

Abschlussbericht

Vorhaben:

Belagsbildung und Belagsvermeidung Biodiesel (DIN EN 14214)

Kurztitel: Belagsvermeidung Biodiesel

Projektnummer 550_2018_1

Dr. Ulrike Schümann

Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz

Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren

Universität Rostock

Albert-Einstein-Str. 2

18059 Rostock

Rostock, 31.08.2019

Inhaltsverzeichnis

1	Forschungsthema	2
2	Stand des Wissens	3
3	Methodenbeschreibung	6
4	Ergebnisse	10
4.1	Adaption der Testmethode an Biodiesel/Biodieselblends	10
4.2	Tests zur Belagsbildungsneigung unterschiedlicher Biodieselarten	12
4.3	Tests zur Belagsbildungsneigung von FAME-Blends	14
4.4	Tests zur Belagsbildungsneigung von DK-Biodieselblends.....	15
4.5	Tests zur Belagsbildungsneigung von gealtertem Biodiesel	17
4.6	Tests zur Belagsbildungsneigung von B10 mit unterschiedlichen Antioxidans-Konzentrationen.....	20
4.7	Ablagerungstests mit B10 unter Zusatz verschiedener Additive und Seifenbildnern.....	21
4.8	Ablagerungsneigung von Kraftstoffproben aus dem No-Harm-Test und Korrelation der Ergebnisse mit Ergebnissen aus dem XUD9-Motorentest	23
4.9	Einfluss von DK als Blendkomponente auf die Ablagerungsbildung	24
5	Zusammenfassung	26
6	Literatur	28
7	Abkürzungsverzeichnis	29

1 Forschungsthema

Im Rahmen der FVV-Projekte „JFTOT-Diesel I und II“ ist an der Universität Rostock der Diesel Deposit Formation Test (DDFT) zur Untersuchung der Belagsbildungsneigung von Dieselmotoren entwickelt worden. Diese Testmethode stützt sich auf kommerziell erhältliche Analysengeräte wie Jet Fuel Thermo Oxidation Testgeräte bzw. den seit 2018 kommerziell erhältlichen DTOT (Diesel Thermo Oxidation Tester) der Firma PAC und ein Ellipsometer zur Bestimmung der mittels DTOT erzeugten Belagsschichtdicken. Modifiziert wurden beim JFTOT-Gerät die Hardware (Anpassung an die höhere Viskosität von Dieselmotoren bzw. Biodiesel, die Biodieselbeständigkeit der Dichtungsmaterialien (beim DTOT im Lieferumfang enthalten) und z.T. die Auswertesoftware. Für die Ellipsometermessungen ist ein auf Dieselmotoren stämmige Beläge angepasstes optisches Modell erforderlich. Bestandteil der DDFT-Methode ist außerdem eine an der Universität Rostock entwickelte Bewertungsmethode für die mittels DTOT erzeugten Beläge. Diese ermöglicht eine temperaturabhängige Bewertung der Beläge [1, 2].

Dieser DDFT-Test ermöglicht ein vorab Screening von Dieselmotoren bzgl. ihrer Belagsbildungsneigung. Außerdem sind Aussagen zur thermischen Beständigkeit von Dieselmotoren bzw. der eingesetzten Additive möglich. Mit dieser Methode können Prüfstands- und Motorentests, die zu dieser Problematik üblicherweise durchgeführt werden, reduziert und damit erhebliche Kosten eingespart werden.

Ziel des Projektes „Belagsvermeidung Biodiesel“ war die Anpassung der Testbedingungen an Biodiesel und dessen Blends sowie die Durchführung eines Testprogramms zur Untersuchung der Belagsbildungsneigung verschiedener Biodieselqualitäten nach EN 14214 und von DK-Biodieselblends u.a. nach DIN EN 590, DIN EN 16734 bzw. DIN EN 16709. Weiterhin sollten Erkenntnisse zur Belagsbildungsneigung unterschiedlicher FAME (RME, SME, TME und UCOME) sowie deren Mischungen gewonnen werden.

Derzeit wird z. B. für die No-Harm Tests der AGQM ein Motorentest (XUD-9 Test)* zur Prüfung der Neigung zur Düsenverkockung/Verlackung durchgeführt. Dieser Motorentest könnte ggf. durch die entwickelte DDFT-Methode ersetzt werden.

Folgende Aufgabenschwerpunkte wurden im Projekt „Belagsvermeidung Biodiesel“ bearbeitet:

1. Adaption der DDFT-Methode an Biodiesel und Biodieselblends
2. Ablagerungstests mit unterschiedlichen Fettsäuremethylestern
3. Ablagerungstests mit FAME-Blends
4. Ablagerungstests mit DK-Biodieselblends
5. Ablagerungstests mit gealterten Fettsäuremethylestern
6. Ablagerungstests mit stabilisiertem B10
7. Ablagerungstests mit B10 unter Zusatz verschiedener Additive
8. Einfluss von DK als Blendkomponente auf die Ablagerungsbildung

*Anmerkung: Es ist den Autoren bewusst, dass der XUD-9 Motorentest das Verhalten von Dieselmotoren in Bezug auf die Bildung von Ablagerungen an Einspritzdüsen in Vorkammereinspritzmotoren beschreibt und nur aussagekräftig für EDID ist. Gegenüber dem DDFT liegen unterschiedliche Ablagerungsbedingungen und -mechanismen vor. Ziel war es jedoch zu prüfen, ob die gleichen Belagspräkursoren für das Nozzle Fouling verantwortlich sind und hierüber ggf. eine Korrelation mit dem DDFT besteht.

Ursprünglich sollte die Ablagerungsneigung von Kraftstoffproben aus dem No-Harm Test und die Korrelation der Ergebnisse mit denen aus dem XUD-9 Motorentest untersucht werden. Leider konnten keine auffälligen Proben während der Projektlaufzeit bereitgestellt werden, weshalb der Einfluss von DK als Blendkomponente auf die Ablagerungsbildung in das Testprogramm aufgenommen wurde.

2 Stand des Wissens

Die Einführung schärfer werdender Emissionsgesetze erfordert eine stetige Weiterentwicklung der dieselmotorischen Brennverfahren. Im Zusammenhang mit der Anwendung von Hoch-AGR-Konzepten zur weiteren Stickoxidreduzierung ist eine Anhebung der Einspritzdrücke zur Kontrolle der Ruß-Emissionen und des Wirkungsgrades zwingend erforderlich. Ausgehend von den aktuell in Serie befindlichen Dieseleinspritzsystemen mit maximal zulässigen Systemdrücken von etwa 2.000 bar konzentrieren sich System- und Motorenhersteller derzeit auf die Entwicklung von 2.500 – 3000 bar Einspritzsystemen. Aufgrund der Tatsache, dass Drucksteigerungen zwangsläufig höhere erforderliche Antriebsleistungen nach sich ziehen und gleichzeitig Forderungen nach einer CO₂-Reduktion von Verbrennungsmotoren zu erfüllen sind, gilt es, extrem effiziente und verlustarme Einspritzkomponenten zu entwickeln. Der Einsatz komplexer Spritzstrategien mit bis zu fünf Einspritzungen pro Arbeitstakt setzt darüber hinaus eine hoch genaue Dosierung kleiner und großer Einspritzmengen sowie eine sehr gute Wiederholgenauigkeit voraus.

Die Umsetzung dieser Forderungen resultiert in zunehmend komplexeren Komponenten, deren sichere Funktionalität nur durch die Einhaltung äußerst enger Toleranzgrenzen – insbesondere im Bereich von Führungen bewegter Teile – gegeben ist. Bei einem typischen Düsenadelenspiel von PKW- und NKW-CR-Injektoren von ca. 2-4 µm ist es leicht vorstellbar, dass Ablagerungen von wenigen µm bereits erheblichen Einfluss auf das Betriebsverhalten des Injektors haben können. Denkbare Folgeerscheinungen wären erhöhte Emissionen und rauer Motorlauf aufgrund von Beeinträchtigungen im Timing des Injektors bzw. veränderten Einspritzmengen sowie auch schwere Motorschäden durch dauerhaft falsch einspritzende Injektoren oder klemmende Nadeln/Ventile (bei CR-Systemen Gefahr extrem großer Einspritzmengen).

Interne Ablagerungen in Dieselinjektoren (IDID, engl: internal diesel injector deposits) können in drei Typen aufgeteilt werden. Dabei treten sie oft in Kombinationen auf, die regional-, kraftstoff- und additivbedingt voneinander abweichen. Abbildung 2-1 zeigt eine Übersicht der in und an Injektoren beobachteten und untersuchten Ablagerungen sowie die Ursachen dieser Ablagerungen. Typische IDID sind in Abbildung 2-1 grau hervorgehoben.

Es ist ersichtlich, wie komplex die Ablagerungsentstehung sein kann und dass eine Vielzahl an ablagerungsbildenden Komponenten ursächlich dafür verantwortlich ist. Die Ursachen erstrecken sich sowohl auf den Einfluss des Grundkraftstoffes sowie vielfältige Wechselwirkungen von Additiven. Daher muss die Weiterentwicklung der Dieseleinspritzsysteme mit einer Weiterentwicklung der Kraftstoffe einhergehen.

Dieselmotoren erfordern für den Einsatz in modernen Dieselmotoren mit kraftstoffgeschmierten Einspritzsystemen eine adäquate Additivierung. Weltweit gibt es weiterhin die Tendenz der Entschwefelung und damit der Notwendigkeit einer stärkeren Additivierung. Darüber hinaus werden Kraftstoffe künftig Komponenten enthalten, welche sich deutlich stärker als die bisherigen Komponenten in ihrer Polarität unterscheiden. Insbesondere bei Mischungen aus polaren und

apolaren Komponenten sind Wechselwirkungen der Blendkomponenten untereinander, mit metallischen Oberflächen sowie oberflächenaktiven Additiven zu berücksichtigen. Die Bewertung dieser Wechselwirkung in Bezug auf interne Injektorbelagsbildung (IDID) ist so komplex, dass sie mit den aufwendigen motorischen Tests nicht mehr vollständig geleistet werden kann.

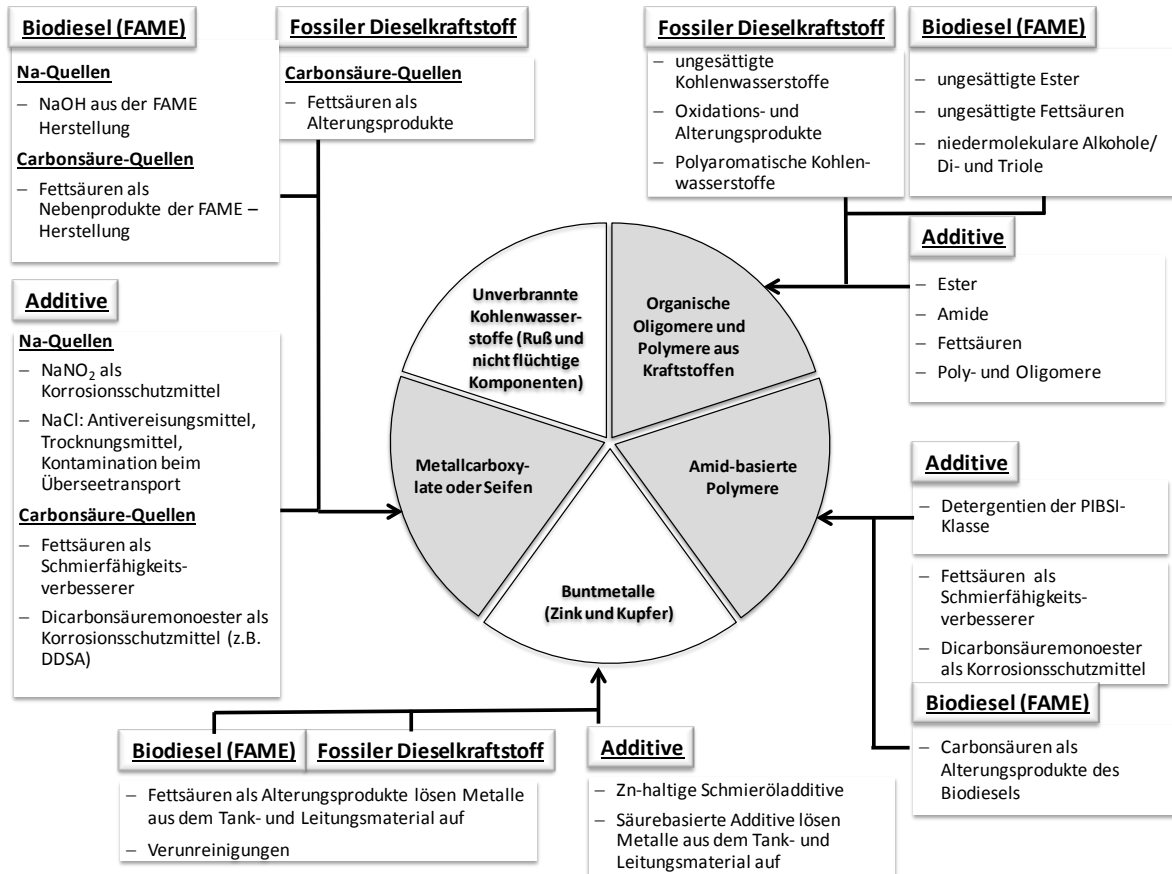


Abbildung 2-1: Ablagerungstypen und -quellen [3]

Die Rolle des Biodiesels (FAME) bei der Entstehung von IDID ist nicht eindeutig nachgewiesen. Bekannt ist jedoch, dass die Oxidationsstabilität des Biodiesels allein nicht ausschlaggebend für die Ablagerungsentstehung ist. Einen wesentlichen Einfluss haben auch die Wechselwirkungen mit Additiven [3-5] und die Seifenentstehung durch erhöhte Na-Gehalte im FAME bzw. die Entstehung von Carbonsäuren als sekundäre Reaktionsprodukte bei der FAME-Autoxidation [3]. Weiterhin wirkt FAME als oxidativ instabilere Kraftstoffkomponente als Initiator bei der Belagsentstehung [6]; der Belag wird allerdings aufgrund der Löslichkeit in den Blends unregelmäßig in bestimmten Betriebszuständen von den Injektoren „weggespült“, so dass keine FAME-Strukturen in den Ablagerungen identifiziert werden konnten.

Der Mechanismus der Belagsentstehung beim Motorbetrieb mit FAME entspricht dem klassischen Mechanismus der Autoxidation der Kohlenwasserstoffe über den Peroxid-Weg. Als Autoxidation wird eine Radikalkettenreaktion unter Einwirkung von Sauerstoff bezeichnet, die durch Licht, Wärme oder durch die Anwesenheit von Oxidationspromotoren (katalytisch wirksame Metalle wie z. B. Cu) initiiert werden kann [7]. Die Oxidationsprodukte und deren Pyrolysepolymere, die durch hohe Temperaturen

auf den Metalloberflächen entstehen, wurden ebenfalls in den Ablagerungen mittels verschiedener Methoden identifiziert [8, 9, 10].

Die hohe Polarität und das hohe Molekulargewicht der entstehenden Oligomere führen dazu, dass die Sedimentbildung verstärkt in Blends mit unpolaren fossilen Dieselmotorkraftstoffen auftritt, insbesondere bei den FAME-Konzentrationen zwischen 5 und 20%. Dieser Effekt wurde nur bei ULSD (Ultra low sulphur Diesel) festgestellt und wird als B20-Effekt bezeichnet [9].

Eigene Laborversuche belegen ebenfalls die Abhängigkeit der Sedimentmasse (% von der Gesamtmasse des Kraftstoffes) vom FAME-Gehalt im Verlauf eines Alterungsversuchs. Dabei wurde der Kraftstoff bzw. die Kraftstoffblends bei 150 °C ohne Luftzufuhr gealtert. Zur Kondensation und Rückführung flüchtiger Bestandteile in die Probe wurde hierbei ein Luftkühler eingesetzt. Beim B7-Blend wurde eine Erhöhung der Sedimentmasse im Vergleich zum B0-Kraftstoff festgestellt. Beim B30-Blend sank die Rückstandsmenge jedoch sogar unter den Wert von B0 (s. Abbildung 2-2).

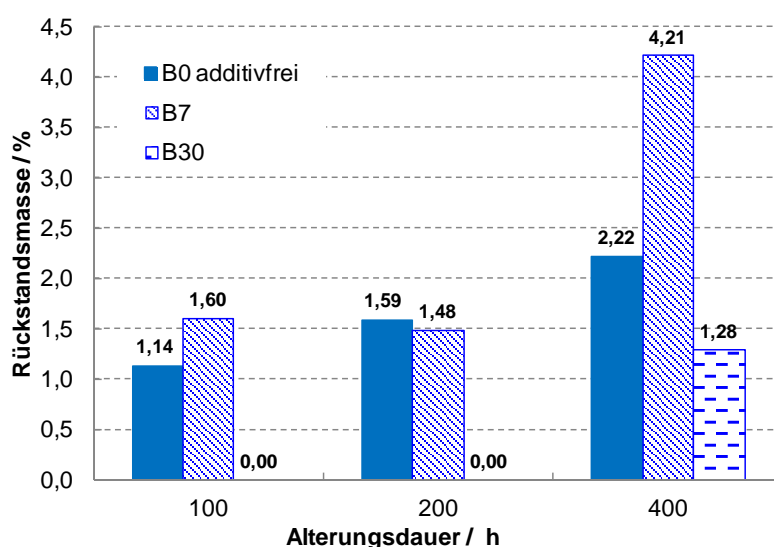


Abbildung 2-2: Masse der Rückstände im gealterten Kraftstoff in Abhängigkeit vom FAME-Gehalt [3]

Für die weiteren Betrachtungen ist es allerdings notwendig 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.

Die Belagsschichten auf metallischen Oberflächen, die in diesem Projekt untersucht werden, sind kraftstoffunlöslich und haften fest an der Prüfkörperoberfläche.

Temperatur und Oxidationsbedingungen sind die wichtigsten Faktoren, die die chemische Zusammensetzung, Menge und Struktur kraftstoffbedingter Ablagerungen bestimmen.

Es besteht beispielsweise ein Unterschied in den Zersetzungsprodukten von Fettsäuremethylestern (FAME) in An- und Abwesenheit von Sauerstoff [3]. Eine direkte Korrelation zwischen der Temperatur und der Ablagerungsmasse und/oder Schichtdicke wird in vielen Publikationen festgestellt. Oxidationsprodukte aus der Kraftstoffalterung tragen zu einem erheblichen Teil zur

Ablagerungsbildung bei. Wird die Kraftstoffoxidation vermieden (z. B. durch Entgasen) geht die Ablagerungsmenge wie in eigenen Laborversuchen bestätigt, drastisch zurück. [11].

Verstärkt wird die Neigung zur Ablagerungsbildung somit grundsätzlich durch hohe Kraftstofftemperaturen, gute Sauerstoffverfügbarkeit im Kraftstoff sowie durch Grundkraftstoffe mit einem hohen Gehalt an Heteroaromaten (insbesondere Carbazole, Pyrrole, Indole).

In der Arbeit von Lin et. al [12] wurde die Reaktionskinetik der thermischen Zersetzung von Biodiesel untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass thermische Zersetzung des Biodiesels unterhalb 250 °C nicht signifikant auftritt. Die Temperaturen im Inneren des Injektors (150 - 180 °C) können demnach keine thermische Zersetzung mit ausreichender Geschwindigkeit hervorrufen. Damit sind die identifizierten Zersetzungsprodukte des Biodiesels in internen Ablagerungen von Injektoren auf oxidative Zersetzung zurückzuführen.

3 Methodenbeschreibung

Die wesentlichen Arbeitsschritte zur Durchführung des DDFT-Tests werden im Folgenden kurz zusammengefasst: Der speziell gefertigte und kommerziell erhältliche Aluminium-Heizstab wird in die Heizrohrummantelung eingebaut, das Testfilter montiert (vgl. Abbildung 3-1) sowie das Thermoelement im Inneren des Heizstabes platziert. Für jeden Test kommen ein neuer Heizstab und ein neues Testfilter zum Einsatz. Potentielle Ablagerungen werden auf einer zylindrischen Messfläche (\varnothing 3,175 mm x 60 mm Länge) zwischen den Schultern des Stabes ausgebildet. Der Kraftstoffeinlass zum Heizstab befindet sich an der 0-mm-Position und der Kraftstoffaustritt bei 60 mm.

Zu Beginn des Tests wird die Kraftstoffprobe (600 ml) in den Vorratsbehälter gefüllt und 6 min mit getrockneter Luft durchströmt (Vorversuch zur Konditionierung der Probe - gleichmäßige Sauerstoffbeaufschlagung). Das Kraftstoffsystem wird anschließend mit einem Druck von 34 bar beaufschlagt und der Heizstab auf die im Programm gewählte Set Point Temperatur von 240 °C temperiert. Der Heizstab wird resistiv beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermoelement, das im Inneren des Heizstabes positioniert ist (Regeltemperatur T_{\max} bei 39 mm). Eine isokratisch arbeitende Pumpe fördert den Kraftstoff mit einer definierten Flussrate (3 ml/min) durch die Messanordnung (Abbildung 3-1). Der Kraftstoff umspült den Heizstab und wird durch das Testfilter (Präzisionsfilter) bis in den Abfallbehälter geleitet. Die Testdauer beträgt 150 min. Nach Testende wird die Messanordnung zerlegt, die Leitungen und der Prüfstab mit Lösungsmitteln gespült, getrocknet (vgl. Tabelle 4-1) und dieser optisch ausgewertet.

Die Bewertung des Testergebnisses erfolgt im DDFT temperaturabhängig über Schichtdickenmessungen der Ablagerungen auf der Prüffläche des Al-Heizstabs (vgl. Messbereich Aluminium-Heizstab Abbildung 3-1 und 2D Schichtdickendarstellung Abbildung 3-2) mittels Ellipsometer. Weiterhin wird die Verblockungsgeschwindigkeit des Testfilters mit 17 μ m Porenweite, der in der Versuchsanordnung (vgl. Abbildung 3-1) eingebaut ist, über den Druckabfall registriert.

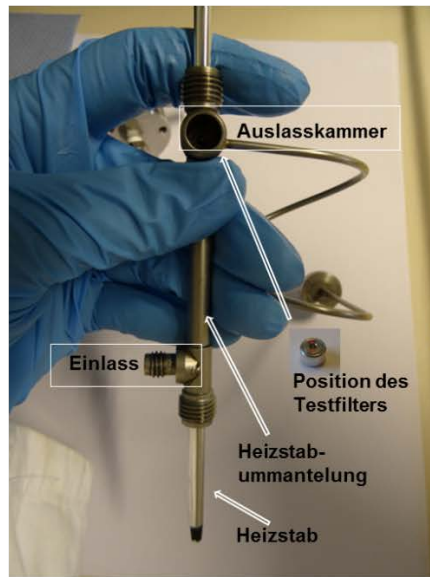
Oxidative Beläge werden in der Regel am heißesten Bereich des Prüfstabes, der zwischen der 30-mm- und 50-mm-Position liegt, beobachtet. Seifenartige Ablagerungen sind hauptsächlich im Niedrigtemperaturbereich (bis 180°C) lokalisiert. Ablagerungen (Kraftstoffabbauprodukte), die vom Kraftstoffstrom abgespült und mitgerissen werden, führen zum Verblocken des Testfilters.



JFTOT@MARK IV
(Quelle: PAC)



Testfilter
Porengröße 17 µm



Montage von Heizstab und Testfilter



Heizstabsektion, fertig montiert



Aluminium-Heizstab nach Test mit oxidativen Belägen

Abbildung 3-1: Beschreibung des Messsystems

Zur Quantifizierung der auf den Prüfstäben gebildeten Ablagerungen sind in der Literatur zahlreiche Methoden zu finden. Eines der am häufigsten verwendeten Messverfahren ist das der Ellipsometrie [13, 14, 15, 16]. Das Ellipsometer misst die Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion an der Oberfläche des Prüfstabes [16]. Browne et al. [13] beschreiben das Messverfahren als geeignete Möglichkeit zur Messung der Schichtdicke, insbesondere weil es unabhängig von den Parametern Temperatur, Material und Kraftstoff misst. Die Schichtdickenmessungen wurden in diesem Projekt mit dem Ellipsometer OptiReader (Firma PAC) durchgeführt.

Die Bewertung der Testergebnisse erfolgt wie in Abbildung 3-2 dargestellt:

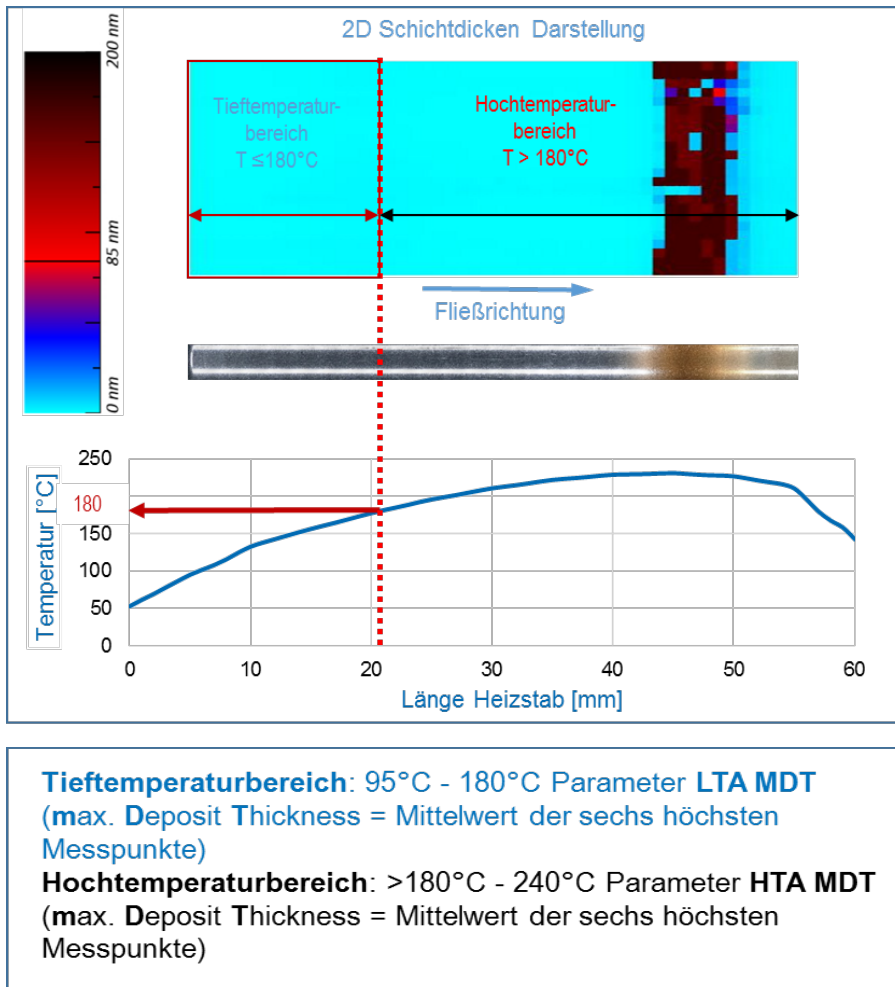


Abbildung 3-2: Temperaturabhängige Bewertung der Beläge

Die kalte Zone auf dem Heizstab liegt im Temperaturbereich von $95^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$. Es handelt sich hierbei um die relevante Zone für interne Diesel Injektor Deposits (IDID). Im Gegensatz zu den externen Diesel Injektor Deposits (EDID), welche durch Kraftstoffoxidation/Pyrolyse an der Düsen Spitze oder in den Sprühlöchern von Injektoren gebildet werden, entstehen diese Beläge im Inneren von Injektoren. Temperaturen von 240°C und höher sind relevant für die Belagsbildung an der Düsen Spitze. Die heiße Zone auf dem Heizstab im Temperaturbereich $>180^\circ\text{C} - 240^\circ\text{C}$ repräsentiert somit die Zone beginnender Kraftstoffoxidation.

Ein typischer DDFT-Report enthält folgende Darstellungen und Parameter (Abbildung 3-3):

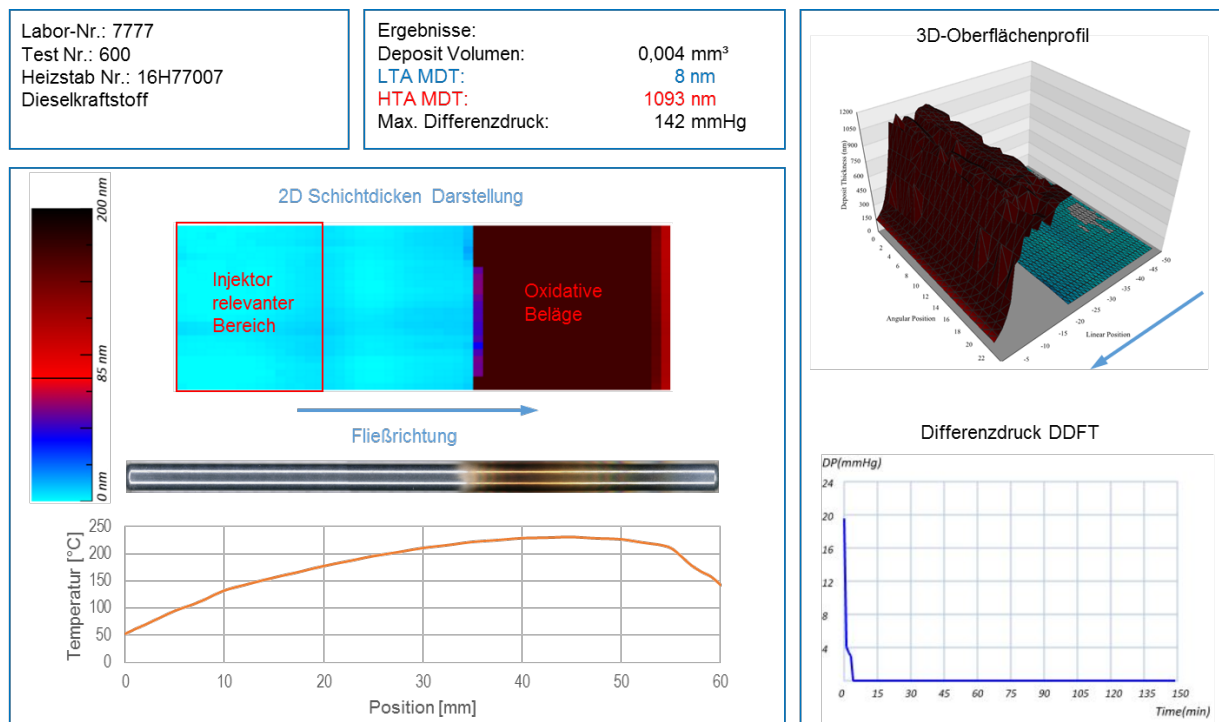


Abbildung 3-3: Resultatdarstellung eines DDFT

Dabei stammt der Parameter maximaler Differenzdruck aus dem DTOT.

Das Depositvolumen, das 3D-Oberflächenprofil, die 2D-Schichtdickendarstellung (Thickness Map) und die Schichtdickendaten einer Messung (24 x 50 Messpunkte, Thickness Plot hier nicht dargestellt) stammen aus dem Ellipsometer Report. Durch CFD-Strömungssimulation konnte der Kraftstofftemperaturgradient am beheizten Al-Stab für eine Set-point Temperatur von 240 °C berechnet werden. Dieser verändert sich bei anderen Set-point-Temperaturen.

Die Parameter LTA und HTA MDT werden über eine Matlab-Routine aus dem Thickness Plot generiert. Komplimentiert wird die Ergebnisdarstellung durch eine Übersichtsaufnahme des Heizstabs aufgenommen mit einem Digitalmikroskop.

Farbe, Struktur und Temperaturbereich der Beläge und ggf. der Anstieg des Differenzdrucks erlauben Abschätzung zu Art und Herkunft der Beläge sowie der potentiellen Gefahr für die Funktion des Einspritzsystems.

4 Ergebnisse

4.1 Adaption der Testmethode an Biodiesel/Biodieselblends

Das kommerziell erhältliche DTOT-Gerät (siehe Abbildung 3-1) ist bereits an Tests mit Biodiesel angepasst. Auch das erforderliche optische Modell für die Bewertung von Dieselkraftstoffbelägen wurde bereits im Projekt „JFTOT-Diesel I“ durch die Firma PAC angepasst und steht für das eingesetzte Ellipsometer „OptiReader“ (s. Abbildung 4-1) zur Verfügung. Allerdings musste eine neue Methode zur Auswertung der Beläge in Abhängigkeit der Temperatur entwickelt werden, da der für Jet-Fuels entwickelte Parameter „Standard Spot Thickness“ (vgl. ASTM D3241) sich im Dieselkraftstoffbereich als nicht sinnvoll erwiesen hat.



Abbildung 4-1: Ellipsometer OptiReader (Quelle PAC)

In Tabelle 4-1 sind die Messbedingungen für den DDFT und die modifizierten Testbedingungen zur Biodieseluntersuchung (rot hervorgehoben) dargestellt:

Tabelle 4-1: Übersicht Testmethode und Entwicklungsschritte des DDFT

Messbedingungen	Beschreibung
Vorfiltration durch ein Faltenfilter (Filter MN 615, Durchschnittliches Rückhaltevermögen 4 - 12 µm)	Keine Vorfiltration / Vorfiltration ggf. empfohlen bei Kraftstoffinhomogenitäten (Partikel oder nicht vollständig gelöste Zusätze)
Nutzung Vorfilter im DTOT-Gerät (Membranfilter)	Nein
Temperatur	240°C; 280°C (ggf. bis 300 °C) empfohlen für Vergleichsmessungen von FAME oder FAME-Blends
Testdauer	150 min
Fließrate	3 ml/min
Nachbehandlung Heizstäbe	Spülschritte*: 2x 10 ml n-Heptan, anschließend 10 ml Pentan, 30 min Trocknen des Heizstabs im Exsikkator in der leicht geöffneten Transporthülle
Nachbehandlung Heizstäbe DTOT	Spülen aller inneren Metalloberflächen/Leitungen und der Heizstabsektion mit "Disolvent"***
Zusätzlicher Spülschritt bei Tests mit FAME oder FAME-Blends nach jeder Testserie bzw. am Ende jedes Testtages	Spülen des DTOT mit FAME-freiem Dieselkraftstoff durch Starten eines Tests und Testabbruch nach fünf Minuten

*Bei fließfähigen Belägen sind die Spülschritte für den Heizstab nach der Ellipsometermessung ggf. zu wiederholen. Dies ist zu dokumentieren. Im Report sind beide Messergebnisse darzustellen

** Disolvent = Mischung aus 50 Vol% Toluol und 50 Vol% iso-Propanol

Bei der Anwendung des DDFT auf Biodiesel und Biodieselblends werden die rot markierten Änderungen der Prüfprozedur empfohlen. Dies betrifft insbesondere die ausreichende Homogenisierung der Probe vor dem Test und die Systemspülung nach jedem Versuch. Auch das

Filtrieren der Probe kann in manchen Fällen sinnvoll und aussagekräftig sein (z. B. bei Löslichkeitsproblemen mancher Additive, fließfähigen Belägen).

Die DDFT-Methode wurde in diesem Projekt generell wie in Tabelle 4-1 beschrieben, angewendet. Auf Abweichungen von der Prüfprozedur wird gesondert hingewiesen.

Aus dem Projekt „JFTOT-Diesel I“ ist bekannt, dass Biodiesel aus Rapsölmethylester (RME) nach DIN EN 14214 und Biodieselblends aus DK und RME bei einer Temperatur von 240 °C im DDFT keine Beläge bilden. Deshalb wurde in Vorversuchen getestet, ob eine Verlängerung der Versuchsdauer bzw. Temperaturerhöhung aussagekräftigere Testergebnisse liefern (siehe Tabelle 4-2 und Abbildung 4-2).

Messreihe 1 - Variation der Versuchsdauer und der Set-Point Temperatur

Kraftstoff B10: 10% RME + 90% Referenzdieselmotorenkraftstoff 1 (RF 79-07)

Tabelle 4-2: Testbedingungen und Differenzdruck DTOT - Messreihe 1

Testnummer	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Differenzdruck [mmHg]
338	240	150	0
348	240	450	0,1
350	270	150	0
352	280	150	0
349	300	150	0

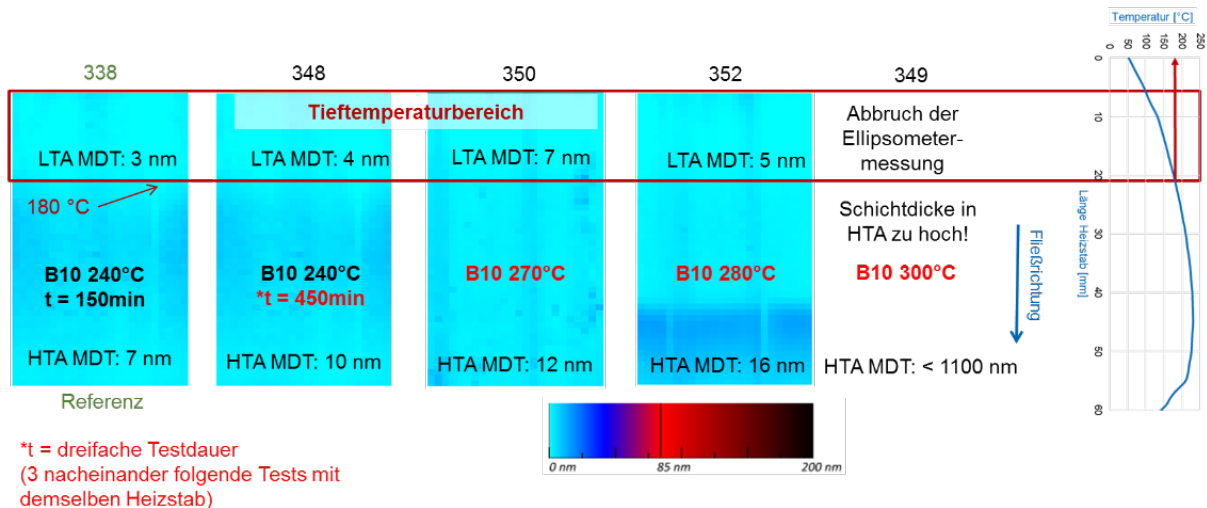


Abbildung 4-2: Thickness Maps und DDFT Ergebnisse eines B10 mit erhöhter Testdauer bzw. erhöhten Testtemperaturen

Zur Verlängerung der Versuchsdauer wurde der Heizstab am Ende des Versuchs im System belassen und der DDFT zweimal neu gestartet. Bei der anschließenden Schichtdickenmessung wurde keine Erhöhung der Beläge beobachtet (siehe Abbildung 4-2).

Bei den Tests 349 bis 352 wurde die Set-Point Temperatur schrittweise erhöht. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Temperaturen < 270 °C keine Erhöhung der Beläge zu beobachten ist. Bei 280 °C wird eine

leichte Erhöhung der Beläge im Hochtemperatur-Bereich beobachtet. Bei 300 °C werden sehr starke Beläge im Hochtemperatur-Bereich registriert (starke Kraftstoffoxidation/Thermische Zersetzung). Die Beläge sind bereits so hoch, dass die Messgrenze am Ellipsometer erreicht ist und der Test vom Gerät abgebrochen wurde (siehe Abbildung 4-2). Ein Anstieg des Differenzdrucks am DTOT-Gerät wurde nicht registriert (siehe Tabelle 4-2).

Für vergleichende Messungen verschiedener FAME-Typen oder FAME-Blends erscheint eine Erhöhung der Testtemperatur die einzig mögliche Option.

Trotzdem wurde in der Projektgruppe entschieden, alle weiteren Messungen bei 240 °C durchzuführen, da dies den realen Bedingungen in heutigen Einspritzsystemen entspricht und so ein Vergleich gegenüber der Belagsbildungsneigung von DIN EN 590 Dieselmotoren aus den Projekten „JFTOT-Diesel I und II“ möglich ist.

4.2 Tests zur Belagsbildungsneigung unterschiedlicher Biodieselarten

Biodiesel wird in Deutschland zum größten Teil aus heimischem Raps produziert. Neben Rapssaat dienen auch andere ölhaltige Pflanzen als Rohstoffquelle für Biodiesel. Sojaöl wird z.B. aus Sojabohnen und Palmöl aus dem Fruchtfleisch der Früchte der Ölpalme gewonnen. Der Anbau all dieser Pflanzen zur Biokraftstoffproduktion unterliegt strengen Nachhaltigkeitskriterien. Laut der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) überstieg der Verbrauch von Biodiesel aus Altspisefetten und -ölen (UCOME) mit 0,87 Mio. Tonnen den Verbrauch von Biodiesel aus Rapsöl (RME) im Jahr 2016 zum ersten Mal und gewinnt zunehmend an Bedeutung. Tierfettmethylester (TME) besitzt auf EU-Ebene eine gewisse Relevanz und sollte deshalb ebenfalls mit untersucht werden. Die verschiedenen FAME unterscheiden sich wie die Öle bzw. Fette aus denen sie produziert worden sind in ihren Fettsäuremustern (vgl. Tabelle 4-3). Sie weisen einen unterschiedlichen Sättigungsgrad und damit u. a. unterschiedliche Oxidationsstabilitäten/ thermische Stabilitäten auf.

Tabelle 4-3: Beispiele typischer Fettsäureverteilungen in einigen Pflanzenölen, %(m/m), Auszug aus [17]

Fettsäure/Öl-Sorte	C-Kettenlänge / Anzahl der Doppelbindungen	Palmöl	Rapsöl	Sojaöl	Sonnenblumenöl
Laurinsäure	C 12:0	0,1 bis 0,3	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Myristinsäure	C 14:0	1,0 bis 1,4	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,1
Palmitinsäure	C 16:0	41,0 bis 44,0	3,5 bis 5,5	8,0 bis 13,5	4,0 bis 6,0
Palmitoleinsäure	C 16:1	0,2 bis 0,4	0,2 bis 0,4	≤ 0,2	0,1 bis 0,2
Stearinsäure	C 18:0	4,2 bis 4,6	1,1 bis 5,0	2,0 bis 5,4	2,9 bis 3,5
Ölsäure	C 18:1	38,5 bis 40,5	55,0 bis 65,0	17,0 bis 30,0	21,0 bis 33,5
Linolsäure	C 18:2	9,0 bis 12,0	17,9 bis 25,0	48,0 bis 59,0	56,0 bis 60,0
Linolensäure	C 18:3	0,2 bis 0,5	7,8 bis 10,0	4,5 bis 11,0	0,1 bis 0,6
Arachinsäure	C 20:0	0,3 bis 0,4	0,4 bis 0,7	0,1 bis 0,6	0,2 bis 0,3
Gadoleinsäure	C 20:1	0,1 bis 0,2	1,1 bis 1,5	≤ 0,5	0,1 bis 0,3
Behensäure	C 22:0	≤ 0,1	0,3 bis 0,4	≤ 0,7	0,7 bis 0,9
Erucasäure	C 22:1	≤ 0,1	0,3 bis 0,5	≤ 0,3	≤ 0,1

Die Zusammensetzung von UCOME unterscheidet sich je nach Herkunft und ist bzgl. der Belagsbildungsneigung noch nicht untersucht worden. Die Ergebnisse der Tests mit verschiedenen Biodieselarten sind in Tabelle 4-4 und Abbildung 4-3 dargestellt.

Messreihe 2 - Variation des Biodiesel-Typs

Kraftstoffe:

- RME Rapsölmethylester (Rape seed oil methyl ester)
- UCOME Altspesiefettmethylester (Used cooking oil methyl ester)
- TME Tierfettmethylester (Animal fat methyl ester)
- SME Sojaölmethylester (Soy oil methyl ester)

Die eingesetzten FAME erfüllten prinzipiell die Anforderungen an Biodiesel nach DIN EN 14214. Lediglich die Oxidationsstabilitäten für UCOME und SME waren nicht normkonform. Beim TME handelte es sich um Beimischware zu Biodiesel.

Tabelle 4-4: Kraftstoffparameter verschiedener Biodieselarten und Differenzdruck DTOT–Messreihe 2

Test-nummer	Biodiesel - typ	Anmerkung	Oxidationsstabilität bei 110 °C [h]	Säurezahl [mg KOH/g]	Differenzdruck [mmHg]
335	RME	gemäß DIN EN 14214	8,6	0,64	0
340	TME	S-Gehalt: 13,9 mg/kg; CFPP: +10 °C	15,3	0,49	0
341	SME	Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 14214: min. 8 h	6,3	0,51	0
358	SME	Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 14214: min. 8 h	6,3	0,51	0
359	UCOME	Oxidationsstabilität gemäß DIN EN 14214: min. 8 h	2,2	1,11	0

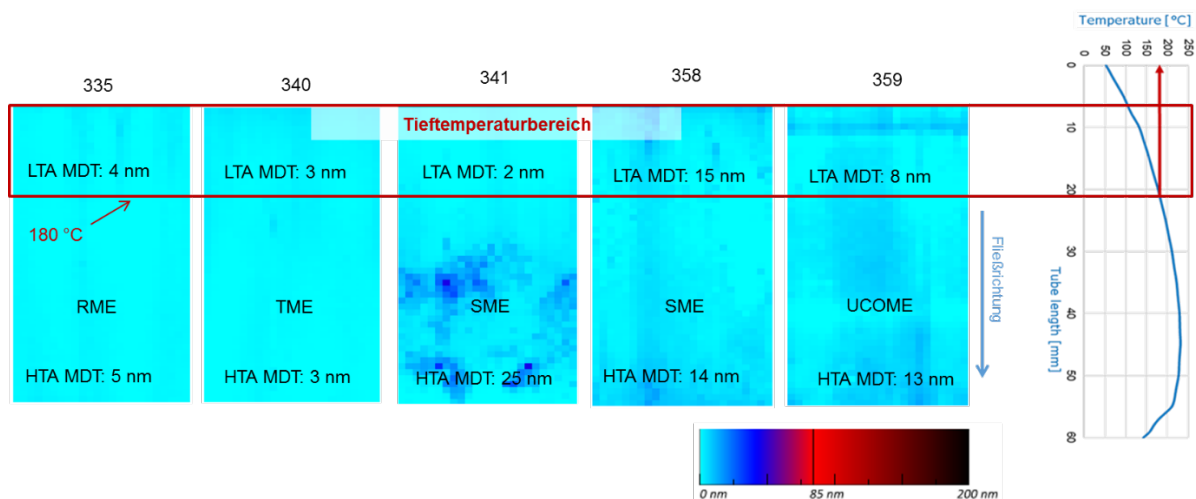


Abbildung 4-3: Thickness Maps und DDT Ergebnisse unterschiedlicher Biodieselarten

Die Ergebnisse in Abbildung 4-3 zeigen, dass B100 unabhängig von FAME-Typ nur sehr geringe Beläge bildet. Die leicht erhöhte maximale Schichtdicke beim Test von SME (341) konnte in einem Wiederholversuch nicht reproduziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich um partikuläre Verunreinigungen.

4.3 Tests zur Belagsbildungsneigung von FAME-Blends

Aufgrund der Rohstoffbereitstellung, internationaler Handelswege und mannigfaltiger Bezugsquellen ist die Mischung von verschiedenen FAME-Typen üblich. Ob unterschiedliche Mischungen die Belagsbildung in Injektoren beeinflussen können, ist derzeit noch nicht untersucht. Dieser Überlegung soll anhand folgender Beispieluntersuchungen Rechnung getragen werden (vgl. Tabelle 4-5):

Tabelle 4-5: Biodieselblends

Biodieselblend	Mischungsverhältnis
RME/SME	70 : 30 (% V/V)
RME/UCOME	70 : 30 (% V/V)
RME/UCOME	30 : 70 (% V/V)

Tabelle 4-6: Kraftstoffparameter und Differenzdruck DTOT - Messreihe 3

Testnummer	FAME-Blend Mischungs- verhältnis [% (V/V)]	Säurezahl ASTM D664 [mg KOH/g]	Oxidation- stabilität bei 110°C [h]	Differenz- druck [mmHg]
343	RME/SME 70:30	0,58	3,9	0
398	RME/UCOME 70:30	0,82	3,8	0
399	RME/UCOME 30:70	0,97	2,8	0

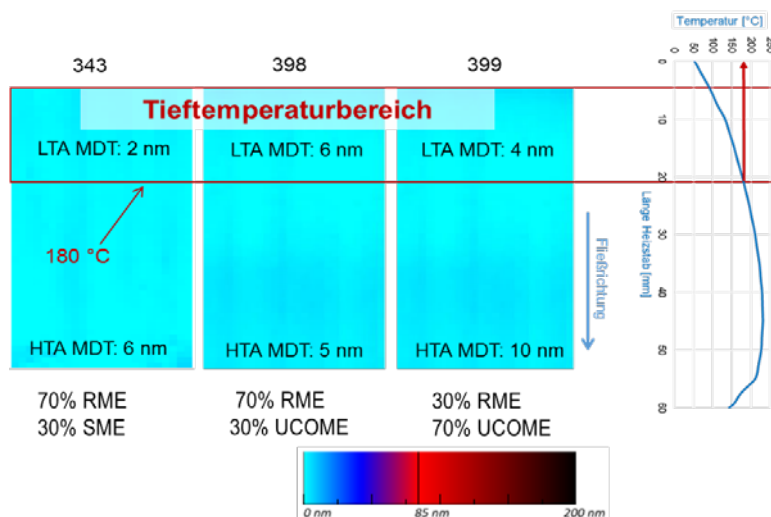


Abbildung 4-4: DDFT Ergebnisse unterschiedlicher Biodieselarten bei 240°C

Die Ergebnisse in Tabelle 4-6 und Abbildung 4-4 zeigen, dass Biodieselblends aus verschiedenen FAME-Mischungen im DDFT keine Beläge bilden.

4.4 Tests zur Belagsbildungsneigung von DK-Biodieselblends

In Europa kommen flüssige Dieselmotorkraftstoffe in sehr unterschiedlicher Zusammensetzung zum Einsatz. Die Kraftstoffe unterscheiden sich signifikant in ihrer Oxidationsstabilität und thermischen Stabilität; weiterhin grundsätzlich in ihrer Polarität und damit in ihrem Lösevermögen gegenüber Sauerstoff, Wasser, Additivkomponenten und polare Alterungsprodukten.

Daher ist es wichtig, marktübliche bzw. zukünftige DK-Biodieselblends auf ihre Belagsbildungsneigung zu testen. Es ist aus der Praxis bekannt, dass Blends zum Teil ein sehr unerwartetes Verhalten in Bezug auf die Belagsbildung zeigen können. Insbesondere Tests mit UCOME wurden bisher noch nicht mit diesem Verfahren durchgeführt. Deshalb sollten in diesem AP folgende Kraftstoffblends getestet werden (siehe Tabelle 4-7):

Tabelle 4-7: DK/ RME und DK/ UCOME-Blends

Kraftstoffblend	Mischkraftstoff
B7	RF 79-07 / RME
B10	RF 79-07 / RME
B20	RF 79-07 / RME
B30	RF 79-07 / RME
B100	RF 79-07 / RME
B10	RF 79-07 / UCOME
B20	RF 79-07 / UCOME

Tabelle 4-8: DTOT-Ergebnisse und Kraftstoffparameter - Messreihe 4

Test-nummer	FAME-Blend Mischungsverhältnis [% (V/V)]	Säurezahl ASTM D664 [mg KOH/g]	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	Differenzdruck [mmHg]
338	RME/B10	0,32	17,5	0
337	RME/B20	0,34	16,0	0
385	UCOME/B10	0,33	6,8	0
397	UCOME/B20	0,41	4,4	0

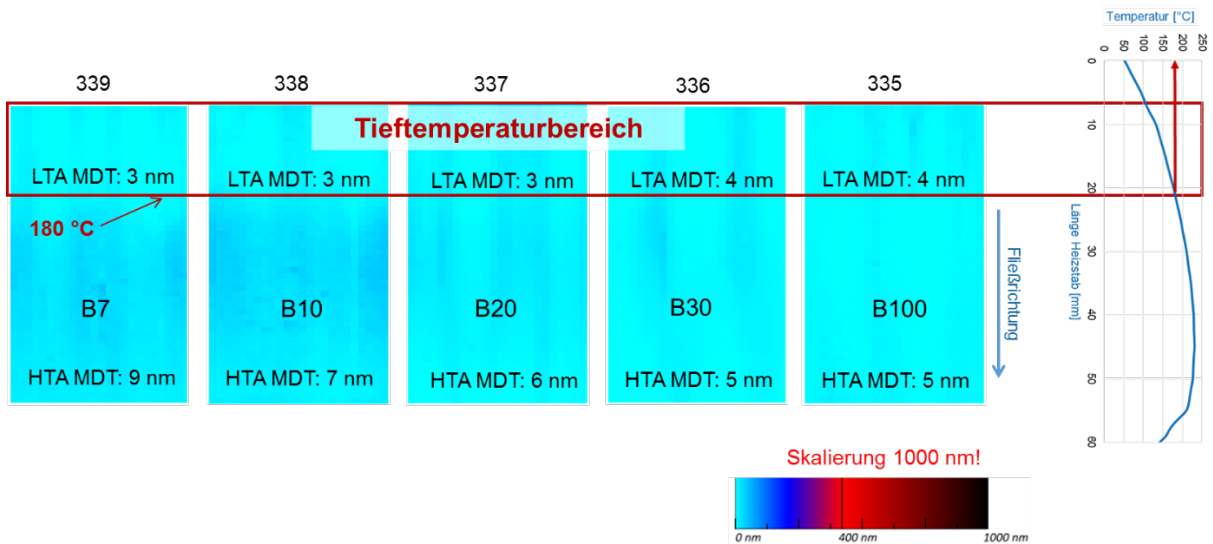


Abbildung 4-5: DDFT Ergebnisse unterschiedlicher DK-RME-Blends bei 240°C

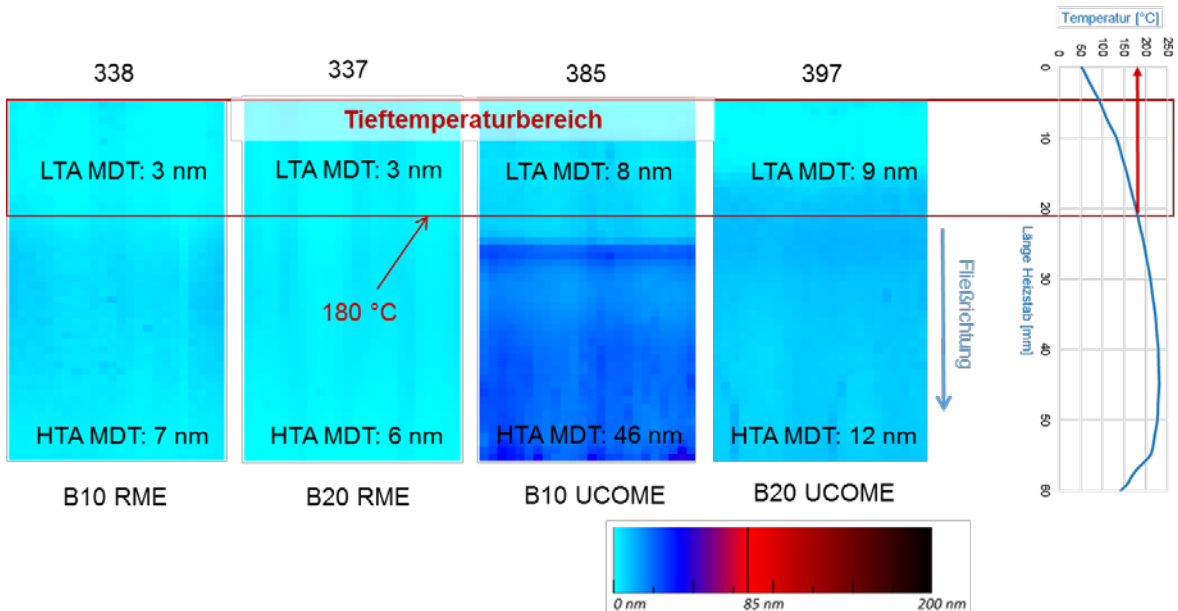


Abbildung 4-6: DDFT Ergebnisse unterschiedlicher DK-UCOME-Blends bei 240°C

Die Ergebnisse in Tabelle 4-8 und Abbildung 4-5 zeigen, dass DK-RME-Blends im DDFT keine Beläge bilden. Der B10 mit UCOME bildet Beläge im Hochtemperaturbereich. Beim B20 mit UCOME wird dagegen wieder keine signifikante Belagsschichtdicke gemessen (s. Abbildung 4-6). Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte im Rahmen dieses Projekts nicht gefunden werden.

4.5 Tests zur Belagsbildungsneigung von gealtertem Biodiesel

Einen weiteren Schwerpunkt bilden Testreihen mit gealterten FAME, um den Einfluss der Oxidationsstabilität auf die Belagsbildung zu untersuchen. Zunächst musste hier untersucht werden, ob Beläge aus unterschiedlichen Stadien der Kraftstoffalterung einspritzsystemkritisch sind.

Für die Tests kamen zwei natürlich gealterte RME-Proben (Lagerdauer 2 und 10 Jahre) zum Einsatz.

Tabelle 4-9: Kraftstoffparameter und Differenzdruck DTOT - Messreihe 5

Test-nummer	Kraftstoff	Lagerdauer	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	Differenzdruck [mmHg]
335	B100 (RME1)	fresh	8,2	0
324	B100 (RME 2)	2 years	0,8	0
325	B100 (RME 3)	10 years	2,0	1,9

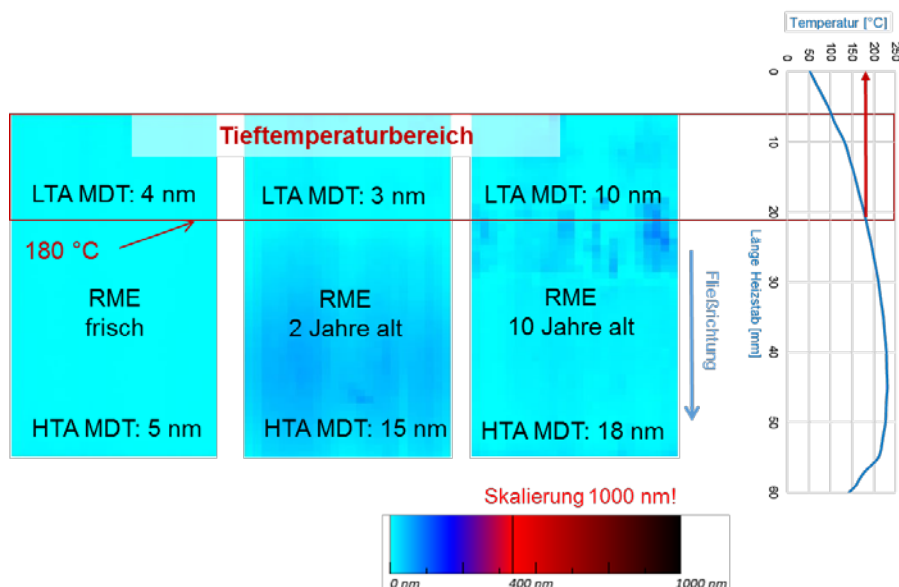


Abbildung 4-7: DDFT Ergebnisse von natürlich gealtertem RME unterschiedlicher Lagerdauer

Beide natürlich gealterten RME-Proben zeigen trotz niedriger Oxidationsstabilität keine Belagsbildung. Ein Zusammenhang zwischen Oxidationsstabilität und Ablagerungsbildung im DDFT besteht somit nicht (vgl. Tabelle 4-9 und Abbildung 4-7).

Aus dem Projekt „Kraftstoffveränderungen III“ [11] ist bekannt, dass Biodiesel und Biodieselblends zwar im „Open loop“-Betrieb am Einspritzsystemprüfstand keine Beläge bilden, jedoch im „Closed loop“-Betrieb (Kreislauführung des eingespritzten und damit thermisch vorbelasteten Kraftstoffs, siehe Abbildung 4-8 und Tabelle 4-10) extrem zur Belagsbildung neigen, so dass es zu starken Abweichungen im Injektorbetriebsverhalten kam.

Diese Art der RME-Alterung wurde deshalb eingesetzt, um einen Referenzkraftstoff mit starker Belagsbildungsneigung für die folgenden Additivtests unter realitätsnahen Alterungsbedingungen zu erzeugen.

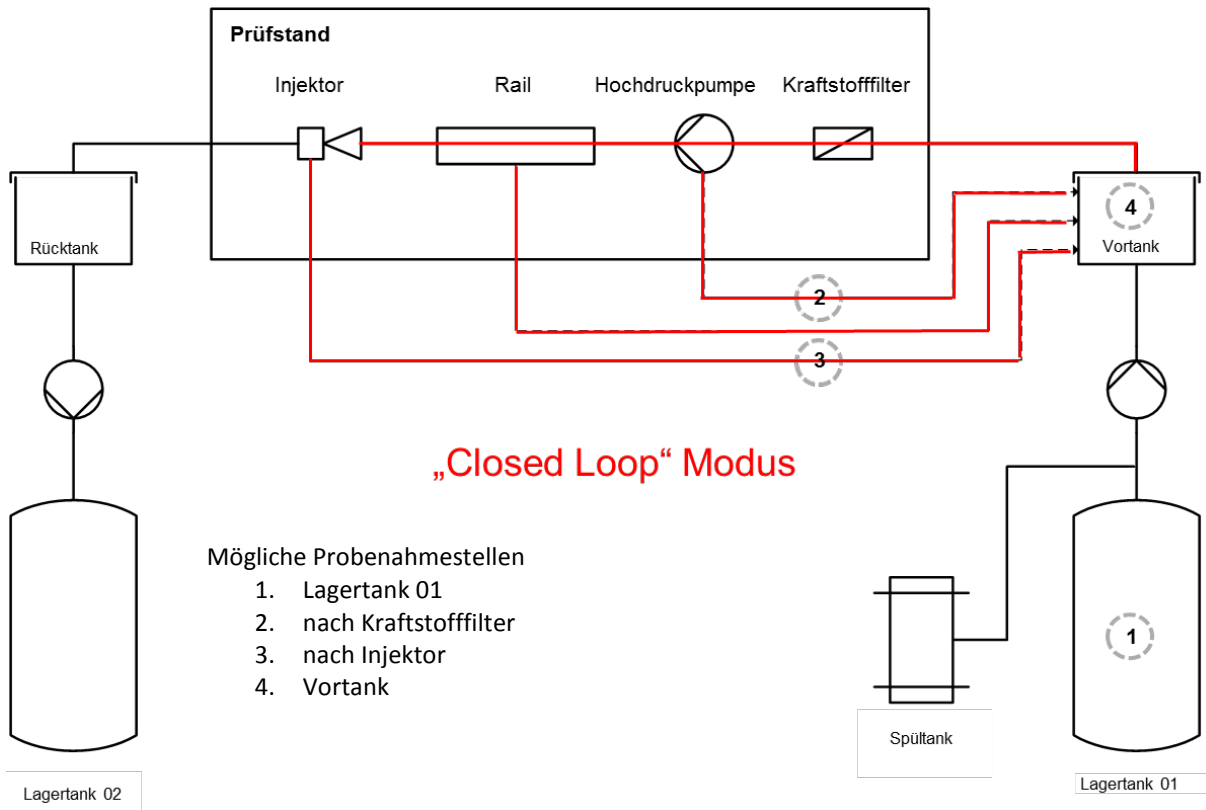


Abbildung 4-8: Prüfstandschemata Einspritzsystemprüfstand – Closed Loop Betrieb

Tabelle 4-10: Testbedingungen Prüfstandstest

Systemdruck	2000 bar
Drehzahl	2000 min ⁻¹
Eingespritzte Menge	20 mg
Testmodus:	Closed loop
Testdauer	192 h
Setpoint-Leckagetemperatur	150 °C
Durchschnittliches Rückhaltevermögen Kraftstofffilter	3 - 5 µm

Für die Additivtests war es erforderlich einen Kraftstoff zu generieren, der deutliche Beläge im Messbereich des Ellipsometers zeigt, so dass die Belagsschichtdicke zuverlässig bewertet und als Referenz für Reinigungseffekte von Additiven bzw. eine unerwünschte Belagsverstärkung dienen kann.

Um den Prüfstandlauf bei Erreichen eines definierten Belagsschichtdickenbereichs abbrechen zu können, wurden deshalb nach jeweils 24 h Betriebsdauer mit dem resultierenden Kraftstoff aus dem Vortank DDFT-Messungen durchgeführt. Der Versuchslauf konnte bei einer Betriebszeit von 50 h abgebrochen werden, da der DDFT-Test der 48 h-Probe bereits eine ausreichende Schichtdicke im Hochtemperaturbereich ergab. Die auf diese Weise erzeugten 40 Liter „vorgealterter RME“ (Testnummer 404) aus dem Vortank des Prüfstandsversuchs nach 50 h kamen für die folgenden

Additivtests zum Einsatz. Zusätzlich wurde geprüft, ob die Filtration des Kraftstoffs durch ein Faltenfilter einen Einfluss auf das DDFT Ergebnis zeigt.

Es wurde festgestellt, dass sich die Parameter LTA und HTA MDT nicht wesentlich ändern (in die Bewertung fließen nur die Mittelwerte der sechs höchsten Schichtdickenmesspunkte ein, vgl. Abbildung 3-2). Das Thickness Map zeigt jedoch eine deutliche Veränderung. Insgesamt nimmt die Belagsschichtdicke im HTA ab. Das bedeutet, dass die Probe filterbare Partikel (Belagsvorläufer) enthält, siehe Abbildung 4-9). Dieses Ergebnis spiegelte sich nicht in einer Änderung des Differenzdrucks wider (vgl. Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11: Kraftstoffparameter und Differenzdruck DTOT – Alterungsversuche RME im Prüfstand

Test-nummer	Kraftstoff	Testdauer und Temperatur	Filtration	Säurezahl ASTM D664 [mg KOH/g]	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	Differenzdruck [mmHg]
335	RME frisch	0 h	No	0,41	6,16	0
407	RME „closed loop“-Test	24 h, 150°C	No	0,44	2,73	0
408	RME „closed loop“-Test	48 h, 150°C	No	0,46	0,1	0
404	RME „closed loop“-Test	50 h, 150°C sample from tank	No	0,47	<0,1	0
422	RME „closed loop“-Test	50 h	Yes	0,47	<0,1	0

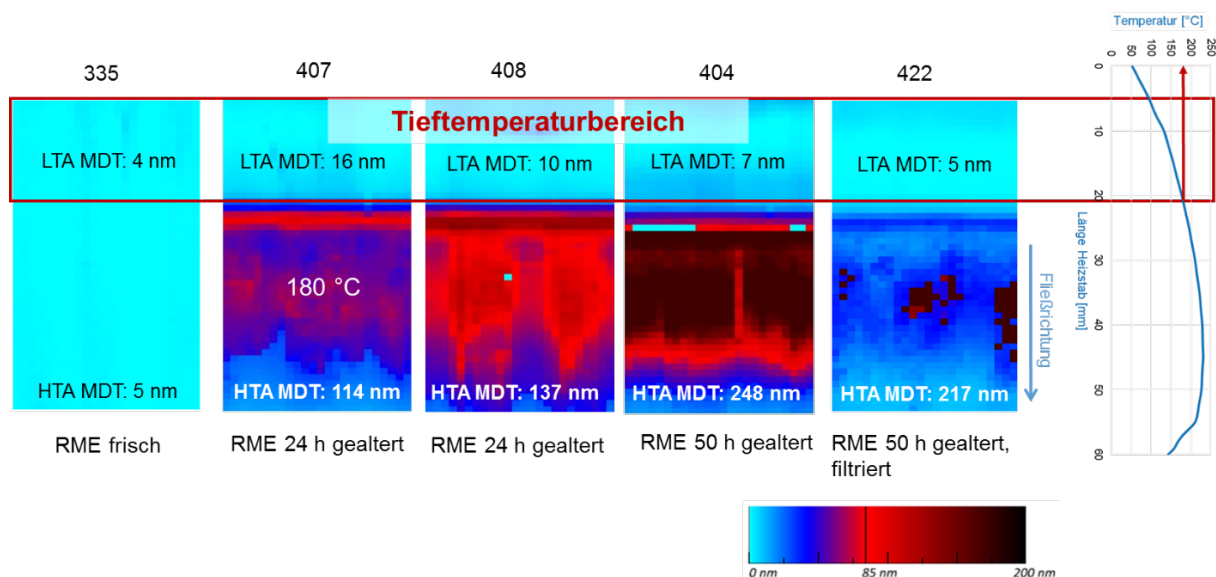


Abbildung 4-9: Thickness Maps und DDFT Ergebnisse - RME-Alterung im Prüfstand

4.6 Tests zur Belagsbildungsneigung von B10 mit unterschiedlichen Antioxidans-Konzentrationen

Aus dem im Prüfstand vorgealtertem RME (siehe Abschnitt 4.5) wurde ein B10 mit dem CEC Referenzkraftstoff RF 79-07 gemischt. Beide Kraftstoffkomponenten wurden vor dem Blenden separat über ein Faltenfilter des Typs MN 615 (\emptyset Rückhaltevermögen 4 – 12 μm ; Totalretention 12 μm) filtriert, um den Einfluss filtrierbarer Partikel auf das Ergebnis auszuschließen. Als Antioxidans (AO) kam Bisphenol zum Einsatz, welches in verschiedenen Konzentrationen dem B10 beigemischt wurde (vgl. Tabelle 4-12). Es handelt sich hierbei um ein Antioxidans aus der Gruppe der sterisch gehinderten Phenole mit zwei aktiven Zentren (vgl. Abbildung 4-10), welches den No-Harm Test der AGQM für Dieselkraftstoffe erfolgreich bestanden hat.

Tabelle 4-12: Konzentrationsvariation der AO-Zusätze in B10

Kraftstoffblend	AO-Zusatz
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	-
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	200 ppm
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	750 ppm
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	1000 ppm
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	1500 ppm

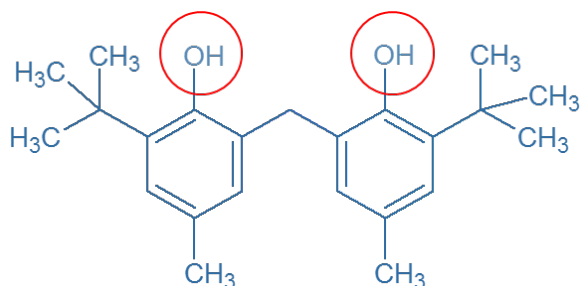


Abbildung 4-10: 6,6'-Di-tert.-butyl-2,2'-methylene-bis-p-hydroxytoluol

Die Ergebnisse in Tabelle 4-13 und Abbildung 4-11 zeigen, dass das Antioxidans Bisphenol ab einer Konzentration von 200 mg/kg signifikant die Belagsbildungsneigung des belagsauffälligen (vorgealterten) B10-Kraftstoffs reduziert.

Tabelle 4-13: Kraftstoffparameter B10 aus gealtertem RME mit verschiedenen AO-Konzentrationen und Differenzdruck DTOT – Messreihe 6

Test-nummer	Kraftstoff	Differenzdruck [mmHg]	Säurezahl [mgKOH/g]	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	LTA MDT	HTA MDT
423	B10 mit gealtertem B100	0,4	0,31	8,6	4	1093
446	+ 200 ppm Bisphenol	0	0,29	12,2	5	1046
447	+ 750 ppm Bisphenol	0	0,29	51,5	5	82
448	+ 1000 ppm Bisphenol	0,2	0,27	63,3	8	54
428	+ 1500 ppm Bisphenol	0	n.b.	n.b.	3	16

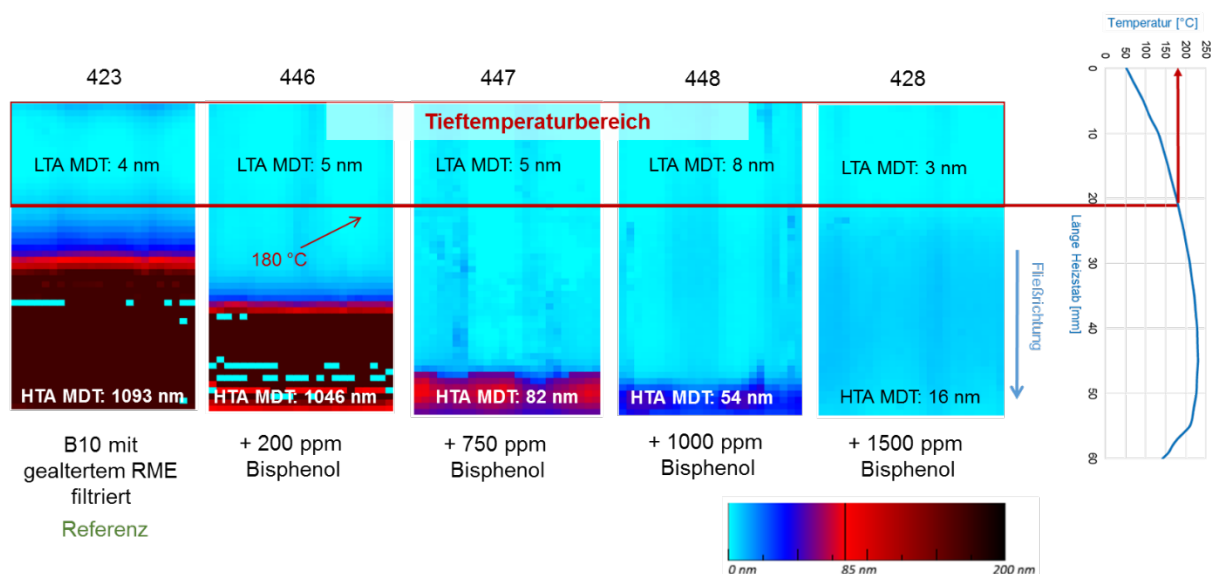


Abbildung 4-11: Thickness Maps und DDFT Ergebnisse - Einfluss verschiedener AO-Konzentrationen auf die Ablagerungsbildung von B10

Weiterhin ist festzustellen, dass die Belagsbildungsneigung des gealterten RME beim Mischen mit dem Referenzkraftstoff deutlich ansteigt (vgl. Abbildung 4-9 (422) und Abbildung 4-11 (Test 423)).

4.7 Ablagerungstests mit B10 unter Zusatz verschiedener Additive und Belagsbildnern

Für den Test von Additiven und Additivkombinationen wurden die in Tabelle 4-14 aufgelisteten Komponenten eingesetzt. Es handelte sich um einen MDFI (Middle distillate flow improver auf Basis von Ethyl-Vinyl-Acetat), ein WASA (Wax Anti Settling Additive auf Carbonsäureamidbasis), ein für Common Rail-Motoren entwickeltes Detergens (auf PIBSI-Basis) und ein speziell für die Entfernung interner Ablagerungen optimiertes "Deposit Control Additiv" der neuen Generation.

Tabelle 4-14: Auswahl Additive und Belagsbildner für DDFT

Funktion	Bezeichnung	Empfohlene Dosierung [mg/kg]	Maximale Dosis [mg/kg]
Fließverbesserer	MDFI	250	500
Wax Anti Settling Additiv	WASA	150	250
Detergenz	DW10	50	150
Deposit Control Additiv	DCA1	100	300

Das DW10-Additiv wird üblicher Weise dem B10 beigemischt, damit das Nozzle Fouling (Belagsbildung an der Düsen Spitze) reduziert wird. DCA1 ist ein „State of the Art Additiv“ zur Vermeidung und Beseitigung von brennraumseitigen Ablagerungen in indirekt und direkt einspritzenden Dieselmotoren.

Als belagsbildende Substanzen kamen die Seifenbildner DDSA (Dodecanyl succinic acid) und eine organische Natriumkomponente zum Einsatz. Tabelle 4-15 zeigt eine Übersicht der verwendeten Additiv-/Belagsbildnerkonzentrationen.

Tabelle 4-15: B10-Testkraftstoffe mit verschiedenen Additiven und einem Seifenbildner

Kraftstoffblend	Additiv-/Belagsbildnerzusatz
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	-
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	350 ppm DW10
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	500 ppm MDFI und 350 ppm WASA
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	0,5 ppm Na und 10 ppm DDSA
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	200 ppm DCA1
B10 aus gealtertem RME und RF 79-07, filtriert	400 ppm DCA1

Tabelle 4-16: Differenzdruck DTOT für B10 aus gealtertem RME mit verschiedenen Additivzusätzen bzw. einem Seifenbildnerzusatz - Messreihe 7

Testnummer	Kraftstoff + Zusätze	Differenzdruck [mmHg]
423	Gealterter B10, filtriert	0
429	B10 + 350 ppm DW10	0.2
430	B10 + 500 ppm MDFI + 350 ppm WASA	0
437	B10 + 0,5 ppm Na + 10 ppm DDSA	0
424	B10 + 200 ppm DCA1	0
426	B10+ 400 ppm DCA1	0

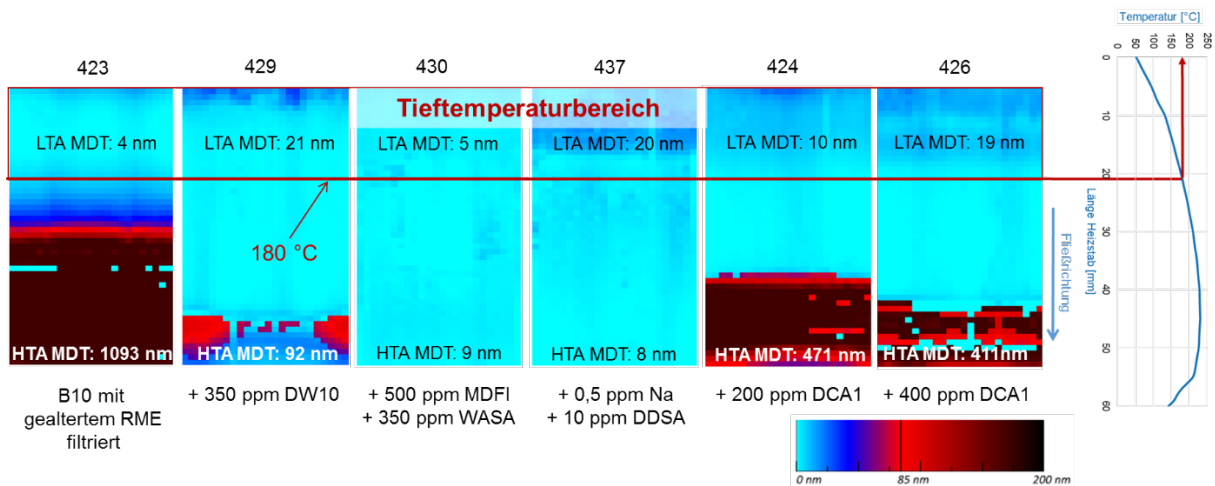


Abbildung 4-12: Thickness Maps und DDFT Ergebnisse - Einfluss verschiedener Additive und Seifenbildner auf die Ablagerungsbildung von B10

Die Ergebnisse in Tabelle 4-16 und Abbildung 4-12 zeigen, dass sich mittels DDFT Additivwirkungen untersuchen lassen. Durch Zusätze der Additive DW10 bzw. DCA1 wurden deutliche Reduzierungen der Belagsschichtdicken im Hochtemperaturbereich erreicht. Beide Additive (bei DCA1 erst bei einer Dosierung von 400 ppm, d. h. einer Dosierung oberhalb der empfohlenen Höchstdosierung) zeigten jedoch eine Erhöhung der Beläge im Injektor relevanten Tieftemperaturbereich. Das gilt auch für den Zusatz seifenbildender Komponenten. Der Seifenzusatz bewirkt einen Reinigungseffekt im HTA, aber eine erhöhte Belagsbildung im LTA. Ein Anstieg der Schichtdicke im Tieftemperaturbereich auf > 15nm ist nach den bisherigen Erkenntnissen als Injektor kritisch einzuschätzen. Aufgrund der geringen Belagsschichtdicke war eine chemische Charakterisierung der Beläge mittels FTIR-Mikroskopie leider nicht möglich.

Komplett in beiden Bereichen wurden die Beläge durch Zusatz von MDFI und WASA reduziert. Diese Komponenten scheinen Ablagerungen aus Kraftstoffalterungsprodukte zu unterbinden. Sie stören Kristallisationsprozesse und bilden kleinere, noch „lösliche“ Agglomerate.

Die hier demonstrierten Effekte müssen im Einspritzsystemprüfstand oder Motortest überprüft werden.

4.8 Ablagerungsneigung von Kraftstoffproben aus dem No-Harm-Test und Korrelation der Ergebnisse mit Ergebnissen aus dem XUD9-Motorentest

Mittels XUD9-Test soll die Fähigkeit eines Dieselmotors bewertet werden, die Bildung von Ablagerungen an den Einspritzdüsen zu vermeiden. Für das No-Harm-Testprogramm wird der XUD9-Test nach CEC F-23-01 verwendet. Dieser Test liefert eine allgemeine Informationsgrundlage über das Verhalten von Kraftstoffen in Bezug auf die Bildung von Ablagerungen an Einspritzdüsen in Vorkammereinspritzmotoren. Die Ergebnisse werden als Prozentsatz des Luftdurchflussverlustes an den eingestellten Injektornadelhubpunkten ausgedrückt [18].

Bei Verwendung als No-Harm-Kriterium muss die Düsenverschmutzung der unbehandelten B10-Referenzmischung weniger als 70 % betragen und für jeden Testzyklus bestimmt werden. Das

allgemeine Niveau der Düsenverschmutzung aller Testkraftstoffe wird durch Zugabe eines kommerziell erhältlichen Detergens (Polyisobutensuccinimid, PIBSI) eingestellt. Alle Kraftstoffe werden unter Verwendung der gleichen Konzentration von PIBSI hergestellt, wodurch nur der Beitrag des Oxidationsstabilisators zur Düsenverschmutzung gemessen wird. Die Testergebnisse werden als durchschnittliche Düsenverschmutzung (von vier Zylindern) in Prozent bei 0,1 mm Nadelhub angegeben [18]. Dieser Test ist wie alle Motorentests sowohl zeit- als auch sehr kostenaufwendig. Mit vergleichenden DDFT-Messungen sollte geprüft werden, ob Ergebnisse des XUD9-Motorentests (EDID) mit DDFT Resultaten (Belägen im HTA) korreliert und ob dieser ggf. ersetzt werden kann.

Die Ablagerungsbildung in Injektionskomponenten ist ein dynamischer und temperaturabhängiger Prozess. Eine Übersicht über die Stellen der Ablagerungsbildung an Fahrzeugkomponenten und die entsprechenden Temperaturbereiche findet sich bei Lacey et al. [19]. Typische Beläge an der Düsen Spitze (z.B. Zn-Neodecanoat stämmige Beläge (DW10 Motorentest)) entstehen demnach zwischen 220 und 280 °C. Für Beläge aus der Kraftstoffautoxidation liegt der Temperaturbereich sogar noch höher (270 - 380 °C bzw. > 380 °C). Die Testtemperatur im DDFT sollte für Beläge an der Düsen Spitze entsprechend auf 270 bis 280 °C erhöht werden. Leider konnten im Projektzeitraum keine auffälligen geeigneten Proben aus No-Harm Tests bereitgestellt werden.

4.9 Einfluss von DK als Blendkomponente auf die Ablagerungsbildung

Während der Projektlaufzeit kamen zwei verschiedenen Chargen des CEC Referenzkraftstoffs RF 79-07 zum Einsatz (vgl. Tabelle 4-17).

Tabelle 4-17: Kraftstoffeigenschaften Blendkomponenten und Differenzdruck DTOT

Test-nummer	Kraftstoff	Lieferdatum	Testtemperatur	Filtration	Säurezahl [mg KOH/g]	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	Differenzdruck [mmHg]
335	RME	29.06.2018	240°C	no	0,64	8,6	0
306	DK B0 RF 79-07-1	30.01.2018	240°C	no	0,26	44	0
Ø 386, 390, 391, 394, 395	DK B0 RF 79-07-2	18.12.2018	240°C	no	0,25	27	0,6 - 3,8
Ø 387, 388, 389, 392, 393	DK B0 RF 79-07-2	18.12.2018	240°C	yes	-	-	0

Während die erste Charge vom 29.06.2018 im DDFT komplett unauffällig war, zeigte die zweite Charge im DDFT einen Anstieg des Differenzdruckes sowie starke Beläge im Hochtemperaturbereich und extrem schwankende Schichtdickenmesswerte (MDT) (s. Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18). Die Probe war nicht homogen. Sie enthielt filtrierbare Partikel, obwohl der Grenzwert für die Gesamtverschmutzung nach DIN EN 590 von diesem Kraftstoff eingehalten wurde. Aus diesem Grund musste diese Charge vor dem Verwenden als Blendkomponente gefiltert werden. Hierfür kam ein Filter des Typs MN 615 zum Einsatz (vgl. Tabelle 4-18).

Tabelle 4-18 DDFT-Ergebnisse Charge 2 des CEC Referenzkraftstoffs

Test-nummer	Datum der Messung	Filtration	Δp [mmHg]	LTA MDT [nm]	HTA MDT [nm]
386	15.03.2019	nein	3,8	4	903
390	19.03.2019	nein	0,6	3	117
391	19.03.2019	nein	1,2	4	309
394	20.03.2019	nein	1,9	2	885
395	21.03.2019	nein	2,4	3	268
387*	15.03.2019	ja	0	3	58
388*	18.03.2019	ja	0	5	21
389*	18.03.2019	ja	0	2	37
392*	19.03.2019	ja	0	3	65
393*	20.03.2019	ja	0	3	55
438**	19.06.2019	ja	0	10	9

* Filter MN 615, Rückhaltevermögen \varnothing 4 - 12 μm – (Filtertyp aus JFTOT-Methode)

**Filter MN 619, Rückhaltevermögen \varnothing 2 - 4 μm

Bereits in Abschnitt 4.6 ist festgestellt worden, dass die Belagsbildungsneigung eines gealterten B100 beim Mischen mit DK signifikant ansteigt. Der Einfluss von DK als Blendkomponente wurde daher genauer untersucht. Aus dem Projekt „Kraftstoffveränderungen II“ [3] ist bekannt, dass die in DK enthaltenen Mehrkernaromaten thermisch-oxidativ deutlich instabiler sind als Biodiesel und dass diese Komponenten als Vorläufersubstanzen für die Belagsbildung einzustufen sind.

Zunächst wurde die erste Charge RF 79-07-1 erneut bei 240 °C getestet, um zu prüfen, ob sich die Belagsbildungsneigung dieses Kraftstoffes nach einem Jahr Lagerung verändert hat. Dies war nicht der Fall. Bei der Bewertung der untersuchten Blends muss berücksichtigt werden, dass die RME-Komponente zum Zeitpunkt der Tests auch schon eine Lagerdauer von einem Jahr aufwies. Es handelt sich bei RME frisch und RME 1 Jahr alt zwar um die gleiche Charge, jedoch war die Oxidationsstabilität in dieser Zeit bereits von 8,25 h auf 3,35 h abgefallen. Die Säurezahl von 0,64 mg KOH/g hatte sich nicht verändert. Ein Blend aus RF 79-07-2 und RME (frisch) konnte daher nicht zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Die DDFT-Messungen bei 240 °C zeigen, dass die Beimischungen des RME (frisch bzw. 1 Jahr alt) zu den beiden verschiedenen DK-Chargen (RF 79-07-1 und RF 79-07-2) keine Verstärkung der Belagsbildungsneigung bewirkten (vgl. Tabelle 4-19 und Abbildung 4-13 – Tests Nr. 338 und 444). Selbst die Beläge, welche die reine DK-Komponente bildet (vgl. Tabelle 4-18; Tests Nr. 387, 388, 389, 392 und 393) sind offenbar jetzt auf Grund des guten Lösevermögens von RME für oxidative Beläge nicht mehr nachweisbar.

Testet man beide Proben jedoch bei 280 °C zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Der Blend aus RME (frisch) und RF 79-07 Charge 1 zeigt auch bei 280 °C keine Belagsbildung, während der Blend aus RME (1 Jahr alt) und RF 79-07 Charge 2 extreme Belagsbildung im Hochtemperaturbereich (> 180 °C) zeigt (Tabelle 4-19 und Abbildung 4-13 – Tests Nr. 352 und 425). Prüft man dagegen den Blend aus RME (1 Jahr alt) und RF 79-07 Charge 1 bei 280 °C wird nur eine geringe Belagsbildung im HTA festgestellt (vgl. Tabelle 4-19 und Abbildung 4-13 – Test Nr. 443). Dies belegt eindrucksvoll den starken Einfluss der DK-Beimischkomponente auf die Belagsbildung.

Tabelle 4-19 Belagsbildungsneigung von B10 Blends in Abhängigkeit der DK-Blendkomponente und der Setpoint-Temperatur

Test-nummer	Blend	Chargennummer RF 79-07	Test-temperatur	Filtration	Säurezahl [mg KOH/g]	Oxidationsstabilität bei 110°C [h]	LTA MDT	HTA MDT
338	B10 mit RME (frisch)	1	240°C	nein	0,32	17,5	3	7
444	B10 mit RME (1 Jahr alt)	2	240°C	ja (nur DK)	0,31	8,6	5	7
352	B10 mit RME (frisch)	1	280°C	nein	0,32	17,5	5	16
425	B10 mit RME (1 Jahr alt)	2	280°C	ja (nur DK)	0,31	8,6		>1100
443	B10 mit RME (1 Jahr alt)	1	280°C	nein	-	-	4	68

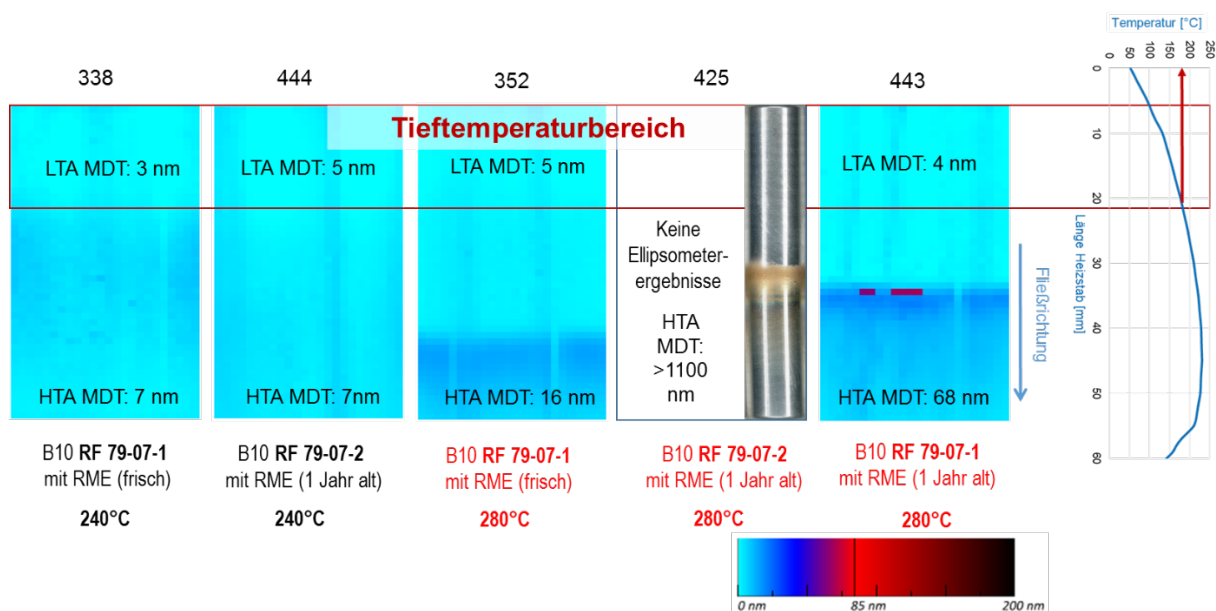


Abbildung 4-13: Thickness Maps und DDFT-Ergebnisse – Einfluss DK-Beimischkomponente und Temperatur

5 Zusammenfassung

Der Diesel Deposit Formation Test (DDFT) kann auf Biodiesel (B100) und DK-Biodieselblends angewendet werden. Sowohl der verwendete Diesel Thermal Oxidation Tester (DTOT) als auch das Ellipsometer sind herstellerseitig für den Einsatz von Biodiesel und die Bewertung von Dieselkraftstoff-/Biodieselbelägen geeignet. Zusätzlich sind beim Test von FAME oder FAME-Mischungen weitere Anpassungen der Testmethode erforderlich:

- 1) Tägliche Reinigung der kraftstoffführenden Bauteile des DTOT-Geräts vor dem Ausschalten mit Lösungsmittel
- 2) Zusätzliche Reinigungsschritte bei Spülen der Heizstäbe im Fall fließfähiger Beläge

Biodiesel nach DIN EN 14214 bildet bei 240 °C (Setpoint Temperatur für Dieselkraftstoffmessungen (B0)) keine Ablagerungen auf den Heizstäben im DDFT. Dies gilt auch für verschiedene FAME-Mischungen.

Es hat sich gezeigt, dass die Testbedingungen für B0-Dieselmotoren für Vergleichsmessungen zwischen verschiedenen FAME-Typen oder -Mischungen nicht aussagekräftig sind. Auch eine Verdreifachung der Testdauer führte nicht zur Bildung von Belägen. Lediglich die Erhöhung der Setpoint Temperatur auf 280 °C scheint eine Möglichkeit zu sein, Unterschiede in der thermisch-oxidativen Stabilität von FAME und FAME-Gemischen festzustellen zu können.

DK-FAME Blends zeigten bei 240 °C nur in einem Fall (B10-Kraftstoff aus RF 79-07 und UCOME) leicht erhöhte Ablagerungen im Hochtemperaturbereich. Im injektorkritischen Temperaturbereich bis 180 °C (Niedrigtemperaturbereich) traten generell keine Beläge beim Einsatz von FAME oder FAME-Blendkraftstoffen auf.

Für Mischkraftstoffe aus Dieselmotoren und RME konnte gezeigt werden, dass die Ursache für die Ablagerungsbildung auf die verwendete Dieselmotoren-Mischungskomponente zurückzuführen ist. FAME und FAME-Blends zeigten darüber hinaus einen belagsreduzierenden Effekt sowohl im DDFT als auch im Einspritzsystemprüfstand im „Open loop“ Betrieb. Die Belagsbildungsneigung sinkt mit steigendem FAME-Anteil.

Biodiesel und seine Blends werden im „Closed Loop-Betrieb“ eines Einspritzkomponentenprüfstandes bereits bei 150 °C Leckagetemperatur sehr stark thermisch-oxidativ beansprucht und neigen in diesem Fall stark zur Belagsbildung. Prüfstände, die die eingespritzte Kraftstoffmenge im Kreislauf führen sind daher nur bedingt zur Beurteilung der Belagsbildungsneigung von fossilen Dieselmotoren / Biodiesel bzw. deren Blends im Inneren von Injektoren geeignet.

Allerdings bot die Voralterung von RME im „Closed Loop“-Prüfstandsbetrieb die Möglichkeit Prüfkraftstoffe mit definierter Belagsbildungsneigung im Hochtemperaturbereich unter praxisnahen Bedingungen zu generieren und diese Kraftstoffe als Referenz für Additivtests zu verwenden (Reinigungswirkung/ Test auf erhöhte Belagsbildungsneigung ungünstiger Additivkombinationen).

Auf diese Weise konnten der Einfluss von Additiven bzw. Seifenbildnern auf die Ablagerungsbildung sowie die belagssenkende Wirkung von Antioxidantien und MDFI/WASA demonstriert werden. Diese Resultate müssen durch Tests im Einspritzsystemprüfstand verifiziert werden.

Die erzielten Ergebnisse korrelieren generell sehr gut mit den Resultaten aus durchgeführten Prüfstandstests in den Projekten "Kraftstoffveränderungen II und III" sowie „JFTOT-Diesel I und II“.

Die DDFT Methode ist sehr gut geeignet für ein präventives Screening von Kraftstoffen und Additiven. Sie leistet einen wesentlichen Beitrag zur Reduzierung aufwendiger Prüfstandstests.

6 Literatur

- [1] S. Berndt; T. Sadlowski, U. Schümann, R. Junk, C. Fink, B. Buchholz und H. Harndorf, Abschlussbericht „JFTOT-Diesel“: Entwicklung einer Labortestmethode zur Bewertung von Dieselmotorenadditiven bezüglich ihrer Tendenz zur Bildung interner Dieselinjektordeposits (IDID), Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2017
- [2] S. Berndt; T. Sadlowski, U. Schümann, S. Cepelak, B. Buchholz: Abschlussbericht “JFTOT-Diesel II”: „Application and validation of a laboratory test method for classifying diesel fuels according to their tendency to form deposits in injection components as a function of temperature“, Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2020
- [3] 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
- [4] 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.; SAE 2012-01-1693
- [5] 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
- [6] M. Painsi, A. Grafl: Understanding Internal Diesel Injector Deposits: New Insights from Laboratory Experiments. TAE 2013, Esslingen, 143-148
- [7] C. Kalk: Darstellung und Untersuchung von Antioxidationsmitteln und beta-Lactamen auf der Basis ungesättigter Fettsäuren, Dissertation, Münster, 2001
- [8] T. Omori, A. Tanaka, K. Yamada, S. Bunne: Biodiesel Deposit Formation Mechanism and Improvement of Fuel Injection Equipment (FIE), SAE 2011-01-1935, 750-756
- [9] L. H. Fang, R. L. McCornick: Spectroscopic Study of Biodiesel Degradation Pathways. SAE 2006-01-3300
- [10] T. Ogawa, S. Kajiya, S. Kosaka, I. Tajima, M. Yamamoto: Analysis of Oxidative Deterioration of Biodiesel Fuel. SAE 2008-01-2502
- [11] M. Nowotny, R. Junk, U. Schümann, C. Fink und B. Buchholz, Abschlussbericht „Kraftstoffveränderungen III“: Ablagerungen in Common Rail Injektoren – kraftstoffseitige und konstruktive Maßnahmen, Universität Rostock, Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren, Rostock, 2017
- [12] R. Lin, Y. Zhu, L.L. Tavlarides: Mechanism and Kinetics of Thermal Decomposition of Biodiesel Fuel. Fuel, 2013, 106, 593-604
- [13] S. T. Browne, H. Wong, C. B. Hinderer, J. Klettlinger: Enhancement of Aviation Fuel Thermal Stability Characterization through Application of Ellipsometry, NASA/TM; 2012; 217404
- [14] A. D. Surgenor, J. L. Klettlinger: Alternative Fuel Research; NASA/TM; 2012; 217211
- [15] R. W. Collins, Y-T. Kim: Ellipsometry for Thin-Film and Surface Analysis; Analytical Chemistry, 62, 17, 887-890 A
- [16] P. Alvarez, J.L. Menendez, C. Berruoco, K. Rostani, M. Millan: Determination of crude oil incompatibility regions by ellipsometry, Fuel Processing Technology, 96; 2012; 16-21g

- [17] DIN 51623:2015-12; Kraftstoffe für pflanzenöлтаugliche Motoren - Pflanzenölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren
- [18] No-Harm Evaluation and Relative Efficiency of Oxidation Stabilizers for Fatty Acid Methyl Ester as Fuel Component, Description 12th Test Period
- [19] P. Lacy, S. Gail, D. Grinstead, C. Daveau, R. Capriotti, R. Dallanegra, D. Pigeon: Use of a Laboratory Scale Test to Study Internal Diesel Injector Deposits, SAE 2016-01-2247, 2016

7 Abkürzungsverzeichnis

AME	Animal fat methyl ester
AO	Antioxidans
ASTM	American Society for Testing and Materials
B10	Blend aus (90 %(V/V) DK und 10 %(V/V) FAME)
B100	Biodiesel
CFD	Computational Fluid Dynamics
CR	Common Rail
DDSA	Dodecenylsuccinic acid (Dodecenyl-Bernsteinsäure)
DIN	Deutsche Institut für Normung
DCA	Deposit control additive
DDFT	Diesel Deposit Formation Test
DK	Diesekraftstoff
DTOT	Diesel Thermal Oxidation Tester
EDID	External Diesel Injector Deposits
EN	Europäischer Standard
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Fettsäuremethylester)
HTA	High Temperature Area (Hochtemperaturbereich)
IDID	Internal Diesel Injector Deposits
JFTOT	Jet Fuel Thermo Oxidation Test
KVÄ	Kraftstoffveränderungen
LTA	Low Temperature Area (Tiefemperaturbereich)

MDFI	Middle Distillate Flow Improver
MDT	Maximum deposit thickness (maximale Belagsschichtdicke)
NKW	Nutzkraftwagen
PIBSI	Polyisobutylensuccinimid
PKW	Personenkraftwagen
RF	Reference Fuel (Referenzkraftstoff)
RME	Rapsölmethylester
SME	Sojaölmethylester
TME	Tierfettmethylester
UCOME	Altspeisefettmethylester (Used Cooking Oil Methyl Ester)
WASA	Wax Anti Settling Additive
WWFC	World Wide Fuel Charter

Kontakt:

Ulrike Schümann

Universität Rostock
Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren
Albert-Einstein-Straße 2
18059 Rostock

Tel: 0381 / 498 9156

Fax: 0381 / 498 9152

E-mail: ulrike.schuemann@uni-rostock.de

web: www.lkv-rostock.de