phenalenons auf ein Alkylindol [1], [2], [3], [4], [14]

Die dort durchgeführte Dotierung des Kraftstoffes mit Peroxiden (autoxidative Zwischenprodukte) führte zu einer Erhöhung der Ablagerungsdicke auf heißen Metalloberflächen. Nach STAVINOHA wurde für kraftstoffbedingte Ablagerungen die folgende Terminologie eingeführt [6], [13] (vgl. Abbildung 1-5):

Mikropartikel: Unlösliche, filtrierbare Partikel wie z.B. Gum
 Sedimente: Sedimentierende Agglomerate
 Oberflächenablagerungen: Kraftstoffunlösliche Produkte, die durch Autoxidation, thermische Oxidation und Pyrolyse auf heißen Metalloberflächen entstehen

Zum Entstehungsmechanismus der Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen geht STAVINOHA [6] davon aus, dass zunächst unlösliche Substanzen (Mikropartikel) in der flüssigen Phase Agglomerate bilden. Durch die voranschreitende Agglomeration kommt es zum Absetzen der bis auf 1-3 μm großen Schwebepartikel auf der heißen Metalloberfläche, welche dann Ablagerungsschichten ausbilden.



Abbildung 1-5: Hauptreaktionsstadien der Ablagerungs- und Sedimentbildung nach Stavinocha

1.1.2 Biodiesel (FAME)

Kommerzieller Dieseldieselkraftstoff in Tankstellenqualität kann nach DIN EN 590 bis zu 7 Vol.-% Fettsäuremethylester (FAME) enthalten. Als biogene Blendkomponente kann er die IDID-Bildung fördern sowie als Initiator für Autoxidationsreaktionen fungieren [18]. Durch den molekular gebundenen Sauerstoff der Estergruppen der FAME-Moleküle ist Biodiesel im Vergleich zu fossilem Dieseldiesel ein Kraftstoff mit erhöhter Polarität. In [19], [20], [21] wird Biodiesel als Ablagerungsquelle beschrieben. Die Voralterung von Biodiesel etwa durch Transport- und Lagerbedingungen wirkt sich auf die Säurezahl des FAME aus und bestimmt das Belagsbildungspotential [21], [19], [20], [22], [23], [24], [25]. In [27], [28] wurde berichtet, dass FAME keine besonders signifikante Ablagerungsbildung oder gar eine Beeinträchtigung im Motorbetrieb hervorruft. In anderen Publikationen [24] wird davon berichtet, dass Blends mit hohem Biokraftstoffanteil (B30) geringere Ablagerungsmengen als Kraftstoffe mit niedrigerem Biokraftstoffgehalt bilden. Aufgrund der erhöhten Polarität kommt es zu geringeren Ablagerungsschichtdicken, da die Löslichkeit für Ablagerungen durch den polaren FAME erhöht ist. Hochmolekulare polare Alterungsprodukte können deshalb besser in Lösung gehalten werden [1].

Fettsäure-Methylester enthalten abhängig vom pflanzlichen Ursprung der enthaltenen Triglyceride unterschiedliche Fettsäuremuster. Die Anzahl von oxidativ instabilen, ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen variiert zwischen den unterschiedlichen Pflanzenölen stark. Sie bestimmt laut McCORMICK die Oxidationsrate des FAME [26]. Als Folge der oxidativen Kraftstoffalterung bilden sich kraftstofflösliche Derivate aus, deren Kettenlänge und Molekülgröße in Folgereaktionen anwachsen und polymerartige Strukturen bilden können. Bei der Bildung vernetzter Oligomere kommen entsprechend der chemischen Umgebung (Anwesenheit von Wasser, Sauerstoffverfügbarkeit, Säurezahl) unterschiedliche Reaktionsmechanismen in Frage. Der mechanistische Ablauf der FAME-Oxidation und die nachfolgende Bildung von

Ablagerungen auf Injektorbauteilen wird von OMORI [21] wie folgt beschrieben. Induziert durch die Anwesenheit von Wasser können zwei FAME-Moleküle in einer Acyloinkondensation dimerisieren und räumlich vernetzte Oligomere ausbilden (Abbildung 1-7). Dieser Mechanismus ist neben der Autoxidation oder der Aldolkondensation [1] einer der möglichen Reaktionsabläufe, die zur Bildung von Sedimenten und Ablagerungen aus Biodiesel führen könnten.

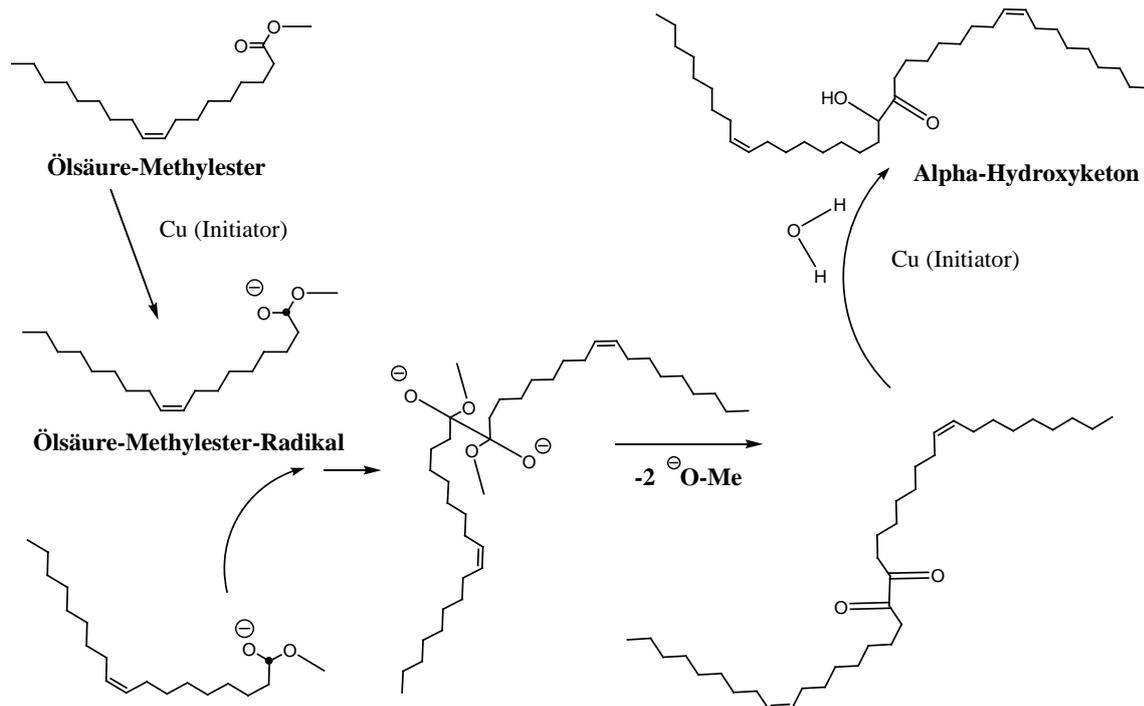


Abbildung 1-7: Bildung eines FAME-Dimers in einer baseninduzierten Acyloinkondensation am Beispiel des Ölsäure-Methylesters [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38]

In Abbildung 1-8 ist ein weiterer Mechanismus dargestellt, nach welchem die Oxidationsprodukte des FAME in kurz-kettige Reaktionsprodukte zerfallen oder auf radikalischem (Peroxidzerfall) Wege zu Dimeren und Oligomeren reagieren können. [1] Ein Oxidationsprozess, wie er in Abbildung 1-8 dargestellt ist, kann beispielsweise durch UV-Strahlung, Wärme, Wasser oder katalytisch aktiven Metallspuren ausgelöst werden [1], [40]. Die Menge der entstehenden Peroxide bestimmt bei Autoxidationsprozessen die Länge der Induktionszeit der Weiterreaktionen und den weiteren Reaktionsverlauf [41], [42]. Obwohl Biodiesel oxidativ deutlich instabiler ist als fossiler Dieselmotorkraftstoff [43], ist sein Anteil an der Ablagerungsbildung auf heißen Metalloberfläche laut Untersuchungen von LACEY an Motorprüfständen sehr gering. In Versuchen mit B10- und B30-Kraftstoff

konnten keine signifikanten Ablagerungsmengen festgestellt werden. Bei Kraftstoffgemischen wurde ein Zusammenhang zwischen der Belagsdicke und der Oxidationsstabilität der getesteten Biodieselblends festgestellt. [44]

Unter Sauerstoffausschluss kann FAME bei hohen Temperaturen thermische Pyrolyseprozesse durchlaufen. Aus dieser Reaktion entstehen Dimere ohne Sauerstoffbrücken und kurzkettige Reaktionsprodukte. [45]

FANG und McCORMICK [46] haben publiziert, dass das Maximum der Sedimentbildung von Biodieselblends bei einer FAME-Konzentration von 20 % (B20-Effekt) auftritt.

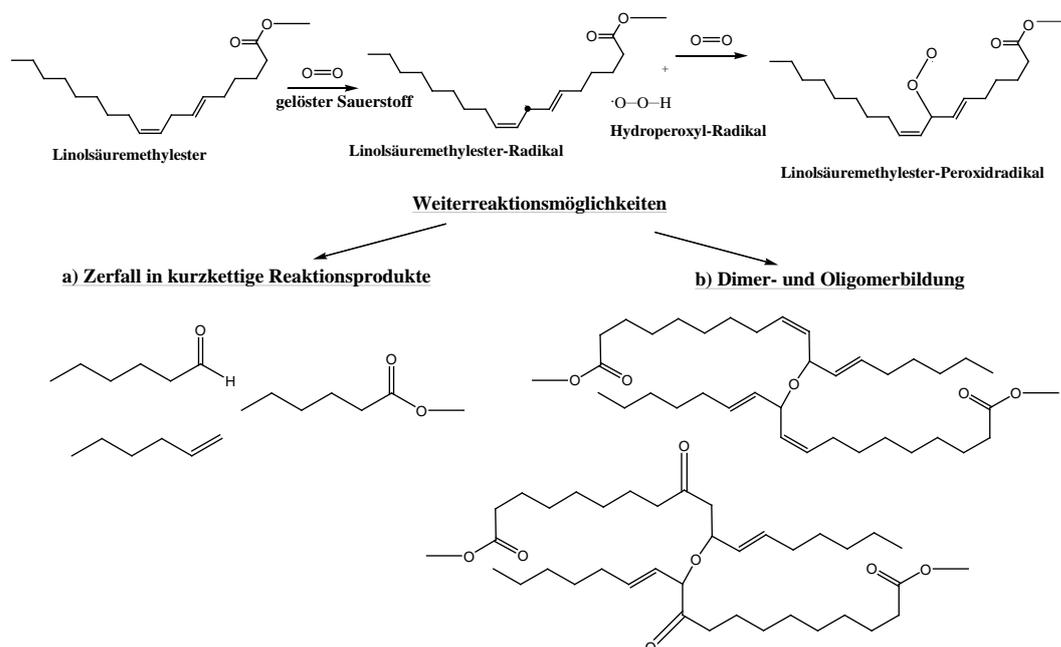


Abbildung 1-8: Zersetzung und radikalische Oligomerbildung über den Peroxid-Weg aus FAME am Beispiel des LME [1], [39]

Dieser Effekt war jedoch nur in schwefelfreiem DK (ULSD) beobachtet worden und basiert auf spektralen Analysen gealterter Kraftstoffe, bei denen die Menge der gebildeten Sedimente untersucht wurde. Die dort eingesetzten Versuchskraftstoffe waren ULSD und GtL. KRAHL [47] und OMORI [21] konnten diesen Anomalieeffekt in ihren Untersuchungen bestätigen. Jedoch variiert die Lage des Maximums u.a. in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, Polarität und Oxidationsstabilität des eingesetzten FAME, den Löslichkeitseigenschaften des fossilen Dieselmotorkraftstoffes und des eingesetzten Additivpaketes im Blendkraftstoff [47]. Bei den in [20] durchgeführten Untersuchungen wurde beispielsweise ein Maximum bei 5 % RME-Konzentration in ULSD-Grundkraftstoff gefunden. [1]

In den Versuchen von Omori wurde festgestellt, dass der Motorbetrieb mit nicht gealtertem, normgerechtem Biodiesel unproblematisch in Hinsicht auf die Ablagerungsbildung ist.

Als Erklärung für das Auftreten des B20-Effektes wird die Löslichkeit der Sedimente und Ablagerungsmoleküle im Biokraftstoff angeführt. Die Alterungsprodukte des FAME und des fossilen Diesels sind ineinander löslich. Dadurch kommt es zur Agglomeration der Oligomere beider Kraftstoffe und einer Erhöhung der Sedimentmasse ab einem FAME-Anteil über 5 %. Mit steigendem Anteil von Fettsäure-Methylester steigt auch die Polarität der Kraftstoffmatrix. Die Löslichkeit der sauerstoffhaltigen Oligomere im Grundkraftstoff steigt deshalb ebenfalls an. Ab einem FAME-Gehalt von 30 % werden die aus der Kraftstoffalterung gebildeten Sedimente deshalb nahezu vollständig gelöst. Auch die unterschiedliche Qualität verschiedener Biodieselchargen wurde in [46] und [26] als Erklärung herangezogen. Laut FANG und McCORMICK kommt es bei Blends mit einem FAME-Anteil von 5 – 30 % zwar zu einer Erhöhung der Sedimentmasse, jedoch können die gebildeten Sedimente durch den relativ niedrigen Anteil polaren Biodiesels nicht ausreichend gelöst werden. [46]

Durch den Zusatz von Biodiesel verändert sich auch die Gestalt der auf Bauteilen gebildeten Ablagerungsschichten. FAME kann die festen Beläge, die fossiler Dieselmotorkraftstoff bildet, lösen und durch Migration seiner Oligomere in die Ablagerungsschichten deren Quellung bewirken. Die Ablagerungen werden voluminöser und bilden klebrige, hochviskose Filme mit optischem Glanz. Da dieser Effekt auch die Fließfähigkeit der Beläge erhöht, kann es mit steigendem Biodieselgehalt zur Ablösung der Ablagerungen kommen. Bislang konnte jedoch keine vollständige Erklärung für den B20-Effekt gefunden werden [48] [1].

1.2 Additive

Durch den Einsatz von Additiven zur Anpassung der Kraftstoffeigenschaften an die DIN EN 590 werden chemische Verbindungen in die Kohlenwasserstoffmatrix gebracht, deren Eigenschaften sich hinsichtlich Polarität und Reaktivität von Bestandteilen des Grundkraftstoffs unterscheiden. Bereits in sehr geringen Konzentrationen können sie die Kraftstoffeigenschaften gezielt verbessern. Der Einsatz von Additiven kann einerseits

durch unerwünschte Nebenreaktionen die Ablagerungsbildung begünstigen, andererseits aber auch die Ablagerungsbildung reduzieren.

U.a. wird in verschiedenen Publikationen [46], [49], [25], [18], [23] die Ablagerungsbildung durch den Cetanzahlverbesserer 2-Ethylhexylnitrat und die dabei auftretenden Effekte beschrieben. Fang [46] geht davon aus, dass bei Dieselmotorkraftstoffen mit biogenen Kraftstoffanteilen (FAME) eine Deaktivierung natürlicher Oxidationsinhibitoren durch 2-EHN stattfindet. Arters [49] hat in Versuchen mit Gemischen aus 2-EHN (Initiator für Ablagerungsbildung) und Hexadecan (paraffinische Modell-Kraftstoffmatrix) Ablagerungsbildung beobachten können. Laut [23] und [18] tritt die durch EHN verursachte Ablagerungsbildung nur bei erhöhten Konzentrationen über 1000 ppm auf. In Abbildung 1-8 wird ein möglicher Bildungsmechanismus für Ablagerungen aus 2-EHN und PIBSI vorgeschlagen.

Im alternden Kraftstoff kann die baseninduzierte Deprotonierung des α -Kohlenstoffatoms vom 2-EHN eine Umwandlung der Verbindung zu einem Keton in einer Nef-Reaktion auslösen [29]. Die terminale Aminogruppe des PIBSI kann anschließend mit dem Keton (Keto-Enol-tautomeres System) unter Wasserabspaltung zu einem Imin kondensieren. Der iminische Stickstoff besitzt eine erhöhte Basizität und kann mit elektrophilen Molekülen (z.B. Ketone) weiterreagieren und ein räumlich verzweigtes Netzwerk bilden, das Partikel und Ablagerungsschichten ausbilden kann.

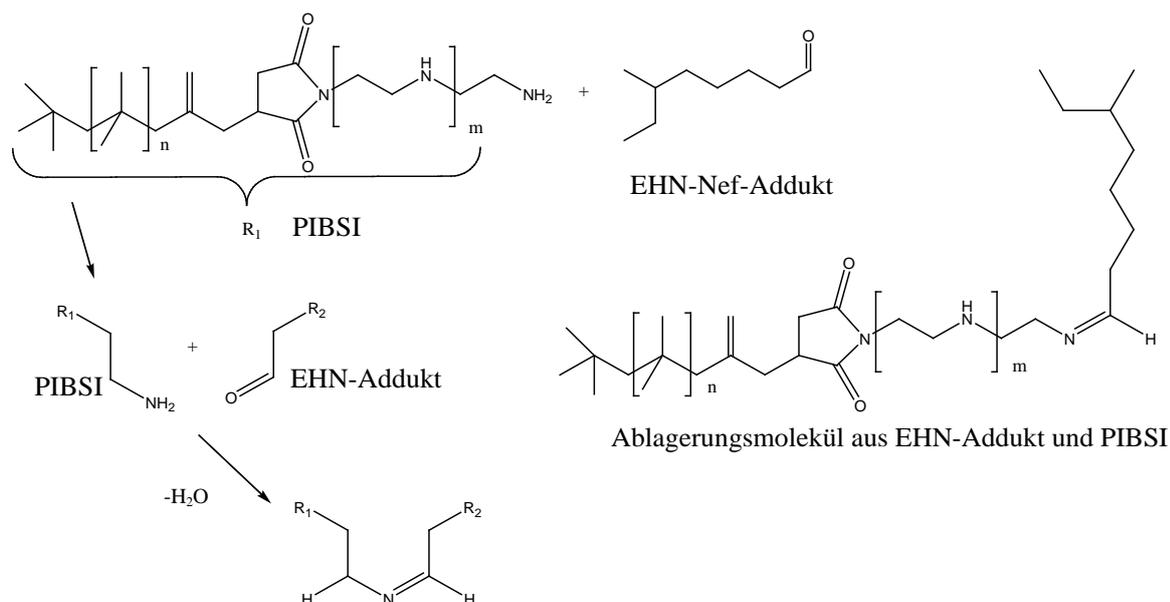


Abbildung 1-8: Mechanismus der Ablagerungsbildung aus einem EHN-Nef-Addukt und PIBSI zum Imin [29]

1.3 Metalle und Nichtmetalle

Bei der Herstellung, dem Transport und der Lagerung werden Kraftstoffe unterschiedlichen Umgebungsfaktoren ausgesetzt, die die Qualität und Zusammensetzung des Kraftstoffes vor der Verwendung im Motor beeinflussen und verändern können.

Die Haupteintragsquellen für Zink in den Kraftstoff liegen in der Tank- und Leitungskorrosion [27], [55], [57], [25], [17], sowie in Schmieröladditiven [27], [61], [6]. LACEY [25] geht von der Involvierung von Zink in Metallcarboxylaten oder oxidischen Ablagerungen an Spritzlöchern aus. Der Einfluss des Zn-Gehalts konnte in [27], [54], [55], [56], [57], [19], [20], [58], [25], [59], [60] auf die Ablagerungsbildung dargestellt werden. Die Ablagerungen ließen sich in zinkfreiem Kraftstoff und unter Verwendung von Detergentien zurückbilden [27], [54], [55], [56], [57], [19], [20], [58], [25], [59], [60].

Weiterhin wurde in verschiedenen Quellen eine Involvierung der Metalle Calcium (Schmieröladditive) [57], [61], [22], Kupfer (Tank- und Leitungskorrosion) [55], [25], [17], Magnesium (Schmieröladditive) [61] und Kalium an der Belagsbildung nachgewiesen [62]. Von Kupfer ist weiterhin bekannt, dass es die Ablagerungsbildung im FAME katalysiert [17]. Natrium als Katalysatorrest [59], [17] und Eiseneintrag aus abrasiven Verschleißvorgängen [63] konnten ebenfalls identifiziert werden. Leedham berichtet

weiterhin von einer Involvierung von Blei. Ein solcher Bleieintrag kann das Resultat von Tank- und Leitungskorrosion sein [55]. [1]

Durch analytische Untersuchungen von Ablagerungsoberflächen mittels REM-EDX und ToF-SIMS konnte im Projekt Kraftstoffveränderungen II die Beteiligung von Metallen an der Ablagerungsbildung bestätigt werden [1].

Durch Schmieröleintrag im Kraftstoff befindliche Mengen von Silicium und Phosphor konnten ebenfalls in den Ablagerungsoberflächen wiedergefunden werden [61], [22].

1.4 Seifenbildner als Ablagerungsquelle

Als Korrosionsschutzmittel und Schmierfähigkeitsverbesserer werden Mono- und Di-Carbonsäuren eingesetzt. Sobald im Kraftstoff Na-Ionen (oder anderer Metallionen) und Säuren (insbesondere Dicarbonsäuren) vorhanden sind, reagieren sie auch bei relativ niedrigen Temperaturen zu Metallcarboxylaten (Seifen). Dies geschieht u.a. in Pipelines, in Tanks und auch in Kraftstoffleitungen. Selbst Spurenkonzentrationen (0,5 mg/kg Na) führen bereits zur Seifenbildung. Die Reaktionspartner Na, K, Zn, Ca oder Mg können z. B. durch Schmieröleintrag in den Kraftstoff gelangen. Es kann vermutet werden, dass die entstehenden Carboxylate begrenzt im Kraftstoff löslich sind und dort Mizellen bilden, die zur Filterverstopfung führen können. Da die seifenähnlichen Ablagerungen vermehrt in Injektoren auftreten, ist weiterhin zu vermuten, dass diese Carboxylate durch die Reibung und/oder hohe Temperaturen im Injektor zerstört und als weicher, wachsähnlicher Belag auf den Bauteiloberflächen abgelagert werden können. Die Temperatur im Injektor scheint das Absetzen der Seifen direkt proportional zu beeinflussen [44]. 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.

1.5 Einflussgrößen auf die Ablagerungsbildung

Die chemischen Reaktionen der Ablagerungsbildung sind in ihrer Kinetik von den äußeren Umständen abhängig, die das Reaktionsmilieu bestimmen. Bei chemischen Reaktionen handelt es sich um dynamische Gleichgewichte, die durch Umgebungsbedingungen im zeitlichen Mittel in Richtung der Edukte (Rückreaktion) oder Produkte (Hinreaktion) verschoben sein können. Sie folgen dem Prinzip von Le Chatelier. Es besagt, dass ein

dynamisches Gleichgewicht die Tendenz hat, einer Änderung der Umgebungsbedingungen entgegen zu wirken [67]. In [1] wurden bereits Abhängigkeiten von Sauerstoffverfügbarkeit, Reaktionstemperatur und Druck untersucht, die in den Abschnitten 1.5.1, 1.5.2 in die Diskussion einbezogen werden.

1.5.1 Sauerstoff

Der in [2]; [3]; [4]; [5]; [9] vorgeschlagene und in 1.1 modifizierte Reaktionsmechanismus zur Sedimententstehung [1] in fossilem Dieselmotorkraftstoff startet mit der radikalischen Oxidation eines Mehrkernaromaten (Abbildung 1-3, Abbildung 1-4). Dieser steht stellvertretend für die oxidativ und autoxidativ verlaufenden Mechanismen der Ablagerungsentstehung in Kraftstoffen.

Physikalisch im Kraftstoff gelöster Sauerstoff kann ohne weitere Aktivierung Oxidations- bzw. Alterungsreaktionen sowohl gesättigter und als auch ungesättigter Moleküle mit Kohlenwasserstoffstrukturen hervorrufen. Ungesättigte Verbindungen sind aufgrund ihrer elektronischen Situation (Bindungsenergie von p- und n-Orbitalen höher als die besetzter s-Orbitale) tendenziell anfälliger für Oxidationsreaktionen als gesättigte [68]. Aliphatische, naphthenische und aromatische Verbindungen werden zunächst radikalisch zu Hydroperoxiden umgesetzt, die intrinsisch zerfallen und unter Hydrolyse (Wasserabspaltung) Reaktionsprodukte freisetzen. Mit der Bindung molekularen Sauerstoffs kommt es zur Ausbildung von Ladungsschwerpunkten in den Alterungsprodukten, was deren Reaktivität und die Neigung zur Weiteroxidation erhöht. Ein linearer Kohlenwasserstoff kann vom Alkohol bis zur Carbonsäure hochoxidiert werden. Abbildung 1-9 zeigt beispielhafte Reaktionsprodukte in terminaler Konfiguration.

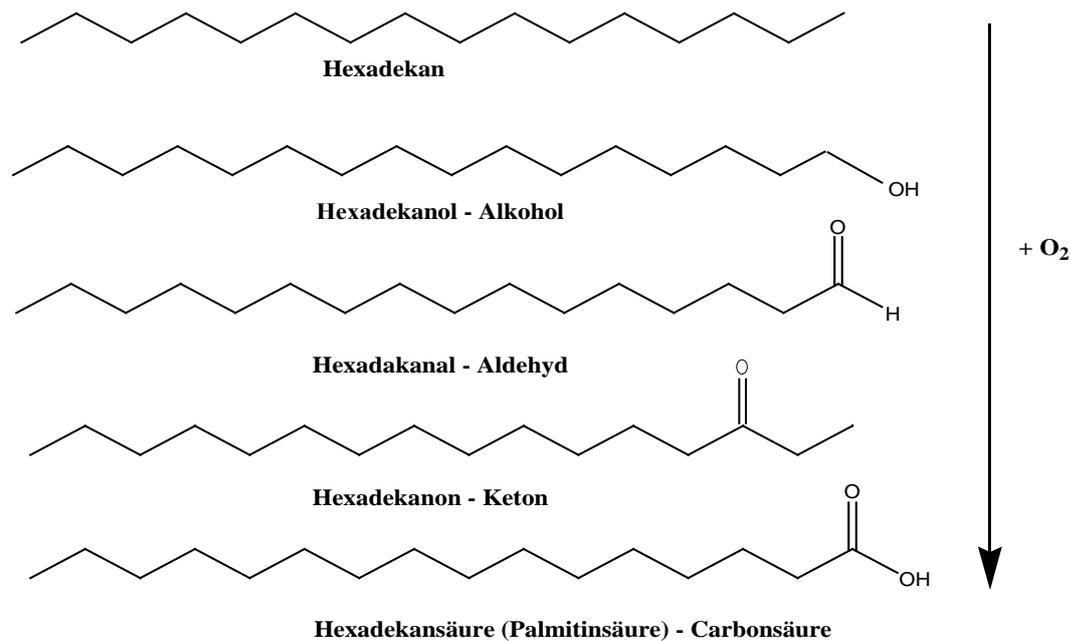


Abbildung 1-9: Beispielhafte terminale Reaktionsprodukte voranschreitender Oxidationsprozesse an linearen Kohlenwasserstoffen

1.5.2 Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen folgt dem ARRHENIUS-Gesetz [69]:

$$k(T) = k_0 * \exp\left[-\frac{E_a}{k * T}\right]$$

$k(T)$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante T = Temperatur

k_0 = präexponentieller Faktor E_a = Aktivierungsenergie

k = Boltzmann-Konstante

Daraus ergibt sich eine exponentielle Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Umgebungstemperatur, unabhängig ob es sich um eine Hin- oder Rückreaktion handelt. Das dynamische Gleichgewicht von Edukten und Produkten in einer chemischen Reaktion lässt sich durch die Temperatur in eine Richtung verschieben. Ist z.B. eine Hinreaktion mit Produktbildung exotherm, wird eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte (Rückreaktion) bewirken und umgekehrt. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die Menge der gebildeten Ablagerungen mit der Temperatur ansteigt [1].

Es gilt für eine einmalige Erhöhung der Ausgangstemperatur T_1 um 10 K auf T_2 :

$$T_2 - T_1 = 10 \text{ K}$$

Vorausgesetzt wird eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit k_1 auf k_2 :

$$k_2 = 2 * k_1 \text{ bzw. } n = \frac{k_2}{k_1}$$

Nach Substitution von k und Anwendung des Logarithmus \ln ergibt sich:

$$\ln 2 = \ln \left\{ \frac{e^{\frac{-E_A}{T_2}}}{e^{\frac{-E_A}{T_1}}} \right\}$$

Nach weiter Auflösung ergibt sich:

$$\ln 2 = \frac{E_A}{R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ bzw. } E_A = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} * R * \ln 2$$

Umgestellt nach der Aktivierungsenergie E_A [70]:

$$E_A = \frac{R * \ln 2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = R * \ln 2 * \frac{T_1 * T_2}{T_1 - T_2}$$

Für die beliebige Erhöhung der Temperatur in n Schritten à 10 K, ausgehend von T_1 gilt damit [71]:

$$E_A = \frac{R * \ln(n)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = R * \ln(n) * \frac{T_1 * T_2}{T_1 - T_2}$$

Wobei „ n “ die Anzahl der Temperaturerhöhungsschritte um jeweils 10 K ist. Für die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bedeutet das:

$$E_A = \frac{R * \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = R * \ln \frac{k_2}{k_1} * \frac{T_1 * T_2}{T_1 - T_2}$$

$$E_A = \frac{R * \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \rightarrow R * \ln \frac{k_2}{k_1} = E_A * \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A * \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{R} \rightarrow \ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_A * \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{R}$$

$$\ln k_2 = \frac{E_A * \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{R} + \ln k_1$$

$$k_2 = e^{\frac{E_A * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}{R}} + \ln k_1$$

Es leitet sich die Gesetzmäßigkeit ab, dass in erster Näherung eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 K eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt (RGT-Regel). Diese Regel gilt für chemische Reaktionen, die oberhalb einer Temperatur von 40 °C ablaufen und ist damit für die hier vorliegenden Mechanismen der Ablagerungsentstehung anwendbar.

Die Temperaturabhängigkeit bei Reaktionen, die an der IDID-Bildung beteiligt sind, wurde von Lacey et al. in [44] und [25] publiziert, sowie durch Prüfstandsuntersuchungen in [1] bestätigt.

1.6 Der CEC DW10C-Test

Um den Einfluss von Kraftstoffzusammensetzung und Additiven nach messbarer und nicht messbarer Ablagerungsbildung in Bezug auf die Startfähigkeit eines Motors mit Common-Rail-Einspritzsystem anhand eines Benchmarks einordnen zu können, wurde ein Motortest nach OEM-Vorgaben entwickelt. Die Konfiguration und schematischer Aufbau des auf einem Prüfstand eingesetzten Testmotors kann aus Tabelle 1-1 und Abbildung 1-10 entnommen werden.

Tabelle 1-1: Motordaten des im CEC DW10C-Test (Internal Diesel Injector Deposit Test) verwendeten Testmotors [74], [75]

Motorkennbuchstaben	DW 10C
Hersteller	PSA
Leistung kW (Drehzahl rpm)	120 (3750)
Bauform	Reihen-4-Zylinder
Hubraum (cm ³)	1997
Gemischbildung	Innere Gemischbildung, Direkteinspritzung
Aufladung	Abgasturbolader
Motorgewicht (kg)	167,7

Der DW10C-Test (CEC-Code: CEC F-110-16 (S)) zeigt Unterschiede in der IDID-Bildung von Kraftstoffen. Als Testprozedur werden alternierende Zyklen von passiver

Kraftstoffbenetzung der Injektoren und anschließenden Kaltstarts, gefolgt von Dauerlaufperioden am Motor gefahren. Jede Dauerlaufperiode dauert sechs Stunden und besteht aus einer Abfolge von fünf Minuten bei 1000 rpm und 25 Minuten bei 3750 rpm. [75]

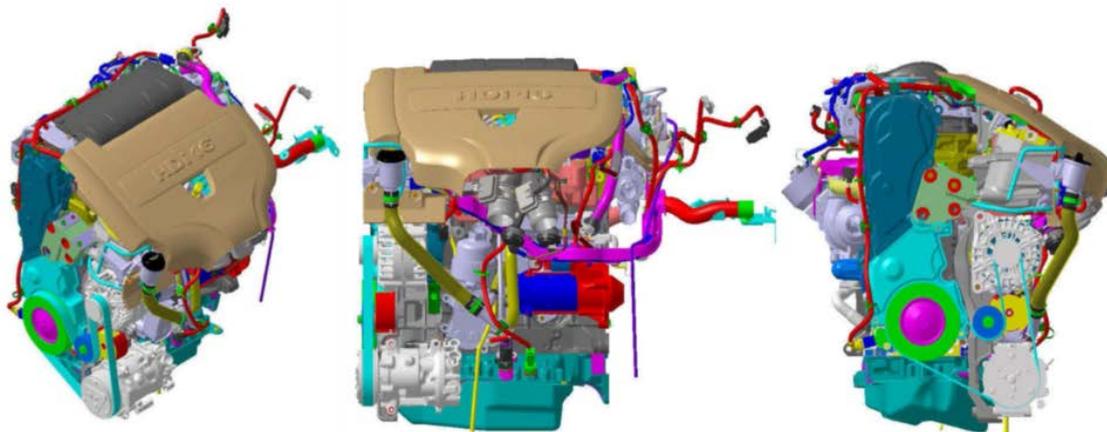


Abbildung 1-10: 3D-Bild des DW10C-Motors [75]

2. Experimenteller Aufbau

2.1 Versuchsaufbau zur Erzeugung von kraftstoffbedingten

Ablagerungen im Labormaßstab

Zur Alterung von Versuchskraftstoffen wurden zwei selbst entworfene Heizblöcke mit Begasungseinrichtungen verwendet. Die Heizblöcke bestehen jeweils aus einem 100 x 100 x 400 mm großen Stahlblock mit zwei parallelen Probenbänken von jeweils sechs Bohrungen à 25 mm Durchmesser die zur Aufnahme der Probengläser dienen. Mittig zwischen den Bohrungen für die Probengläser sind weitere fünf Bohrungen für Heizpatronen eingelassen. Jede der verbauten Heizpatronen hat eine elektrische Leistung von 220 W. Zusätzlich befindet sich um den Stahlkörper des Heizblocks ein Heizband von insgesamt 6 m Länge, schraubenförmig in sechs Runden um den Stahlkörper gewickelt ist. In der Unterseite des Stahlkörpers sind mittig zwischen den Bohrungen für die Heizpatronen drei kleinere Bohrungen für PT100-Widerstandsthermometer angeordnet, um die Ist-Temperatur des Heizblockes zu bestimmen und die Heizrate der Heizeinrichtungen regeln zu können. Der Stahlkörper mit den Heizeinrichtungen ist thermisch isoliert und von einem Kunststoffgehäuse umgeben. Die Regelung und Messung der Temperatur erfolgt über Klemmanschlussregler, von denen pro Heizblock

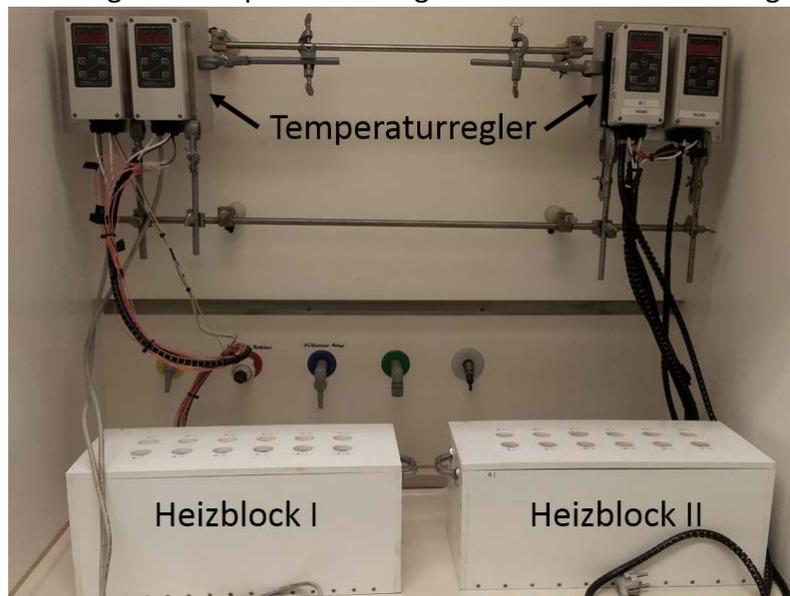


Abbildung 2-1: Thermoblöcke und Temperaturregler ohne Begasungseinrichtung

jeweils einer für die Einstellung der Solltemperatur der fünf Heizpatronen und des Heizbandes zuständig ist. In Abbildung 2-1 wird der Versuchsaufbau zunächst ohne Begasungseinrichtungen dargestellt.

Um die Reaktionsgläser mit den Versuchskraftstoffen während der

Alterung mit getrockneter Luft oder Inertgas beaufschlagt zu können, wurde jeder

Heizblock mit einer Begasungseinrichtung ausgestattet. Der Durchfluss wird durch einen thermischen Massendurchflussregler eingestellt und durch eine Verteilerleiste mit Absperrhähnen und Drosselventilen zur Probe geleitet. Die direkte Zuleitung des Gasstromes zur Kraftstoffprobe erfolgt über einen Silikonschlauch, der auf die Schlaucholive des Kunststoffschraubers in der Probenglaskappe gesteckt wird.

Alternativ wurde eine modifizierte Rancimat-Methode zur Alterung der Kraftstoffe eingesetzt. Mit dem Metrohm Biodiesel Rancimat kann die Oxidationsstabilität von Biokraftstoffen nach DIN EN 14112 oder Blendkraftstoffen mit mind. 2 % FAME-Anteil nach DIN EN 15751 bestimmt werden. In den durchgeführten Versuchen wurde die Testtemperatur von 110 auf 150 °C erhöht. Die Kraftstoffe wurden bei einem konstanten Druckluftstrom von 7 l/h konditioniert und gealtert. Im Gegensatz zum Rancimat-Test wurde der Luftstrom über die Oberfläche der Probe geführt, das heißt nicht in den Kraftstoff eingeleitet. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 2-1 aufgelistet.

Tabelle 2-1: Standardversuchsbedingungen

Parameter	
Versuchstemperatur	150 °C
Laufzeit	120 h (fossile Kraftstoffe)
Kraftstoffmenge	25 ml
Prüfkörper	Klemmprüfkörper
Reaktionsgefäß	Rancimatglas (Länge 22 cm)
Begasung	7 l/h
Betriebsregime	kontinuierlich

Zur messbaren Abbildung von Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen wurden eigens konzipierte Klemmprüfkörper verwendet (Abbildung 2-2).

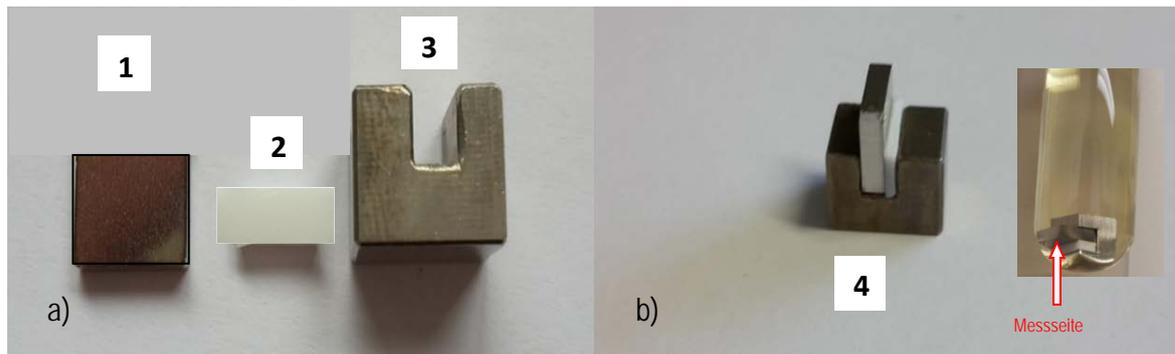


Abbildung 2-2: Klemmprüfkörper zerlegt (a) und montiert (b)

Abbildung 2-2 zeigt das planare, oberflächenpolierte 8 x 8 x 2 mm große Edelstahl-Prüfplättchen (1), die 8 x 4 x 2 mm dicke PTFE-Scheibe (2) zur Abdichtung der Referenzfläche während sich der Prüfkörper im alternden Kraftstoff befindet und den U-förmigen Prüfkörperhalter (3) mit der 3,9 mm breiten Aussparung für die Klemmverbindung mit dem Prüfplättchen und der PTFE-Scheibe. Im rechten Bildausschnitt ist der zusammengesetzte Klemmprüfkörper (4) zu sehen.

Zur quantifizierbaren Nachbildung von kraftstoffbedingten Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen wurden die in Abbildung 2-2 dargestellten Klemmprüfkörper verwendet. Die Vorbereitung der Einlagerungsversuche erfolgte entsprechend der nachfolgend aufgelisteten Arbeitsschritte:

- Reinigung der Probenkörper mit Toluol und Aceton
- Konditionieren des Thermoblocks auf die entsprechende Versuchstemperatur
- Einbringen der Prüfkörper ins Reaktionsgefäß mit der Messfläche nach unten (s. Abbildung 4.2b) und Zusatz der zu analysierenden Kraftstoffprobe
- Versuchsdurchführung: Thermische Belastung der Kraftstoffproben über die gewünschte Laufzeit unter Zufuhr getrockneter Luft (Überschichtung der Kraftstoffoberfläche)

Nach Beendigung des Versuches wurden die Proben wie folgt behandelt:

- Flüssige Phase des Kraftstoffes heiß abdekantieren
- Spülen mit dem jeweiligen Versuchskraftstoff und Trocknen bei 50 °C
- Schichtdickenmessung mittels Laserscanning Mikroskop

2.2 Versuchsaufbau des Einspritzsystemprüfstandes

Einen wesentlichen Bestandteil des Projektes stellten die experimentellen Untersuchungen an realen Injektoren sowie Modellgeometrien unter motornahen

Bedingungen am Einspritzsystemprüfstand dar. Hierfür kam der im Projekt Kraftstoffveränderungen II entwickelte und aufgebaute Einspritzprüfstand zum Einsatz. Der Aufbau des Niederdrucksystems wurde im Projekt „Belagsvermeidung/Kraftstoffveränderungen III“ dahingehend überarbeitet, dass sowohl Prüfstandsversuche unter realen und nicht realen motorischen Bedingungen durchgeführt werden können. Zur Veranschaulichung ist das Prüfstandsschema und der Kraftstofffluss in Abbildung 2-3 unter realen motorischen Bedingungen dargestellt.

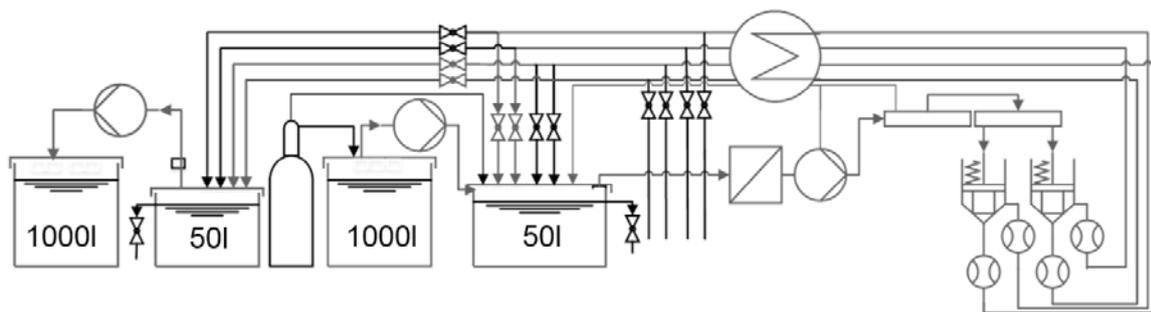


Abbildung 2-3: Kraftstoffflussschema im Open Loop Verfahren

Unter realen motorischen Bedingungen (Temperatur und Druck im Injektorinneren) wird die eingespritzte Kraftstoffmenge nicht zurück in den Prüfstandstank geführt, sondern separat aufgefangen. Die Leckageströme am Druckregelventil, Kraftstoffmengenreguliereinheit an der Hochdruckpumpe und die Leckageströme der Injektoren werden wieder in den Prüfstandstank zurückgeführt.

Um verschiedene Effekte im Detail bewerten zu können und um auch eine höhere Vergleichbarkeit gegenüber den Laborversuchen zu erreichen oder falls die Verfügbarkeit des jeweiligen Versuchskraftstoffs zu gering ausfällt, kann der Prüfstand im sogenannten Closed Loop Verfahren betrieben werden. Dazu werden die auftretenden Leckageströme und der eingespritzte Kraftstoff dem System (Tagestank 50 l) wieder vollständig zugeführt.

Im Hinblick auf eine Realisierung motornaher Bedingungen können neben praxisnahen Einspritzdrücken von >2000 bar durch eine gezielte Konditionierung auch motornaher Temperaturen an den Injektoren (aktuell bis 165 °C) eingeregelt werden.

In einem 1000 l großen IBC Tank wird der für den gesamten Dauerlauf benötigte Kraftstoff entsprechend den Versuchsvorgaben angemischt und bereitgestellt. Die am Prüfstand benötigte Menge wird automatisch aus diesem IBC Tank in den Prüfstandstank

nachgefüllt. Der aus dem Prüfstandstank entnommene und über den Filter und Hochdruckpumpe geförderte Kraftstoff wird auf ein höheres Druckniveau (max. 2500 bar) befördert und über konditionierte Rails an den Injektoren bereitgestellt. In Abhängigkeit von der Versuchsanforderung werden die Common-Rail-Injektoren über ein offenes Applikationssteuergerät angesteuert und die Einspritzung ausgelöst. Eingesetzt wurden kommerziell erhältliche Common-Rail Injektoren von der Firma Continental.

Im Vordergrund der Einspritzversuche stand neben der Generierung von Ablagerungen, die Ermittlung bestimmter Maßnahmen /Maßnahmenkombinationen die nachweislich zu einer quantifizierbaren Reduzierung der Schichtdicke auf unbeanspruchten und beanspruchten Bauteilen führt. 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 sollte der Einfluss lokaler Strömungsbedingungen in kritischen Bereichen des Injektors (Spaltgeometrien, Führungen) auf die Ablagerungsbildung bewertet werden. Um eine maximale Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu erlangen, wurden zwei Betriebsparameter, zum einen der Systemdruck und zum anderen die Versuchszeit für alle Versuche verankert. Alle anderen Parameter wie beispielsweise Temperatur, Einspritzmenge, Kraftstofffluss, Kraftstoff, Additivierung, Sauerstoffgehalt sind variable Größen. Dazu sind die in Tabelle 2-2 vorrangig verwendeten Parameter aufgelistet. Für jeden Versuch wurden generell neue Injektoren und frischer Dieseldieselkraftstoff entsprechend der Versuchsanforderung eingesetzt.

Tabelle 2-2: Betriebsparameter des ESPST

Betriebsparameter	
Systemdruck [bar]	2000
Leckagetemperatur [°C]	150
Einspritzmenge [mm ³ /Hub]	20
Laufzeit [h]	200
Betriebsart	stationär

3. Methoden zur Charakterisierung von kraftstoffbedingten Ablagerungen

3.1 Mikroskopie

Um Ablagerungsschichten in Common-Rail-Injektoren und auf den Laborprüfkörpern detailliert charakterisieren und quantifizieren zu können, müssen geeignete Messmethoden eingesetzt werden. Als klassisches Hilfsmittel wurde dazu die Mikroskopie herangezogen. Visualisierungen dienen dazu Phänomene abzubilden und gegebenenfalls Zusammenhänge zu erkennen. Dabei stehen insbesondere Aufbau, Verteilung, Dicke und Beschaffenheit der gebildeten Ablagerungen und weitere Phänomene innerhalb der untersuchten Common-Rail-Injektoren im Focus der Betrachtungen.

3.1 Mikroskopie

Die Hauptaufgabe eines Mikroskops ist die vergrößerte Darstellung von Objekten mit entsprechender Auflösung der Details [107].

Zur dreidimensionalen Erfassung der kraftstoffbedingten Ablagerungen auf den Prüfkörpern bzw. Zwischenplatten des Common Rail Injektors wurde ein konfokal Mikroskop der Firma Nanofocus und ein Laserscanning Mikroskop der Firma Keyence eingesetzt (s. Abbildung 3-1). Diese Mikroskope arbeiten prinzipiell nach dem gleichen Funktionsbetrieb und ermöglichen das berührungsfreie und hochaufgelöste Vermessen komplexer Oberflächentopografien.



Abbildung 3-1: Konfokal Mikroskop Nanofocus µsurfexplorer links; Laserscanning Mikroskop Keyence rechts

Durch einen Strahlengang, bei dem die Fokuslagen von Beleuchtung und Abbildung aufeinander, d.h. konfokal, ausgerichtet sind, werden Lichtstrahlen, die von der Oberfläche eines Messobjektes reflektiert werden, optisch durch eine Multipinhole Disk gefiltert.

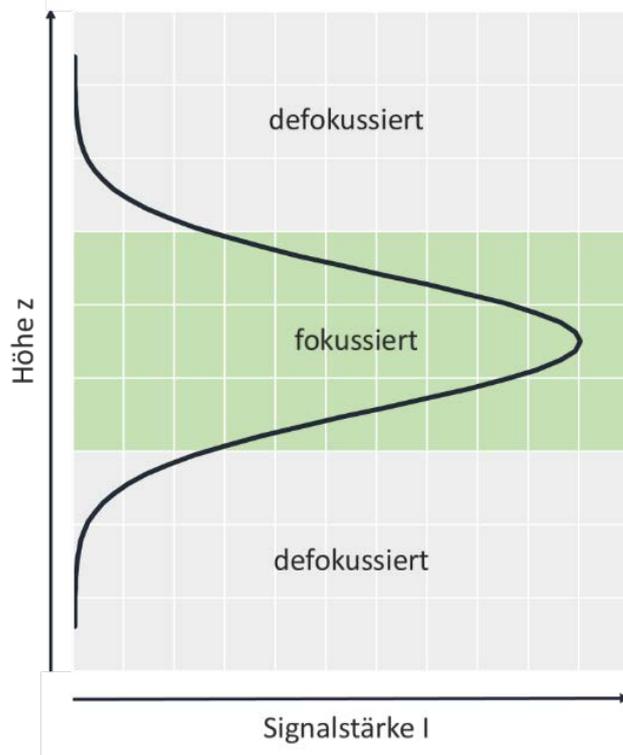


Abbildung 3-2: Fokusermittlung in einer Ebene

Unscharfe Bereiche der Probenoberfläche erscheinen dunkel, scharfe Bereiche hell. Wird das Abbildungsobjektiv senkrecht zur Probe verfahren bzw. die Probenoberfläche durchfokussiert, lässt sich für jeden einzelnen Bildpunkt anhand seiner maximalen Intensität die Fokusslage und somit die absolute Höhe bestimmen (s. Abbildung 3-2 [106]). Um Aussagen über die Höhe der

gebildeten Ablagerungen zu

erhalten ist es notwendig Bilder mit verschiedenen Tiefenschärfen zu erzeugen. Um das zu ermöglichen, wird eine Serie von Bildern in vertikaler Richtung erzeugt, da das Objekt in der Hauptfokusebene nicht vollständig scharf abgebildet werden kann. Aus den Einzelbildern wird ein vollständig tiefenscharfes bzw. 3D-Bild der Oberfläche erzeugt.

3.2 FTIR-Spektroskopie/Mikroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie zählt zu den ältesten und am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden für Festkörper. Sie basiert auf der Absorption von Licht aus dem Spektrum einer Lichtquelle. Die absorbierten Wellenlängen sind charakteristisch für die untersuchte Verbindung. Im fernen Infrarot wird die Absorption der IR-Strahlung durch die Anregung von Gitterschwingungen hervorgerufen während im mittleren Infrarot charakteristische Schwingungen detektiert werden, die auf intramolekulare Bewegungen zurückzuführen sind. Die IR-Spektroskopie wird daher häufig für die analytische Zwecke eingesetzt. Durch Bestimmung von Bandenlagen und Intensitäten in einem IR-Spektrum lassen sich bestimmte Molekülgruppen identifizieren

bzw. deren Veränderung verfolgen. Ein entscheidender Fortschritt in der modernen IR-Spektroskopie ist durch die Entwicklung von Fourier-Transform-Spektrometern gelungen.

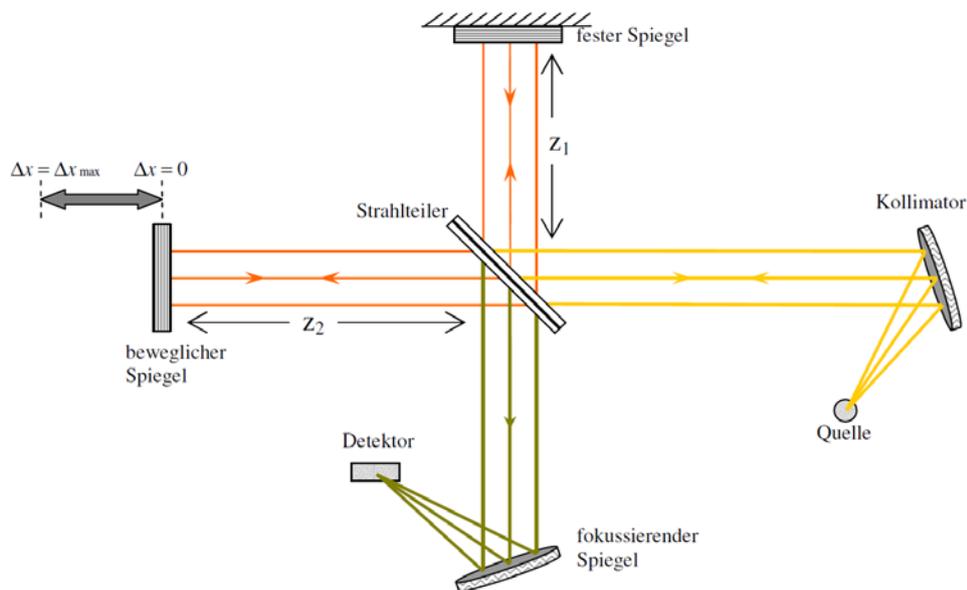


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers [108]

Die FT-IR Methode basiert auf der Idee von A. Michelson: Die Spiegel sind im System so angeordnet, dass sie ein sogenanntes Michelson-Interferometer bilden. Dabei wird der Strahl, von der Quelle kommend durch einen Strahlenteiler in zwei Einzelstrahlen aufgespalten und zur Interferenz gebracht. Ein Strahl wird auf einen festen Spiegel abgestrahlt und reflektiert, der andere Strahl auf einen beweglichen Spiegel abgestrahlt und reflektiert. Danach werden die beiden Strahlen wieder zusammengeführt, so dass sie, abhängig von den im Strahl enthaltenen Frequenzen und vom Spiegelweg, interferieren. Durch die Variation der Weglängen wird die resultierende Intensität der Interferenz in einem Interferogramm dargestellt. Durch mathematische Fourier Transformation wird aus dem Interferogramm das übliche IR-Spektrum erzeugt. [108] [109]

Die FTIR-Mikroskopie ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse von Mikropartikeln und kann daher für die Oberflächenanalyse eingesetzt werden.

4. Ergebnisse

4.1 Reproduzierbarkeit der Ablagerungen in Labor- und Prüfstandsversuchen

Um die Einflussfaktoren auf die Ablagerungsbildung herausarbeiten und sowohl qualitative als auch quantitative Vergleiche vornehmen zu können, sind reproduzierbare Ergebnisse sowohl im Labor- als auch bei den Prüfstandsversuchen zwingend notwendig. In diesem Abschnitt werden die Resultate der Reproduzierbarkeitstests im Labor- und Prüfstandsversuch vorgestellt. Als Basiskraftstoff wurde ein Diesel in Winterqualität ohne Performanceadditive eingesetzt. Der Referenzkraftstoff enthielt ein Raffinerie-Additivpaket aus Schmierfähigkeitsverbesserer, Leitfähigkeitsverbesserer und Kältefließverbesserern (WASA und MDFI) sowie den Cetanzahlverbesserer 2-EHN in einer Konzentration von 211 ppm.

Um die Alterung des Referenzkraftstoffes zu berücksichtigen, wurden zwei zeitlich versetzte Laborversuchsreihen im Abstand von 5 Monaten zur Alterung unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die mit dem Laserscanningmikroskop gemessenen Schichtdicken der Prüfkörper aus den Laborversuchen sind in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 dargestellt. Die mittlere Höhe der gebildeten Ablagerungen lag in der Referenzreihe bei 11,4 µm. Die Standardabweichung der Reihenwerte liegt bei 1,8 µm. In Bezug auf die Kraftstoffalterung zeigt sich in den Reproduzierbarkeitsreihen keine signifikante Abweichung der Belagsschichtdicken. Die Reproduzierbarkeit der Reihe (701-703) ist mit der Reihe (222-225) vergleichbar, weshalb diese in der Referenzreihe Winter-DK B0 8203 (im Folgenden als WB0 8203 bezeichnet) zusammengefasst werden. WB0 8203 soll als Vergleichsparameter für Bewertung der Ergebnisse aus den folgenden Versuchsreihen dienen. Durch den Vergleich der Ergebnisse verschiedenen Versuchsreihen mit der Schichtdicke des Referenz-DK, soll die Größe der Einflussfaktoren auf die Ablagerungsbildung herausgearbeitet werden.

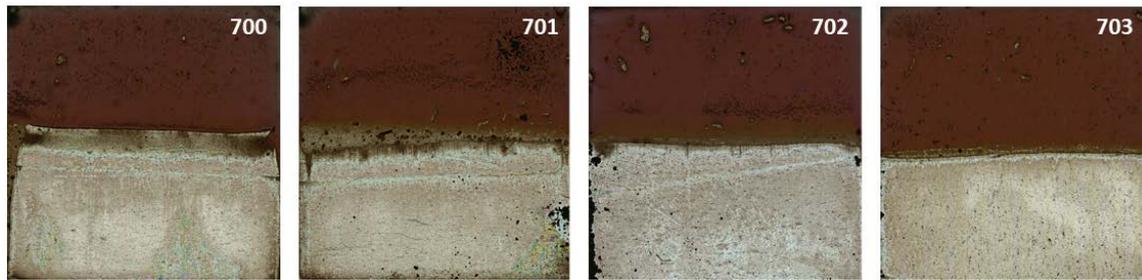


Abbildung 4-1: Referenzreihe mit WB0 8203

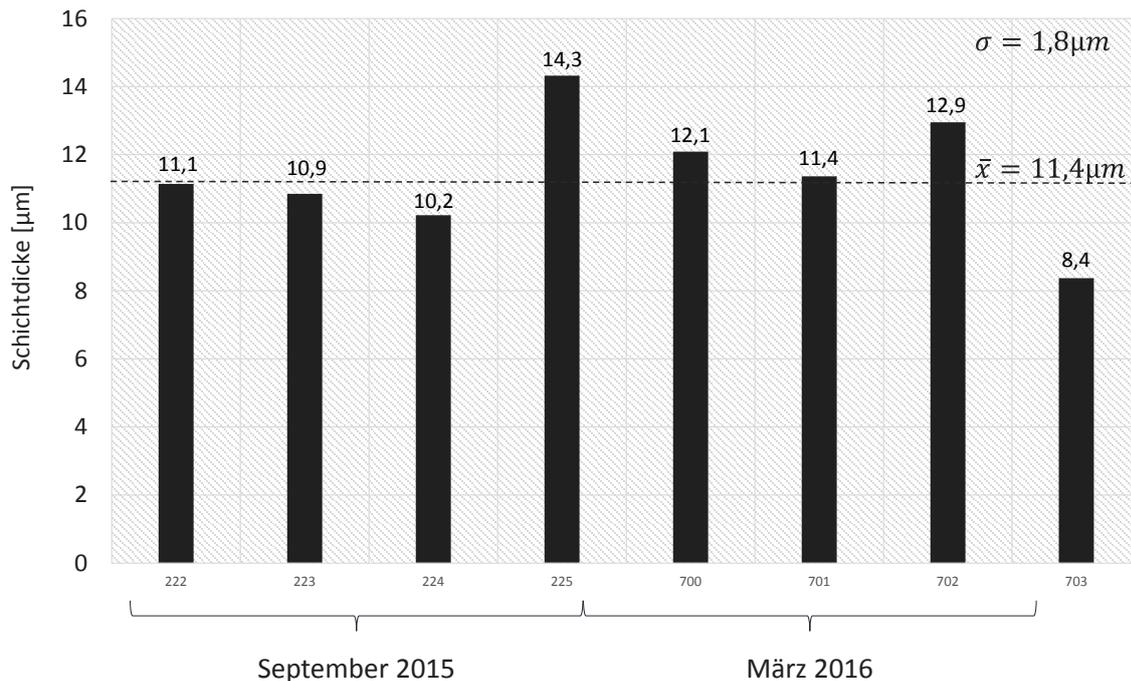
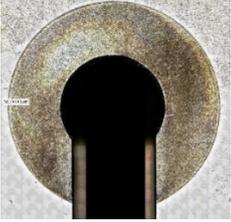


Abbildung 4-2: Referenzreihe mit Schichtdicken von fossilem Dieselkraftstoff WB0 8203

Das Ziel der Reproduzierbarkeit galt es auch bei den Prüfstandsversuchen zu erfüllen. Hierzu wurden mehrere Versuche sowohl im Open Loop Betrieb (DL1, DL6 und DL15) als auch im Closed Loop Betrieb (DL2, DL7) wiederkehrend mit dem WB0 8203 Kraftstoff durchgeführt. Die wesentlichen Parameter dieser Versuche sind in Tabelle 2-2 aufgelistet. Hintergrund der Prüfstandsversuche im Close Loop Betrieb stellt die Tatsache dar, dass viele Publikationen auf Versuchen im Close Loop Verfahren basieren. Mit diesen Dauerläufen soll gezeigt werden, dass thermisch belasteter und vorgealterter Kraftstoff wesentlich höhere Ablagerungen generiert. In den Versuchen DL1, DL2, DL6, DL7 wurden jeweils 2 Injektoren eingesetzt. In dem Versuch DL15 wurde nur noch ein Injektor eingesetzt. Dieser diente als Kontrollversuch. Exemplarisch sind aus DL1 und DL7 jeweils

eine Zwischenplatte in Tabelle 4-1 abgebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-1: Zwischenplatten mit Ablagerungen nach 200h aus DL1 und DL2

Bauteil	DL1_Injektor1 - Open Loop	DL2_Injektor2 - Closed Loop
Zwischenplatte		

Die Schichtdicken wurden auf einem, innerhalb des Injektors befindlichen, Bauteils ermittelt. Dieses Bauteil, im folgenden Zwischenplatte genannt, unterliegt keiner mechanischen Belastung und ist demnach für die Schichtdickenbestimmung prädestiniert. Die Ablagerungsschichten in der Open Loop Variante betragen im Mittel ca. 0,8 μm und in der Closed Loop Variante 1,6 μm .

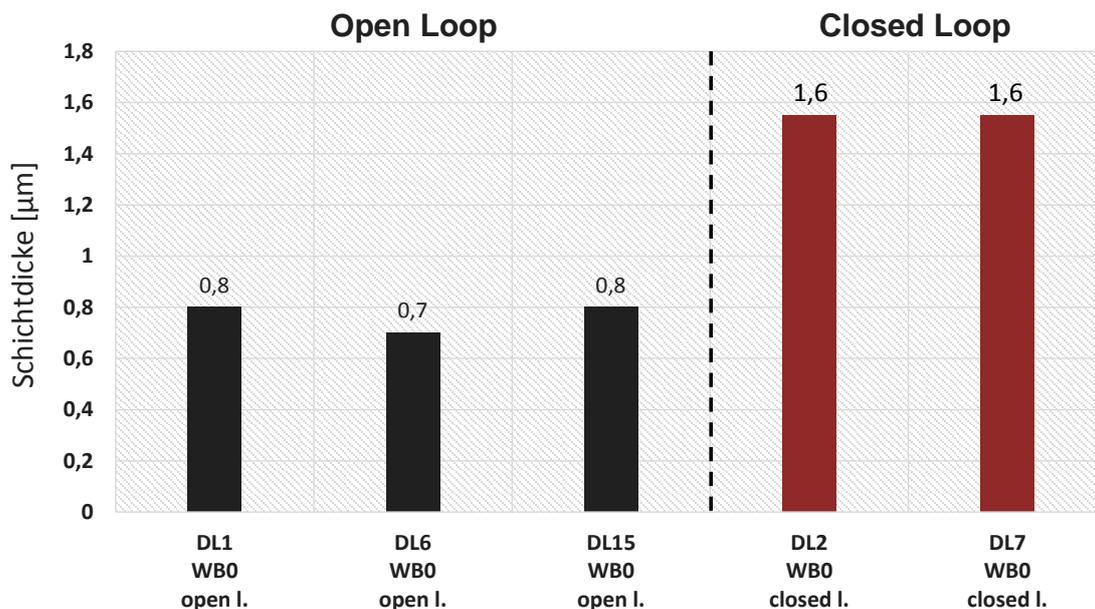


Abbildung 4-3: Schichtdicken der Referenzversuche mit WB0 8203

In den Prüfstandsversuchen zur Reproduzierbarkeit zeigten sich keine signifikanten Abweichungen der unter gleichen Versuchsbedingungen gebildeten Ablagerungsschichtdicken.

4.2 Charakterisierung gealterter Kraftstoffe und Ablagerungen

Um die Kraftstoffalterung im Labormaßstab chemisch charakterisieren zu können, wurden für den fossilen WBO 8203 GCxGC-MS-Messungen (s. Abbildung 4-4) eines ungealterten und einem bei 150 °C und 120 h im Rancimat gealterten Kraftstoffes beauftragt. Die Analysen wurden durch die ASG Analytik Service Gesellschaft mbH durchgeführt. Weiterhin wurden die unter diesen Bedingungen auf den Prüfkörperoberflächen gebildeten Beläge mittels FTIR-Spektroskopie analysiert.

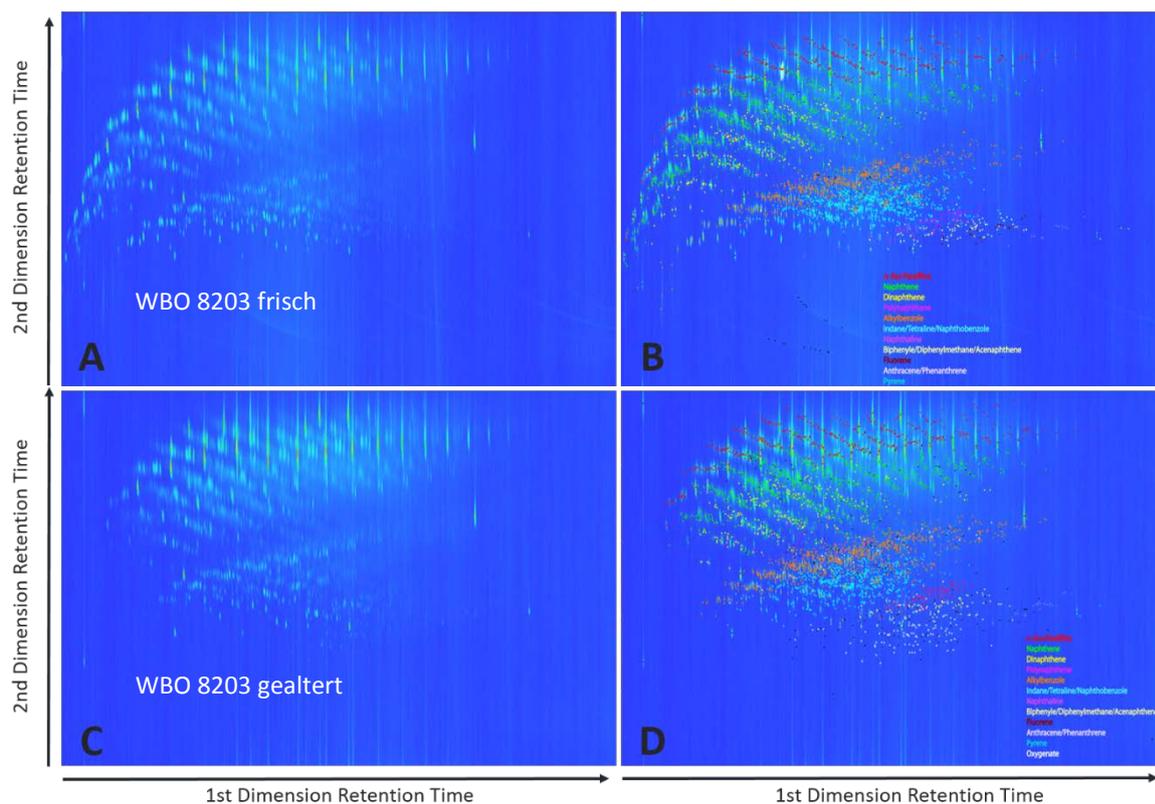


Abbildung 4-4: A: GCxGC-MS-Chromatogramm des frischen WBO 8203; B: GCxGC-MS-Klassifikation der Spezies des frischen WBO 8203; C:GCxGC-MS- Chromatogramm des bei 150°C über 120 h gealterten WBO 8203 D:GCxGC-MS-Klassifikation der Spezies des bei 150 °C über 120h gealterten WBO 8203

Die mittels GCxGC-MS bestimmte Zusammensetzung des Referenzkraftstoffes ist in Abbildung 4-5 grafisch dargestellt. Es wird eine Abnahme kurzketziger Komponenten (C7 bis C9) beobachtet (Verdampfungsverluste).

Die identifizierten Aromatenspezies enthalten neben unterschiedlich substituierten Alkylbenzolen auch Indane, Tetraline und polyaromatische Strukturen (z.B. Biphenyle, Anthracene) (s. Abbildung 4-5). Diese Moleküle können bei der Bildung von

kraftstoffbedingten Ablagerungen aus aromatischen Ketonen als Elektrophile fungieren [3], [9], [2], [4], [5] und werden direkt in die Ablagerungsschichten eingebaut. Ihr Anteil im Grundkraftstoff stellt somit eine wichtige Größe zur Bewertung des Ablagerungsbildungsverhaltens dar. Als Kraftstoffalterungsprodukte ließen sich nach einer Versuchsdauer von 120 h bei 150 °C 138 verschiedene Oxygenate nachweisen, von denen 120 durch Vergleiche mit Bibliotheksspektren mit hoher Wahrscheinlichkeit identifiziert und 10 verschiedenen Substanzklassen zugeordnet werden konnten (s. Abbildung 4-6).

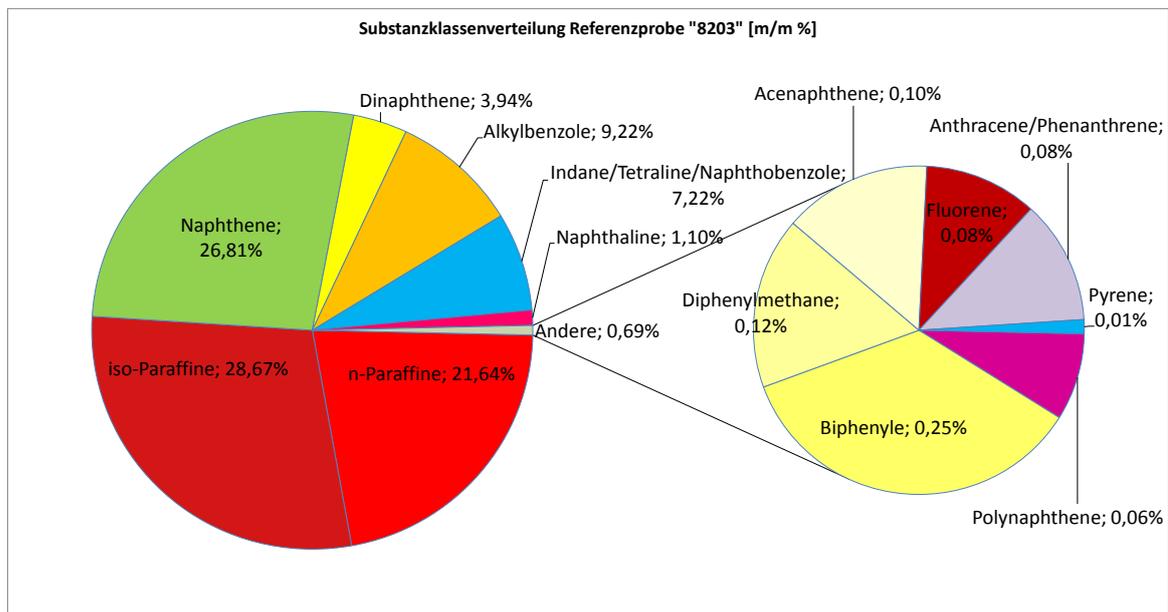


Abbildung 4-5: GCxGC-MS-Strukturgruppenanalyse des frischen WB0 8203

Bei den identifizierten Strukturgruppen (s. Abbildung 4-7) handelt es sich neben den Oxidationsprodukten von gesättigten und ungesättigten n- und iso-Paraffinen hauptsächlich um Ketone naphthenischer und polyaromatischer Kohlenwasserstoffe.

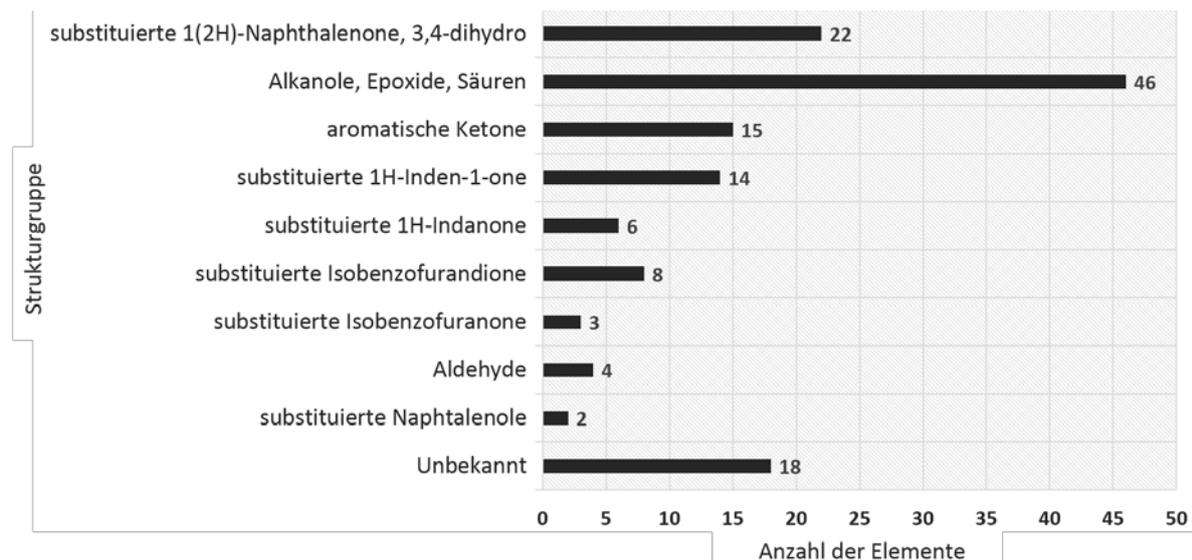


Abbildung 4-6: Kraftstoffalterungsprodukte [79]

Die Konzentration von Naphthobenzolen (Indane/Tetraline) des WB0 8203 ist durch die Kraftstoffalterung im Laborversuch von 7,2 % auf 3,5 % gesunken. Diese Verbindungen nehmen laut PEDLEY direkt an der Entstehung polyaromatischer Ablagerungsoligomere teil. Diese sind möglicherweise bei der Ablagerungsbildung zu festen Bestandteilen der kraftstoffbedingten Ablagerungen umgesetzt worden, womit die Konzentrationsverringering dieser Komponenten in der flüssigen Phase begründet werden kann. Der im Laborversuch gealterte Kraftstoff weist zudem eine Konzentration an Oxygenaten (0,48%) auf, die aus der oxidativen Kraftstoffalterung stammen.

Die Analyse der oxidierten Spezies untermauert die von PEDLEY und HILEY aufgestellte Theorie, dass insbesondere die Oxidation von Mehrkernaromaten zur Bildung polarer Ketone im Kraftstoff führt. Bei diesen Strukturen handelt es sich um sogenannte SMORS (kraftstofflösliche Vorläufer der Ablagerungsoligo und -polymere). Die in 1.1 gezeigten Reaktionsschemata zur Kraftstoffoxidation können durch den Nachweis von Ketonen, Aldehyden, Epoxiden, Alkanolen, und organischen Säuren (insgesamt 24 einzelne Verbindungen detektiert) am Beispiel des im Laborversuch gealterten WB0 8203 verifiziert werden (vgl. Abbildungen 4-6 und 4-7).

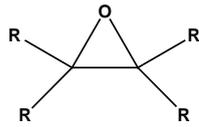
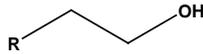
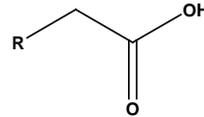
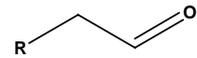
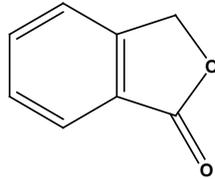
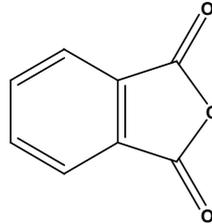
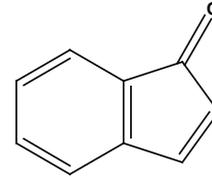
**Epoxide****Alkanole****Carbonsäuren****Aldehyde****subst.****Isobenzofuranone****subst.****Isobenzofurandione****aromatische****Ketone**

Abbildung 4-7: Zyklische, aliphatische und aromatische Grundkörper der detektierten Kraftstoffalterungsprodukte [81]

Im FTIR-Spektrum ist die chemische Veränderung der Kraftstoffkomponenten durch oxidative Alterungsreaktionen deutlich erkennbar. Der Gehalt an molekular gebundenem Sauerstoff in polaren funktionellen Gruppen, z.B. in typischen Alterungsprodukten wie Alkoholen, Aldehyden oder Carbonsäuren ist im gealterten Kraftstoff deutlich gestiegen. Je intensiver die Absorptionsbande ist, desto höher ist der Gehalt der gemessenen Komponenten bzw. Strukturgruppe. Es zeigt sich in Abbildung 4-9 eine gute Übereinstimmung der Spektren von frischem Winter-B0-Referenzkraftstoff (blau) und der im Laborversuch (rot) gealterten Kraftstoffprobe. Im gealterten Kraftstoff sind zusätzliche Peaks zu erkennen, die Kraftstoffalterungsprodukten zugeordnet werden können.

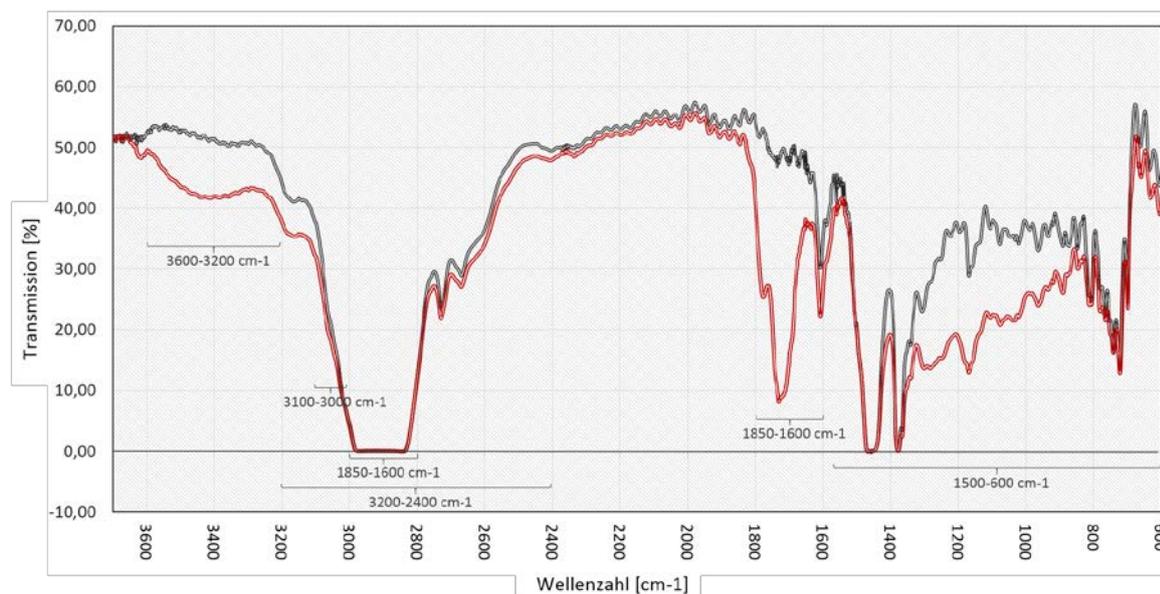


Abbildung 4-9: FTIR-Spektren des frischen WBO 8203 (schwarz) und 120 h bei 150 °C gealterten Kraftstoff (rot)

Eine Zuordnung der detektierten FTIR-Banden anhand von Literaturdaten [82], [83] ist in Anhang Q zu finden. Die Zuordnung der im gealterten Referenzkraftstoff detektierten Banden im FTIR-Spektrum ist in Anhang N zu entnehmen.

Starke Absorptionssignale sind für beide Kraftstoffproben im Bereich 3100 bis 2850 cm⁻¹ zu erkennen. Dabei handelt es sich vorrangig um symmetrische und asymmetrische CH-, CH₂- und CH₃-Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffen. Darunter können sich neben Paraffinen und anderen aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte Strukturen wie Vinylverbindungen oder substituierte Aromaten befinden, die im frischen Dieseldieselkraftstoff enthalten sind. Zwischen 3090 und 2700 cm⁻¹ absorbieren CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen als typische Substituenten die unterschiedlichen Moleküle des Dieseldieselkraftstoffes. Folglich zeigen die Peaks in diesen Bereichen die höchsten Intensitäten bei diesen Proben. Das Vorhandensein der Aromaten im frischen Dieseldieselkraftstoff kann anhand der Banden bei 1610 bis 1590 cm⁻¹ gezeigt werden. Im sogenannten Fingerprintbereich unterhalb von Wellenzahlen von 1500 cm⁻¹ ist die Zuordnung und Interpretierbarkeit von FTIR-Banden nur bedingt möglich. Die Schwingungsfrequenzen des Grundgerüsts der organischen Kraftstoffmoleküle ähneln sich aufgrund der Stärke der Einfachbindungen und es kann zu Schwingungswechselwirkungen kommen [82]. Im frischen Kraftstoff zeigen sich in diesem Bereich identifizierbare Peaks bei 810 – 750 cm⁻¹, 770 – 735 cm⁻¹ und 770 – 710 cm⁻¹. Diese Signale lassen sich den Ring-

Deformationsschwingungen unterschiedlich substituierter und konfigurierter Benzolderivate zuordnen.

Die aus dem gealterten Referenzkraftstoff gebildeten Ablagerungsschichten auf den Prüfplättchenoberflächen wurden mittels FTIR-Mikroskop-Untersuchungen mit dem flüssigen Kraftstoff verglichen. Anhang O zeigt die Transmissionsspektren der Ablagerungsflächen eines Prüfplättchens, welches für 120 h im WB0 8203 bei 150 °C gealtert wurde. Beide Ablagerungsflächen des Prüfplättchens wurden gemessen, um den Unterschied der Ablagerungsspezies auf der relevanten (der Sedimentation abgewandten, violetter Graph in Anhang O) Seite und der sedimentations-zugewandten Seite (blauer Graph in Anhang O) zu vergleichen. Vor- und Rückseite des gemessenen Prüfkörpers zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Absorptionsbanden. Die Bandenintensität ist für die Sedimentationsseite höher, weil sich auf dieser Seite mehr Alterungsprodukte niederschlagen können. Beim Abkühlprozess nach der Kraftstoffalterung kann es zu temperaturbedingten Ausfällung schlecht kraftstofflöslicher, hoch oxidierter Alterungsprodukte kommen, die die höhere Bandenintensität auf der Sedimentationsseite hervorrufen.

Die für die festen kraftstoffbedingten Ablagerungen auf dem Prüfplättchen gemessenen Signale zeigen Übereinstimmungen mit dem flüssigen gealterten Kraftstoff (Spektrum Anhang N). Die Banden der symmetrischen und asymmetrischen CH-, CH₂- und CH₃-Valenzschwingungen von Kohlenwasserstoffen im Bereich 3100 bis 2850 cm⁻¹ und die der CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen (zwischen 3090 und 2700 cm⁻¹) als typische Alkyl-Substituenten konnten detektiert werden. Im Fingerprintbereich weisen Banden im Bereich 810 bis 710 cm⁻¹ auf Ring-Deformationsschwingungen unterschiedlich substituierter und konfigurierter Benzolderivate hin. Absorptionsbanden, die auf Kraftstoffalterungsprodukte hindeuten, konnten in den Bereichen 3500 – 3200 cm⁻¹, 3400 – 3300 cm⁻¹, sowie zwischen 1850 und 1600 cm⁻¹ detektiert werden. Diese Signale weisen auf Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ketone, Ester und Säureanhydride hin. Diese Banden konnten sowohl im flüssigen gealterten Kraftstoff und auf den festen Ablagerungsschichten detektiert werden. Aus dem Vergleich der FTIR-Spektren des flüssigen gealterten Kraftstoffes und des in diesem Kraftstoff gealterten Prüfplättchens zeigen sich Übereinstimmungen der Signale, die eine hohe Ähnlichkeit beider Substanzen implizieren. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die im Kraftstoff gebildeten

oxidativen Alterungsprodukte im Zuge der voranschreitenden Kraftstoffalterung auf der metallischen Prüfkörperoberfläche abgelagern und dort Schichten bilden.

Die Verdampfungsverluste die während der Kraftstoffalterung auftreten, wurden durch die Auswaage der gealterten Kraftstoffe im Vergleich zur Einwaage ermittelt und lagen bei den Alterungsversuchen über 120 bei ca. 10 % (V/V). Dieser Gewichtsverlust ist durch das Verdampfen leichtsiedender Komponenten (ca. 141 bis 150 °C Siedetemperatur [80]) bedingt. Ein solcher Verdampfungsverlust konnte im 2D-Chromatogramm nachgewiesen werden (s. Abbildung 4-4).

4.3 Einfluss von Biokomponenten auf die Ablagerungsbildung

Wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben kann FAME als Initiator für die Ablagerungsbildung dienen und wird in [18], [19], [20], [21] als Ablagerungsquelle beschrieben. Aus diesen Gründen war FAME als Blendkomponente Gegenstand der Untersuchungen. Die Ergebnisse für DK-FAME-Blends und HVO-FAME-Blends werden in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben. Als FAME wurde ein Rapsölmethylester (RME 8405 – Oxidationsstabilität 8,8h) nach EN 14214 eingesetzt. Der RME war stabilisiert mit BioStable600 N.E.W.

4.3.1 DK-FAME-Blends

Fettsäuremethylester weisen in Abhängigkeit des für die Umesterung eingesetzten Pflanzenöls unterschiedliche Fettsäuremuster auf. Die Anzahl der Doppelbindungen variiert zwischen den unterschiedlichen Pflanzenölen stark. Sie bestimmt laut MCCORMICK die Oxidationsrate des FAME [26]. Als Folge der oxidativen Kraftstoffalterung bilden sich kraftstofflösliche Derivate aus, deren Kettenlänge und Molekülgröße in Folgereaktionen anwachsen und polymerartige Strukturen bilden können.

In Abbildung 4-9 sind die Ablagerungsschichtdicken des mit 7 Vol.-% Biodiesel (RME 8405) gemischten WB0 8203 auf den Prüfplättchenoberflächen dargestellt. Durch die Zumischung von Biodiesel haben sich die Ablagerungsschichtdicken unter Standardversuchsbedingungen (150 °C; 120 h) signifikant reduziert (vgl. Abbildung 4-2 und Abbildung 4-9).

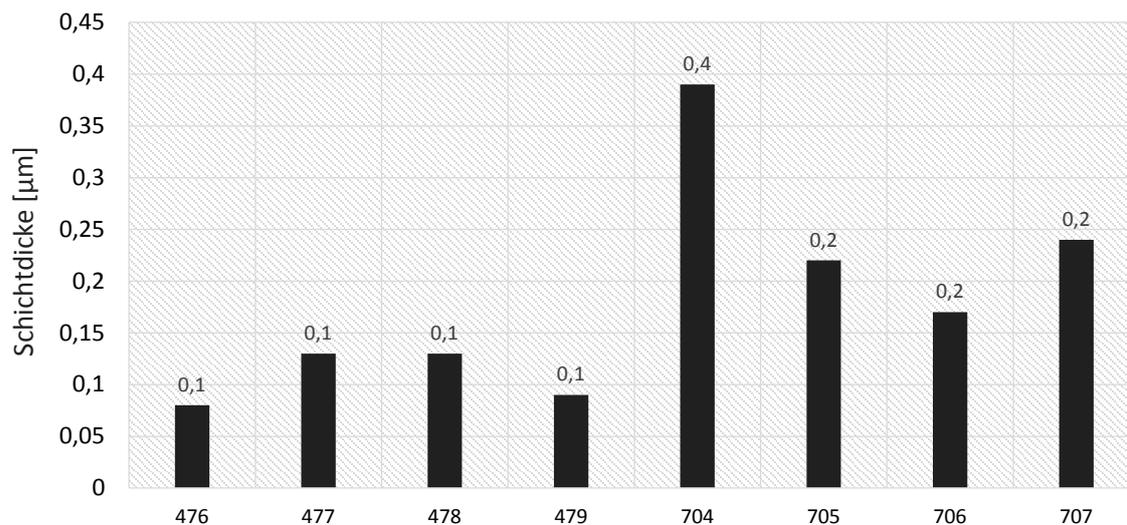


Abbildung 4-9: Ablagerungsschichtdicken der Versuchsreihe mit 7% FAME Anteil

In Abschnitt 1.1.2 werden die bisher bekannten Aspekte des Einflusses von FAME auf die Ablagerungsbildung beschrieben. In verschiedenen Arbeiten konnte keine besondere Ablagerungsbildung durch reinen FAME oder gar Beeinträchtigungen im Motorbetrieb festgestellt werden [27], [28]. In anderen Publikationen [24] wird davon berichtet, dass Blends mit hohem Biokraftstoffanteil (B20, B30) geringere Ablagerungsmengen als Kraftstoffe mit niedrigerem Biokraftstoffgehalt bilden.

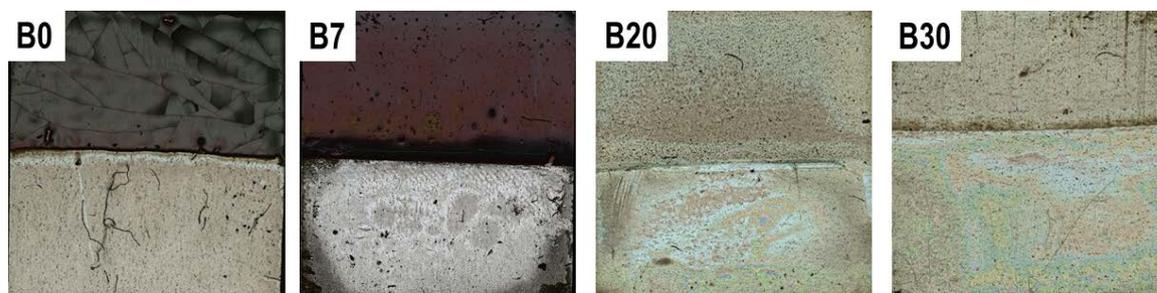


Abbildung 4-10: Abnehmende Belagsbildung mit steigendem FAME-Gehalt

Zur Untersuchung des Ablagerungsverhaltens von B0-FAME-Blends wurden Prüfplättchen für 192 h bei 150°C in den entsprechenden Blends gealtert. Die Versuchsdauer wurde verlängert, da unter den Standardbedingungen keine signifikante Belagsbildung auftrat.

Als Grundkraftstoff diente der fossile Diesel WB0 8203, der sukzessive mit RME-Kraftstoff (8405) geblendet wurde. Die in den DK-Biodieselblends gebildeten Ablagerungen haben

im Gegensatz zu den Ablagerungen eines reinen B0 eine mit dem FAME-Gehalt steigende Fließfähigkeit.

Die Ablagerungsschichtdicken der Prüfplättchen nahmen mit steigendem FAME-Anteil ab (vgl. Abbildung 4-10). Ein Maximum zwischen B5 und B20 konnte nicht festgestellt werden. Bereits bei B20-Kraftstoff trat keine signifikante Ablagerungsbildung ($>1\mu\text{m}$) mehr auf.

Bei den Alterungsprodukten des fossilen Dieselkraftstoffes handelte es sich vorrangig um aromatische und polyaromatische Strukturen, die autoxidativ auf ähnlichen Reaktionspfaden wie die gesättigten und ungesättigten Paraffine des HVO oder die Kohlenwasserstoffketten des FAME umgesetzt werden. Durch ihre Ringstruktur bilden sie jedoch keine fließfähigen Ablagerungsfilme, sondern feststoffartige Ablagerungen, die auf den Prüfkörperoberfläche und der Glaswand des Reaktionsgefäßes haften. Die Fließfähigkeit der gebildeten Ablagerungen nimmt von B0 bis B30 sukzessive zu. In Abbildung 4-11 ist dieser Effekt durch am Glasboden haftende Ablagerungsschichten zu erkennen. Als Erklärung kann die von Fang und McCormick [46] beschriebene Migration der FAME-Alterungsprodukte in die Ablagerungsschichten des fossilen Dieselkraftstoffes und deren daraus resultierende Quellung angeführt werden.

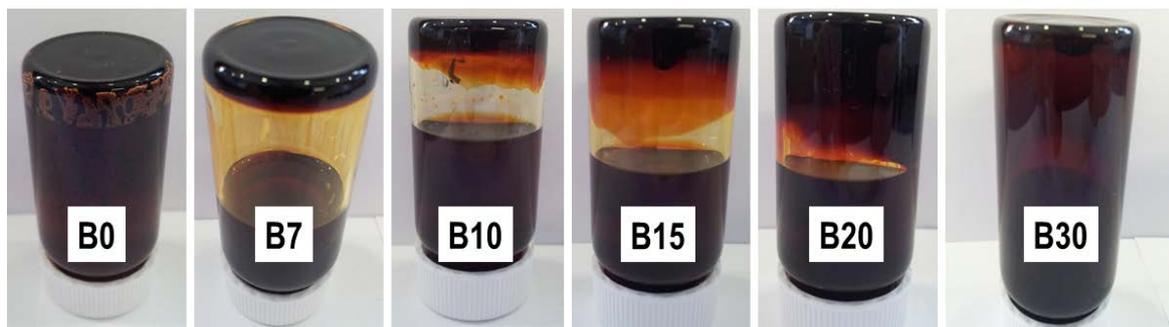


Abbildung 4-11 Mit dem FAME-Gehalt ansteigende Fließfähigkeit von Ablagerungen am Glasboden in den gealterten Kraftstoffen

Die in verschiedenen Publikationen [45], [47], [21] aufgegriffene Terminologie kraftstoffbedingter Ablagerungen nach Stavinoha [7] ordnet Sedimente und Oberflächenablagerungen in zwei verschiedene Kategorien ein. Jene Arbeiten, die den B20-Effekt verifizieren (z.B. Krahl [47]) beziehen sich auf die durch Kraftstoffalterung

gebildete Sedimentmasse und schließen von dieser auf das Ablagerungsbildungsverhalten des Kraftstoffes auf heißen Metalloberflächen.

Zur Bestimmung der Sedimentmasse ließ sich die von Fang und McCormick [46] beschriebene Prozedur (heiße Probe im 4:1-Überschuss mit n-Heptan mischen, dann Filtration mit 0,7 µm-Filtern) nicht reproduzieren. Lediglich für B0-Kraftstoff gelang eine Filtration. Die zur Sedimentabtrennung verwendeten Cellulosenitratfilter (Sartorius Stedim Biotech, Nr. 11304-50-N, 0,8 µm) waren, sobald sie mit FAME-haltigem Kraftstoff in Berührung kamen, sofort mit lackartigen Ablagerungen verstopft, sodass keine Filtration des überstehenden n-Heptan-Kraftstoff Gemisches durchgeführt werden konnte.

In den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich die Notwendigkeit, die Begriffe Sedimente und Ablagerungen voneinander abzugrenzen. Sedimente und Oberflächenablagerungen bildeten in den durchgeführten Laborversuchen zwei unterschiedliche Phasen im gealterten Kraftstoff aus. Bei den beobachteten Sedimenten handelt es sich um ein temperaturabhängiges chemisches Gleichgewicht von Kraftstoffalterungsprodukten, die sich in der Hitze im gealterten Kraftstoff lösen und bei Abkühlung abfiltriert werden können. Für die Masse dieser Sedimentanteile im gealterten Versuchskraftstoff kann die Existenz eines B20-Effektes angenommen werden. Die Bildung fester Ablagerungsschichten auf heißen Metalloberflächen konnte im Laborversuch als Abklingfunktion beschrieben werden. Diese Ablagerungen sind kraftstoffunlöslich und haften der Prüfkörperoberfläche an. Ihre Schichtdicke nimmt sukzessive mit dem FAME-Anteil des Blendkraftstoffes ab.

Die in Abschnitt 4.2 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es während der Kraftstoffalterung unter Standard-Versuchsbedingungen zu von der Alterungszeit und Kraftstoffzusammensetzung abhängigen Verdampfungsverlusten kommt. Die verdampfungsbedingte Erhöhung des FAME-Anteils in den eingesetzten Biokraftstoffblends ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

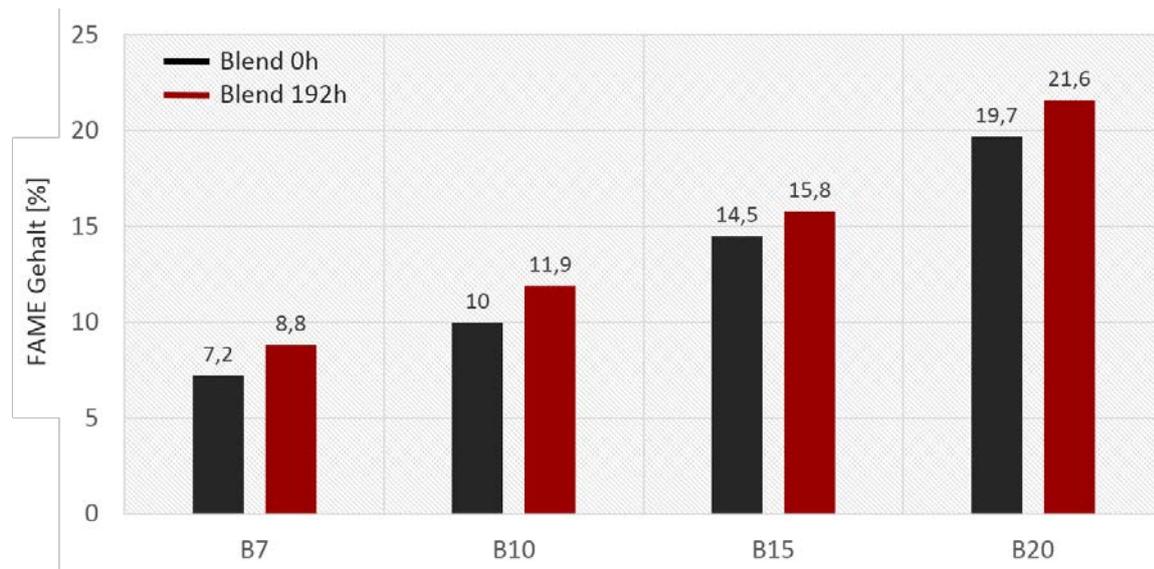


Abbildung 4-12: Anstieg des FAME-Gehaltes aufgrund der Verdampfungsverluste leichtsiedender Komponenten

Es zeigte sich, dass sich der FAME-Gehalt aller untersuchten Blends nach 192 h Kraftstoffalterung bei 150 °C erhöht hatte. Der Gesamtgehalt leichtsiedender Komponenten im Grundkraftstoff konnte nicht eindeutig ermittelt werden. Der Verdampfungsverlust des eingesetzten B0-Kraftstoffes lag nach 192 h Kraftstoffalterung bei ca. 18,5 % (bei 120 h ca. 10 %, vgl. Abbildung 4-13). Weil B7-Kraftstoff in der Reihe der untersuchten Blends den geringsten FAME-Gehalt aufweist, ist der Anteil fossilen Dieselmotorkraftstoffes prozentual höher. Der Anteil leichtsiedender Komponenten, die für die Größe des Verdampfungsverlusts ausschlaggebend sind, ist dadurch ebenfalls höher als z.B. für B20-Kraftstoff. Die durch den Verdampfungsverlust bedingte Erhöhung des FAME-Gehaltes ist ein Einflussfaktor für die Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Blendkraftstoffen und des B20-Effektes. Jedoch lässt sich zeigen, dass dieser Einfluss keine signifikante Auswirkung auf das untersuchte System hat.

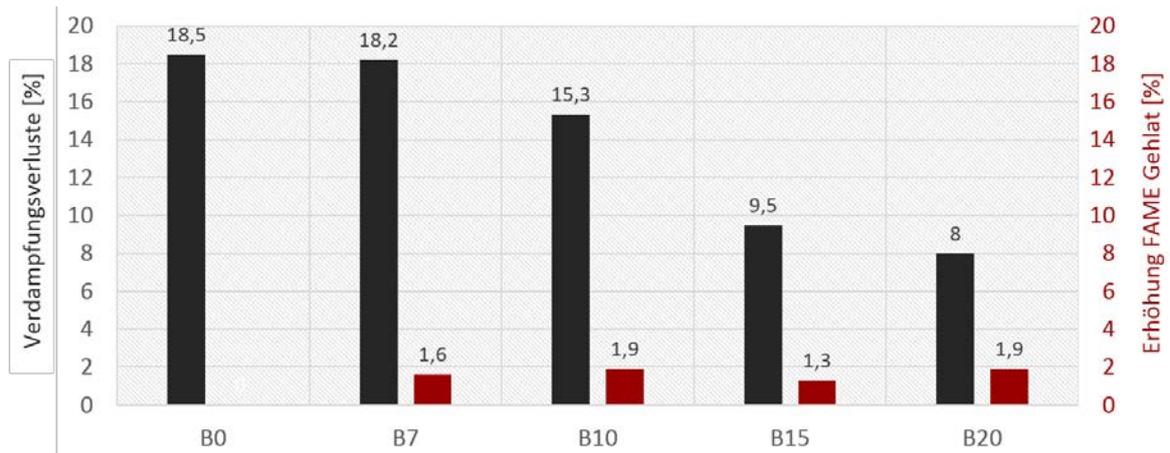


Abbildung 4-13: Verdampfungsverluste und prozentuale Erhöhung des FAME-Gehaltes der gealterten Blendkraftstoffe

Zur Untersuchung des Ablagerungsverhaltens von B0-FAME Blends wurden innerhalb dieses Projekts 6 Prüfstandsversuche mit den in Tabelle 2-2 angegebenen Betriebsparametern durchgeführt. Als Grundkraftstoff diente der fossile Dieselkraftstoff WB0 8203, der sukzessive mit RME-Kraftstoff (8405) geblendet wurde. In Tabelle sind die Blendsversuche im Einzelnen aufgelistet.

Tabelle 4-2: Überblick über die Prüfstandsversuche mit Blendkraftstoffen

Prüfstandsversuch Nr.	Bezeichnung	FAME
DL20	B7	6,8 %
DL21	B10	10,2 %
DL22	B15	14,9 %
DL23	B20	19,9 %
DL24	B30	30,6 %
DL25	B100 8405	100 %

Die Schichtdicken der Ablagerung auf den Zwischenplatten wiesen kein Abklingverhalten mit steigendem FAME-Anteil wie in den Laborversuchen. Im Gegensatz zu den Laborversuchen wurden steigende Ablagerungen auf den Zwischenplatten gemessen. Als Begründung kann hierfür die übermäßige Alterung des Kraftstoffes im closed loop Betrieb

angeführt werden. Die Ergebnisse der Prüfstandsversuche sind in Abbildung 4-14 dargestellt.

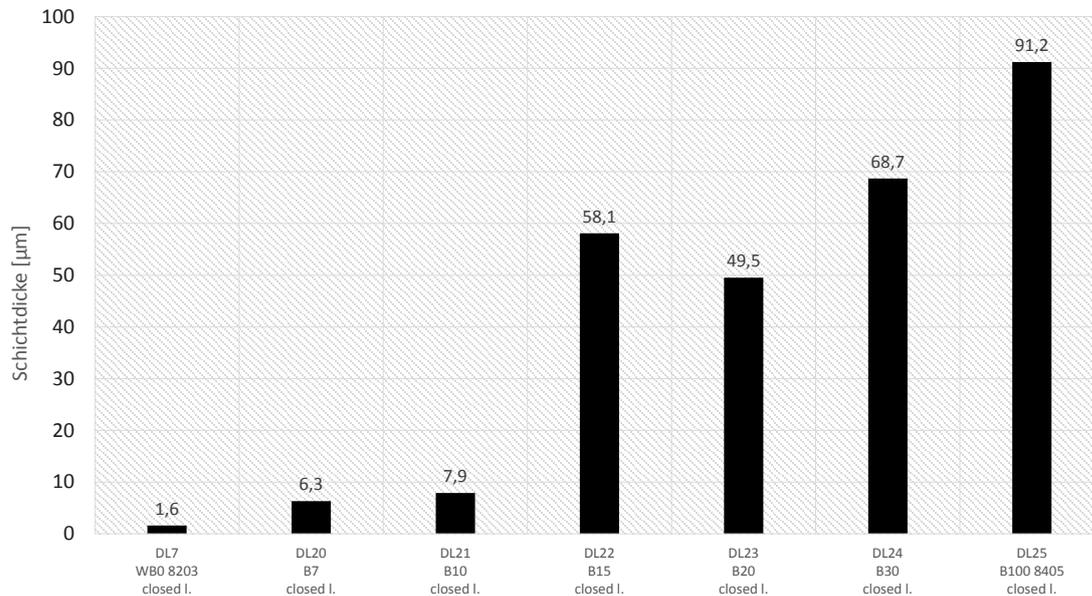


Abbildung 4-14: Ablagerungsschichtdicken der Blendsversuche

Die Düsenadeln aus den Versuche DL21, DL22 und DL23 ließen sich nicht zerstörungsfrei ausbauen. Trotz massiver Ablagerungsbildung in DL25 mit 91,2 µm Schichtdicke im Mittel konnten alle Bauteile zerstörungsfrei demontiert werden. Der Ablagerungstyp ist im Vergleich zu den übrigen Versuchen mit WB0 8203 als Grundkraftstoff „weicher“ in seiner Beschaffenheit. Mit der Erhöhung des Biodieselanteils im Grundkraftstoff nahm die Schichtdicke der Ablagerungen auf den Metalloberflächen sukzessive zu. Ein B20-Effekt konnte nicht festgestellt werden. Die „closed loop“-Variante bei der Verwendung von FAME scheint nicht der Realität zu entsprechen. In „open loop“-Versuchen im Rahmen des Vorgängerprojektes „Kraftstoffveränderungen II“, wurde ein Maximum der Belagsbildung bei B7-Blends gefunden.

4.3.2 HVO-FAME Blends

Von HVO sind bisher kaum Studien zur Ablagerungsbildungsneigung bekannt. Aufgrund der chemischen Struktur dieses Kraftstoffes kann jedoch angenommen werden, dass seine Neigung zur Ausbildung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen gering ist. Die Alterung des paraffinischen HVO startet ebenfalls autoxidativ und verläuft über ähnliche Reaktionspfade wie beim B0 und FAME. Bestimmt

durch die erhöhte CH-Acidität der Alterungsprodukte können beispielsweise durch Acetalbildung, Aldoladdition und Aldolkondensation Alterungsprodukte entstehen.

Zur Untersuchung der Ablagerungsbildung von HVO-Biodieselblends wurden neben reinem HVO-Kraftstoff die Mischungen HB7 (HVO-Grundkraftstoff mit 7 % FAME); HB10; HB15; HB20 und HB30 untersucht. Der HVO (HVO 7505 und 7505, NExBTL-Kraftstoff der Firma Neste Oil) war mit einem esterbasierten Schmierfähigkeitsverbesserer additiviert.

In dem Prüfstandsversuch wurde ein reiner, nicht mit FAME geblendeter HVO-Kraftstoff eingesetzt. Die Dauer des Prüfstandsversuchs betrug wie in allen anderen Tests 200 h.

Die wesentlichen Betriebsparameter wie in Tabelle 2-2 aufgeführt blieben unverändert. Der Prüfstandsversuch wurde im Closed Loop Betrieb durchgeführt.

Die Alterung der Prüfplättchen im Versuchskraftstoff verlief über 384 h, um trotz der sehr geringen Ablagerungsschichtdicken ein messbares Ergebnis generieren zu können.

In Abbildung 4-15 sind beispielhaft die Oberflächen der Prüfplättchen mit steigendem FAME-Gehalt zu sehen. Die einzelnen Schichtdicken der von den HVO-FAME-Blends gebildeten Schichten lagen unter 1 μm . Obwohl die HVO-Blends mehr als dreimal länger gealtert worden sind als der fossile Kraftstoff, trat keine signifikante Ablagerungs- und Sedimentbildung auf (siehe Abbildung 4-16).

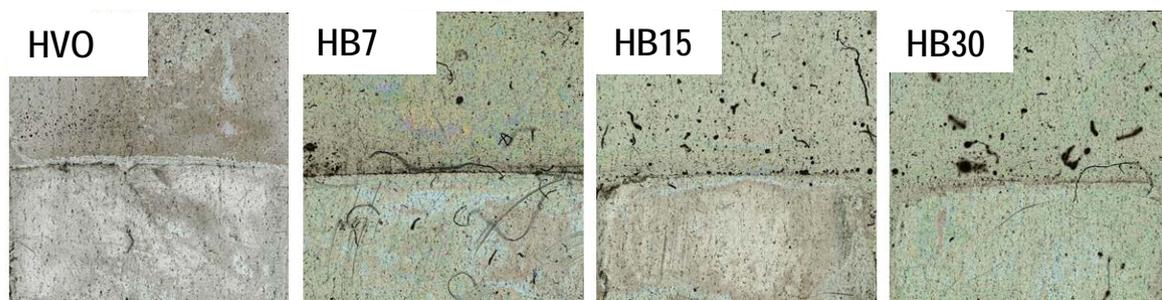


Abbildung 4-15: HVO-FAME-Blends nach 384h Alterung

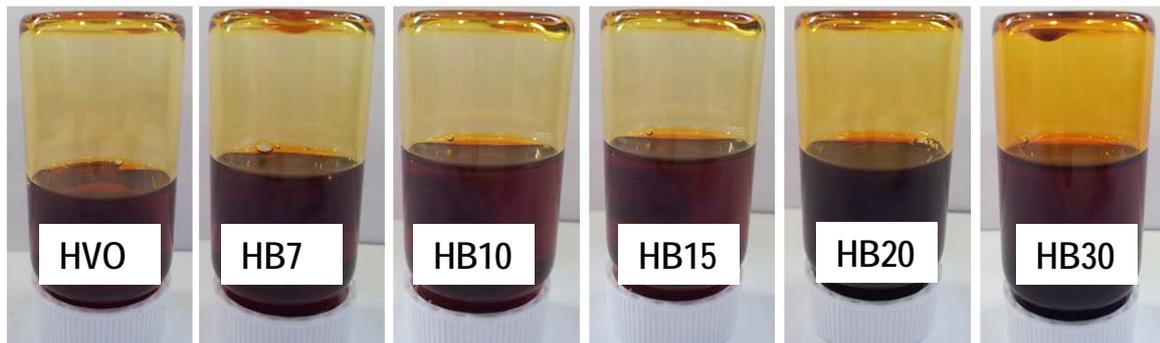


Abbildung 4-16: Aufnahmen der Prüfplättchen mit HVO-FAME-Blends gebildeten Ablagerungen

Die im gealterten Kraftstoff gebildeten Substanzen besitzen eine hohe Löslichkeit in der HVO-RME-Grundkraftstoffmatrix, was zu einer Verfärbung des Kraftstoffes führt. Jedoch kommt es nicht zur Bildung von signifikanten Ablagerungsschichten auf den heißen Metalloberflächen oder Sedimenten im Kraftstoff auch nicht im reinen HVO, wie es beim fossilen Dieselmotorkraftstoff zu beobachten war.

Im Prüfstandsversuch konnte bei Verwendung des HVO (0,4 μm) gegenüber dem Referenzversuchen (0,8 μm) eine 50% Reduzierung der gebildeten Ablagerungen erzielt werden.

HVO-Kraftstoff enthält gegenüber dem fossilen Dieselmotorkraftstoff kaum ungesättigte Kohlenwasserstoffe und keine Aromaten und ist oxidationsstabiler (bezogen auf unadditivierte Kohlenwasserstoffschritte). Da die Reaktionsmechanismen während der oxidativen Kraftstoffalterung paraffinischer Strukturen im Biodiesel und im HVO ähnlich verlaufen, kann angenommen werden, dass sich Produkte bilden die chemisch verwandt sind und deshalb eine gute Löslichkeit ineinander aufweisen.

Die höhere Löslichkeit der Alterungsprodukte des FAME im gealterten HVO kann bewirken, dass HVO-Biodieselblends keine Ablagerungen bilden und die Sedimente dieser Blends nicht an der Glaswand anhaften.

Der Einsatz von HVO bzw. HVO-FAME-Blends in Labor- und HVO im Prüfstandsversuch zeigte sich als vielversprechende Möglichkeit, die Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen auf Injektorbauteilen deutlich zu reduzieren.

4.4 Einfluss seifenbildender Komponenten

Zur Generierung seifenartiger Beläge wurde ein Prüfkraftstoff mit genormter Zusammensetzung getestet. Dieser Prüfdieselmotortestkraftstoff (CEC RF-79-07) wird in der DW10C IDID Gruppe als Testkraftstoff eingesetzt. Die Verwendung soll als Benchmark für die Ablagerungsbildung der getesteten Versuchskraftstoffe dienen. Im DW10C-Motortest bildet der Prüfkraftstoff RF-79-07 keine für die Funktionsweise des Einspritzsystems kritischen Ablagerungen auf den metallischen Bauteilen. Das Ergebnis des Benchmark-Tests im Prüfstandsversuch ist relevant, um den Einfluss unterschiedlicher Ablagerungsschichtdicken in Bezug auf die störungsfreie Funktionsweise eines CR-Injektors beurteilen zu können. Um eine gezielte Belagsbildung im DW10C-Motortest zu erzeugen, werden dem Prüfkraftstoff die Seifenbildner DDSA (Dodecanyl Succinic Acid) und eine Na-Komponente beigemischt. Um dieses nachzubilden, wurden mehrere Prüfstandsversuche durchgeführt (vgl. Tabelle 4.3). In Tabelle 4.3 sind die verwendeten Kraftstoffe und Konzentrationen der Beimischkomponenten aufgelistet. Zwei Versuche wurden mit Referenzkraftstoff WB0 durchgeführt, zwei weitere mit dem CEC Prüfkraftstoff RF 79-07. Beiden Kraftstoffen wurden zur Simulation eines „worst case“-Kraftstoffes wie im DW10C-Test auch, eine organische Natriumverbindung und eine Seifenkomponente beigemischt. Bei den Prüfstandsversuchen mit dem Referenzkraftstoff exakt die gleiche Konzentration wie im DW10C-Test.

Tabelle 4-3: Überblick über die Prüfstandsversuche mit Seifenbildnern

Prüfstandsversuch Nr.	Kraftstoff	Na [ppm]	DDSA [ppm]
DL13	WB0 8203	1	25
DL14	WB0 8203	2,5	50
DL18	CEC RF-79-07	-	-
DL26	CEC RF-79-07	0,5	10

In den Labortests wurden Versuche mit reinem Prüfkraftstoff und dem Zusatz von Seifenbildnern in zwei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Als DDSA wurde von ein der Firma Milliken produziertem Reagenz eingesetzt, welches die in Abbildung 4-17

dargestellten Komponenten enthält. DDSA wird als 50%ige Lösung in aromatic 150 Naphtha „heavy aromatic“ [87] angeboten.

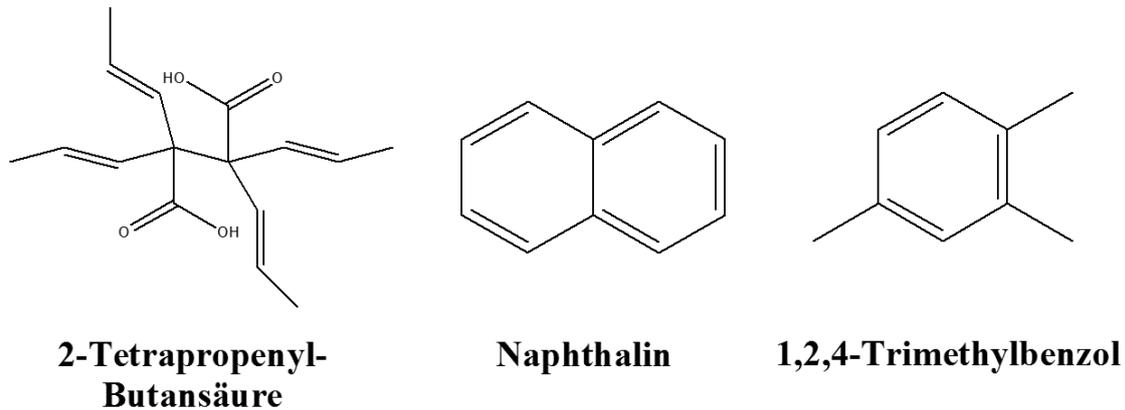


Abbildung 4-17: Zusammensetzung der verwendeten DDSA-Komponente und des Lösungsmittels [87]

Als Natriumquelle kam das Additiv „Kerocom 3746“ von der Firma BASF zum Einsatz. Dieses Produkt besteht aus un spezifizierten „Natriumnaphthenaten“ und dem Lösungsmittel 2-Ethylhexanol. Die absolute Natriumkonzentration im unverdünnten Produkt beträgt 0,287 % (m/m) [88].

Im Vergleich zum fossilen Referenzkraftstoff WB0 (11,4 μm) bildet der CEC RF-79-07-Prüfkraftstoff ohne Zusatz keine signifikanten Ablagerungsschichtdicken im Laborversuch aus. Auch bei Zusatz von „Kerocom 3746“ als Natriumquelle und DDSA zum CEC RF 79-07-Prüfkraftstoff in zwei unterschiedlichen Konzentrationsstufen (0,5 ppm Na + 10 ppm DDSA bzw. 3 ppm Na + 20 ppm DDSA) wurden keine signifikanten Ablagerungen gemessen (Schichtdicken > 1 ppm). Das Ergebnis aus der DW10C IDID-Gruppe konnte im Laborversuch nicht reproduziert werden.

Im Gegensatz zu den Laborversuchen wurden im Prüfstandtest ähnliche Ergebnisse wie in den DW10C-Motorentests mit dem Zusatz von Na-Komponente und DDSA erzielt (s. Abbildung 4-18). Die Übertragung des DW10C Motorentests auf den Einspritzsystemprüfstands ist möglich und bietet eine Alternative um den Aufwand für motorische Tests zu reduzieren.

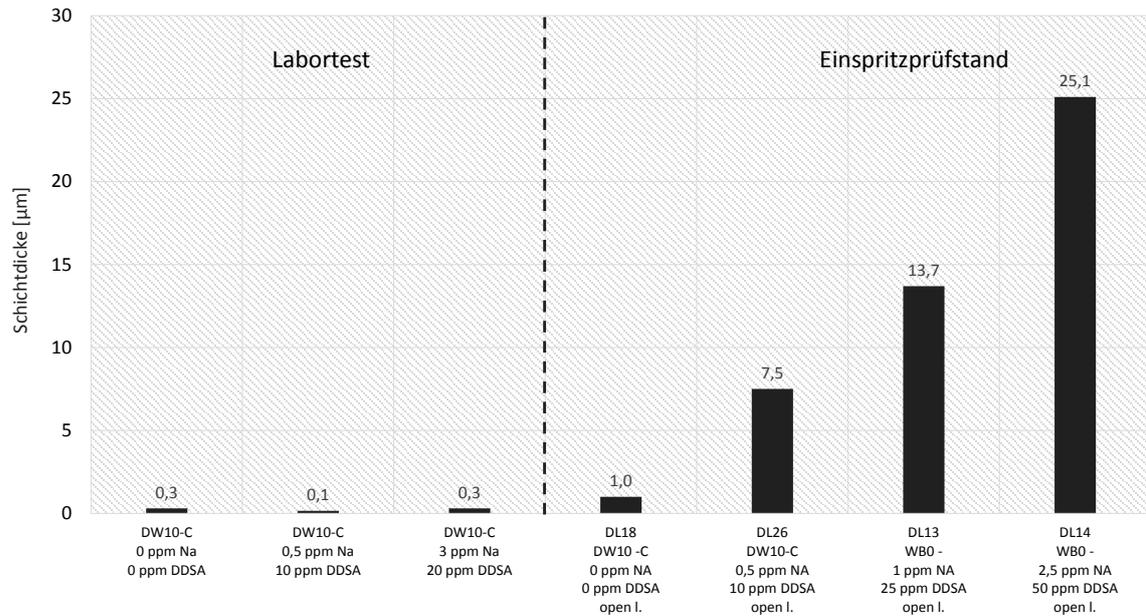


Abbildung 4-18: Ablagerungsbildung im Labor- und Prüfstandsversuch des CEC-Referenzkraftstoffes DW10-C 7907 mit und ohne seifenbildende Zusätze

Es wurde eine starke Ablagerungsbildung beobachtet, die mit Funktionsstörungen des Injektors einhergingen. Diese Funktionsstörungen äußerten sich zum einen in starken Temperatursprüngen der Leckagetemperatur der vom Injektor abgeführten Kraftstoffmenge (s. Abbildung 4-19) und zum anderen in den Einspritzraten die mittels einer Einspritzverlaufsindikation aufgenommen wurden. In Abbildung 4-19 sind die Leckagetemperaturen der Prüfstandsversuche DL18, DL26, DL13 und DL14 dargestellt. Während DL18 bei konstanten 150°C Leckagetemperatur betrieben werden konnte, waren die Prüfstandsversuch bei DL26, DL13 und DL14 mit den Zusätzen Na und DDSA auffällig. Die sinkende Leckagetemperatur liegt in einem reduzierten Durchfluss der Leckagemenge begründet. In Abbildung 4-20 ist die Zwischenplatte mit seifenartigen Ablagerungen dargestellt.

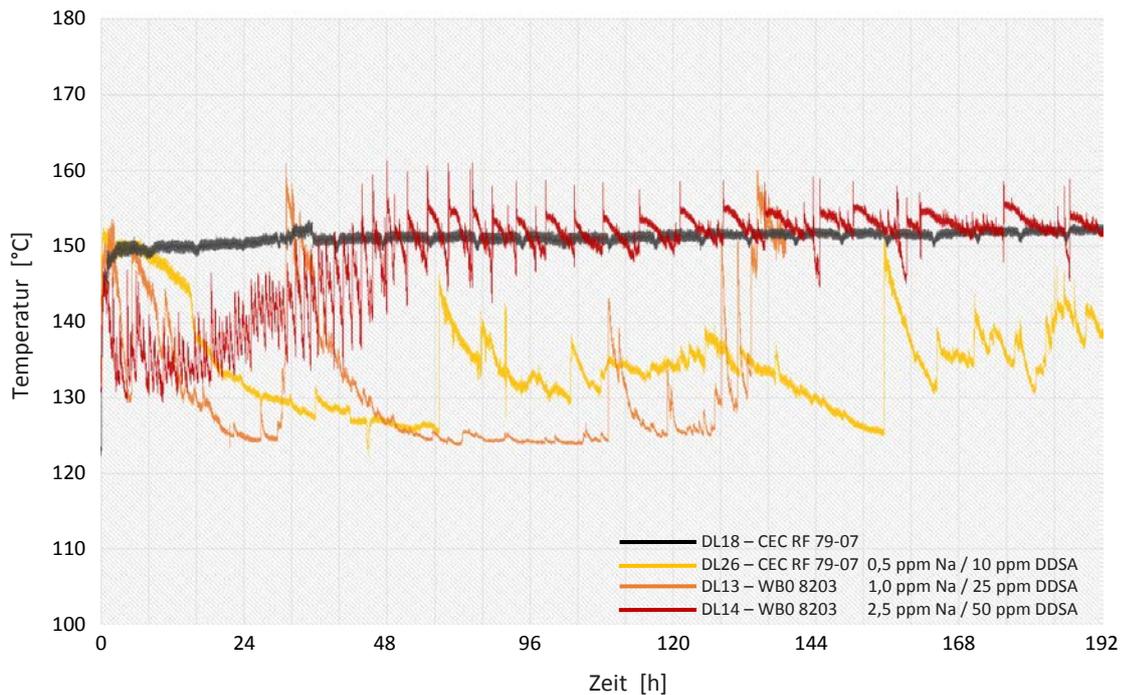


Abbildung 4-19: Leckagetemperaturen der Prüfstandsversuche aus DL18, DL16, DL13 und DL14

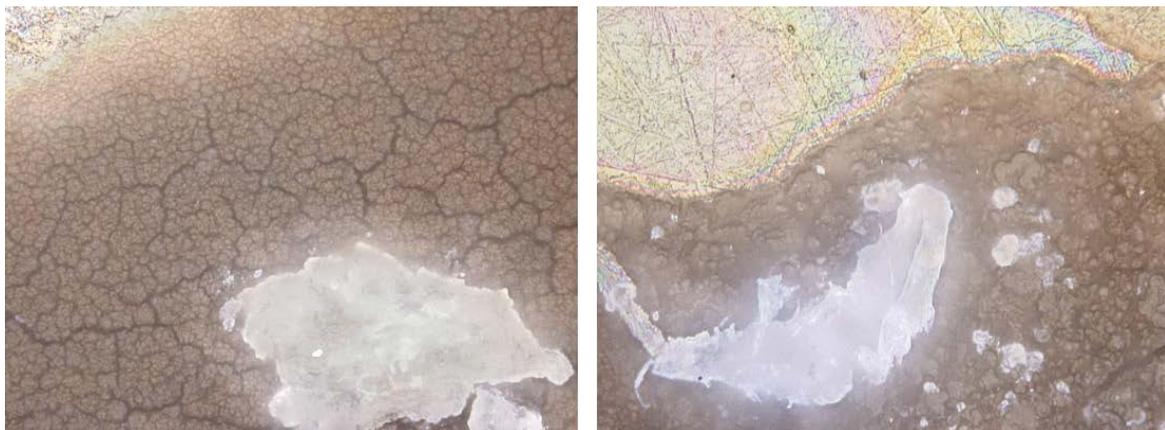


Abbildung 4-20: Zwischenplatte aus DL13 mit seifenartigen Ablagerungen

Möglicherweise zeigt sich dieser Effekt im Labortest nicht, weil keine Scherbelastung (keine Strömung) und kein hoher Druck auf den Kraftstoff wirken. Seifenmoleküle liegen im unpolaren Grundkraftstoff als Mizellen vor (Abbildung 4-22). Reibung und hohe Temperaturen können in Einspritzsystemen zum Zerfall dieser Mizellen führen. Da die im Versuchskraftstoff gebildeten Mizellen im Laborversuch keiner nennenswerten Scherbeanspruchung und Reibung ausgesetzt sind, bleiben diese Strukturen erhalten. Durch den Zusatz von DDSA (Fettsäurequelle [1]) und natriumhaltigem „Kerocom 3746“ bzw. Natriumnaphthenaten [83] können sich Metallcarboxylate im Kraftstoff bilden (Abbildung 4-21).

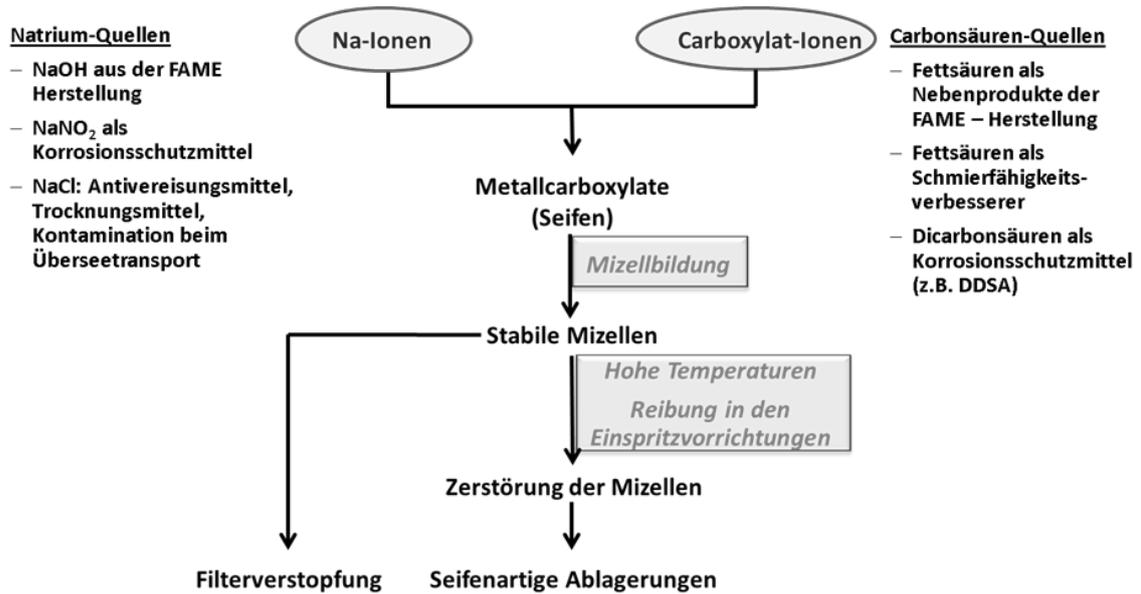


Abbildung 4-21 Entstehung seifenartiger Ablagerungen aus Carbonsäuren und natriumhaltigen Kraftstoffzusätzen [44]

Diese dipolaren Moleküle haben seifenartigen Charakter und liegen im unpolaren Grundkraftstoff als Mizellen vor (s. Abbildung 4-22). Reibung (Scherbeanspruchung) und hohe Temperaturen können in Einspritzsystemen zum Zerfall dieser Mizellen führen (vgl. Abbildung 4-23) [2].

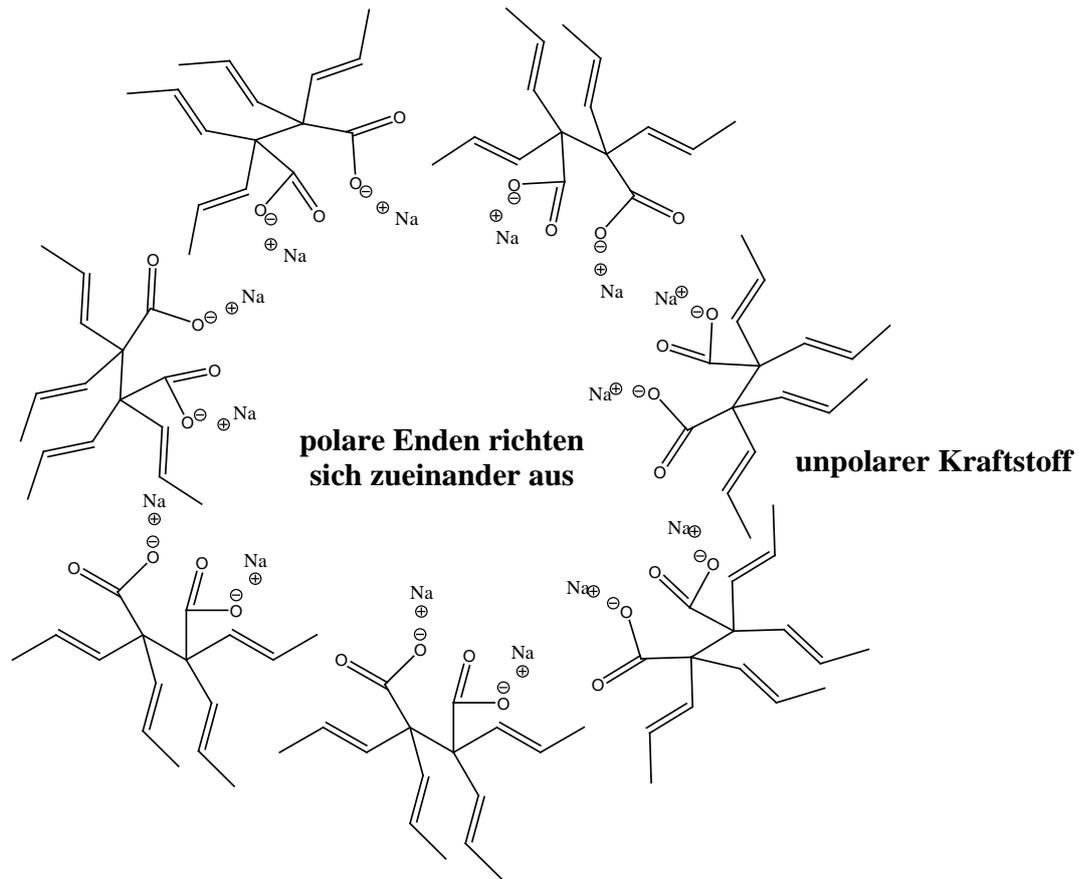


Abbildung 4-22: Mögliche Strukturformel einer DDSA-Na-Mizelle

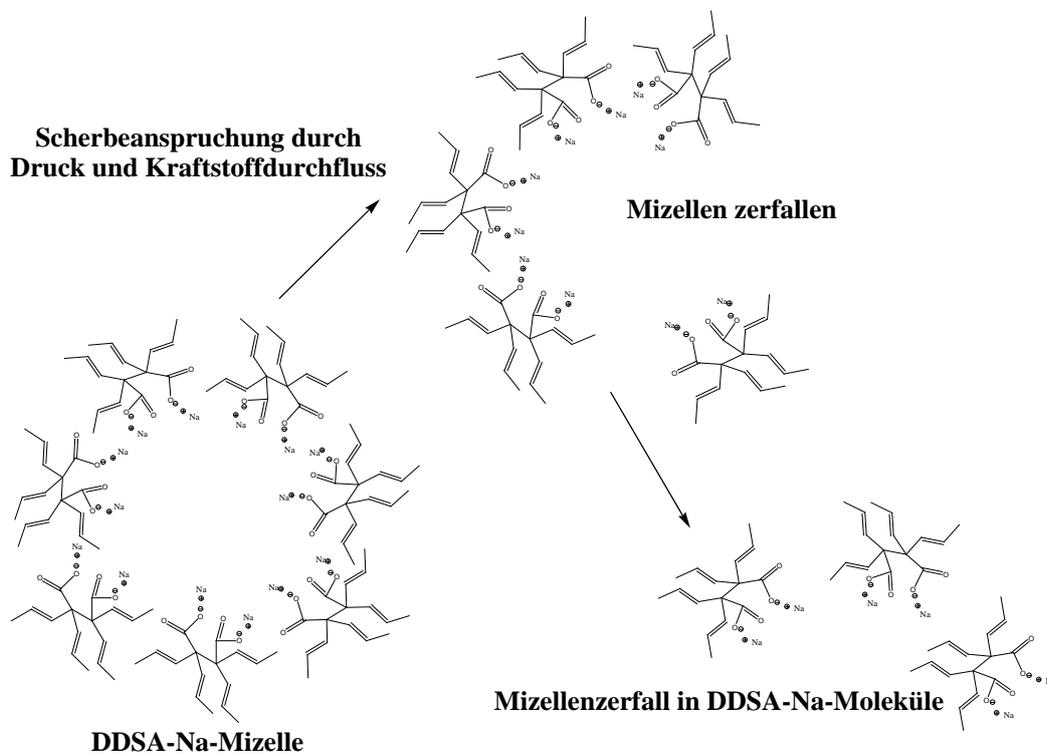


Abbildung 4-23: Schematischer Mizellenzerfall einer DDSA-Na-Mizelle bei Scherbeanspruchung [2]

4.5 Schmierölkontamination durch Eintrag von Mehrbereichsölen

Ölgeschmierte Hochdruckpumpen werden vorwiegend im NKW Bereich eingesetzt. Konstruktionsbedingt lassen sich Leckagen der schmierölgeführten Bauteile von der Kraftstoffseite kaum vollständig vermeiden. Typische Leckagemengen liegen im Bereich von 0,1 %-2 % Vol. von der Kraftstoffmenge. Wie in 1.3 beschrieben konnten Zn, Ca und Mg in den Ablagerungen detektiert werden, deren Anwesenheit mit dem Eintrag von Schmieröl in das Kraftstoffsystem erklärt werden kann.

Im Prüfstandsversuch wurde in Abstimmung mit dem FVV-Arbeitskreis eine Schmierölkonzentration im Referenzkraftstoff (WB0 8203) von 0,1% Vol. mit frischen Schmieröl gewählt. Diese Konzentration entspricht typischen Leckagemengen, die in Schmieröl geschmierten Hochdruckpumpen oder Injektoren in das Kraftstoffsystem eingetragen werden können. Die Analysedaten des eingesetzten Schmieröls sind Tabelle 4-4 zu entnehmen.

Tabelle 4-4: Analysedaten des eingesetzten Mehrbereichs-Schmieröls

Eigenschaften (Einheit)	Messwert	Methode
SAE-Viskositätsklasse	15W-40	-
Kinematische Viskosität 40 °C (mm ² /s)	118	ASTM D445
Kinematische Viskosität 100 °C (mm ² /s)	15,5	ASTM D445
Dichte 15 °C (kg/l)	0,883	ASTM D4052
Viskositätsindex	139	ASTM D2270
TBN (mg KOH/g)	10,6	ASTM D874
Pourpoint (° C)	-33	ASTM D97

Die Labortests wurden sowohl mit dem Frischöl als auch mit einem entsprechenden Gebrauchtöl nach 350 Betriebsstunden durchgeführt.

Die Elementgehalte der Öle wurden mittels ICP OES bestimmt und sind Abbildung 4-24 zu entnehmen.

Es wurden erwartungsgemäß hohe Gehalte an typischen Additivelementen wie Calcium und Magnesium (Detergent-/Dispersantadditive, Träger der alkalischen Reserve, z.B. Calciumphenate, -sulfonate), Molybdän (Molybdänsulfid), Phosphor und Zink (Extreme

Pressure-Additive (Verschleißschutzadditive wie z.B. Zinkdialkyldithiophosphate (ZDDP)) sowie Schwefel (Grundöl, EP- und AW-Additive) ermittelt. Beim Vergleich der Elementgehalte des reinen Frischöls und des Gebrauchtöls konnte keine signifikante Abnahme der Elementgehalte ermittelt werden. Das deutet auf einen geringen Additivverbrauch und einen noch guten Gebrauchswert des Gebrauchtöls hin.

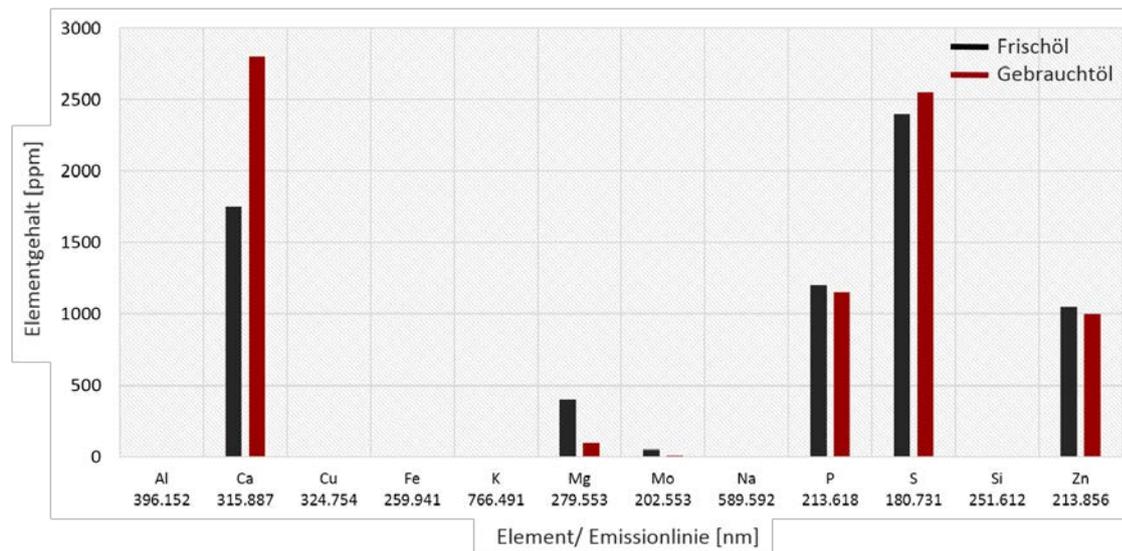
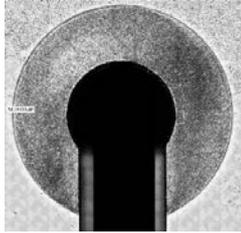


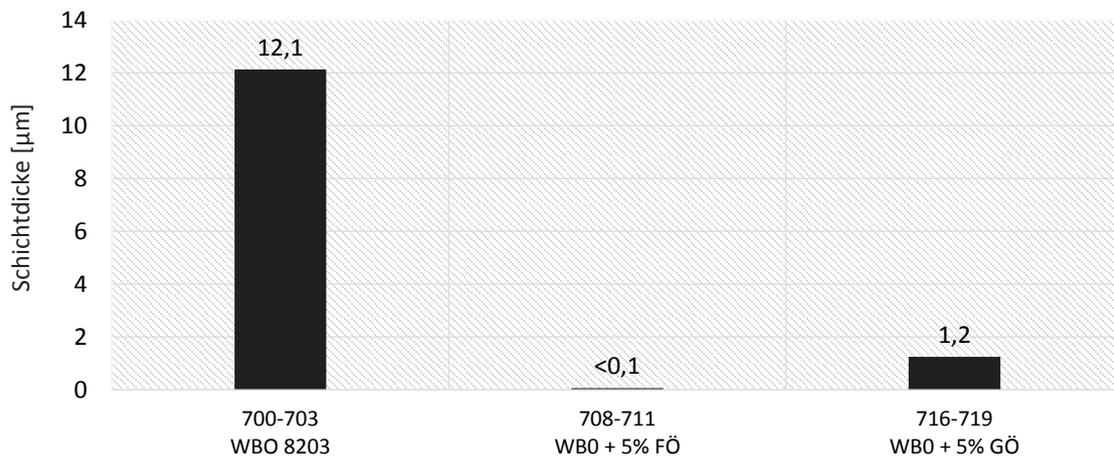
Abbildung 4-24: ICP-OES-Analyse zum Vergleich von eingesetztem Frischöl und Gebrauchtöl

In dem Prüfstandsversuch mit einer Schmierölkonzentration von 0,1 % (V/V) im Kraftstoff (dies entspricht einem Gehalt an Metallspuren von ca. 3 mg/kg im Kraftstoff) konnte eine signifikante Reduzierung der Ablagerungsbildung ermittelt werden. Die mittlere Ablagerungsschichtdicke betrug 0,1 μm im Vergleich zu 0,8 μm der Referenzversuche WBO 8203 (s. Tabelle 4-5). Alle Bauteile des Injektors aus DL16 wiesen qualitativ und quantitativ einen neuwertigen Zustand nach 200h Betriebszeit auf (Reinigungseffekt!).

Tabelle 4-5: Zwischenplatten mit Ablagerungen nach 200h aus DL1 und DL16

Bauteil	DL1_Inj1 - Open Loop – 0,8µm	DL16_Inj1 - Open Loop – 0,14µm
Zwischenplatte		

In den Laborversuchen konnten bei einer Konzentration von 1% Vol. Schmieröl in WBO 8203 unabhängig vom Schmieröl weder eine Verringerung, noch eine Zunahme der Ablagerungsschichtdicken im Vergleich zu den Referenzreihen mit WBO 8203 festgestellt werden. Daraufhin wurde die Schmierölkonzentration auf 5% erhöht. Nach Erhöhung des Schmierölzusatzes auf 5% lagen die gebildeten Schichtdicken der Ablagerungen für WBO 8203 + 5% Frischöl bei $<0,1 \mu\text{m}$ und WBO 8203 + 5% Gebrauchöl bei $1,2 \mu\text{m}$. Generell waren die unter Zusatz von Schmieröl ausgebildeten Schichtdicken der Ablagerungen in den durchgeführten Versuchen deutlich geringer als bei den Referenzproben (s. Abbildung 4-25).

**Abbildung 4-25: Schichtdicken des WBO 8203 unter Zusatz von 5 % Gebrauch- bzw. Frischöl**

Auffällig war die veränderte Charakteristik der Alterungsprodukte in der Kraftstoffprobe. Der Kraftstoff hatte sich erwartungsgemäß nach 120 h braun verfärbt. Jedoch erschienen die Reaktionsgefäße und Prüfkörper beim Zusatz von Frischöl sauberer, während der

Zusatz von Gebrauchöl krümelige Alterungspartikel, Bodensatz und Rückstände an den Glaswänden produzierte.

Die Zwischenplatten und Prüfkörper unterschieden sich hinsichtlich der gebildeten Ablagerungen aus den Versuchen mit und ohne Schmierölzusatz deutlich (s. Tabelle 4-5). Während die rotbraunen bis schwarzen, lackartigen Schichten des fossilen Diesels sowohl in den Labor- als auch in den Prüfstandsversuchen mit dem bloßen Auge gut zu erkennen waren, sind die Ablagerungen auf den Zwischenplatten und Prüfkörpern unter Schmierölbeimischung kaum sichtbar. Erst unter dem Mikroskop zeigen sich helle, bläulich reflektierende Beläge geringer Schichtdicke (s. Abbildung 4-26). Als Erklärung dieses „Reinigungseffektes“ lassen sich Detergentien aus dem Schmieröl heranziehen.

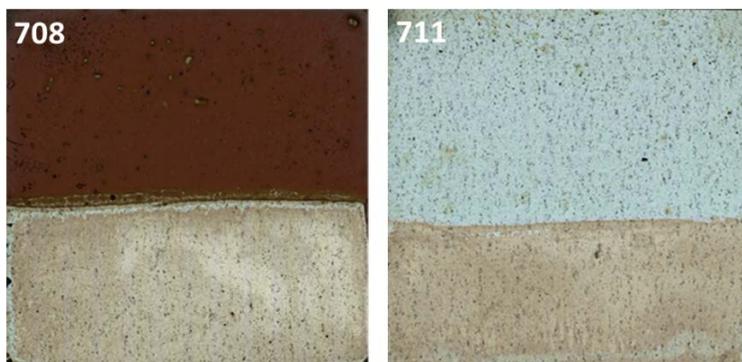


Abbildung 4-26: WB0 8203 Probe(708) ohne Schmierölzusatz links und WB0 8203 mit 5 % Frischöl Shell Rimula R4L (711) rechts

Negative Auswirkungen im Hinblick auf eine mögliche Seifenbildung wurden nicht beobachtet, wahrscheinlich aufgrund fehlender Säurekomponenten im Kraftstoff (vgl. Abschnitt 4.5).

4.6 Einfluss von 2-EHN auf die Ablagerungsbildung

Um zu untersuchen, ob der Cetanzahlverbesserer 2-Ethylhexylnitrat in bestimmten Konzentrationen einen ablagerungsverstärkenden Einfluss hat, wurde eine Testreihe unter Standardversuchsbedingungen (s. Tabelle 2-1) durchgeführt. Als Grundkraftstoff wurde ein unadditivierter Kraftstoff von der Firma Haltermann mit der internen Bezeichnung HB0 7532 eingesetzt und in 500 ppm-Schritten mit dem Additiv versetzt. Die aus der Doppelbestimmung erhaltenen Ablagerungsschichtdicken sind in Abbildung 4-27 dargestellt.

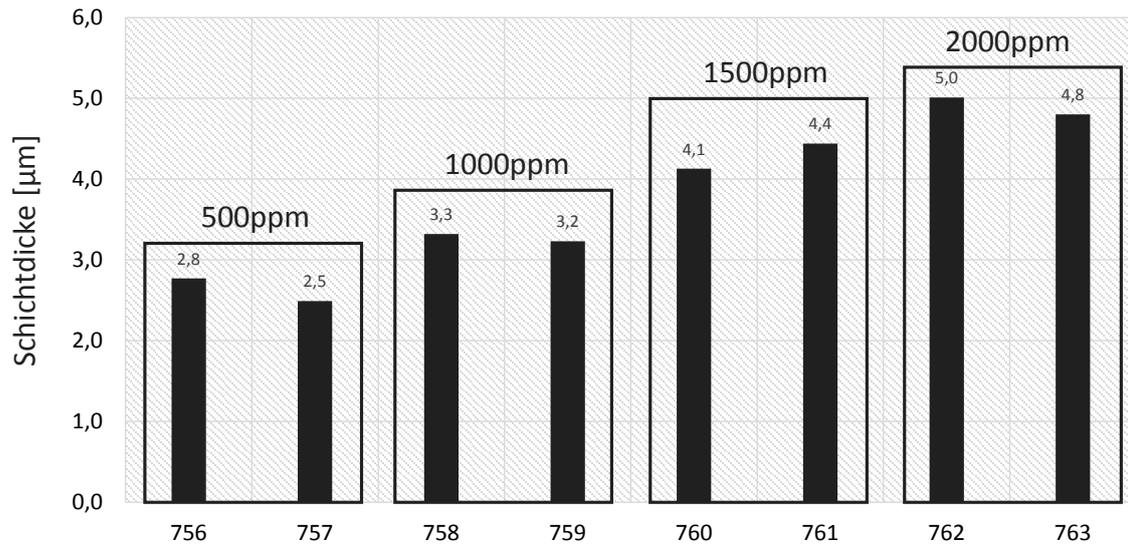


Abbildung 4-27: Einfluss ansteigender 2-EHN-Dosierungen auf die Ablagerungsschichtdicke [79]

Die Versuchsreihe mit reinem HB0 7532 Kraftstoff wies eine mittlere Schichtdicke von 2,4 µm auf. Die Proben Nr. 756 und 757 weisen nur eine leicht erhöhte Ablagerungsschichtdicke auf. Die Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke um ca. 35 % ist ab einer 2-EHN-Konzentration von 1000 ppm zu beobachten. Bei einer Konzentration von 2000 ppm konnte eine verdoppelte Ablagerungsschichtdicke gemessen werden. Dieses Ergebnis bestätigt die von Painsi [18] und Arondel aufgestellte [23] Theorie, dass 2-Ethylhexylnitrat nur in erhöhten Konzentrationen über 1000 ppm einen Einfluss auf die Ablagerungsbildung hat. Da der eingesetzte Grundkraftstoff keine weiteren Additive enthält, können Quereinflüsse bei dieser Untersuchung ausgeschlossen werden. Es lässt sich anhand der Versuchsergebnisse zeigen, dass 2-EHN als alleiniges Additiv in hohen Konzentrationen eine Verstärkung der Ablagerungsbildung bei unadditiviertem HB0 7532 im Laborversuch hervorruft.

4.7 Kommerzielle Kraftstoffe in Maingrade- und Premium-Qualität

Dieseldieselkraftstoffe nach DIN EN 590 enthalten zur Erreichung der Norm oft eine Vielzahl unterschiedlicher Zusätze, die die Ablagerungsbildung beeinflussen können. Im Rahmen der Untersuchungen von kommerziellen Kraftstoffen nach DIN EN 590 wurden Kraftstoffe von drei verschiedenen Herstellern sowohl in Maingrade- (M) als auch in Premium-Qualität (P) getestet. Die Aromaten- und Biodieselgehalte, sowie die Konzentration des

Cetanzahlverbesserers 2-EHN der der kommerziellen Dieselkraftstoffe sind zu Vergleichszwecken in Tabelle 4-6 dargestellt.

Tabelle 4-6: Analysedaten der getesteten Kraftstoffe in Main- und Premiumqualität

Substanz	Einheit	DK1_M	DK1_P	DK2_M	DK2_P	DK3_M	DK3_P
2-EHN-Gehalt	ppm	165	1058	169	1161	919	1178
Monoaromaten	%	15,4	19,7	15,7	13,0	20,4	18,1
Diaromaten	%	1,7	1,1	1,9	1,1	2,6	2,1
Triaromaten	%	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2
FAME-Gehalt	%	5,6	<0,1	5,8	<0,1	0,6	<0,1

Die Kraftstoffe wurden unter Standard-Versuchsbedingungen im Labortest gealtert und ihre Ablagerungsschichtdicken ermittelt (s. Abbildung 4-28). Alle Kraftstoffe weisen vergleichbare Aromatengehalte, jedoch unterschiedlich hohe Zusätze des Cetanzahlverbesserers 2-EHN auf. Die Maingrade-Kraftstoffe enthalten zudem unterschiedlich hohe Mengen FAME (s. Tabelle 4-6).

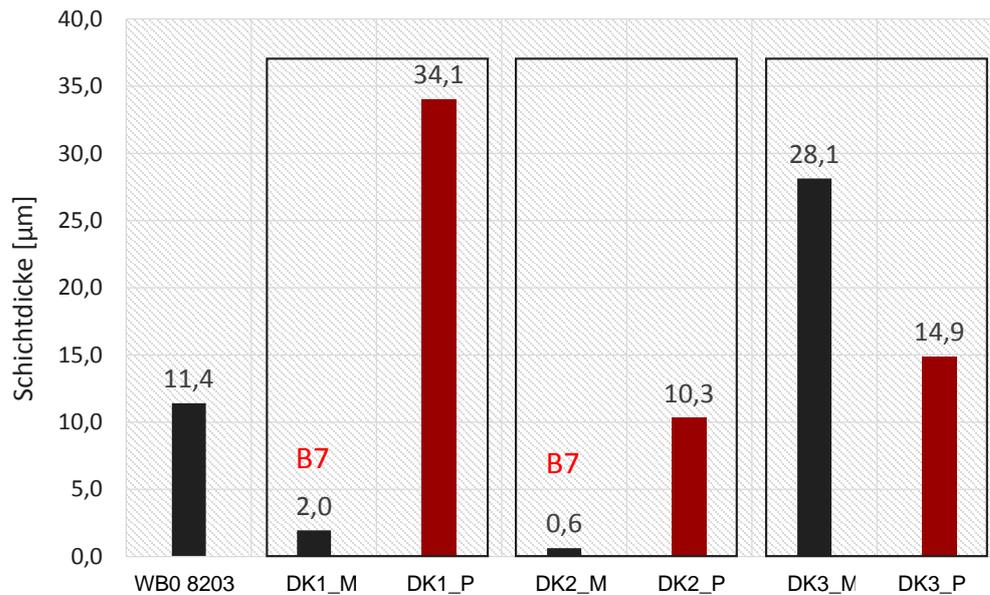


Abbildung 4-28: Ablagerungsschichtdicken der Main- und Premiumkraftstoffe

Die Maingrade-Kraftstoffe DK1_M und DK2_M weisen jeweils deutlich geringere Ablagerungsschichtdicken im Vergleich zum WB0 8203 und den dazugehörigen Premiumkraftstoffen DK1_P und DK2_P auf. Dies ist nach bisherigen Erkenntnissen auf den FAME-Anteil im Kraftstoff zurückzuführen. Ein Aufstocken des DK2_M-Kraftstoffes mit „2-EHN“ auf 1200 ppm führte nicht zu vergleichbar hohen Belägen wie Tests mit DK_2P.

Der Premiumkraftstoff DK_3P wurde zudem im Prüfstandsversuch in der closed loop Variante und den Betriebsparametern wie in Tabelle 2-2 aufgeführt getestet. Das Ergebnis der Schichtdickenmessung auf der Zwischenplatten fiel mit einer durchschnittlichen Höhe von 1,2 µm geringer aus als der Versuch mit dem Referenzkraftstoff WB0 8203 (s.

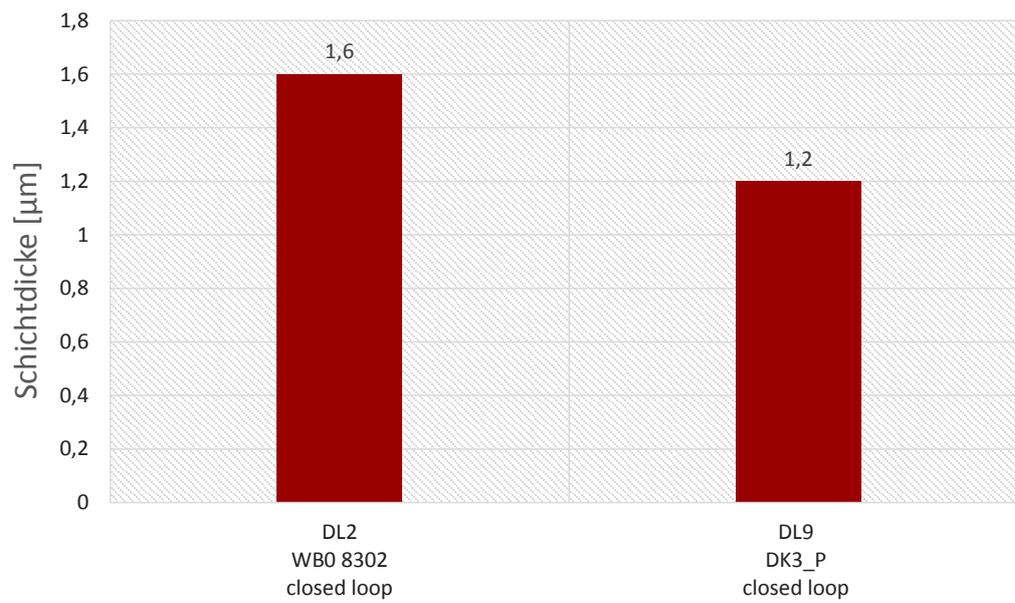


Abbildung 4-29: Schichtdicken der Referenzversuche (WBO 8203) im Vergleich zu DK3 Kraftstoff in Premiumqualität

Das Ergebnis aus dem Dauerlauf spiegelt demnach nicht das Ergebnis des Laborversuches wieder.

4.8 Dieselkraftstoff in Arctic-Qualität

Dieselmotoren nach EN 590 für „Arktisches und strenges Winter-Klima“ finden in Klimazonen Anwendung in denen extrem niedrige Temperaturen vorherrschen. In diesen Breiten kann es bei Einsatz eines Winterdieselmotoren für gemäßigtes Klima zum Ausflocken der langkettigen Paraffine im Kraftstoff kommen. Für die Beurteilung des Kälteverhaltens ist der CFPP (Cold Filter Plugging Point) Wert ausschlaggebend. Er gibt die Grenze der Filtrierbarkeit des Kraftstoffes durch einen konventionellen Kraftstofffilter an. Je nach Klimazone und Additivierung des Dieselmotoren gelten für den CFPP unterschiedliche Qualitätsanforderungen [84]. Die gute Kältebeständigkeit der arktischen Qualitäten mit sehr niedrigen CFPP-Werten bis -44 °C wird durch verkürzte Siedeschnitte des fossilen Grundkraftstoffes mit niedrigeren Siedeendpunkten erreicht.

In den hochsiedenden Fraktionen des Dieselmotoren sind insbesondere langkettige Paraffine $>C_{17}$ sowie Zwei- und Mehrkernaromaten enthalten. Dies hat im Hinblick auf die Ablagerungsneigung den positiven Effekt eines reduzierten Gehaltes an belagsbildenden aromatischen Spezies und den negativen Effekt, das zum Erreichen der erforderlichen Cetanzahl nach Norm dem Kraftstoff hohe Gehalte an Cetanzahlverbesserer zugesetzt werden müssen.

Für die Versuche wurden zwei verschiedene kommerzielle Dieselmotoren für „Arktisches und strenges Winter-Klima“ eingesetzt (AB0 8408 und AB0 8442). Die Additivierung dieser Kraftstoffes ist bis auf den 2-EHN-Gehalt nicht bekannt. Dieser betrug für den AB0 8408 688 ppm und für den AB0 8442 1409 ppm.

Für den AB0 8408 wurde in einer GCxGC-MS-Analyse die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-Matrix bestimmt (Abbildung 4-30). In den Chromatogrammen (Anhang G, H) ist zu erkennen, dass n- und iso-Paraffine des AB0 8408 kurzkettiger sind als die eines Dieselmotoren für den Einsatz in Mitteleuropa (WB0 8203- Anhang A, B)). Beim Vergleich der Einzelkomponenten mit dem WB0 8203 lassen sich beim AB0 8408 deutlich geringere Signalintensitäten im Bereich der hochsiedenden Aromaten feststellen. Die Signale der Naphthaline, Anthracene, Phentanthrene und Fluorene, wie sie im 2D-GCxGC-MS-Chromatogramm des Referenzkraftstoffes sichtbar sind, waren im Arctic-Dieselmotoren 8408 kaum messbar. Es wird vermutet, dass diese aromatischen

Komponenten kritisch in Bezug auf die Ablagerungsbildungsneigung eines Kraftstoffes sind.

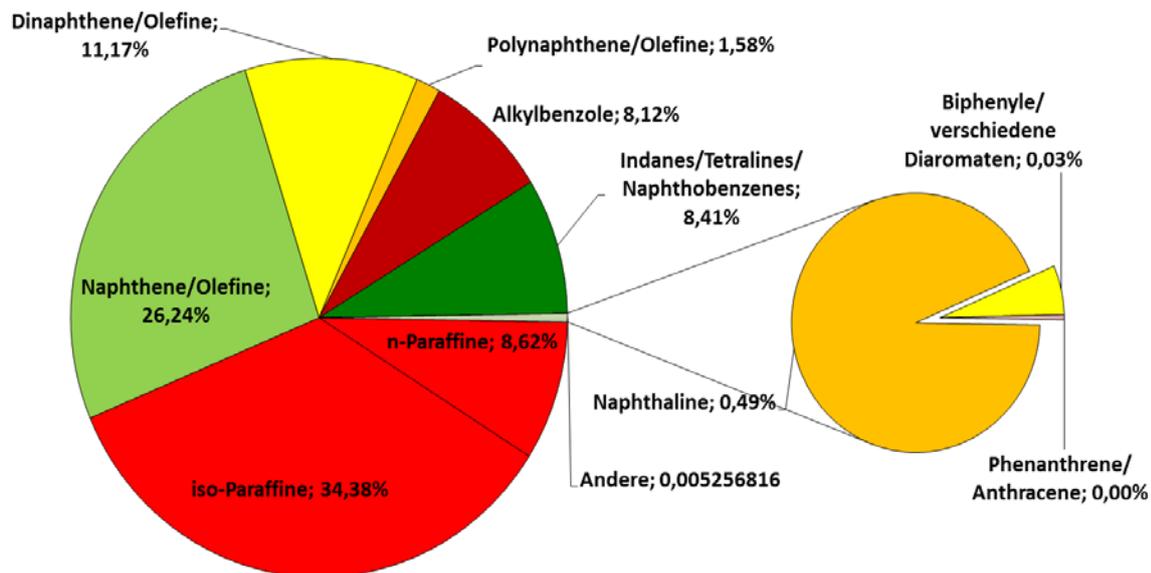


Abbildung 4-30: Zusammensetzung des getesteten Arctic-Diesels AB0 8408 nach Substanzklassen

Die durch zwei verschiedene Dieselskraftstoffe in Arctic-Qualität gebildeten Ablagerungsschichtdicken sind im Vergleich zum fossilen Winter-B0-Referenzkraftstoff in Abbildung 4-31 dargestellt. Es handelt sich bei allen drei Kraftstoffen um rein fossile Grundkraftstoffe ohne Biodieselanteil. In den durchgeführten Untersuchungen bildeten die Arctic-Kraftstoffe deutlich weniger dicke Ablagerungsschichten als der Winter-B0-Referenzkraftstoff 8203 (11,4 μm). Der Arctic-Kraftstoff 8408 besitzt insgesamt den niedrigsten Mono- und Diaromatengehalt aller drei Kraftstoffe und wies keine signifikante Ablagerungsbildung auf.

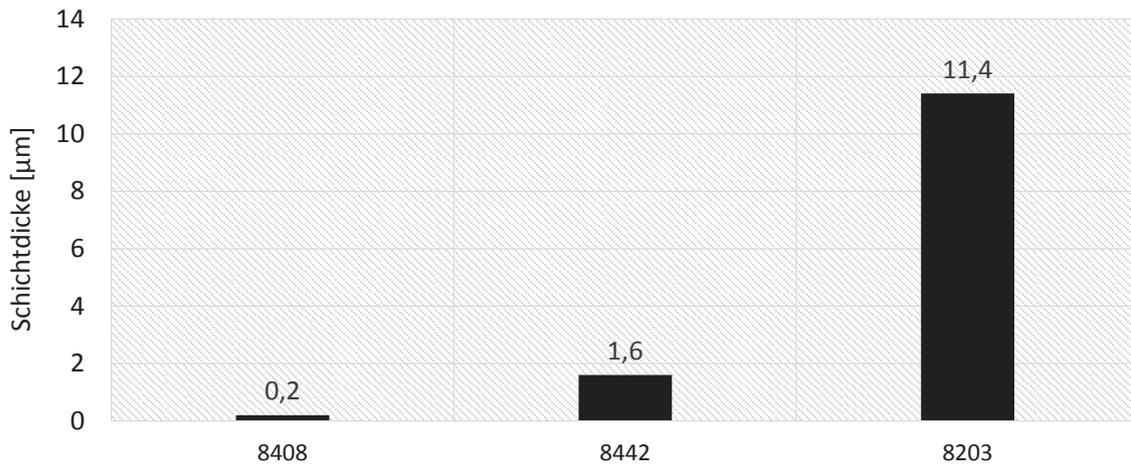


Abbildung 4-31: Arctic-Dieselmotoren AB0 8408 und 8442 vs. WB0 8203

Dies ist ein Beleg für den ablagerungsverstärkenden Einfluss hoher Gehalte an bestimmten aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es ist bekannt [18], [23], [49] dass der Cetanzahlverbesserer 2-Ethylhexylnitrat in bestimmten Konzentrationsbereichen die Ablagerungsbildung bei Dieselmotoren intensivieren kann. Obwohl der Gehalt des Cetanzahlverbesserers beim Versuchskraftstoff 8442 mit 1409 ppm am höchsten ist, hat dieser Kraftstoff im Vergleich zur Referenz eine deutlich niedrigere Ablagerungsschichtdicke auf der Prüfkörperoberfläche ausgebildet.

4.9 Variation der Betriebsregime

Um Effekte unterschiedlicher Operationsmodi eines realen Common Rail Systems im Labormaßstab nachbilden zu können, wurden verschiedene Betriebsregime des Versuchsablaufes durchfahren. Im nachfolgenden Abschnitt wird der Einfluss eines instationären Betriebes und einer Kraftstoffauffrischung im Laborversuch simuliert.

4.9.1 Diskontinuierlicher Versuchsbetrieb mit Abkühlzeiten

Beim Betrieb von Common Rail Einspritzsystemen in Kraftfahrzeugen treten unter wechselnder Motorlast unterschiedliche Temperaturniveaus der betreffenden Komponenten und des Kraftstoffes auf. Bei Stillstand des Motors kühlt das gesamte System auf Umgebungstemperatur ab. Die Komponenten durchlaufen demnach ein sehr breites Temperaturfeld, dass in den Laborversuchen durch Start/Stopp Betrieb simuliert worden ist. Der Effekt von Abkühlzeiten auf die Ablagerungsbildung wurde überprüft, indem die Proben 230 bis 237 jeweils 18 Stunden pro Tag auf 150 °C temperiert wurden

und für jeweils täglich sechs Stunden im Heizblock zur Abkühlung (auf ca. 80 °C) verblieben. Die Gesamtheizdauer betrug 120 h. Die Prüfkörperoberflächen sind in Abbildung 4-32 dargestellt und die gemessenen Schichtdicken können Abbildung 4-34 entnommen werden.

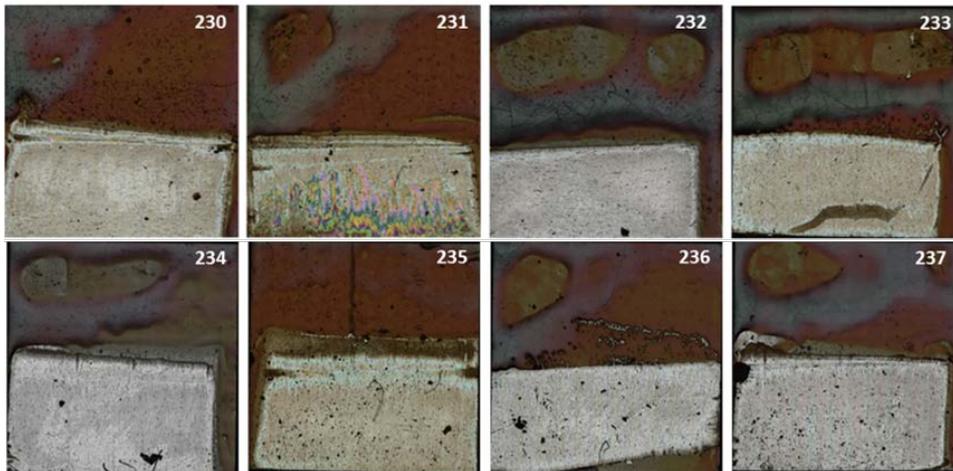


Abbildung 4-32: Aufnahmen der Proben 230-237

Die Prüfkörper der Versuchsreihe, die unter Abkühlzeiten durchgeführt wurde, zeigen markante Aufhebungen der Ablagerungshöhe jeweils an den äußeren Rändern der Prüfplättchenoberfläche. Die Auswertung war schwierig, da die Aufhebungen auf jedem Prüfkörper unterschiedliche Durchschnittshöhen (8,7 µm bis 28,1 µm) und räumlichen Ausdehnungen gebildet hatten (vgl. Abbildung 4-33).

Trotz sorgfältiger Auswertung ist die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken in dieser Reihe schlechter als in der Referenzreihe. Da die Löslichkeit von Mikropartikeln und Ablagerungsmolekülen im Kraftstoff mit der Temperatur absinkt, kann es durch Abkühlzeiten während der Kraftstoffalterung zu verstärkter Sedimentation kommen. Die Menge der Sedimentpartikel, die während der Abkühlung zu Boden sinken und sich dort am Glasboden und am Prüfkörper anlagern, ist gegenüber einem kontinuierlichen Versuchsbetrieb höher. Als Erklärung für die unregelmäßige Form der Ablagerungen und die Aufhebungen gerade in den Randbereichen können Adhäsionskräfte angeführt werden. Aufgrund der stärkeren Sedimentation sind auch an der Glaswand und in der Rundung des Glasbodens der Reaktionsgefäße dickere Ablagerungsschichten gebildet worden. Die Hälfte des Prüfplättchens, die mit Ablagerungen überzogen wird, liegt am Glasboden an.

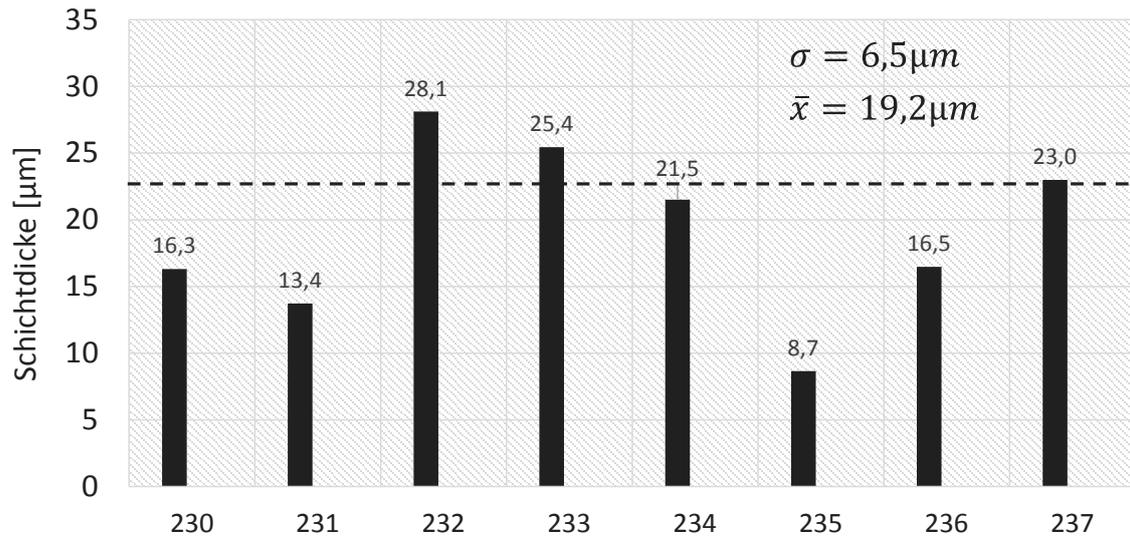


Abbildung 4-34: Schichtdicken der Proben mit täglich 18 h Heizphase und 6 h Abkühlphase und einer Gesamtheizdauer von 120 h

Die Randbereiche des Prüfplättchens können durch Kontakt mit den Ablagerungen am Glasboden Partikel aufnehmen, die ihrer Oberfläche anhaften und adhäsive Aufschiebungen ausbilden können. Die durchschnittliche Ablagerungsschichtdicke ist mit $19,2\mu\text{m}$ deutlich höher als die der Referenzreihe des gleichen Kraftstoffes unter Standard-Versuchsbedingungen. Es ist aufgrund der Versuchsergebnisse davon auszugehen, dass Abkühlzeiten die Menge der gebildeten Ablagerungen auf heißen Metalloberflächen erhöhen.

4.9.2 Einfluss von regelmäßiger Kraftstoffauffrischung

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, beginnt die Alterung der unterschiedlichen Kraftstoffkomponenten und jenen Additiven, die an der Ablagerungsbildung beteiligt sind, mit autoxidativen Reaktionen. Aus der Umsetzung der Kraftstoffkomponenten mit gelöstem Sauerstoff entstehen die kraftstofflöslichen SMORS, Vorläufer der mit steigender Oxidationsstufe anwachsenden Moleküle, die zur Ablagerungsbildung führen. Als Nebenprodukt dieser Alterung entsteht Wasser, welches Reaktionen im Alterungsprozess initiieren und katalysieren kann.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Kraftstoffauffrischung wurden die Proben Nr. 268 – 275 einem täglichen Vollaustausch des Versuchskraftstoffes unterzogen. Durch das Abgießen des heißen Versuchskraftstoffes und den Austausch durch 25 ml kalten, frischen Kraftstoffes wurde ein Austausch, wie er in einem Fahrzeug durch Pump- und Injektionsvorgänge stattfindet, simuliert. Die Höhen der gebildeten Ablagerungen schwankten deutlich. Dieses liegt in den Unebenheiten bzw. in den Randbereichen stark gekrümmten Prüfkörper begründet. Nichtsdestotrotz ist die mittlere Durchschnittshöhe dieser Reihe $0,4 \mu\text{m}$ (Probe 275 ist ein Ausreißer und wurde nicht in die Berechnung einbezogen) deutlich geringer als der Vergleichswert der Referenzreihe ($11,4 \mu\text{m}$) (s. Abbildung 4-35). Durch die tägliche Auffrischung des Kraftstoffes wurde die Ablagerungsbildung reduziert. Als Erklärung für diesen Effekt kann angeführt werden, dass die Bildung langkettiger Ablagerungsmoleküle stufenweise verläuft.

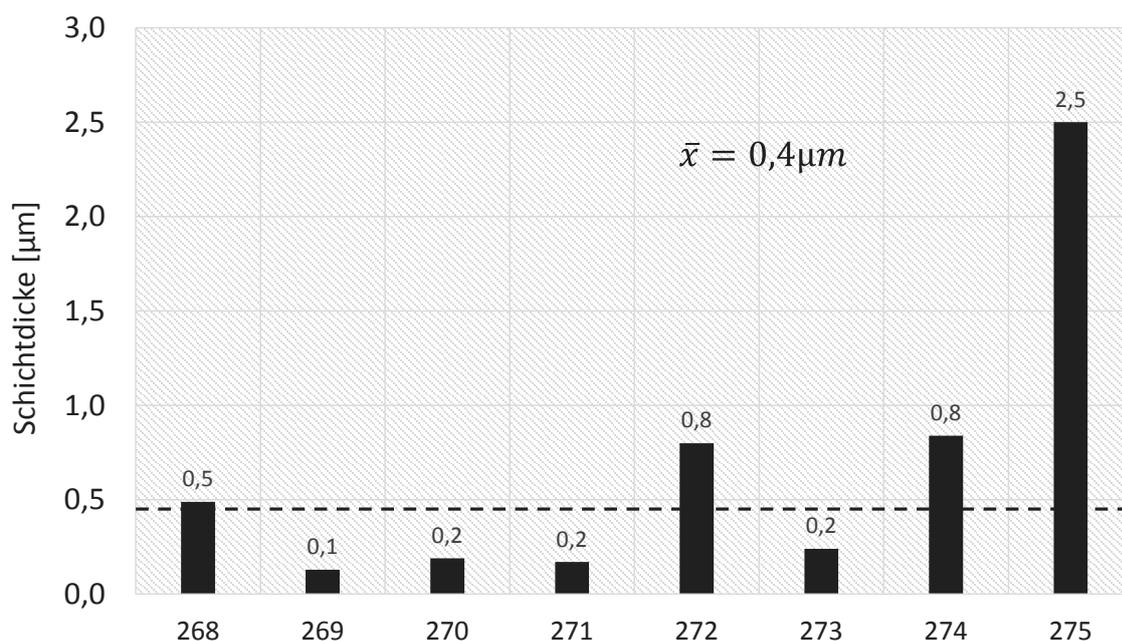


Abbildung 4-35: Ablagerungsschichtdicken der Versuche mit Kraftstoffauffrischung

Nachdem die Kraftstoffbestandteile durch Autoxidation in SMORS umgewandelt wurden, können diese weitere Folgereaktionen eingehen, aus denen die Ablagerungen hervorgehen. Wird der Kraftstoff ausgetauscht, bevor die Folgereaktionen ablaufen, können nicht ausreichend Ablagerungsoligomere und –polymere entstehen um eine signifikante Ablagerungsschicht auf der heißen Metalloberfläche zu bilden. Die für die Folgereaktionsprodukte notwendigen SMORS werden durch das Abgießen des gealterten Kraftstoffes größtenteils entfernt. Dadurch werden die zur Ablagerungsentstehung notwendigen Reaktionspfade abgebrochen. Die Inkubationszeit für die Bildung solcher langkettiger Verbindungen lag in den durchgeführten Versuchen auf Basis dieses Ergebnisses >24 h. Obwohl durch eine Kraftstoffauffrischung stetig neue Kraftstoffbestandteile und mit ihnen gelöster Sauerstoff in das System gebracht werden, ließ sich kein Hinweis dafür finden, dass die Nachlieferung von kritischen Kraftstoffkomponenten, z.B. durch einen Tankvorgang, eine Erhöhung der Ablagerungsschichtdicke bewirken könnte.

4.9.3 Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Ablagerungsbildung

Im Folgenden wird der Einfluss gelösten Sauerstoffs auf die Kraftstoffalterung in Labor- und Prüfstandsversuchen beschrieben. Die Standard-Versuchsbedingungen aus Tabelle 2-1 im Laborversuch wurden in Bezug auf die Begasungsstrategie angepasst. Anstelle einer Überschichtung der Kraftstoffproben mit Druckluft, wurde in den Laborversuchen das Inertgas Argon eingesetzt. Somit stand für die Kraftstoffalterung nur der im Kraftstoff gelöste Sauerstoffanteil zur Verfügung. Durch den Einsatz einer Inertgas-Überschichtung während der 120 h Kraftstoffalterung im Laborversuch bei 150 °C wurde eine deutliche Veränderung der Ablagerungsbildungsneigung beobachtet. Die Prüfplättchen wiesen nach 120 h Alterung mit WBO 8203 und Inertgasatmosphäre keine typischen braunen Beläge auf den Prüfkörperoberflächen auf.

Zur Untersuchung des Sauerstoffeinflusses bei der Verwendung von Additiven auf die Ablagerungsbildung wurde zudem der unadditivierte HB0 7532 im Labortest eingesetzt. Unabhängig von der Additivierung und dem Aromatengehalt des Kraftstoffes konnte die Schichtdicke der gebildeten Ablagerungen im Laborversuch um 99 bzw. 97 % reduziert

werden (Abbildung 4-36). Wenn ein Ablagerungsverstärkender Effekt durch bestimmte Additive vorhanden ist, ist davon auszugehen, dass es sich bei den ablaufenden Reaktionen ebenfalls um oxidative Prozesse handelt.

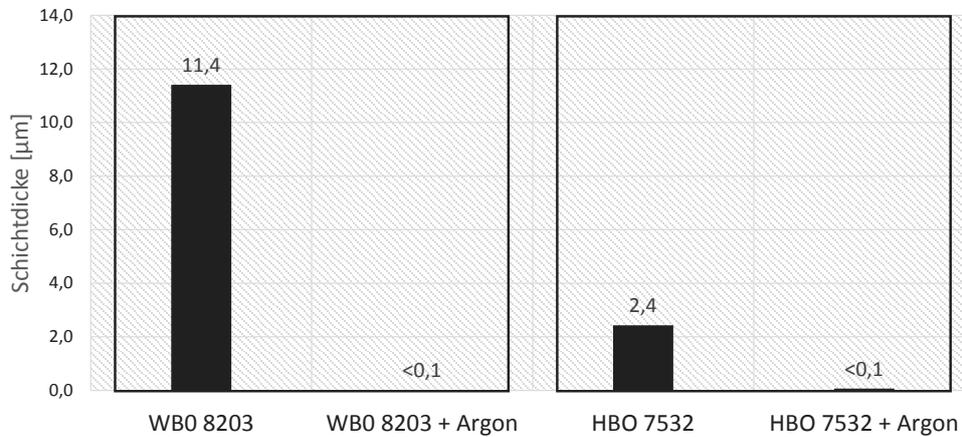


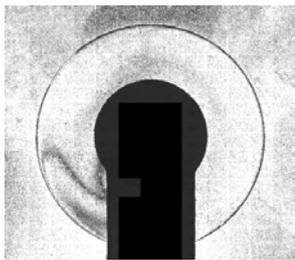
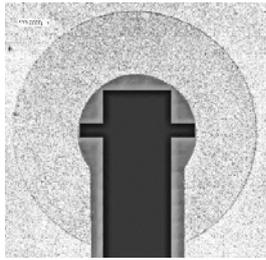
Abbildung 4-36: Einfluss einer Inertgasüberschichtung am Beispiel von B0-Dieselmotorkraftstoffen

Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Inertgasüberschichtung des Kraftstoffs in einem realen Injektor wurden zwei Prüfstandsversuche durchgeführt. Diese Versuche hatten durch die gezielte Reduzierung des gelösten Sauerstoffs im Kraftstoff in der Open und Closed Loop Variante unter inerten Bedingungen eine Verringerung der Ablagerungsprodukte als Ziel. Zur quantitativen Bestimmung des gelösten Sauerstoffs wurde ein Sauerstoffmessgerät eingesetzt. Dieses Sauerstoffmessgerät und Messkammer mit der Bezeichnung FIBOX 3 wurde bei der Firma Presens erworben.

Zur Reduzierung des gelösten Sauerstoffanteil im Kraftstoff wurde der Kraftstoff in einem 1000 l IBC Tank 72 h lang vor Versuchsbeginn und über die gesamte Versuchszeit mit 2 m³/h Stickstoff beaufschlagt. Da die Sauerstoffkonzentration im Kraftstoff gegenüber der Ausgangskonzentration deutlich geringer ausfällt, musste vorab für die Durchführung der Inertierungsversuche eine Kalibrierung des Sensorpads durchgeführt. Dazu wurde eine 2-Punkt-Kalibrierung durchgeführt, wobei eine 0 % und 100 % Sauerstoffkonzentration bei einer definierten Temperatur 40 °C (Eintrittstemperatur des Kraftstoffes vor Filter am Prüfstand) definiert wurde. Die Kalibrierung wurde in einem externen Gefäß durchgeführt. Die Funktionsweise dieses Sensorpads basiert auf einem Foto optisches Messprinzip welches auf der Fluoreszenz Reduktion in Anwesenheit von Sauerstoff beruht [106]. Die Sauerstoffkonzentration in den Prüfstandsversuchen lag im

Mittel bei 0,3 %. Nach Beendigung der Versuche wurden die Injektoren ausgebaut, in ihre Bestandteile zerlegt und getrocknet. Die Schichtdicken wurden mit dem Laserscanning Mikroskop auf den Zwischenplatten bestimmt. Die optische Analyse (Tabelle 4-7) ergab keine signifikanten Ablagerungen auf den Bauteilen (vgl. Tabelle 4-1).

Tabelle 4-7: Zwischenplatten mit kaum sichtbaren Ablagerungen nach 200h aus DL3 und DL4

Bauteil	DL3_Injektor 1 – Open Lopp	DL4_Injektor1 – Close Loop
Zwischenplatte		

Die Übersichtung der Versuchskraftstoffe während der Kraftstofffilterung im Labor- und Prüfstandsversuch führte zu einer signifikanten Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke des eingesetzten WB0 8203. Diese Tatsache ist in Abbildung 4-37 dargestellt. Dazu sind die Belagsschichtdicken in μm der Injektoren aus DL3 und DL4 vergleichend gegenüber den Referenzversuchen DL1 und DL2 dargestellt. DL1 wurden in der Open Loop Variante und DL2 in der Closed Loop Variante unter Standardversuchsbedingungen ohne Inertisierung durchgeführt. In DL3 in der Open und DL4 in der Closed Loop Variante wurde dagegen mit inertisierten Kraftstoffen (Inertisierungsmethode s.o.) gearbeitet. In beiden Versuchen (DL3-75%-ige Reduzierung, DL4-91%-ige Reduzierung) konnte eine signifikante Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke durch Inertisierung und Reduzierung des gelösten Sauerstoffs im Kraftstoff erreicht werden (s. Abbildung 4-37). Ein Sauerstoffausschluss während der Kraftstofffilterung führt dazu, dass die Autoxidation instabiler Kraftstoffkomponenten (ungesättigte KW, Aromaten) nur mit einer sehr geringen Produktion (SMORS, z.B. polare Ketone) abläuft. Da diese Strukturen die Grundlage zur Bildung von Oligo- und –Polymeren sind, kann eine Weiterreaktion zu unlöslichen Kraftstofffilterungsprodukten kaum erfolgen. Auch die Anzahl der gebildeten, kraftstofflöslichen Ablagerungsvorläufer, ist deutlich geringer als unter Standardversuchsbedingungen. Die lokale Verfügbarkeit der SMORS steuert indirekt den Grad der Ablagerungsbildung im Versuchskraftstoff.

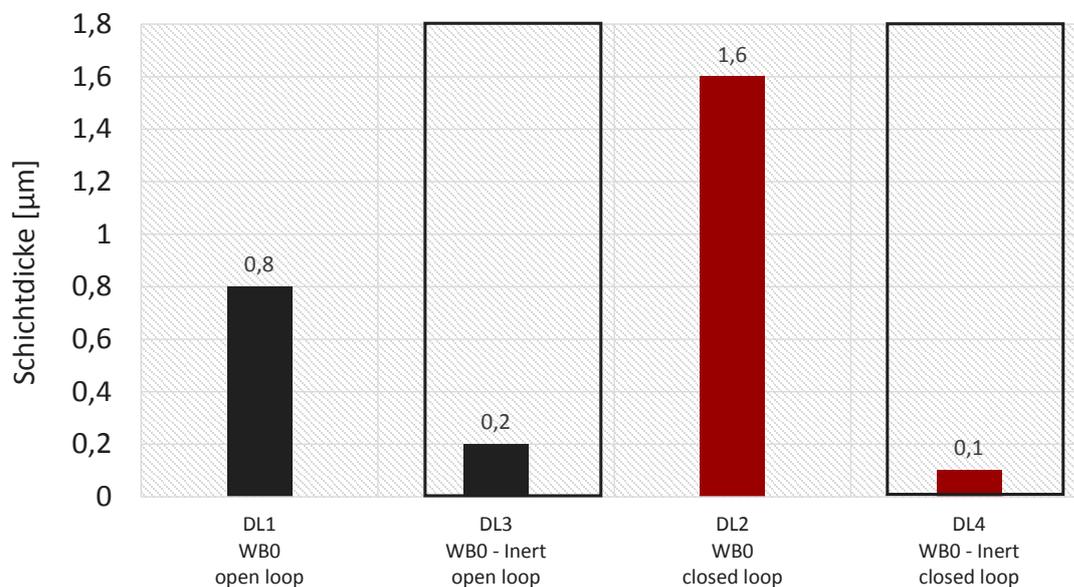


Abbildung 4-37: Belagsschichtdicken auf den Zwischenplatten mit und ohne Inertisierung

Unter Inertgaseinsatz bildete keiner der untersuchten Versuchskraftstoffe im Labor- oder der am Prüfstand eingesetzte Kraftstoff in der Open und Close Loop Variante signifikante Ablagerungsschichtdicken aus.

4.10 Einfluss der Materialsorte, Oberflächengüte und Beschichtungen

Es ist bekannt, dass Metalle eine wichtige Rolle bei der Ablagerungsbildung spielen [1], [7], [25]. Trotzdem geht Lacey [44] davon aus, dass Metalloberflächen aufgrund der Schichtdicken der Ablagerungen und des damit anwachsenden Abstandes zum Metall wahrscheinlich keinen Einfluss haben.

Injektorkomponenten sind neben dauerhaft hohen Temperaturen im Motorbetrieb auch erhöhten mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Insbesondere können Stauchungs- Zug- und Torsionsbewegungen der internen Injektorkomponenten während des Betriebes auftreten. Beispielsweise wird der Kohlenstoffgehalt zur Erhöhung der Festigkeit des Stahls zugesetzt. Der Zusatz von Kupfer, Nickel und Molybdän in bestimmten Konzentrationen würde Stahl für Düsenadeln widerstandsfähiger gegen korrosive Medien, wie etwa gealterte Kraftstoffe mit erhöhten Säurezahlen machen. Die kornfeinende Wirkung des Vanadiums härtet den Stahl zusammen mit dem Carbiddbildner

Wolfram (5,48 %), welches die Anlassbeständigkeit und Verschleißfestigkeit des Stahls bei hohen Temperaturen erhöht.

Hinsichtlich der Ablagerungsbildung wurden verschiedene Beschichtungen, Material und Oberflächengüten untersucht deren Ergebnisse nachfolgend beschrieben werden.

4.10.1 Dylyn-Beschichtung

Dylyn ist ein schwarz erscheinendes Beschichtungsmaterial, das sich bereits im Praxiseinsatz für CR-Dieselinjektorteile befindet. Es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium und zeichnet sich durch chemische Beständigkeit und eine sehr geringe Eigenrauheit seiner Oberflächen aus. [91]

Auf einem beschichteten Bauteil bildet eine Dylyn-Oberfläche die Rauheit der Oberfläche des Grundkörpers ab. Mit Hinblick auf den Effekt verschiedener Oberflächengüten bei Metallprüfplättchen auf die Ablagerungsbildung wurden Dylyn-beschichtete Prüfkörper untersucht.

4.10.2 DLC-Beschichtung

DLC (Diamond-like-Carbon) ist ein diamantähnliches Beschichtungsmaterial, das vorrangig zur chemischen Inertisierung von Festkörperoberflächen eingesetzt wird. Das amorphe Material besteht aus einem Netzwerk von mit Einfach- (sp^3 -hybridisiert) und Doppelbindungen (sp^2 -hybridisiert) verknüpften Kohlenstoffatomen, in dem auch Fremdatome wie Wasserstoff, Silizium oder Fluor eingebaut sein können [92]. Es zeichnet sich u.a. durch extreme Härte, chemische Resistenz und einen niedrigen Reibkoeffizienten (0,1 - 0,2 [93]) aus. In der Arbeit von Omori [21] zeigte sich die DLC-Beschichtung als wirkungsvoll zur Reduzierung der Ablagerungen [1].

4.10.3 Ergebnisse der Material- und Oberflächenstudien [94]

Der Einfluss der Metallsorte auf die Bildung kraftstoffbedingter Ablagerungen wurden bereits im Modellsystem JFTOT getestet. Dieses Standard-Laborgerät wurde ursprünglich zur Bewertung von Jet Fuels entwickelt. Eine modifizierte Methode zur Untersuchung der Ablagerungsneigung von Dieselmotoren in Common Rail Injektoren wird derzeit am LKV, der Universität Rostock entwickelt (FVV-Projekt „JFTOT-Diesel“).

Nach ASTM D3241 werden im JFTOT-Test Aluminium-Heizstäbe bei Temperaturen bis 380 °C eingesetzt.

Für Tests oberhalb dieser Temperaturen wurden in mehreren Untersuchungen [95], [96], [97] Prüfstäbe aus Stahl oder Edelstahl genutzt, welche bis zu einer Temperatur von 650 °C genutzt werden können. Die Untersuchungen von Klettlinger et al. zeigten weiterhin, dass die Oberflächen der Prüfstäbe sich zwischen Aluminium und Stahl unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass nach einem Test mit einem Fischer-Tropsch-Kraftstoff die Oberflächen der Prüfstäbe unterschiedliche Färbungen zeigten und sich die Ablagerungen verschieden ausbildeten. Da die Färbung der Prüfstäbe für eine Bewertung der Ablagerungsbildung herangezogen wird, empfehlen Klettlinger et al. materialspezifische Farbskalierungen. Untersuchungen von Browne et al. [98] bestätigen, dass neben Kraftstoff und Temperatur das Material der Prüfstäbe die JFTOT die Bewertung der Schichtdicke aufgrund der hinterlegten Farbskalierung verfälschen kann. Für eine bessere Bewertung wird daher eine direkte Messung der Schichtdicke empfohlen [98].

Stavinoha et al. [99] untersuchte den Einfluss von Beschichtungen auf JFTOT-Prüfstäben unter Nutzung eines Hot Liquid Process Simulator (HLPS), der unter Bedingungen wie im JFTOT nach ASTM D3241 betrieben wurde. Als Basismaterial wurden Edelstahl 316 und Edelstahl 304 verwendet. Letzterer wurde zudem jeweils mit Aluminium, Magnesium, Gold und Kupfer beschichtet, um Materialabhängigkeiten der Ablagerungsbildung zu untersuchen. Die Schichtdicken wurden mithilfe der Spannungsfestigkeit (dielectrical breakdown voltage) und durch Augerelektronenspektroskopie (Auger ion milling) analysiert. Die Ergebnisse der Augerelektronenspektroskopie zeigten, dass die Schichtdicke der Ablagerungen in folgender Reihenfolge von der Beschichtung der Prüfstäbe abhängt: Kupfer > Magnesium = Edelstahl 316 > Gold > Aluminium. Die Methode zur Bestimmung der Spannungsfestigkeit zeigte hingegen folgende Abhängigkeit: Edelstahl 316 > Edelstahl 304 > Gold > Magnesium = Aluminium = Kupfer. Stavinoha et al. vermuten, dass die Spannungsfestigkeit der Ablagerungen signifikant von den Metallionen im Großteil der Ablagerung beeinflusst ist [99]. Weiterhin konnten Untersuchungen von Edwards et al. zeigen, dass die Rauigkeit der Oberfläche maßgeblich die Ablagerungsbildung beeinflusst [100]. Hierfür wurde die Ablagerungsbildungsrate auf einem Prüfstab mit Nickelbasislegierung bei unterschiedlichen Oberflächenrauheiten mithilfe von optischen Messungen (Remote Probe Tube Deposit Rater) untersucht. Die Ergebnisse zeigten abnehmende Ablagerungsbildungsraten bei steigender

Oberflächenrauigkeit R_a . Weiterhin wurden Siliciumdioxid, Gold, Wolframdisulfid als Beschichtungen getestet. Dabei reduzierte sich die Ablagerungsbildungsrate bei Gold- und Wolframdisulfidbeschichtung um ca. 40 %. Der Einfluss der Siliciumdioxidbeschichtung war hingegen uneinheitlich. In den untersuchten Bereichen war der Einfluss der Rauigkeit geringer als der durch die Beschichtungen.

Weil jedes Legierungselement individuell die Eigenschaften eines metallischen Werkstoffes verändert, wurden Prüfplättchen unterschiedlicher Materialien beschafft, um ihren Einfluss auf die Ablagerungsbildung zu untersuchen. Weiterhin wurden der Einfluss von praxiserprobten Beschichtungsmaterialien und unterschiedlichen Oberflächengüten getestet.

In [94] wurde der Einfluss verschiedener Prüfkörpermaterialien und Beschichtungen auf den Prüfplättchen des Klemmprüfkörpers in Laborversuchen mit fossilem Diesel unter den Standardversuchsbedingungen untersucht. In Tabelle 4-8 sind die einzelnen Ergebnisse der Testreihen aufgelistet.

In [94] wird zusammengefasst, dass ein Zusammenhang zwischen dem Probenmaterial und der Ablagerungsbildung gefunden werden konnte. Eine Abhängigkeit zwischen der Oberflächengüte und den Schichtdicken der gebildeten Beläge konnte in Versuchen mit Edelstahl-Prüfplättchen ansteigender Rauheiten zunächst nicht abgeleitet werden. Der Vergleich zweier Edelstahl-Oberflächen mit einem R_a -Unterschied von $0,5 \mu\text{m}$ zeigte keinen Nennenswerten Effekt bei der Belagsdicke. Bei Tests mit handpolierten Prüfplättchen aus unterschiedlichen Metalllegierungen zeigte sich eine Verringerung der Schichtdicken mit der Verringerung der Rautiefe einer Metalloberfläche. [94]

Tabelle 4-8: Ausgewählte Ergebnisse zur Oberflächengüte und zum Material- und Beschichtungseinfluss auf die Belagsbildung [94]

Probe	Schichtdicke in μm	σ absolut in μm	σ relativ in %
Rz = 0,05 μm	15,47	0,76	4,9
Ra = 0,5 μm	10,42	1,03	9,8
Ra = 1,0 μm	10,11	1,03	10,2
Edelstahl 1.4301	13,01	0,06	0,4
Edelstahl 1.4571	1,67	0,74	44,5
Messing	28,00	2,16	7,7
Baustahl S355	17,83	0,83	4,7
Baustahl St37	13,87	0,82	5,9
St37 feuerverzinkt	13,70	0,80	5,9
Zinn	5,00	1,43	28,6
Bronze	3,32	0,75	22,6
Dylyn	11,03	0,46	4,2
DLC	10,82	1,71	15,8
Kupfer	2,06	0,74	35,9

Aus den erhobenen Daten ergibt sich eine Abhängigkeit der Ablagerungsbildung von der Materialsorte. Buntmetalle wie Kupfer wirken katalytisch auf Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen, dieses spiegelte sich jedoch nicht in den Ergebnissen von [94] wieder. Zinn hingegen hat im Vergleich zu Kupfer nur eine geringe katalytische Aktivität [101]. Es zeigt sich die Abnahme der Schichtdicken von Messing (Maximum) über Baustahl (St37 enthält kein Kupfer) bis zu den hochlegierten Edelstählen. Mit ansteigender Säurebeständigkeit des Materials verringert sich die Schichtdicke der Ablagerungen. Es kann deshalb angenommen werden, dass die Verwendung von Düsenadeln aus unlegierten bzw. kaum säurebeständigen Stählen einen Einfluss auf die Ablagerungsbildung auf den Bauteilen hat. Organische Säuren als Alterungsprodukte des Kraftstoffes können durch Korrosionsprozesse Metallionen aus der Metalloberfläche lösen, die Alterungsreaktionen katalysieren können. Durch diesen Prozess vergrößert sich gleichzeitig die spezifische Oberfläche des Metalls und es wird eine größere Angriffsfläche

für Alterungsreaktionen an und mit dem Bauteil geboten. Omori nimmt die Bildung seifenartigen Ablagerungen, induziert von Eisencarboxylaten an [21]. Da der Kupferanteil im hochlegierten 1.4571 wieder deutlich höher als in den Baustählen St37 und S355 liegt, kann hier keine alleinige Abhängigkeit der Ablagerungsbildung vom Kupfergehalt abgeleitet werden. Auf Probenkörpern aus kupferhaltiger Bronze bildeten sich geringere Ablagerungsschichtdicken als auf Zinnprüfplättchen.

Beim Vergleich mit Dylun und DLC beschichteter Prüfplättchen stellte sich kein signifikanter Unterschied bei der Ablagerungsbildungsneigung beider Beschichtungsmaterialien heraus. Der von Omori [21] beschriebene Effekt einer Ablagerungsminderung durch DLC-Beschichtung bei Verwendung von Kraftstoffen mit biogenen Komponenten konnte in denen von [94] mit B0 durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden. Die Oberflächen der eingesetzten Prüfplättchen mit DLC- und Dylunbeschichtung wurden durch einen externen Dienstleister mittels PACVD-Verfahren beschichtet. Da die auf die Prüfkörperoberflächen erzeugten Beschichtungen sichtbar inhomogen waren und teilweise innerhalb der Schicht Kanten bzw. Übergänge erkennbar waren, muss davon ausgegangen werden dass die ungleichmäßig ausgeführte Beschichtung das Ergebnis der Untersuchung der Ablagerungsbildung beeinflusst hat.

5. Spaltgeometriemodell

Viele grundlegende Effekte bzw. Auswirkungen geometrischer Randbedingungen auf die Ablagerungsbildung in sensitiven Bereichen des Injektors können nicht mit vertretbarem Aufwand an realen Komponenten untersucht werden. Aus diesem Grund sollen Versuche an Modellgeometrien erfolgen, die einzelne Strömungsphänomene, wie sie innerhalb realer Common-Rail Injektoren auftreten können, möglichst realistisch widerspiegeln. Ziel dieser Versuchsreihen ist es, den Einfluss verschiedener geometrischer und konstruktiver Parameter, wie

- Spalthöhe
- Spatllänge
- Spaltform (gerade, keilförmig, gestuft, mit Rillen)

unter motornahen Bedingungen im Hinblick auf die Belagsbildung systematisch zu analysieren. Zur Durchführung dieser Versuche sollte ein Spaltgeometriemodell entwickelt werden, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. Repräsentative Strömungs- und Temperaturverhältnisse im Vergleich zur realen Anwendung
2. Kostengünstige Produktion bei Erreichung hoher Oberflächenqualitäten
3. Gute Integration in das bestehende Hochdrucksystem des Einspritzprüfstandes
4. Gute Eignung für Oberflächenanalysen und Schichtdickenmessungen
5. Analyse des Strömungsfeldes für modifizierte Modellgeometrien
6. Ableitung geeigneter Modellgeometrien auf Basis von CFD Berechnungen

Bei der Entwicklung des Spaltmodells wurde sich im Aufbau stark an realen Injektoren orientiert. Dabei standen die Punkte eins bis vier aus der obigen Aufzählung im Vordergrund. Zudem sollte das Spaltmodell auch über eine Aktorik (Bewegung des Pins/Nadel) verfügen, um möglichst reale Bedingungen abbilden zu können. Unter Berücksichtigung der o.g. Zielstellungen und unter Nutzung der Erfahrungen aus vorherigen Modellen ist das in Abbildung 5-1 dargestellte Spaltgeometriemodell. Dieses Modell besteht im Wesentlichen aus vier Teilen:

1. Cover top – Deckel mit Hochdruckanschluss,

2. Spaltmodellmittenteil – Spaltmodell mit innenliegendem Stift, über das der Spalt bzw. die Spalthöhe definiert wird,
3. Cover bottom – untere Abdeckung des Spaltmodell mit Injektoraufnahme und Ablaufbohrung,
4. Injektor – Injektor dient als Aktor zur Ansteuerung des Stiftes im Spaltmodellmittenteil.

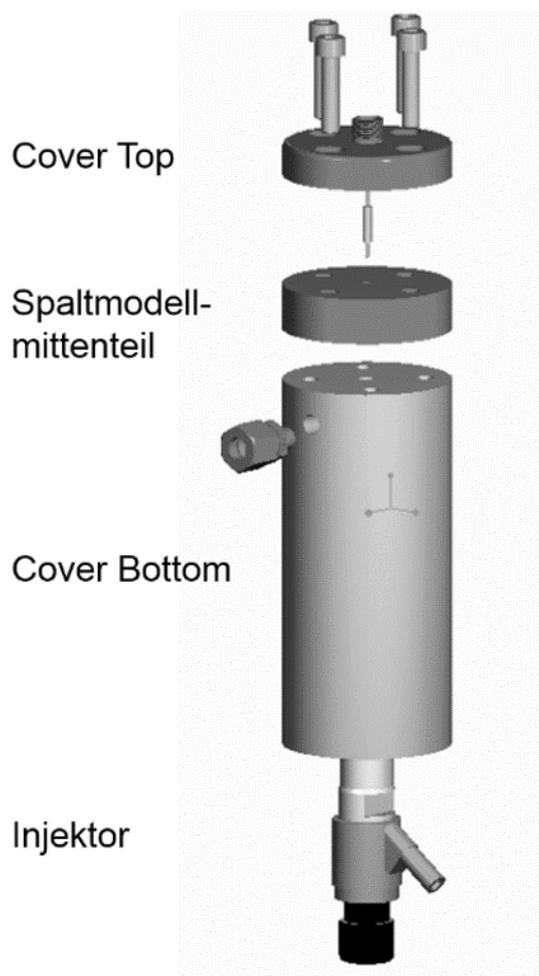


Abbildung 5-1: Spaltmodell in Explosionsansicht

Temperatur des Piezos) beaufschlagt werden. Die Funktionsweise des Spaltgeometriemodells ist in Bezug auf die Dimensionen des Führungspalts und die auftretenden Spaltströmungen den Bedingungen in einem realen Injektor sehr ähnlich. Der Aufbau des Einspritzsystemprüfstandes bleibt bei der Installation des Spaltmodells gänzlich unverändert, so dass genau wie in Abschnitt 4 beschrieben der Kraftstoff aus dem Prüfstandstank entnommen, über einen Filter und Hochdruckpumpe auf ein höheres

Mit diesem Spaltmodell ist es möglich, verschiedene Spaltlängen, -höhen, -formen und auch Oberflächenbeschichtungen zu untersuchen. Das Spaltmodellmittenteil ist darüber hinaus durch seine Geometrie einfach und kostengünstig herzustellen, bzw. so abänderbar, dass verschiedenste Injektorinterne Bauteile darin gezielt untersucht werden können. Des Weiteren ist aufgrund der Geometrie eine thermische Konditionierung mittels Heizbändern problemlos realisierbar. Das Spaltmodellmittenteil kann zudem mit höheren Temperaturen als die bisher maximalen Temperaturen von 165°C am Injektor (maximal zulässige

Druckniveau (max. 2500 bar) gebracht und über temperaturgeregelter Rails am Spaltgeometriemodell bereitgestellt wird.

Für die Spaltmodellversuche wurden verschiedene Spaltmodellkörper angefertigt. Die Spaltmodellmittenteile und Stifte wurden von der Firma L'Orange zur Verfügung gestellt. Die übrigen Komponenten wie Cover Top und Cover Bottom wurden am Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren selbst gefertigt. Das Spaltgeometriemodell wurde erfolgreich in mehreren Versuchen mit Aktorik (bewegtem PIN) getestet.

Im Ergebnis der Testläufe konnten Ablagerungen im Auslassbereich des Spaltmodells identifiziert und quantitativ analysiert werden (max. Höhe 2,9 μm). Weiterhin konnten Ablagerungen in den Oberflächenrauigkeiten des Führungsbereiches erfasst werden.

Dieses Modell bietet für zukünftige Forschungsvorhaben vielfältige Möglichkeiten, um einerseits injektorinterne Bauteile, verschiedenste Spaltkörper sowie Beschichtungen zu analysieren und um andererseits Grundlagenuntersuchungen in Mikrospaltströmungen durchführen zu können.

6. Simulation und Versuche am Spaltgeometriemodell

Unter Einbeziehung von CFD-basierten Strömungssimulationen sollten mögliche Zusammenhänge zwischen lokalen Strömungsfeldern und auftretender Belagsbildung im Inneren von Common-Rail Injektoren identifiziert werden. Gefundene Zusammenhänge sollten dann zielgerichtet zur Definition optimaler konstruktiver Ausführungen für kritische Injektorbereiche herangezogen werden.

Dazu wurden mit Hilfe der Simulationssoftware Ansys Fluent verschiedenste Strömungssimulationen für den Auslassbereich des Führungsspalts an einem Steuerkolben durchgeführt. Dieser Bereich ist in Hinblick auf Ablagerungen und Injektorversagen als besonders kritisch anzusehen (s. Abbildung 6-1). Die kritischen Bereiche konnten bereits im Forschungsvorhaben „Kraftstoffveränderungen II“ (FKZ 2203 2311) ermittelt werden.

In erster Linie galt es den Einfluss der Spalthöhen und der Spaltlängen auf das Strömungsverhalten im Führungsbereich (auch Mikrosplatt genannt) und im Auslassbereich des Mikrosplattes zu klären. Hier ergaben sich in Abhängigkeit von der Spalthöhe und von der Spaltlänge unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten, die in Hinblick auf die Ablagerungsbildung (s. auch Abschnitt 4.4 Mizellenzerfall) eine wichtige Rolle spielen können. Die in der Simulation betrachteten Spalthöhen (2 - 6 μm) und Spaltlängen (4 - 16 mm) basieren auf den Dimensionen, die diese funktionalen Bereiche (Führungsspalte) in realen Common-Rail Injektoren aufweisen. Das für die Simulation verwendete Modell leitet sich aus dem Spaltmodellmittelstück ab. Spaltmodellmittelstück und dessen Querschnitt sind in Abbildung dargestellt

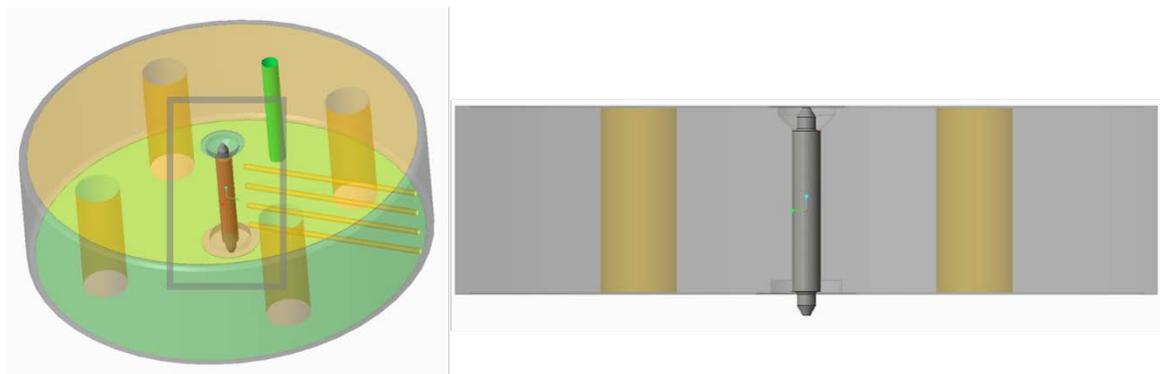


Abbildung 6-1: Spaltmodell mit Pin (links) und Querschnitt von Spaltmodell mit Pin (rechts)

Bei dem verwendeten Model handelt es sich um ein 1° Segment der Geometrie und ist exemplarisch in Abbildung 6-2 dargestellt.

Die Simulationen wurden im weiteren Verlauf der Arbeit unter Berücksichtigung der

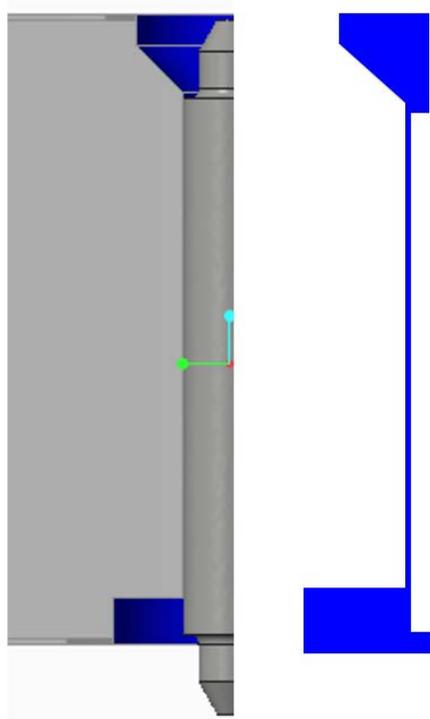


Abbildung 6-2: Spaltgeometriemodell im Schnitt (links) und Model für die Simulation (rechts)

realen Verrundungen durchgeführt. Diese Verrundungen wurden mit Hilfe des Laserscanning Mikroskops ermittelt.

Die Simulationen für Spalthöhen- und Spaltlängenvariation wurden unter Verwendung der in Tabelle 6-1 aufgelisteten Randbedingungen und Modellparameter durchgeführt. Mit zunehmender Spalthöhe und kleiner werdenden Führungen steigt die Strömungsgeschwindigkeit im Spalt an. Neben der Strömungsgeschwindigkeit im Spalt sind vor allem die Strömung und der Stofftransport im Auslassbereich des Führungspalts als

wesentliches Kriterium für die Beurteilung der Ablagerungsbildung hervorzuheben. Es konnten in Abhängigkeit der Spaltgeometrie teilweise ausgeprägte Rezirkulationszonen im Austrittsbereich des Spalts durch die Simulationen belegt werden, die in Hinsicht auf die Ablagerungsvorgänge als kritisch anzusehen sind (vgl. Abbildung 6-3). Derartige Rezirkulationszonen haben erheblichen Einfluss auf den Stoff- und Speziestransport, so verweilen ggf. im Spalt erzeugte ablagerungsbildende Komponenten lange Zeit in der Rezirkulationszone, erfahren intensiven und wiederholten Wandkontakt, wodurch eine Unterstützung der Ablagerungsbildung in diesen Zonen zu erwarten wäre.

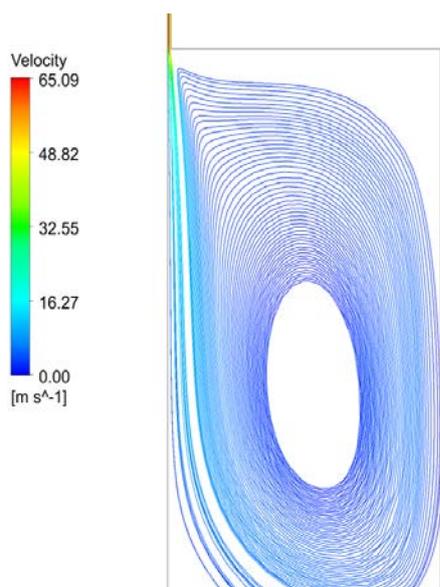


Abbildung 6-3: Stromlinien der Rezirkulation im Auslassbereich des Spaltgeometriemodells

Um diese Vorgänge genauer abzubilden wurden Simulationen mit partikelbehafteten Fluiden durchgeführt. An dieser Stelle ist anzumerken, dass bis dato keine Modelle existieren, die kraftstoffbedingte Alterungs- und Ablagerungsprodukte darstellen können. Ebenso wenig existieren allgemein gültige Modelle, die Wandinteraktionen oder Kollisionszustände kraftstoffbedingter Alterungs- und Ablagerungsprodukte simulativ abbilden können. Trotzdem lassen sich theoretische Ansätze zu den Ablagerungsvorgängen am Auslass von Mikropalmen ableiten. Es ist denkbar, dass im Laufe des Injektorbetriebes ein langsamer aber stetiger Aufbau der Belagsbildung im Auslassbereich des Mikropalmen an der Wand stattfindet, bis dieser einen systemabhängigen kritischen Wert erreicht, der zu Auffälligkeiten im Injektorbetrieb führt. Diese Auffälligkeiten spiegeln sich zum einen in der Leckagetemperatur und zum anderen in Veränderungen der Einspritzrate (am Einspritzprüfstand mittels Einspritzverlaufsindikation erfasst) wieder. Nach aktuellem Stand sind die dabei auftretenden Schichtdicken $> 10 \mu\text{m}$. Ein zerstörungsfreies Ausbauen der Injektorkomponenten ist bei diesem Schadensbild in der Regel nur schwer möglich.

Tabelle 6-1: Globale Simulationsbedingungen

		Einheit
Model	k-eps	
	k-omega	
Transient Discretization	1st Order	
Moving Wall	0	m/s
	7	m/s
Dichte (150°C)	730	kg/m ³
Druck	2000	bar
Temperatur	150°C	
Zeitschrittweite	1e-05	
Zeitschritte	100000	
Iterationen pro Zeitschritt	30	
Wandrauigkeit	0,5	μm

Auf Basis der o.g. simulativ gewonnenen Erkenntnisse und der quantitativ ermittelten Schichtdicken im Auslass des Führungsbereiches wurden konstruktive Veränderungen am Spaltgeometriemodell durchgeführt, die eine Reduzierung der Ablagerungen zufolge haben sollen.

Dazu wurde wie in Abbildung 6-4 zu sehen, der Auslassbereich mit einem Diffusor von 8° versehen. Ziel ist es, dadurch einen möglichst schnellen Abtransport gegebenenfalls ablagerungsbildender Komponenten aus diesen kritischen Geometriebereichen sicherzustellen. Zur Verifizierung dieser konstruktiven Maßnahme wurden insgesamt 2 Prüfstandsversuche mit B30 in der Closed Loop Variante durchgeführt. Aufgrund von Leckagen zwischen den Bauteilen konnten im Vergleich zu den Injektorversuchen die Versuche mit einem maximalen Raildruck von 400 bar durchgeführt werden. Die Spaltgeometriemodelle wurden auf 150°C konditioniert. Der erste Prüfstandsversuch wurde mit einer Spaltlänge von 10 mm und $3\text{-}6\ \mu\text{m}$ Spalthöhe durchgeführt. Der zweite Prüfstandsversuch wurde mit einer Spaltlänge von 4 mm und wiederum mit einer Spalthöhe von $3\text{-}6\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Spalthöhe variiert über die Bohrung im oben genannten Bereich, was auf die Fertigungstoleranzen der Bauteilpaare zurückzuführen ist.

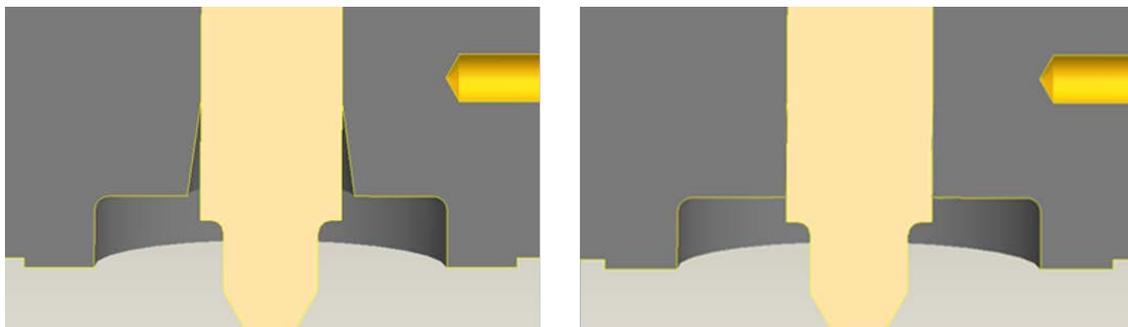


Abbildung 6-4: Optimierter Auslassbereich(Diffusor) des Spaltgeometriemodells (links) und originales, in Anlehnung an realen Injektorgeometrien, Spaltmodell (rechts)

Die Ergebnisse entsprechen der Erwartungshaltung, die ausgehend von den Simulationsergebnissen gewonnen wurde. Bei den Geometrien ohne Diffusor (Abbildung 6-4, rechts) kam es in beiden Prüfstandsversuchen zur massiver Ablagerungsbildung direkt am Auslass des Führungspaltes. Bei der Verwendung der Spaltmodellmittelstücke mit einer diffusorartigen Auslassgeometrie konnten signifikante Reduzierungen der Ablagerungsbildung in dem kritischen Bereichen des Spaltgeometriemodells erzielt werden. Explemarisch sind in Abbildung 6-5 die Stifte aus den Prüfstandsversuche mit einer Spaltlänge von 10 mm dargestellt.

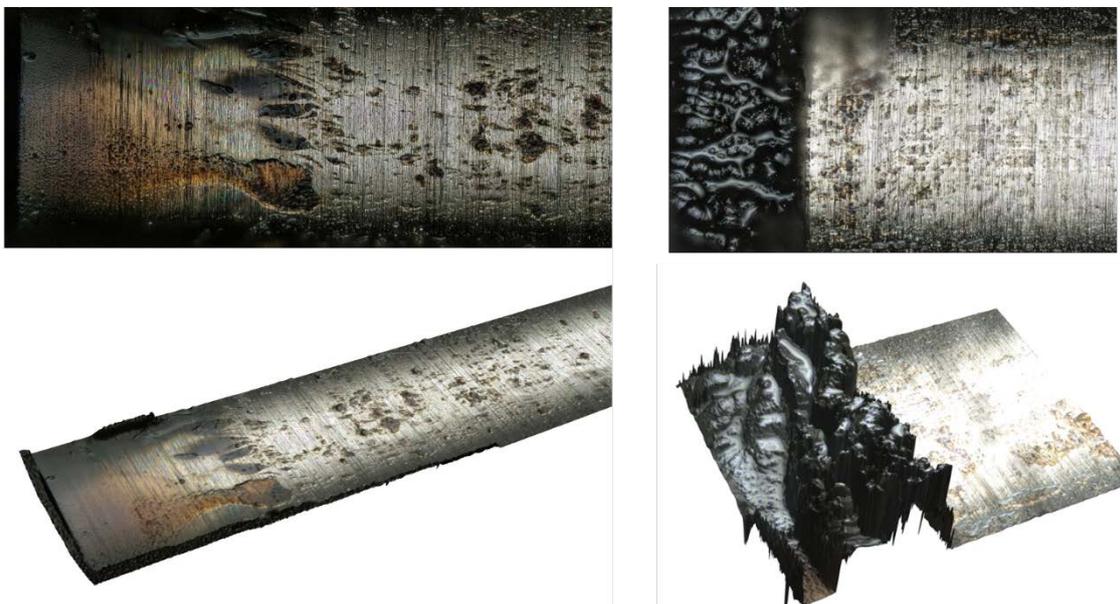


Abbildung 6-5: Ablagerungen auf Stiften mit einer Spaltlänge von 10 mm: diffusorartige Auslassgeometrie (links) und Stift mit originalen Auslassbereich und starken Ablagerungen (rechts)

Bei dem Prüfstandsversuch mit einer Spaltlänge von 10 mm konnte auf der originalen Geometrie ohne Diffusor eine maximale Schichtdicke von 309 μm und im Mittel eine Schichtdicke von 223 μm ermittelt werden. Die maximale Schichtdicke der diffusorartigen Geometrie betrug 82 μm und im Mittel 47 μm .

Bei dem Prüfstandsversuch mit einer Spaltlänge von 4 mm konnte auf der originalen Geometrie ohne Diffusor eine maximale Schichtdicke von 582 μm und im Mittel eine Schichtdicke von 383 μm ermittelt werden. Die maximale Schichtdicke der diffusorartigen Geometrie betrug 72 μm und im Mittel 16 μm .

Explemarisch sind in Abbildung 6-6 die Stifte aus den Prüfstandsversuche mit einer Spaltlänge von 10 mm dargestellt.



Abbildung 6-6: Stift mit Ablagerungen aus diffusorartigen Geometrie links mit einer Spaltlänge von 4mm und Stift mit Ablagerungen aus Geometrie mit originalen Auslassbereich (nicht optimiert) rechts mit einer Spaltlänge von 4mm

Der Prüfstandsversuch mit einer Spaltlänge von 10 mm wies im Vergleich zu den Prüfstandsversuch mit einer Spaltlänge von 4 mm eine im Mittel deutlich geringere Ablagerungsbildung unter ansonsten gleichen Randbedingungen auf. Das deutet daraufhin dass auch die Spaltlänge einen wesentlichen Einfluss auf die Ablagerungsbildung hat.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mittels einer diffusorartigen Auslassgeometrie am Führungsspalt die Ablagerungsbildung in kritischen Bereichen eines Injektors signifikant vermindert werden könnte.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In Bezug auf die experimentell erzeugten Beläge kann festgestellt werden, dass sowohl in der eingesetzten Labormethode als auch am Einspritzprüfstand eine hohe Reproduzierbarkeit der generierten Beläge erreicht wurde. Insofern sind beide Methoden grundsätzlich geeignet, um Untersuchungen zur Belagsbildung durchzuführen.

Aufgrund deutlich abweichender Druckverhältnisse und Strömungsbedingungen beschränkt sich die Anwendbarkeit der Labormethode weitgehend auf oxidative Belagsbildungsprozesse. Qualitative Übereinstimmungen wurden daher insbesondere bei den Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffanteils und der Zusammensetzung der Grundkraftstoffe erreicht. In den Fällen, in denen andere Mechanismen die Belagsbildung kontrollieren, wie beispielsweise bei seifenartigen Ablagerungen, ist der Einsatz der Labormethode nicht zielführend. Es ist zwingend erforderlich die Ergebnisse der Laborversuche unter praxisnahen Bedingungen am Einspritzprüfstand zu validieren.

Optimale Ergebnisse der Labortests wurden bei einer 120 h–ständigen Alterung der Versuchskraftstoffe bei 150 °C Versuchstemperatur erzielt. FTIR-Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die oxidative und thermische Alterung des Versuchskraftstoffes in diesem Zeitfenster inklusive der intensivsten Alterungsprozesse gut abbilden lässt.

Durch den Einsatz speziell entwickelter Klemmprüfkörper aus Edelstahl ist es möglich, kraftstoffbedingte Ablagerungen erfolgreich auf den Ablagerungsflächen der Prüfplättchen zu erzeugen und die gebildeten Ablagerungsschichtdicken im Mikrometerbereich im Vergleich zu einer Referenzfläche präzise mittels Laserscanning Mikroskop zu messen. Um die Kraftstoffalterung im Labormaßstab reproduzierbar durchführen zu können, ist eine Kontrolle des Luftstromes im Reaktionsgefäß notwendig. Eine Überschichtung der Versuchskraftstoffe im Reaktionsgefäß mit 7 l/h getrockneter Druckluft hat sich als erfolgreiches Mittel bewährt.

Eine Mitfällung von Sedimenten (z.B. aus Abkühlprozessen) wird durch die spezielle Ausrichtung der Klemmprüfkörper im Reaktionsgefäß (Sedimentationsabgewandte Seite) vermieden. Um die Genauigkeit der Schichtdickenmessungen Messungen auf den Prüfplättchen weiter zu verbessern, können diese vor der Verwendung zur Verbesserung der Oberflächengüte planpoliert bzw. geläppt werden.

Die durch chemische Veränderung des Versuchskraftstoffes bedingte Ablagerungsbildung führte innerhalb von 120 h beim fossilen Winter-B0-Referenzkraftstoff ohne Performanceadditiv zu signifikanter Ablagerungsbildung (Ablagerungsschichtdicke 11,4 μm , Signifikanzgrenze 1,0 μm). Eine Erhöhung der Versuchslaufzeit auf 192 h bzw. bis zu 384 h kann bei Kraftstoffen mit sehr geringer Ablagerungsbildungsneigung zur Erzeugung signifikanter Schichtdicken in Betracht gezogen werden, jedoch kommt es durch eine Verlängerung der Versuchslaufzeit zu erhöhten, temperaturbedingten Verdampfungsverlusten leichter Kraftstoffkomponenten (> 10%).

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

Durch die Variation der Betriebsregime während des Laborversuchs konnte festgestellt werden, dass eine tägliche Kraftstoffauffrischung durch Komplettaustausch der im Reaktionsgefäß befindlichen Kraftstoffmenge eine deutliche Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke bei 120 h Kraftstoffalterung hervorruft. Durch Abkühlzeiten hingegen (6 h täglich) wurden die Ablagerungsschichtdicken im Vergleich zur Referenz um ca. den Faktor 2 erhöht.

Eine fast vollständige Reduzierung der Schichtdicke bis auf < 0,01 μm konnte durch die Begasung der Proben mit Inertgas (Argon) erreicht werden. Der mit dieser Methode simulierte Sauerstoffausschluss während der Kraftstoffalterung erwies sich wirksame Methode, die Ablagerungsschichtdicke auf den metallischen Prüfplättchenoberflächen sehr signifikant zu reduzieren.

Der Einsatz von FAME als Blendkomponente im Winter-B0-Referenzkraftstoff führte zu einer signifikanten Reduzierung der Ablagerungsschichtdicke. Es zeigte sich, dass Ablagerungsschichtdicken auf den Prüfkörperoberflächen mit steigendem FAME-Anteil abnehmen. Nach 120 h im Laborversuch zeigte sich bereits bei B7 keine signifikante Ablagerungsbildung mehr ($<1 \mu\text{m}$). Nach 192 h Kraftstoffalterung war der B20-Kraftstoff die Signifikanzgrenze der Ablagerungsbildung. Der in Literatur publizierte „B20-Effekt“ (vgl. Abschnitt 4.3), wonach bei einem FAME-Blendanteil von 20 % in S-freien Kraftstoffen ein Maximum der Sedimentbildung auftritt, konnte in Bezug auf die Ablagerungsbildung auf Prüfplättchen nicht bestätigt werden.

Aromatenfreier HVO-Kraftstoff und HVO-FAME-Blends bildeten im Laborversuch auch nach 384 h Kraftstoffalterung bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ keine signifikanten Ablagerungsschichten und zeigten sich als vielversprechende Möglichkeit, die Ablagerungsbildung auf heißen Metalloberflächen zu reduzieren.

Zwischen den Ablagerungsschichtdicken kommerzieller Kraftstoffe nach DIN EN 590 sind signifikante Unterschiede zu erkennen. Die Maingrade-Kraftstoffe (B7) bildeten jeweils deutlich geringere Ablagerungsschichtdicken aus als die zugehörigen Premium-Kraftstoffe (B0) des gleichen Anbieters. Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich der Biodieselgehalt und die damit verbesserte Löslichkeit der polaren aromatischen Alterungsprodukte des DK. Prüfstandtests mit kommerziellen Kraftstoffen zeigten, dass die gebildeten Beläge im 200 h Dauerlauf nicht zu Einschränkungen der Injektorfunktion führten.

Additive können die Ablagerungsbildung sowohl positiv als auch negativ beeinflussen.

Beim Zusatz von 2-EHN zu einem unadditivierten Haltermann-B0-Kraftstoff in 500 ppm-Schritten konnte eine sukzessive Verstärkung der Ablagerungsschichtdicke mit steigenden 2-Ethylhexylnitrat-Konzentrationen beobachtet werden.

Sehr interessante Ergebnisse in Bezug auf die Belagsbildung im Laborversuch, zeigten zwei Dieselmotorkraftstoffe nach EN 590 für arktisches oder strenges Winterklima. Obwohl die getesteten Arctic-Dieselmotorkraftstoffe höhere Gehalte des Cetanzahlverbesserers als der Winter-B0-Referenzkraftstoff und keine FAME-Beimischung enthielten, zeigten sie sehr geringe Ablagerungsschichtdicken ($< 1 \mu\text{m}$ und $1,6 \mu\text{m}$). Bei dem Arcticdiesel 8407 mit der sehr niedrigen Schichtdicke $< 1 \mu\text{m}$ wurde mittels der GCxGC MS-Analyse ein Polyaromatengehalt von $< 0,01 \%$ nachgewiesen und damit der belagsfördernde Einfluss von Polyaromaten belegt.

Als besonders injektorkritisch erwiesen sich am Prüfstand seifenartige Beläge. Diese führten innerhalb kurzer Versuchszeit zu erheblichen Einschränkungen im Injektorbetrieb. Im Prüfstandtest konnte unter Verwendung von CEC-Referenzkraftstoffen eine sehr gute Korrelation zum CEC DW10C-Motorentest nachweisen werden. Schmieröleintrag in den Kraftstoff als Quelle von Metallspuren für eine mögliche Seifenbildung führte in Abwesenheit geeigneter Säurekomponenten nicht zu einer erhöhten Belagsbildung.

Die Strömungssimulationen und die dazu durchgeführten Prüfstandsversuche mit dem Spaltgeometriemodell zeigen, dass es in sensitiven Bereichen des Injektors (Austritt der Führungsspalten) zu Strömungsablösung und Rezirkulationzonen und damit verbunden zu massiver Ablagerungsbildung in den kritischen Bereichen eines Injektors kommen kann. Durch eine diffusorartige Geometrie konnte eindrucksvoll die Ablagerungsbildung in den sensitiven Bereichen des Injektors gegenüber Ablagerungen reduziert werden.

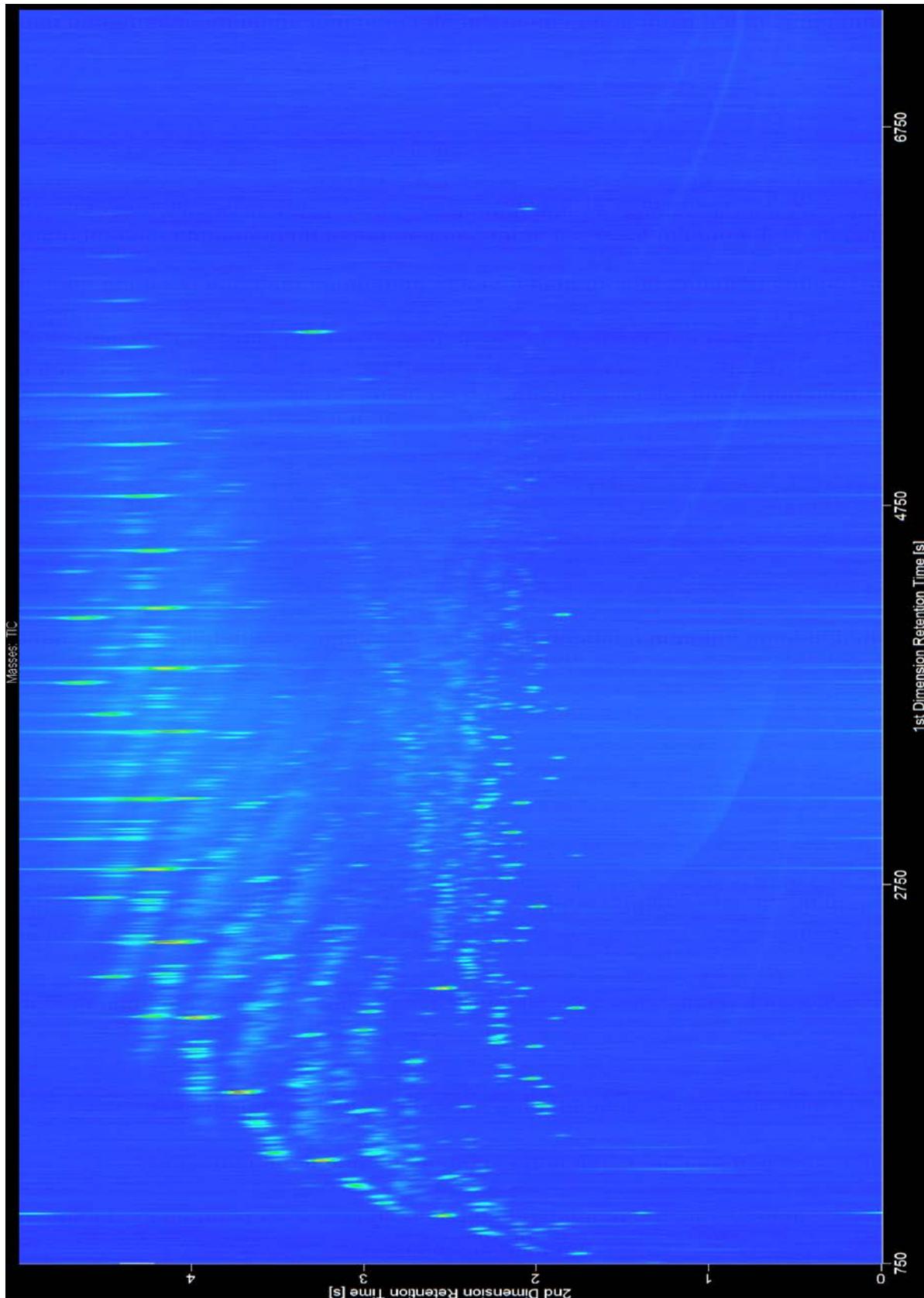
Zusammenfassend lassen sich als Ergebnis der Forschungsarbeiten folgende Aussagen zur Belagsreduzierung ableiten:

1. Effektive Maßnahmen zur Reduktion oxidativer Ablagerungen:
 - Reduzierung der Kraftstofftemperatur in kritischen Bereichen < 150 °C
 - Senkung des im Kraftstoff gelösten Sauerstoffanteils
 - Einsatz paraffinischer Kraftstoffe und deren Blends mit FAME
 - Reduzierung instabiler Komponenten in fossilen Kraftstoffen (Aromaten)
 - Erhöhung der Kraftstoffpolarität (Verbesserung der Löslichkeit von Alterungsprodukten)
2. Maßnahmen zur Senkung seifenartiger Ablagerungen:
 - Reduzierung von Metallspuren im Kraftstoff, insbesondere Na und Ca
 - Minimierung säurebasierter Additive
 - Reduzierung der Säurebildung durch Senkung des Sauerstoffangebotes im Kraftstoff
3. Konstruktive Maßnahmen zur Senkung der Sensitivität der Injektoren gegenüber Ablagerungen
 - Reduzierung der zurückgeführten Kraftstoffmenge aus dem Hochdrucksystem

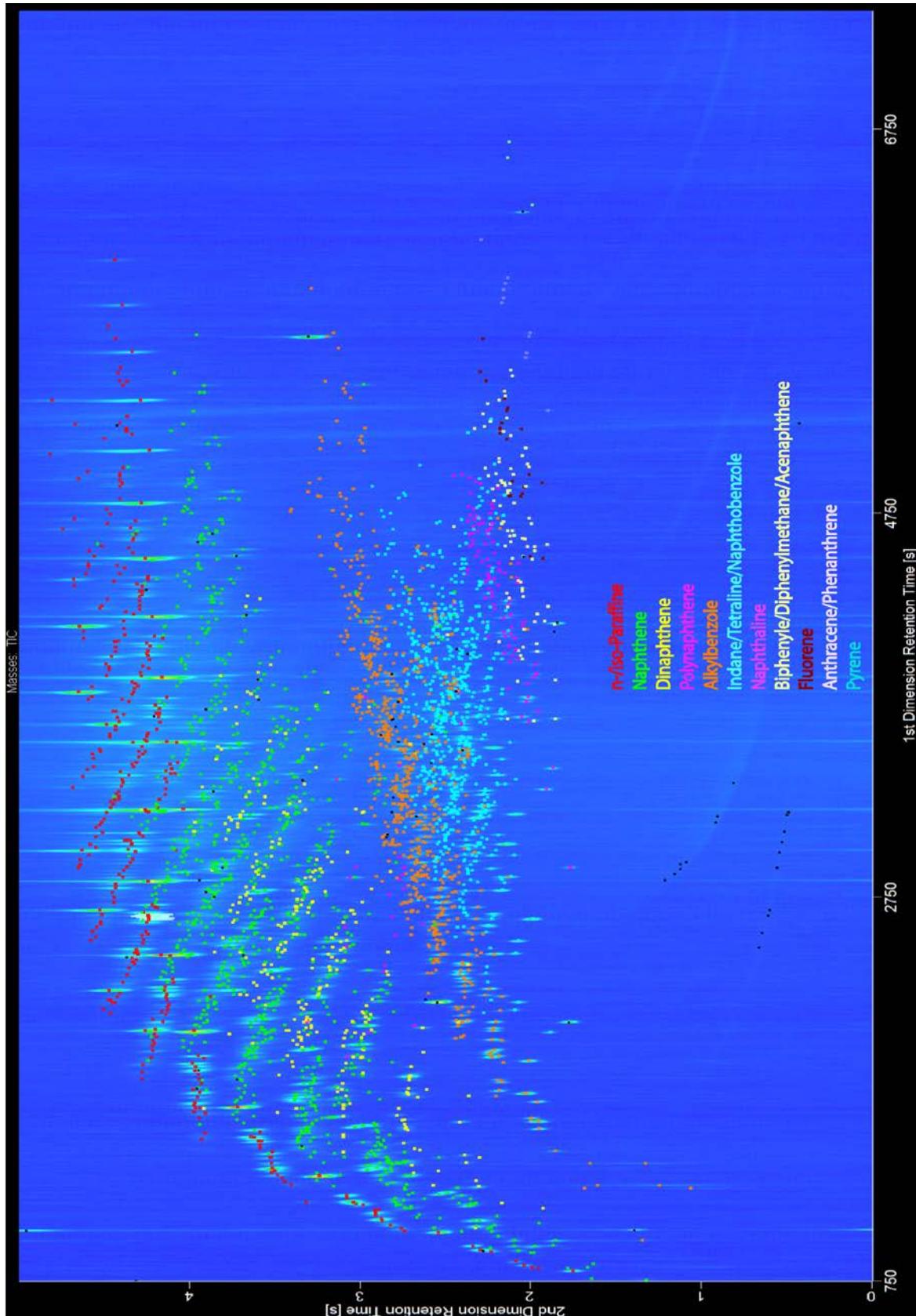
- Vermeidung kurzer Führungsbereiche und großer Spiele entlang von Nadel- und Ventilführungen mit großen Druckdifferenzen (Senkung von Leckagemengen und lokal hohen Temperaturbelastungen im Kraftstoff)
- Vermeidung von Kraftstoff-Rezirkulationszonen am Auslass von Führungsspalten

8. Anhang

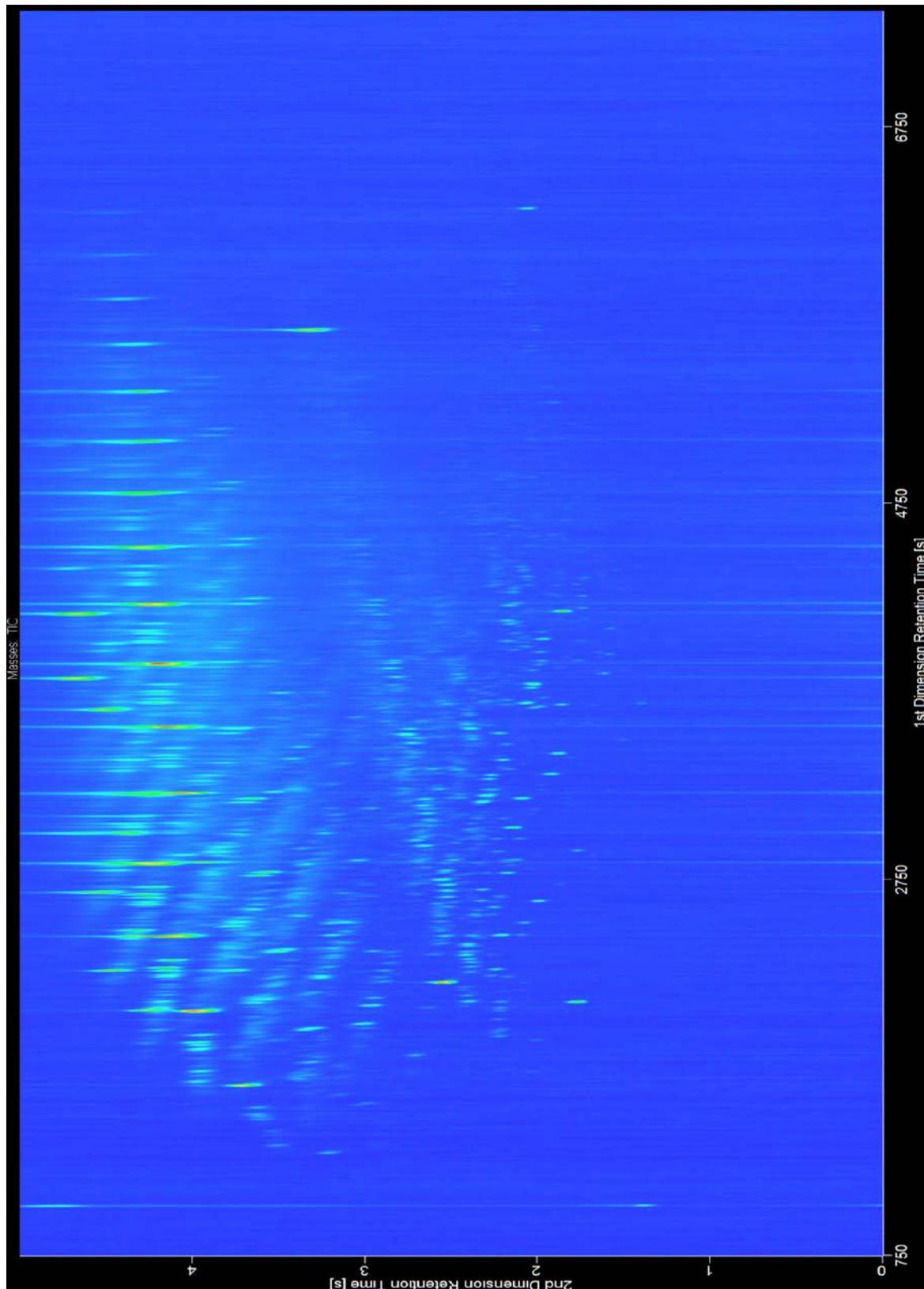
A. GCxGC-MS-Chromatogramm des frischen Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203



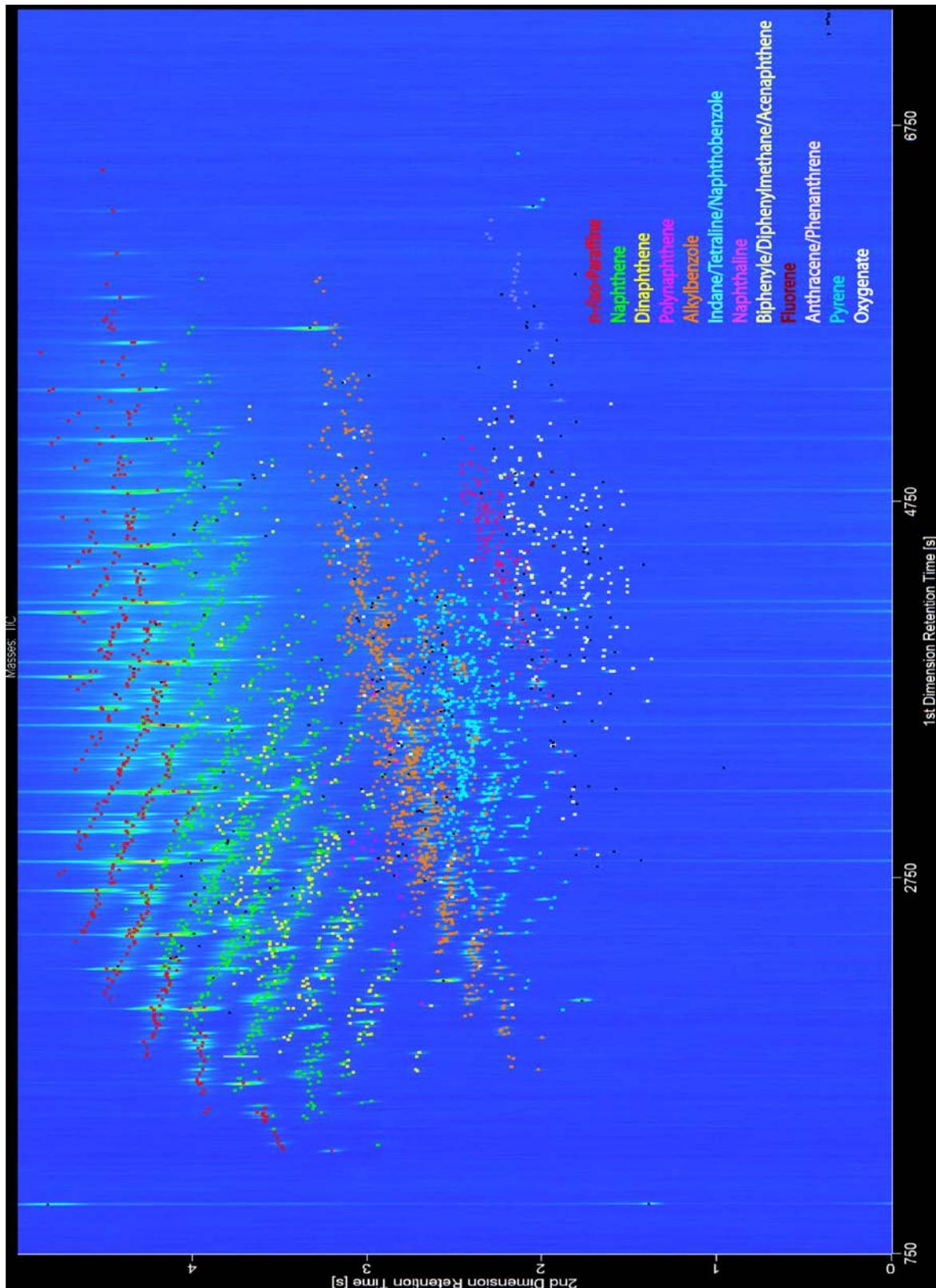
B. GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies im frischen Winter-B0-Referenzkraftstoff 8203



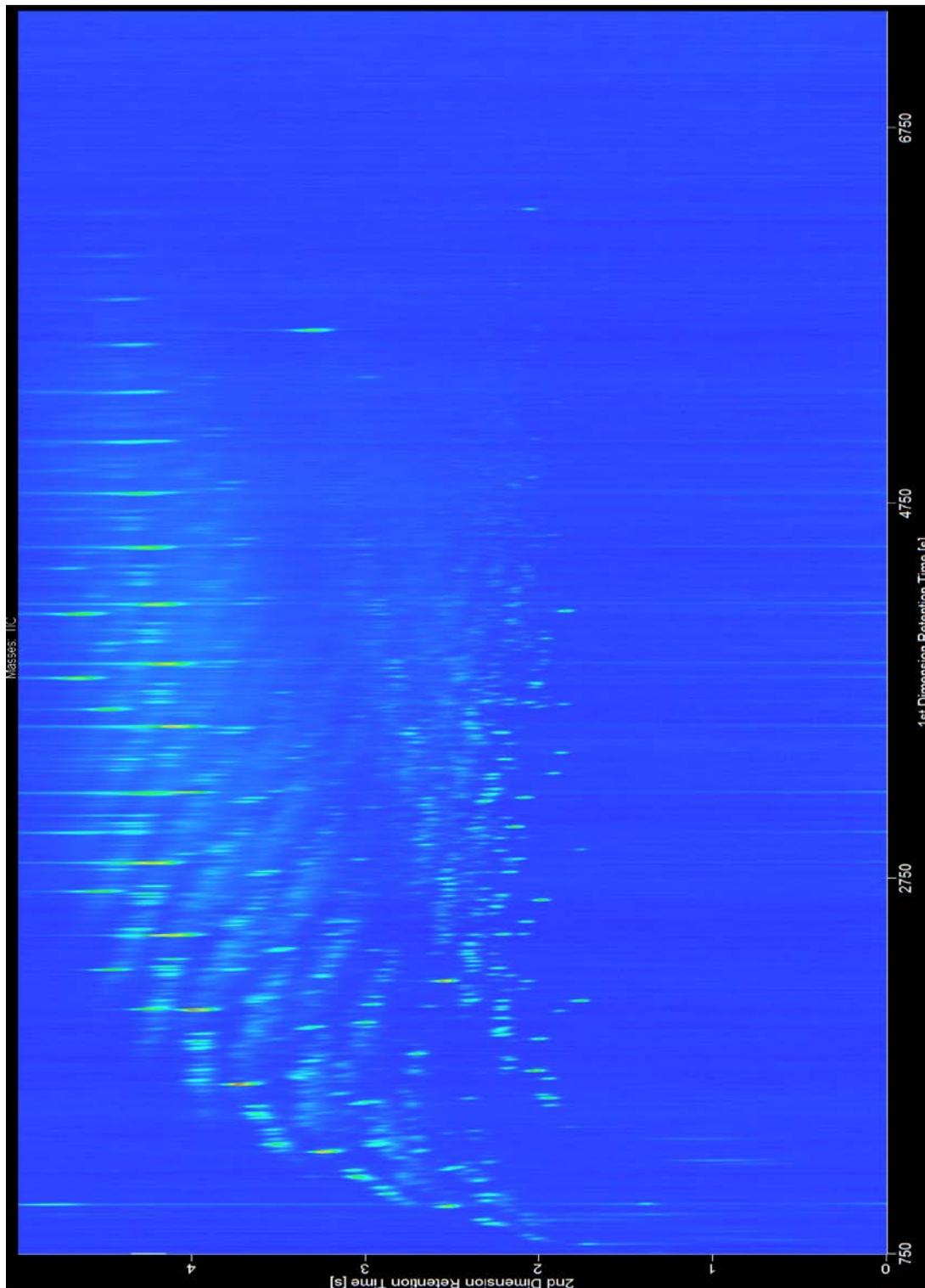
C. GCxGC-MS-Chromatogramm des 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203 (Laborversuch)



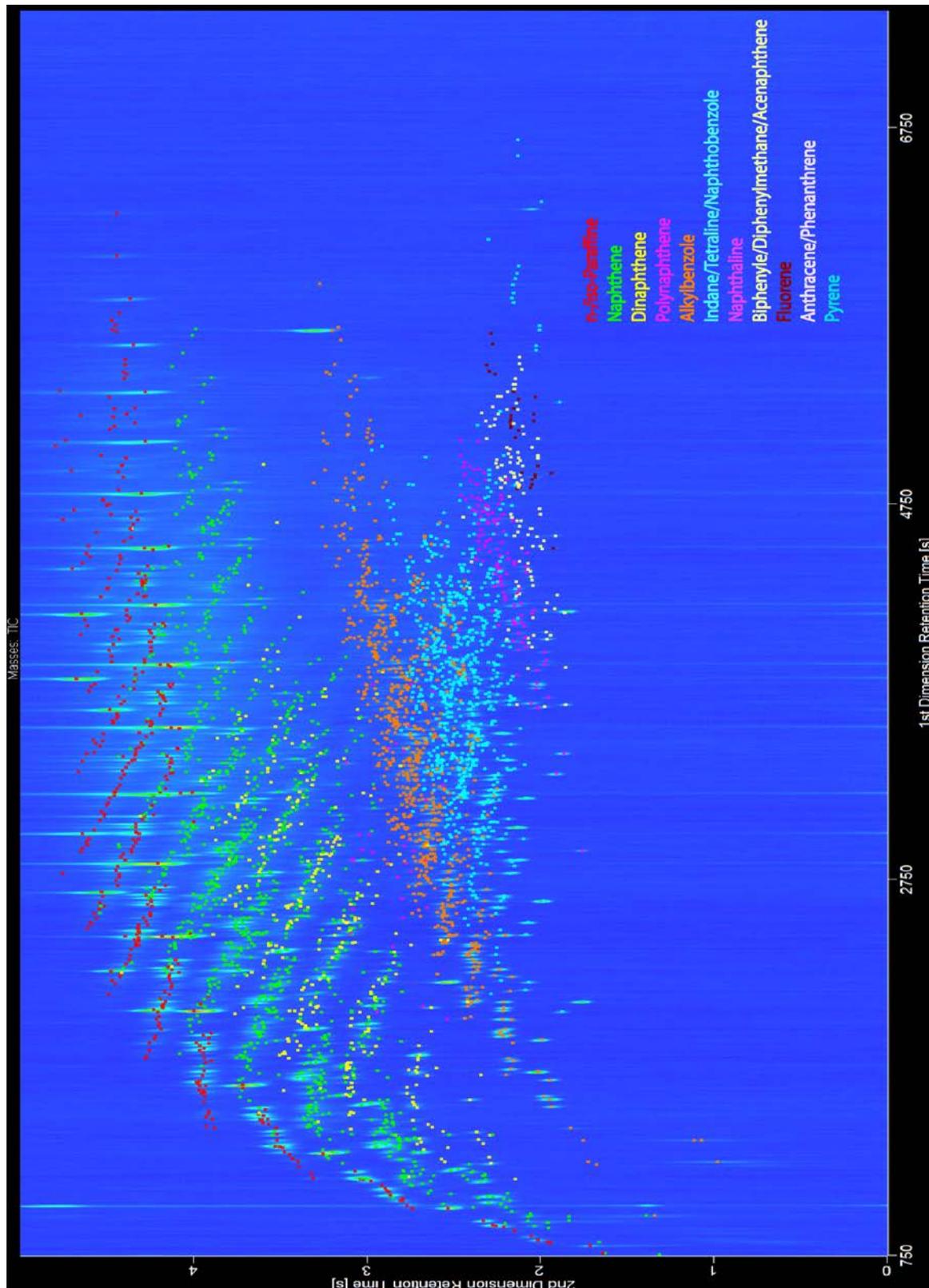
D. GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies im 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes 8203 (Laborversuch)



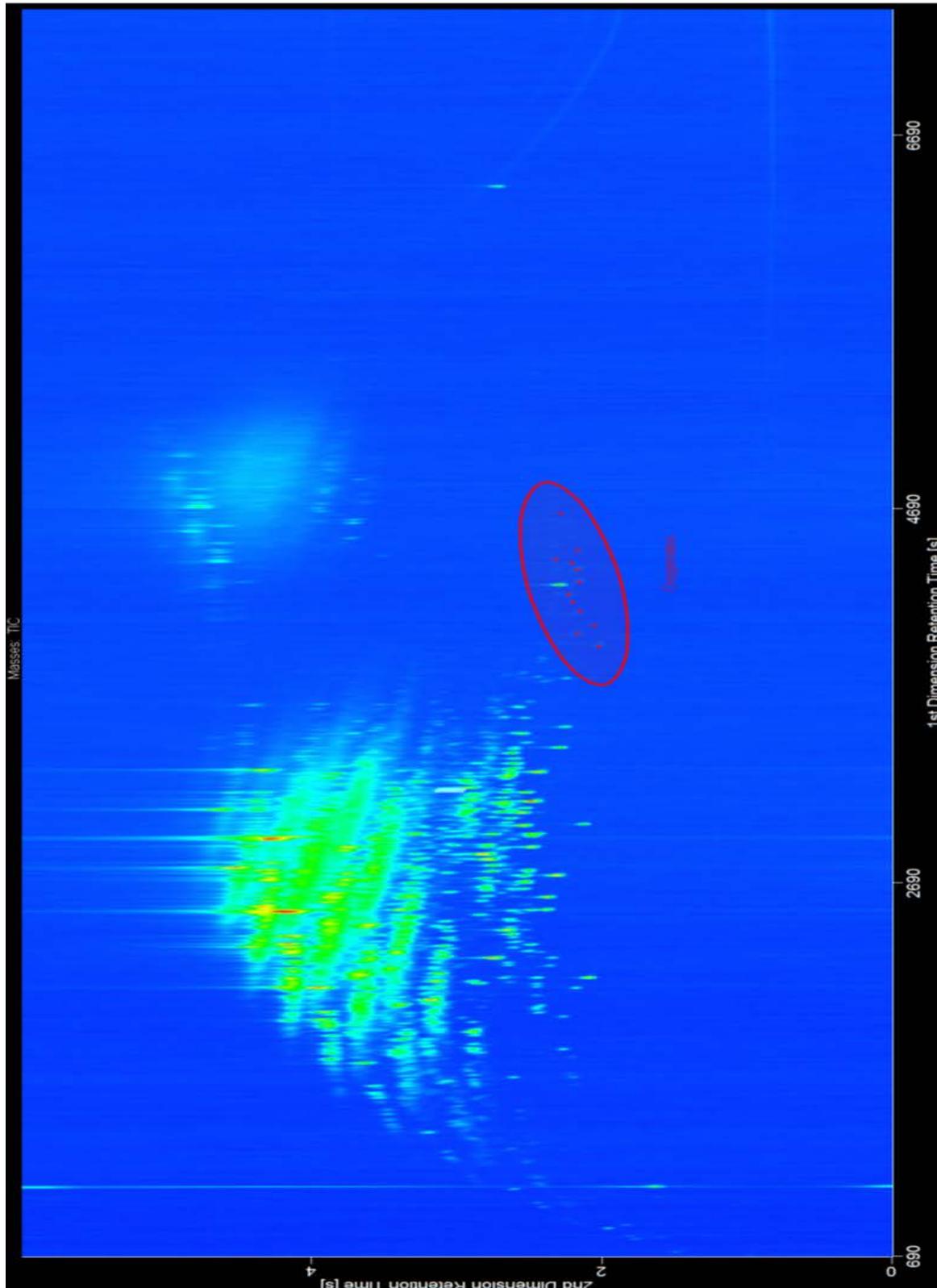
**E. GCxGC-MS-Chromatogramm der detektierten Spezies des
192 h am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-
Referenzkraftstoffes 8203**



F. GCxGC-MS-Klassifikation der detektierten Spezies des 192 h
am Einspritzprüfstand gealterten Winter-B0-
Referenzkraftstoffes 8203



**G. GCxGC-MS-Chromatogramm der detektierten Spezies des
120 h bei 150 °C gealterten Arctic-Dieselmotors 8408
(Laborversuch)**



I. Kraftstoffzertifikat CEC-Referenzkraftstoff RF-79-07



Haltermann Carless Deutschland GmbH
Quality Assurance
Schlengendeich 17
21107 Hamburg
Deutschland

Certificate of Analysis

Diesel, CEC RF-79-07 (For use in DW 10)

Material-No. (GMID): 289059

SAP Batch No.: DA0803T060

Date of Analysis: 30.12.2014

Sample No : 30009185

Batch No : 8

Project No :

Parameter	Method	Unit	Limits		Result
			Min.	Max.	
Cetane Number (CFR) *)	EN ISO 5165		52,0	54,0	52,7
Density at 15 °C	EN ISO 12185	kg/m3	833,0	837,0	835,1
Distillation IBP	EN ISO 3405	°C	---	---	205,0
Dist. 10% v/v	EN ISO 3405	°C	---	---	237,1
Dist. 50% v/v	EN ISO 3405	°C	245,0	---	282,8
Dist. 90% v/v	EN ISO 3405	°C	---	---	326,2
Dist. 95% v/v	EN ISO 3405	°C	345,0	350,0	346,5
Distillation FBP	EN ISO 3405	°C	---	370,0	359,7
Flash Point	EN ISO 2719	°C	62	---	90
CFPP	EN 116	°C	---	-5	-22
Viscosity at 40°C	EN ISO 3104	mm2/s	2,300	3,300	3,217
Aromatics, Total	EN 12916	% w	---	---	22,6
Aromatics, Mono	EN 12916	% w	---	---	18,6
Aromatics, Di	EN 12916	% w	---	---	3,9
Aromatics, Tri+	EN 12916	% w	---	---	<0,1
Aromatics, Poly (2+3)	EN 12916	% w	3,0	6,0	4,0
Sulfur	ASTM D 5453	mg/kg	---	10,0	<1,0
Corrosion - Copper	EN ISO 2160		---	max. 1	1A
Carbon Residue 10 % Dist. Residue	EN ISO 10370	% w	---	0,20	<0,10
Ash Content *)	EN ISO 6245	% w	---	0,010	<0,001
Water	EN ISO 12937	% w	---	0,0200	0,0018
Strong Acid Number	ASTM D 974	mg KOH / g	---	0,02	<0,01
Oxidation Stabilit	EN ISO 12205	mg/ml	---	0,025	0,002
Carbon	ASTM D 3343	% w	---	---	86,33
Hydrogen	ASTM D 3343	% w	---	---	13,67
C:H Ratio (H=1)	ASTM D 3343		---	---	6,31
H:C Ratio (C=1)	ASTM D 3343		---	---	0,158
Net Heating Value	ASTM D 3338	MJ/kg	---	---	43,209
Net Heating Value	ASTM D 3338	Btu/lb	---	---	18575
HFRR	EN ISO 12156-1	µm	---	400	338
Al *)	ICP-OES	mg/kg	---	---	<0,1
Ag *)	ICP-OES	mg/kg	---	---	<0,1
B *)	ICP-OES	mg/kg	---	---	<0,1
Ba *)	ICP-OES	mg/kg	---	---	<0,1
Ca *)	ICP-OES	mg/kg	---	---	<0,1

Haltermann Carless Deutschland GmbH

Schlengendeich 17 · 21107 Hamburg

Phone: +49 40 333 18 - 0 · Fax: +49 40 333 18 - 214

District Court Hamburg Commercial Register B. I 18570 · VAT No. DE 515 265 855

Management Board: Dr. Uwe Nickel (Chairmanship),

Henrik Krüpper, Peter Stubbe



Deutsche
Akkreditierungsstelle
D-PL-17643-01-00

J. Kraftstoffzertifikat fossiler Winter-B0 Referenzkraftstoff



No	Test Parameter	Test Method	Units	Sample ID: FE15000284
1	Visual Appearance	visuell*		Klar
2	Density at 15°C	DIN EN ISO 12185*	kg/m³	834.5
3	Distillation	DIN EN ISO 3405*		
3	IBP	DIN EN ISO 3405*	°C	175.0
3	5 % w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	200.0
3	10% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	213.4
3	20% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	230.3
3	30% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	244.3
3	40% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	258.1
3	50% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	270.6
3	60% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	282.9
3	70% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	296.9
3	80% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	311.9
3	90% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	331.5
3	95% w/v	DIN EN ISO 3405*	°C	347.7
3	FBP	DIN EN ISO 3405*	°C	356.5
3	Residue & Loss	DIN EN ISO 3405*	%vol	2.1
3	E250	DIN EN ISO 3405*	%vol	34.5
3	E300	DIN EN ISO 3405*	%vol	73.0
3	E350	DIN EN ISO 3405*	%vol	96.2
4	Kin. Viscosity at 40°C	DIN EN ISO 3104*	mm²/s	2.78
5	FAME Content	DIN EN 14078*	%vol	<0.1
6	Flash Point	DIN EN ISO 2719*	°C	66.0
7	S	DIN EN ISO 20884	mg/kg	8
8	CN	DIN 51773		52.4
9	HFRF (WS1.4)	DIN ISO 12156-1*	µm	426
10	Randmat - mod.	DIN EN 15751*	h	20.2
11	CFPP	DIN EN 116*	°C	-27
12	Cloud Point	DIN EN 23015*	°C	-8

All results refer only to the test item mentioned above. Neither the whole nor any parts of this document may be reproduced or distributed by any means without the prior written consent of Shell Global Solutions (Deutschland) GmbH.
Analysis report sent as pdf-document does not require a signature.

*Test method is not accredited **Test method was not carried out in our laboratory

Shell Global Solutions (Deutschland) GmbH.
Geschäftsführung: Dr. Dominik Schroeder, Dr. Wolfgang Wamecke
Sitz: Hamburg - Registergericht: Amtsgericht Hamburg - HRB 91485
Bankverbindung: The Royal Bank of Scotland N.V., Niederlassung Deutschland

IBAN DE77 5023 0400 1668 3150 09, Swift Code : ABNADEFF33



ISO 9001: 2008
Cert. No. FS 503824



KBA
Bochumer TQ
KEA.P.00032.09

K. Kraftstoffzertifikat Rapsölmethylester RME 8405



Werkzertifikat FAME (Biodiesel) gemäß DIN EN 14214

Verladetank: 20T11-1
 Prüfmuster: LOT 160118_20T11-1
 Probenahmedatum: 22.01.2016
 Lieferschein: 54985
 Transportmittel: IBC

Eigenschaft	Methode	Einheit	Spezifikation		Resultat
			Min.	Max.	
Außere Beschaffenheit	visuell		klar		Klar
Estergehalt	DIN EN 14103:2003	% (m/m)	96,5		> 99
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185	kg/m ³	860	900	883
Viskosität (40 °C)	EN ISO 3104	mm ² /s	3,50	5,00	4,44
Flammpunkt	DIN EN ISO 3679	°C	101		182
Schwefelgehalt	<i>DIN EN ISO 20846</i>	<i>mg/kg</i>		10	3,5
Cetanzahl	EN ISO 5165		51,0		56,7
Sulfatasche	ISO 3987	% (m/m)		0,02	< 0,01
Wassergehalt	<i>DIN EN ISO 12937</i>	<i>mg/kg</i>		300	80
Gesamtverschmutzung	<i>DIN EN 12662:1998</i>	<i>mg/kg</i>		24	15
Kupfer-Korrosion	DIN EN ISO 2160			1	1
Oxidationsstabilität	<i>DIN EN 14112</i>	<i>h</i>	8,0		9,4
Säurezahl	<i>DIN EN 14104</i>	<i>mg KOH/g</i>		0,50	0,46
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100g		120	113
Linolensäureester	DIN EN 14103	% (m/m)		12	9,8
Ester mit 4 und mehr =	EN 15779	% (m/m)		1	0,1
Methanol	DIN EN 14110	% (m/m)		0,20	0,02
Monoglyceride	<i>DIN EN 14105</i>	<i>% (m/m)</i>		0,80	0,50
Diglyceride	<i>DIN EN 14105</i>	<i>% (m/m)</i>		0,20	0,07
Triglyceride	<i>DIN EN 14105</i>	<i>% (m/m)</i>		0,20	0,01
Freies Glycerin	<i>DIN EN 14105</i>	<i>% (m/m)</i>		0,020	0,007
Gesamtglycerin	<i>DIN EN 14105</i>	<i>% (m/m)</i>		0,25	0,140
Alkaligehalt	<i>DIN EN 14538</i>	<i>mg/kg</i>		5	< 2
Erdalkaligehalt	<i>DIN EN 14538</i>	<i>mg/kg</i>		5	< 2
Phosphorgehalt	<i>DIN EN 14107</i>	<i>mg/kg</i>		4	< 4
Cloud Point	DIN EN 23015	°C		-3	-6
CFPP	<i>DIN EN 116</i>	<i>°C</i>		-12	-15
Pour Point	DIN ISO 3016	°C	-18	-9	-11

Das Produkt ist stabilisiert mit BioStable600 N.E.W

Die kursiv gedruckten Parameter wurden am bezeichneten Prüfmuster bestimmt.

Das Produkt entspricht den Anforderungen des QM- Systems der AGQM. Das vorliegende Werkzertifikat ist zur Kundeninformation bestimmt und bezieht sich ausschließlich auf die ausgelieferte Ware. Seine Weitergabe zur Produktkennzeichnung ist nur zulässig, wenn die Ware in unveränderter Form, d. h. insbesondere ohne Vermischung mit anderen Stoffen und ohne Transport- und Lagerschäden an die nächste Handelsstufe übergeben wird.

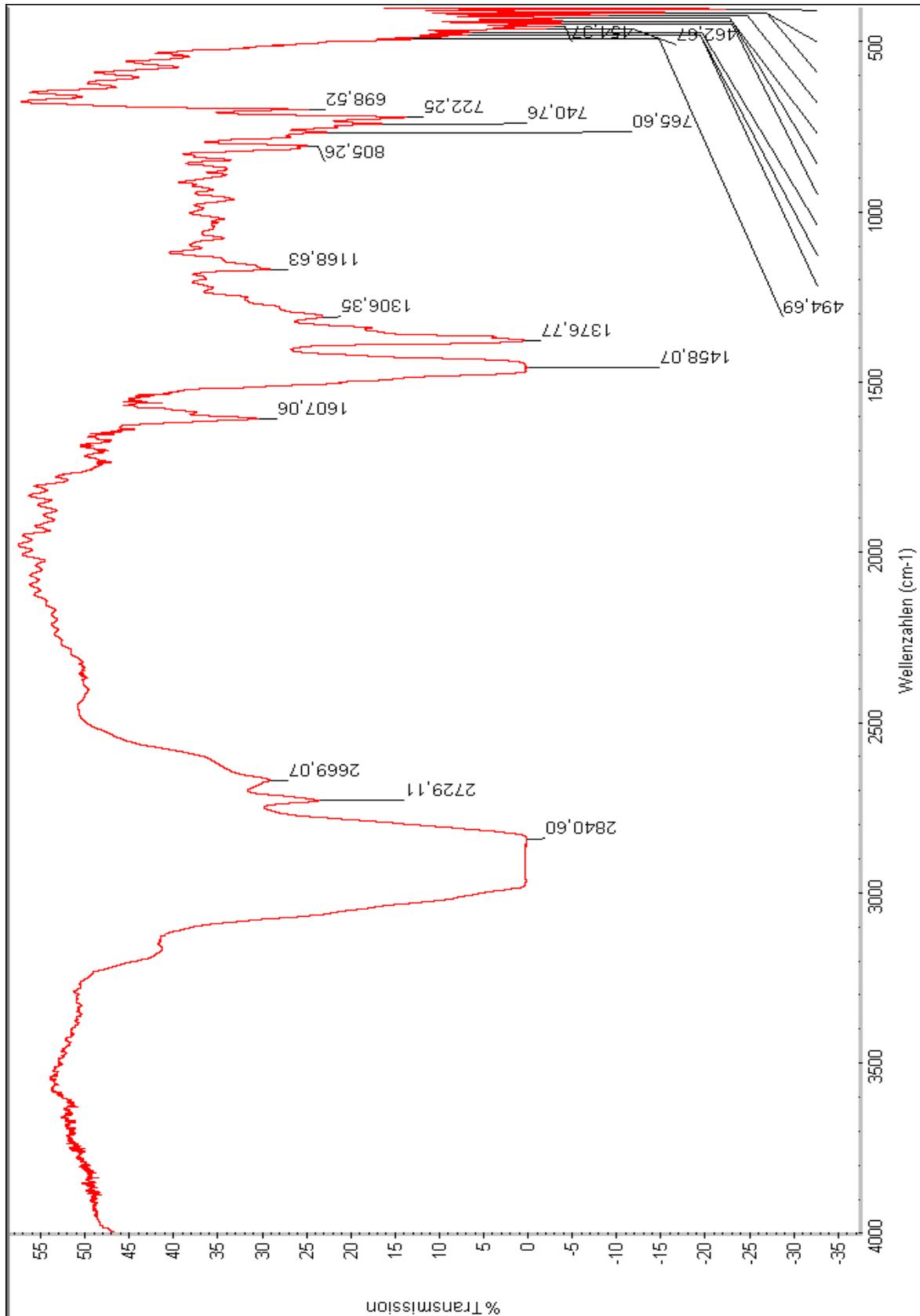
15.02.2016

Dieses elektronisch erstellte Dokument ist ohne Unterschrift gültig.

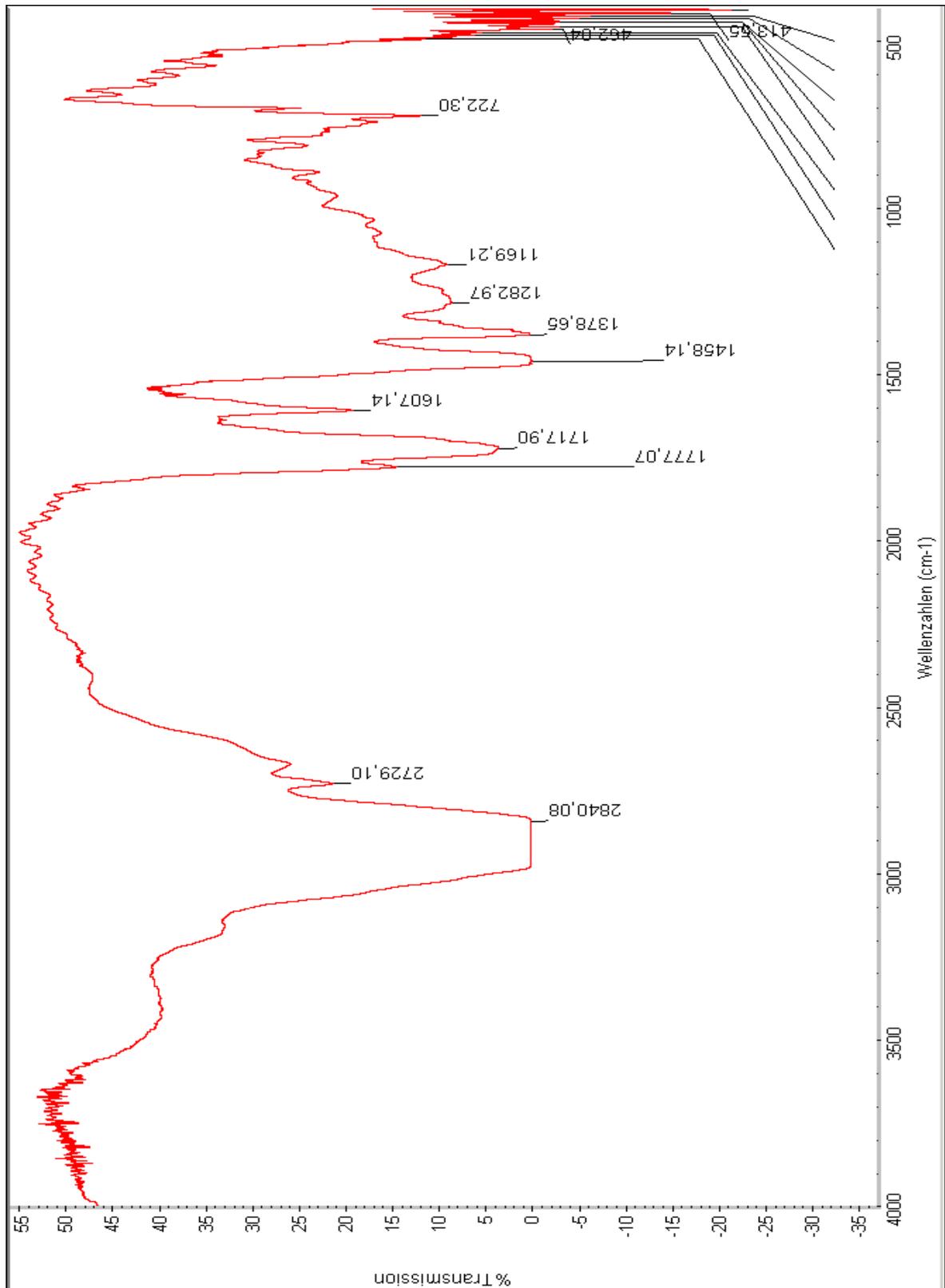
L. Zusammensetzung der Stähle

		Element-Gehalt in % (m/m)										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Mo	Ti	Cu
St 37 (1.0038) [102]		0,17 –	-	Max.	Max.	Max.	-	-	-	-	-	-
		0,20		1,40	0,035	0,035						
S 355 [103]		0,24	0,55	1,60	0,035	0,035	-	-	0,012	-	-	0,55
1.4301 [104]		Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	17,5 –	8,0 –	Max.	-	-	-
		0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	19,5	10,5	0,1			
1.4571 [105]		Max.	Max.	Max.	Max.	Max.	16,5 –	10,5 –	-	2,0 –	Max	-
		0,08	1,0	2,0	0,045	0,03	18,5	13,5		2,5	. 0,7	

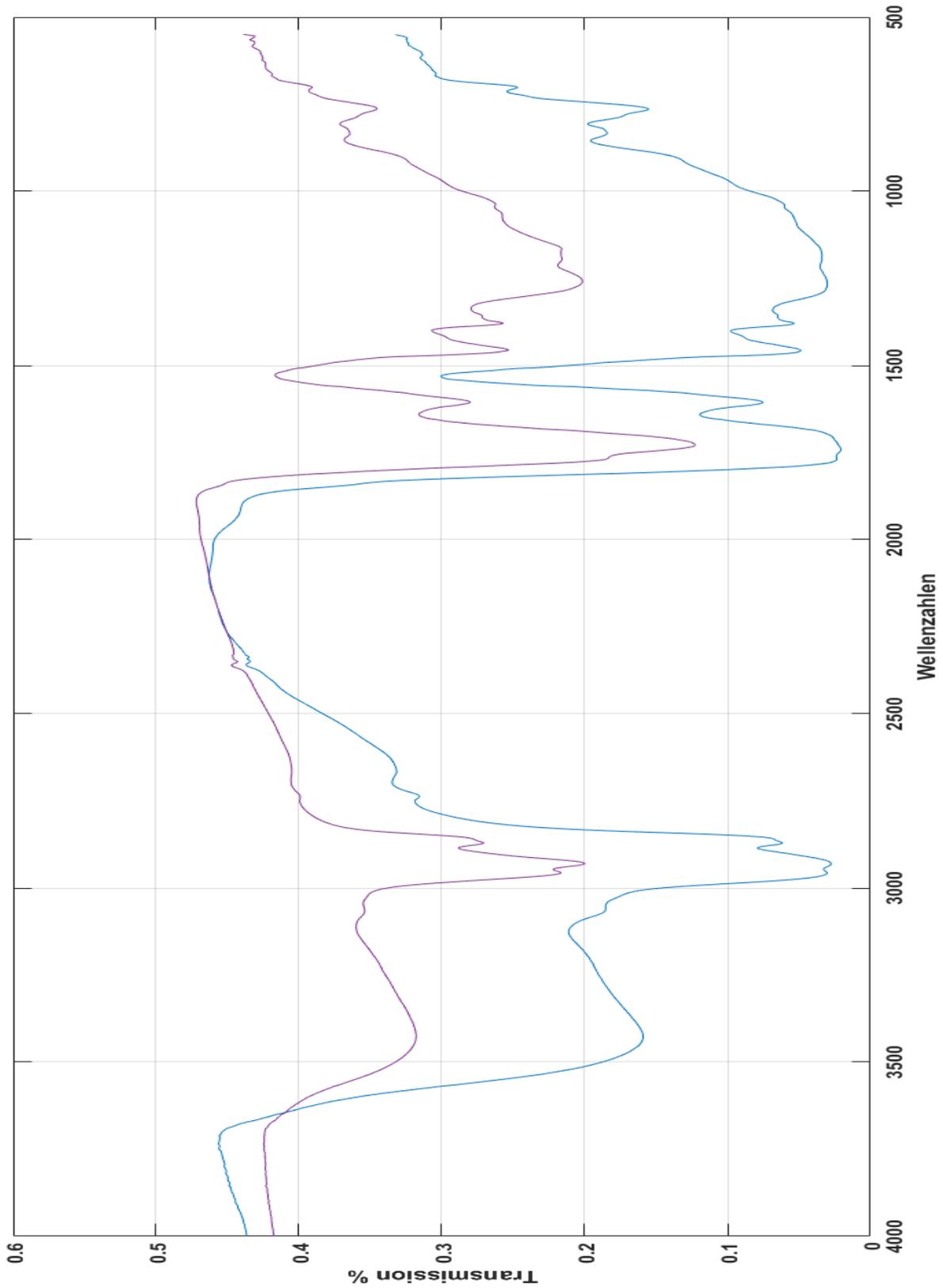
M. Zuordnung der Peaks des frischen Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum



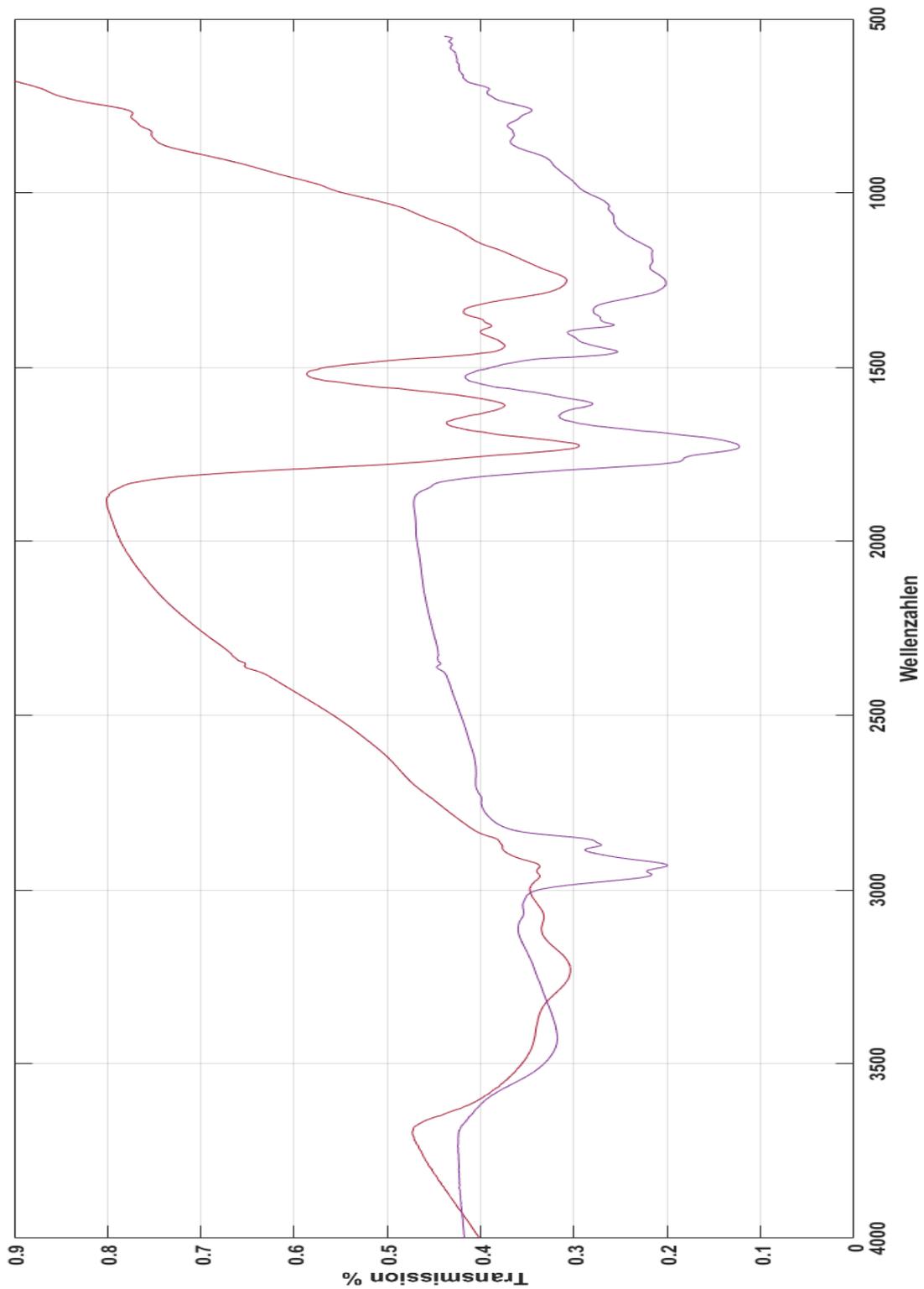
N. Zuordnung der Peaks des 120 h bei 150 °C gealterten Winter-B0-Referenzkraftstoffes im FTIR-Spektrum



**O. FTIR-Messung der Ablagerungsflächen eines 120 h bei 150 °C
im Winter-B0-Referenzkraftstoff gealterten Prüfplättchens**



P. FTIR-Messungen der Ablagerungsschichten eines im Laborversuch gealterten Prüfplättchens (violett) und einer Zwischenplatte (rot)



Q. FTIR-Bandenzuordnung für kraftstoffrelevante Strukturelemente und typische Kraftstoffalterungsprodukte [82], [83]

Detektierter Wellenzahlbereich	Zugeordnete Schwingungsart
3500 – 3200 cm ⁻¹	Allgemein OH-Valenzschwingungen
3450 - 3330 cm ⁻¹	Wasser-Störbanden
3400 - 3300 cm ⁻¹	OH-Streckschwingung der Alkohole
3370 – 3170 cm ⁻¹	NH ₂ -Streckschwingung der primären Amide
3250 - 3150 cm ⁻¹	NH-Streckschwingung der aliphatischen und zyklischen Imide
3090 - 3075 cm ⁻¹	Asymmetrische CH ₂ -Vinyl/Vinylidin-Streckschwingung
2972 - 2952 cm ⁻¹	Asymmetrische CH ₃ -Streckschwingung der Alkane
2955 – 2920 cm ⁻¹	Asymmetrische CH-Streckschwingung der mit Sauerstoff verbundenen Methylengruppen (CH ₂ -O)
2936 - 2916 cm ⁻¹	Asymmetrische CH ₂ -Streckschwingung der Alkane
2930 – 2920 cm ⁻¹	Symmetrische CH ₃ -Streckschwingung der Methylbenzole
2882 - 2862 cm ⁻¹	symmetrische CH ₃ -Streckschwingung der Alkane
2878 – 2835 cm ⁻¹	symmetrische CH-Streckschwingung der mit Sauerstoff verbundenen Methylengruppen (CH ₂ -O)
2865 - 2845 cm ⁻¹	symmetrische CH ₂ -Streckschwingung der Alkane
2850 – 2700 cm ⁻¹	CH-Streckschwingung der Aldehyde (1 bis 2 Banden)
2730 – 2715 cm ⁻¹	CH-Streckschwingung unverzweigter, gesättigter α-Aldehyde
2715 - 2700 cm ⁻¹	CH-Streckschwingung verzweigter, gesättigter α-Aldehyde
1825 - 1815 cm ⁻¹	Symmetrische CO-Streckschwingung aliphatischer, gesättigter Säureanhydride
1755 - 1745 cm ⁻¹	asymmetrische CO-Streckschwingung aliphatischer, gesättigter Säureanhydride
1750 - 1735 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung gesättigter Ester
1740 - 1720 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung gesättigter Aldehyde
1730 - 1715 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung aromatischer Ester
1730 - 1700 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung gesättigter Carboxylsäuren
1725 - 1705 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung gesättigter Ketone
1710 - 1685 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung aromatischer Aldehyde
1710 - 1680 cm ⁻¹	CO-Streckschwingung aromatischer Carboxylsäuren

1700 - 1640 cm^{-1}	CO-Streckschwingung aromatischer Ketone
1650 - 1620 cm^{-1}	NH ₂ -Deformationsschwingung der primären Amide
	Fingerprintbereich
1440 – 1395 cm^{-1}	OH-Deformationsschwingung der Carboxylsäuren
1430 - 1390 cm^{-1}	CN-Streckschwingung der primären Amide
1350 - 1250 cm^{-1}	CN-Streckschwingung aromatischer primärer Amine
1350 - 1250 cm^{-1}	CN-Streckschwingung aromatischer sekundärer Amine
1310 – 1250 cm^{-1}	CCO-Streckschwingung aromatischer Ester
1310 – 1230 cm^{-1}	CN-Streckschwingung sekundärer Amide
1300 - 1000 cm^{-1}	CC-Streckschwingungen der zyklischen Säureanhydride
1260 – 1200 cm^{-1}	CO-Streckschwingung der Phenole
1250 - 1020 cm^{-1}	CN-Streckschwingung gesättigter primärer Amine
1210 – 1160 cm^{-1}	CCO-Streckschwingungen gesättigter Ester
1180 - 1130 cm^{-1}	CN-Streckschwingung gesättigter sekundärer Amine
1100 – 1030 cm^{-1}	OCC-Streckschwingung gesättigter Ester
1060 – 1035 cm^{-1}	CO-Streckschwingung der aliphatischen Säureanhydride
< 1000 cm^{-1}	CC-Doppelbindungen der Benzolringe
960 – 880 cm^{-1}	CO-Streckschwingungen der zyklischen Säureanhydride
860 - 790 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in para-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
810 – 750 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in meta-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
770 – 735 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der in ortho-Konfiguration disubstituierten Benzolringe
770 - 710 cm^{-1}	Ring-Deformationsschwingung der monosubstituierten Benzolringe
750 - 600 cm^{-1}	NH ₂ -Wippschwingung primärer Amide (breite Bande)

9. Literaturverzeichnis

- [1] S. Crusius, R. Junk, K. Lau, B. Richter, U. Schümann, C. Fink und H. Harndorf, „Abschlussbericht Kraftstoffveränderungen II: Änderungen von Kraftstoffeigenschaften unter extremen Randbedingungen - Ablagerungen in Common Rail Injektoren II,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2014.
- [2] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage Stability of petroleum-derived diesel fuel: 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel,“ *Fuel*, Bd. 66, pp. 1646-1651, 1987.
- [3] R. W. Hiley und J. F. Pedley, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 2. The effect of sulphonic acids on the stability of diesel fuels and a diesel fuel extract,“ *Fuel*, Bd. 67, pp. 469-473, 1988.
- [4] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 3. Identification of compounds involved in sediment formation,“ *Fuel*, Bd. 67, pp. 1124-1130, 1988.
- [5] J. F. Pedley, R. W. Hiley und R. A. Hancock, „Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 4. Synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment of sediment formation using Model Systems,“ *Fuel*, Bd. 68, pp. 27-31, 1989.
- [6] L. L. Stavinoha, D. M. Yost und S. J. Lestz, „Diesel Injector Fouling Bench Test Methodology,“ *Intern Report BFLRF 267*, 1992.
- [7] L. L. Stavinoha, S. R. Westbrook und L. A. McInnis, „Mechanism of Deposit Formation on hot Fuel-wetted Metal Surfaces; Projektbericht,“ 1995.
- [8] ASG Analytik-Service, „Vollquantifizierung von Mitteldestillaten mittels GCxGC-tofMS; Infobrief 01/2014,“ ASG Analytik-Service, Neusaess, 2014.
- [9] J. F. Pedley, L. A. Bersnek, M. G. O’Connel und R. K. Solly, „The Chemistry of Sediment Formation in Australian Middle Distillate Fuels,“ *Abstracts of papers of the America Chemical Society*, Bd. 200, pp. 1100-1107, 1990.

- [10] K. P. Vollhardt und N. E. Schore, „Struktur von Alkyldradikalen: Hyperkonjugation,“ in *Organische Chemie; übersetzt von Holger Butenschön*, Wiley-VCH, 2011, pp. 111-112.
- [11] C. Vogel, „Organische Chemie I-Grundlagen; Vorlesung; Wintersemester 2010/11,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Organische Chemie, Rostock, 2010.
- [12] Y. K. Sharma, I. D. Singh, D. S. Aswal und K. M. Agrawal, „Instability of Middle Distillate Fuels during Storage and Charakterization of Insolubles by FTIR,“ *Preprints of papers-American Chemical Society Division Fuel Chemistry*, Bd. 39, pp. 928-932, 1994.
- [13] W. D. Schulz und A. P. Gillman, „Effect of Sulfur Compounds on a JP-8 Surrogate Fuel,“ *Preprints of papers-American Chemical Society Division Fuel Chemistry*, Bd. 39, pp. 943-951, 1994.
- [14] W. Xu, D. J. Gaviab und Y. Tang, „Biosynthesis of fungal indole alkaloids,“ *Nat. Prod. Rep.*, Bd. 31, pp. 1474-1487, 2014.
- [15] D. D. Link und J. P. Baltrus, „Isolation and Identification of Nitrogen Species in Jet Fuel and Diesel Fuel,“ *Energy & Fuels*, Bd. 21, pp. 1575-1581, 2007.
- [16] R. Venkataraman und S. Eser, „Characterization of Deposits Formed on Diesel Injectors in Field Test and from Thermal Oxidative Degradation of n-Hexadecane in a Laboratory Reactor,“ *Chemistry Central Journal*, Bd. 2, pp. 25-35, 2008.
- [17] E. Westberg, *Qualitative and Quantitative Analysis of Biodiesel Deposits Formed on a Hot Metal Surfaces; Master Thesis*, Linköping University, 2013.
- [18] M. Painsi und A. Grafl, *Understanding Internal Diesel Injector Deposits: New Insights from Laboratory Experiments*, TAE 2013, Esslingen, 143-148.
- [19] R. Caprotti, A. Breakspear, T. Klaua, P. Weiland, O. Graupner und M. Bittner, *RME Behaviour in Current and Future Diesel Fuel FIE's; SAE 2007-01-3982*, 2007.
- [20] R. Caprotti, A. Breakspear, O. Graupner, T. Klaua und O. Kohnen, *Beyond 2008: The challenges for Diesel detergency*, Esslingen, 2007.
- [21] T. Omori, A. Tanaka, K. Yamada und S. Bunne, *Biodiesel Deposit Formation Mechanism and Improvement of Fuel Injection Equipment FIE; SAE 2011-01-1935*, 2011.

- [22] J. Barker, L. Langley und P. Richards, *Insights into Deposits Formation in High Pressure Diesel Fuel Injection Equipment; SAE 2010-01-2243*, SAE International, 2010.
- [23] M. Arondel, H. Rodeshini, M. Lopes und B. Dequenne, *Fuel Additives for Reduction of Internal Diesel Injectors Deposits (IDID, laquering): a Critical and Priority Route; SAE 2012-01-1687*, 2006.
- [24] R. Quigley, R. Barbour, D. Arters und J. Bush, „Understanding the Spectrum of Diesel Injector Deposits,“ in *9th International Colloquium Fuels; Ostfildern, 15.-17. Januar 2013*, Stuttgart, Technische Akademie Esslingen, 2013, pp. 121-142.
- [25] P. Lacey, S. Gail, J. M. Kientz, N. Milovanovic und C. Gris, *Internal Fuel Injection Deposits; SAE International; SAE 2011-01-1925*.
- [26] R. L. McCormick und S. R. Westbrook, „Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends,“ *Energy & Fuels*, Bd. 24, pp. 690-698, 2010.
- [27] J. Tang, S. Pischinger, U. Grütering und J. Keck, „Einflüsse auf die Belagsbildung bei Einspritzdüsen von Dieselmotoren mit Direkteinspritzung,“ *MTZ*, Nr. 09/2008, pp. 754-761, 2008.
- [28] S. Cook und P. Richards, *Possible Influence of High Injection Pressure on Diesel fuel Stability: a Review and Preliminary Study; SAE 2009-01-1878*, 2009.
- [29] T. Laue und A. Plagens, in *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie; 5. Auflage*, Wiesbaden, Vieweg+Teubner/GWV Fachverlage GmbH, 2009, pp. 244-246.
- [30] A. Freund, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, Bd. 118, pp. 33-43, 1861.
- [31] S. M. McElvain, *Org. React.*, Bd. 4, pp. 256-268, 1948.
- [32] J. J. Bloomfield, D. C. Owsley und J. M. Nelke, *Org. React.*, Bd. 23, pp. 259-403, 1976.
- [33] K. T. Finley, *Chem. Rev.*, Bd. 64, pp. 573-589, 1964.
- [34] K. Rühlmann, *Synthesis*, pp. 236-253, 1971.
- [35] D. J. Cram und M. F. Antar, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 80, pp. 3109-3114, 1958.
- [36] E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 82, pp. 4433-4434, 1960.

- [37] J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 23, pp. 319-327, 1990.
- [38] H. Waldmann, *Organic Synthesis Highlights II*; Hrsg.: Waldmann, H.; VCH, Weinheim, pp. 152-155, 1995.
- [39] *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.
- [40] T. Ogawa, S. Kajiya, S. Kosaka, I. Tajima, M. Yamamoto, Analysis of Oxidative deterioration of Biodiesel Fuel. SAE 2008-01-2501
- [41] J. Terao und S. Matsushita, „Product formed by Photosensitized Oxidation of unsaturated Fatty Acid Esters,“ *J. of am. Oil Chemists Society*, Bd. 54, pp. 234-238, 1977.
- [42] W. Kern, F. Sietz und H. Willersinn, „Über die Autooxydation ungesättigter Verbindungen.;VII Mitteilung: spontane Oxydation des Ölsäure- und Elaidinsäuremethylesters,“ *Makromol. Chemie*, Bd. 22, pp. 47-58, 1957.
- [43] Deutsches Institut für Normung, *DIN 14214, Flüssige Mineralölerzeugnisse-Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl-Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014*, 2014.
- [44] P. Lacey, S. Gail, J. M. Kientz, G. Benoist, P. Downes und C. Daveau, *Fuel Quality and Diesel Injector Deposits; SAE Int. J. Fuels Lubr.; SAE2012-01-1693*.
- [45] A. K. SenGupta, „Radikalreaktionen bei der thermischen Behandlung von Ölsäuremethylester unter Ausschluß von Sauerstoff,“ *Fette, Seifen, Anstriche*, Bd. 68, pp. 475-483, 1966.
- [46] L. H. Fang und R. L. McCormick, *Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways; SAE 2006-01-3300*, 2006.
- [47] A. Munack, M. Pechatnikov, J. Krahl und L. Schmidt, „Spektroskopische Untersuchungen zur Ergründung der Wechselwirkungen zwischen Biodiesel und Dieselkraftstoff bei Blends; Projektbericht Nr. 7-TA-VDB,“ Braunschweig und Coburg, 2009.

- [48] A. Munack, L. Schmidt, K. Schaper, O. Schröder, B. Fey, A. Mäder und J. Krahl, „Untersuchung biodieselbasierter Mischkraftstoffe mit dem Ziel erhöhter Beimischungsanteile unter Ausschluss von Ausfallprodukten; Abschlussbericht Nr. 550_2010_2,“ Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig und Coburg, 2010.
- [49] D. Arters , B. Goodrich, A. Millard, D. Hess und G. Gunter, „CRC Report 665; CRC Projekt DP-04-13a; Internal Diesel Injector Deposits,“ 2013.
- [50] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, Bd. 280, pp. 263-291, 1894.
- [51] H. W. Pinnick, *Org. React.*, Bd. 38, pp. 655-792, 1990.
- [52] A. Hassner, J. M. Larkin und J. E. Dowd, *J. Org. Chem.*, Bd. 33, pp. 1733-1739, 1968.
- [53] O. W. Lever Jr, *Tetrahedron*, Bd. 32, pp. 1943-1971, 1976.
- [54] O. Graupner, T. Klaua, R. Caprotti, A. Breakspear, A. Schik und C. Rouff, „Injector Deposit Test for Modern Diesel Engines,“ Esslingen, 2005.
- [55] A. Leedham, R. Caprotti, O. Graupner und T. Klaua, *Impact of Fuel Additives on Diesel Injector Deposits*, SAE 2004-01-2935, 2004.
- [56] R. Caprotti, A. Breakspear, O. Graupner und T. Klaua, *Detergency Requirements of Future Diesel Injection Systems; SAE 2005-01-3901*, SAE International, 2005.
- [57] R. Caprotti, A. Breakspear, O. Graupner, T. Klaua und O. Kohnen, *Diesel Injector Deposits Potential in Future Fueling Systems*, SAE 2006-01-3359, 2006.
- [58] J. Barker, C. Snape und D. Scurr, *A Novel Technique for Investigating the Characteristics and History of Deposits formed within High Pressure Fuel Injection Equipment; SAE 2012-01-1685*, SAE International, 2012.
- [59] R. Caprotti, N. Bhatti und G. Balfour, *Deposit Control in Modern Diesel Fuel Injection Systems; SAE 2010-01-2250*, SAE International, 2010.
- [60] R. Barbour, R. Quigley, A. Panesar, J. Payne, D. Arters, J. Bush und A. Stevens, „Finding a Solution to to Internal Diesel Injector Deposits; TAE 9th International Colloquium Fuels,“ Esslingen, 2013.

- [61] J. N. Davenport, R. Caprotti und H. D. Cochrane, „Background, Development and Validation of Bench test for Compatibility between Diesel Oil and Lubricating Oil,“ Esslingen, 1999.
- [62] M. D. C. Almena, O. L. Esperilla, F. M. Manzanero, Y. M. Duarte, L. C. Q. Toscano und G. Wolff, *Internal Diesel Injector Deposits: Sodium Carboxylates of C12 Succinic Acids and C16 and C18 Fatty Acids; SAE 2012-01-1689*, SAE International, 2012.
- [63] J. Barker, C. Snape und D. Scurr, „Diesel Deposits; TAE 2013,“ Esslingen, 2013.
- [64] E. Grant Jones und W. J. Balster, „Surface Fouling: Short-versus long- term tests,“ *Preprints of papers-american chemical society division fuel chemistry*, Bd. 39, pp. 952-961, 1994.
- [65] T. Douthip, J. S. Ervin, S. Zabarnick und T. F. Williams, „Simulation of the effect of Metal-Surface Catalysis on the thermal oxidation of Jet Fuel,“ *Energy & Fuels*, Bd. 18, pp. 425-437, 2004.
- [66] A. R. Mohan und S. Eser, „Analysis of carbonaceous solid deposits from thermal oxidative stressing of jet fuel in iron and nickel-based alloy surfaces,“ *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 49, pp. 2722-2730, 2010.
- [67] P. W. Atkins, in *Einführung in die Physikalische Chemie; Ein Lehrbuch für alle Naturwissenschaftler; 1. Auflage*, Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993, p. 200.
- [68] H. G. Becker, R. Gluch, W. Berger, R. Mayer, G. Domschke, K. Müller, E. Fanghänel, D. Pavel, J. Faust, H. Schmidt, M. Fischer, K. Schollberg, F. Gentz, K. Schwetlick, K. Gewalt, E. Seiler und G. Zeppenfeld, „Oxidation und Dehydrierung,“ in *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum; 19., bearbeitete und erweiterte Auflage*, Leipzig, Barth Verlagsgesellschaft mbH, 1993, p. 364.
- [69] J. Wagner, Vorlesung PC II Transportphänomene und Kinetik, Institut für Chemie, Universität Rostock, Wintersemester 2010/2011.

- [70] OSZ Banken und Versicherungen, „Oberstufenzentrum Berlin-Mitte, Fachbereich Chemie, Internetauftritt,“ [Online]. Available: http://chemie.osz-buv.de/LK2_2013/e_a.php. [Zugriff am 26 August 2015].
- [71] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner und G. Rayner-Canham, in *Allgemeine und Anorganische Chemie; 1. Auflage*, Spektrum Akademischer Verlag, 2004, p. 299 ff.
- [72] K. Kinkel, „Polymerisation unter hohen Drücken,“ *Berichte der Bunsengesellschaft*, Bd. 70, pp. 1030-1035, 1966.
- [73] R. Steiner und G. Luft, „Die simultane Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Druck und Temperatur,“ *Chem. Engineering Science*, Bd. 22, pp. 119-126, 1967.
- [74] CEC - The Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Fuels, Lubricants and Other Fluid, [Online]. Available: <http://www.cectests.org/disptestdoc1.asp>. [Zugriff am 12 September 2016].
- [75] Peugeot Citroen Moteurs; D W 10C EURO 5 Diesel Engine Automotive Application version; main data sheet, [Online]. Available: https://web.archive.org/web/20120417035956/http://www.peugeot-citroen-moteurs.fr/cache/docs_public/6666cd76f96956469e7be39d750cc7d9/12_engb_main_data_sheet.pdf. [Zugriff am 12 September 2016].
- [76] Keyence Corporation, [Online]. Available: http://www.keyence.de/products/microscope/laser-microscope/vk-x100_x200/specs/index.jsp. [Zugriff am 2016 September 18].
- [77] Wilhelm, Stefan; Gröbler, Bernhard; Gluch, Martin; Heinz, Hartmut; Carl Zeiss Jena GmbH, „Carl Zeiss Mikroskopsysteme,“ [Online]. Available: http://www.cai.hhu.de/fileadmin/redaktion/Fakultaeten/Mathematisch-Naturwissenschaftliche_Fakultaet/CAI/Literatur/Die_konfokale_Laser_Scanning_Mikroskopie.pdf. [Zugriff am 2016 September 18].
- [78] FRT GmbH Bergisch Gladbach, „Konfokalmikroskopie: Oberflächen zerstörungsfrei und hochauflösend messen,“ [Online]. Available:

- <http://www.konfokalmikroskop.de/konfokalmikroskop.aspx>. [Zugriff am 25 August 2016].
- [79] M. Nowotny & R. Junk, U. Schümann und C. Fink, „Internal deposits in common rail injectors – prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction; 3. meeting, 29.06.2016,“ Universität Rostock, Rostock, 2016.
- [80] IFA Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung; GESTIS-Stoffdatenbank, [Online]. Available: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=gestis_deu:sdbdeu. [Zugriff am 10 September 2016].
- [81] M. Nowotny & R. Junk, U. Schümann und C. Fink, „Internal deposits in common rail injectors – prevention strategies with respect to fuel composition and injection system construction; 3 rd work group meeting alteration of fuels III,“ Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2016.
- [82] H. Günzler und H. M. Heise, IR-Spektroskopie: Eine Einführung; 3. neubearbeitete Auflage, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [83] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation: a systematic approach, CRC Press, 1999.
- [84] Deutsches Institut für Normung, *DIN EN 590, Kraftstoffe für Fahrzeuge- Dieselkraftstoff-Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014*, 2013.
- [85] „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.
- [86] M. Nowotny, N. Grahlmann und U. Schümann, „Untersuchung der Ablagerungsbildungsneigung von Biodieselblends mit Dieselkraftstoff und HVO auf Injektorbauteilen,“ in *10. Rostocker Bioenergieforum; Schriftenreihe Umweltingenieurwesen; Band 58; ISBN 978-3-86009-433-4*, Rostock, Universität

- Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät; Professur Abfall- und Stoffstromwirtschaft, 2016, pp. 183-192.
- [87] Milliken Europe B.V.B.A., *Sicherheitsdatenblatt DDSA F/A 50 % in aromatic 150*, Ghent: Milliken Europe B.V.B.A., 2014.
- [88] BASF SE, *Sicherheitsdatenblatt Kerocom 3746*, Ludwigshafen: BASF SE, 2015.
- [89] J. Ullmann, M. Geduldig, H. Stutzenberger, R. Caprotti, G. Balfour und D. Hess, „Effects of Fuel Impurities and Additive Interactions on the Formation of Internal Diesel Injector Deposits,“ Esslingen, 2009.
- [90] U. Reinert und R. Schubert, „Hochschule Bremen, Fachbereich Maschinenbau, Zusatzinformation zu Lehrveranstaltung,“ [Online]. Available: http://www.hs-bremen.de/internet/hsb/struktur/mitarbeiter/schubert/lehrveranstaltungen/werk/materialien/118_zusatzinfos_einflu___legierungselemente.pdf. [Zugriff am 4 Mai 2016].
- [91] Oerlikon Balzers Coating Germany GmbH, „BALINIT® DYLYN - idealer Verschleißschutz und Reibwertreduzierung für die Kunststoffverarbeitung,“ [Online]. Available: <http://www.oerlikon.com/balzers/de/de/portfolio/balzers-oberflaechenloesungen/pvd-und-pacvd-basierte-beschichtungen/balinit/kohlenstoff-basiert/balinit-verschleisschutz-durch-duennfilmbeschichtung-dylyn/>. [Zugriff am 12 Mai 2016].
- [92] Engemann, J; PlasCotec GmbH, „Diamantähnliche Kohlenstoffschichten, DLC (Diamond- Like Carbon),“ Juni 2010. [Online]. Available: http://plascotec.de/downloads/DLC_Info.pdf. [Zugriff am 4 Mai 2016].
- [93] Oerlikon Balzers Coating AG, „BALINIT® DLC - Diamond like Carbon vom Feinsten,“ [Online]. Available: <http://www.oerlikonbalzerscoating.com/bfl/ger/01-products-services/02-balinit-coatings/11-balinit-dlc/indexW3DnavidW261.php>. [Zugriff am 2 Mai 2016].
- [94] N. Grahlmann, „Beurteilung des Einflusses von Oberflächeneigenschaften metallischer Common-Rail-Injektorbauteile auf die Bildung kraftstoffbedingt Ablagerungen anhand experimenteller Untersuchungen; Masterarbeit,“

- Universität Rostock; Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2016.
- [95] R. E. Morris, M. T. Hasan, T. C. K. Su, M. A. Wechter, N. H. Turner und J. A. Schreifels, „Significance of copper complex thermal stability in the use of metal deactivators at elevated temperatures,“ *Energy & Fuels*, Bd. 12, pp. 371-378, 1998.
- [96] J. S. Klettlinger und A. Surgenor, „Thermal Stability Testing of a Fischer-Tropsch Fuel and Various Blends With Jet A; NASA/TM; 216370,“ 2010.
- [97] R. E. Morris und R. N. Hazlett, „Methods for Quantifying JFTOT Heater Tube Deposit Produced from Jet Fuels,“ *Energy & Fuels*, Bd. 3, pp. 262-267, 1989.
- [98] S. T. Browne, H. Wong, C. B. Hinderer und J. Klettlinger, „Enhancement of Aviation Fuel Thermal Stability Characterization through Application of Ellipsometry; 217404,“ NASA/TM, 2012.
- [99] L. L. Stavinoha, D. W. Naegeli und L. McInnis, „The role of surface Composition in Fuel Deposition,“ *ACS National Meeting, Fuel Chemistry Pre-Prints*, Bd. 35, 1990.
- [100] W. H. Edwards, J. A. Harris und S. M. Kessell, „Inhibiting Coke Formation by coating gas turbine elements with tungsten disulfide“. US Patent Patent 5,240,741, 1993.
- [101] U. J. Möller und J. Nassar, „3.15.3.4 Ölalterung (Oxidation des Schmieröls durch Luft),“ in *Schmierstoffe im Betrieb; 2. Auflage*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002, p. 213.
- [102] Dr. Mertens GmbH, „Datenblatt 1.0038/ St37-2/ S 235 JR,“ [Online]. Available: http://www.metall-express.de/WebRoot/Store21/Shops/63840625/MediaGallery/Datenblaetter/1.0038_St37-2_S235JR,_gewalzt.pdf. [Zugriff am 24 Oktober 2016].
- [103] Salzgitter Flachstahl, „Produktinformation S355JR Unlegierte Baustähle,“ [Online]. Available: http://www.salzgitter-flachstahl.de/fileadmin/mediadb/szfg/informationen/material/produktinformationen/warmgewalzte_produkte/deu/S355JR.pdf. [Zugriff am 24 10 2016].

- [104] Deutsche Edelstahlwerke, „Acidur 4301; Werkstoffdatenblatt X5CrNi18-10/1.4301,“ [Online]. Available: https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf. [Zugriff am 24 Oktober 2016].
- [105] Thyssen Krupp, „Werkstoffdatenblatt NIROSTA 4571“ [Online]. Available: <http://www.thyssenkrupp.at/files/rsh/Werkstoffdatenblaetter/Bleche%20und%20Baender%20aus%20Nirosta%20und%20Thermax/1.4571.pdf>. [Zugriff am 24 Oktober 2016].
- [106] NanoFocus AG, „Optische 3D-Oberflächenmesstechnik für Industrie und Forschung“, 2014
- [107] R. Junk, „Experimentelle Untersuchungen und optische Analyse von Rußaufbau, -struktur und -zusammensetzung in einem Dieselpartikelfilter bei der Nutzung von biogenen und konventionellen Kraftstoffen“, Diplomarbeit, Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2014
- [108] APPARATIVES PRAKTIKUM FT-IR-SPEKTROSKOPIE Available: https://www.unimuenster.de/imperia/md/content/physikalische_chemie/praktikum/app_ir.pdf
- [109] Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie Available: <http://www.chemie.de/lexikon/Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie.html#Aufbau>